ポリマー/充てん剤間相互作用力の分析

住 田 雅 夫^{*1}・浅 井 茂 雄^{*2}

1. は じ め に

粒子充てんポリマーの物性は、充てん剤の体積分率だけでなく分散状態にも大きく影響される。充てん剤とポリマーの界面に働く相互作用は充てん剤の分散性を支配し、複合材料の機能の発現に重要な役割を果たしている。相互作用には、化学結合、水素結合、ファンデルワールス力、磁力や構造上のアンカー効果なども含まれるが、最も一般的にはフィラーとポリマーの接着性が一番重要な問題となっている¹⁾。カーボンブラック(CB)は高分子材料の補強充てん剤や導電性充てん剤として広範な分野で使用されている。高分子マトリックス内での粒子の分散性を支配する主要な因子のひとつに界面エネルギーがあるが、ポリマー単体およびポリマーブレンド内での分散性を解析するためには、粒子の表面エネルギーの正確な値が必要になる。分散性改善のために古くから粒子の

表面処理が行われてきたが、表面処理に伴う微粉末状試料の表面エネルギーの測定例は比較的少ない。本稿では硝酸処理による(i)CB粒子の表面エネルギーを解析し、(ii)PMMAマトリックス内におけるCBの粒子分散性に及ぼす硝酸処理の効果、(iii)天然ゴム/CB相互作用に及ぼす硝酸処理の効果について筆者らの実験結果を中心に解説する²⁾。

物質の表面自由エネルギー(表面張力)の決定方法として、接触角の方法が簡便であり、一般に広く用いられている。しかし、CB粒子のような微粉末では接触角の測定は困難である。また、接触角測定の他にもいくつかの方法があるが、いずれも装置、実験操作が煩雑である。その中で比較的簡単で、精度の高い方法として、逆相ガスクロマトグラフィー(Inverse Gas Chromatography; IGC)³⁾を用いた方法がある。この方法では、試料の形状に関係なく測定できるので、CB粒子の

^{*1} 東京工業大学工学部有機材料工学科(〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1)助教授、工博。

昭和48年、東京工業大学大学院博士課程修了。同年同大学工学部助手、60年助教授となり、現在に至る。専門は、高分子系複合材料
〈趣味〉フィッシング、クラシック

^{*2} 東京工業大学工学部有機材料工学科(〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1)助手、工博。

昭和59年、東京工業大学工学部有機材料工学科卒業。同年、日立化成工業(株)入社。
平成元年、東工大工学部助手となり、現在に至る。専門は、高分子物性。

ような微粉体に有効である。そこで、ここでは、IGC を用い、CB 粒子の表面自由エネルギー(特に分散力成分)を評価した^{4,5)}。また、表面自由エネルギーの極性力成分は、表面に存在する官能基の種類と数に対応するので、ESCA により評価した。

2. 硝酸処理 CB の表面エネルギー

2.1 試料

CB 粒子として、東海カーボン(株)製シート 300(HAF, Low Structure, 平均粒子径 27 nm)を用いた。また、シート 300 を 25%, 50% 発煙硝酸水溶液中で 3 時間酸化処理したものを用いた。

CB 粒子の表面自由エネルギーを決定する時の基準物質として、超高分子量ポリエチレン(以下、単に PE と記す): 三井石油化学製 Hizer Milloin 240ME(粒径: 200 μm)を用いた。

また、CB 粒子はそのままでは粒径が小さすぎてカラムへの充てんが困難なので、奈良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステムを用い、粒径を揃えることも兼ねて、PE に被覆して IGC 用試料とした。

2.2 IGC 測定

吸着相となる各試料は、内径 3 mm, 長さ 2.1 m のガラスカラム内に充てんした。島津製作所製ガスクロマトグラフ GC-7A(検出器 TCD)を用い、キャリアーガス: ヘリウム, カラム温度 90°C で測定した。キャリアーガス流速は石鹸膜流量計を用いて測定した。プローブは、分散力成分の評価として、n-アルカン: ペンタン(C5), ヘキサン(C6), ヘプタン(C7)を用いた。また、極性を評価するために、塩基性溶液: ペンゼン, テトラヒドロフラン(THF), 酸性溶液: ジクロロメタン, クロロホルムを用いた。

2.3 ESCA 測定

日本電子(株)製 JSP-80 フォトエレクトロンスペクトロメーターを用い、X 線源: MgK α (10 kV, 10 mA), 真空到達度 10^{-6} Pa で測定した。

2.4 IGC の理論

2.4.1 分散力成分の評価^{4,5)} プローブ分子 1 mol の気相から吸着相への吸着による自由エネルギーの変化は次式で表わされる。

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_g V_N}{\pi A_S} \quad (1)$$

ここで, R : ガス定数

T : 絶対温度

P_g : 気相の圧力

V_N : 真の保持容量(以下, 保持容量と記す)

π : 吸着相の二次元圧

A_S : 吸着相の表面積

したがって, プローブ分子が n-アルカンの場合, その炭素数をひとつ増やすことによる自由エネルギー変化の増分($\Delta G(n+1) - \Delta G(n)$), すなわち, CH_2 基 1 mol の吸着による自由エネルギー変化($\Delta G(\text{CH}_2)$)は次式で表わされる。

$$\Delta G_{(\text{CH}_2)} = RT \ln \frac{V_{N(n+1)}}{V_{N(n)}} \quad (2)$$

ここで, $V_{N(n)}$, $V_{N(n+1)}$: プローブ分子の炭素数が n , $n+1$ 個の時の保持容量

また, これは CH_2 基と吸着相表面間に働く接合仕事(W_A)に他ならない。 CH_2 基は分散力成分しか持たないので, W_A が Fowkes によって提案された幾何平均の式⁶⁾で表わされるとすると,

$$\begin{aligned} \Delta G_{(\text{CH}_2)} &= N_A a_{(\text{CH}_2)} W_A^d \\ &= N_A a_{(\text{CH}_2)} 2 \sqrt{\gamma_{(\text{CH}_2)}^d} \sqrt{\gamma_X^d} \end{aligned} \quad (3)$$

ここで, N_A : アボガドロ数

$a_{(\text{CH}_2)}$: CH_2 基 1 個当たりの接触面積

$\gamma_{(\text{CH}_2)}^d$: CH_2 基の表面自由エネルギーの分散力成分

γ_X^d : 吸着相の表面自由エネルギーの分散力成分

したがって,

$$RT \ln \frac{V_{N(n+1)}}{V_{N(n)}} = N_A a_{(\text{CH}_2)} 2 \sqrt{\gamma_{(\text{CH}_2)}^d} \sqrt{\gamma_X^d} \quad (4)$$

あらかじめ表面自由エネルギーの値がわかっている試料(本論文では, PE: $\gamma^d = 32.9 \text{ (mJ/m}^2\text{) at } 90^\circ\text{C}$ ⁷⁾)での測定結果との比較により, 次式から試料の表面自由エネルギーの分散力成分値が決定できる。

$$\gamma_X^d = \gamma_{PE}^d \left\{ \frac{\left(\ln \frac{V_{N(n+1)}}{V_{N(n)}} \right)_X}{\left(\ln \frac{V_{N(n+1)}}{V_{N(n)}} \right)_{PE}} \right\}^2 \quad (5)$$

2.4.2 極性力 Fowkes は, 溶液における溶質間の相互作用では, 酸-塩基相互作用または電子供与-受容相互作用が支配的で, 双極子相互作用は無視できるほど小さい, という Drago ら⁸⁾の結果を重視して, 界面では主として分散力と酸-塩

基相互作用が働くとした⁹⁾．そして，接着仕事を次式で表わしている．

$$W_{12} = W_{12}^d + W_{12}^{ab} \\ = W_{12}^d + n_S \Delta H_{12}^{ab} \quad (6)$$

ここで， W_{12}^d ：分散力相互作用

W_{12}^{ab} ：酸—塩基相互作用

n_S ：単位面積当たりの酸—塩基対のモル数

H_{12}^{ab} ：酸—塩基対 1 mol 当たりのエンタルピー変化

プローブが極性分子(Y)の時と，*n*-ペンタン(C5)の時との，吸着による自由エネルギー変化の差($\Delta G(Y) - \Delta G(C5)$)は，(6)式に従えば次式のようにになる．

$$\Delta G(Y) - \Delta G(C5) = RT \ln \frac{V_{N(Y)}}{V_{N(C5)}} \\ = N_A \{ a_{(Y)} (W_{A(Y)}^d + n_S \Delta H) - a_{(C5)} W_{A(C5)}^d \} \quad (7)$$

したがって，

$$\ln \frac{V_{N(Y)}}{V_{N(C5)}} = \frac{1}{kT} \{ (a_{(Y)} W_{A(Y)}^d - a_{(C5)} W_{A(C5)}^d) \\ + a_{(Y)} n_S \Delta H \} \\ = \frac{1}{kT} \{ 2(a_{(Y)} \sqrt{\gamma_Y^d} - a_{(C5)} \sqrt{\gamma_{C5}^d}) \\ \times \sqrt{\gamma_X^d} + a_{(Y)} n_S \Delta H \} \\ = \alpha \sqrt{\gamma_X^d} + \beta \quad (8)$$

ここで， α は吸着相に依存しないと考えられる．よって，酸—塩基相互作用の存在しないPE吸着相の時の結果より， α を求めることができる．この α を用いて，他の吸着相の場合での，酸—塩基相互作用 β を評価することができる．

2.5 結果と考察

2.5.1 IGC (5)式より各CB粒子の表面自由エネルギーの分散力成分(γ^d)を求め，その結果を表1に示す．硝酸処理に伴い， γ^d はわずかながら増加している．このような傾向は，接触角法より測定した種々の炭素繊維の γ^d の場合でも報告されている¹⁰⁾．これは，硝酸処理に伴い，表面に酸素を含む官能基(カルボキシル，カルボニル，水酸基等)が増加し，結果的に分散力も増加したためであると考えられる．また，(8)式における α ， β の実験結果を表2，表3に示す．硝酸処理に伴い表面の官能基が増加し，極性的相互作用も増加すると考えられたが，実際，各 β を見るとほとんど差がない．これは，プローブが選択

表1 $\ln(V_{N(n+1)}/V_{N(n)})$ と γ^d (at 90°C)

Probe	$\ln(V_{N(n+1)}/V_{N(n)})$	γ^d (mJ/m ²)
PE	0.779	32.9 ⁷⁾
CB0	0.940	47.9
CB25	0.950	48.9
CB50	0.955	49.4

表2 各プローブの α 値

Probe	α
C ₆ H ₆	2.51×10^{-1}
THF	1.56×10^{-1}
CH ₂ Cl ₂	2.78×10^{-1}
CHCl ₃	1.55×10^{-1}

表3 各プローブの β 値

Probe	β		
	CB0	CB25	CB50
C ₆ H ₆	0.37	0.27	0.36
THF	0.34	0.24	0.29
CH ₂ Cl ₂	0.63	0.54	0.61
CHCl ₃	0.32	0.28	0.33

図1 各CB粒子のO_{1s}とC_{1s}の光電子スペクトル

表4 各CBの $[O]/[C]$ と γ^p (at 20°C)

Probe	$[O]/[C]$	γ^p (mJ/m ²)
CB0	0.009	0.65
CB25	0.045	3.25
CB50	0.073	5.27

表5 各CB表面の官能基の割合

Probe	C-OH	C=O	COOH
CB0	0.142	0.066	0.045
CB25	0.156	0.083	0.054
CB50	0.160	0.088	0.053

図2 CB0の C_{1s} の波形分離後のスペクトル 図3 炭素繊維の表面エネルギーの極性力成分 γ^p と $[O]/[C]$ の関係

的に官能基付近に吸着し、(6)式における数 n_s としての差がでなかったためではないかと考えられる。不均一な表面に対しては、この方法(プローブ)による極性成分の評価はあまり有効ではないようである。

2.5.2 ESCAによる検討 図1に、各CB粒子の O_{1s} と C_{1s} の光電子スペクトルを示す。ピーク面積は各元素のモル数に対応している。これより、原子数の比 $[O]/[C]$ を求め、表4にまとめて示した。硝酸処理の進行に伴い、CB表面における酸素の数が増加していることがわかる。

図2に、CB0の C_{1s} の波形分離後のスペクトルを示す。これより、各官能基の割合を求めた。他のCB粒子についても同様に求め、表5にそれらの結果を示す。

Tutsumiらは炭素繊維について表面自由エネルギーの極性力成分の分率 γ^p/γ と $[O]/[C]$ の間に直線関係があることを見いだしている¹⁰⁾。それらをプロットして図3に示し、ESCAから得た $[O]/[C]$ の値を適用して γ^p を求め、表4の右欄の結果を得た。

種々のグラファイト系粉体の表面エネルギーの分散力成分はグラファイトや測定に使用したプローブの種類により80~110 mJ/m²の値が、グラファイト¹¹⁾、パイログラファイト¹²⁾、グラファイト化CB¹³⁾に対して報告されている。また、炭素繊維については、ここで得られた値と類似の50±4 mJ/m²¹⁴⁾が報告されている。また、CB充てんポリマーの電気伝導度に関するモデルから計算された値¹⁵⁾では、表4に相当する値が得られている。

3. 高分子/硝酸処理CBの粒子分散性に及ぼす界面相互作用の効果

図4はCBを充てんした8種類の高分子材料[高密度ポリエチレン(HDPE 又は LPE)、低密度ポリエチレン(LDPE 又は BPE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、天然ゴム(NR)、ナイロン6(N6)]の電気伝導度とCB充てん率の関係を示す。パーコレーションしきい値 ϕ^* は高分子の種類により大きく異なり、無極性高分子では ϕ^* が小さく、極性

図4 CB 充てん高分子材料の電気伝導度

高分子では大きいことが特徴的である。図4の各種高分子をカーボンロッド間の突き合わせ部に溶融接着させ、引張試験から得られる装着強度と ϕ^* の間に正の相関が見られたことから、平衡論的に高分子/CB 間の界面エネルギーと ϕ^* の関係を次式で与えた¹⁵⁾。

$$\phi^* = \{1 + 3K(\Delta g^* \cdot R)\}^{-1} \quad (9)$$

(9)式は各材料間の粘度がある範囲内にあるとき、実験値とよく適合するが、 ϕ^* が粘度依存性をもち、しきい値以下の充てん量でも、マトリックス高分子の分子運動が活発となる高温で試料を保持すると、ある時間(パーコレーション時間)で電気伝導度の絶縁領域から導電領域への転移が起こる。したがって、分散していたCBが凝集して導電回路を形成する過程を支配する速度論的因子が重要となる。LDPE/CB系について各温度での電気伝導度～時間曲線がほぼ同型であり、この系で時間—温度換算が成立し、得られた移動因子の温度依存性から求められる活性化エネルギーはマトリックス高分子の粘度の温度依存性から求めた値とほぼ近い値である。このことから、この系の緩和機構、すなわち、時間に伴うCB粒子の凝集はマトリックス高分子の粘性に依存する。このことを考慮して、分散状態の経時変化の項を導入し、導電回路に寄与するCB粒子による界面エネ

図5 PMMA/CB系でのCB充てん率 ϕ と $1/t_p$ との関係

ルギーが、ある一定値 Δg^* に到達した時にパーコレーションが起こるとすると、次式が得られる¹⁶⁾。

$$\Delta g^* = \frac{3K}{R} \frac{\phi^*}{1 - \phi^*} \{1 - (1 - P_0) \exp(-C t_p / \eta)\} \quad (10)$$

ここで、 C は時間定数、 η は粘度、 P_0 は $t=0$ での分散状態を示すパラメーターであり、 t_p はパーコレーション時間である。(10)式を時間 t_p について解くと次式となる。

$$t_p = -\frac{\eta}{C} \ln \frac{1 - \left(\frac{R \Delta g^*}{3K} \right) \left(\frac{1 - \phi^*}{\phi^*} \right)}{1 - P_0} \quad (11)$$

(11)式よると、パーコレーション時間はマトリックスの粘度およびマトリックス/CB間の界面エネルギーに依存する。パーコレーション時間に及ぼす界面エネルギーおよび粘度の影響について、なるべく両者を独立に調べるため、マトリックスをPMMAに固定し、充てん粒子としてCBおよび酸化処理CBを用いて実験を行った。図5は3種類のCB[CB0：未処理、CB25およびCB50：25%、50%発煙硝酸水溶液中で3時間酸化処理]を充てんしたPMMAの充てん率 ϕ と $1/t_p$ の関係を示した。また、図5の実線は(11)式による計算値である。なお、(10)、(11)式における K は、試料の成形温度である190℃におけるPMMAとCBの界面エネルギー γ_{12} であり、次式を用いて計算した¹⁷⁾。

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^* \gamma_2^*} - 2\sqrt{\gamma_1^* \gamma_2^*} \quad (12)$$

パーコレーション時間(t_p)は、CB充てん率が

図6 S, M, Lの成分比とCBの体積分率の関係
□: 未処理CB(CB0); ○: 硝酸処理CB(CB50)

小さいほど、マトリックスの熔融粘度が大きいほど、また、マトリックス/CB間の界面エネルギーが小さいほど長くなり、ある程度の範囲内で(i)式により予測が可能である。

4. 天然ゴム/CB相互作用に及ぼす硝酸処理の効果

酸化処理CBを天然ゴムに充てんすると、活性化したCB表面とゴム分子の強い相互作用によりバウンドラバーの量が増加することが知られている¹⁸⁾。本節ではパルスNMRを用いて、天然ゴム/CB系での粒子分散性や力学物性に及ぼすCBの硝酸処理の影響について解説する。

マトリックスとして天然ゴム(NR)(RSS No. 1, $M_n=100,000$)、充てん粒子として2種類のCB(Seast 300, 粒径27 nm, および Seast V, 粒径56 nm, 東海カーボン(株)製)を用いた。また、シースト300を50%発煙硝酸水溶液中で3時間処理したもの(CB50)を用いた。パルスNMRのソリッドエコー法によるスピンスピン緩和時間(T_2)を測定した。FIDの解析により、本実験の系では T_2 の値が20 μ s, 200 μ s, 500 μ sの3成分からなるFIDが明瞭に観測された¹⁹⁾。 T_2 の一番短い成分は分子運動性が最も低く、CBに強く拘束されている分子鎖(S part), T_2 の長い成分は分子運動性が高く、CBの拘束を受けている分子鎖

図7 CB粒子表面の運動性の拘束された分子層の厚さとCBの体積分率の関係
□: 未処理CB(CB0); ○: 硝酸処理CB(CB50)

図8 応力緩和時間 τ_m とCBの体積分率の関係
□: 未処理CB(粒径27 nm); ○: 硝酸処理CB(CB50); △: 未処理CB(粒径56 nm)

(L part), 中間の値をもつ成分はその運動性がCBに緩く拘束されている分子鎖(M Part)にそれぞれ対応している。

図6は、S, M, Lの成分比(%)をCBの体積分率(%)に対して示した。硝酸処理したCB(CB50)の系では、CB充てん量の増加と共にLの割合が減少し、これに伴いSの割合が増加している。また、Mの割合の変化は小さいが、これは、CB充てん量が多くなるとCB粒子間距離が短くなり、Mの部分が重なり合うためと考え

図9 応力緩和時間 τ_m と有効体積分率の関係
□: 未処理 CB(CB0); ○: 硝酸処理 CB(CB50)

図10 弾性率と有効体積分率の関係
□: 未処理 CB(CB0); ○: 硝酸処理 CB(CB50)

られる．一方，未処理のCB(CB0)の系では，CB 充てん量の増加に伴う各成分の変化は非常に小さい．図7は，CB 粒子表面の周りの運動性の拘束された分子層の厚さをCBの体積分率(%)に対してプロットしたものである．このCBに拘束された分子層の厚さは， S と M がCB粒子の表面を均一に覆った時のその層の厚さとしたものである．図7より，CB粒子表面の運動性の拘束された分子層の厚さはCB充てん量の増加に伴う減少していることがわかる．これは，CB充てん量の増加に伴う M の部分の重なり合いによるものと考えられる．また，CBの硝酸処理により運動性の拘束された分子層の厚さが増大していることがわかる．

図8は，応力緩和時間 τ_m をCBの体積分率(%)に対してプロットしたものである．粒径56 nmのCBを充てんした試料では，充てん量が20%までの範囲において τ_m はほとんど変化しなかった．一方，粒径27 nmのCBを充てんした試料では， τ_m はCB充てん量の増加に伴い増加しており，硝酸処理CBの系においてその傾向がより顕著であることがわかる．粒子とマトリックス高分子との相互作用が強いほど τ_m は長くなると考えられるので，CBの硝酸処理によりCBとマトリックスとの相互作用は強くなることがわかる．また，CBとマトリックスとの相互作用の強さは，CB表面の運動性の拘束された分子層の体積と関係すると考えられる．そこで，この拘束された分子層

をCB粒子の一部であると見なし，CBと拘束された分子層($S+M$)の和の全体に対する分率で定義される有効体積分率(effective volume fraction)という量を導入する．

図9は，応力緩和時間 τ_m を有効体積分率(%)に対してプロットしたものである．硝酸処理CBおよび未処理のCBを充てんした各試料の τ_m がひとつのマスター曲線上に乗ることがわかる．有効体積分率(%)に対して弾性率をプロットしたものを図10に示す．弾性率についても同様に，ひとつのマスター曲線上に乗ることがわかる．このように，CB表面の運動性の拘束された分子層をCB粒子の一部と見なすと，応力緩和時間や弾性率などの力学物性に対してひとつのマスター曲線が得られることがわかった．このような有効体積分率はベンゼンによって溶解されなかったカーボングルの量とほぼ対応している．

ゴム/CB間の相互作用の指標として上記のバウンドラバー分率の他に σ/η 値(σ はゴム材料の応力～ひずみ曲線において伸長比1～3の領域の応力値で， η はひずみ振幅が2%と25%での貯蔵弾性率の比)が種々のゴム材料においてゴム分子/CB相互作用力の指標となり得ることが報告されている²⁰⁾．ここで η 値は粒子間相互作用の指標と考えられ“networking”として記述されている．Ayala等はCBの水素含有量，SIMS解析，水蒸気吸着などがゴム分子/CB相互作用力の解析に有効であることを報告している²¹⁾．

4. お わ り に

本稿でCB粒子の硝酸処理に伴う高分子マトリックス内での分散性の変化, ゴム材料におけるバウンドラバーの変化や力学物性への効果について述べた。複合材料の物性を制御するにはフィラーとマトリックス間の相互作用の質と量を解析することが重要で, 解析技術の進歩によるミクロな界面構造の分子論的な理解とマクロな物性の関係を知ることが今後の課題と考えられる。

参 考 文 献

- 1) 相馬 勲: フィラーと先端複合材料, P8. CMC (1994)
- 2) 浅井茂雄, 坂田和也, 住田雅夫, 宮坂啓象, 佐渡 篤: 日化誌, **12**, 1672 (1991)
- 3) Voelkel, A.: Critical Reviews in Analytical Chemistry, **22**, (5), 411 (1991)
- 4) Dorris, G. M. and Gray, D. G.: *J. Colloid Interface Sci.*, **77**, 353 (1980)
- 5) Vidal, A., Papirer, E., Jiao, Wang Meng., Donnet J. B.: *Chromatographia*, **23**, 121 (1987)
- 6) Fowkes, F. M.: *Ind. Eng. Chem.*, **56**, 40 (1964)
- 7) Wu, S.: "Polymer Interface and Adhesion", Marcel Dekker Inc., New York. Chapter 3 (1982)
- 8) Drago, R. S., Vogel, G. C., and Needham, T. E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6014 (1971), Drago, R. S., Parr, L. B. and Chamberlain, C. S.: *ibid*, **99**, 3208 (1977)
- 9) Fowkes F. M. and Mostafa, M. A.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **17**, 3 (1978)
- 10) Tsutsumi, K., Ishida, S. and Shibata, K.: *Colloid Polym. Sci.*, **268**, 31 (1990)
- 11) Staszczuk, P.: *Mater. Chem. Phys.*, **14**, 279 (1980)
- 12) Cazeneuve, C.: Ph. D. Thesis, U. H. A., Mulhouse (1980)
- 13) Lopez-Garzon, F. J. and Domingo-Garcia, M.: *Chromatographia*, **21**, 447 (1986)
- 14) Schultz, J., Lavielle, L. and Papirer, E.: *Carbon*, **28**, 43 (1990)
- 15) Miyasaka, K., Watanabe, K., Jojima E., Aida, H., Sumita, M. and Ishikawa K.: *J. Mater. Sci.*, **17**, 1610 (1982)
- 16) Sumita, M., Asai, S.: "Proceeding of the Second Brazillian Polymer Conference", 561 (1993)
- 17) Owens, D. K. and Wendt, R. C.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1941 (1969)
- 18) Serizawa, H., Nakamura, T., Ito, M., Tanaka, K. and Nomura, A.: *Polymer Journal*, **15** (3), 201 (1983)
- 19) Asai, S., Kaneki, H., Sumita, M. and Miyasaka, K.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 1253 (1991)
- 20) Ayala, J. A., Hess, W. H., Dotson, A. O. and Joyce, G. A.: *Rubber Chem. Tech.*, **63**, 747 (1990)
- 21) Ayala, J. A., Hess, W. H., Kistler, F. D. and Joyce, G. A.: *ibid.*, **64** (1991)