ゴム混練りにおける フィラーの取り込み・分散のメカニズム

高 次 博*

Fillers Incorporation and Dispersion in Rubber Mixing

Hiroshi TAKATSUGI (Sinmei Rubber Ind Co., Ltd.)

The mechanism of fillers incorporation and dispersion in rubber mixing were considered from an experimental point of view. The dispersion of fillers is stabilized by a bound rubber generated in the vicinity of the interface between rubber and fillers. Combination of shear with press-expansion in the mixing, contributes to dispersion of fillers into a rubber mixture.

From the practical viewpoint, the demerit of a tangential-type mixer generates a lot of micro void in the compound employing unsuitable rotation speed of the rotor. In other case, an intermeshing-type mixer brings causes unfavourable deviation of FIT(Filler Incorporation Time).

Key Word : Incorporation, Dispersion, Bound-rubber, Micro-voids

1. は じ め に

ゴムの混練りは技術でないと言われている。経験と勘が優先する世界である。ミキサーはバッチ式であり、多くのプロセスが時間を追って進行すること、内部が見えないため現象が把握しづらいことがその原因である。また、プロセスは一つが終わってから次に移行するのではなく、同時に進行し、場所的に不均一なこともある。各プロセスに影響を及ぼす因子は共通するものが多く、各々のプロセスによって最適値が異なり、逆の効果を示すこともある。これらの対策についてはメカニズムの考察を基に後で述べる。そこで本稿ではゴム協会ゴム練り研究分科会小委員会の実験¹⁾、および実験用ミキサーでの混練りにおいて、途中で排出したコンパウンドの観察により得られた知見に基づき、ゴム混練りにおけるフィラー取り込み・分散のメカニズムを解説した。

なお、フィラーの取り込み・分散に多く使用されている接線式密閉式混練機(以下、接線式ミキサーと呼称)について、その中で行われている混練りプロセスを詳しく分けると次のようになる。

1. ゴムの粗砕(sub-division)
2. 材料の混合(mixing)
3. フィラーの取り込み(incorporation)と合体化
4. フィラーの分散(dispersion)
5. ゲル化(gelation)

6. 清掃と排出(sweep and discharge)

ミキサーで混練りした時の電力～時間曲線上で各プロセスを示すと図1のようになる。

以下その詳細を接線式ミキサーについて、他のミキサーと対比させて述べる。

図1 ゴム混練りにおける電力-時間曲線

* (株)信明産業(〒136-0076 東京都江東区南砂1-25-14-603 自宅)顧問。昭和32年、大阪市立大学大学院理学研究科修士課程卒業。同年、ブリヂストンタイヤ(株)(現(株)ブリヂストン)入社。昭和38年、日本合成ゴム(株)(現JSR(株))入社。昭和42年、日合ゴム加工(株)(現(株)エラストミックス)入社。昭和58年、(株)信明産業入社。専門分野は、ゴム加工。前ゴム練り分科会主査。

2. フィラーの取り込みと合体化

話を分かりやすくするために、フィラーの取り込みから記す。どのミキサーの場合も、フィラー取り込みの一般的な原理は次の通りである。まず、伸長によって新しく生成されたゴムの表面に、すりつぶし作用によって粉末状に破壊されたフィラーが圧入される。力の開放とともに起こる縮みによってフィラーは中に埋め込まれる。

2.1 フィラー取り込みプロセスの分類

フィラーを取り込むプロセスをゴムの形状によって分類すると、次の3種類になる。

(a) ゴムを連続体としてロール(ローター)に巻き付け、フィラーを少しずつ添加する方法

オープンロールによるフィラー取り込みの方法である。また、他の密閉式ミキサーでも、ローターにゴムを巻き付け、少量ずつフィラーを添加することが出来る。いずれもゴム分の多い配合に適用される。オープンロールは異速ローター間のバンク上で、接線式ミキサーと加圧ニーダーはローターの前面と対ローターの後面で、嚙合式密閉式混練機(以下、嚙合式ミキサーと呼称)ではローターの谷と山の間でフィラー取り込みが行われる。ゴムが40～60℃でローターに巻き付くためには、グリーンストレングスがある程度大きいことが必要である²⁾。ローター回転数は遅いほうが良い。ゴムの充てん率については最適があり、オープンロールではロール間隔を決めるとほとんど一定値になる。接線式ミキサーでは、ゴム分の容積率が55%、嚙合式ミキサーでは50%位である。

(b) 小片化したゴムにフィラーを取り込む方法。

接線式ミキサーでの一般的なフィラー取り込み方法であり、ローターの前面とケーシング壁の間でプロセスが進行する。ゴムだけをミキサーに投入し、粗砕を行った後、フィラー、オイルを投入する方法が一般に良く用いられる。ゴムはあらかじめ小片化しておくか、容易にミキサー内で小片化するゴムの使用が望ましい。

(c) 粉末化したゴムにフィラーとオイルを吸着させる方法

嚙合式ミキサーでの一般的な練り方法である。このミキサーは当初オープンロールの密閉化と操作の自動化を目的として開発された。しかし、(a)の方法で練ると生産効率が上がらないから、接線式ミキサーの練りに準じて、大量のフィラー類を一度に投入する方法が行われるようになった。オープンロールでは、ゴムが完全に巻き付かない時に大量のフィラーを投入するとゴムが切れたり、粉体化し、操作が出来なくなる。このタイプのミキサーは密閉式なので操作は可能である。ゴムは粉体化され、その表面にフィラーが吸着した状態になる。後は合体化をどのようにして行うかが問題となる。

2.2 フィラー取り込みのメカニズム

接線式ミキサーの場合、ゴム小片、オイルを吸着したフィラー混合物の見かけ容積率が100%以上でウエイトに圧力を加えると、ゴムがローター先端に嚙込みトルクが上昇する。嚙込まれたゴムがこの時、ローター前面がスリップしないと自由表面が伸ばされる。この部分と壁面との間ですりつぶしと圧着作用により、フィラーは粉末に壊されゴム中に圧入され、クリアランスの手前で力が開放されるとゴムは縮み、その中にフィラーが埋め込まれる。

またゴムは伸長時、自由表面に割れ目が生じないこと、および縮むためにはゴム状弾性体の性質が必要である。温度が上昇するとすぐに流れるゴム(例えばBR)は不適である。したがって、グリーンストレングスがある程度大きく、温度依存性が小さいほうが良い。ちなみにローターの先端(チップクリアランス)では仕事が行われない。

粗砕されたゴムが大きな塊の時、中心までにフィラーが取り込まれず生ゴムが残る。小さいとチップクリアランスから逃げる。また、粗砕された小片の表面は滑らかなことが望ましい。CRのように押出・切断により製造された小片の表面は均一である。別装置で機械的に粗砕する場合もゴムをガラス状態で破壊すると良い。例えば、高速で回転している突起のついたドラムにゴムを投入する方法などである。ゴム弾性状態でちぎると、表面に多数の割れ目が生じるから、大量のフィラーが一度に取り込まれ粉体化してしまう。これが電力～時間曲線(図1参照)に二山(谷)が生じる原因であり、完全に粉体化するとフィラーズリップを起こして練りが進まなくなる。

オープンロールや嚙合式ミキサーの場合、フィラーの取り込みは二本のローターの間で行われる。ゴムが完全にローターに巻き付いた状態または、連続して流動する状態に

図2 酸化亜鉛の効果

すると、多量のフィラーを投入しても一度に取り込まれることはない。接線式ミキサーの場合と同様徐々に入る。オープンロールで繰り返し作業を行ったり、嚙合式ミキサーでゴムが完全にローターに巻き付かない状態で多量のフィラーを投入するとコンパウンドが粉体化する。効率を重視した(c)の方法は結果的にこの状態になっている。

2.3 酸化亜鉛の効果¹⁾

一般にゴムにフィラーを取り込む場合、ゴムの粗砕、カーボンブラックのかき混ぜによって負に帯電し、酸化亜鉛が存在しない場合はBIT (black incorporation time) が長くなる。酸化亜鉛をカーボンブラックとあらかじめ軽く混ぜ合わせておくだけで帯電が防止され、フィラーの取り込みが容易に行える。

2.4 コンパウンドの合体化

フィラーが混入されたゴム片は、フリーのフィラーがなくなると、ローターの前面と後面の間で合体化する。接線式ミキサーでは2枚翼より4枚翼のほうがチャンスが多い。嚙合式ミキサーではローターの谷と山の間で仕事が行われるが、間隔が更に狭く、種ゴムがあれば粉末状のコンパウンドでも合体化は可能である。合体化が終了する時点 FIT (fillers incorporation time) と言う。4枚翼の場合、二山にならないこともある。補強性フィラーがない場合、非補強性フィラーの多い配合などは山が低いか、一山である。また合体化までに時間がかかるとシャープな山は現れない。

合体化してコンパウンド中にフィラーが粉体(20 μ m)として取り込まれるとトルクが高くなるのは、粒子表面に吸着したゴムによってハニカム構造の網目を作るためと思われる⁶⁾。取り込み時点でゴムの温度は比較的低く、弾性の性質が大きいから、ゴムはフィラー粒子の内部に進入しにくい。なお、オイルはただちにフィラー内部に浸透する。

2.5 合体化における嚙合式ミキサーの欠点

嚙合式ミキサーでは一度合体化されたコンパウンドは再び破壊されるチャンスが少ない。このため工業用品に使用するコンパウンドの練りに良く使用される。

このミキサーは接線式ミキサーと比較してローター間の間隔が狭いので、合体化は比較的容易であるが、部分的にスリップを起こし合体化が始まる時間がばらつく。そのために消費電力が多くなるが、冷却効果が大きいから温度上昇は少ない³⁾。それを避ける方法として、あらかじめゴムを分割しておき(70/30~80/20)、粉体化した時点電力~時間曲線で確認し、分割した少量部分のゴムを後投入する方法が良い。これで合体化は定量的に進行する。等速4枚翼接線式ミキサーでも同じ方法が行われている。ゴムをブレンドして使用する配合では、ブレンド比、70/30の少量成分を後で添加する。

取り込みパターンで(a)→(b)→(c)の順にゴムの表面積

が大きくなるから、フィラー取り込み速度は早くなるが、合体化は逆に遅くなる。

3. 粗 砕 工 程

接線式ミキサーにおいて、ゴムの粗砕はローターの前面と対ローターの後面で行われる。ローター壁面の温度は30℃以上(35℃が良い)が望ましい。それ以下の場合、ゴム状弾性が失われローター面でスリップする。また、湿度の高い時、結露の危険性もある。ローター回転数は高いほうが良いが、分散プロセスでは低いほうが良いから、回転数は可変の必要がある。このミキサーの翼はゴムを粗砕するのに適さない。均一な大きさの小片に粗砕されることはまれであり、大きな塊や小さな粉末が生成することが多く、フィラーの混入、分散がうまく行われない。したがって、あらかじめ別の装置で粗砕し、ふるい分け、計量を行うことが望ましい。また、練り時間短縮のために行われているゴム・フィラー・オイルの同時投入法は分散不良になる場合が多い。ゴムの粗砕が不十分であり、フィラーとオイルが良く混ざらないためである。

4. 材 料 の 混 合

接線式ミキサーの翼はフィラー・オイル・ゴム小片の混合に適していない。混合がうまくいくためには、まずゴムが均一に小片化されており、後から添加するフィラー・オイル・薬品をウエイトを降ろさない状態で均一に混ぜる必要がある。粉末と液体の混合はミキサーの充てん率が75%位が良いとされている。後の分散プロセスの最適充てん率は70~75%位である。前者は見かけ容積であり、後者は真容積なので一般には一致しない。また、フィラー取り込みプロセスでトルクが発生するためには、見かけ容積率110~120%が必要である。

オイルの吸収速度も問題である。現在のところ規格がないので、そのばらつきは大きい。カーボンブラックの場合ペレット化工程で結晶の辺にある =C^{H} (以下-C^Hと記す)が極性基に変化するのが原因と考えられている。

多くのプロセスをバッチ式で行う時に起こる問題を避けるため、材料分割投入のテクニックが用いられているが、勘と経験の世界になる。それを避けるために、あらかじめ小片化されているゴムを使用して、ヘンシェルミキサー又はリボンブレンダーで材料を混合、計量後、混練ミキサーに投入する工程ばらし手法が一番良い。フィラーの取り込み(a)パターンの場合、オイルとフィラーの混合は不十分なのであらかじめ混合するのが良い。

5. フィラーの分散

ゴム中に取り込まれたフィラー類が分割され、散らばっていく(分散する)メカニズムについて考察する。

一般にフィラーやゴムマトリックスを破壊する場合、せん断作用が有効であると言われている。例えば、カーボン分散の玉葱理論⁴⁾や、理論的考察⁵⁾ではせん断力を仮定している。しかし、ゴマを擦る操作から分かるように、粒子は圧縮しながら、せん断力を作用させると効果的に破壊される。実際にカーボンブラックのペレットを指でつぶして見ると良く分かる。この場合スリップしてはいけない。そこでコンパウンドの中に取り込まれたフィラー表面へゴムが物理吸着し、スリップしないことが必要条件となる。このような擦りつぶし作用はミキサーやムーニー粘度計の中で行われ、コンパウンドの流動粒子へ分割、フィラーの分散などの役目を果たしている。

5.1 接線式ミキサーの場合

接線式ミキサーの翼は斜めに立っている。機壁とローター前面との接触角は約 30° 位に設計してある。

したがって、コンパウンドの塊がローター前面にある時、移動するローター前面がスリップすると面に直角な力のみが作用する。

この力はせん断力と圧縮力に分解出来るので、組み合わせられた力がコンパウンドの内部に作用することになる。動いているローター表面でスリップし、静止しているケーシング表面で転がり移動することが必要である。また、ロー

図4 ミキサー中におけるコンパウンドの流れ

ターのチップクリアランスからコンパウンドが漏れないこと、流れの途中で渦が発生しないこと、および自由表面が破壊されないことなどが要求される。そのためにはコンパウンドにある程度のグリーンストレングスとその耐熱性が必要である。

圧延はねじれた翼に沿った方向に行われ、コンパウンドはミキサーの中央部に集まる。ここで前後ローターから送り込まれたコンパウンドが衝突して方向を変える。そしてウエイトによって横に流され、再び同じ操作が繰り返される。粘性流体は自由表面が一番破壊されやすく、これに対してゴム状弾性体は壊れにくい。長側鎖の絡み合いや、部分架橋があるほうが更に壊れにくくなる。機壁と表面がスリップしないせん断流れは自由表面が破壊されやすく、スリップする圧延流れは破壊されにくい。また、ローターの周速度もコンパウンドの挙動に大きな影響を及ぼす。遅いとコンパウンドは熔融粘性体として働き、チップクリアランスから漏れ、その先端は噴水になったり、ローターの前面で滞留部分が生じるなどの不都合なことが起こる。速すぎると伸長粘度測定に見られるトルクアップ後の硬化現象が発生し自由表面が破壊される。このような現象が起こればコンパウンドは小片化したり、表面がスポンジ状に割れる。これらのコンパウンドは再び合体化する必要がある。しかし、一度そのような状態になると、合体化されたコンパウンド中にはボイドが多数存在するから、再び破壊されやすくなる。すなわち、ミキサー中で破壊と合体化を繰り返す、最後に排出されてコンパウンドは表面の滑らかな大きな塊にならない。この物を受けロールでシートにした時、コンパウンド中に多数のボイドが存在する。

接線式ミキサーでは、次の3点が操作上重要なポイントである。

(a) コンパウンドがローターの前面でスリップすること。

外部潤滑剤としてステアリン酸カルシウムが一番効果的で加硫特性に余り影響されない。

(b) グリーンストレングスがある程度強いこと。

(a) 接線式4枚翼ミキサー

(b) 噛合式ミキサー インターミックス

(c) 噛合式ミキサー GKE

(d) 加圧ローダー

図3 ミキサーの構造

素練りNR、油展SBR、長側鎖EPDM、などが良い。また、乳化重合に使われている乳化剤の中で、脂肪酸やロジン酸が後添加された酸化亜鉛と塩を作って部分架橋して、グリンストレングスの向上に役立つ。CR、NBRの乳化重合に使用されているアルキル ベンゼン スルホン酸ソーダは、酸化亜鉛と塩を作らないため効果がない。

(c) ローターの周速度に最適な範囲が存在すること。

当然可変速モーターの装置が要求される。

以上のような接線式ミキサーはこれらの条件が揃わない時、せん断流れが優先し、発熱が大で、コンパウンドの温度が高くなる。ゴム混練りを効率良く行える利点がある反面、欠点も多くその条件設定に注意が必要である。

5.2 オープンロールと噛合式ミキサーの場合

オープンロールの場合、分散は丸目通し作業によって行われる。2本のローターを通過したコンパウンドを巻き取り、方向を変えて再び投入する。この時、周速度の異なった2本のローターの間で、せん断および圧延作用が行われている。方向を変えることにより、今度は軸方向に圧延される。これがゴム状弾性を生かすポイントである。接線式に比べてせん断より、圧延のほうが大きい。

噛合式ミキサーの場合もオープンロールと同様、2本ローターとウエイトの間で前記の作業が行われる。この時、ローターと機壁の間ではコンパウンドが移動するのみである。これは翼が90°近く立っており、圧延効果がないからで、押出機のスクリューも同様な働きをする(図3参照)。コンパウンドはローターの翼によって左と右に移動し、機壁の側面により切り返され、コンパウンドは方向を変えてウエイトによる圧延作用で中央に流れる。ウエイトの底面積が大きいのが特長である。加圧ニーダーもこのタイプに属する。フィラーとゴムの分割はせん断力と圧延力によって、その散らばりは圧延力により行われる。

5.3 バウンドラバーの生成

ゴム混練りの目的は充てん剤をゴム中に分けて散らす(分散)ことであり、また、そのものが安定に存在するために分散したフィラー表面にゴム分子を物理吸着させ、バウンドラバーを作る必要がある。これが水と油と混ぜた時の界面活性剤と同じ働きをする。ゴムとフィラーを混練りすると、練りの進行に伴ってフィラーが破壊され、だんだん小さくなり、新しく発生したフィラーの表面に、ゴムが物理吸着し、バウンドラバーが生成する。ゴム分子が圧縮伸長された状態で吸着すると、物理的吸着アンカーが多数成形された状態となり、一つのアンカーの吸着力が小さくても、多点のため化学吸着に匹敵する吸着力が得られる。また分子の吸着は多層構造であり、フィラー表面で一番束縛され(A層)、その次にやや自由に動けるB層がある。この層が重要な働きをする。また、バウンドラバーの生成には圧延力とせん断力の組み合わせが必要である。

ゴムが吸着していないフィラーはゴムより抜けるので壊れない。この層が厚くなると、今度はゴムの破壊が妨げられる。ラム圧を上げるとフィラーの分散が悪くなるのは、強い圧縮により大きなフィラー粒子(20 μ m)の周りにバウンドラバー層が発達して厚くなるためである。このように練りの進行に伴って発生する新しい表面に、必ずゴムが吸着しフィラーの破壊が進行する。最終的な分割の最小単位である一次凝集体(カーボンブラック)、又は一次粒子(シリカ)の周りに安定なバウンドラバーが生成し、再凝集を防止する。

フィラーがカーボンブラックの場合、一次凝集体表面の-CHと、ゴム分子表面の-CH(1級、2級)は相性が良いから物理吸着しやすい。カーボンブラック表面の-CHが極性基に変化すると、バウンドラバーの生成が阻害される。水素結合性の-OHとゴムの-CHは相性が悪い。したがって、ステアリン酸など添加が仲立ちの役割を果たしていると思われる。

フィラーがシリカの場合、一次粒子まで分割されるが、表面のSi-OHは水素結合性でゴムの-CHと仲が悪い。そのためバウンドラバーは生成しない。したがって、吸着している水が蒸発すると、ゴム分子を巻き込んで再凝集する⁸⁾。この状態ではシリカを配合する効果が半減する。そこで仲立ちの役目をするため、DEG(di-ethylene glycol)から始まりシランカップリング剤まで種々の薬品の添加が検討された。しかし、現場の練りでは、少量の薬品をフィラーの表面に拡散させる方法と温度コントロールが問題となる。

6. ゲ ル 化

ゲル化は練り続けて行った時や、成形加工中にコンパウンドが硬化する現象である。古くからNRの素練り、CRの混練りで経験されてきたが、近年EPDMの高充てん配合が実用化されるとともに、カーボンブラックによるゲル化が問題となってきた。この硬化は加硫剤、加硫促進剤の存在に関係なく起こるので、スコーチとは分けて考えられている。この現象は練りが終了したコンパウンドをムーニー粘度計で測定時、トルクが上昇することにより予測出来る。ただしムーニー粘度計の回転数を15~20rpmと速くする必要がある。標準の2rpmでは検出に2~3時間要し、効率が悪い。

EPDM配合ではフィラーの容積率が0.23を越すと、20分位からゲル化が始まり、0.32では約2分でトルク曲線が立ち上がる。

容積率0.23はカーボンブラックとしてN550又はN110を使用した場合、DBP吸油量を加えたフィラー容量率が0.50を越す点と一致する。一次凝集体まで分散したフィラーがこの点で網目構造(ハニカム構造)を形成するためであ

図5 ムーニー測定 ゲル化とトルクアップ

図6 EPDMコンパウンド ゲル化前後の電顕写真

る⁷⁾。これ以上フィラーが増加すると大きさ $0.6\mu\text{m}$ 以上の二次凝集体(アグロメレート)として存在するようになる。これが物性低下やゲル化の原因となる。ゲル化するとアグロメレートフィラーおよびゴムがともに凝集する。EPDMでは 80°C 以上でこの現象が起こるが、SBR 150°C 、CR 90°C 、NR 140°C であり、ゴムによって温度が異なる。

アグロメレート粒子はバウンドラバーを吸着している。これに温度の上昇した状態で圧延、せん断の組み合わせ力作用すると、粒子は破壊される。カーボンブラックとゴムの結合が切れる時、酸化反応により、架橋点が生成すると思われる。

架橋が少ないと冷却後、再練りすることにより流動可能なものに戻る。多いと再生できない。 S_8 や S_4 -の化合物があると、酸化反応を抑制する。前記EPDM配合にシランカップリング剤TESPTS[bis-(3-triethoxy silyl-propyl) tetrasulfide]を1 phrを添加すると、ゲル化開始時間2分が大幅に長くなり、成形加工性が改善される。また、老化防止剤TP(mixed diaryl-p-phenylene diamine)も有効である。

7. 清掃と排出

現場のミキサーでゴム混練りを行った場合、練りの終わ

り近くで一度ウェイトを上げ、機壁やウェイトの上に残っている未混入のフィラーを払い落とす作業をすることが多い。これは練り方に欠点がある証拠で、この作業はないほうが良い。材料類の混合をうまく行い、充てん率が過大でなければ清掃は不要である。特にオイルを一番後から入れる練り方は投入の時期を間違えるとこの清掃が大変で、作業員が最も嫌う作業である。

排出時期を決定する基準について種々提案され、それぞれ現場で実施されている。

(a)電力、(b)積算電力値、(c)温度、(d)時間。

(a)~(c)はあくまで工程が不安定な時の暫定措置であり、正しい品質管理の方法とは言えない。一応品質のばらつきは小さくなるが、品質不良発生の真原因が発見しにくい。ただ温度はその上限を設定することにより安全弁の役目にはなる。一番良いのはある程度工程が安定したら(電力~時間曲線が一定のパターンを繰り返す)、時間によって操作を管理する方法である。異常が発生したら真の原因を突き止め、再発防止策を取るべきである。

8. おわりに

ゴム練りのうち、フィラーの取り込みと分散を中心にそのメカニズムについて述べてきたが、これらを参考に是非工程ばらしの手法を用いて、プロセスの単純化を目指してほしい。そうでないかぎり数多くの実験を行ったり、練りの途中で因子の水準をきめ細かく変更しても問題は解決しない。

また、ゴム材料についてはNR、SBRで重要視されなかった混練り・成形加工性が、新しいゴムの登場により問題となってきた。特に接線式ミキサーで練りを行う時、ゴムの形状とグリーンストレngthsを改良する必要がある。合成ゴムメーカーの努力に期待したい。

本稿は現象からそのメカニズムにアプローチした。分子構造に立ち戻った考察は次の機会に述べたい。

なお図6は混練・加工共同研究会で作成したサンプルを横浜ゴム(株)宮坂氏に接写していただいたものです。ご協力に感謝いたします。

参考文献

- 1) 占部誠亮, 高次 博, 伊藤道雄, 東構日出夫, 福井雅彦: 日ゴム協誌, **68**, 62, 171, 238(1994)
- 2) 岡田治: 日本ゴム協会84回技術シンポジウム(2002)
- 3) Noordermeer, J. W. M.: 日本ゴム協会31回ゴム技術シンポジウム(1993)
- 4) 志賀周二郎, 吉田元信: 日ゴム協誌, **59**, 491(1982)
- 5) Dizon, E. S.: *Rubber Chem & Tech*, **49**, 12(1976)
- 6) Corn, A. Y., Donnet, J. B.: *Rubber Chem & Tech*, **65**, 973(1992)
- 7) 石川泰弘, 山口洋一, 網野直也, 阿波根朝浩: 日ゴム協誌, **69**, 716(1996)
- 8) 伊藤真義: 高分子加工, **51**, 194(2002)