

타이어用 原料고무의 技術動向(Ⅲ)

稻村 清之, 清水 敏, 三島 孝 著
李 源 善 譯*

「본 資料는 1990. 4. 13. 日本 Posty Corporation 후원 日本고무協會에서 開催한 第3回 公開 Forum에서 發表한 「고무工業에서의 技術豫測-自動車用 타이어를 中心으로-」 内容中에서 日本 Jeon (株)의 고무事業部 製品技術部 稻村 清之와 宇部興産(株)의 千葉石油化學工場 石油化學 事業部 開發部 PB技術課長 清水 敏 및 三井石油化學工業(株)의 千葉高分子 研究所 Elastomer 第1 Group Leader 三島 孝가 發表한 것을 번역 整理한 것임.」

7. 고무技術의 最近의 話題

타이어 用途外의 고무, 즉 自動車部品 等に 使用하는 特殊고무 分野에서는 알로이(alloy)고무, 機能性고무, 熱可塑性 엘라스토머 등이 使用되고 있으며 새로운 合成고무 開發도 하고 있다. 이에 반하여 타이어用 고무開發은 成熟되어 있다고 볼 수 있다. 現在 타이어用 고무는 앞에서 說明한 바와 같이 汎用고무가 使用되고 있으며 이 汎用고무를 分子量, 分子量分布, 모노머組成比, 폴리머의 構造, 分子末端化學變性 등을 改良, 改善하여 타이어에서 要求하는 性能에 對應하고 있다.

그러나 한편으로는 새로운 重合法, 合成고무의 話題가 나오고 있어 期待가 된다. 이 새로운 고무의 話題에 대하여 간단하게 紹介하고자 한다.

7.1 最近의 고무에 관한 重合反應의 話題

타이어用 고무에 대한 것은 vinyl모노머와 olefine類의 重合反應에 대한 基礎研究에 대하여 注目할 必要가 있다. 이에 대한 것은 專門誌에 상세히 說明되어 있으며^{40,41,42)}, 그 중에서 몇가지를 拔萃하여 紹介하고자 한다.

① 래디칼 重合(radical polymerization)

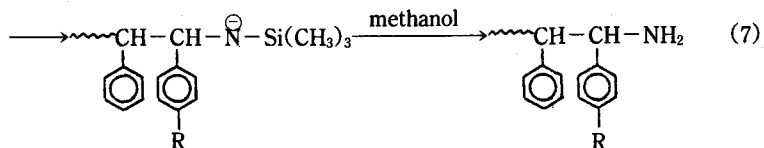
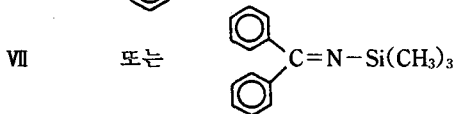
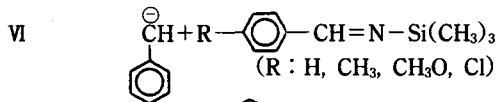
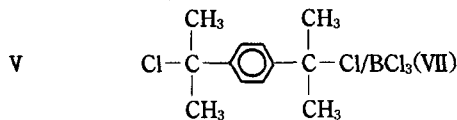
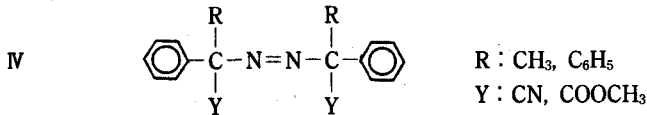
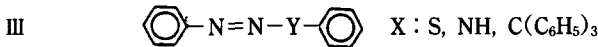
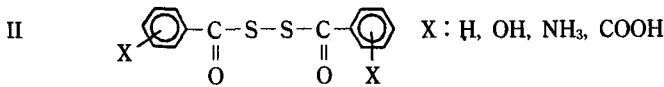
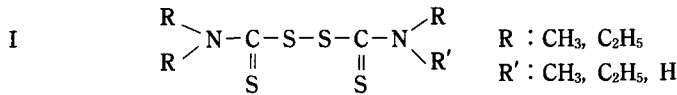
래디칼 重合을 다른 重合法과 比較하여 폴리머構造의 制御가 어려우며 또한 래디칼의 活性 壽命이 짧다. 그러나 大津은 sulfide系 및 azo系の 래디칼 開始劑, 즉 아래의 I-IV까지의 開始劑를 使用하여 폴리머의 兩末端에 重合을 再開始할 수 있는 反應基를 갖는 폴리머가 生成된다고 說明하고 있다⁴³⁾. 이것은 living的 反應으로서 다른 모노머를 反應後半에 加하면 block 重合體가 된다.

*大韓타이어工業協會 技術部長

① 캐티온 중합(cation polymerization)

캐티온 중합도 一般적으로 移動反應 및 停止反應이 잘 일어나는 重合系이지만 Kennedy는 캐티온 開始劑(V)를 使用하여 isobutylene을 始作으로 하여 α -methylstyrene, isobutylvinylether 등의 모노머를 重合하여 比較的 分子量分布가 좁은 폴리머를 얻고 있다⁴⁴⁾. isobutylene의 重合은 實用性이 높은 것으로 생각된다. 東村은 HI/I₂

를 觸媒로 하여 *n*-hexane 中에서 isobutylvinylether 重合은 캐티온 리빙중합(cation living polymerization)이며 큰 話題가 되었다⁴⁵⁾. 캐티온 重合系에서도 開始劑 및 反應條件을 상세하게 調査함으로써 더 많은 living 폴리머를 얻을 수 있다. 그림 33에는 生成하는 폴리머의 分子量이 폴리머의 收率에 비례하여 증대한다는 living性을 나타냈다.



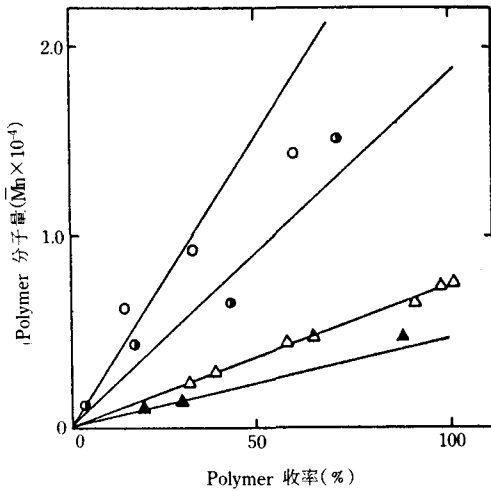


그림 33. HI/I₂촉매에 의한 isobutylether의 重合 hexane 中 -150°C (IBVE)=0.38M [HI]₀=[I₂]₀((○) 1.2; (●) 2.0; (△) 5.0; (▲) 7.6mM)

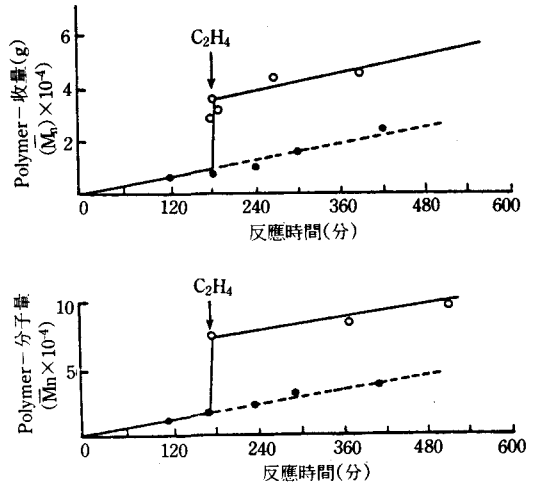


그림 34. Polypropylene 및 block 共重合體의 合成 時間-收率, 時間-分子量 關係 (●) propylene 單獨重合, (○) block 共重合

(3) 아니온 重合(anion polymerization)

一般的으로 amino基, 特히 一級 amino基를 폴리머의 末端에 定量的으로 導入하는 것은 어려운 일이다. 그러나 amino基는 가장 많은 種類의 反應을 하는 官能基이다. 平尾는 trimethylsilil基로 保護한 imine 誘導體(VI, VII)를 styrene 및 isoprene의 anion living 폴리머와 反應시킨 후 methanol로 處理後 保護基(trimethylsilil基)를 除去함으로써 定量的으로 폴리머의 末端에 一級 amino基를 導入할 수 있다고 說明하고 있다⁴⁶⁾.

④ 配位重合

土肥⁴⁷⁾에 의하면 V系의 Ziegler 觸媒(V(acetylacetonide)Et₂AlCl)를 使用한 propylene의 重合도 living 重合이다. propylene重合途中에 ethylene을 添加시키면 急速히 ethylene propylene random 폴리머(EPR)가 生成하고, ethylene 消費後에는 다시 천천히 propylene 重合이 始作되어 (PP)-(EPR)-(PP)의 block 폴리머가 된다(그림 34 參照). Lock는 (MeCp)₂ TiMe₂와 TiCl₃로 만든 觸媒系로서 propylene을 重合하는 경우 重合速度가 낮은 範圍에서 living重合으로 isotactic 폴리머가 生成된다고 說明하고 있다⁴⁸⁾. Ziegler 觸媒가

開發된지 30년이 經過된 後 現在는 Ti 또는 V系 觸媒의 高性能化 研究를 계속하여 最近에는 Zr, Hf系 等の 새로운 觸媒와 이 以外의 많은 種類의 觸媒도 研究되고 있다. V系 觸媒와 有機 Ti系 觸媒를 使用하여 living 重合을 함으로써 從來의 Ziegler-natta 觸媒로서는 重合을 할 수 없는 A-B型 block 共重合體 및 末端官能基含有 polyolefine의 合成 等 새로운 폴리머 合成이 可能하게 되었으며, 또한 MAO(methyl aluminoxane)/Zr, Hf, Ti系 觸媒로서는 光學活性 poly propylene, syndiotactic polystyrene, syndiotactic polypropylene, isotactic polychloropertene을 만들 수 있게 되었다.

7.2 새로운 타이어用 고무

7.2.1 트랜스 고무(trans 고무)

타이어用 고무가 要求하는 性能에 對해서는 3.2에서 說明하였지만 이와같은 要求性能을 向上시키는 고무로서 注目되는 고무는 高 trans 고무로서 溶液重合法으로 만든 trans BR, trans SBR, trans BR系 複合重合體고무 等이 開發되고 있다.

① trans BR/SBR

polybutadiene을 重合할때 Mg-Al-Ba 錯體를 使用함으로써 butadiene의 重合部分의 *trans* 結合量을 增加시킬 수 있다. *trans* SBR에 대해서는 Gen Corp社에서 發表하였으며⁵⁰⁾, 이것에 의하면 Ba/Mg比, 觸媒濃度, 重合溫度 등으로 *trans* 結合量을 調整하여 *trans* 構造가 90% 以上の SBR로 만들 수 있다(그림 35, 36 參照). *trans* 構造가

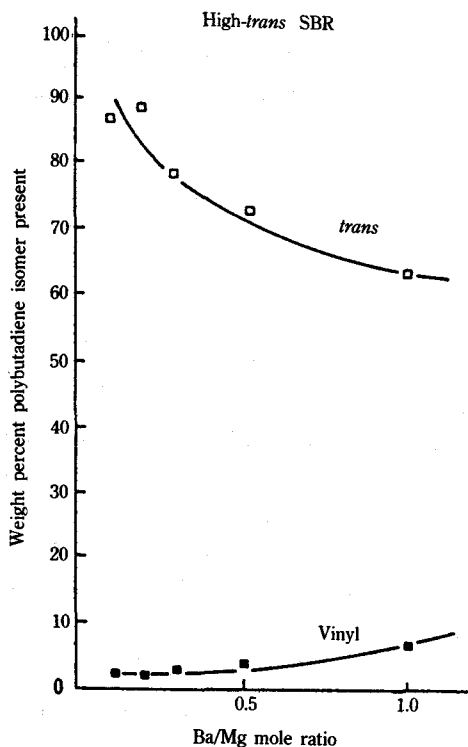


그림 35. Ba/Mg mol比와 poly butadiene의 마이크로 構造 (重合溫度 60°C, Mg/Al mole比=6/1)

增加하면 增加할수록 結晶性이 增加하여 폴리머의 融點이 높게 된다(表 26 參照).

그린強度(Green strength)는 *trans* 結合量이 80% 以上에서 增加하기 始作하여 天然고무 以上の 水準까지 얻을 수 있다. 또한 接着性도 優秀하며 加黃고무는 發熱이 낮고 耐龜裂性, 耐磨耗性이 優秀하며 天然고무와 블렌드하면 優秀한 加黃고

무를 얻을 수 있다고 報告되어 있다(表 26 參照).

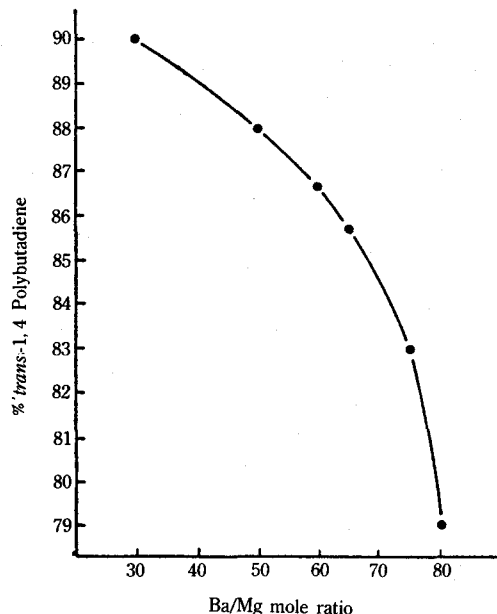


그림 36. 重合溫度와 *trans*-1,4結合量(%)과의 關係(Mg/Al/Ba mole比=1/0.2/0.2)

表 25. *trans*含量과 熔融溫度와의 關係 (15% styrene SBR)

% 1,4- <i>trans</i>	T _m , °C
76	-11
80	-2
83	-18
84	-17
85	-21
86	-27
88	-30

② *trans* BR系 複合重合體고무

特開平 1-229015, 229016에 內容이 說明되어 있다. 이 고무는 *trans* 結合量이 80% 以上の 樹脂狀 高 *trans* polybutadiene과 *trans* 結合量 40% 以下, vinyl 結合量이 40%~80%의 butadiene-styrene random 共重合體로 된 block 폴리머이다. 觸媒로서는 稀土類 元素의 有機酸鹽과 有機 mag-

表 26. 高trans고무의 未加黃고무 및 加黃고무와의 物性比較

	BR/NR 55/45	HTSBR/NR 60/40	HTSBR 100%
Uncured compounds			
Tack, MPa at 30	0.21	0.46	0.29
Green strength, MPa	0.33	1.25	2.0
Vulcanizates			
Modulus at 100%, MPa	1.3	1.5	1.3
Modulus at 300%, MPa	5.0	6.3	5.0
Tensile strength, MPa	16.6	17.0	16.4
Elongation, % at break	710	610	750
Goodrich heat buildup(100°C), ΔT, °C	33	22	28
Grack growth, % at :			
Pierced, 100000 flexes at 25°C	30	32	42
Pierced, 100000 flexes at 100°C	65	48	69
Unpierced, 475000 flexes at 100°C	← No crack initiation →		

nesium 化合物(例컨대 dibutylmagnesium) 또는 有機 lithium 化合物(*n*-butyl lithium)을 使用한다. 처음에는 稀土類 化合物 또는 有機 magnesium 觸媒下에 高 trans butadiene을 重合시키면서 계속 styrene, butadiene과 有機 lithium 觸媒를 追加하여 styrene butadiene의 random 共重合體를 生成시켜 trans polybutadiene系 複重合體를 얻을 수 있다. 또는 living 폴리머의 反應性末端을 利用한 커플링 및 末端變性劑와의 反應에 의한 變性技術도 使用한다. 이와같은 고무는 콜드플로(cold flow)성이 改善되었으며 또한 引張強度, 耐磨耗性, wet skid 抵抗性, 耐發熱性, 反撥彈性, 加工性 등이 優秀하다. 乘用車用 트레드고무로서 適當하다고 생각된다.

7.2.2 SIBR⁵¹⁾

Goodyear社가 타이어用 새로운 合成고무 SIBR을 發表하였다. 이 記事는 Chemical Week誌(1989年 7月號)에서 볼 수 있으며 日本에서는 1989年 東京 motor show와 關聯하여 日本에 온 Goodyear社의 乘用車用 타이어 設計主任 Robinson氏가 10月 24日 motor show 開幕에 앞서서 行한 Goodyear社의 特別發表席上에서 發表하였다. SIBR은 styrene, isoprene, butadiene으로 만든 合成고무의 앞글자만을 표시한 것이며 “사

이바”라고도 말하고 있다. Goodyear에서는 이 SIBR을 “레스(less)”타이어 때문에 開發한 合成고무로서 牽引力, 耐熱성이 優秀하고 扁平비가 낮은 高性能타이어의 트레드고무로서 最適이라고 宣傳하고 있다.

이 SIBR을 만들때는 3種類의 共重合 組成 및 폴리머鎖의 最適配列 등은 컴퓨터 시뮬레이션(simulation)으로 한다고 Goodyear에서는 말하고 있다. 앞으로는 타이어 設計로부터 고무分子設計까지 컴퓨터가 活用될 것으로 豫想되므로 SIBR에 대한 發表內容을 詳細히 알 필요가 있을 것이다. SIBR에 대한 特許는 Goodyear社가 日本에 出願하여 公開되었으며(特開平 2-5813), 또한 文獻에도 最近 紹介되었다^{52,53)}.

이 文獻에 의하면 SIBR의 特性을 아래와 같이 說明하고 있다.

- ① 耐磨耗性, 牽引力, 回轉抵抗 등의 벨런스가 優秀하다.
- ② 低溫에서도 反撥彈性이 좋다.
- ③ wet skid 抵抗이 좋다.
- ④ 넓은 溫度範圍에서 粘彈特性을 決定할 수가 있다.
- ⑤ 要求하는 morphology를 容易하게 얻을 수 있다.

특히 ④ 및 ⑤의 특성은 폴리머의 분자設計技術을 驅使하여 附與할 수가 있다. 例컨대 A는 1,4 BR가 많은 SIBR이고 B는 S-I-B가 random한 SIBR이면 A-B型 block 폴리머가 되거나 또는 重合時에 임의적으로 컨버전(conversion)되므로 randomizer(TMEDA : tetramethylethylenediamine)를 添加하여 $\tan \delta$ 의 溫度依存성을 變化시키거나 morphology를 變化시킬 수 있다. SBR과 比較하여 모노머가 많고, 즉 styrene, isoprene, butadiene 3種類의 모노머이기 때문에 분자設計面에서 볼때도 自由度가 크다고 볼 수 있다.

7.2.3 3,4-Polyisoprene

IR의 技術開發에 대하여는 最近에 特別한 것은 없지만 1989年 西獨에서는 wet grip성을 改善한 타이어 트레드用的 polyisoprene을 開發하였다. 이 고무는 3,4-polyisoprene 고무로서 VESTOGRIP이라고 말하고 있으며 回轉抵抗과 耐磨耗성에 影響을 주지 않으면서 wet grip抵抗성이 良好하다고(젖은 路面에서의 경우 時速 56km에서 制動距離를 3m 短縮시킬 수 있다고 한다) 說明하고 있다. 이 고무는 분자構造를 完全히 變更하여 만든 새로운 고무이며 분자構造와 타이어 트레드 고무와의 特性關係를 研究하여 開發한 것이다. SIBR, VESTOGRIP의 例에서 알 수 있는 바와 같이 歐美에서는 타이어에서 要求하는 性能을 폴리머로서 카바하려고 하는 反面, 日本에서는 블렌드 技術, 즉 여러가지를 섞는 技術, 다시 말하면 알로이(alloy)의 發想이다. 어떤 方法이 더 좋은 것인지는 알 수 없지만 歐美의 方法이 開發側面에서도 努力을 많이 하고 있으며 技術的인 側面에서도 日本의 블렌드 技術보다도 水準이 높은 技術이다. 日本의 타이어會社들은 타이어의 要求性能을 自己들 自體의 블렌드 技術로서 解決할 수가 있기 때문에 歐美와 같이 새로운 고무(pure 고무)를 開發하려고 하는 생각이 不足하다고 말할 수 있다. 그러나 이 歐美型, 日本型이 잘만 調和된다면 高度의 技術이 開發될 것이다. 앞으로는 타이어會社와 合成고무會社가 技術開發을 爲한 相互協力을 하는 것이 아주 重要的 일이다.

8. 타이어用 고무의 技術開發 動向

타이어用 고무에 대한 最近 및 앞으로의 技術動向에 대하여 綜合的으로 說明하고자 한다.

① 環境問題에 대한 對應

앞으로는 環境問題에 대한 對應이 人類最大의 課題中的의 하나가 될 것이다.

특히 自動車는 環境에 미치는 影響도 크고 모든 사람이 關心을 갖고 있기 때문에 關聯企業에서는 問題解決에 모든 努力을 기울여야 될 것이다. 美國에서는 CAFE(自動車會社別 燃費效率基準) 規制強化法案이 美國議會에 提出되어 있으며, 그 內容은 各 自動車會社의 1988年度의 燃費를 基準으로 하여 1995년까지는 20%, 2001년까지는 40%까지 燃費를 改善하는 것이다. 日本自動車會社에서는 「日本 自動車會社뿐만 아니라 美國 自動車會社에서도 達成할 수가 없는 內容으로」 보고 있다. 그러나 現在 世界的으로 環境問題가 크게 대두되고 있어 燃費規制가 強化될 것이 틀림없기 때문에 燃費節減과 關聯이 있는 部品の 輕量化가 急한 課題이다. 물론 타이어도 輕量化하여야 할 뿐만 아니라 耐久性(耐磨耗性, 耐屈曲性, 耐龜裂性 등)도 重要視하여야 한다. 이와 같은 점에서 高 trans 고무가 새로운 고무로서 注目을 받고 있으며 또한 省燃費 타이어用 고무 開發競爭도 일어나고 있다. 省燃費性 合成고무를 만들기 위해서는 5.15에서 說明한 바와 같이 분자設計技術을 使用할 수도 있다.

② HPT用(high performance tire)고무

앞으로의 타이어 技術開發 動向으로는 省燃費用 타이어 및 HPT(高性能) 타이어의 改善이다.

高性能 타이어는 스티어링(steering), 高速操縱性 등이 重要的 性能이다. 앞으로 1990年代의 타이어는 지금보다도 扁平比가 낮은 타이어가 될 것이다. 또한 트레드 디자인은 非對稱型과 方向性 디자인이 主가 될 것으로 보고 있다⁵¹⁾. 이와같은 타이어 고무를 만들기 위해서는 모노머의 最適比, 最適分布, 最適立體配置를 分子模型化와 有限要

素解析法을 利用하여 컴퓨터로 演算하고 設計하는 方法으로 하고 있다⁵⁴⁾. 우선 理想的인 高分子設計을 한 후 化學技術者가 이 高分子을 合成하기 위하여 排戰하는 것이다. 一般的으로는 새로운 高分子을 合成한 후 各種試驗을 하여 利用可能한 特殊한 性能을 갖고 있는지를 調査한 후 合成方法을 調整하여 用途에 잘 맞도록 하고 있는데, 잘 맞는 경우도 있지만 전혀 맞지 않는 경우도 있다. 最近에는 分子의 模型化, 有限要素解析法, 構造와 性能의 相關關係, 統計分析을 利用하기 때문에 새로운 高分子을 開發하는 데 時間이 短縮되었을 뿐 만 아니라 새로운 高分子을 設計하는 데이터도 얻을 수 있게 되었다.

③ 分子設計의 細密化

타이어用고무에 대한 여러가지 要求性能때문에 高分子의 分子設計技術이 發展하였으며 이 分子設計에는 컴퓨터를 使用하고 있다. 現在 이제까지의 모든 知識을 基本으로 하여 最適의 合成고무를 만들고 있다. 그러나 타이어用 合成고무에 대한 要求性能이 細分化되면 될수록 合成고무 種類가 많아지고 있어 오더메이드(order made) 및 딜러메이드(dealer made)도 增加하고 있다. 한편 고무工業, 특히 타이어工業은 現在 世界的으로 再編되고 있다. 따라서 合成고무 會社에 대하여 價格等 여러가지 要求를 계속하고 있다. 따라서 一般 汎用合成고무와 타이어用 合成고무, 즉 特殊한 高技術의 딜러메이드(dealer made)의 인 合成고무도 만들어야 될 것이다. 合成고무 會社에서는 여러種類的 合成고무를 만들 때 原價節減에 最大限 努力을 하여야 할 것이다. 타이어 會社들도 살아남기 위하여 피나는 努力을 하고 있기 때문에 合成고무 會社들도 같이 努力을 하여야 할 것이다. 合成고무 會社들이 살아남을 수 있는 길은 價格도 저렴하면서 性能이 좋은 合成고무를 開發하는 것이다. 앞에서 說明한 바와 같이(1.2) 汎用合成고무의 稼動率은 全世界的으로 約 70% 水準이며 合成고무 會社中에서는 몇개 會社가 문을 닫지 않을까도 생각된다.

④ 加工性

最近의 合成고무의 加工성이 클로즈업되고 있

다. 타이어가 輕量化, 高性能化됨에 따라 타이어의 均一性(uniformity)이 重要視되고 있다. 따라서 타이어 製造工程의 自動化에서는 合成고무의 加工성이 重要的 要素가 되고 있다. 또한 타이어 會社가 價格競爭에서 이기기 위해서는 生産性を 向上시켜야 되며 이때 加工성이 重要하게 된다. 앞에서 高性能 타이어 및 省燃費 타이어用 고무로서는 S-SBR을 많이 使用하게 될 것이라고 說明하였지만 一般的으로 S-SBR이 E-SBR과 比較하여 加工성이 좋지 않기 때문에 이 S-SBR의 加工성을 어떻게 向上시킬 것인가 하는 것이 앞으로의 重要的 開發課題가 될 것이다. 天然고무는 mooney 粘度差가 많고 異物도 混入되어 있어 品質面에서 合成고무와 比較하여 떨어진다. 타이어의 均一성에 맞는 天然고무를 만들기 위해서는 高品質의 天然고무를 開發하여야 될 것이며 또한 天然고무 生産國에서는 品質管理 水準도 向上시켜야 될 것이다.

⑤ 타이어會社와 合成고무會社와의 連帶關係의 必要性

CAFE에 對應할 수 있는 고무, HPT用 고무, 딜러메이드(dealer made)고무, 이 중에서 어떠한 고무라도 合成고무 會社가 一方的으로 開發하여 타이어會社에 提示할 수는 없다. 타이어會社에서는 타이어用 고무에 대한 要求性能을 正確하게 合成고무會社에 알려주는 것이 重要하다. 때문에 타이어會社와 合成고무會社와는 항상 情報를 交換하고 솔직한 對話를 하여야 할 것이다. 특히 加工성에 대해서는 外部에 公開되는 것을 싫어하기 때문에 어떤 것이 重要的 포인트가 된다는 것도 말하지 않는 경우가 많다. 특히 相互 意見 交換이 重要하며 누구든지간에 意見を 提示하여 連帶關係가 잘 이루어져야 한다. 타이어 技術이 成熟化됨에 따라 汎用고무의 技術도 成熟化되고 있다. 그러나 汎用고무라는 말도 이제까지 說明한 바와 같이 高度의 技術로서 一層 差別化가 進行되면서 成熟化水準이 向上되는 것은 時間問題가 아닐까 豫想된다.

参 考 文 献

1. 古川淳二監修：ゴム技術フォーラム編「轉換期の高分子」(1987)；延与弘次：豊田合成技報, **29**, 1, (1987)；藤森惇, 池上幹彦：合成ゴム(JSR刊), **90**, 1(1982)；上田明夫, 竹村泰彦：高分子, **38**, 492(1989)；古川淳二：合成ゴム(JSR刊) **96**, 1(1987)；古川淳二：日ゴム協誌, **59**, 433(1986)；等。
2. IISRP極東部會提供資料：ポリマーダイジェスト, **42**(4), 134(1990)。
3. 日本ゴム工業會：「ゴム工業の現況」, (1990)。
4. 延与弘次：豊田合成技報, **29**, 1(1987)
5. Bruce, F, Greek, *Chemical Engineering News*, **66**(12), 25(1988)。
6. Walker, J., Horne, S. E., : *Elastomerics*, sep, **22**, (1985)。
7. 范亞雷：日ゴム協誌, **62**, 221, (1989)。
8. 田中康之：ゴム技術フォーラム, タイヤワーキンググループ勉強會講演資料, 8月 22日 (1989)。
9. Greenspan, F. P. : in *Chemical reactions of polymers*, Ed. Fettes, E. M., Interscience, New York, (1964)。
10. Gelling, I. R. : *Rubber Chem. Technol.*, **58**, 86 (1985)。
11. *Chem. Week*, **140**(4), 30~31(1987)。
12. Baker, gelling *et al.* : *Rubber world*, **196**(5), 27(1987)。
13. 古川淳二：日ゴム協誌, **62**(4), 193(1989)。
14. Tanaka, Y., : *Prog. polymn. Sci.*, **14**, 339(1989)。
15. 田中康之：日ゴム協誌, **55**, 652(1982)。
16. Pummerer, R., Ebermayer, G., Gerlach, K., : *Chem, Ber.*, **64**, 804(1931)。
17. Jeffery, G. A., : *Trans, Faraday Soc.*, **38**, 384 (1942)。
18. Bunn, C. W., *Proc, Roy, Soc.*, **A180**, 40(1984)。
19. 田中博之：日化年令予稿集, 145(1988)。
20. 田中博之, 布垣一機：日ゴム協誌, **60**, 615 (1987)。
21. 藤卷達雄, 日ゴム協, 第2回アドバンストコース「高性能エラストマー及び高機能 エラストマーの現状と將來」講演資料, 1990年 1月。
22. Nordsiek, K. H. : *Kautschuk + Gummi, Kunststoffe*, **38**(3), 178(1985)。
23. Bond, R., Morton, G. F., : *Polymer*, **25**, 132 (1984)。
24. Brantly, H. L. Jr., Day, G. L., : *Kautschuk + Gummi, Kunststoffe*, **40**(2), 122(1987)。
25. 永田伸夫：日ゴム協誌, **62**, 630(1989)。
26. 吉岡明：高分子, **37**, 684(1988)。
27. Noguchi, K., Yoshioka, A., Komuro, K. : Presented at Meeting of Rubber division, A. C. S., New York, April (1986)。
28. Saito, Y. (Sumitomo Rubber) : *Kautschuk + Gummi, Kunststoffe*, **39**(1), 30(1986)；Nagata, N., Kobatake, T., Watanabe, H., et al, (Nippon Zeon) ; *Rubber Chemistry & Technology*, **60**, 837(1987)；Ueda, A., Watanabe, H., Akita, S., (Nippon Zeon) : IRC 85, Kyoto, 16A 09, 199(1985)；Fujimaki, T., Ogawa, M., Okuyama, M., : (Bridestone) : IRC 85, Kyoto, 16A 05, 184(1985)；奥山通夫：化学と工業, **39**, 601(1986)；大和博明：合成ゴム, No. 95, 16~21, (1987)；吉本敏雄：高分子, **35**, 1038 (1986)等。
29. Lauretti, E., Gargani, L., (Eni chem) : *Annu Meet Proc, IISRP*, **28**, 60(1987)。
30. 衣笠順, 前原信則, 荻原定秀(宇部興産)：日化協月報, **41**, 22(1988)。
31. Yamaguchi, K., Asano, y., Hayashi, J., : IRC 85, Kyoto, 16A 06, 193(1985)。
32. 糴谷信三：高分子, **36**, 204(1987)；Yoshioka, A., Komuro, K., Ueda, A., Watanabe, H., et al : *Pure & Appl, chem*, **58**, 1697(1986)；吉岡明：高分子, **37**(9), 684(1988)。
33. Bruzzzone, M., Mark, J. E., Eds. J. L., : *ACS Sym. Ser.*, **193**, 33(1982)。
34. Frank, W, Stuchal(Good year) : *Elastomenics*,

- Jannary, 13(1984).
35. 日ゴム協編, ゴム技術の基礎, p 74(1983).
 36. 藤三惇, 池上幹彦: 合成ゴム(JSR刊), **901**, (1982).
 37. 石川英男: プラスチッタス, **36**, 111(1985).
 38. Barager. H. J., (DuPont): *Rubber World*, **189** (6), 30(1984).
 39. Mckenzie, G, T., (Uniroyal chem.): Annu. Meet Proc, IISRP, 27, II-3, (1986).
 40. 中鋳精一: 日ゴム協誌, **58**(2), 65(1985).
 41. 木岡護, 柏典夫: 日ゴム協誌, **62**, 641(1989).
 42. 井上祥平: 日ゴム協誌, **62**, 623(1989).
 43. Otsu, T, *et al.*: *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **3**, 127(1982).
 44. Kennedy. J. P., *et al.*: *J. Macromol Sci. Chem.*, **A-18**, 1185(1982).
 45. Higashimura. *et al.*: *Macromolecule*, **17**, 265 (1984).
 46. Hirao. A., *et al.*: *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **3**, 59(1982).
 47. 土肥義治ら: 高分子學會講演要旨集, **33**(6), 1255(1984).
 48. Lock, G, A: Int. Sym. on Recent Advances in Polyolefins, Chicago, Sep. (1985).
 49. 井上祥平: 化學, **42**, 609(1987)
 50. Livigni. A., Aggarwal. S. L., *et al.*: *Rubber Chemistry and Technology*, **60**, 721(1987).
 51. 月刊タイヤ, 12月號, 28, (1989).
 52. Halasa. A. F., Chang. C. C., Hsu. W. L., Bill. Gross, (Good year): *Rubber & Plastic News*, May 28, (1990).
 53. Halasa. A. F., Chang. C. C., Hsu. W. L., Bill. Cross, (Goodyear): *European Rubber Journal*, **173**(6), 35(1990).
 54. Rollick. K. L., (Goodyear & Rubber Co): 化學ら工業, **43**(1), 48(1990).