

## 천연고무/부타디엔고무(NR/BR) 혼합고무와 황동피복코드의 접착성질

전경수<sup>†</sup> · 손봉영 · 정승원 · 조평래 · 조춘택 · 서 곤\*

금호타이어기술연구소

\*전남대학교 공업화학과

(1996년 3월 20일 접수, 1996년 9월 30일 채택)

## Adhesion between NR/BR Blended Rubber Compound and Brass-plated Steel Cord

Gyung Soo Jeon<sup>†</sup>, Bong Young Sohn, Seung Won Jeong, Pyung Lae Cho, Choon Tack Cho and Gon Seo\*

Kumho Tire Technical R&D Center, Kwangju 506-040, Korea

\*Department of Chemical Technology, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received 20 March 1996; accepted 30 September 1996)

### 요 약

천연고무(NR고무)와 부타디엔고무(BR고무)의 혼합고무에 대한 물성과 황동피복코드의 접착성질을 조사하였다. BR고무 혼합량이 많아지면 가황된 사슬의 끊어짐(reversion)이 억제되어 가교밀도가 커진다. 이에 따라 영률은 증가되나 파열점에서 측정되는 인장강도와 연신율은 파열에너지 저하로 낮아진다. 접착시험에서 높은 고무부착정도는 접착계면 강도가 고무층에 비해 상대적으로 크다는 것을 보여준다. BR고무가 증가함에 따라 뽑는 힘이 감소한다. 뽑는 힘과 혼합고무의 인장강도의 좋은 상관성은 뽑는 힘이 혼합고무의 파로성질에 주로 관련이 있음을 나타낸다. 황동피복코드와 접착에 대한 NR고무와 BR고무간 상호작용은 나타나지 않았다.

**Abstract**—Physical properties and adhesion characteristics of blended rubber compounds composed of natural rubber(NR) and butadiene rubber(BR) were investigated. With increasing BR content, crosslinking density was increased due to the inhibition of reversion. As a result, Young's modulus was increased, while tensile strength and elongation measured at break point was decreased due to the decrease of tear energy. High values of rubber coverage of these adhesion test samples showed that the strength of adhesion interface was relatively higher than that of rubber layer. Pullout forces decreased with increase in the BR content. A good relationship between pullout force and tensile strength of the blend is observed, indicating that pullout force is mainly dependent on the fatigue properties of the blend. Interaction between NR and BR in the blended rubber compounds for the adhesion with brass-plated steel cord was not observed.

**Key words:** Adhesion, Rubber Compounds, Steel Cord, NR/BR Blends, Tear Energy

### 1. 서 론

나이어의 구조보강재로 벨트나 카스(carcass)에 삽입되는 코드는 응력이 전달될 수 있도록 고무와 잘 접착되어 있어야 한다. 코드 표면에 피복된 황동의 구리와 고무의 학이 반응하여 형성되는 구리 황화물층과 가황된 고무사이에서 접착이 이루어지므로, 접착층과 고무층의 구조와 물성은 접착성질을 결정하는 중요한 요소가 된다 [1-3]. 접착층이 상대적으로 안정하여 고무층에서 파열이 진행되는 경우, 접착성질은 고무의 파괴특성과 상관성이 높다.

고무의 물성은 고무의 종류, 첨가제의 종류와 함량, 가황조건 등 여러 인자에 의해 결정되며, 열이나 수분, 응력 등에 의한 열화이력에 따라서도 달라진다. 코드와 안정한 접착층을 이루면서도 인장강도와 연신율 등 파괴특성이 우수할수록 접착성질이 좋아진다. 이와 함께 열이나 산소, 수분 등 열화처리에 안정하고 균열 성장에 대한

저항이 커야 내구력이 높다.

천연고무(NR고무)는 많이 연신된 상태에서 인장에 의해 야기되는 결정화가 일어나 인장강도 등 파괴특성이 우수하나, 열에 의한 가황된 사슬의 끊어짐(reversion)이 심하여 열적 안정성이 나쁘다[4]. 부타디엔고무(BR고무)는 내열성이 우수하여 가황된 사슬이 끊어지지 않고, 카본블랙과의 친화력이 커서[5,6] 카본블랙의 보강효과가 NR고무에 비해 크게 얻어진다. 반면 BR고무는 인장강도나 균열 성장에 대한 저항이 낮아[7] 파괴특성이 나쁘다고 알려져 있다.

최근 천연고무의 수요 증대에 따른 가격급등을 대처하고, 다른 고무의 혼합으로 상호 보완적인 물성향상을 기하기 위해 혼합고무의 물성 연구에 관심이 높아지고 있다. 파괴특성이 우수한 NR고무에 열적 안정성이 우수한 BR고무를 혼합하여, 두 고무의 상호작용으로 NR고무의 열적 안정성 증대를 기대하기도 한다.

이 연구는 NR고무에 여러 비율로 BR고무를 혼합한 고무의 벨트

나 카카스 고무로서 적용가능성을 검토하기 위해, 고무 물성과 접착성질을 조사한 것이다. 두 고무간 상호작용과 물성이나 접착성질의 개선 여부를 조사하고, NR/BR 고무에서 접착성질을 결정하는 주요 인자를 파악하고자 한다.

## 2. 실험

### 2-1. 배합고무의 제조

천연고무(Lee Rubber Co., SMR-CV60)와 부타디엔 고무(금호석유화학, BR-01)를 무게비로 100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80 및 0/100의 비율로 혼합한 배합고무(이하 NR/BR로 표시)를 제조하였다. 이 고무에 카본블랙(럭키소재, N330) 59 phr, 방향족 공정유(천미광유) 8 phr, 산화아연(고려아연, 특급) 10 phr, 산화방지제(Monsanto Co., 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinone) 4 phr, 그리고 코발트 염(Rhone Poulenc Co., Manobond 680C) 0.7 phr 등을 첨가하여 Banbury mixer(Farrel Co. model 82BR)로 160 °C에서 5분간 1차 배합을 하였다. 실온으로 충분히 냉각시킨 후 스테아린산(천광유지) 4 phr, 활(Stauffer Co., 80% oil-treated insoluble sulfur) 8 phr, 가황촉진제(Monsanto Co., N-oxydiethylene-2-benzothiazole sulfenamide) 0.8 phr 등을 넣어 open mill(Farrel Co. model MKIII)에서 90 °C에서 5분간 최종 배합하였다.

### 2-2. 가황시간 및 점도 측정

배합고무의 가황성질은 ASTM D2084에 따라 160 °C에서 1° arc와 1.66 Hz 조건하에서 oscillating disc rheometer(Monsanto Co. model 100)를 사용하여 조사하였다. 또한 NR/BR 혼합고무의 가황된 사슬의 끊어짐을 조사하기 위하여 180 °C에서도 rheocurve를 그렸다. Mooney 점도와 scorch 시간은 125 °C에서 Mooney viscometer(Monsanto Co., model M-1500)를 이용하여 ASTM D1646 방법으로 측정하였다.

### 2-3. 배합고무의 물성 측정

160 °C에서 T<sub>90</sub> 시간의 1.11배 시간 동안 가황시킨 2 mm 두께의 dumbbell형 시료로 제조하여 배합고무의 물성을 조사하였다. ASTM D412방법에 따라 인장시험기(Instron model 6021)를 사용하여 crosshead speed가 500 mm/min인 조건에서 측정하였다.

### 2-4. 배합고무의 trouser tear 시편의 제조 및 측정

폭이 25 mm, 길이가 75 mm, 두께가 0.38 mm인 trouser tear 시편을 160 °C에서 T<sub>90</sub> 시간 동안 가황시켜 NR/BR의 혼합비율에 따른 배합고무의 파열에너지지를 측정하였다[8]. 클립부분에서 시료가 늘어나 파열에너지가 크게 측정되지 않도록, 시편 양쪽에 0.05 mm 두께의 활동판(Ohio Gasket & Shim Co., 구리함량 70%)을 폭이 5 mm이고, 길이가 75 mm가 되도록 잘라서 시편의 양쪽에 넣었다. 파열에너지는 실온에서 인장시험기로 crosshead speed를 20 mm/min인 조건에서 측정하였다.

### 2-5. 배합고무의 균열 성장속도 측정

NR/BR 혼합 배합고무의 균열 성장속도를 Demattia flex cracking 시험기(Getty Co.)를 이용하여 ASTM D813 방법으로 측정하였다. 챔버의 온도가 50 °C, 굴곡속도는 300 cycle/min인 조건에서 21,000 cycle 후 찢어진 부분의 길이를 측정하였다.

### 2-6. 접착시편의 제조 및 평가

접착성질은 ASTM D2229에 따라 기술된 T-test 방법으로 조사하였다. 동양나이론에서 제조한 4×0.28 구조의 강선코드(황동피복량

4.1 g/kg, 구리함량 63.7 wt%)를 배합고무에 삽입하여, 고무두께에 따른 열전달 지연이 보상되도록 T<sub>90</sub> 시간에 5분을 더해준 시간만큼 가황시켰다. 가황된 고무 물성 시편과 접착시편을 흥온항습기(Weiss Technik., model 305SB)에 넣어 85 °C와 85%의 상대습도 조건에서 5, 10, 그리고 15일 숨윤열화시켰다. 또한 90 °C 건조기에 넣어 5, 10, 그리고 15일 공기 분위기에서 물성시편과 접착시편을 열화시켰다. 가황직후와 열화처리 후 인장시험기를 사용하여 crosshead speed가 100 mm/min인 조건에서 코드를 뽑아 뽑는 힘을 측정하고, 뽑아낸 코드의 표면을 육안으로 평가하여 고무의 부착정도를 결정하였다. 뽑아낸 코드의 접착 파열면을 SEM(JEOL Co., model 840A)으로 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 가황성질

Table 1에는 160 °C에서 가황곡선에서 결정한 가황성질을 정리하였다. T<sub>2</sub>나 T<sub>90</sub> 시간은 BR고무 혼합량이 많아질수록 길어진다. 이 시간들은 최대 토크를 보이는 가황시간을 기준으로. 결정되며 때문에 BR고무 혼합량이 많아질수록 가황된 사슬이 끊어지지 않아 최대 토크가 늦게 나타나므로 길게 얻어진다. 따라서 T<sub>2</sub>와 T<sub>90</sub> 시간으로부터 계산되는 가황속도지수(Cure Rate Index; CRI)가 BR고무 혼합량이 많아지면 크게 줄어들어 가황속도가 크게 느려지는 것으로 나타난다. BR고무의 혼합량이 많아질수록 가황속도가 느린 것은 알릴기에서의 α 위치의 수소의 갯수가 4:7로 적어서 가황반응의 활성화가 느리기 때문으로 여겨진다[9]. 그러나 Fig. 1에서 보면 BR고무가 100%인 배합고무를 제외하면, 초기기울기가 비슷하다는 점에서 BR고무의 혼합으로 가황된 사슬이 끊어지는 현상이 줄어들어 최대 토크에 도달하는 시간이 길어지는 효과는 CRI에 반영된 것으로 보여진다. BR고무의 혼합량이 많아질수록 최대 토크가 커진다. BR고무에서는 가교된 고무분자의 사슬이 끊어지지 않기 때문에, 가황시간이 길어져도 가교밀도가 높아져서 최대 토크가 커진다.

180 °C에서 측정한 NR/BR 혼합비가 다른 배합고무의 가황곡선을 Fig. 1에 보았다. NR고무에서는 가황이 진행됨에 따라 토크의 최대 점이 나타난 후 저하되는 가황된 사슬이 끊어지는 현상이 관찰된다. 이에 대해 BR고무의 혼합량이 많아지면 사슬이 끊어지는 현상이 점차 줄어들며, BR고무 혼합량이 60% 이상이면 이 현상이 관찰되지 않았다. BR고무에서는 사슬이 끊어지지 않기 때문에 NR고무에 비해 최대토크는 BR고무 혼합량이 많은 고무에서 가황시간이 길어지며 토크가 높게 얻어진다.

125 °C에서 Mooney 접도계를 이용하여 측정한 scorch 시간을 Fig. 2에 보았다. BR고무 혼합량이 많아질수록 scorch 시간과 점도가 모두 증가한다. 초기 가황정도를 반영하는 scorch 시간이 BR고무의 혼합량이 많아질수록 길어지는 것은 BR고무가 NR고무에 비해 가황반

Table 1. Cure characteristics of NR/BR compounds determined from rheocurves recorded at 160 °C

NR/BR blend (phr/phr)	Time(min)		CRI (min <sup>-1</sup> )	Torque(J)	
	T <sub>2</sub>	T <sub>90</sub>		min	max
100/0	2.5	9.2	14.9	1.59	5.75
80/20	2.5	10.5	12.5	1.58	5.87
60/40	2.7	12.8	9.9	1.63	6.00
50/50	2.8	15.3	8.0	1.74	6.20
40/60	2.7	16.1	7.5	1.77	6.34
20/80	2.9	25.8	4.4	1.91	6.48
0/100	3.1	32.8	3.4	2.12	6.67

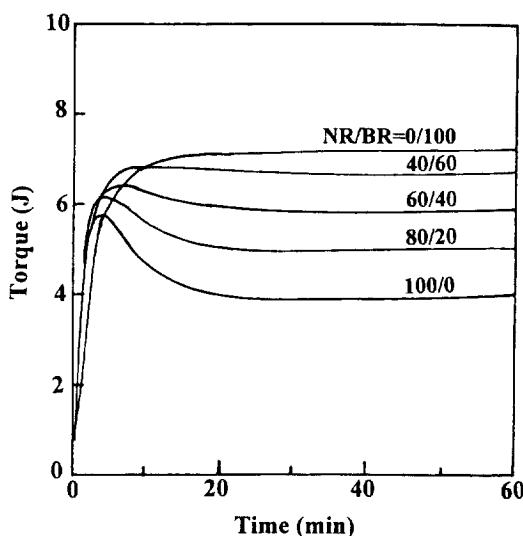


Fig. 1. Rheocurves of NR/BR compounds at 180 °C.

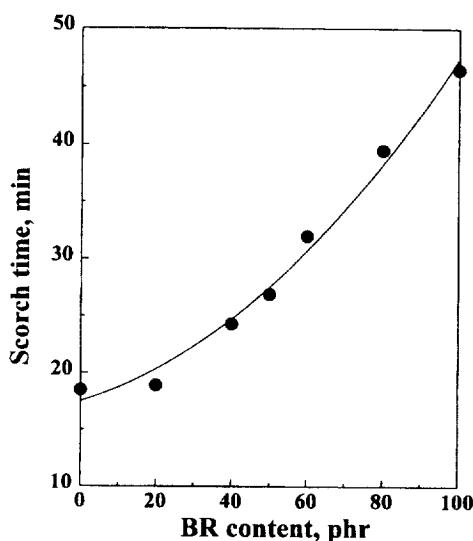


Fig. 2. Scorch time of NR/BR compound at 125 °C.

응속도가 느린데 기인한다. Fig. 1의 가황곡선에서 기울기 차이는 매우 적었는데 비해 scorch 시간에 차이가 큰 것은, Mooney 점도계 조작 온도가 125 °C로 낮아서, 가황반응의 속도 차이가 크게 나타났다고 생각된다. 100 °C에서 NR고무의 Mooney 점도는 68-75(Mooney unit)이고, BR고무의 점도는 43(Mooney unit)으로 훨씬 작다[10]. 그러나 BR고무 혼합량이 많아질수록 Mooney 점도가 커지는 현상은 카본블랙과 BR고무의 친화력이 커서 BR고무에 카본블랙이 훨씬 잘 분산되므로[5, 6, 11, 12], 카본블랙에 의한 보강효과가 크게 나타나기 때문에 볼 수 있다. NR고무에 비해 BR고무에 카본블랙이 많이 존재한다는 보고[13, 14]도 이러한 설명을 뒷받침한다.

NR/BR 혼합고무에서 BR고무의 혼합량이 많아질수록 최대 토크가 커지나 가황속도지수는 현저히 작아지고 scorch 시간은 길어진다. 그러나 NR/BR고무를 160 °C로 높은 온도에서 가황시키면 BR고무에서도 가황반응이 충분히 빨리 진행되어 가황속도의 차이는 적어진다. 반면 가황된 사슬의 끊어짐이 억제되고 카본블랙에 의한 보강효과가 커져서 최대 토크가 커진다. 따라서 BR고무 혼합량이 많아질수록 NR고무의 파괴에 따른 가교밀도 손실은 줄어들고 토크가 커질 뿐 아니라 고무물성에 대한 가황시간의 예민성도 상대적

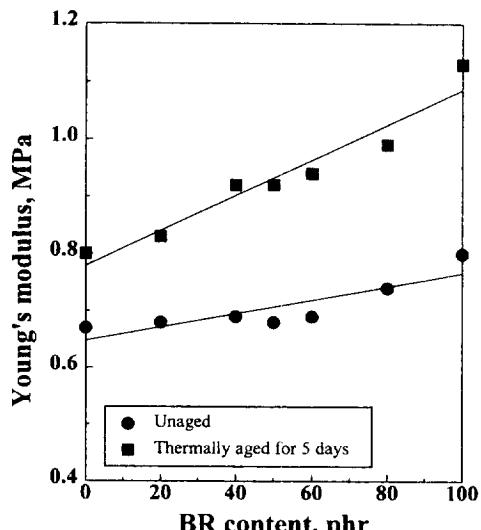


Fig. 3. 100 % and 200 % modulus of NR/BR compound.

으로 크게 줄어든다.

### 3-2. 고무물성

160 °C에서  $T_{90}$ 시간의 1.11배 동안 가황시킨 NR/BR 혼합고무의 영률을 Fig. 3에 보였다. 경도는 BR고무 혼합량이 많아질수록 커진다. 90 °C에서 5일간 열 열화시키면 경도는 10% 정도 커지나 BR고무 혼합량이 많아질수록 커지는 경향은 열화전이나 같다. 영률도 경도와 같이 열 열화후 커지는 경향이나, BR고무의 혼합량이 많아질수록 커지는 경향이 비슷하다. 경도나 영률 모두 배합고무의 가교밀도에 관련이 큰 성질이어서 가황된 사슬이 끊어지지 않는 BR고무의 혼합량이 많아질수록 커진다. BR고무의 혼합에 따른 영률의 증가는 가황도중 NR고무에서 BR고무로 유황과 가황촉진제가 일부 이동되어 가교밀도가 증가하기 때문[15]으로 설명할 수 있다. NR/BR 혼합고무에서 BR고무상의 가교밀도가 더 크다는 점[16]도 이러한 설명을 뒷받침한다.

연신율이 커져 가교밀도뿐 아니라 파괴특성도 반영하는 100%와 200% 모듈러스는 BR고무 혼합량에 따른 변화경향이 영률과는 다르다. Fig. 4에 보듯이 100% 모듈러스는 BR고무 혼합량에 따라 감소율이 적으나, 200% 모듈러스는 BR고무 혼합량에 따라 상대적으로 크게 저하된다. 이러한 경향은 파열과정에서 측정한 인장강도에서도 뚜렷하다(Fig. 5). 인장강도는 BR고무 혼합량이 많아지면 크게 감소된다. 90 °C에서 5일간 열 열화 후 인장강도도 BR고무 혼합량이 많아지면 줄어드나, 그 차이는 적다. BR고무의 혼합으로 인한 파괴특성의 저하는 Fig. 6에 보인 연신율에서도 관찰된다. BR고무 혼합으로 인장강도나 연신율 등 파괴특성은 거의 선형적으로 저하된다.

NR고무는 많이 연신된 상태, 즉 파열점 근처에서는 인장에 의해 야기되는 결정화가 진행되어 파괴에 대한 저항이 증가되어 파괴특성이 우수하다[4]. 반면 BR고무에서는 이러한 현상이 나타나지 않기 때문에 파괴특성이 NR에 비해 나쁘다. NR/BR 혼합고무에서 BR고무의 혼합량이 많아지면 파괴특성이 낮은 BR고무 물성이 그대로 반영되어 인장강도와 연신율이 저하된다. 이들의 감소 정도가 거의 선형적이어서 NR과 BR고무 사이에 상호작용이 거의 없음을 보여준다. 혼합에 의한 파괴특성의 상호 보완적 상승효과는 나타나지 않았다.

BR고무의 혼합으로 파괴특성이 저하되는 현상은 Fig. 7에 보인 파열에너지 결과에서도 볼 수 있다. BR고무에서 파열에 대한 저항이

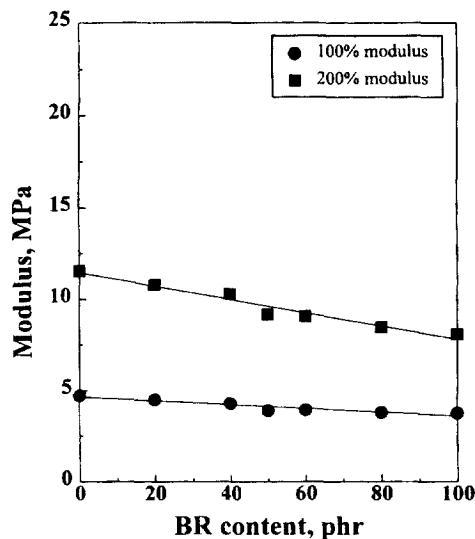


Fig. 4. 100% and 200% modulus of NR/BR compound.

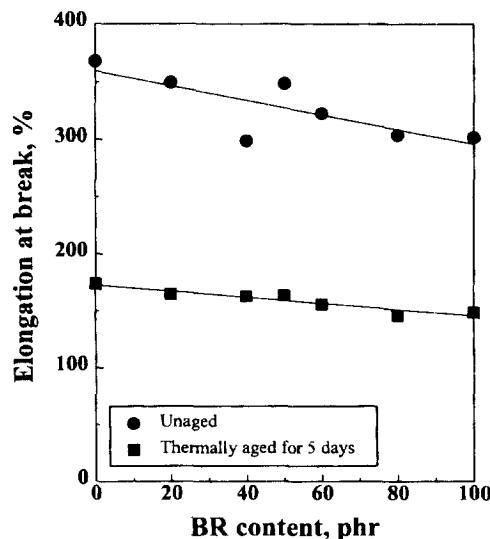


Fig. 6. Elongation at break of NR/BR compound.

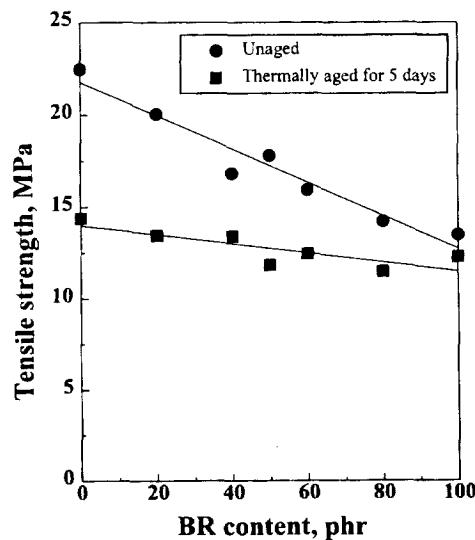


Fig. 5. Tensile strengths of NR/BR compound.

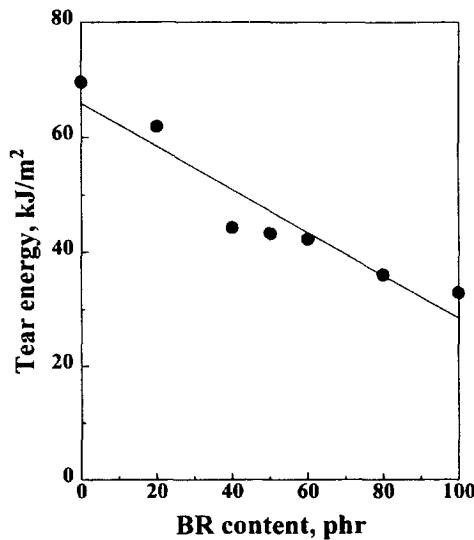


Fig. 7. Tear energy of NR/BR compound.

Table 2. Crack growth of NR/BR compounds

NR/BR blend (phr/phr)	Crack length(mm)	
	Latitudinal	Longitudinal
100/0	2.1	4.4
80/20	3.6	5.1
60/40	5.7	5.6
50/50	9.7	6.8
40/60	17.4	7.5
20/80	6.4	6.4
0/100	20.6	8.3

Table 3에는 열 열화와 습윤열화 후 조사한 코드의 뽑는 힘과 표면의 고무부착정도를 정리하였다. 어느 시편에서나 고무부착정도는 95-100%로 매우 높아서, 접착파열은 주로 고무층에서 진행된 것으로 판단된다. 접착층이 고무층에 비해 상대적으로 안정하므로, BR 고무의 혼합으로 인한 접착성질의 차이는 고무 물성의 변화에 기인 한다. Fig. 8에 보인 접착파열면은 BR 고무 혼합량에 따라 파열면과 달라졌다. NR 고무가 많고 BR 고무가 적게 혼합된 고무의 파열면

### 3-3. 접착성질

에서는(A와 B) knotty와 slip-stick 모양[17]이 나타난다. 반면 BR고무가 많이 혼합된 고무에서는(C와 D) 파열무늬가 없이 그대로 뜯어졌다. 이 결과는 BR고무는 균열 성장에 대한 저항이 적어 고무층이 쉽게 파열된다는 Table 2에 보인 균열 성장 결과와 잘 일치된다. 파

괴특성이 나쁜 BR고무가 혼합되면 접착계면의 고무층이 쉽게 파열되므로, 접착성질이 나빠지는 것이다.

NR/BR 혼합고무의 인장강도와 열 열화 후 뽑는 힘의 상관관계를 Fig. 9에 보였다. 접착 초기와 90°C에서 5일간 열 열화 후 고무와 접착시편에서 측정된 인장강도와 뽑는 힘간의 상관관계를 보인 것으로 정의 상관성이 높았으며, 상관계수가 0.94이었다. 인장강도와 뽑는 힘간의 높은 상관성은 고무의 파열특성이 뽑는 힘 결정의 주인자임을 보여준다. BR고무의 혼합으로 뽑는 힘이 작아진 것은 BR고무

**Table 3. Adhesion properties of NR/BR compounds**

(a) Thermal aging

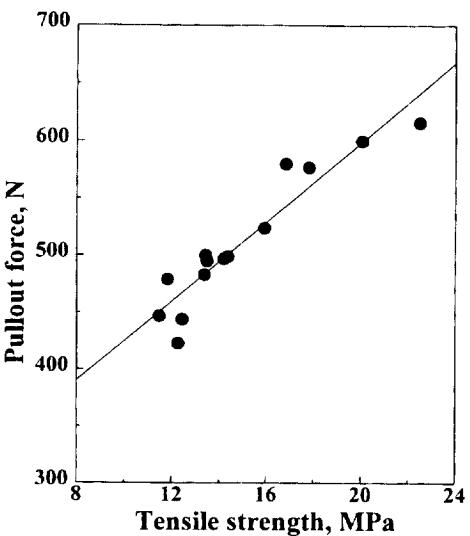
NR/BR blend (phr/phr)	Pullout force(N)				Rubber coverage(%)			
	0 <sup>o</sup>	5	10	15	0	5	10	15
100/0	616	499	437	389	100	100	100	100
80/20	600	500	440	395	100	100	100	100
60/40	580	483	411	398	95	100	100	100
50/50	577	479	393	332	100	100	100	100
40/60	524	444	399	370	100	100	100	100
20/80	497	447	368	356	100	100	100	95
0/100	495	423	310	254	100	100	100	100

<sup>a</sup>Aging time(days)

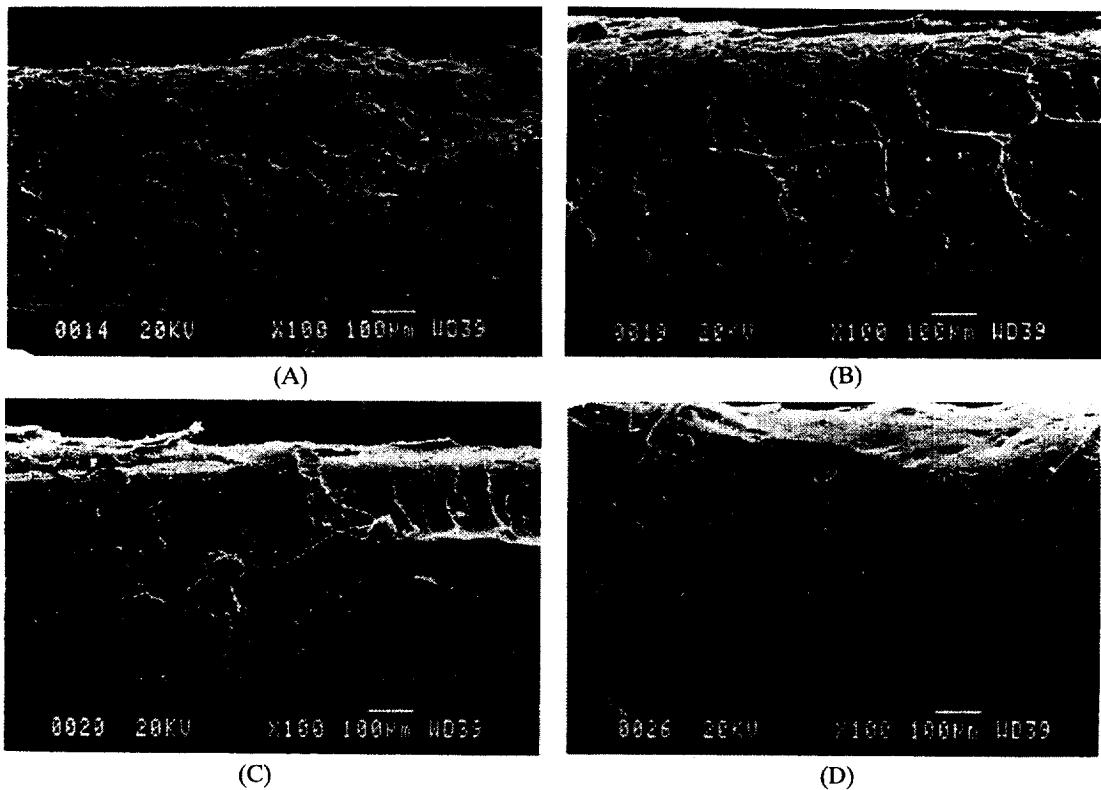
(b) Humid aging

NR/BR blend (phr/phr)	Pullout force(N)				Rubber coverage(%)			
	0 <sup>o</sup>	5	10	15	0	5	10	15
100/0	616	500	502	456	100	100	100	100
80/20	600	545	500	480	100	100	100	100
60/40	580	542	492	444	95	100	100	100
50/50	577	531	463	429	100	100	100	100
40/60	524	502	467	416	100	100	100	100
20/80	497	480	420	397	100	100	100	100
0/100	495	470	407	357	100	100	100	100

<sup>a</sup>Aging time(days)



**Fig. 9. Relationship between tensile strength and pullout force of NR/BR compounds.**



**Fig. 8. SEM photos of pullout steel cords for adhesion samples varied with NR/BR content.**

(a) 100/0 phr, (b) 60/40 phr, (c) 20/80 phr, and (d) 0/100 phr.

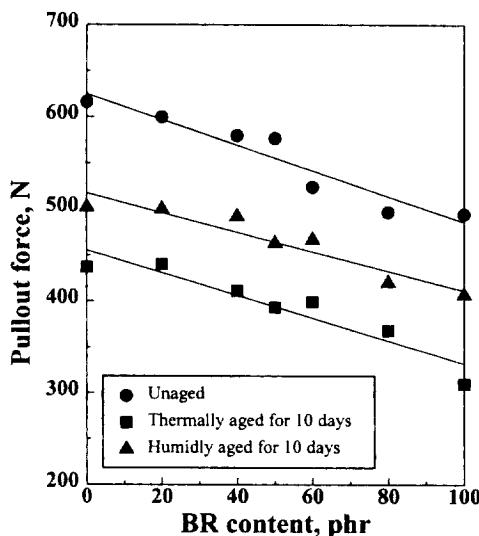


Fig. 10. Pullout force of NR/BR compounds after thermal and humid agings.

의 낮은 파열특성이 뽑는 힘에 그대로 반영되었기 때문이다. BR고무에서는 가황된 사슬이 끊어지지 않기 때문에 열적 안정성이 NR고무에 비해 높다. 따라서 BR고무의 혼합으로 열적 안정성이 커지면, 접착성질의 열 열화 정도가 나아질 수도 있다. 고무부착정도는 모든 코드에서 100% 근처로 높기 때문에, 접착층의 변형이나 손상에서 보다 고무 물성 개선에서 열 열화 안정성을 찾을 수 있기 때문이다. Fig. 10에 BR고무 혼합량에 따른 90°C에서 10일간 열 및 85°C, 85% 상대습도에서 습윤열화 후 뽑는 힘을 BR고무 혼합량에 대해 나타내었다. 열화방법에 관계없이 뽑는 힘이 BR고무 혼합량에 따라 감소되는 경향은 같으나, 열 열화시킨 시편의 뽑는 힘이 더 낮다. 열 열화 온도가 높고 습윤열화는 접착계면 변형에 영향이 크므로, BR고무 혼합으로 인한 뽑는 힘은 주로 고무의 파괴특성의 저하에 의한 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

NR/BR 혼합고무의 고무 물성과 접착성질은 혼합비에 따라 거의 선형적으로 변화되었다. 열적 안정성이 우수하여 가황된 사슬의 끊어짐이 진행되지 않는 BR고무 혼합량이 많아질수록 경도나 영률은

증가되었으나, BR고무에서는 인장에 의해 야기되는 결정화가 일어나지 않기 때문에 파괴특성인 인장강도나 연신율은 감소되었다. 이 실험조건에서는 고무부착정도가 높아 접착층이 상대적으로 안정하여 고무층에서 접착이 파열되기 때문에, 파괴특성이 낮은 BR고무 혼합량에 따라 뽑는 힘이 선형적으로 감소되었다. NR고무에 BR고무를 혼합하여도 고무물성이나 접착성질 측면에서 상호작용이 없어 접착성질에 대한 상승효과는 나타나지 않았다.

#### 참고문헌

- Haemer, G. and Mollet, J.: *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 371(1978).
- van Ooij, W. J.: *Rubber Chem. Technol.*, **52**, 605(1979).
- Ishikawa, Y.: *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 855(1984).
- Mark, J. E., Erman, B. and Eirich, F. R.: "Science and Technology of Rubber", Academic Press, San Diego(1994).
- Callan, J. E., Hess, W. M. and Scott, C. E.: *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 814(1971).
- Hess, W. M. and Chirico, V. E.: *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 301(1977).
- Yoon, K. Y., Sohn, B. Y., Kang, S. I., Kim, J. B., Kim, J. M. and Park, C. Y.: "Proceeding of Research Presentation in Spring Korea Polymer Society", Suwon, Korea 14-15, April, 103(1995).
- Stacer, R. G., von Meerwall, E. D. and Kelley, F. N.: *Rubber Chem. Technol.*, **58**, 913(1985).
- Chang, D. H., Oh, S. C., Kim, J. M. and Chough, S. H.: "Proceeding of Research Presentation in Spring Korea Polymer Society", Suwon, Korea 14-15, April, 134(1995).
- Babbit, R. O.: "The Vanderbilt Rubber Handbook", Vanderbilt Co.(1978).
- Walter, H. H. and Keyte, D.: *Rubber Chem. Technol.*, **38**, 62(1965).
- Lu, J.-G., Zhou, G.-Y. and Wu, X.-L.: Int. Rubber Conf. Kyoto, Japan, Oct. 15-18, 1985, paper no 18J20(1985).
- Shutilin, Y. F., Parinova, M. P. and Polner, N. N.: *Kauch. Rezina*, **3**, 34(1989).
- Sircar, A. K. and Lamond, T. G.: *Rubber Chem. Technol.*, **46**, 178(1973).
- Fujimoto, K. and Yoshimiya, N.: *Rubber Chem. Technol.*, **41**, 669(1968).
- Tinker, A. J.: *Rubber Chem. Technol.*, **68**, 461(1995).
- Glucklich, J. and Landel, R. F.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 121(1976).