

黃으로 架橋된 고무網狀構造의 特性

(I)

崔 在 煥*

I. 서 론

최근에 加黃 mechanism에 對한 化學的인 研究은^{1,2,3,4} 천연고무나 合成고무로 부터 보드나온 物理化學的인 特性을 얻기 위해서 行하는 어떠한 研究보다도 더욱 집중적으로 研究되고 있다.

이러한 研究의 目的은 加黃體의 物理的인 特性과 상이 가능한 化學的인 構造들과의 關係로부터 分子들의 實제적인 構造를 規明하고 加黃系의 變化에 따른 架橋構造를 合理的으로 이해 하는데 目的이 있다.

현재 架橋化學을 研究하는 주된 흐름은 고무 加黃體의 構造를 결정하는 것이며 고무 加黃體의 構造를 合理的으로 결정하기 위한 方法으로서 두가지 제한된 경우를 생각하여 細分化하였다.⁵⁾

먼저, 단지 黃만으로 架橋된 고무, 즉 加黃이 黃 또는 黃을 내어 놓을 수 있는 thiuram disulfide나 dithiobis-amine 같은 것에 依해서 架橋가 된 網狀構造의 경우와, 두번째는 toto 加黃體와 網狀構造를 比較하는 것이다. 그러나 고무 網狀構造의 物理化學的인 特性을 分析하는데 있어서 古典적인 方法으로는 이들의 特性을 완전히 分析할 수 없으며, 현재까지도 imaginative techniques에 依존하고 있는 實情이다. 그래서

본고는 고무의 網狀構造를 밝히기 위해 최근까지 進行된 여러가지의 試驗 및 研究를 檢討하여 가장 實질적인 方法 및 자료를 제공함으로써 고무 網狀構造를 研究하는 연구자와 현장에서 일하는 실무자에게 도움을 주는데 目的이 있다.

II. 網狀構造에 對한 解說

架橋된 고무의 網狀構造는 原理上 두가지로 뚜렷이 구별할 수가 있다.

첫째는 形態因子的 分子構造에는 關係가 없고 基本網狀構造의 量에 依存하는 微細한 미시물리적인 구조와, 두번째는 이러한 基本網狀構造를 形成하는 形態因子的 化學 조성인 分子構造로 나눈다.

예를 들어 說明한다면 分子構造를 큰 교각이라 하면 이 교각은 여러 조성체들의 各개의 特性으로 細分하여 表現할 수 있는 것과 같다. 즉 강철이나 나무, 콘크리트 같은 것이 교각의 構成成分이라 한다면 이들 각 성분들을 보다 자세히 그들의 물리化學적인 特性으로 세분하여 나타낼 수 있는 것과 같은 것이다.

(A) 微視物理的인 網狀構造

架橋가 되지 않은 고무는 쉽게 流動할 수가 있고 선형사슬분자들이 그들의 이웃에 있는 분

* (株)아신, 工學博士

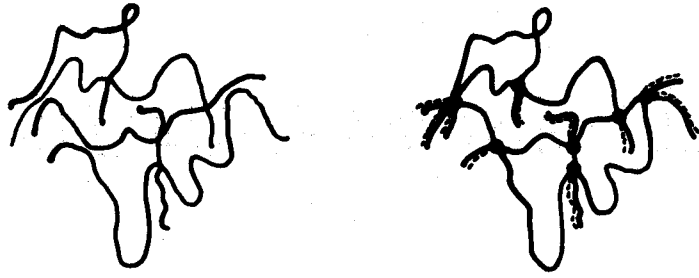


Fig. 1. Diagrammatic representation of raw rubber (1A on the left) and crosslinked rubber (1B).

子和 상호 내부반응을 하지 않는 物質로 存在한다. 이러한 배열의 特性은 流動特性이 매우 크기 때문에 긴 사슬분자는 空間內에서 무질서하게 꼬인 形態를 취한다(Fig 1A)

그러나 이러한 분자의 배열도 加黃이 된 후에는 網目鎖에 의해 격자와 같은 構造를 形成한다.(Fig 1B)

Fig 1B는 微視物理的(microphysical)인 形態를 망상사슬(高分子 segment의 두 끝점이 網目鎖에 의해 連結된 것, Fig 1B에서 ~~~로 나타내었다)과 말단사슬(高分子 segment의 한 끝만이 網目鎖에 의해 連結된 것으로 Fig 1B에서 ~~~로 나타내었다)로 표현한 것이다.

매우 큰 分子量을 가진 고무에서 形成된 網狀組織은 말단사슬을 無視할 수 있으며 또한 網目鎖의 관능기에 의해 지배되는 고무의 單位부피당 망상사슬의 數와 직접 연관이 있다.⁵⁾

만약 4개의 관능기를 가진 網目鎖가 4개의 망상사슬을 연결하였을 경우에서, 網狀組織은 網目鎖와 같은 數인 망목사슬 수의 두배이며, 관능기가 여섯개인 망목쇄(Fig 2B, 2C)의 경우에는 網目鎖 하나당 3개의 망상사슬이 存在한다.(관능기가 많은 網目鎖는 促進加黃을 하지 않는 黃架橋에 많이 나타난다)

이렇게 망상사슬의 濃도와 網目鎖濃도가 差異가 나타나는 理由는 관능기의 영향 때문이라는 것을 알 수가 있으며, 최근에는 분자구조의 배열을 연구한 結果로부터 분자構造가 꼬임으로서 形成된 entanglement에 의해 生成된 網目鎖도

이러한 差異를 발생하게 한다는 사실도 발표되었다.

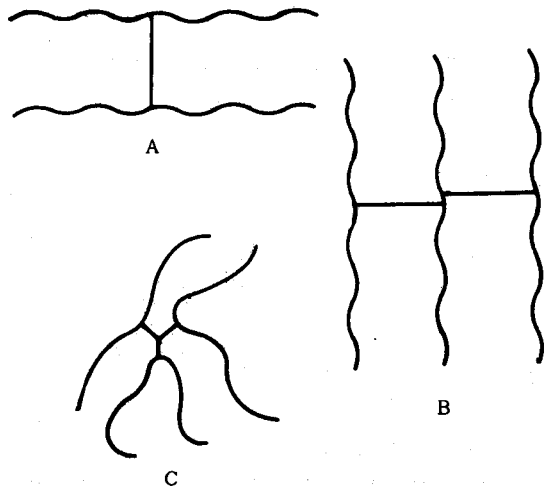


Fig. 2. Rubber crosslinks of different functionality: A has functionality four; B and C have functionality six.

Fig 3A와 같은 두개의 고리가 Fig 3B와 같이 網目鎖로 連結되면 새로운 彈性的 構造成分이 된다. 그리고 entanglement는 網目鎖의 관능기로부터 예측이 可能한 망목사슬의 濃도의 증가와 비례하여 많아진다. 그래서 고무網狀組織의 本質的인 微視物理的인 局面은 다음과 같은 細部項으로 즉,

(a) 網目鎖의 濃도

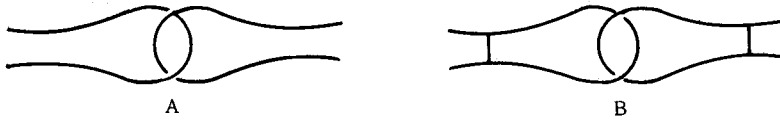


Fig. 3. A looped assembly in raw rubber (A) becomes an entanglement in crosslinked rubber (B).

- (b) 網目鎖의 管能基
- (c) 망목사슬의 濃度
- (d) entanglement의 濃度
- (e) 말단사슬의 濃度로서 서술할 수가 있다.

위에서 언급한 이러한 細部項目을 基準으로 하여 網目鎖의 空間的 배열과 망목사슬의 形態에 관한 細部考察이 進行 되어야 하며, 보다 精密하게는 空間內에서의 網目鎖의 分布가 均一하게 分布하는가와 하지 않는가도 比較되어야 한다. 그리고 이러한 問題와 관련하여 網狀사슬들의 크기의 分布를 어떻게 測定하여 比較하는가도 果題로 남는다. 그러나 現在 網狀構造의 微視物理的인 構造를 서술하려는 노력은 大部分 위에서 언급한 (c)項을 찾는 데에 제한되어 있으며 (d)를 찾는 方法도 어느 정도는 進척되고 있다.

(B) 分子의 網狀構造

網狀組織의 本質的인 微視物理的인 構成要素

는 網目鎖, 망상사슬, 말단사슬이다.⁶⁾ 말단사슬은 보통 망상사슬에 비해 사슬의 길이가 짧으나 化學的으로는 同一하게 構成되어 있다.

고무가 단지 網目鎖를 부여하는 架橋劑로만 加黃된 경우에 망상사슬과 말단사슬의 化學的인 조성은 원래의 고무와 동일하다. 그러나 원래의 고무가 서로 다른 monomer로 構成된 共重合體일 경우, 平均단량체의 정열이 규칙적이든 불규칙적이든 이들이 立体化學的으로 정열된 狀態를 說明하여야 한다.

黃을 使用하여 불포화된 고무를 加黃하면 網目鎖가 생성됨은 勿論이며 黃의 一部와 促進劑의 잔존물이 주사슬(망상사슬과 말단사슬)과도 反應하여 여러形態로 주사슬을 變形시킨다. 그래서 加黃된 고무의 構造的인 特性을 파악하기 위해서는 變形된 주사슬의 組性を 알아야 하고 이들 組性的 平均濃度(평균 망상사슬당 각 組性物의 數)를 나타내어야 하며, 可能하면 이

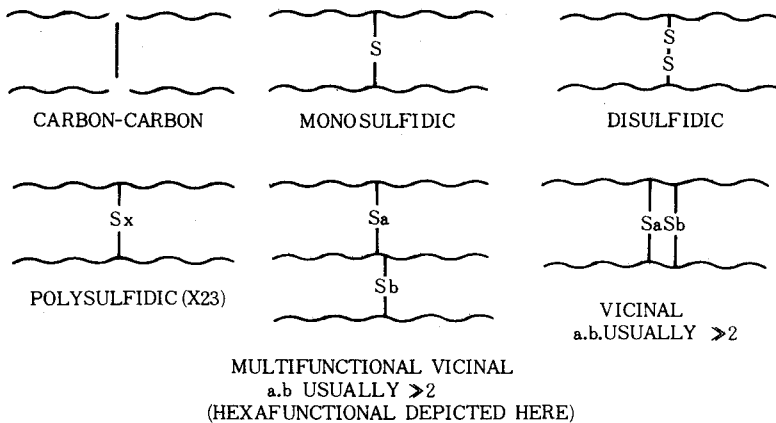


Fig. 4. Chemically different types of crosslink which can be present in sulfur-vulcanized rubber.

들이 사슬구조에 따라 어떻게 分布되었느냐도 서술 하여야 한다.

Polyisoprene이나 polybutadiene이 加黃되던 網狀사슬의 構造에 異性變化(isomeric change)가 일어나기도 하는데 cis와 trans-2-methyl-2-butenylene 또는 2-butenylene의 内部轉換과 二重結合의 위치변환이라고 알려졌다.

分子의 망상사슬과 말단사슬을 서술할 경우에는 망목쇄의 化學的이나 物理的인 安定성이 加黃체가 高温에서 使用될 때의 加黃체의 기능에 지대한 影響을 미치기 때문에 상세하게 網目鎖의 化學的인 構造를 결정하는 것이 必要하다.

“網目鎖”란 加黃체內에서 여러가지 化學構造의 形態를 포괄하여 나타내는 말이다. 그래서 정확하게 網目鎖의 構造를 표현하기 위해서는 網狀組織內에 存在하는 여러가지의 化學的인 網目鎖 뿐만 아니라 그들과 유사한 網目鎖形態까지도 정의할 必要가 있다.

Fig 4는 黃으로 加黃된 고무網狀組織에 存在하는 여러 종류의 網目鎖를 나타내었다.

고무사슬 중에서 olefin에 接點을 갖는 인접 망목쇄(vicinal crosslink)는 彈性에 有校한 網目鎖를 하나로 간주한다. 그리고 網目鎖의 形態를 細分化하여 構分하면 monosulfide, disulfide, polysulfide로서 構分할 수 있다.

III. 微視物理的인 網狀構造의 結定과정

(A) 망상사슬의 濃度와 網目鎖濃度

(a) Stress-strain 자료로 부터

최근에 報告된 고무상 彈性 理論은⁷⁻⁹⁾ 單位面 積當의 힘 F와 작은 伸率 λ에서 彈性網狀組織을 유지하는 데 必要되는 힘과 λ와의 關係를 다음과 같은 式으로 나타내었다.

$$F = f\mu kT(\lambda - \lambda^{-2}) = 2C_1(\lambda - \lambda^{-2}) \text{ dyne cm}^{-2} \quad (1)$$

여기서 μ는 절대온도 T에서 단위부피당 망상사슬의 수이며, K는 Boltzman 常數, f는 망상사슬의 形態에 關係된 因子이나 보통 1에 가까운 常數로 취급한다.^{10-13,20)} 그리고 C₁은 주어

진 溫度에서의 탄성상수이다.

式 (1)로부터 유도된 網狀사슬 濃度 μ는 무한히 긴 고무사슬로 부터 形成된 網狀組織은 말단사슬을 무시할 수 있기 때문에 관능기에 依存하는 網目鎖濃度에 직접 關係가 있다.

網目鎖의 管能基가 네개일 경우에서, C₁을 달리 표현하면 망상사슬의 濃度는 網目鎖濃度의 두배이므로 아래와 같은 式이 된다.

$$\begin{aligned} 2C_1 &= \rho RT \langle M \rangle_c^{-1} \\ \text{즉 } C_1 &= 1/2 \rho RT \langle M \rangle_c^{-1} \quad (a) \\ C_1 &= [X] RT \times 10^{-3} \quad (b) \end{aligned} \quad (2)$$

$$(R = kN, \rho < M \rangle_c^{-1} / N \equiv \nu)$$

여기서 ρ는 網狀組織의 단위부피당 質量이며 R은 1gram mole當의 氣體常數, <M>_c는 망상사슬의 수평균 分子量이며, N은 Avogadro數, [X]는 망상조직 1 liter에 들어 있는 網目鎖의 gram mole 이다.

完全한 網狀組織이라 가정하고, 통계적인 理論으로부터 유도된 (1)式과 (2)式은 equilibrium stress-strain data로부터 彈性에 影響을 미치는 化學的인 網目鎖濃度 [X]를 찾는데 使用되어진다. 그러나 실제에서는 이러한 간단한 式은 不完全한데, 그 이유로서 i) 실제의 網狀組織은 式(1)과 일치하는 stress-strain 거동을 나타내지 아니하며

- ii) 전위인자 f의 적절한 값도 불확실하고
- iii) 網目鎖의 管能基 때문에 2(a)가 2(b)로 전환되기가 어렵고
- iv) 말단사슬이 stress에 影響을 미치지 않는다는 허용도 없으며
- v) entanglement가 彈性효과를 부여하는 網狀사슬의 濃度에 기여한다는 것도 고려하지 않았기 때문이다.

순수한 網狀組織에서 stress-strain 거동은 어느정도의 strain에 도달할 때까지는 Mooney-Rivlin이 발표한 式과^{14,16)} 同一하게 거동한다.

$$F = 2(C_1 + C_2 \lambda^{-1})(\lambda - \lambda^{-2}) \quad (3)$$

그리고 λ⁻¹과 1/2F(λ - λ⁻²)의 함수 關係로부

터, λ 값이 그에 이르기까지 實驗하여 얻은 자료는 C_1 과 C_2 常數값을 도식적으로 얻는 方法을 제공한다.

천연고무 網狀組織의 경우에서는, 용매로 充分히 swelling을 시키고 난 후에 즉, (3)式의 C_2 項을 제거한 뒤의 stress-strain data에서 얻은 C_1 값은 (3)式에서 얻은 C_1 값과 매우 잘 일치한다는 것이 발표되었다.^{15,16,36)} 그리고 그 data는 網狀組織의 부피분율을 허용한 (1)式의 수정식과도 잘 일치하였다.¹⁶⁾

이러한 結果로 부터, 純網狀組織에 對한 stress-strain 거동을 Mooney-Rivlin이 사용한 해석방법을 통하여 얻은 C_1 값과 1式의 等位性으로부터 망상사슬의 濃度는 다음의 式으로 계산할 수 있다.

$$C_1 = (\nu kT / 2) (f = 1) \dots\dots\dots(4)$$

위에서 언급한 (ii)項에서 (v)項까지의 이의에 對한 重要性을 인식한 Mullins¹⁵⁾은 이를 평가분석하기 위하여 化學的인 網目鎖濃度 $[x]_{chem}$ 가 이미 알려진 천연고무 網狀組織으로부터 얻은 C_1 data를 정확히 分析하였다. 이러한 網狀組織은 初期分子重量 $\langle M \rangle_n$ 이 여러가지 種類로 構成된 高무를 Moore와 Watson¹⁷⁾이 t-butyl peroxide를 加交제로 사용하여서 準備한 것이다. 網目鎖濃度는 과산화물에 依해 分解되어서 生成된 生成物과 架橋反應을 해석하여 정확히 평가되었는데, 生成된 망목쇄는 탄소와 탄소간의 結合만으로 構成된 것이고 化學的으로는 정확히 4개의 管能基만을 가진 것으로 構成되어 있다.

일반적으로^{15,17)} 식(2)를 간단히 C_1 data에 적용하여 結定된 網目鎖濃度는 化學反應에 依해 生成된 網目鎖濃度 $[X]_{chem}$ 보다 상당히 높게 나타난다. 특히 이러한 현상은 網目鎖濃도가 낮을 경우에 뚜렷이 나타나는데 物理的으로 평가된 網目鎖濃度는 化學的으로 평가된 망목쇄농도보다 약 2배 정도로 높게 나타났다. (이러한 結果는 Lorenz와 Parks¹⁸⁾가 천연고무를 dicumyl peroxide로 加황시킨 結果와 같았다)

Mullins¹⁵⁾은 物理的인 方法으로 평가된 網目鎖濃度を 탄성상수 C_1 값에 말단사슬의 효과(iv)

와 entanglements의 효과(v)를 부가한 화학적으로 평가된 망목쇄농도의 함수로 보정하여 나타내는데 成功하였다. 그의 準실험식은 다음과 같다.

$$C_1 = [C\rho RT / 2 \langle M \rangle_{c,chem} + 0.78 \times 10^6] \times [1 - 2.3 (\langle M \rangle_{c,chem} / \langle M \rangle_n)] \text{ dyne / cm}^2 \dots\dots\dots(5)$$

여기서 $\langle M \rangle_{c,chem} (= 10^3 \rho / 2 [x]_{chem})$ 은 化學的으로 結合된 網目鎖들 사이의 망상사슬들의 平均분자중량수이며, 0.78×10^6 은 entanglement를 보정한 項이며 $\langle M \rangle_n$ 은 가황이 되기전의 고무의 수평균분자량이다.

그러나 (4)式은 가황중에 고무사슬의 切断이 일어날 경우에는 $\langle M \rangle_n$ 값이 감소하기 때문에 使用될 수가 없으나 sol-gel의 分析으로부터 천연고무가 加交중에 tertiary peroxide에 依해 사슬이 分解되는것은 無視할 수 있기 때문에^{19,20)} 加교가 되기전의 고무 혼합물에서 測定한 $\langle M \rangle_n$ 값²¹⁾을 Mullins의 式에 使用할 수가 있다.

(5)式의 가치는 고무사슬의 初期分子重量에 對한 자료와 C_1 값으로부터 化學反應에 依해 生成된 網目鎖濃度の 감소를 인정하고 있다. 그리고 (4)式의 形態로도 나타낼 수 있는데 entanglement의 기여를 $\langle M \rangle_{chem}$ 과 $\langle M \rangle_n$ 의 函數로서 표현한 것은 그 式을 만드는데 허용한 한계범위를 적용한 것 보다 더욱 確實한 結果를 부여한다.^{22,23)} 그리고 특히 이 式은 Moore와 Watson에 依해 제공된 과산화물로 加황된 가황체에서 物理的인 網目鎖와 化學的인 網目鎖사슬의 關係를 明確하게 서술한 것에도 장점이 있다.

윗 式은 천연고무 또는 합성고무인 cis-1,4-polyisoprene의 網狀組織이 관능기가 4개이고, 加교반응중에서는 사슬의 切断이 거의 일어나지 않으며, 初期의 고무사슬이 가지를 가지지 않는다는 조건이 부여된 경우에서 가황이 된다면 정확하게 맞을 것이라 확신한다. A. G. Thomas는 본래부터 가지를 가진 고무는 탄성에 영향을 미치는 網狀사슬의 數가 網目鎖의 觀능기로부터 추측할 수 있는 망상사슬의 數보다 큰 망상사슬의 數를 나타낸다고 지적하였다. 그

래서 가지를 가진 사슬들로 構成된 망상조직을 식(5)를 使用하여 직접 해석하면 化學反應에 依해 생성된 망목쇄농도는 높게 測定된다.

원리상, 網目鎖濃도를 結定하는데 使用되는 위의 方法은 cis-1,4-polyisoprene이 아닌 다른 고무에도 使用할 수 있지만 이때에는 고무사슬들 간의 反應이 중요하게 부각된다.²⁴⁻²⁹⁾

천연고무에 對해서 Mullins, Moore, Watson 이^{15,17,30)} 수행한 化學적인 망목쇄농도와 物理的인 網目鎖濃도를 實驗적으로 구분할 때에는 신중히 이들의 상관관계를 밝혀서 使用하여야 한다. 그리고 식(1)과 같이 통계적인 이론에 직접 근거를 둔 간단한 방정식의 사용은 망상조직의 特性을 研究하는데는 많이 使用하고 있지만 이 式으로부터 유도된 結果는 타당하지 않은 경우가 많다는데 주목하여야 한다.

充填劑로 補強된 系에 있어서 網狀사슬의 濃도와 網目鎖濃도를 決定하기 위한 stress-strain 자료의 사용은 充分한 stress-strain 거동 理論이 부족하기 때문에 아직 確立되지는 않았다. 비보강성 충전제를 부피 퍼센트로 5퍼센트까지 充填한 黃으로 加黃된 고무에 對해서 Guth, Gold, Einstein은 Mullins의 순고무 망상조직에 應用 하였다. 이들은 網狀組織의 彈性常數 C_1 을 C_1^* 과의 다음 식과 같은 관계로³⁾ 측정하였다.

$$C_1 = C_1^*(1 + 2.5C + 14.1C^2) \dots\dots\dots(6)$$

이 식에서 C는 加黃체에서의 充填劑입자의 부피분율이다.

(b) 평형팽윤 자료로부터

架橋된 網狀組織은 용매에 침지되었을 때 平衡에 이를 때까지 부풀어 오른다.^{31,32)}

網目鎖濃도 ($2\langle M \rangle_c^{-1}$, 여기서 $\langle M \rangle_c$ 는 망상사슬의 數平均分子量)와 팽윤된 gel에서 고무망상조직의 부피분율인 V_r 에 依해 정의되는 평형 팽윤도에 관한 基本式은 Flory와 Rehner가^{33,34)} (7) 式과 같이 정의한 다음, 후에 (8)식으로 수정³⁵⁾ 되었다.

$$-[\ln(1 - V_r) + V_r + \mu V_r^2] = \rho V_0 \langle M \rangle_c^{-1} V_r^{1/3}$$

$$\dots\dots\dots(7)$$

$$-[\ln(1 - V_r) + V_r + \mu V_r^2] = \rho V_0 \langle M \rangle_c^{-1} (V_r^{1/3} - V_r/2) \dots\dots\dots(8)$$

윗 式에서 V_0 는 팽윤매의 분자용이며, μ 는 고무와 용매간의 매개인자인 反應常數이다.

이러한 관계는 통계적인 이론과, 網狀사슬과 용매간의 熱力學的인 이론으로부터 추론된 것으로서 말단사슬이 없는 網狀組織에 對해서만 적용할 수가 있다.

Flory⁵⁾는 이를 보상하기 위해서 보정인자인 $(1 - 2\langle M \rangle_c / \langle M \rangle_n)$ 을 도입하여서 $\langle M \rangle_c$ 값과 유추된 $\langle X \rangle$ 값을 Mullins이 주장한 내용에 맞도록 다시 精密하게 設定하였다. 그러나 이 式을 使用하는 경우에는 까다로운 문제가 發生하는데 μ 가 stress-strain 實驗으로부터 얻어진 $\langle M \rangle_c$ 값에서 結定된다는 점이다. 그리고 tertiary peroxide와 같은 간단한 가교제에서는 넓은 범위의 $\langle M \rangle_c$ 값에도 一定한 μ 값이 얻어지는 반면,^{36,37)} 黃으로 加黃된 경우에는 망상사슬의 化學的인 조성이 加黃時間과 架橋劑에 따라 달라지기 때문에^{27,32a,38)} μ 값도 따라서 變化한다는 점이다. 예를 들면 천연고무 網狀組織의 경우에 μ 의 값은 (n-decane을 용매로 사용함) t-butyl peroxide를 架橋劑로 使用했을 때¹⁵⁾ 0.42이며, M BT와 黃을 使用 했을 때³⁹⁾ 0.46이고, 황 자체만을 使用했을 경우는³⁹⁾ 0.50이었다.

網狀構造를 決定 하는데 있어서, 정확하지 않은 方法으로 測定한 網目鎖濃도에 依해 網狀構造를 決定 하는 것은 오류를 범하기가 쉬운데, 이는 분자의 조성을 식별하기 위하여 使用한 化學약품에 따라 μ 의 變化정도가 크기 때문에 化學약품의 種類에 따라 각기 다른 보상을 하여주는 것이 必要하다.^{35,40,41)}

그래서 원래의 μ 값을 계산하여서 도입하였을 경우에는 정확하지 않은 잉여망목쇄농도 값이 얻어진다.

Porter⁴¹⁾는 여러가지 μ 값에 對해서, V_r (n-decane)에서 얻어진 자료로 계산한 $\langle M \rangle_c^{-1}$ 의 도표를 제작(Fig 5) 하였는데 이 자료는 μ 가 매

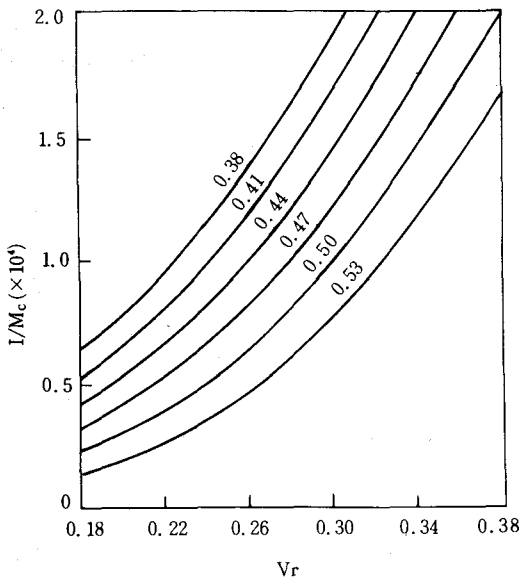


Fig. 5. Relation between M_c^{-1} and v_r (in n-decane) calculated for various values of the rubber and solvent interaction parameter. μ (μ values indicated on curves).

우 정밀하게 알려져 있지 않을 경우에 $\langle M \rangle_c$ 를 결정 하는데 범할 수 있는 실수를 再考하는 자료로써 사용된다. μ 값이 정확하게 알려졌다고 假定할 때 (7)式과 2a式에서 유도된 式(9)는 V_r 의 자료로부터 얻을 수 있는 값인 C_1 , 즉 Mullins^{15,36)}이 발표한 式(5)에 의해 $\langle M \rangle_{c,chem}$ 의 값으로 전환할 수 있다.

$$-\{\ln(1 - V_r) + V_r + \mu V_r^2\} = 2 C_1 V_0 V_r^3 / RT \dots\dots\dots (9)$$

그러나 이러한 단계를 고려하지 않은 論文들의 예가 있는데, 위에서 행한 과정을 축소한 方法이 Lorenz와 Parks¹⁸⁾에 의해 사용되었다.

그들은 實驗的으로 cumyl-peroxide로 加黃된 천연나무 網狀組織에서 化學的으로 결정된 網目鎖濃도가 Q^{-2} 에 비례한다는 사실을 추론하였는데 여기서 Q 는 網狀組織에 대한 벤젠의 重量 팽윤비이다. 物理的인 網目鎖와 化學的인 網目鎖 사이의 관계와, 實驗的으로 관찰한 物理的인 網目鎖와 Q^{-2} 사이의 관계로부터 다음의 간

단한 관계를 유추할 수 있다.

$$10^4 / 2 \langle M \rangle_{c,chem} = (10[X]_{chem} / \rho) = 0.475 \times 11.5 Q^{-2}$$

그러나 이식은 가교도가 낮은 가황계에는 積用할 수가 없으며, 황을 사용한 架橋系에서는 修正을 하여야만 使用할 수가 있다.

V_r 값을 빨리 결정하는 有用한 方法이 Coran⁴²⁾에 의해 최근에 제안되었다.

그가 채택한 方法은 0.2mm정도의 두께를 가진 사각형의 박편을 5분 동안 benzene에 침지시킨 후 projector의 영상을 통해 分析한 方法이다. (통상 두께가 2~3mm인 가황체가 평형팽윤에 도달하는 시간은 48hr임)

이 方法에 의해 얻어진 結果와 이미 化學的인 網目鎖濃도가 알려진 網狀組織(천연고무의 과산화물 架橋系)을 비교하면 $[X]_{chem}$ 은 $[(A_{eg}/A_0)^{3/2} - 1]^{-2}$ 에 비례한다는 結果를 얻을 수 있다. (Lorenz와 Parks)¹⁸⁾ 여기서 A_0 와 A_{eg} 는 팽윤전후의 영상면적이다. 그러나 이 式을 적용하는데는 A_0 가 망상조직의 부피와 sol과 잔여 망상조직의 성분비에 의존하기 때문에 加黃체의 sol분율과 비망상조직의 구성체에 대한 보상이 없다면 정확한 V_r 값을 얻을 수가 없다.

그리고 최근에 개발된 빠른 팽윤방법을 使用한 기술⁴³⁾로서는 dimension이 $20 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ 의 가황체를 -40°C 부근에서 박편 절단기를 使用하여 dimension이 $20 \times 2 \times 0.05 \text{ mm}^3$ 으로 잘라서 팽윤하는 方法도 있다.

(C) 充填劑로 補強된 網狀組織

充填劑로 補強된 網狀組織에서의 網狀사슬의 密度와 網目鎖濃도를 결정하는 데는 팽윤에 의한 方法이 stress-strain측정에 의한 方法보다 좋은 結果를 나타낸다.⁴⁴⁾

Kraus⁴⁵⁾는 平형팽윤된 充填된 網狀組織과 충전되지 않은 망상조직의 부피가 다음의 두 가지 극한 경우에 充填劑의 부피분율과 어떻게 연관을 갖는지를 數學的으로 보여주면서 충전된 망상조직에서의 팽윤현상을 이해하는데 지대하게 공헌하였다. 먼저 充填劑 粒子가 網狀組織에 結合되지 않은 경우와 두번째는 網狀組織이 充

填充劑粒子에 단단히 결속되어 constrain될 경우 인데, 첫번째의 경우에는,

$$V_{rg}/V_{rf} = (1 - \phi V_{rg}) / (1 - \phi) \dots\dots\dots(10)$$

이며 두번째 경우에는,

$$V_{rg}/V_{rf} = 1 \{3C'(1 - V_{rg}^{1/3}) + V_{rg} - 1\} \times (\phi / (1 - \phi)) \dots\dots\dots(11)$$

이다. 여기서 V_{rg} 는 팽윤된 순고무 網狀組織에서 고무의 부피분율이고, V_{rf} 는 충전된 망상조직에서 고무의 부피분율이며 ϕ 는 填充劑의 부피, C' 는 填充劑의 特性常數이다. (HAF 카이본 블랙일 경우 $C'=1.1701$ 임)

式(10)과 式(11)은 순고무의 망목쇄와 충전제가 부가된 고무가 충전제와 결속된 경우에서의 망목쇄의 팽윤특성을 나타내는 식이다.^{46,47)} 그리고 Kraus는 카이본 블랙과 같은 補強性 填充劑가 결속된 경우에 加黃體의 팽윤거동은 (11)식과 같기 때문에 V_{rf} 부터 V_{rg} 값을 추론하는 유용한 식임을 입증 하였다. 그리고 V_{rg} 값은 Flory-Rehner와 Mullins이 주장한 식(9)와 식(4)로부터 계산되어지는 적절한 μ 값에 의해 카이본 블랙이 충전된 계의 고무상에서의 化學的인 망목쇄농도로 전환되어질 수 있다.⁴⁸⁻⁵⁰⁾ 그러나 그 다음에 발표한 論文^{46,51)}에서는 (11)식이 일반적으로 다 맞는것이 아니라는 것을 지적했으며 충전된 가황체의 팽윤특성을 說明하기 위한 Kraus model의 유용성 까지도 의심을 하였다.

Lorenz와 Parks¹⁸⁾는 HAF를 填充하고 促進劑를 使用하여 加黃한 천연고무 加黃體에 처하여 벤젠에서의 팽윤비와 보강성 카이본 블랙의 부하량에 관련되는 다음의 式을 발표하였다.

$$Q_{black}/Q_{gum} = ae^{-z} + b \dots\dots\dots(12)$$

여기서 Q_{black} 은 충전제를 함유한 가황체의 팽윤도이고 Q_{gum} 은 순고무 가황체의 팽윤도이며, z 는 보강성 카이본 블랙의 부하량이고 a 와 b 은 충전제의 特性에 依存하는 常數이다.

(12)식과 (11)식이 차이가 있다는 것은 나타났지만⁵¹⁾ 카이본 블랙이 填充된 網狀組織의 고무상 팽윤(특히 충전제가 결합되지 않은 경우)으로부

터 계산된 망목쇄농도 ($[X]_{phys}$ 또는 $[X]_{chem}$)는 단지 충전제 부하량에 따른 常數인자와 순고무 망상조직의 망목쇄농도와 연관이 있고, 이러한 효과는 가교효율을 증가시킨것 보다는 고무와 충전제의 상호작용으로 形成된 網目鎖數의 증가에 依해 망상조직이 속박되었기 때문이라고 결론지었다. 그러나 Lorenz와 Parks의 論文에서는 填充劑는 가교제에 의해 生成된 網目鎖의 수율에 영향을 미치지 않는다는 가정을 하였으나 NAPRA 研究所의 M.Porter는 대표적인 黃架橋系에서 HAF 카이본 블랙은 架橋된 s-sulfides의 數를 증가 시키기 때문에 이러한 가정은 일반적으로는 맞지 않다는 것을 증명하였으며, 황에 비해 촉진제가 많은 유효가황제에서는 生成된 망목쇄가 最高의 수율로 形成되었기 때문에 카이본 블랙은 가교효율을 증대시킬수가 없다고 밝혔다.

그러나, 사실상 그의 結果는 (12)식과 같으며 만약 충전제가 μ 에 영향을 미치지 않는다면 실지의 化學的인 망목쇄농도 $[X]$ 는 (13)식으로 표현이 된다.

$$[X]_{apparent} = [X]_{actual} (1 + K\phi) \dots\dots\dots(13)$$

윗 식에서 ϕ 는 충전된 망상조직에서의 충전제가 부하된 부피⁴⁶⁾이며 K 는 충전제의 特性에 의존하는 상수이다. (HAF 카이본 블랙은 3.63임) 그리고 (13)식의 특징은 K 와 ϕ 가 알려졌을 경우에 平均팽윤의 측정으로부터 얻어진 $[X]_{apparent}$ 에 의해 카이본 블랙이 망상조직에서 $[X]_{actual}$ 을 결정할 수 있는 보정식이다. 이러한 접근방법의 주된 취약점은 카이본 블랙이 망상조직으로 變化하는 고무의 수평균 분자량에 영향을 미치지 않는다는 가정을 하여야 한다는 것인데, 大部分 결속이 가능한 충전제를 높게 부하한 상태에서 고무를 혼련할 때는 순고무만의 소련보다 전단력이 증가되기 때문에 $\langle M \rangle_n$ 값을 상당히 감소시킨다. 그러나 이러한 가정으로 발생하는 오차는 자유말단쇄의 보정이 그렇게 크지 않기 때문에 그렇게 심한 문제는 아니다.

(d) 다른 이외의 방법

Mullins⁵⁸는 初期分子重量이 다른 천연고무에서, cumyl peroxide 또는 recipe가 다른 黃架橋系이지만 架橋된 정도를 아는 망상조직으로부터, 적당한 strain에서의 stress-strain特性을 分析함으로써 $\langle M \rangle_n$ 을 모르더라도 $\langle M \rangle_{c,chem}$ (또는 $[X]_{chem}$) 값을 측정할 수 있다고 하였다.

이러한 접근방법의 근간은 Mooney-Rivlin이 예견한 것으로 고무를 무한히 伸張시킬 경우에 $F/2(\lambda - \lambda^{-2})$ 와 λ^{-1} 의 선형관계가 λ 가 2~3의 범위(λ^*)에 있을 때 갑자기 변화하는데 힌트를 얻은 것이다. Mullins은 준실험적인 방법에 의해서 선형부분의 extrapolation으로부터 2.5퍼센트 어긋난 곡선은 $\langle M \rangle_n$ 과는 무관하고 $\langle M \rangle_{c,phys}$ 와 관련된다는 사실을 밝혔다.

$$\langle M \rangle_{c,phys}^{-1} = \langle M \rangle_{c,chem}^{-1} + 0.68 \times 10^{-4} \dots \dots \dots (14)$$

$\langle M \rangle_{c,phys}^{-1}$ 는 화학적인 망목쇄와 entanglement를 포함한 망상사슬의 유효수평균 분자량을 의미한다. 그리고 이러한 관계는 천연고무의 망상조직에도 적용할 수 있을 뿐만 아니라 cis-polyisoprene의 경우에도 적용이 가능하다고 Morris⁵⁹는 밝혔다.

Moore와 Mullins와 Swift⁶⁰는 이 方法을 使用하여 가황축진을 하지 않은 천연고무의 황 망상조직에서 화학적 망목쇄농도를 산출하였는데 λ^* 에서 나타난 結果와 Mullins에 의해 精練된 stress-strain 方法에 의해 얻어진 結果를 비교하면 상당한 차이가 나타남이 판명되어서 본래의 고무사슬의 절단과 變化가 발생한다는 것을 발견했다.¹⁹

그러나 NAPRA에서는 최근 몇년동안의 경험으로부터 λ^* 의 과정은 원래의 stress-strain 개념에서 그렇게 두드러진 것이 아니며 아주 정확한 stress-strain자료가 더욱 유용하게 사용될수 있다고 밝혔으나 cis-polyisoprene을 TMTD, zinc oxide, 와 lauric산으로 혼합하여 가황한 가황체의 stress-strain의 測定에서 얻어진 C_1 으로부터 유도된 $\langle M \rangle_{c,chem}$ 과 λ^* 의 값에서 유도된 $\langle M \rangle_{c,chem}$ 사이에는 큰 차이가 있었지만 lauric酸을 제외한 혼합물의 가황체는 동일한 $\langle M \rangle_{c,chem}$ 값을 부여 하였다.^{23a}

Cluff와 Gladding과 Pariser⁵³는 간단한 장치를 使用하여 toluene으로 팽윤된 망상조직에 대해서 평형압축응력을 測定하여 網目鎖濃度를 결정하는 간단한 접근방법을 제시했다.

통계적 이론으로부터 유도된 (15)式은 망상조직의 압축변형 정도가 작은 상태에서 적용할 수 있다.

$$\langle M \rangle_c^{-1} = h \cdot s / 3 A_0 \cdot RT \dots \dots \dots (15)$$

윗 式에서 A_0 는 시료의 단면적이고 h_0 는 변형되지 않은 팽윤된 시편의 높이이며, S는 응력완화곡선의 기울기 이다.

이 方法에서 얻어진 $\langle M \rangle_c$ 값은 팽윤된 망상조직의 stress-strain의 data에서 얻어진 $\langle M \rangle_c$ 값과 잘 일치하며 거의 완전하게 팽윤되는 망상조직에 대해서는 쉽고 빨리 측정할 수 있는 독특한 장점을 가진다. 그리고 압축방법은 polyurethan⁵³이나 polysiloxane⁵⁰같이 건조상태에서 탄성적으로 불완전한 재료를 취급하는 데는 가장 좋다.

그러나 式(15)에 의해 계산된 $\langle M \rangle_c^{-1}$ 값도 말단쇄와 entanglement 효과를 보상하여야 한다.

剪斷応力도 황으로 가황된 가교도가 높은 SBR과 천연고무 망상조직의 경우에는 망목쇄농도와 망상사슬의 농도를 결정하는 方法을 제공 한다.⁵⁵ Tobolsky⁵⁶는 高温彈性地域에서의 Gehman전단응력(G)는 다음의 式에 의해 망상사슬의 濃度 ν (또는 4관능기 망목쇄농도 $[X]$ mole/cm³)와 연관 됨을 입증 했다.

$$G = \nu RT = 2 [X] RT \dots \dots \dots (16)$$

이 式은 網目鎖당 網狀組織내에 결합된 黃原子의 數를 계산하는데 使用되나 말단쇄와 주사슬의 절단, chain entanglement의 효과에 대한 보상이 없고 網目鎖들의 관능기를 모르기 때문에 이 식에 의해 나타난 結果는 문제점이 있다.

고무상 망상조직에서 $\langle M \rangle_c$ 값을 알기위한 재미있는 평가방법이 Butenuth와 Westliming⁵⁷에 의해 實驗적으로 행해졌는데 그들은 망상조직의 凍結點은 팽윤매의 凍結點보다 낮다는 데에 처한 Kuhn과 그의 共同研究者⁵⁸⁻⁶⁰들에 의해 추진

된 理論의 結果를 검토한 사람들 이다.

이 理論에 依하면 냉각되는 동안 팽윤된 망상 조직내에서 팽윤매의 결정성장은 網狀組織의 체의 크기에 의해 제한을 받는다는 것으로 미세결정은 대략 a^3 의 부피를 채우는 정도로 성장한다는 것인데 여기서 a 는 망목쇄들 사이의 거리의 평균자승근 이다. 그리고 팽윤겔에서 팽윤매의 微細結晶들도 주위 팽윤매의 큰結晶보다 높은 증기압을 가진다.

그래서 熱力學的으로 다음과 같은 표현이 유도되었다.

$$a = -4 E_m \times 10^3 \sigma \xi / \rho R T_n \Delta T \dots\dots\dots (17)$$

- 여기서 E_m 은 분자의 결정과 액체 어는점 강하,
- σ 는 결정과 액체계면의 응력
- ρ 는 결정농도
- ξ 는 형태인자(거의 1임)
- T_n 은 용매의 어는점
- ΔT 는 팽윤된 겔의 어는점
(정확하게 측정된 Cooling곡선의 만곡부분에서 결정됨)

이 方法은 化學反應 검정시약인 triethyl phosphite에 依해 검정한 a 값과 同一한 값을 얻을 수 있으며, 또한 化學反應 검정시약은 고무사슬이 절단반응을 일으킬때 망상조직과 결합한 인을 정량적으로 계산하여 polysulfide망목쇄를 분석할 수 있도록 한다.

어는점을 變化시킴으로써 결정되는 Δa 값은 화학분석방법에 의해 산출된 값과 거의 일치하는 값을 부여한다. 그러나 網狀組織內에서의 網目鎖가 인과 結合한 量을 양론적으로 판단할 경우에는 오차가 생성할 수도 있다. 이러한 방법은 다른 관찰자들의 의견에 의하면 보다 이론적이며 실질적인 면을 얻을 수 있고 특히 充填劑로 보강된 망상조직의 연구에는 상당한 효과를 제공할 수 있다고 한다.

(e) 기술적인 측정방법에 근간을 둔 추정 방법

망상조직의 特性을 비교하는데는 대략적인 망목쇄농도와 망상사슬의 농도를 測定하는 방법

이 있다. 이 방법은 정밀한 실험이 자료를 얻기 위해서 많은 시간을 소요하는데 비해 빠른 시간내에 結果를 얻을 수 있는 長점이 있다.

NAPRA의 Saville와 Skinner에 의해 제안된 이 방법은 50퍼센트에서 100퍼센트까지 적당히 신장된 상태에서의 완화된 응력값을 사용하여 C_1 을 대략적으로 평가하는데 사용된다. 이들 값에서의 선형신장은 Mooney-Rivlin식(3)에 매우 잘 부합하는데 MR50(50퍼센트 신장에서 완화된 응력)과 MR100(100퍼센트 신장에서 완화된 응력)은 λ 가 1.5와 2인 신장율에서 식의 F값으로서 다음과 같은식을 동시에 부여한다.

$$\begin{aligned} (MR50) &= 2 [C_1 + 2/3C_2] [1.5 - 1.5^{-2}] \\ (MR100) &= 2 [C_1 + 2/2C_2] [2 - 2^{-2}] \dots\dots\dots (18) \end{aligned}$$

윗 식을 정리하면

$$C_1 = 8 (MR100) / 7 - 27 (MR50) / 19 \dots\dots\dots (19)$$

식이 되며 단위는 kg/cm^2 이다.

(f) 미래의 발전

充填劑로 補強된 網狀組織은 그의 독특한 特性때문에 망상사슬의 농도 또는 망목쇄농도를 결정하기 위해서는 개념적으로 새로운 접근 방법이 만들어져야 한다. 그리고 이들 복합체에 관해서는 객관적인 정확성을 평가하는 비교실험조차도 先行試驗에서 나타난 結果를 재현하기가 힘이들며 sol-gel해석방법이 발달 하더라도 예전과 유사한 방법으로는 힘이 든다.

Bell과 Saville⁽⁶¹⁾는 sol-gel해석방법에 의해 망목쇄농도를 결정하는 문제에서 부딪히는 어려운 점들을 연구하여 왔다.

Sol-gel의 해석방법은 사슬의 절단이 없는 경우에서 가교가 된 후에 잔존하는 저분자 고무 망상재료의 작은 분울에 의존한다. 추출이 가능한 결합되지 않은 sol고무는 가교도가 상승함에 따라 전 고무분에 따라 일정하게 감소하는데 가교가 되기전의 고무의 分子重量의 분포를 알 수 있다면 통계적인 계산방법에 의해 sol분울과 물리적인 망목쇄농도와와의 관계를 산출 할 수가 있다. 그러나 주어진 가교도에서 sol분울을 결정

하는 저분자재료의 분자분포를 정확히 알 수 없다는데 어려운 점이 있으며, 또 하나의 문제점으로서 sol-gel의 해석방법은 실제 사용하는 大部分의 加黃體들 보다 架橋度가 상당히 낮은 경우에만 적용할 수 있다는 것이다.

Bell과 Saville는 일반고무에 비해 동일한 分子構造를 가진 L고무라 불리는 $\langle M \rangle_n$ 값과 $\langle M \rangle_c$ 값이 같은 망상조직이 (e.g., $5 \sim 20 \times 10^3$) 架橋되기전의 보통의 고분자 중량을 지닌 고무와 結合되면 이러한 어려운 점은 해결할 수 있다고 통계적으로 입증하였다. 보통 일반고무에 존재하는 저분자중량을 지닌 材料의 不確實한 함량은 이미 알고있는 L고무에 의해 확정됨으로써 sol-gel의 비율이 i) 미리 혼련된 범용고무의 분자중량분포의 形態와는 無關하게 망목쇄농도와 관련이 되어질 것이며 ii) 일반 범용고무에서 접할 수 있는 網目鎖濃度의 變化에 따른 민감도를 變化시킬 것이다.

자량과 동등한 경우)를 한다면 다음의 관계를 적용한다.

$$(2 \langle M \rangle_c)^{-1} = 34 [(S^{-1/2} - 1) + \alpha^{1/2} \{ \tanh^{-1} \alpha^{1/2} - \tanh^{-1} (\alpha S)^{1/2} \}] m^{-1} \dots \dots \dots (21)$$

전 고무 혼합물에서 L고무가 10퍼센트 結合되었을때 m이 5,000이고, random한 분자중량을 가진 경우에서의 이론적인 곡선은 Table 1에 주어진 網目鎖濃度와 S사이의 相應性을 나타낸다.

이러한 접근방법에 依한 實驗은 L고무를 使用할 경우에만 可能하다. 보통 고무의 random한 분해는 이러한 材料를 供給할 수가 있으며 이미 random한 분자중량의 범위에 있는 合成重合體도 使用할 수 있다는 가능성이 보여진다.

이러한 접근방법의 장점은 충전제로 補強된 계에 있어서 充填劑 粒子에서의 L고무의 선택적인 흡수가 일어난다는 보장만 있으면 충전제로 보강된 계에 적용할 수 있다는 것이다.

Table I . Calculated physical crosslink densities by nonclassical sol-gel technique⁶¹

$10^4 (2 \langle M \rangle_c)^{-1}$	Incident L-rubber extractable as sol. %
0	100
0.1	83.5
0.2	71.6
0.5	46.7
0.75	34.2
1.0	26.5
1.5	16.5
2.0	11.4

天然고무에 대해서는 부가된 L고무의 분자중량이 모두같고(m이라 지칭)초기 L고무의 분자중량이 α 라면 sol로서 추출가능한 L고무의 중량분율 S는 網目鎖濃度와 다음과 같은 關係를 가진다.

$$(2 \langle M \rangle_c)^{-1} = 34 [\ln(S^{-1} - \alpha) - \ln(1 - \alpha)] m^{-1} \dots \dots \dots (20)$$

그리고 L고무가 random분포(m이 수평균 분

참 고 문 헌

1. "The Chemistry and physics of Rubber-Like Substances" L.Bateman, ed., MacLarn, London, 1963, (a) Chapter 15, P.449 ; (b) Chapter 19, P. 715.
2. "Proceedings of the NRPR Jubilee Conference, Cambridge, 1964" L.Mullins, ed., Maclaren, 1965, (a)p. 167; (b)p. 215
3. C.G. Moore, L.Mullins, and P.McL. Swift, *J. Applied. Polymer Sci.* 5, 293 (1961).
4. (a)A.Y.Coran, *Rubb. Chem. Technol.* 37,673 (1964); (b) E Morita and E.J.Young *Rubb Chem Technol* 36, 844 (1963); (c)R.M. Russel, T.D.Skinner, and A.A.Watson, *Rubber Age*, (N.Y.) in Press.
5. P.J.Flory, "Principles of Polymer Chem.," Cornell Univ.Press, Ithaca, N.Y., 1953, P. 459.
6. A.Ciferri, *J. Polymer Sci.* 54, 149 (1961).

7. K.H. Meyer, G. von Susich, and E.Valko, *Kolloid Z.* **59**, 208 (1932).
8. L.R.G. Treloar, "The Physics of Rubber Elasticity", 2nd Ed., Clarendon Press, Oxford, 1958.
9. Reference 5, pp, 464 et seg.
10. H.M.James and E.Guth, *J. Chem. Phys.* **11**, 455 (1943).
11. E.Guth, H.M.James, and H.Mark, "Advances in Colloid Science," Interscience Publishers, N.Y., 1946.
12. G.M.Bartenev, *J. Tech Phys USSR* **20**, 461 (1950).
13. A.V. Tobolsky, D.W. Carlson, and N. Indictor, *J. Polymer Sci.* **54**, 175 (1961).
14. (a) M.Mooney, *J. Applied Phys.* **11**, 582 (1940); (b) R.S. Rivlin and D.W.Saunders, *Phil Trans. Roy Soc A* **243**, 251 (1951).
15. L.Mullins, *J. Appl. Polymer Sci.* **21** (1959).
16. S.M.Gumbell, L.Mullins. and R.S. Rivlin, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1495 (1953).
17. C.G. Moore and W.F.Watson, *J. Polymer Sci.* **19**, 237 (1956).
18. O.Lorenz and C.R.Parks, *J. polymer Sci.* **50**, 299 (1961).
19. K.W.Scott, *J. Polymer Sci.* **58**, 517 (1962).
20. G.M.Bristow, *J. Applied Polymer Sci.* **7**, 1023 (1963).
21. L.Mullins and W.F.Watson, *J. Applied Polymer Sci.* **1**, 245 (1959).
22. M.Morton, V.R.Allen, and R.D.Gates, U. S.Dept.Com., Office Tech. Serv., PB Rept. **150**, 491 (1959), (*Chem Abstr.* **56**, 10345 (1962)).
23. K.W.Scott, V.R.Allen, R.D.Gates, and M. Morton, U.S.Dept. Com., Office Tech Serv., PB Rept. **155**, 233 (1960 .)
24. K.Scott, O.Lorenz, and C.R.Parks, *J. Applied Polymer Sci.* **8**, 2909 (1964).
25. P.J.Flory, N.Rabjohn, and M.C.Shaffer, *J. Polymer Sci.* **4**, 225 (1949)
26. E.F.Cluff and E.K.Gladding, Proc. Intern. Rubb.Conference, Washington, D.C. 543 (1949).
27. G.Crespi and M.Bruzzzone, *Chim. Ind. C-milan* **41**, 741 (1959).
28. D.K.Thomas, *J. Applied Polymer Sci.* **6**, 613 (1962).
29. L.B.Weisfeld, J.R.Little, and W.E. Wolstenholme, *J. Polymer Sci.* **56**, 455 (1962).
30. L.D.Loan, *J. Applied Polymer Sci.* **7**, 2259 (1963).
31. L.D.Loan and J. Scanlan, *Rubber and Plastics Age* **44**, 1315 (1963).
32. W.J.Bobear, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **3**, 277 (1964).
33. P.J.Flory and J.Rehner, Jr., *J. Chem. Phys.* **11**, 512 (1943).
34. P.J.Flory and J.Rehner, Jr., *J. Chem. Phys.* **11**, 521 (1943)
35. P.J.Flory, *J. Chem Phys*, **18**, 108 (1950).
36. L.Mullins, *J. Polymer Sci.* **19**, 225 (1956).
37. G.M.Bristow and W.F.Watson, *Trans. Faraday Soc.* **54**, 1567 (1958).
38. C.G.Moore and B.R.Trego, *J. Applied Polymer Sci.* **8**, 1957 (1964).
39. C.G.Moore and B.R.Trego, forthcoming publication.
40. G.Butenuth, *Rubber Age* (N.Y.) **94** (5), 737 (1964) *Rubb.Chem.Tech.*, **37**, 326 (1964).
41. M.Porter, unpublished results.
42. A.Y.Coran, *Rubb. Chem. Tech.*, **37**, 668 (1964).
43. B.Saville, unpublished method.
44. L.Mullins and N.R.Tobin, *J. Applied Polymer Sci.* **9**, 2993 (1965).
45. G.Kraus, *J. Appl. Poly. Sci.* **7**, 861 (1963).
- 46^a B.B.S.T.Boonstra and G.L.Taylor, *Rubb. Chem. Tech.*, **38**, 943 (1965).
47. B.B.S.T.Boonstra and E.M.Dannenberg, *Rubber Age* (N.Y.) **82**, 838 (1958),
48. M.L.studebaker and L.G.Nabors, Abstr.

- of Papers, 138th A.C.S.Meeting, Sept. 1960.
49. J.W.Sellers, M.P.Wagner, B.J.Dewitt, C. C.Stuber, and J.H.Bachmann, *J. Applied Polymer Sci.* **5**, 397 (1961).
 50. K.E.Polmanteer and J.D.Helmer, *Rubb. Chem. Tech.*, **38**, 123 (1965).
 51. M.Porter, *Rubb. Chem. Tech.*, in press.
 52. L.Mullins, *J. Applied Polymer Sci.* **2**, 257 (1959)
 53. M.C.Morris, *J. Applied Polymer Sci.* **8**, 545 (1964)
 53. E.F.Cluff, E.K.Gladding, and R.Pariser, *J. Polymer Sci.* **45**, 341 (1960).
 54. L.D.Loan, Soc.Chem.Ind. (London) Monograph No. **17**, 24-34 (1963); *Chem Abstr.* **59**, 7735a (1963).
 55. T.H.Meltzer, W.J.Dermody, and A.V. Tobolsks, *J. Applied Polymer Sci.* **7**, 1487, 1493 (1963).
 56. A.V.Tobolsky, "Properties and Structures of Polymers", John Wiley & Sons., N.Y., 1960, pp.88-97.
 57. G. Butenuth and H.Westling, *Rubber Chem. Technol.*, **37**, 311 (1964).
 58. W.Kuhn and H.Majer, *Angew. Chem.* **68**, 345 (1956).
 59. W.Kun, E.Peterli, and H.Major, *J. Polmer Sci.* **16**, 539 (1955).
 60. W.kun, *Helv.Chim. Acta.* **39**. 1071 (1956)
 61. C.L.M.Bell, and B. Saville, *NRPRA Internal Report, October, 1962* (available on application to NRPRA).