

가황시스템 변화가 가황고무의 점탄성적 특성에 미치는 효과

이 석† · 박 남 국*

(주)금호타이어 연구소, *전남대학교 공과대학 화학공학과

(1998년 12월 23일 접수)

The Effect of Cure System for the Viscoelastic Properties of Vulcanized Rubber

Seag Lee[†] and Nam-Cook Park^{*}

Kumho Research and Development Center, Kwangju, P. O. Box 180, 506-040, Korea

^{*}Department of Chemical Engineering, Chonnam National Univ., Kwangju 500-757, Korea

(Received December 23, 1998)

요약 : 카본블랙 첨가량, 촉진제에 대한 황 함량비에 따른 가황고무의 점탄성 특성을 반발탄성, 저장 및 손실 모듈러스, $\tan \delta$ 를 통하여 고찰하였다. 반발탄성은 촉진제에 대한 황 함량비가 낮을수록, 배합고무중 카본블랙의 체적분율이 낮을수록 높게 나타났다. 저장 모듈러스는 카본블랙 첨가량과 변형이 증가할수록 감소하였으나, 가황시스템과는 무관하게 나타났다. 특히 카본블랙 첨가량이 낮은 수준(40~50phr)에서는 변형이 3% 이상에서, 첨가량이 높은 수준(60phr 이상)에서는 변형이 6% 이상에서 일정한 저장 모듈러스를 보이고 있어 입자간에 형성되는 망상구조는 6% 이상의 변형에서 파괴됨을 알 수 있다. 손실 모듈러스는 카본블랙 첨가량이 낮은 수준에서는 별다른 영향이 없으나, 높은 수준에서는 1% 변형에서 최대값을 보인 후 완만히 감소하였다. $\tan \delta$ 는 가황시스템에 대한 의존성은 약하나 카본블랙 첨가량 및 변형이 증가함에 따라 증가하였으나, 카본블랙 첨가량에 관계없이 2% 변형에서 최대값을 나타내었다.

ABSTRACT : Rebound, storage and loss modulus, and $\tan \delta$ were investigated on cured rubbers with various ratios of sulfur to accelerator and the volume fraction of carbon black in the cured rubbers. The rebound was increased as the sulfur to accelerator ratio and the volume fraction of carbon black decreased. The storage modulus decreased as the loading of carbon black and the strain increased regardless of the cure systems. The network structure formed by filler-filler interaction was destroyed above 6% strain regardless of the loading of carbon black, because constant storage modulus was shown at the higher strain than 3% for 40~50 phr loading of carbon black and at the higher strain than 6% for 60 phr and above loading of carbon black. Little effect on loss modulus was found at the low loading of carbon black, but the peak of loss

[†]대표저자(e-mail : slee@swan.kumho.co.kr)

modulus was shown at 1% strain as the loading of carbon black was increased. $\tan \delta$ increased as the loading of carbon black and the strain were increased regardless of the cure system, and maximum $\tan \delta$ was shown at 2% strain regardless of the loading of carbon black.

Keywords : viscoelastic properties, styrene-butadiene rubber, carbon black loading, cure system.

I. 서 론

고무는 다른 재료들과는 아주 다르게 기계적인 변형에 대해 반응을 나타내며, 신장시키면 최초 길이의 1,000%까지 늘어나나 응력을 이완시키면 처음 길이로 복원되는 특성을 가지고 있다.^{1,2} 그러나 고무는 금속 스프링과 같은 탄성성질 뿐만 아니라 점성액체와 같이 에너지를 흡수하는 성질도 가지고 있다. 고무의 점탄성성질은 긴 사슬분자의 마이크로 브라운 운동(micro-brownian motion)에 의해 유발되는 것으로 알려져 있다.^{3,5} 이러한 고무의 점탄성특성은 반복되는 변형에 대해 기계적인 에너지를 흡수하고 동시에 고무 제품을 일정한 형태로 유지시키는 역할을 한다.

타이어에 있어 배합고무의 탄성성질은 노면과 직접 접촉하는 트래드부의 발열을 낮게하여 노면마찰에 의한 회전저항을 감소시켜 자동차의 마일리지(mileage)를 향상시키며, 점성성질은 소음이나 충격진동을 감소시키는 역할외에 노면과의 마찰계수를 크게하여 자동차의 제동거리를 짧게 한다. 따라서 이러한 점탄성특성은 주기적인 변형을 받는 고무제품의 성능에 뚜렷한 영향을 미치며, 주어진 응력이나 변형에 대해 기계적 응답이 즉각적으로 나타나지 않고 부과된 응력 또는 변형의 크기, 주파수, 시간 및 온도에 의존하는 것으로 알려져 있다.⁶

배합고무의 점탄성특성에는 반발탄성, 발열특성, 저장 탄성율(G'), 손실 탄성율(G'') 및 $\tan \delta$ 등이 있다. 이러한 저장 탄성율, 손실 탄성율 및 $\tan \delta$ 는 완전한 정형파(full sine wave)를 이용하는 강제적인 진동방식으로 측정한다.⁷

카본블랙이 첨가된 천연고무 배합물의 점탄성특성

은 카본블랙의 구조 및 비표면적에 영향을 받는다. 동일한 가황시스템이 적용된 경우 카본블랙의 구조발달 정도가 높고 비표면적이 큰 카본블랙을 함유한 배합고무는 높은 저장 모듈러스 및 손실 모듈러스를 나타내는 것으로 보고되어 있다.⁸ 동적변형 영향에 대해서는 변형이 증가함에 따라 비표면적이 작고 구조발달 정도가 낮은 카본블랙을 함유한 배합고무는 저장 모듈러스 및 손실 모듈러스가 크게 변화하지 않으나, 구조발달 정도가 높고 비표면적이 큰 카본블랙을 함유한 배합고무는 큰 폭으로 감소한다고 하였다.⁹ 한편 주파수 및 온도가 증가함에 따라 구조발달 정도가 크고 비표면적이 큰 카본블랙을 함유한 배합고무는 높은 저장 모듈러스와 손실 모듈러스가 높다고 하였다.¹⁰

본 연구에서는 합성고무에 카본블랙 첨가량, 촉진제에 대한 황 함량비로 표시되는 가황시스템 및 변형을 변경 적용하여 가황된 배합고무의 반발탄성, 저장 탄성율, 손실 탄성율 및 $\tan \delta$ 의 변화를 고찰하였다.

II. 실험

1. 시료 및 시약

본 연구에 사용된 합성고무는 금호석유화학 제품중 분자량(Mw)이 19만이고, 23.5%의 styrene이 함유되어 있는 SBR 1500(styrene-butadiene rubber)이다. 보강성 충전제중 카본블랙은 LG Chem.의 N234(super reinforcing furnace black)를 사용하였으며, 황산화제인 산화아연(ZnO)과 지방산인 스테아린산($\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$)은 한일아연화와 천광유지제품을 각각 사용하였다. 가황제중 황은 미원상사 제품을, 가황촉진제는 동양화학의 Cure-NS(N-t-butyl-benzot-

hiazol sulfenamide)를 사용하였다.

2. 시편준비

가황시스템 변화에 따른 배합고무의 점탄성 특성을 고찰하기 위해 촉진제에 대한 황 함량비는 3.21, 0.73 및 0.17로 하였으며, 각 가황시스템에 대하여 보강성 충전제인 카본블랙은 40~70phr까지 10phr 단위로 증가시켰다. 촉진제는 0.7, 1.85, 3.5phr 순으로 투입하였으며, 황은 2.25, 1.35, 0.6phr 순으로 투입하였다. 배합은 ASTM D3192에 의해 1차 및 2차혼련으로 배합하였다. 1차 혼련에서는 용량 1.5L 밀폐식혼합기(82BR banbury mixer, Farrel Co., USA)을 이용하여 초기온도 80℃, 40prm 속도로 고무, 카본블랙, 약품순으로 투입하여 4분 30초 동안 배합하였다. 이때 최종온도 140~150℃를 유지하였다. 2차 배합물은 초기온도 40℃, 30phr 속도로 1차 배합물에 황 및 촉진제를 투입하고 1분 20초 동안 배합하였으며, 최종온도는 100~110℃를 유지하였다. 본 실험에 사용한 고무 배합물의 배합구성을 Table 1에 나타내었다.

3. 물성측정

가황고무의 물성측정을 위한 가황온도는 160℃, 가황시간은 $t_{90} * 1.1$ 기준으로 설정하여 배합고무를 가황시켰다. 카본블랙 첨가량과 가황시스템 변화에 따른 배합고무의 점탄성 특성은 반발탄성, 저장 탄성율(G'), 손실 탄성율(G''), 손실정점을 통하여 고찰되었다. 가황된 배합고무의 반발탄성은 plunger 형 시편

을 제조하여 시편에 vertical steel ball을 낙하시켜 충돌시 단단한 고무의 충격탄성을 반발탄성시험기(steel ball rebound tester, USA)를 이용하여 측정하였다. 가황고무에 강제적인 변형이나 응력을 반복적으로 가하였을 때 나타나는 응답은 동적 점탄성시험기(GABO Qualimeter, Eplexor-150, Germany)를 이용하여 ASTM D2231-87 방법으로 주파수 11hz, 온도 30℃, strain 0.2~8.0%에서 저장모듈러스, 손실 모듈러스 및 손실정점 등을 측정하였다. 한편 가교밀도는 가황고무를 25℃의 *n*-decane 용매에 2일 동안 방치시켜 팽윤된 고무의 무게를 이용하여 측정하였다. 가교밀도 계산에 이용된 식은 Porter¹¹ 식 (1)과 가황고무의 사슬끝 부위와 물리적인 엉킴 효과를 나타내는 Mullins¹² 관계식 (2)을 이용하여 구하였으며, 가황고무의 탄성상수(C_1)는 Waston¹³ 식 (3)을 이용하여 구하였다.

$$V_{ro} V_r = 0.56 * \text{Exp}(-z) + 0.44 \tag{1}$$

V_{ro} : corrected volume fraction of the rubber network

z : weight fraction of carbon black in the sample

$$\ln[(1 - V_{ro}) + V_{ro} + \chi V_{ro}^2] = \frac{2C_1 V_{od}(V_{ro}^{1/3} - V_{ro}/2)}{RT} \tag{2}$$

C_1 : elastic constant

χ : interaction parameter(≈ 0.43)

V_{od} : molar volume of *n*-decane(194.9ml/mole)

R : gas constant(8.31×10^7 , dyne ml/cm² mole deg K)

T : room temperature(298.15 deg K)

Table 1. Recipe of Rubber Compound

Ingredient	phr	Range
SBR 1500	100	Fixed
ZnO	3	Fixed
Stearic acid	1	Fixed
Carbon black	Varied	40~70phr
Sulfur	Varied	0.6~2.25phr
Cure NS	Varied	0.7~3.5phr

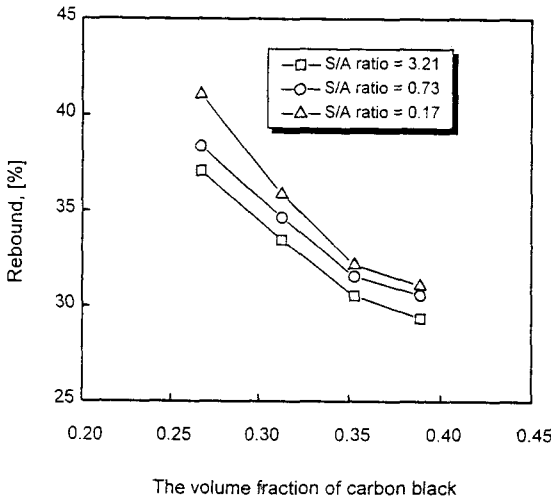


Fig. 1. Rebound as a function of volume fraction of carbon black at various ratios of sulfur to accelerator.

$$\left\{ \frac{1}{2MC} \right\} = \frac{a}{-(C_1 - b) + \text{SQRT}[(C_1 - b)^2 + c]} \quad (3)$$

a : 8.1918, b : 6.5894 * 10⁵, c : 3.7771 * 10¹¹

III. 결과 및 고찰

1. 반발탄성

반발탄성은 가황고무의 점탄성 특성과 매우 밀접한 관련이 있다. 카본블랙 첨가량 및 촉진제에 대한 황 함량비를 변경 적용한 스티렌-부타디엔계 배합고무의 반발탄성을 Fig. 1에 나타내었다. 배합고무의 반발탄성은 배합고무중 카본블랙의 체적분율이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있다. 반발탄성의 감소는 카본블랙 배합량이 증가할수록 고무성분의 비율이 감소하여 탄성거동영역이 좁아지기 때문으로 생각된다. 한편 가황시스템별 영향을 고찰해보면 촉진제에 대한 황 함량비가 낮은 조건에서 높은 반발탄성을 나타내었다. 카본블랙 첨가량 증가와는 다르게 촉진제 성분이 많은 가황시스템에서 높은 반발탄성을 나타내

Table 2. Crosslink Density and Mooney-Rivlin Constant of Rubber Compounds at 160°C

Carbon black loading (phr)	Crosslinking density (* 10 ⁻⁴ gmol/ml)			Mooney-Rivlin constant (* 10 ⁶ dyne/cm ²)		
	S/A ratio ¹			S/A ratio		
	3.21	0.73	0.17	3.21	0.73	0.17
40	1.75	1.79	1.47	4.57	4.77	4.14
50	1.69	1.74	1.47	4.53	4.64	4.10
60	1.61	1.70	1.48	4.11	4.41	4.04
70	1.47	1.64	1.44	3.98	4.11	3.95

1. Sulfur to accelerator ratio.

는 것은 가황반응에 참여하는 황성분이 적기 때문에 가교결합된 고무분자가 적어 고무자체의 탄성거동이 용이하기 때문으로 생각된다. 이와같은 결과는 Table 2에 나타나 있는 촉진제에 대한 황 함량비가 감소함에 따라 가교밀도가 감소하는 결과와 잘 일치된다. 한편 가교형태도 영향을 미칠수 있으나 본 실험에서는 가교형태를 분석하지 못하여 이에 의한 영향은 고찰하지 못하였다. 카본블랙 첨가량과 촉진제에 대한 황 함량비 변화에 따른 반발탄성을 Fig. 2와 Table 3에 나타내었다. 촉진제에 대한 황 함량비로 표시되는 가황시스템별 반발탄성 감소비(1st -> 2nd, 2nd -> 3th)는 약간의 차이는 있으나 가황시스템에 관계없이 일정한 경향을 보이고 있다. 카본블랙 배합량에 대해서는 배합량이 증가함에 따라 배합고무중 고무성분 농도 감소에 따른 탄성거동 영역 감소하여 반발탄성 감소비가 저하됨을 알 수 있었다.

2. 저장 및 손실 탄성을

보강성 충전제들은 고무에 배합되어 배합고무의 동적 탄성율을 향상시킨다는 것은 잘 알려진 사실이다. 이러한 탄성율 증가는 보강성 충전제가 고무와의 상호작용에 의해 입자 내부에 존재하는 유입고무(occluded rubber)와 보강성 충전제 표면에 존재하는 결합고무(bound rubber)의 국부적인 변형을 증가시키는 효과를 갖기 때문이라고 알려져 있다.¹⁴ 점탄성을 갖는 가황고무의 저장 탄성율 및 손실 탄성율은 Fig. 3

Table 3. Rebound for Various Cure Systems and Carbon Black Loadings

ITEM	40phr			50phr			60phr			70phr		
	S/A ratio ¹			S/A ratio			S/A ratio			S/A ratio		
	3.21	0.73	0.17	3.21	0.73	0.17	3.21	0.73	0.17	3.21	0.73	0.17
1st rebound, %	37.1	38.4	41.1	33.5	34.5	35.9	30.6	31.6	32.2	29.4	30.6	31.1
2nd rebound, %	14.2	15.2	15.9	11.2	12.1	13.1	9.3	10.1	10.2	8.8	9.5	10.0
1st→2nd, %	38.3	39.6	41.1	33.4	35.1	36.5	30.4	32.0	31.7	29.9	31.1	32.2
3th rebound, %	5.3	5.4	5.9	3.8	4.2	4.3	2.7	2.9	3.3	2.2	2.7	3.1
2nd→3th, %	37.3	35.5	34.9	33.9	33.9	32.8	29.0	28.7	32.4	25.0	28.4	31.0

1. Sulfur to accelerator ratio.

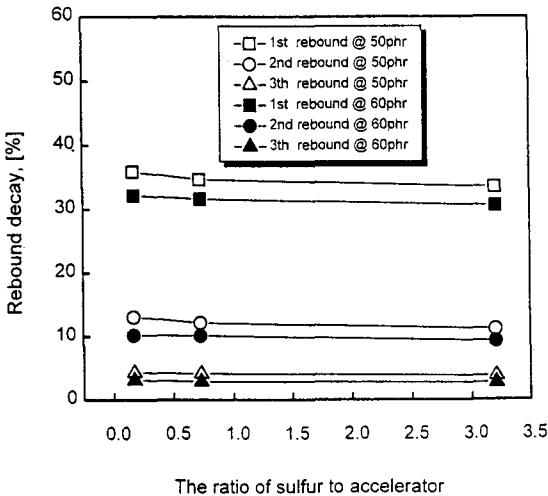


Fig. 2. Rebound as a function of sulfur to accelerator ratio at various carbon black loadings.

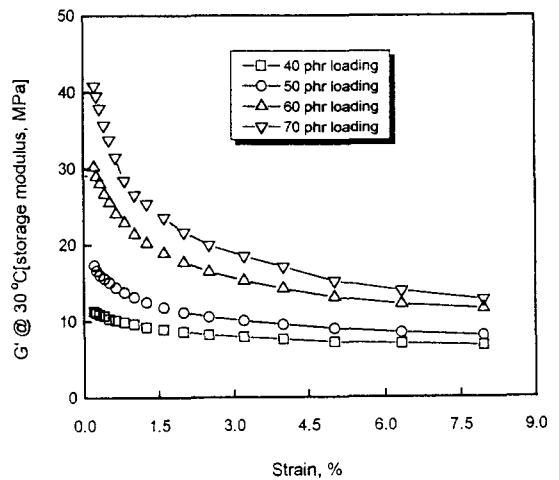
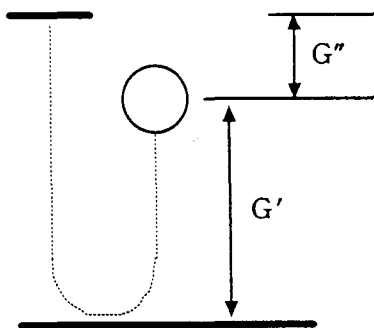


Fig. 4. Storage modulus as a function of carbon black loadings at the sulfur to accelerator ratio(2.25/0.7=3.21).



$$G^* = G' + iG''$$

Fig. 3. Representation for the definition of elastic (G') and loss modulus(G'').

처럼 공을 가지고 설명할 수 있다. 공을 완전탄성의 바닥에 떨어뜨릴 때 튀어오르는 높이 G' 은 공과 바닥과의 충돌시 탄성으로 저장된 에너지를 나타내며, G'' 은 충돌시에 열로서 손실된 에너지를 나타낸다. 따라서 저장 탄성율은 주기적 변형하에서 고무내에 축적된 탄성에너지와 관련이 있다고 할 수 있다.

카본블랙 첨가량, 축진계에 대한 황 함량비 및 변형 변화에 따른 배합고무의 동적 저장 탄성율을 Fig. 4, 5 및 6에 나타내었다. 배합고무의 저장 탄성율은 가황시스템에 관계없이 카본블랙 첨가량과 변형 변화가 증가할수록 감소하였다. 이는 카본블랙 첨가량이 증가할수록 고무-카본블랙간에 형성되는 결합고무량과 입

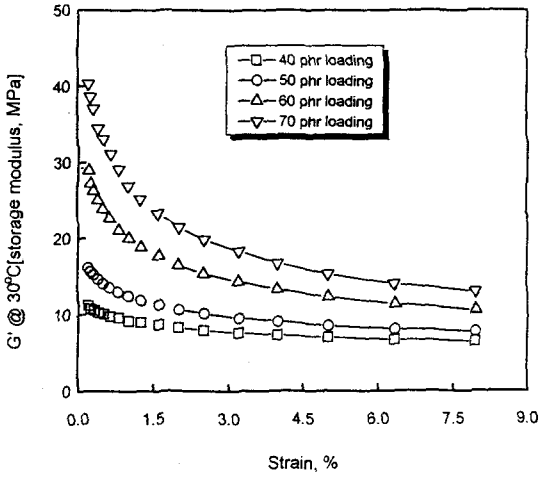


Fig. 5. Storage modulus as a function of carbon black loadings at the sulfur to accelerator ratio(1.35/1.85=0.73).

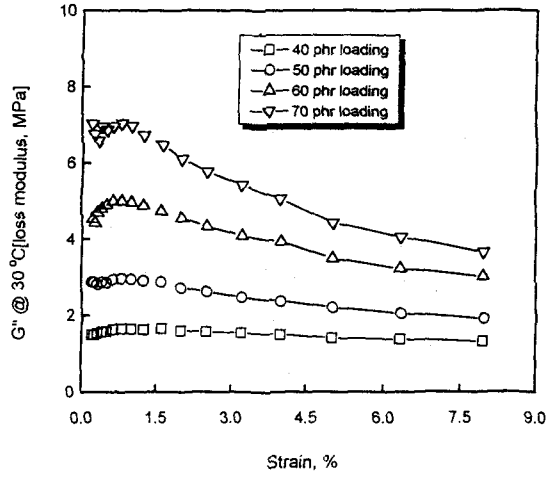


Fig. 7. Loss modulus as a function of carbon black loadings at the sulfur to accelerator ratio (2.25/0.7=3.21).

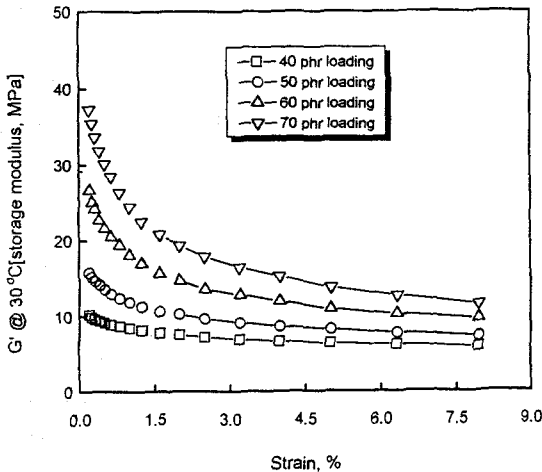


Fig. 6. Storage modulus as a function of carbon black loadings at the sulfur to accelerator ratio(0.6/3.5=0.17).

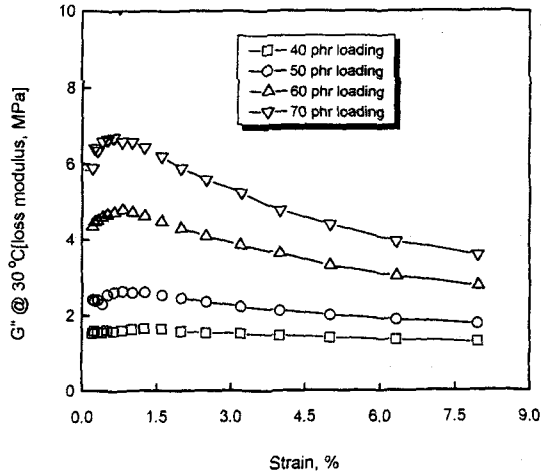


Fig. 8. Loss modulus as a function of carbon black loadings at the sulfur to accelerator ratio (1.35/1.85=0.73).

자간에 형성되는 망상구조에 의해 미결합고무 비율이 감소하여 고무의 탄성저동 영역이 작아지기 때문에 생각된다. 이러한 저장 탄성율은 카본블랙 첨가량이 낮은 수준(40~50phr)에서는 변형이 3% 이상일 때, 카본블랙 첨가량이 높은 수준(60~70phr)에서는 변형이 6% 이상일 때 일정한 값을 나타내었다. 보

강성 충전제가 고무에 혼입될 때 vander Waals 힘에 의해 형성되는 입자간 망상구조는 카본블랙 첨가량 및 촉진제에 대한 황 함량비에 관계없이 변형이 6% 이상이면 파괴될 수 있다는 것을 의미한다. 이러한 결과는 입자간 망상구조는 변형이 5~6% 이상이면 파괴된다는 Payne의 이론과 잘 일치함을 알 수 있다.¹⁵

손실 탄성율은 동적 변형하에서 열로 발산된 에너지로서 변형의 주기당 에너지손실과 관련이 있으며 Tan δ 와 같이 유리전이온도에서 최대값을 나타낸다. 카본블랙 첨가량, 가황시스템 및 변형 변화에 따른 손실 탄성율 변화를 Fig. 7, 8 및 9에 나타내었다. 손실 탄성율은 가황시스템에 관계없이 카본블랙 첨가량이 증가함에 따라 분산된 고무상에서 보강성 충전제의 유효직경이 짧아져 입자간 마찰이 증가하기 때문에 히스테리시스가 높아져 에너지손실이 크게 나타나고 있음을 알 수 있다.

카본블랙 첨가량이 낮은 수준(40~50phr)에서는 변형 변화에 따라 거의 영향이 없으나, 첨가량이 높은 수준(60phr 이상)에서는 1.0% 변형에서 최대값을 보인후 변형이 증가함에 따라 완만하게 감소하고 있음을 알 수 있다. 변형 변화에 따른 저장 탄성율과 손실 탄성율을 비교해보면 변형 변화 6%까지는 단위 변형당 손실 탄성율의 변화가 더 작게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 측정온도가 유리전이온도 이상이어서 카본블랙 첨가량 증가에 따라 입자간에 형성되는 망상구조에 대한 의존성이 저장 탄성율보다 약하기 때문으로 생각된다.

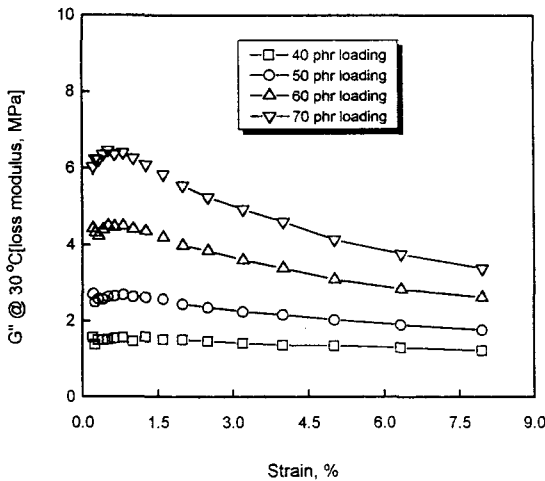


Fig. 9. Loss modulus as a function of carbon black loadings at the sulfur to accelerator ratio (0.6/3.5=0.17).

3. 탄젠트 델타

Tan δ 는 저장 탄성율에 대한 손실 탄성율의 비로 정의된다. 0°C에서의 tan δ 가 크면 젖은 노면에서의 타이어의 제동성이 좋아지고, 60°C에서 tan δ 가 크면 배합고무의 히스테리시스(hysteresis)증가로 인해 타이어의 회전저항이 증가되는 것으로 알려져 있다.¹⁶⁻¹⁸

본 실험에서는 타이어의 제동성과 회전저항특성 보다는 보강성 충전제의 첨가량 증가와 촉진제에 대한 황 함량비 변화가 고무의 tan δ 에 미치는 영향을 고찰하기 위해 상온에서 실험을 실시하였다. Fig. 10, 11 및 12에는 카본블랙 첨가량, 촉진제에 대한 황 함량비 및 변형 변화에 대한 30°C에서의 tan δ 를 나타내었다. Tan δ 는 촉진제에 대한 황 함량비 변화에 대해서는 큰 변화를 보이고 있지 않으나, 카본블랙 첨가량 및 변형 변화가 증가함에 따라 tan δ 가 크게 변하고 있음을 알 수 있다. 카본블랙 첨가량이 낮은 수준(40phr)에서는 가황시스템 및 변형 변화에 따라 tan δ 에서는 큰 변화가 나타나지 않았으나, 첨가량이 증가(50phr 이상)함에 따라 tan δ 는 뚜렷한 변화를 나타내고 있다. 카본블랙 첨가량에 관계없이 최대 tna δ 는

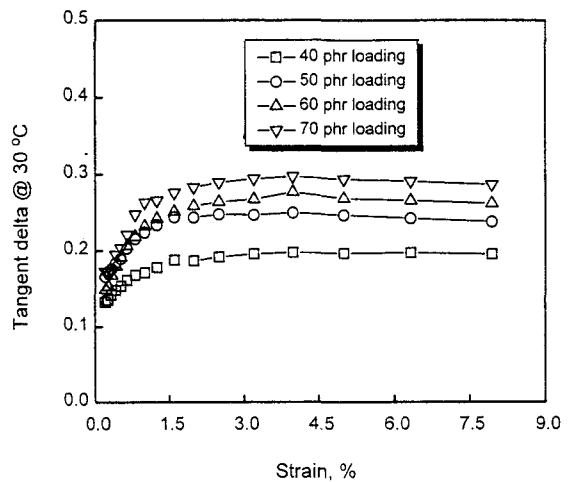


Fig. 10. Tan δ as a function of carbon black loadings at the sulfur to accelerator ratio(2.25/0.7=3.21).

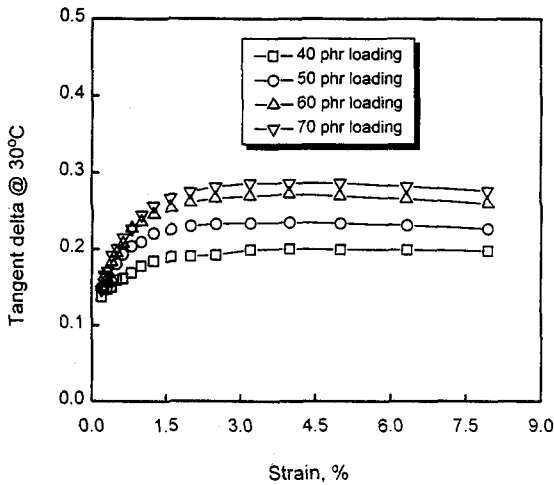


Fig. 11. $\tan \delta$ as a function of carbon black loadings at the sulfur to accelerator ratio(1.35/1.85=0.73).

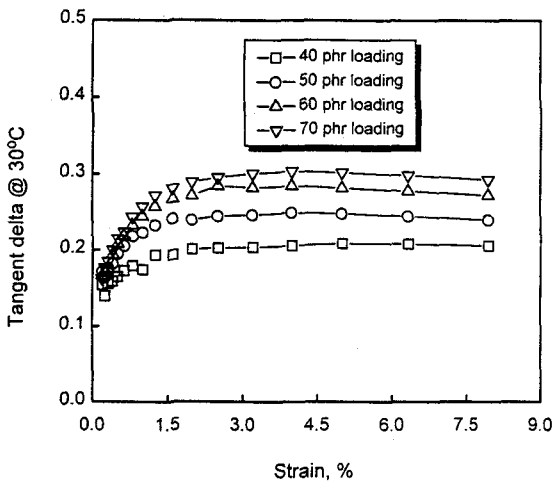


Fig. 12. $\tan \delta$ as a function of carbon black loadings at the sulfur to accelerator ratio(0.6/3.5=0.17).

변형 2%에 나타났으며 그 이상의 변형에서는 일정한 값을 나타내고 있음을 알 수 있다.

IV. 결 론

카본블랙 첨가량, 촉진제에 대한 황 함량비 및 변형

변화에 따른 가황고무의 동적특성을 반발탄성, 저장 및 손실 탄성율, $\tan \delta$ 변화를 통하여 고찰하였다. 반발탄성은 촉진제에 대한 황 함량비가 낮을수록, 가황고무중 카본블랙의 체적분율이 낮을수록 높게 나타났다. 저장 탄성율은 카본블랙 첨가량과 변형이 증가할수록 낮게 나타났다. 특히 카본블랙 배합량이 낮은 수준(40~50phr)에서는 변형 3% 이상에서, 배합량이 높은 수준(60phr 이상)에서는 변형 6% 이상에서 일정한 저장 탄성율을 보이고 있어 입자간에 형성되는 망상구조는 6% 이상의 변형에서 파괴됨을 알 수 있다. 손실 탄성율은 카본블랙 첨가량이 낮은 수준에서는 별다른 영향이 없으나, 높은 수준에서는 1% 변형에서 최대값을 보인 후 완만히 감소하였다. $\tan \delta$ 는 가황시스템에 대한 의존성은 약하나 카본블랙 첨가량 및 변형 변화에 따라 크게 변하였다. 최대 $\tan \delta$ 는 2% 변형에서 나타났으며 그 이상의 변형에서는 일정한 값을 유지하였다.

참 고 문 헌

1. D. A. Meyer and J. G. Sommer, *Rubber Chem. Techno.*, **44**, 258 (1971).
2. A. Voet and F. R. Cook, *Rubber Chem. Technol.*, **41**, 1215 (1968).
3. L. P. G. Treloar, "The physics of rubber elasticity", 3rd ed., Clarendon press, Oxford, 1975.
4. S. Shen, D. A. Mcquarrie and J. L. Jackson, *J. Appl. Phys.*, **38**, 791 (1967).
5. L. Mullins, *Rubber Chem. Technol.*, **42**, 339 (1969).
6. J. T. Byers, "Tire Tech. International '93", # 58, 1993.
7. E. A. Meinecke, "Textbook for the Intermediate Crossespondence Course(II)", Stephens, ACS Rubber Div., 1985.
8. J. D. Ulmer, V. E. Chirico and C. E. Scott, *Rub*

- ber Chem. Technol.*, **46**, 897 (1973).
9. A. I. Medalia, "Akron Rubber Group Meeting", January 26, 1973.
 10. P. P. A. Smit, *Rubber Chem. Technol.*, **41**, 1194 (1968).
 11. M. Porter, *Rubber Chem. Technol.*, **40**, 996 (1976).
 12. L. Mullins, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2**, 1 (1959).
 13. B. Saville and A. A. Waston, *Rubber Chem. Technol.*, **40**, 100 (1967).
 14. J. T. Byers, "Tire Tech. International '93", # 58, 1993.
 15. A. R. Payne and R. E. Whittaker, *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 440 (1971).
 16. R. F. Ohm, *Rubber & Plastic News*, p. 43, May, 1991.
 17. Ph. Cochet, L. Barriquand, B. Dejean and Y. Bomal, "Tyre Tech Asia '96", #13, Singapore, June, 1996.
 18. S. D. Patkar, J. E. Bice and T. A. Okel, "Rubber Division Meeting", #40C, 153th, ACS, Anaheim, June, 1996.