

디엔第三成分單位體가 EPDM加黃體에 미치는 影響

白 南 哲*

本稿는 B.F. Goodrich Research Center(Brecksville, Ohio USA 44141)에 所屬된 Krishna C. Baranwal 및 Geoffrey A. Lindsay 兩氏가 1972年 4月 25~28日 美國 Boston에서 開催된 美國化學會(ACS) 고무部會(The Rubber Division)에서 發表한 論文으로서 termonomer에 의한 EPDM의 特性을 가장 쉽게 알 수 있는 適切한 內容의 것이라고 생각되었기에 여기에 그대로 紹介하고자 한다. 題目的 原名은 “Diene Termonomer Type And EPDM Properties”이다.

1. 要 約

이 論文의 目的은 熱的安定性 및 耐老化性面에 있어서 디엔第三成分單位體(diene termonomer)의 各各의 種類가 EPDM 重合體의 性質에 미치는 效果를 究明하는데 있다.

第三成分單位體는 5種으로 各各 다음과 같다. 즉, ethylidene norbonene(ENB), butadiene(BD), dicyclopentadiene(DCPD), methyltetrahydroindene(MTHI) 및 1,4-hexadiene(HD)이다. 이들을 써서 만든 各各의 EPDM은 同물의 不飽和度로 만들어졌다. 또한 加黃系는 同一한 黃/促進劑系를 使用하였다.

ENB-EPDM이 純고무配合體 및 充填劑含有配合體의 加黃에 있어서 모두 함께 가장 빠른 加黃速度를 보였다. HD-EPDM은 純고무配合體에서 加黃速度가 가장 느렸으나 充填劑含有配合物에서는 DCPD-EPDM보다 는 빨랐다. BD-EPDM을 除外한 이들 重合體는 거의 같은 初期架橋密度를 갖는다.

架橋密度 및 架橋型을 分析하여 보면 BD-EPDM 鎖에서 부타디엔 單位는 불력을 이루고 있다. 또한 HD-EPDM은 純고무加黃體 및 充填劑配合加黃體에 있어서

原架橋結合의 50%가 monosulfide의 構造를 가지고 있다. 以外の 四種의 EPDM 폴리머는 보다 낮은 monosulfide구조를 가진다. 177°C(350°F)의 老化溫度에서 ENB 및 HD폴리머는 約 65% monosulfide 架橋 및 거의 同一한 파괴에너지값(E_b)을 가진다. 그러나 1,4HD의 原架橋의 monosulfide 구조含量이 보다 높다고 해서 그의 耐老化性이 다른 폴리머보다 더 좋다고 는 생각되지 않는다. DCPD는 177°C(350°F)의 老化溫度에서 똑같은 monosulfide 架橋를 가지나 老化溫度가 259°C(500°F)로 높아짐에 따라 monosulfide含量도 增加한다.

550°F(287.7°C)의 老化溫度에서는 EPDM 폴리머의 모든 架橋가 monosulfide구조가 되나 全架橋密度 및 E_b (伸長率, 切斷時의)는 大端히 낮은 것으로 나타나는 데 이것은 酸化에 의한 劣化에 基因되는 것으로 보인다.

窒素氣流속에서의 TGA의 分析結果를 보면 EPDM 加黃體는 800~935°F(427~502°C)의 溫度範圍에서 分解되며 空氣中에서는 750~935°F 範圍에서 分解한다.

2. 序 論

EPDM의 第三成分인 termonomer의 종류를 달리 하여 그의 影響을 檢討한 比較研究報告가 많이 나왔다.^{1)~4)}

本研究의 目的은 디엔 第三成分單位體(termonomer)의 效果를 究明하는데 있다. 즉, 특히 架橋分布, 老化 및 熱的安定性등의 EPDM의 性質이 termonomer에 의하여 어떻게 달라지는가를 알아내는데 있다. 이 研究에 있어서 우리는 各各 다른 termonomer를 가지고

* 慶熙大學校 工科大學

있는 5개의 EPDM이 同一한 稀薄溶液粘度(DSV) (~2.0), 同一한 propylene含量(~40%) 및 좁은 分子量分布를 갖도록 하였다.

3. 材料 및 實驗

ㄱ) 重合反應

本實驗室에서 4개의 各各 다른 EPDM 重合體를 만들었는데 그들의 termonomer는 다음과 같다. 즉, ethylidene norbonene(ENB), methyltetrahydroindene(MTHI), dicyclopentadiene(DCPD), 및 1,3-butadiene(BD)들이다. diene 單位體 및 측매들은 98% 純粹한 것이다.

이들 EPDM은 0°±1°C에서 懸濁重合하였다.

反應槽의 設計 또는 液相에서 單位體의 組成을 一定하게 維持케하는 方法은 다른 곳에서 言及하였다.⁹⁾ 폴리머는 슬러리形式으로 安定化시켰고 50°C에서 16時間 眞空乾燥하였다.

이 研究에서 使用한 1,4-hexadiene terpolymer는 du Pont社에서 購入한 市販品, Nordel 1070이다.

ㄴ) 폴리머抽出

hexadiene polymer를 包含하여 各各 400g의 폴리머를 40°C에서 20時間 酸素가 없는 霧靄氣下에서 아세톤으로 抽出하였다. 이렇게 하면 安定劑와 少量의 低分子量의 고무가 除去된다. 여기서 만들어진 試料는 使用할 때 까지 暗所, 窒素氣流下에서 저장한다.

ㄷ) 폴리머特性測定

에틸렌, 프로필렌 및 各폴리머의 不飽和含量은 抽出된 고무에 對한 赤外線分光分析法으로 測定한다. 不飽和의 水準은 또한 Kolthoff 등¹⁰⁾의 方法과 恰似한 요드모노클로리드法에 의하여 測定된다. IR 分析結果에 의하면 各 EPDM에 있어서의 不飽和는 各重合體의 diene의 存在때문에 나타난다는 것이 立證되었다. 예를들면 부타디엔 三元重合體에 있어서는 不飽和가 부타디엔의 트란스 -1,4-附加때문에 나타난다는 事實을 알게 되었다.

數平均分子量은(\bar{M}_n) 滲透壓法으로 測定하였고 分子量分布는 Water's Gel Permeation Chromatography, Model 200으로 測定하였다. 稀薄溶液粘度(DSV)는 30°C의 툴루엔에서 測定하였다.

유리轉移溫度(Tg)는 duPont differential scanning calorimeter, Model 900으로 測定하였다. 이와같이 하여 얻은 結果는 全部 5개의 폴리머가 完全히 無定形이라는 事實을 알게 되었다.

여기에서 使用한 폴리머의 分析結果를 Table I에서 要約하였다.

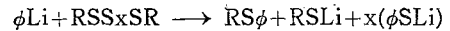
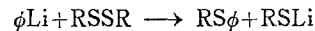
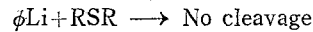
ㄹ) 架橋密度 및 架橋型測定

加黃體의 架橋密度(ν)는 Flory-Rehner의 膨潤法으로 測定하였으며 이때에 溶媒로 cyclohexane을 使用하였다. 化學的架橋密度(ν chem.)는 Flory-Rehner¹¹⁾ 方程式을 써서 計算하였으며 化學的架橋密度와 物理的架橋密度(ν phys.)와의 關係는 Moore-Watson¹²⁾ 및 Mullins 補正曲線으로 補正하였다. 滲透壓法分子量(\bar{M}_n)은 Chain-end補正法을 썼다. EPDM-cyclohexane 일때의 폴리머-용매相互作用파라미터, μ 는 0.35이다.¹⁰⁾

充填劑添加加黃體의 경우에 있어서 膨潤時의 充填劑의 效果를 위한 補正은 Porter의 方法¹¹⁾을 擇하였다.

架橋型 또는 黃의 分布는 Gregg 및 Katrenik¹²⁾가 記述한 바 있는 페닐리튬(phenyllithium)을 使用하여 決定하였다.

다음에서 보는 바와같이 disulfide 및 polysulfide 架橋는 페닐리튬(ϕ Li)에 의하여 分裂되며 monosulfide는 分裂되지 않는다.



加水分解時에 polysulfide의 黃量에 對等하게 thio-phenol이 生成되며 따라서 黃이 炭素原子에 連結되지 않는 셀이 된다.

monosulfide 架橋는 原化學架橋密度(ν chem.)에 對한 페닐리튬處理 後에 ν chem.의 比를 發見하므로써 決定할 수 있다.

이와같이 monosulfide의 값은 炭素-炭素結合이 包含되어 있기 때문에 Gregg¹³⁾가 報告한 바와같이 아주 작다. 나머지의 架橋는 polysulfide 架橋라고 생각되었다.

4. 結果 및 考察

各폴리머의 基本的인 舉動을 理解하기 위하여 이 研究의 大部分을 純고무加黃體를 가지고 하였다. 폴리머들은 ~1.3몰%의 不飽和度를 가지고 있으며 보다 詳細한 폴리머의 特性을 Table I.에 나타내었다. 配合表와 加黃條件은 Table II.에 나타내었다.

純고무加黃體의 콘큐리미터(cone curometer)曲線을 Fig. 1.에 나타내었다.

加黃속도는 Fig. 1.의 curometer time 曲線에서 最高의 句配를 가지고 나타내며 따라서 ENB가 가장 加黃速度가 빠르다. 놀랍게도 HD-EPDM이 가장 느린

Table I
Polymer Characteristics of EPDM's used

EPDM Sample Number	Diene	DSV	Mole % Diene By ICI	Mole % Diene By IR	Mole % Ethylene	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$ Osmotic	GPC $\frac{M_w}{M_n}$	GPC Differential w% Polymer versus Log(Mol. wt.)	DSC T_g °C
909-8	trans 1,4HD	2.24	1.4	1.4	68.4	5.3	6.4		-55
909-5	DCPD	1.80	1.2	1.2	72.1	7.3	6.2		-49
909-4	BD	1.87	1.3	1.2	61.1	8.7	3.5		-57
909-7	MTHI	1.98	1.3	1.1	71.1	11.9	2.3		-49
909-3	ENB	1.80	1.3	1.2	69.3	9.7	2.3		-52

Table II
Cure and Goodrich Flexometer Data on Gum Vulcanizates

Recipe: EPDM-100, Zinc Oxide-5, Stearic Acid-1 Sulfuric- 1.4, TMTD-1.0, and MBTS-0.5.

Polymer No.	909-3	-4	-5	-7	-8
Diene Termonomer	ENB	BD	DCPD	MTHI	1,4HD
Conc Curometer Data @ 302°F					
t_s (scorch time, min.)	4.2	8.0	9.3	13.2	20.5
t_{90} (min.)	14	20	40	27	33
Max. Torque(lbs.)	99	51	100	53	26
Goodrich Flexometer Data(118°F base temp., 17.5% stroke, 143 psi load)					
Duro Hardness	57	54	54	51	51
ΔT (°F)	15	68	23	18	19
% Permanent set	0.7	8.1	1.0	0.7	0.7

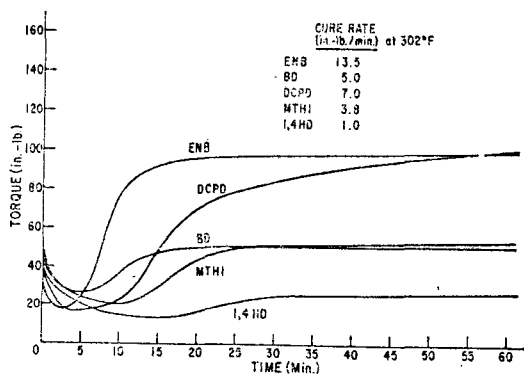


Fig. 1. curometer curves of EPDM gum vulcanizates

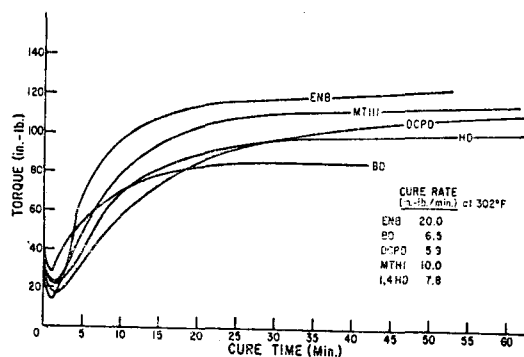


Fig. 2. curometer curves of 50phr black-filled vulcanizates

加黃速度를 나타내며 가장 낮은 토크值를 나타내었다. 그러나 Fig. 2의 充填劑를 配合한 加黃體들의 加黃速度는 다음과 같다.

ENB > MTHI > HD > BD > DCPD

Fujimoto 및 Nakata¹⁴⁾도 비슷한 順序를 報告하고 있다.

HD-EPDM 純고무加黃體 및 充填劑配合加黃體와의 加黃速度의 差異는 카아본블랙-폴리머-加黃劑間的 相互作用에 의한 것으로 믿어지고 있다. Table II의 Goodrich Flexometer에 의한 熱含蓄性을 보면 BD-EPDM이 가장 크고 %永久變化率도 제일 크게 나타났으며 나머지의 모든 폴리머는 좋은 加黃體를 이룩하였다.

架橋密度, 架橋型 및 引張性質에 對한 老化效果

加黃溫度 302°F, 0.05" 두께의 純고무加黃體試料을 2時間 동안 150, 350, 450 및 550°F의 熱空氣中에서 各各 老化시켰다.

이 試料에 對하여 老化 24時間 後에 E_s (energy-to-brake) 및 架橋分析을 하였다.

Fig. 3은 老化에 의하여 變化한 全化學架橋密度, $\nu_{chem.}$ 를 나타낸 것이다.

ENB 및 HD 폴리머는 거의 同一한 原架橋密度, $\nu_{chem.}$ 를 가지고 있다. 즉 老化로 因하여 같은 水準까지 低下되었다.

Fig. 4에서 老化前의 monosulfide 架橋密度의 差異를 볼 수가 있다. 즉 HD의 密度가 約 50%이고 ENB

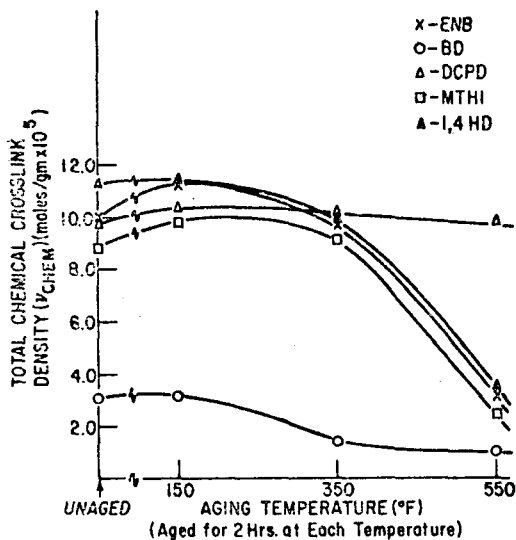


Fig. 3. total chemical crosslink densities (ν_{chem}) of unaged and aged EPDM gum vulcanizates

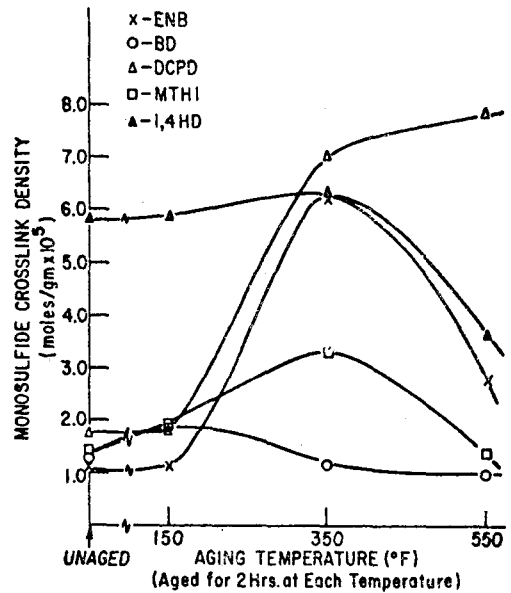


Fig. 4. monosulfide crosslink densities of unaged and aged EPDM gum vulcanizates

가 15%이나 老化後에는 이 두 加黃體의 架橋密度에서 差異點을 찾아볼 수가 없다. 350°F에서 높은率의 ENB-polysulfide 架橋는 monosulfide 架橋로 轉換되며 또한 ENB 및 HD 加黃體는 約 65%의 monosulfide 架橋와 거의 같은 E_s 값을 가지게 된다. 그리고 이 값은 老化前의 E_s 값보다 낮은 것이다.

BD-EPDM 폴리머는 가장 낮은 化學架橋密度($\nu_{chem.}$) (Fig. 3)를 가지고 있으며 또한 polysulfide 架橋 (Fig. 5)當 가장 높은 數의 黃原子를 가지고 있다. 이것은 BD 單位體 單位가 BD-EPDM에 불력으로 結合되어 있다고 생각된다. 이와같은 狀態에서 BD 單位의 불력이 架橋時에 效果의므로 架橋를 이루게되어 따라서 polysulfide 架橋當 가장 많은 數의 黃原子를 가지게 되는 것이라고 볼 수가 있다. 架橋當 黃原子의 數를 다른 4種의 폴리머와 比較하여 보면 BD-EPDM에서의 BD 불력은 3~5모노머單位만큼 含有되어 있는 것으로 나타나고 있다. 이태리 Montedison社¹⁴⁾의 加오존分析結果에 의하면 BD-EPDM 폴리머에 5~15BD 모노머單位불력이 存在하는 것으로 나타나고 있다.

DCPD-EPDM은 550°F의 老化後에도 例外로 나타나고 있어 化學架橋密度($\nu_{chem.}$)가 全然 變하지 않았다 (Fig. 3). 생각컨대 이 加黃體가 老化時에 硬化되었다고 보는 것이다.

이와같은 現象은 German¹⁵⁾ 등에 의하여도 報告된바 있다.

硬化現象은 아마도 DCPD폴리머의 계속적인 느린 加黃速度 때문이라고 생각되며 逆加黃(reversion) 경향은

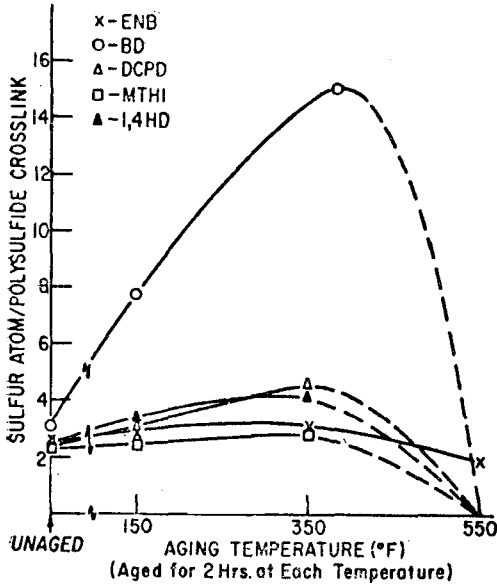


Fig. 5. sulfur atom/polysulfide crosslink for unaged and aged EPDM gum vulcanizates

거의 없는 것으로 나타났다.^{15,16)} 이것은 DCPD型 올레핀의 水素하나를 가지고 있는 α -炭素原子가 손쉽게 떨어져 나가지 않기 때문으로 생각된다. 이事實은 350°F 및 550°F에서의 老化에도 높은 monosulfide含量을 가진다는 것으로도 明白히 알수가 있다.

500°F의 老化溫度에서 거의 모든 架橋가 적어도 EPDM폴리머에 있어서는 monosulfide型이나, 全架橋密

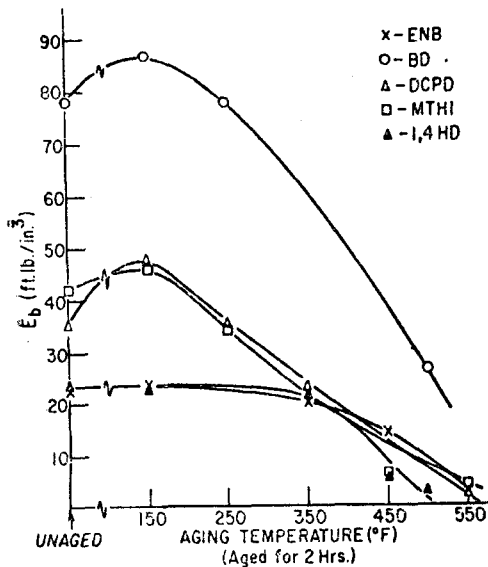


Fig. 6. energy-to-break for unaged and aged EPDM gum vulcanizates

도 및 E_b 는 대단히 낮은 것으로 이것은 老化時 酸化에 의한 解重合때문이라고 생각된다.

純 고무加體의 酸素吸着 및 應力緩和

熱老化에 의한 性質의 變化機構를 說明하기 위하여 各各의 純 고무加體에 對하여 150°C에서의 酸素의 吸着 및 100°C에서의 應力緩和를 測定하였다.

試料 0.25"×0.25"×2.75"의 것을 酸素吸着裝置와 應力緩和試驗器를 써서 測定하였다.

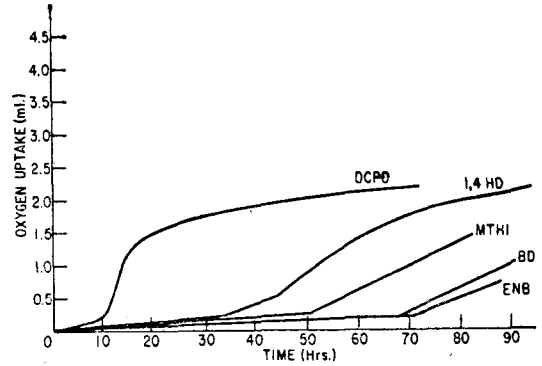


Fig. 7. oxygen absorption at 150°C gum vulcanizates

Fig. 7은 酸素吸着資料를 풀뚫한 것이다. 純 고무加體의 酸素吸着速度는 다음과 같다(Table III).

Table III
Oxygen Absorption Rates of Gum Vulcanizates

Diene Termonomer	Breakpoint (hours)	Oxygen Absorption Rate (ml./hr.)
ENB	65	0.028
BD	62	0.036
DCPD	10	0.23
MTHI	45	0.036
1,4HD	40	0.057

Termonomer	Relaxation Time($t_{1/3}$ hours)
ENB	40
BD	4
DCPD	17
MTHI	50
1,4HD	65

DCPD폴리머는 切斷點(breakpoint)이 가장 짧고 吸着速度가 가장 빠르다. ENB-EPDM은 오히려 反對이다. HD폴리머는 ENB보다 거의 2倍의 吸着速度를 나타내고 있다.

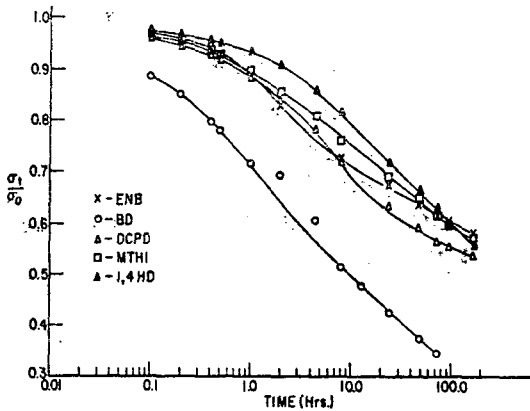


Fig. 8. stress-relaxation of EPDM gum vulcanizates at 100°C in air

그러나 HD의 應力緩和는 ENB 보다 약간 良好하다 (Fig. 8). 應力緩和는 酸化外에 어떠한 다른 機構로 일어난다는 것을 나타내는 것으로 이것은 아마도 polysulfide型이 monosulfide型으로 轉換되는 過程에서 일어나는 것이라고 생각된다.

BD-EPDM의 應力緩和는 높은 含量的 polysulfide 架橋 및 낮은 架橋度때문인 것으로 생각된다.

充填劑配合 加黃體

架橋密度 및 引張性質:

이 加黃體를 위한 配合는 純 고무加黃體의 경우 (Table II)와 같으며 다만 거기에서 HAF/oil을 50/15만큼 添加하였다. 配合物은 302°F에서 最適加黃이 될때까지 加黃하였다.

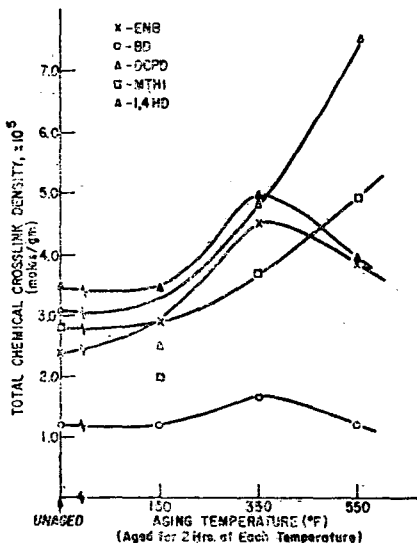


Fig. 9. total chemical crosslink densities of EPDM filled-vulcanizates

全化學架橋密度(ν chem.)資料를 Fig. 9에 나타내었다.

금방 알아 볼 수 있는 한가지 事實은 充填劑配合加黃體의 ν chem.값은 純 고무加黃體 (Fig. 3)의 그것의 약 3分の 1이라는 것이다. 이 현상은 EPDM配合物에서 벌써전 부터 관찰된 일이며 틀림이 없는 것으로 생각된다.

이 差異에 對한 理由는 아직 究明되지 못하였으며 目下研究가 進行中이다. 그러나 우리가 생각할 수 있는 것은 充填劑로서의 카아본 블랙이 物理的인 存在로 하나의 稀釋劑로 作用하고 있거나. 또는 얼마만큼의 加黃劑를 吸收하기 때문 이라는 推測이다.

한편 이 充填劑配合加黃體의 E_s 값은 純 고무加黃體 (Fig. 6)보다 훨씬 높다는 것이다 (Fig. 11). 이 事實은 充填劑配合 고무가 純 고무加黃體와 比較할때에 物理的인 架橋, 얽힘(entanglements) 및 카아본블랙-폴리머結合이 훨씬 많이 存在한다는 것을 나타내는 것이다.

DCPD-EPDM의 계속적인 加黃도 다시 알 수가 있다. 純 고무加黃體에서 본바와같이 BD加黃體는 훨씬 낮은 ν chem.을 가지고 있고 또한 非效果的인 것이다.

期待한 바와같이 monosulfide架橋는 모든 폴리머에 있어서 老化後 (Fig. 10)에는 增加하게 된다. 1,4HD-EPDM은 처음 부터 ~50%의 monosulfide 架橋를 가지고 있어 다른 폴리머들 보다 가장 높다. 이와 같이 1,4-HD는 老化後에도 보다 나은 引張性質을 가지고 있음을 期待할 수가 있다.

이와는 反對로 MTHI (Fig. 11)는 E_s 값이 다른 폴리머加黃體들 보다 높다. 그리고 1,4-HD 및 ENB의

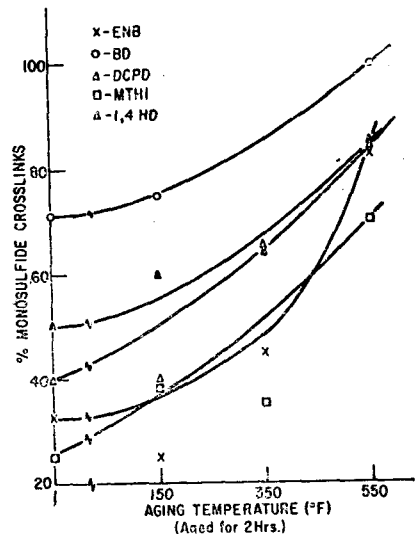


Fig. 10. monosulfide crosslinks of EPDM filled-vulcanizates

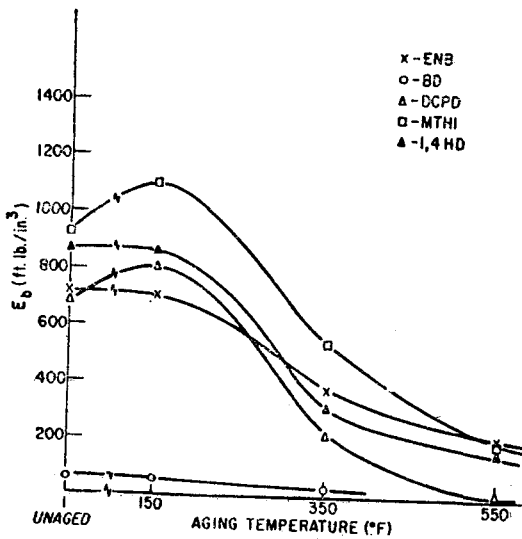


Fig. 11. effect of heat aging energy-to-break for filled vulcanizates

老化後의 E_b 는 거의 同一하다. 아마도 이 경우에 있어서의 老化性은 化學架橋나 monosulfide架橋보다는 物理架橋에 依하여 左右되는 것으로 생각된다.

熱含蓄性 및 耐摩耗性 :

充填劑配合加黃體의 熱含蓄性을 比較하면 다음의 Table IV와 같다.

Table V는 充填劑配合加黃體의 Pico耐摩耗試驗結果이다.

老化後의 結果는 實用에 適切함을 나타내고 있다.

硬度 및 Pico係數는 ENB가 가장 높다. 耐摩耗性은

硬度에 從屬되는 性質이다. 따라서 加黃體를 比較할 때에는 一定한 硬度에서 하여야 한다. EPDM에 關한 研究에서 Pico係數 4點의 增加는 硬度가 하나 增加한다는 것을 알았다. Table V에서 듀로미터 硬度가 68일 때에 比較한 各加黃體의 Pico耐摩耗係數를 나타내었다. 가장 낮은 耐摩耗係數를 나타낸 BD를 除外하고는 全部가 비슷한 係數를 나타내었다. 이 結果는 Satake²⁾ 등의 報告와는 不一致하는 것으로 Satake는 1,4HD가 ENB老化前加黃體보다 Pico 摩耗가 보다 좋다고 하였다.

熱安定性

이들 加黃體는 酸素吸收速度가 各各다르고 또한 monosulfide架橋含量도 다르기 때문에 이 두 要因이 熱的安定性, 或은 熱分解에 影響을 미치게 하는가를 알아보기로 하였다. 그리하여 抽出原料폴리머, 純고무配合 및 充填劑配合加黃體를 窒素 및 空氣氣流下에서 加熱速度 50°C/分으로 TGA로 究明하였다. Fig. 12 및 13에 充填劑配合加黃體만의 TGA曲線을 나타내었다. 여기서보면 窒素氣流下에서 이들 試料의 分解가 同一하게 나타났다(Fig. 12). 重量減少는 350~360°F(175~180°C)에서 일어났고 漸次的으로 850°F(450°C)까지 계속되었다. 10%의 重量減少가 試料中의 主로 기름含量 때문에 일어났음을 알게되었다. 重量減少는 800~935°F(425~505°C)에서 急速히 일어났다. 1025°F(550°C)에서도 32~34%의 殘渣가 남아있었고 이것은 1650°F(900°C)까지 加熱하여도 그대로 남아 있었다. 이 殘渣는 酸化되지 않은 카아본블랙이다.

Table IV

B.F. Goodrich Flexometer Data(118° base temp., 143psi load and 0.175" stroke)

Diene Type	ENB	BD	DCPD	MTHI	1,4HD
Cure time(min.)	35	35	55	40	40
$\Delta T(^{\circ}F)$	49	113	63	54	44
% Permanent set	0.9	blow-out	1.3	1.4	1.0

Table V

Pico Abrasion Resistance of Filled Vulcanizates

Diene Type	ENB	BD	DCPD	MTHI	1,4HD
Unaged					
Pico Abrasion Index	137	61	135	135	116
Aged(24 hours @250°F in air)					
Duro Hardness	73	70	71	70	68
Pico Abrasion Index	155	80	154	148	136
Pico Index Normalized to 68 Durometer	135	62	142	140	136

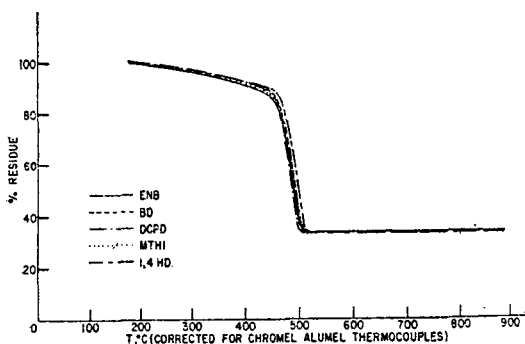


Fig. 12. thermograms of EPDM filled-vulcanizates in nitrogen (55°C/min. Heating Rate)

空氣氣流下에서도 分解는 同一하다. 重量減少는 350°~360°F(175~180°C)에서 시작되며 750~935°F(400~505°C)에서 約 65%의 減少를 보였다. 二次吸熱은 935°F(505°C)가 지나서 보였으며 이것은 카아본블랙의 酸化에 의한 것으로 생각된다.

따라서 酸素吸收速度나 monosulfide 架橋가 이들 EPDM폴리머의 熱的分解에 영향을 미치지 않는다는 事實을 알게 되었다.

REFERENCES

1. R.J. German, M.C. Kirkham and J.F. Yardley; SRS, issue 2, p.47, November (1969).
2. K. Satake, T. Sone, and M. Hamada; Journal IRI, 4, 71 (1971).
3. K. Satake, T. Wada, M. Hamada and T. Mori; Journal IRI 5, 223 (1971).
4. K. Fujitomo and S. Nakada; J. Appl. Polym. Sci., 13, 1509, (1969).
5. G. Crespi and G. DiDrusco; Hydrocarbon Processing, February (1969). p.103.
6. T.S. Lee, I.M. Kothhoff and E. Johnson;

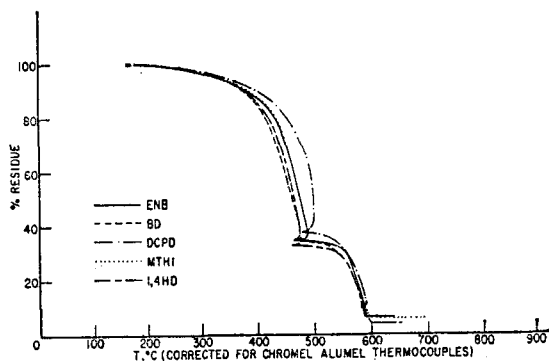


Fig. 13. thermograms of EPDM filled-vulcanizates in Air(50°C/min. Heating Rate)

Anal. Chem. 22, 995 (1950).

7. P.J. Flory and J. Rehner, Jr.; J. Chem. Phys. 11, 512,521, (1943).
8. C.G. Moore and W.F. Watson; J. Polymer Sci., 19, 237 (1956).
9. L. Mullins; J. Appl. Polymer Sci., 2,1(1959).
10. C.Z. Sheehan, A.L. Bista; Rub. Chem. Tech. 39, 149 (1966).
11. M. Porter, Rub. Chem. Tech., 40, 866(1967).
12. E.C. Gregg, Jr. and S. E. Katrenik, Rub. Chem. Tech. 43, 549 (1970).
13. E.C. Gregg, Jr., J. Polymer Sci., Part C, 24, 303 (1968).
14. V. Zamboni and P. Longi, Montedison Co., Milan, Italy; Private communication.
15. H.D. Stemmer, Kaut. Gummi Kunstst, 21,615 (1968).
16. F.P. Baldwin, Rub. Chem. Tech. 43, 1040 (1970).
17. T.C.P. Lee, L.H. Sperling and A.V. Tobolsky, J. Appl. Poly. Sci., 10, 1831 (1966).