

SBR의 加黃促進劑 併用效果에 의한 加黃特性 研究

崔在頌·李基鍾*

慶熙大學校 大學院 化學工學科

全州又石大學 化學科*

1982年 9月 6日 接受

A Study on the Vulcanization Characteristic of Combined Accelerators in SBR compounds.

Jae Woon Choi and Ki Jong Lee*

Dept. of Chemical Engineering, Graduate School of Kyung Hee University,

Department of Chemistry, Chon Ju Woosuk College.*

(Received Sep. 6, 1982)

ABSTRACT

The purpose of this study is to get comparative results on the combined accelerator systems comprised of MBT, MBTS, DPG and CBS with TMTD, TMTM, Zn-MDC and DPG to SBR compound.

Vulcanization characteristics and physical properties of the combined accelerators have been studied by mean of the Mooney viscometer, ten-

sile testing machine, aging chamber and so on.

According to the test results, TMTD with DPG system has shown faster Mooney scorch time than other system.

The vulcanizate comprise of Zn-MDC with DPG and TMTD with DPG accelerator system has taken advantage of heat resistance.

I. 序 論

1839年 Charles Goodyear가 생고무에 황을 넣고 녹는점 이상 가열하여 熱安定性이 있는 고무를 만들었다. 이 加黃法의 發明은 近代 고무工業의 基礎가 되었다.

그 후 1906年 George Oenslayer가 처음으로 아닐린系 有機化合物이, 加黃을 促進하는 効力을 發見하였다.

加黃理論은 Weber¹⁾가 고무와 황의 純化學反應이란 것을 提唱하였으며 그 反應메커니즘은 Kirchhof²⁾, Skellen³⁾, Prins⁴⁾, Sheppard, Krahl⁵⁾, Katz⁶⁾에 의하여 究明되었다.

고무의 彈性理論은 Wöhlich⁷⁾, Bruni⁸⁾, Meyer, Ferri⁹⁾, Kuhn¹⁰⁾에 의하여 밝혀졌다.

加黃고무의 構造研究는 Jones¹¹⁾, Reed, Doak¹²⁾, Kemp¹³⁾, Selker, Farmer, 神原¹⁴⁾에 의하여 解明되었으며 황의 活性化說에는 Stern¹⁵⁾, Spence, Young¹⁶⁾, Nordlander¹⁷⁾, Atens¹⁸⁾에 의하여 究明되었다.

促進劑作用에서 Williams¹⁹⁾ 20)는 電子論的 考察을 하였으며 Stiehler, Wakelin²¹⁾는 促進劑 혹은 2價金屬酸化物은 加黃中 고무分子와 反應한다는 것을 證明하였다.

TMTD에 의한 加黃 理論은 Scheele²²⁾~27), Brokh²⁸⁾, Dogadkin²⁹⁾, Crig³⁰⁾, Moore³¹⁾에 의하여 研究되었다.

加黃促進劑는 加黃速度를 빠르게하여 加黃時間을 短縮시킬 뿐만아니라 加黃溫度를 낮추고 고무製品의 品質을 改善시킨다.

有機加黃促進劑를 그 特性에 맞도록 使用하면 더욱 効果의이고 이것을 2種 혹은 3種을 併用하면 또 다른 效果를 나타낸다. 즉 促進劑를 併用하므로서 活性를 增加시키고 早期加黃을 防止하는 등 製品에 良好한 結果를 주게 된다.

本 研究에서는 加黃促進劑 MBTS, CBS, MBT, D-PG의 單獨使用과 이들 加黃促進劑와 TMTD, TMTM, Zn-MDC를 併用 使用하였을때 加黃工程에 影響을 미치는 무오니 스코오치 시간과 이들 加黃物의 物理的 性質을 比較 檢討하였다.

II. 實 驗

1. 材 料

- 1) SBR (Styrene Butadiene Rubber)
韓國合成고무製品, KOSYN # 1502, 무오니粘度: 48 ML₁₊₄ (100°C), 比重: 0.93
- 2) HAF (High Abrasion Furnance Black)
럭키콘티넨탈카본製品, 코비중: 23 lb/ft³, pH: 7~9, DBP吸油量: 102cm³/100g, 加熱減量: 0.75% 수분: 1.5%以下
- 3) 酸化亞鉛 (Zinc Oxide)
國際化成製品, 亞鉛華特號, 平均粒子지름: 0.5~1.0 μ, 比重: 5.5, pH: 8.8, 吸油量: 35ml/gr
- 4) 黃 (Sulfur)
고무用 1種, 黃~灰黃色 粉末, 比重: 2~2.1, 水分: 0.21%以下
- 5) 스테아르산
天光油脂製品, 比重: 0.84, 녹는 점: 56~60°C, 水分: 0.5%以下, 中和價: 193~203
- 6) 加黃促進劑 MBTS (Dibenzothiazyl disulfide)
大內新興製品(日本), NOCCELER-DM, M.W: 332.49, 녹는점: 170°C以上, 灰分: 0.3%以下, 水分: 0.3%以下
- 7) 加黃促進劑 CBS (N-cyclohexyl-2-benzothiazol sulfenamide)
大內新興製品(日本), NOCCELER-CZ, M.W 264.41, 녹는점: 94°C以上, 灰分: 0.3%以下, 水分: 0.5%以下.
- 8) 加黃促進劑 MBT (2-Mercaptobenzothiazole)
大內新興製品(日本), NOCCELER-M, M.W 167.25, 녹는점: 173°C以上, 灰分: 0.3%以下, 水分: 0.3%以下.
- 9) 加黃促進劑 DPG (Diphenyl guanidine)

川口化學製品(日本), ACCEL-D, M.W: 211.27, 녹는점: 144°C以上, 灰分: 0.5%以下, 水分: 0.3%以下.

10) 加黃促進劑 TMTD (Tetramethyl thiuram disulfide)
大內新興製品(日本), NOCCELER-TT, M.W 240.43, 녹는점: 140°C以上, 灰分: 0.3%以下, 水分: 0.3%以下.

11) 加黃促進劑 TMTM (Tetramethyl thiuram monosulfide)
大內新興製品(日本), NOCCELER-TS, M.W 208.37, 녹는점: 103°C以上, 灰分: 0.3%以下, 水分: 0.3%以下.

12) 加黃促進劑 Zn-MDC (Zinc dimethyl dithiocarbamate)
大內新興製品(日本), NOCCELER-PZ, M.W 305.80, 녹는점: 245°C以上, 灰分: 30%以上, 水分: 0.3%以下.

13) 老化防止劑 PBN (Phenyl-β-naphthylamine)
Bayer 製品(西獨), Antioxidant PBN, M.W 219.29, 녹는점: 105°C以上, 比重: 1.2

2. 實驗機器

- 1) 로올러: 203.2mm × 406.4mm (8" × 6")
- 2) 무오니粘度計, Toyoseiki 社製(日本)
- 3) 레오미터: Monsanto 社製(美國), Model 100
- 4) 引張試驗機: 東光精密社製, 300kg
- 5) 硬度計: shore A, Tectock 社製(日本)

3. 實驗方法

1) 配合表

本 實驗에 適用한 고무配合은 다음 Table 1. 과 같

2) 混練 및 加黃

混練은 지름 203.2mm, 길이 406.4mm, 회전비 1:1.20의 오픈 로올러를 使用하여 틀 간격은 4.0mm, 로올러 온도를 65 ± 5°C로 하여 고무를 로올러에 잡아 5번 짜른 다음 카아본블랙, 산화아연, 황, 스테아르산 및 老化防止劑를 넣어 混練하였다. 이 配合고무를 1kg씩 分割하고 여기에 加黃促進劑를 각각 配合하였다.

위 配合고무를 두께 5mm板으로 뽑아서 24時間 熟成시킨다음 스코오치 시간을 測定하고 加黃하였다.

加黃은 150°C의 電氣加熱式 프레스에서 12分間 加黃시켜 試驗片으로 使用하였다.

3) 試驗方法

- (1) 硬度試驗

Table 1. Recipe of SBR compound

Recipe No.	Accelerators	phr	Recipe No.	Accelerators	phr
1	MBT	1.5	11	TMTD + DPG	0.5 + 1.0
2	MBTS	1.5	12	TMTD + CBS	0.5 + 1.0
3	DPG	1.5	13	TMTM + MBT	0.5 + 1.0
4	CBS	1.5	14	TMTM + MBTS	0.5 + 1.0
5	DPG + MBT	0.5 + 1.0	15	TMTM + DPG	0.5 + 1.0
6	DPG + MBTS	0.5 + 1.0	16	TMTM + CBS	0.5 + 1.0
7	DPG + CBS	0.5 + 1.0	17	Zn MDC + MBT	0.5 + 1.0
8	MBTS + CBS	0.5 + 1.0	18	Zn MDC + MBTS	0.5 + 1.0
9	TMTD + MBT	0.5 + 1.0	19	Zn MDC + DPG	0.5 + 1.0
10	TMTD + MBTS	0.5 + 1.0	20	Zn MDC + CBS	0.5 + 1.0

Standard recipe : SBR 1502 : 100, HAF : 40, ZnO : 5, S : 2, Stearic acid : 1, Antioxidant PBN (phr) : 1, Accelerator : above

KS M 6518³²⁾ (加黃 고무 物理試驗方法)의 6. 硬度試驗에 따라 스프링식(shore A) 硬度計로 測定하였다.

(2) 引張試驗

KS M 6518의 4. 에 따라 3호형 試驗片으로 잘라 引張速度 500 ± 25 mm/min 표선거리 20 mm로 하여 引張強度, 伸張率, 引張應力를 測定하였다.

(3) 老化試驗

KS M 6518의 7. 에 따라 空氣加熱式 老化試驗機로 試驗溫度 100 °C에서 각각 70時間 老化시킨후 硬度變化, 引張強度變化率, 伸張率 變化率을 測定하였다.

(4) 무으니 粘度試驗

KS M 6604³³⁾ (未加黃 고무 物理試驗方法)에 따라 L型 로우터를 使用하여 試驗溫度 120 ± 1 °C에서 豫熱時間 1分, 로우터 作動時間 4分으로 하여 ML₁₊₄, ML(min), ML(max), t₅, t₃₅를 測定하고 t₃₀를 計算하였다.

(5) 反撥彈性試驗

KS M 6518에 따라 試驗片은 두께 12.7 ± 0.13 mm, 지름 약 29 mm의 직 원주형으로 하여 反撥彈性率을 測定하였다.

(6) 引裂強度試驗

KS M 6518에 따라 B형 試驗片을 使用하여 測定하였다.

(7) 압축영구줄음試驗

KS M 6518에 따라 試驗片은 두께 12.70 ± 0.13 mm, 지름 약 29.0 mm의 직 원주형을 使用하여 압축비율 25%, 시험온도 100 °C에서 22 시간 압축후 測定하였다.

本 研究에서는 合成고무 SBR에 加黃促進劑 MBT, MBTS, DPG, CBS의 單獨 및 TMTD, TMTM, Zn MDC와를 併用使用하였을때 무으니스코오치 시간과 物理的 性質을 究明하였다.

1. 무으니 스코오치 시간

未加黃고무가 加黃工程에 影響을 미치는 무으니 스코오치 시간을 Fig.1 및 Table 2에 나타내었다.

SBR配合에 있어서 무으니 스코오치 시간은 單獨使用하였을 때는 MBT > MBTS > CBS > DPG의 順으로 빨라지고 있으며 이들 加黃촉진제에 DPG, TMTD, TMTM, Zn MDC를 併用하였을 때는 TMTD > TM > Zn MDC > DPG의 順으로 빨라지고 있다.

또 TMTD에 MBT, MBTS, DPG, CBS를 併用하였을 때는 DPG > MBT > MBTS > CBS의 順으로 빨라지고 있으며 單獨보다 併用함으로써 加黃速度가 빨라지는 現象을 나타낸다.

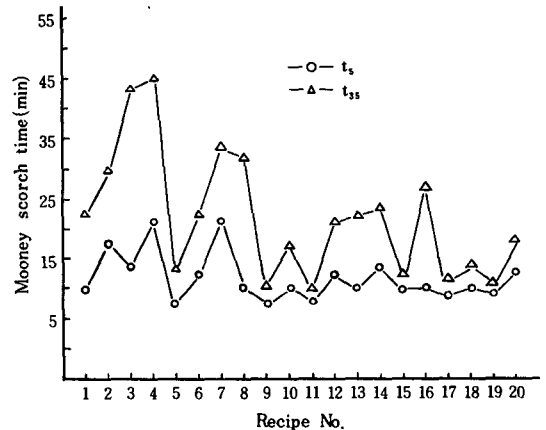


Fig.1 Comparison of the Mooney scorch time at 120 ± 1 °C

III. 結果 및 考察

2. 硬度

SBR 配合에 있어서 硬度는 Fig. 2 및 3과 Table 3에 나타낸 바와 같다. 상태에서 單獨使用하였을 때는 DPG < MBTS < MBT < CBS의 順을 보이고 있으며 이를 加黃促進劑에 DPG, TMTD, TMTM, Zn MDC 를 併用하였을 때는 TMTD > TMTM > Zn MDC > DPG의 順으로 硬度가 높아지고 있다.

100 °C에서 70 시간 熱老化後는 單獨일때 MBT > CBS > MBTS > DPG의 順을 보이고 있으며 이들 加黃促進劑를 併用하였을 때는 TMTD > TMTM > ZnMD-C > DPG의 順으로 좋은 현상을 보이고 있다.

즉 併用함으로서 상태에서는 경도가 높아지고 있으며 熱老化에서는 좋은 結果를 보이고 있다.

이것은 加黃促進劑를 併用함으로서 活性化되기 때문인 것으로 생각된다.



Fig. 2 Comparison of hardness.



Fig. 3 Comparison of hardness change after Aging, 100 °C × 70 hrs.

Table 2. Cure curve values for the comparison of dependence on combined vulcanization of MBTS, CBS, MBT, DPG, TMTD, TMTM and Zn-MDC accelerators in SBR compounds.

Recipe No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ML ₍₁₊₄₎ (120 °C)	49.8	48.5	50.5	48.6	51.5	47.7	46.4	46.2	50.5	45.6
ML _(min)	48.2	44.5	48.0	43.1	50.1	43.3	42.3	43.5	48.7	45.2
ML _(max)	83.0	79.3	83.0	77.9	85.0	78.0	77.2	78.3	83.8	80.1
t ₅	11'12"	18'30"	13'12"	21'36"	8'42"	13'00"	20'54"	10'24"	7'24"	10'30"
t ₃₅	22'36"	30'00"	42'48"	44'42"	15'30"	21'54"	34'00"	31'54"	10'24"	15'30"
t ₄₃₀	11'24"	11'30"	29'36"	23'06"	6'48"	8'54"	13'06"	21'30"	3'00"	5'00"

Recipe No.	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
ML ₍₁₊₄₎ (120 °C)	45.3	49.7	50.4	50.1	51.8	45.7	56.6	51.9	52.4	51.2
ML _(min)	46.2	45.2	47.4	45.8	46.7	43.6	52.3	47.8	49.9	47.0
ML _(max)	81.2	75.9	82.0	80.8	83.7	78.5	87.2	82.8	84.3	82.1
t ₅	7'24"	13'12"	10'30"	14'48"	10'06"	10'54"	8'06"	10'00"	7'24"	12'42"
t ₃₅	9'42"	19'06"	20'06"	21'30"	13'06"	28'54"	12'36"	14'54"	10'54"	18'06"
t ₄₃₀	2'18"	5'54"	9'36"	6'42"	3'00"	18'00"	4'30"	4'54"	3'30"	5'24"

3. 引張強度

SBR配合에 있어서 引張強度는 Fig. 4 및 5와 Table 3에 나타낸 바와 같은데 상태에서 單獨使用하였을 때는 MBTS > MBT > CBS > DPG의 順을 보이고 있으며 이들 加黃促進劑에 DPG, TMTM, TMTD, Zn MDC를 併用하였을 때는 DPG > TMTD > Zn MDC > TMTM의 順으로 引張強度가 좋아지고 있다.

100 °C에서 70 시간 熟老化後는 單獨일때 MBTS > CBS > DPG > MBT의 順을 보이고 있으며 이들 加黃促進劑에 DPG, TMTD, TMTM, Zn MDC를 併用하였을때는 TMTD > Zn MDC > TMTM > DPG의 順을 보이고 있다.

併用에서 DPG를 併用하였을때 熟老化後의 引張強度가 가장 좋은 結果를 나타낸다.

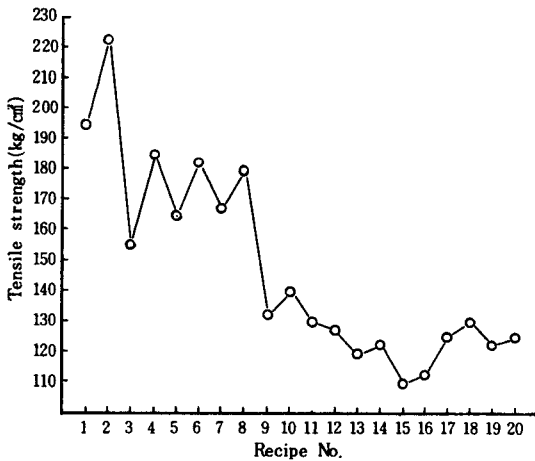


Fig. 4 Comparison of Tensile strength.

상태에서는 併用보다 單獨일때가 좋은 結果를 나타내고 있다.

4. 伸張率

SBR配合에 있어서 伸張率은 Fig. 6 및 7과 Table 3에 나타낸 바와 같은데 상태에서 單獨使用하였 때는 DPG > MBTS > MBT > CBS의 順을 보이고 併用하였을때는 DPG > Zn MDC > TMTD > TMTM의 順을 보이고 있다.

100 °C에서 70 시간 熟老化後의 伸張率 變化率은 單獨일때 MBTS > DPG > CBS > MBT의 順을 보이고 있으며 이들 加黃促進劑에 DPG, TMTD, TMTM, Zn MDC를 併用하였을때는 Zn MDC > TMTM > TMTD > DPG의 順을 보이고 있다. 또 MBT, MBTS, D

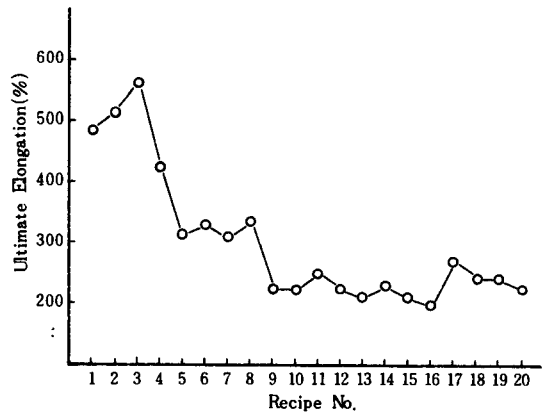


Fig. 6 Comparison of Ultimate elongation.

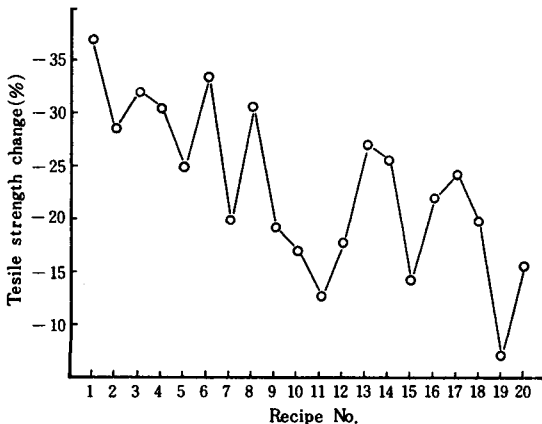


Fig. 5 Comparison of Tensile strength change after Aging, 100 °C × 70 hrs.

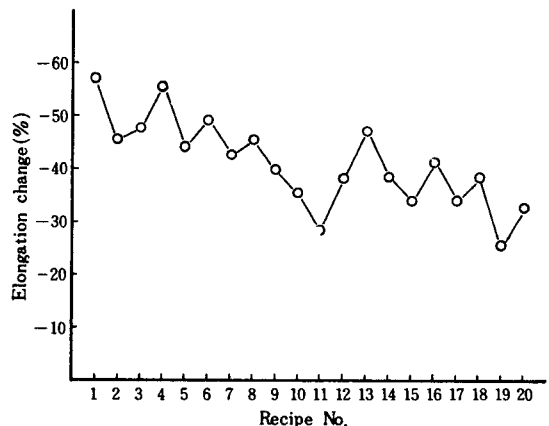


Fig. 7 Comparison of Elongation change after Aging, 100 °C × 70 hrs.

PG, CBS를 併用하였을때는 DPG의 併用이 가장 좋은 結果를 나타내고 있으며 單獨보다 併用일때가 아주 좋은 結果를 나타내고 있다.

5. 引張應力

SBR 配合에 있어서 100% 引張應力은 Fig. 8과 Table 3에 나타낸 바와 같다. 單獨使用하였을때는 CBS>MBTS>MBT>DPG의 順을 보이고 있으며 併用하였을때는 TMTM>TMTD>ZnMDC>DPG의 順을 보이고 있다.

單獨일때가 併用일때 보다 아주 좋은 結果를 나타내고 있다.

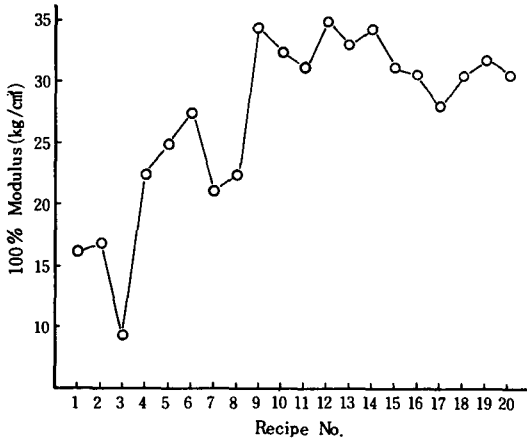


Fig.8 Comparison of 100% Modulus.

6. 引裂強度

SBR 配合에 있어서 引裂強度는 Fig. 9과 Table 3에 나타낸 바와 같다. 單獨使用하였을때는 MBT>M BTS>DPG>CBS의 順을 보이고 있으며 併用하였을

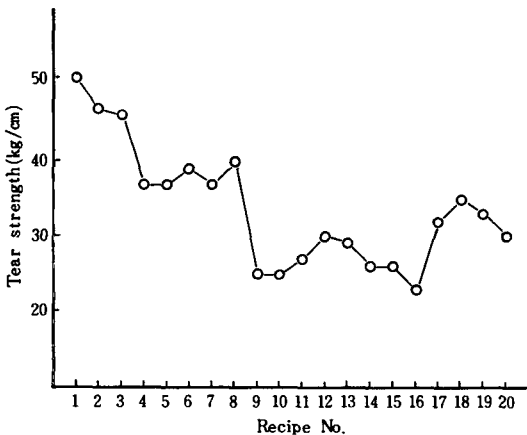


Fig.9 Comparison of Tear strength.

때는 DPG>ZnMDC>TMTM>TMTD의 順을 보이고 있다.

引裂強度는 單獨일때가 併用보다 좋은 結果를 나타내고 있다.

7. 反撓彈性

SBR 配合에 있어서 反撓彈性率은 Fig. 10과 Table 3에 나타낸 바와 같은데 單獨使用하였을때는 MBT>MBTS>CBS>DPG의 順을 보이고 있으며 併用하였을때는 DPG>ZnMDC>TMTM>TMTD의 順을 보이고 있다.

單獨일때가 併用보다 아주 좋은 結果를 보이고 있다.

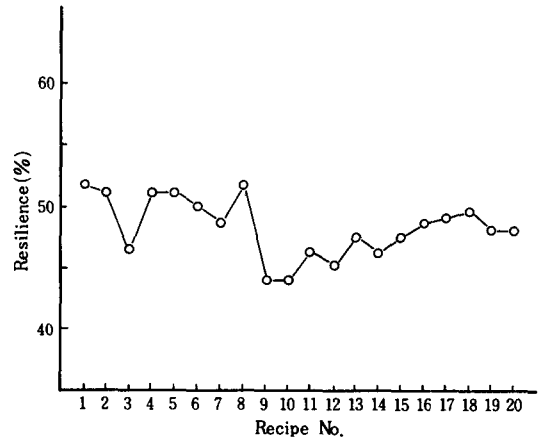


Fig.10 Comparison of Resilience.

8. 압축영구주름

SBR 配合에 있어서 압축영구주름율은 Fig.11과 Table 3에 나타낸 바와 같은데 100°C에서 22시간,

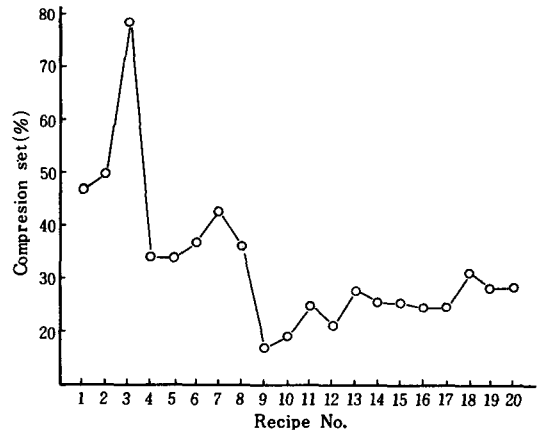


Fig.11 Comparison of Compression set after heating, 25% def. for 100°C × 22 hrs.

Table 3. Physical properties of vulcanizates.

Recipe No. Test item	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Hardness(Hs)	58	57	55	62	63	62	63	62	65	66	65	66	64	65	65	65	63	64	64	64
Tensile strength (kg/cm ²)	196	222	154	187	162	183	168	181	131	138	129	125	116	119	108	112	124	128	120	123
Ultimate elongation (%)	490	560	560	410	310	330	310	340	210	210	230	210	200	210	200	190	240	230	230	220
100% Modulus (kg/cm ²)	15.6	15.9	9.9	22.3	24.7	27.4	20.2	22.8	34.4	32.3	30.2	35.7	33.7	34.1	30.6	29.8	27.4	29.3	31.0	29.3
Tear strength (kg/cm)	51.6	47.1	45.8	35.8	35.4	37.0	35.5	37.1	24.5	24.5	25.4	27.9	26.9	24.5	24.6	21.6	29.9	33.4	31.2	27.2
Resilience(%)	52	51	47	51	51	50	49	52	44	44	46	45	47	46	47	48	48	48	47	47
Hardness change, degree (100°C×70 hr.)	+10	+12	+12	+11	+7	+8	+9	+9	+6	+4	+5	+4	+8	+6	+6	+7	+7	+8	+6	+6
Tensile strength change(%) (100°C×70 hr.)	-37	-29	-32	-30	-25	-33	-21	-31	-20	-17	-11	-18	-28	-25	-13	-21	-23	-19	-7	-16
Elongation change (%) (100°C×70hr.)	-56	-47	-48	-54	-45	-48	-42	-43	-39	-33	-28	-36	-42	-35	-31	-38	-31	-34	-22	-29
Compression set (%) (100°C×22 hr., 25% def.)	47.8	49.5	77.9	34.4	34.6	36.1	40.0	35.1	16.9	17.4	23.4	21.8	25.0	22.8	23.1	22.7	22.6	22.7	23.8	23.7

25% 압축 열처리 하였을때 單獨使用에서는 CBS > M BT > MBTS > DPG 의 順을 보이고 있으며 併用하였을때는 TMTD > TMTM > Zn MDC > DPG 의 順으로 좋은 結果를 나타내고 있다.

併用하였을때 아주 좋은 結果를 나타내고 있다.

이상의 結果에서 이들 加黃促進劑를 化學構造의 組成에 따라 分類하면 티아졸계는 鹽基性促進劑로서 CBS, MBT, MBTS, 티우람계는 酸性促進劑로서 TM-TM, TMTD, 디티오카르바메이트계는 酸性促進劑로서 Zn MDC, 구아니틴계는 鹽基性促進劑로서 DPG 에 屬한다.

TMTD 에 MBT, MBTS, DPG, CBS 를 併用하면 硬度가 높아지고 引張應力, 老化後 硬度變化, 압축영구 줄음률이 아주 좋아지고 무오니 스크오치 시간이 빨라진다. TMTM 에 MBT, MBTS, DPG, CBS 를 併用하면 경도가 높아지고 老化後 引張強度, 硬度가 아주 좋아진다. Zn MBC 에 MBT, MBTS, DPG, CBS 를 併用하면 引張強度, 伸張率이 좋아지고 DPG 에 MBT MBTS, CBS 를 併用하면 引裂強度, 反撥彈性率 이 아주 좋아지고 있다.

加黃促進劑를 併用함으로써 相互活性化되어 개개의 促進效果보다는 강한 活性化를 나타내든지 혹은 相互活性化가 억제되어 活性化가 적어지게 된다.

따라서 이들 加黃促進劑를 併用하여 加黃時間을 단축시키고 物理的 性質에 만족하는 最終製品을 만든다. 이들 加黃促進劑의 併用に 있어서는 酸性促進劑 相互間的 併用, 鹽基性促進劑 相互間的 併用, 中性促進劑 相互間的 併用, 酸性과 鹽基性促進劑의 併用, 鹽基성과 中性促進劑의 併用을 들 수 있다.

이들 加黃促進劑의 併用方法是 製品의 種類 및 加黃方法에 따라 다르기 때문에 많은 경험에 의한 併用을 해야 한다.

IV. 結 論

SBR 配合에 있어서 MBT, MBTS, DPG, CBS 단독사용과 이들과 TMTD, TMTM, Zn MDC, DPG를 각각 併用 使用하였을때 스크오치 시간과 이들 加黃 고무의 物理的 性質을 比較 研究한 結果는 다음과 같다.

1. 加黃促進劑를 併用하면 무오니 스크오치 시간이 빨라지며 TMTD + DPG 가 가장 빠른 현상을 나타냈다.
2. 硬度는 併用할때가 높아지고 熱老化後의 硬度變化도 併用할때가 좋은 結果를 얻었다.
3. 引張強度 및 伸張率變化率은 併用할때 좋은 結果를 얻었다.

4. 引張應力은 併用할때 좋은 結果를 얻었다.
5. 압축영구줄음률은 併用할때 좋은 結果를 얻었다.
6. 引裂強度는 單獨일때 좋은 結果를 얻었다.
7. 反撥彈性率은 單獨일때 좋은 結果를 얻었다.

參 考 文 獻

1. C. O. Weber : *Koll. Zeit.*, **133**, 55 (1906)
2. F. Kirchhof : *Koll. Zeit.*, **13**, 49 (1913)
3. Skellon : *Koll. Zeit.*, **14**, 96 (1914)
4. A. J. Prins : *Chem. Weekblad*, **16**, 64 (1918)
5. N. A. Sheppard, M. Krahl : *Ind. Eng. Chem.*, **14**, 951 (1922)
6. J. R. Katz : *Koll. Zeit.*, **36**, 300 (1925)
7. E. Wöhlisch : *Bio. Zeit.*, **35**, 406 (1925)
8. G. Bruni : *Rev. gen. Caout.*, **8**, 19 (1931)
9. K. H. Meyer, C. Ferri : *Helv. Chem. Acta*, **18**, 570 (1935)
: *Rubber Chem. Tech.*, **8**, 319 (1935)
10. W. Kuhn : *Naturw.*, **24**, 346 (1936) : *Koll. Zeit.*, **76**, 258 (1936)
11. Jones. Reed : *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2452 (1938)
12. Armstrong. K. W. Doak : *Rubber Chem. Tech.*, **17**, 788 (1944)
13. A. R. Kemp, M. L. Selker : *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 27 (1944)
14. 神原周, 大北態一 : 日本ゴム協, **21**, 22 (1948) : **21**, 158 (1948)
15. H. Stern : *Chem. Zeit.*, **33**, 756 (1910)
16. D. Spene, J. Young : *Koll. Zeit.*, **11**, 28 (1912) : *Chem. Zeit.*, **36**, 1162 (1912)
17. B. W. Nordlander : *J. Phys. Chem.*, **34**, 1869 (1930)
18. Atens : *Z. Phys. Chem.*, **81**, 257 (1912) : **3**, 442 (1913) : **86**, 1 (1913) : **88**, 321 (1914) : *Z. A-nong. Chem.*, **103**, 189 (1918)
19. Ira Williams : *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 1190 (1934) : *Rubber Chem. Tech.*, **7**, 102 (1934)
20. Ira Williams : *Proc. Rubber Tech. Conf.*, 1938. p. 304 ~ 15
21. R. D. Stiehler, J. H. Wakelin : *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1647 (1947)
22. W. Scheele, D. Loreng, W. Dummer : *Kaut. U. Gummi*, **7**, WT₂₇₃ (1954 Dec), **8**, WT₂ (1955 Jan), **8**, WT₂₇ (1955 Feb) : *Rubber Chem. Tech.*, **29**, 1 ~ 36 (1956)
23. W. Scheele, O. Loreng : *Kaut. U. Gummi*, **8**, WT₈₅ (1955)
W. Scheele, G. Bielstein : *Kaut. U. Gummi*, **8**, WT₂₅₁ (1955)
24. W. Scheele, P. Stange : *Kaut. U. Gummi*, **9**, WT₁₁₀ (1956) : *Rubber Chem. Tech.*, **30**, 69 ~ 76 (1957)
25. W. Scheele. H. E. Toussait : *Kaut. U. Gummi* **9**, WT₁₄₉ (1956) : *Rubber Chem. Tech.*, **30**, 77 ~ 86 (1957)
26. W. Scheele. H. E. Toussait : *Kaut. U. Gummi*, **10**, WT₁₀₉ (1957) : *Rubber Chem. Tech.*, **31**, 539 (1958)
27. W. Scheele. K. Hummel : *Kaut. U. Gummi*, **11**, WT₂₆₇ (1958) : *Rubber Chem. Tech.*, **32**, 566 (1959)
28. G. A. Blokh et al : *Rubber Chem. Tech.*, **32**, 150, 164, 770 (1959)
29. B. A. Dogadkin et al : *Rubber Chem. Tech.*, **33**, 398, 401 (1960)
30. D. Craig, et al : *J. Polymer Sci.*, **5**, 709 (1950), **6**, 177 (1951)
31. J. R. Shelton, E. T. Mc Donel : *Rubber Chem. Tech.*, **33**, 342 (1960) C. G. Moore. et al : *J. A-PP. Polymer. Sci.*, **3**, 373 (1960)
32. 韓國工業規格 : KSM 6518
33. " KSM 6604