Journal of the Korea Instiute of Rubber Industry
Vol. 23, No. 4, 1988
Printed in Republic of Korea

加黃고무의 物理的 性質에 미치는 架橋構造의 影響

金 商 九

韓國타이어製造株式會社 技術研究所

(1988年 8月 20日 接受)

The Effect of Crosslink Structures on the Physical Properties of Carbon Black Filled NR and SBR Vulcanizates

Sang Goo kim

Technical Research and Development Division. Hankook Tire Mfg. Ltd.
100, Moksang-Li, Shintanjin-Ub, Daeduk-Kun, Choong Cheong Nam-Do, Korea
(Received on Auguster. 20, 1988)

ABSTRACT

The mono-, di- and polysulfidic concentrations of the carbon black filled NR and SBR vucanizates which have different cure systems were determined. The *n*-decane was used as a swelling solvent. The propane-2-thiol and hexane thiol were used as specific chemical probes to cleavage the chemical crosslinks such as di- and polysulfide.

In order to understand the effect of crosslink structure on the physical properties of vulcanizates, the tensile properties, fatigue failure, heat build up, compression set and viscoelastic properties were measured.

From the results, the significant relationships between crosslink sturctures and physical properties, especially aging resistance were obtained. Therefore, the better performances of the product can be satisfied by using the interpretations and approaches in this study.

1. 緖 論

加黃고무의 架橋構造에 對한 分析方法 및 架橋構造와 物理的 性質間의 關係에 對해서는 그동안 많이 硏究되어져 왔다.[1-10]

Cunneen과 Russell은 大型 타이어용 트레드 고무의 化學的 構造에 관하여 道路上에서의 走行前後 變化狀態를 硏究하여 走行前보다 走行後가 polysulfide crosslinks에서 현저히 減少하고 monosulfide crosslinks量이 增加하며 主鎖 變化가 심해진다고 報告하였다.[10] 모든 種類의 타이어는 使用時 熱이 發生된다. 特히 大形타이어의 shoulder에서는 內部溫度가 約 100℃ 以上에 이르며 따라서 이는 加黃고무의 化學的 性質의 變化를 가져오고 結果

的으로 타이어의 性能上 重要한 加黃고무의 物理的 性質의 劣化를 일으키게 된다.

또한 加黃고무의 化學的 構造 및 性質은 加黃系에 따라 同一한 고무와 카본블랙을 使用하였더라도 크게 달라지고,이는 加黃고무의 實際 使用時 物理的 性質을 左右한다. 그러므로 加黃構造를 把握하고 이에 따른 物理的 性質의 變化를 豫測한다면 要求되는 加黃고무의 物理, 化學的 性質의 最適化에 대단히 有用하게 使用될 수 있을 것이다.

이런 觀點에서 加黃系에 따른 加黃고무의 化學的 構造의 糾明과 化學的 構造에 따른 物理的 性質의 變化를 檢討하였다.

이런 硏究를 위해서는 무엇보다도 于先的으로 加黃고무의 架橋構造를 定量的으로 測定하는 것이 必要하다.

Moore[1]는 충전제가 배합되지 않은 純粹한 加黃고무를 利用하여 이런 分析을 試圖하였고, Porter[2]는 카본블랙이 混合된 加黃고무에 대해서 適用하였다. 一般的으로 黃과 有機促進劑로 加黃된 고무는 Fig.1과 같은 複雜한 構造를 갖는다.

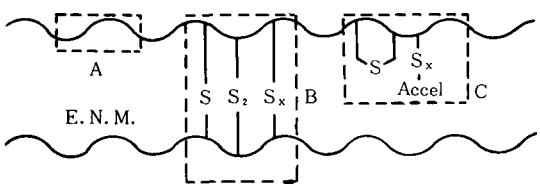

Fig. 1. Structure of an accelerated sulfur vulcanizate from NR: A) Main chains of modified and unmodified polyisoprene; B) Crosslinks; C) Cyclic and pendent groups; (ENM) Extra network materials[10]

이들은 未反應된 加黃劑 그리고 加黃 反應生成物과 같은 여러가지로 混合된 網狀構造로 構成되어 있다.

網狀構造의 特性을 糾明하기 위해서는 (1) 化學的인 架橋當 Network內에 結合된 黃原子의 數, (2) Mono-, Di-, polysulfide crosslinks의 濃度, (3) 主鎖에 붙어있는 매달린 그룹과 環狀 그룹내에 存在하는 黃量, (4) Olefinic pattern上의 alterations, scission 그리고 結合된 黃原子의 位置와 같은 主鎖의 構造的 形態 等의 知識이 要求된다.

여러가지의 黃結合 網狀構造와 이들의 測定方法은 Moore[2], Porter[5], Saville[6]에 의하여 詳細하게 묘사되어졌다. 網狀構造內의 化學的인 架橋濃度는 應力-變形 測定方法 또는 膨潤方法으로 測定되어진다. 그러나 카본블랙과 같은 補強劑가 混合된 加黃體에 대해서는 膨潤方法만이 適用可能하다. 網狀構造의 形態特性은 加黃된 低分子量 NR 類似體의 分析과 選擇的으로 反應하는 特殊한 試藥으로 特定한 官機能과 反應시킴으로써 定量 또는 簡易 定量分析을 통하여 確立되어졌다. 여기에서 使用된 試藥과 各 架橋結合과의 選擇的인 化學反應은 다음과 같다.

C-C, R-S-R+Hexane thiol → no reaction

R-S-S-R+Hexane thiol ⟶ 2 RSH

R-S-Sx-S-R+Propane-2-thiol ⟶ 2 RSH+Sx

適切한 架橋狀態라면 全體 架橋結合의 約 70%가 polysulfide이며, 나머지가 mono-와 disulfide이고 mono-와 disulfide는 大略 同等한 構成比를 갖는다. 이 境遇 架橋結合에 存在하는 黃量보다 cyclic monosulfide와 pendent group에 存在하는 黃이 2倍 程度 많으며, 主鎖內에 意味있는 量의 混成 三重結合이 形成되어 架橋結合當 約 13個의 黃原子가 結合되어있다.

2. 實　　驗

2-1. 試驗用 고무의 配合 및 加黃

配合表는 Table 1과 같으며 實驗室用 Banbury mixer와 8인치 roll mill을 使用하여 混合하였고, NR 配合고무는 150℃, SBR 配合고무는 160℃에서 t_{90}을 基準으로 加黃作業을 하였다.

2-2. 架橋密度와 架橋構造의 定量分析

여기에서 使用된 방법은 Flory-Rehner式[11]과 Watson, Saville[6]에 의하여 考案된 isopropyl mercaptan處理 그리고 Campbell, Saville[12] 에 의하여

Table-1. Compound Recipes

Sample	N R			S B R		
Cure System	Convent.	Semi-EV	EV	Convent	Semi-EV	EV
RSS #3	100.0	100.0	100.0			
SBR 1712				137.5	137.5	137.5
ISAF	50.0	50.0	50.0			
HAF-LS				80.0	80.0	80.0
Zinc oxide	3.0	3.0	3.0	2.5	2.5	2.5
Stearic acid	1.5	1.5	1.5	2.0	2.0	2.0
Aromatic oil				10.0	10.0	10.0
Santoflex -13	1.0	1.0	1.0			
Wing stay 100				0.8	0.8	0.8
Kumanox 3C				1.0	1.0	1.0
Kumanox RD	0.5	0.5	0.5			
Sunolite 240	1.0	1.0	1.0			
Acc. M	0.5	3.0	1.1	-	-	-
Acc. TBBS	-	-	-	1.0	2.5	1.0
Acc. TMTD	-	0.6	1.1	-	-	0.4
Sulfasan R	-	-	1.1	-	-	2.0
Sulfur	2.5	0.5	-	2.0	1.2	-
Total	160.0	161.1	160.3	236.8	237.5	237.2

考案된 hexane thiol 處理法을 利用하여 分析하였다.

2-2-1. Pyridine 및 Acetone抽出 過程

試料의 두께는 大略 3-6mm로 하고 可能한 均一한 사각형으로 다듬어 약 0.5g을 稱量한다. 最小한 試料當 4조각이 必要하다.

各 試料의 全體 무게를 稱量하여 試料別로 테프론 마개가 달린 50㎖ 유리병에 넣고 各 유리병에 20㎖의 pyridine을 가하여 室温에서 24時間 放置한다. 24時間後 pyridine을 쏟아내고 Soxhlet 裝置에서 아세톤으로 最小한 8시간 抽出하고 眞空오븐에서 80℃로 乾燥시킨다. 데시케이터내에서 試料를 冷却시켜 稱量하고 다음의 1式을 利用하여 抽出率을 計算하였다.

$$\%\text{抽出率} = (Wo - Wf) \times 100 / Wo \cdots\cdots (1)$$

여기에서, Wo는 最初의 試料 무게이고, Wf는 抽出後의 試料 무게이다.

2-2-2. 카본블랙, 灰分, 고무分의 定量分析

ASTM D 297-81의 操作法에 따라서 分析하였다.

2-2-3. 架橋密度의 測定

各 試料의 한 조각을 0.1mg까지 稱量하고 테프론 마개가 달린 50㎖의 유리병에 넣고 여기에 n-decane 15㎖을 加한 後, 室温에서 48時間 放置한다. 다음에 試料를 꺼내어 試料 表面上의 過剩의 n-decane을 닦아내고 ±0.1mg까지 稱量한 後에 式 2-7을 利用하여 架橋密度를 計算하였다.

(1) 于先, 各 試料의 고무분 重量分率로 부터 고무분의 부피를 計算한다.

$$Vr = Wr / Dr \cdots\cdots (2)$$

여기에서 Vr은 고무분의 부피, Wr은 고무분 무게 그리고 Dr은 고무의 密度(0.93g／mℓ로 假定)이다. 한편, 膨潤된 試料와 膨潤되지 않은 試料間의 무게 差異로 부터 各 膨潤된 試料內의 *n*-decane의 부피를 計算한다.

$$Vd=(Ws-Wo)/Dd \quad \cdots\cdots(3)$$

여기에서 Vd는 *n*-decane의 부피, Ws는 膨潤된 試料의 무게, Wo는 膨潤前 試料의 무게 그리고 Dd는 *n*-decane의 密度(0.73g／mℓ)이다.

(2) 구해진 Vr과 Vd를 利用하여 고무분의 부피 分率 v_r을 計算한다.

$$v_r=Vr/(Vr+Vd) \quad \cdots\cdots(4)$$

(3) 式 4에서 計算한 v_r은 式 5를 使用하여 카본블랙의 存在에 대하여 補正된다.

$$v_{ro}=v_r\{0.56\ \exp(-z)+0.44\} \quad \cdots\cdots(5)$$

여기에서 v_{ro}는 고무분의 補正된 부피 分率이고, z는 加黃고무中 카본블랙의 重量 퍼센트이다.

(4) 다음에 式 6을 利用하여 彈性常數 C_1을 計算한다.

$$-\ln(1-v_{ro})-v_{ro}-\mu\cdot v_{ro}^2=(2C_1/RT)(Vo\cdot v_{ro}) \quad \cdots\cdots(6)$$

여기에서 μ는 고무와 膨潤 溶媒間의 相互作用 變數로서 NR은 0.43, SBR은 0.35로 假定한다. 그리고 Vo는 膨潤溶媒의 分子容(*n*-decane 194.9mℓ), R은 氣體 常數, T는 絶對溫度이다.

(5) 얻어진 Cl 값으로 다음 式을 利用하여 化學的 架橋結合의 濃度를 求한다.

$$C_1=[1/2\ \rho RTMc^{-1}+(0.78\times10^6)](1-2.3McMn^{-1}) \quad \cdots\cdots(7)$$

여기에서, C_1은 dyne／cm^2 單位를 갖으며, ρ는 고무의 密度(0.93g／mℓ)이고 Mn은 加黃前 고무의 數坪均 分子量이다.

化學的 架橋結合의 濃度는 1／(2Mc)로 定義되므로 7式은 이 量으로 計算되어져야 한다.

2-2-4. Polysulfide Crosslinks의 測定

各 試料 한 조각을 ±0.1mg까지 稱量하여 50mℓ 유리병에 넣고, 여기에 *n*-hexane 10mℓ를 加한 다음 室溫에서 16時間 放置한다. 試料가 放置되는 동안 *n*-hexane에 溶解시킨 0.8몰의 isopropyl mercaptan과 piperidine을 準備한다.

16時間後 이 溶液 10mℓ를 各 試料에 加한 다음 數秒동안 乾燥한 窒素가스를 試料에 불어 넣어주고 室溫에서 2時間 放置한다. 試料를 꺼내어 *n*-hexane으로 表面을 잘 洗滌하고 80℃의 眞空오븐에서 乾燥하고 各 試料를 ±0.1mg까지 再稱量한다. 만약 어떤 試料든지 원래 試料무게보다 2% 以上 減少하면 카본블랙과 고무분을 다시 定量한다. 處理된 試料의 化學的 架橋結合 濃度를 2-2-3에서와 같은 方法으로 計算한다.

2-2-5. Disulfide와 Monosulfide Crosslinks의 測定

各 試料 한 조각을 ±0.1mg까지 稱量하고 50mℓ의 테프론 마개가 달린 유리병에 넣고, 여기에 piperidine 43mℓ와 *n*-hexyl mercaptan 7mℓ의 混合物을 만들어서 各 試料에 이 溶液 15mℓ를 加한다. 마개로 막고 室溫에서 48時間동안 眞空 데시케이터에 試料를 保管한다. 試料를 *n*-hexane으로 씻고, 80℃ 眞空오븐에서 乾燥한 後에 各 試料를 ±0.1mg까지 稱量한다. 만약 어떤 試料든지 원래 試料무게보다 2% 以上 減少하면 카본블랙과 고무분을 다시 測定한다. 化學的 架橋結合 濃度를 2-2-3에서와 같은 方法으로 計算한다.

最初의 測定値와 isopropyl mercaptan 處理後 測定値間의 差異가 polysulfide crosslinks의 濃度이다. Isopropyl mercaptan處理後 測定値와 *n*-hexyl mercaptan處理後 測定値間의 差異가 disulfide crosslinks의 濃度이며, 最終 測定値(*n*-hexyl mercaptan處理後)가 monosulfide crosslinks의 濃度이다

2-3. 粘彈性 性質의 測定

粘彈性의 測定에는 Rheometrics RDS－7700 II를

使用하여 다음과 같은 條件으로 測定하였다.

Geometry : Rectangular torsion
Test mode : Temperature sweep
溫度 範圍 : −120℃~140℃
昇溫 速度 : 5℃/min
Strain : 0.1%
Frequency : 1Hz

3. 結果 및 考察

3-1. 架橋構造

NR과 SBR 配合에서 使用된 加黃系에 따라서 Table 2, Fig.2~3에 나타낸 바와같이 mono−, di− 및 polysulfide의 構成比가 다름을 알 수 있다. 即, 加黃促進劑보다 黃을 많이 添加할 수록 polysulfide의 量이 monosulfide의 量에 비하여 相對的으로 增加함을 確認할 수 있었다. 이 결과는 黃/加黃促進劑의 比가 높을수록 黃에 對한 加黃促進劑의 競爭反應이 낮아져 pendant group內의 "x"값이 높아짐으로써 polysulfide crosslinks를 形成하려는 傾向이 强해지기 때문이다. EV 加黃系에 使用된 sulfasan R과 같은 黃 供與體는 加黃促進劑와 相互作用을 일으켜 直接的으로 monosulfide와 disulfide를 形成하려고 하기 때문에 一般 加黃系보다 相對的으로 높은 monosulfide와 disulfide crosslinks를 갖는다.

3-2. 物理的 性質

3-2-1. 引張 物性

引張物性은 Table 3과 Fig.4~7에서 보는 바와 같이 加黃系가 conventional에서 EV쪽으로 갈수록 即, monosulfide가 增加하고 polysulfide가 減少할 수록 NR配合의 境遇 모듈러스와 引張强度가 增加되며 伸張率은 減少한다.

Table - 2. The concentration of chemical crosslinks of NR and SBR vucanizates as a function of cure system

Sample	N R			S B R		
Cure system	Convent.	Semi-EV	EV	Convent.	Semi-EV	EV
Mono sulfide	73.69	72.19	81.18	82.66	86.61	91.17
Di sulfide	19.31	24.34	18.77	5.34	3.24	2.80
Poly sulfide	7.00	3.47	0.05	11.99	10.14	6.03
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

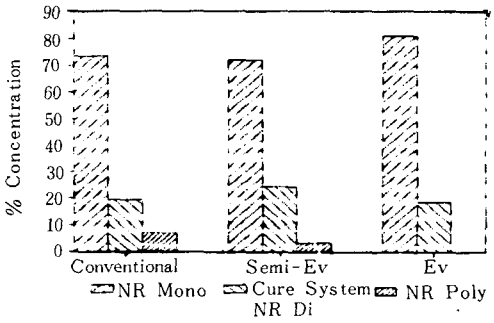

Fig. 2. Comparison of % concentration in chemical crosslinks of NR vulcanizates as a function of cure system

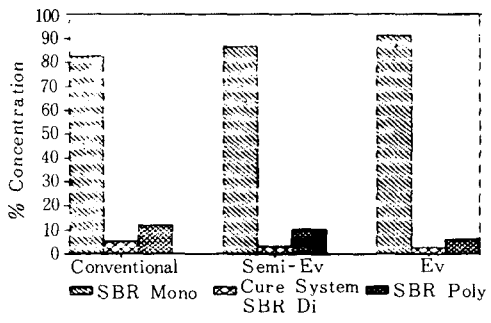

Fig. 3. Comparison of % concentration in chemical crosslinks of SBR vulcanizates as a function of cure system

Table-3. Tensile properties of NR and SBR vulcanizates before and after aging as a function as of cure system

Sample		N R			S B R		
Cure system		Convent	Semi-EV	EV	Convent.	Semi-EV	EV
200% MOD	Bdefore aging	45	56	78	52	56	69
kg / cm²	After aging	87	85	136	112	99	93
	% aging	93.3	51.8	74.4	115.4	76.8	34.8
300% MOD	Bdefore aging	90	113	119	101	106	126
kg / cm²	After aging	–	157	–	182	165	159
	% aging	–	38.9	–	80.2	55.7	26.2
Elong. %	Bdefore aging	596	601	498	602	593	521
	After aging	211	431	273	369	386	408
	% aging	64.6	28.3	45.2	38.9	34.9	21.7
T. S	Bdefore aging	250	304	293	237	237	235
kg / cm²	After aging	92	247	208	217	211	217
	% aging	63.2	18.8	29	8.4	11	7.7

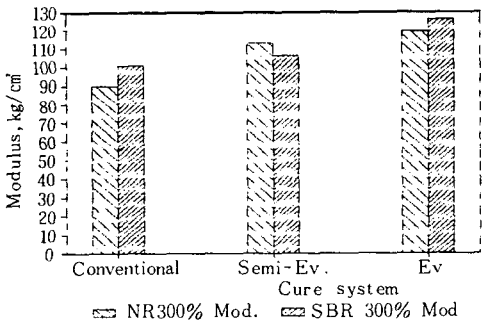

Fig. 4. Comparison of 300% modulus of NR and SBR vulcanizates as a function of cure system

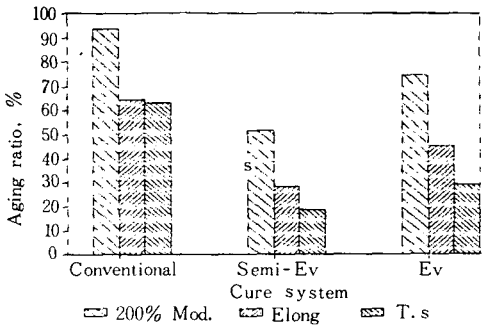

Fig. 6. Comparison of the aging resistance in tensile properties of NR vulcanizates as a function of cure system

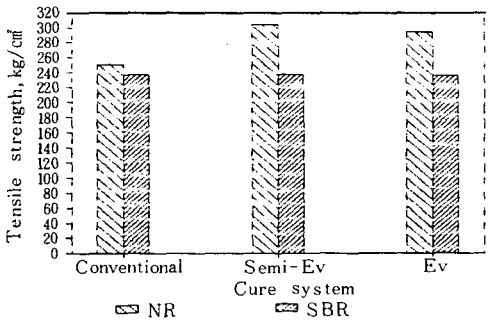

Fig. 5. Comparison of the tensile strength of NR and SBR vulcanizates as a function of cure system

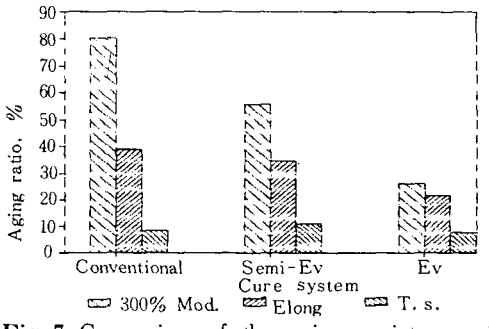

Fig. 7. Comparison of the aging resistance in tensile properties of SBR vulcanizates as a function of cure system

또한 SBR의 境遇 모듈러스와 伸張率은 NR과 비슷한 傾向을 나타내지만 引張强度는 同一한 水準이었다.

老化後의 物性은 老化前보다 모듈러스는 增加하고 伸張率과 引張强度는 低下 되었다. 同一한 NR, SBR 配合고무라 하더라도 特히 NR 配合고무는 monosulfide가 polysulfide보다 EV加黃系를 使用한 쪽이 현저하게 낮은 老化率을 보여주었다.

加黃고무의 網狀構造에 關與하는 化學結合들의 結合에너지의 크기는 C-C > C-S-C > C-S-S-C > C-Sx-C의 順序이다. 이는 고무의 分子鎖內의 結合보다 더 낮은 結合에너지를 갖는 架橋結合 特히, polysulfide crosslinks나 pendant group들에 높은 應力集中 現象이 일어나거나 耐熱性이 弱하여 다른 結合보다 于先的으로 破壞되어 外力이 作用할 때 引張强度 等에 거의 寄與를 못하기 때문이다.

老化後의 모듈러스가 老化前 보다 增加하는 理由는 熱에 의한 polysulfide의 破壞 및 再結合과 再配列이 일어나 monosulfide와 環狀結合이 增加하기 때문이다. 이러한 結合들은 結合力이 弱해서 큰 變形이 要求되는 引張强度의 增加에는 거의 寄與를 못한다.

3.2.2. 耐疲勞性, 發熱性, 反撥彈性, 壓縮變形率

Table-4. Physical properties of NR and SBR vulcanizates as a function of cure systems

Sample	N R			S B R		
Cure system	Convent.	Semi-EV	EV	Convent.	Semi-EV	EV
Fatigue to failure KC *1	52.4	18.7	17.3	60.9	41.8	22.9
Heat build up ℃ *4	64.0	32.0	26.0	39.0	35.5	29.0
Rebound % *3	53.9	55.9	57.2	38.2	37.8	37.8
Compression set % *2	63.0	58.8	25.6	34.8	31.3	10.9

* 1 : ASTM D 4482-85, * 2 : ASTM D 395 B-85, * 3 : ASTM D 1054-87
* 4 : ASTM D 623 A-78

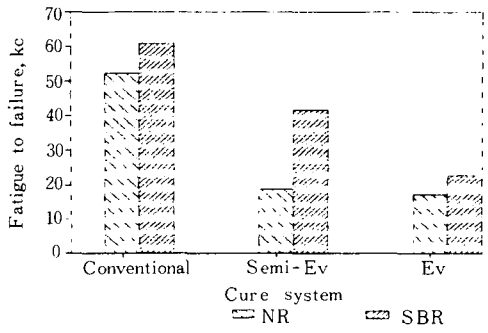

Fig. 8. Comparison of the fatigue to failure life of NR and SBR vulcanizates as a function of cure system

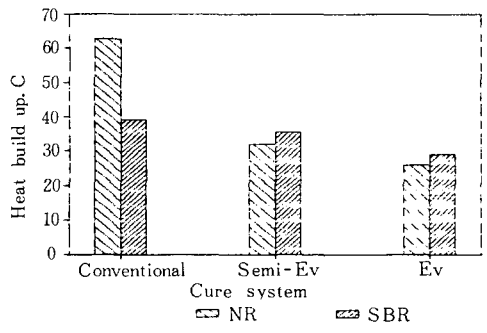

Fig. 9. Comparison of the heat build up of NR and SBR vulcanizates as a function of cure system

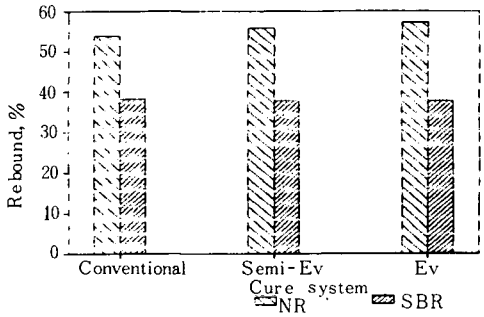

Fig. 10. Comparison of the rebound of NR and SBR vulcanizates as a function of cure system

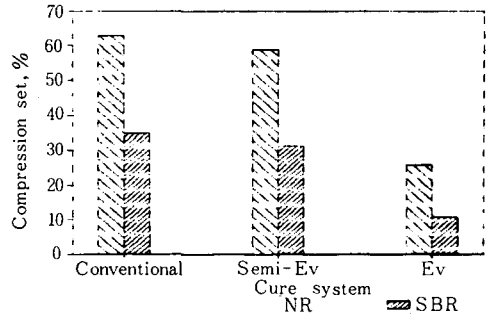

Fig. 11. Comparison of the compression set of NR and SBR vulcanizates as a function of cure system

Table 4와 Fig.8~11에서 보는 바와같이 耐疲勞破壞性은 monosulfide보다 polysulfide가 많은 conventional加黃系 쪽이 優秀하다. 이 결과는 polysulfide內에 있는 여러개의 黃原子結合에 의하여 monosulfide crosslinks보다 結合의 柔軟性이 좋아 外部에서 一定한 變形을 가할때 應力을 緩和시키는 作用이 있기 때문이다.

發熱과 反撥彈性은 서로 反比例 關係를 나타내는데, polysulfide보다 monosulfide가 낮은 쪽이 훨씬 낮은 發熱을 나타낸다. 이것은 加黃고무가 激甚한 周期的 應力에 의한 變形을 일으킬때 polysulfide가 많을 수록 內部 分子間의 摩擦이 심해져 加해진 應力이 熱에너지로서 內部에 蓄積되기 때문이다.

壓縮變形率도 위에서 言及된 바와같은 효과로 인하여 發熱性과 同一한 傾向을 나타내었다.

3.3.3. 粘彈性 性質

架橋構造(加黃系)에 따른 粘彈性 試驗結果는 Fig.12~15와 같다. NR의 境愚, polysulfide보다 monosulfide가 더 많은 EV 加黃系의 配合고무가 가장 낮은 Tg를 나타내어 conventional 加黃系를 使用한 配合고무보다 5℃ 낮은 −55℃를 갖는다. 이는 Tg以上의 轉移溫度 領域에서 polysulfide架橋構造의 特性인 結合의 柔軟性과 應力緩和現象때문에 相對的으로 彈性 모듈러스보다 粘性 모듈러스가 커져 높은 tangent δ를 나타내기 때문인 것으로 推定된다.

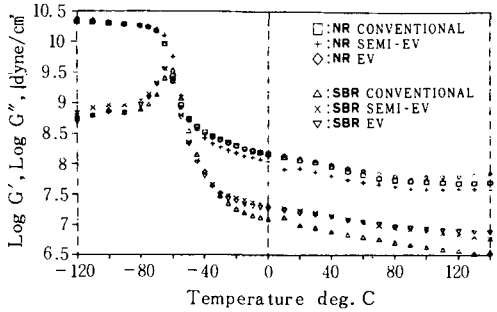

Fig. 12. Effect of cure systems on the dynamic storage and loss modulus of NR vulcanizates as a function of temperature

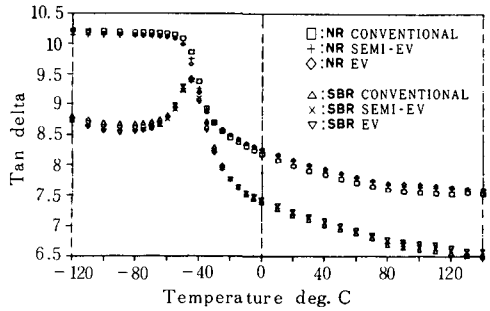

Fig. 13. Effect of cure systems on the dynamic storage and loss modulus of SBR vulcanizates as a function of temperature

한편, 轉移溫度 領域 以上에서는 polysulfide보다 monosulfide의 濃度가 큰 쪽이 더 높은 tangent δ값을 나타내는데 이는 이 溫度範圍에서 溫度上昇에 따른 粘性의 減少가 심해지기 때문인 것으로 생각된다.

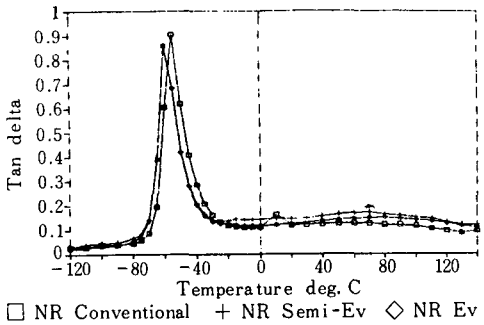

Fig. 14. Effect of cure systems on the tangent δ of NR vulcanizates as a function of temperature

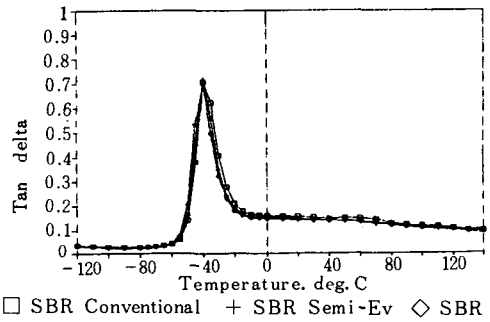

Fig. 15. Effect of cure systems on the tangent δ of SBR vulcanizates as a function of temperature

彈性과 damping이 重要하게 取扱되는 實際 配合고무의 物性과 配合關係를 要求特性에 알맞게 設計할 때나, 使用中 非正常的인 問題가 發生하였을 境遇, 基本的인 物性試驗과 함께 粘彈性 데이타를 組合시켜 解析한다면 훌륭한 結果를 얻을 수 있을 것이다.

4. 結 論

加黃系를 달리한 NR, SBR 配合고무의 架橋構造 分析과 物性試驗으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Low sulfur/high accelerator를 使用한 配合고무의 架橋結合 構造는 high sulfur/low accelerator를 使用한 境遇보다 monosulfide crosslinks가 많고 polysulfide crosslinks가 적었다. 그리고 disulfide crosslinks는 큰 差異가 없었다.

2) 引張物性, 發熱性 및 壓縮變形率은 monosulfide crosslinks가 많은 쪽이 더 優秀한 性質을 나타내었다. 特히 耐熱老化性에서 顯著한 差異가 있었다.

3) 높은 濃度의 monosulfide crosslinks를 갖는 架橋構造의 配合고무가 더 낮은 유리 轉移溫度를 나타내었다. 또한 轉移溫度領域 以上에서는 에너지 消耗에 寄與하는 程度가 큰 polysulfide crosslinks의 濃度가 높은 架橋構造의 配合고무가 溫度上昇에 따른 粘性의 減少 때문에 더 낮은 tangent δ 값을 나타내었다

參 考 文 獻

1. L. Mullins, *J. Polymer Sci.*, 19, 225 (1956)
2. C. G. Moore and W. F. Watson, *J. Polymer Sci.*, 19, 237 (1956)
3. L. Mullins and Watson, *J. Appl. Polymer Sci.*, 1245 (1959)
4. L. Mullins, *J. Appl. Polymer Sci.*, Ⅱ, 4, 1 (1959)
5. M. Porter, *Rubber Chem. Tech.*, 40, 866 (1967)
6. B. Saville and A. A. Watson, *Rubber Chem. Tech.*, 40, 100 (1967)
7. 鈴木 進 外, 日本고무協會誌, 42, 254 (1969)
8. A. F. Blanchard, *Rubber Chem. Tech.*, 44, 1208 (1971)
9. H. Oikawa and K. Murakami, *Rubber Chem. Tech.*, 60, 579 (1987)
10. J. I. Cunneen and R. M. Russell, *Rubber Chem. Tech.*, 43, 1215 (1970)
11. P. J. Flory and J. Rehner, *J. Chem. Phys.*, 11 521 (1943)
12. D. S. Campbell and B. Saville, Proc. Rubber Tech. Conf. IRI, London, *p. 1*, (1968)

감사의 말씀

本 硏究結果의 發表를 許諾하여 준 韓國타이어製造株式會社 技術硏究所長 李 玄燮 專務理事님께 感謝드리며 여러가지 物性의 解析에 깊은 關心과 助言을 아끼지 않은 李 範鎭 首席硏究員과 試驗과 原稿의 編輯에 心血을 기울여 준 趙 國模氏, 孫 昌榮氏께 感謝드린다.