

SBR Latex의 개질 및 접착특성

김구니 · 전용철 · 오상택 · 박승현 · 이창호* · 유종선 · 민병권
한국신발연구소, *명광화학공업주식회사

Modification of SBR Latex and its Adhesion Characteristic

Goo Ni Kim, Yong Chul Chun, Sang Taek Oh, Seung Hyeun Park, Chang Ho Lee*
Chong Sun Yoo, and Byung Kwon Min

Korea Institute of Footwear Technology, Pusan 614-100, Korea

*Myung Kwang Chemical Co. Ltd., Shimpung-Dong, Saha-Ku, Pusan 604-030, Korea

ABSTRACT

Emulsion graft copolymerizations of vinyl monomers, butyl acrylate(BA), methyl methacrylate(MMA), 2-ethylhexyl acrylate(EHA), glycidyl methacrylate(GMA), 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA), methacrylonitrile(MAN), dimethylaminoethyl methacrylate(DAMA) or 2-vinyl pyridine(VP), onto carboxyl-terminated SBR latex were carried out under different experimental conditions. In case of synthesizing SBR-g-poly(butyl acrylate), the degree of grafting was increased with increasing the amount of emulsifier, polymerization temperature and the amount of initiator. Pull-out strength of resorcinol-formaldehyde-latex(RFL) adhesives formulated with modified latexes was very higher than that of RFL adhesive formulated with ungrafted latex. When the modified latexes with GMA, HEMA, MAN, DAMA or VP were used, the break occurred at cords. Peel strength of RFL adhesives formulated with SBR-g-poly(GMA), SBR-g-poly(HEMA) or SBR-g-poly(VP) was higher by about 1.3 times than that of RFL adhesives formulated with unmodified SBR against nylon cord and was higher by about 2.0 times against polyester cord.

I. 서 론

Emulsion 중합에 의해 카르복실화 elastomer의 제조가 시도된 이래 1950년대 중반에 이르러 카르복실화 NBR을 시작으로 상업화가 이루어지면서 카르복실화 SBR 라텍스가 출현하게 되었다. 카르복실화 SBR은 주 polymer의 일부에 acid가 도입되므로 라텍스의 colloidal stability가 증가되며 따라서 기계적, 화학적 안정성이 SBR 라텍스에 비해 우수하여 라텍

스의 제조, 배합, 가공이 용이하다. 또한 polymer의 극성증가에 의해 접착력이 향상되며 polymer 자체의 강도 및 내마모성, 내용제성, 내열화성 등의 물성이 우수하게 된다.¹⁻⁵⁾

이러한 특성으로 인해 카르복실화 SBR 라텍스는 SBR 라텍스가 사용되는 용도에 폭넓게 응용되기 시작하여 carpet backing이나 paper-coating의 주용도뿐 아니라 섬유 처리제, 지력 보강제, 접착제, 페인트 등의 용도에도 사용이 증가되고 있다. 카르복실화

SBR 라텍스는 보통 SB polymer에 대해 약 1~10wt% 정도의 acid를 공중합하여 제조되는데 (meth)acrylic acid, crotonic acid, sorbic acid, itaconic acid, fumaric acid 등이 공중합된다.^{5,6)}

한편 diene계 고무에 그래프트 공중합으로 극성기를 갖는 비닐화합물을 도입하여 원하는 요구물성을 충족하려는 시도가 천연고무를 중심으로 시작되어⁷⁾ IR, BR 등을 그래프트 공중합으로 개질하는 연구가 진행되었으며^{8~10)} SB 라텍스의 경우 MMA를 그래프트하여 PVC에의 접착을 향상시킬 수 있다는 보고가 있다.¹¹⁾ 그러나 카르복실화 SBR에 대한 그래프트 중합은 아직까지 시도된 바 없으며 그것이 카르복실화 라텍스의 물성에 미치는 영향도 검토된 바 없다.

본 연구에서는 카르복실화 SBR 라텍스에 그래프트 중합을 행하여 그래프트율 및 접착강도에 미치는 중합제조건의 영향을 검토하였다. 또한 각종 작용기를 갖는 비닐계 단량체를 그래프트 중합한 후 RF resin을 첨가한 섬유용 침지 처리제로 제조하여 고무-섬유간 접착에 미치는 접착특성을 검토하였다.

II. 실험

1. 시약 및 재료

라텍스 개질에 사용된 시약은 ester, carboxyl, nit-

rile, epoxy, hydroxy 및 amine기를 포함하는 비닐계 단량체, 즉 (methyl methacrylate(MMA), glycidyl methacrylate(GMA), butyl acrylate(BA), 2-ethylhexyl acrylate(EHA), 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA), methacrylonitrile(MAN), 2-vinyl pyridine(VP) 및 dimethyl-aminoethyl methacrylate(DAMA))로서 Fluka 또는 Aldrich제 특급시약을 정제없이 그대로 사용하였다. 유화제는 음이온성과 비이온성을 병용하여 사용하였으며 Table 1에 요약하였다. Resorcinol-formaldehyde 수지제조에는 resorcinol(Katayama), formalin(Junsei; 함량 35%), NaOH(Shinyo), NH₄OH(Katayama)를 사용하였다. 카르복실화 SBR은 금호석유화학(주)의 KSL 103 라텍스를 사용하였다. 피착체 제조용으로는 SMR #20, 금호석유화학(주)의 SBR 1502, 금호석유화학(주)의 KBR 01, 산화아연(한일화학), 스테아르산(한주화학), carbon masterbatch(CMB; 명광화학), sulfur(세광화학) 및 *N-t*-butyl-2-benzothiazolesulfenamide(TBBS; Seiko)를 사용하였다. Potassium persulfate(KPS; Kanto) 및 *t*-dodecylmercaptan(DM; Fluka) 등은 정제없이 그대로 사용하였으며 증류수는 Corning사의 Mega-Pure System MP-8S에서 증류한 1차 증류수를 Millipore사의 Milli-Q Water System으로 여과시켜 얻은 3차 증류수를 사용하였다. Pull-out

Table 1. Emulsifiers used in latex modification

Emulsifier	Chemical name	Type*	HLB	Maker
APS	Ammonium-polyoxyethylene nonylphenylether sulfate	A		Dong Nam Synthetic Chem.
SLS	Sodium laurylsulfate	A		Aldrich
SDB	Sodium dodecylbenzenesulfonate	A		Junsei
PO	Potassium oleate	A		Junsei
SDS	Sodium dioctylsulfosuccinate	A		Junsei
SML	Sorbitan monolaurate	N	8.6	Fluka
PNE	Polyoxyethylene nonylphenylether	N	12.3	Dong Nam Synthetic Chem.
PLE	Polyoxyethylene laurylether	N	16.9	Junsei
PSL	Polyoxyethylene sorbitanmonolaurate	N	15.6	Junsei
PSO	Polyoxyethylene sorbitanmonooleate	N	15.0	Junsei

* A : anionic emulsifier, N ; noionic emulsifier.

force test용의 섬유 코오드는 (주)코오롱의 1260D/2P 나일론 코오드와 1000D/2P 폴리에스테르 코오드를 사용하였다. Peel strength test용의 섬유 chepar는 (주)코오롱의 840D nylon monochepar를 사용하였다. 폴리에스테르 chepar는 경사가 1000D 폴리에스테르, 위사가 840D 나일론으로 이루어진 monochepar를 사용하였다.

2. 기 기

FT-IR은 Nicolet사의 Model 710 FT-IR spectrophotometer를 사용하였다. IR dryer는 Mettler사의 LP 16M을 사용하였다. Kneader는 밀폐식 혼합기로서 일본 Moriyama SS사의 Model D3-10형의 dispersion kneader를 사용하였다. Universal testing machine(UTM)은 독일 Zwick사의 1435를 사용하였다. Oscillating disk rheometer는 독일 Zwick사의 Model 4308을 사용하였다. Hot press는 미국 Wabash사의 Model 30-1515-2TMB를 사용하였다. Roll mill은 일본 Yasuda Seiki사의 Model 191-TM을 사용하였다. Bubble viscometer는 영국 Sheen사의 Ref. 435를 사용하였다. Vortex mixer는 미국 Fisher Scientific사의 Model 232를 사용하였다.

3. SBR 라텍스의 개질

교반기, 냉각기, 온도계, 깔대기 및 질소주입장치가 장착된 kettle에 라텍스와 DM을 가하여 교반(rpm 350)하면서 30분간 질소를 bubbling하였다. 유화시킨 단량체를 30분간 가하고 승온하여 소정온도가 되었을 때 KPS를 투입하였다. KPS를 투입한 후 약 2시간 30분동안 질소기류하에서 교반하여 라텍스를 개질하였다.

4. RFL 제조

Resorcinol-formaldehyde(RF) 수지용액과 resorcinol-formaldehyde 라텍스(RFL)은 각각 Table 2 및 3과 같은 조건으로 제조하였다.

Table 2. Reaction condition of RF resin preparation

Components	Weight dry	Weight wet
Resorcinol	1.65	1.65
Formalin(35%)	0.45	1.29
NaOH(10%)	0.09	0.9
Water	—	29.15
	2.19	32.99
Solid content	6.6%	
Condition	25°C×6hr	

Table 3. Formulation of RFL adhesive with grafted SBR latex

Components	Weight dry	Weight wet
RF resin solution (Table 2)	2.19	32.99
latex(40%)	12.5	31.3
NH ₄ OH(28%)	0.39	9.71
Water	—	9.71
	15.08	75.4
Solid content	20%	
Condition	25°C×20hr	

5. 유화시험

BA 2g, 유화제 0.04g을 시험관에 넣고 vortex mixer로 혼합하면서 증류수 2g을 첨가하였다. 약 1분 30초 동안 격렬히 진동하여 혼합하고 실온에서 1시간 방치한 후 유화 상태의 판별은 Fig. 1에 나타난 것처럼 9단계로 나누어 하였다. A-1, A-2, A-3 및 B는 유화상태가 양호하고 C, C', D, D' 및 E는 유화상태가 불량한 것으로 판단하여 유화제를 선정하였다.

6. Conversion 측정

얻어진 라텍스의 conversion은 아래와 같은 식으로 계산하였으며 solid content는 IR dryer를 사용하여 측정하였다.

$$\text{Conversion}(\%) = \frac{\text{experimental solid content}}{\text{theoretical solid content}} \times 100$$

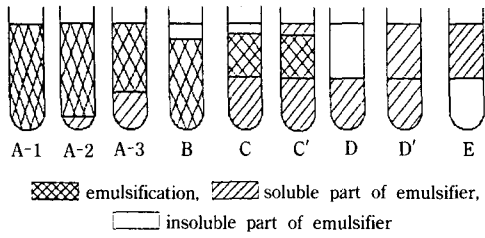


Fig. 1. Classification of emulsification.

7. 그라프트율

유화중합에 의해 얻어진 라텍스를 무수 CaCl₂로 염석한 후 세정, 여과, 건조하였다. 그라프트율은 얻어진 중합물 1g을 100ml의 THF에 실온에서 24시간 침지한 불용분을 여과, 건조하여 중량을 측정한 후 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$\text{Degree of grafting(\%)} = \frac{\text{weight of insoluble polymer in THF} - \text{weight of stem polymer}}{\text{weight of stem polymer}} \times 100$$

8. 접착시험

8.1 Peel Strength 측정

섬유를 제조된 접착조성물에 1분동안 침지 후 꺼내어 건조기에서 150°C 5분간 건조시킨 후 Table 4와 같은 조건의 미가교 배합고무와 함께 160°C에서 일정시간 동안 가교시켰다. 시편의 적층형태를 Fig. 2에 나타내었다.

제조된 시편을 실온에서 16시간 이상 방치한 후 UTM을 사용하여 접착제의 박리 접착강도 시험 방법(KSM 3725)에 준하여 peel strength를 측정하였다. 이때 사용된 시편 규격은 150mm×20mm이고, 인장 속도는 200mm/min이었다.

8.2 Pull-out Force 측정

나일론 코오드 및 폴리에스테르 코오드를 제조된 접착조성물에 1분동안 침지시킨 후 150°C oven에서 5분간 건조시켰다. 건조된 코오드를 75×20×12mm의 모듈드에서 미가교 배합고무(Table 4)와 함께 160

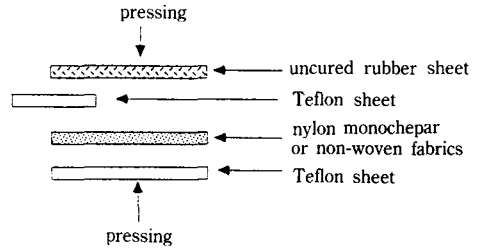


Fig. 2. Specimen for peel strength test.

Table 4. Rubber formulation

Component	phr
NR	45
SBR	25
BR	30
ZnO	5.4
Stearic acid	2.25
CMB	120
Sulfur	2.78
TBBS	1.35

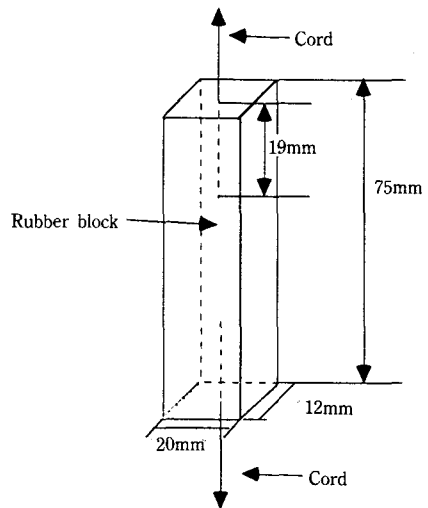


Fig. 3. Specimen for pull-out test.

°C에서 10분간 프레스 가교하여 Fig. 3과 같은 pull-out test piece를 제조하였다.

제조된 시편을 실온에서 16시간 방치한 후 UTM을

사용하여 실온에서 양쪽 코오드를 50mm/min의 속도로 인장하여 코오드가 고무시편으로부터 분리될 때의 최대값을 측정하여 pull-out force로 하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 유화특성

각종 유화제들의 유화상태 결과를 Table 5 및 6에 나타내었다. 유화제를 병용하여 사용하였을 경우에는 BA 2g과 음이온성 유화제 0.02g, 비이온성 유화제 0.02g 및 2g의 증류수를 사용하였다.

Table 5에서 알 수 있는 바와 같이 음이온성 유화제로서는 SLS 및 SDS의 경우 유화상태가 양호하였으며 비이온성 유화제로는 PNE, PSL 및 PSO의 경우 유화상태가 양호하였다.

Table 5. Emulsification of BA with various emulsifiers

Type*	Emulsifier	HLB	Classification
A	APS		D
A	SLS		A-2
A	SDB		D
A	PO		D'
A	SDS		A-2
N	PNE	12.3	A-1
N	SML	8.6	D
N	PLE	16.9	D
N	PSL	15.6	A-2
N	PSO	15.0	A-2

* A ; anionic emulsifier, N ; noionic emulsifier.

Table 6. Emulsification of BA with combination of emulsifiers

Nonionic emulsifier	Anionic emulsifier				
	APS	SLS	SDB	PO	SDS
PNE	D	A-3	D	A-3	D
SML	D	A-3	D	D	D
PLE	D	D	D	D	D
PSO	D	D	D	D	D

일반적으로 혼합유화제를 사용했을 때 중합물의 안정성이 증가²⁾되므로 유화 그래프트중합에서는 SLS/PNE의 혼합 유화제 system을 사용하였다.

2. SBR과 Butyl Acrylate의 그래프트 공중합

2.1 유화제 양의 영향

SBR 라텍스에 대한 BA의 그래프트 중합은 유화제로 SLS/PNE의 양을 0.1~1%로 변화시키면서 60°C에서 5시간동안 하였다. 그래프트 공중합의 conversion과 그래프트율 및 peel strength 측정 결과를 Table 7과 Fig. 4에 나타내었다. Table 7에서 알 수 있는 바와 같이 유화제의 농도가 증가함에 따라 그래프트율은 증가하였다. 이러한 현상은 정확히 규명되어 있지 않으나 Fumio 등의 연구결과³⁾와 일치하고 있으며 carboxyl-terminated SBR과 BA의 상호작용에

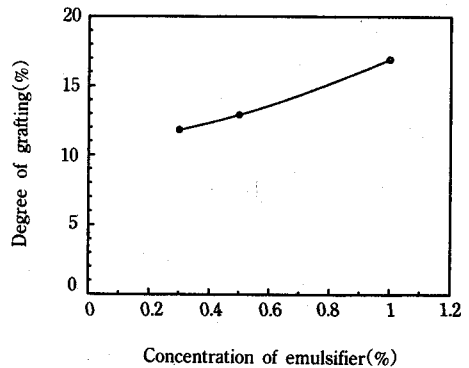


Fig. 4. Effect of emulsifier concentration on degree of grafting.

Table 7. Effect of emulsifier concentration on graft copolymerization of BA onto SBR latex and peel strength

Concentration of emulsifier (%)	Conversion (%)	Degree of grafting (%)	Peel strength* (kgf/2cm)
0.3	98	11.8	4.1
0.5	99	12.9	4.6
1.0	98	16.9	4.7

* adherend : nylon chepar

의해 그래프트 중합이 유리하게 진행된다는 것을 의미한다.

또한 그래프트율이 증가함에 따라 peel strength도 증가하였다.

2.2 중합온도의 영향

SBR 라텍스에 대한 BA의 그래프트 중합은 1%의 유화제(SLS/PNE), 0.05%의 chain transfer agent (DM), 0.5%의 개시제(KPS)를 사용하여 온도를 변화시키면서 5시간동안 하였다. 그 결과를 Table 8과 Fig. 5에 나타내었다. Table 8에서 알 수 있는 바와 같이 중합온도가 증가함에 따라 그래프트율 및 peel strength가 증가하였으나 70°C에서의 그래프트율과 peel strength는 60°C에서의 경우와는 큰 차이가 없었다.

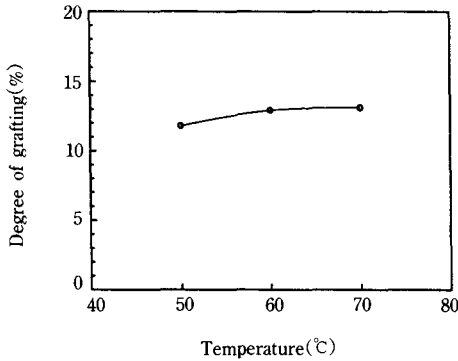


Fig. 5. Effect of polymerization temperature on degree of grafting.

Table 8. Effect of polymerization temperature on graft copolymerization of BA onto SBR latex

Polymerization temperature (°C)	Conversion (%)	Degree of grafting (%)	Peel strength* (kgf/2cm)
50	97	11.8	4.1
60	99	12.9	4.6
70	98	13.1	4.8

* adherend : nylon chepar

2.3 개시제 양의 영향

개시제로 사용된 KPS의 양을 0.3~1%로 변화하여 그래프트 중합하였다. 개시제 농도에 따른 conversion, 그래프트율 및 접착강도를 Table 9와 Fig. 6에 나타내었다. Table 9에서 알 수 있는 바와 같이 개시제 농도가 0.5% 이상에서는 그래프트율과 peel strength가 거의 일정하였으나 0.3%에서는 peel strength가 약 4.0kgf/2cm로서 0.5%의 경우에 비하여 약 87%에 불과하였다.

2.4 그래프트율과 접착강도와의 관계

본 연구의 목적이 높은 접착력을 나타내는 라텍스의 합성에 있으므로 그래프트율과 접착강도의 관계를 검토하여 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7에서 peel strength는 그래프트율에 의존하고 있음을 알 수 있으며 실험한 범위에서는 약 12% 이

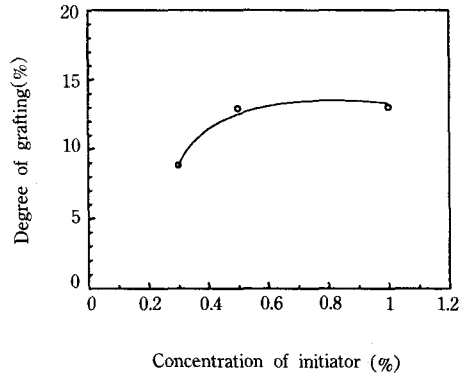


Fig. 6. Effect of initiator concentration on degree of grafting.

Table 9. Effect of initiator concentration on graft copolymerization of BA onto SBR latex

Concentration of initiator (%)	Conversion (%)	Degree of grafting (%)	Peel strength* (kgf/2cm)
0.3	96	8.8	4.0
0.5	99	12.9	4.6
1.0	99	13.0	4.7

* adherend : nylon chepar

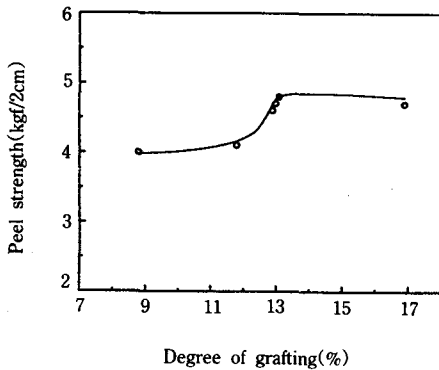


Fig. 7. Plot of peel strength vs. degree of grafting.

Table 10. Reaction conditions for graft copolymerization of various monomers onto SBR latex and viscosities of grafts. (SBR) = 0.67 kg/l, (PNE) = 5.0×10^{-3} kg/l, (SLS) = 1.7×10^{-2} mol, (*t*-DM) = 2.5×10^{-3} mol, (KPS) = 1.8×10^{-2} mol

Monomer (mol)	Temp. (°C)	Time (hour)	Viscosity*	
			after 2hours	after 3days
BA(0.52)	60	5	○	○
MMA(0.67)	60	5	○	○
EHA(0.36)	60	5	○	○
GMA(0.47)	35	4	○	×
HEMA(0.51)	35	4	○	×
MAN(1.00)	35	4	○	×
DAMA(0.43)	35	4	△	△
VP(0.64)	60	5	◎	◎

*◎ : ca 100cps estimated by bubble viscometer

○ : ca 75cps estimated by bubble viscometer

△ : cream state

× : gel

상에서 접착강도의 급격한 증가를 확인하였다.

3. 각종 단량체의 그래프트 중합

SBR 라텍스에 Table 10에서와 같은 조건으로 그래프트 중합하였으며 SBR 라텍스에 MAN을 그래프트시킨 경우의 IR spectrum을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 알 수 있는 바와 같이 2280cm^{-1} 에서 C

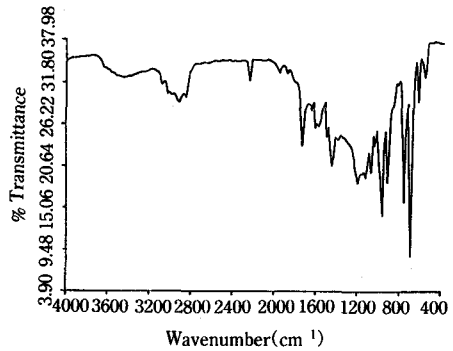


Fig. 8. FT-IR spectrum of SBR-g-poly(MAN) (film).

≡N에 기인하는 신축진동 흡수대를 확인하였다.

BA, MMA 또는 EHA를 SBR 라텍스에 그래프트시켰을 경우 라텍스의 점도는 약 75cps이었으나 DAMA를 그래프트시켰을 경우 cream 상태이었다. 이러한 현상은 amine기를 함유하는 DAMA 단량체와 carboxyl-terminated SBR 라텍스간의 상호작용에 의해 그래프트물의 분자량이 증가되어 입자와 매체간의 비중차이가 크게 되는데 기인⁴⁾하는 것으로 추정된다.

GMA를 그래프트시켰을 경우 초기에는 약 75cps로서 양호한 점도를 나타내었으나 3일후에는 응고되었다. 이러한 현상은 GMA에 있는 반응성작용기인 epoxy기가 개환되어 반응하거나 SBR 라텍스에 존재하는 acid기와 반응하여 gel을 형성하는데 기인하는 것으로 생각된다. 이와같은 점도거동은 정도의 차이는 있으나 반응성작용기를 갖고 있는 HEMA 및 MAN에서도 gel이 형성되었다.

VP를 그래프트시킨 경우에는 단량체 자체의 점성이 크며 그래프트물의 점도도 크게 나타났다.

4. 접착특성

합성한 그래프트물을 Table 3과 같은 조건으로 접착제를 제조하였으며 접착특성은 Table 11에 나타내었다.

Table 11에서 알 수 있는 바와 같이 pull-out force 측정결과 사용된 피착체의 종류에 관계없이 기존의 SBR 라텍스를 사용한 경우보다는 우수한 접착력을

Table 11. Peel strength and pull-out force for RFL adhesives formulated with various grafted SBR latexes

Latex	Pull-out force (kg)		Peel strength (kgf/2cm)	
	Nylon	Polyester	Nylon	Polyester
Ungrafted SBR	5.0	6.3	5.8	1.6
SBR-g-poly(BA)	9.0	6.6	4.1	1.2
SBR-g-poly(MMA)	8.4	6.8	5.0	1.4
SBR-g-poly(EHA)	9.1	6.9	5.2	1.3
SBR-g-poly(GMA)	9.7*	8.5*	7.7	1.6
SBR-g-poly(HEMA)	11.3*	8.4*	7.1	3.2
SBR-g-poly(MN)	11.3*	8.4*	7.5	1.8
SBR-g-poly(DAMA)**	9.7*	7.6	—	—
SBR-g-poly(VP)	11.0*	8.4*	7.6	3.1

* Cord break

** SBR-g-poly(DAMA) was formulated with RF solution after adjusting the viscosity with water as 50cps.

나타내었다. 특히, GMA, HEMA, MAN 및 DAMA를 그래프트시킨 라텍스를 사용하였을 경우 나일론 및 폴리에스테르 코오드가 절단되었다.

Peel strength 측정결과를 비교해 보면 반응성기를 가지는 GMA, HEMA 및 VP와 같은 단량체를 그래프트시킨 라텍스를 사용한 계의 접착강도는 나일론 코오드에 대하여 기존의 SBR 라텍스의 경우보다 약 30% 증가되었으며 폴리에스테르 코오드에 대하여서는 100% 증가되었다. 이러한 현상은 Hisaki 등이 제안⁵⁾한 반응성기와 carboxy-terminated SBR의 carboxyl기의 수소결합에 의한 접착층의 응집에너지 증가 및 반응성기와 코오드간의 interaction에 의한 것으로 추정된다.

IV. 결 론

1. 유화제를 단독 사용했을 경우 polyoxyethylene nonyl phenyl ether, polyoxyethylene sorbitan mo-

nooleate 및 polyoxyethylene sorbitan monolaurate와 같은 비이온성 유화제, sodium lauryl sulfate 및 sodium dioctyl sulfosuccinate와 같은 음이온성 유화제에서 우수한 유화특성을 나타내었으며 혼합계의 경우 sodium laurylsulfate/polyoxyethylene nonyl phenyl ether, polyoxyethylene sorbitan monooleate/polyoxyethylene nonyl phenyl ether, sodium lauryl sulfate/sorbitan monooleate에서 우수한 유화특성을 나타내었다.

2. SBR과 butyl acrylate의 그래프트중합에서 유화제의 양, 중합온도 또는 개시제량이 증가함에 따라 그래프트율과 peel strength가 증가하였다.

3. 개질한 라텍스를 사용하여 접착하였을 경우 pull-out force는 nylon cord에 대하여 8.4~11.0kg, polyester cord에 대하여 6.6~9.3kg으로서 기존의 SBR 라텍스를 사용한 경우보다도 우수하였다. 또한 GMA, HEMA, MAN, DAMA 및 VP를 그래프트시킨 라텍스를 사용한 계에서는 코오드의 절단이 일어났다.

4. GMA, HEMA 및 VP와 같은 단량체를 그래프트시킨 라텍스를 사용하였을 때의 peel strength는 nylon cord에 대하여 기존의 SBR 라텍스를 사용한 경우보다 약 30%, 폴리에스테르 코오드에 대해서는 100% 증가되었다.

감사의 말씀 : 본 연구는 명광화학공업주식회사의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. P. Stamberger, *J. Colloid Sci.*, **17**, 146 (1962).
2. 室井宗一, 工化, **68**, 1796 (1965).
3. A. C. Nussle and B. B. Kine, *Am. Dystuff Rept.*, **50**, 1007 (1961).
4. 室井宗一, 細非啓造, 工化, **69**, 1545 (1966).
5. 鈴木一, ラテックス・エマジヨンの最新應用技術,

- 23, 1991.
6. 笠原啓司, 接着, **28**(6), 268 (1984).
7. G. F. Bloomfield, *Rubber Develop.*, **5**, 34 (1954).
8. 山口辛一, 山下晋三, 日本ゴム協會誌, **57**(10), 630 (1984).
9. 山口辛一, 山下晋三, 日本ゴム協會誌, **57**(4), 237 (1984).
10. K. Arakawa and H. Nagai, 高分子論文集, **33**(2), 70 (1976).
11. J. Okumura, 日本ゴム協會誌, **56**(1), 23 (1983).