

가황조건별 배합고무의 가교밀도와 고무보강성에 관한 연구

이 석† · 박 남 국*

(주)금호타이어 연구소, *전남대학교 공과대학 화학공학과

(1998년 7월 14일 접수)

Studies on the Crosslinking Density and Reinforcement of Rubber Compounds by Cure System

Seag Lee[†] and Nam Cook Park*

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

*Dept. of Chemical Engineering, Chonnam National Univ., Kwagju 500-757, Korea

(Received July 14, 1998)

요약: 본 연구의 목적은 카본블랙 첨가량 변화, 가황조건 및 가황시스템 변화에 따른 배합고무의 가교밀도 및 고무보강성을 조사하고자 하였다. 결합고무량은 배합고무중 카본블랙 체적비가 증가함에 따라 증가하였으나, 총가교밀도는 결합고무량 증가에 따라 감소하였다. 가황반응 속도상수는 가황온도 및 가황시스템에 따라 현저하게 변화 하였으며, 특히 가황온도에 강한 의존성을 나타내었다. 가황반응의 활성화에너지는 카본블랙 첨가량이 많고 EC 가황시스템이 적용된 배합고무 또는 카본블랙 첨가량이 적고 CC 가황시스템이 적용된 배합고무에서 높게 나타났다. 가황된 배합고무중 가장 높은 총가교밀도는 카본블랙 첨가량이 적고 가황시스템중 CC 가황시스템이 적용된 배합고무에서 나타났으며, EC 가황시스템에 의한 총가교밀도의 뚜렷한 변화는 나타나지 않았다. Mooney-Rivlin식에 의한 가장 높은 탄성상수는 카본블랙 첨가량이 적고, SEC 가황시스템이 사용된 배합고무에서 나타났다. 모듈러스는 배합고무중 카본블랙 첨가량이 증가함에 따라 증가하였으며, 가황시스템별 영향은 SEC > CC > EC 시스템 순으로 높게 나타났다.

ABSTRACT: The purpose of this study was to investigate the crosslinking density and reinforcement of rubber compounds with various carbon black loadings, cure systems and cure temperatures. Bound rubber content increased with volume fraction of carbon black in rubber compounds, but total crosslinking density decreased with increasing the bound rubber content. Rate constant of cure reaction was changed significantly by cure system and cure temperature, especially it showed strong dependence on the cure temperature. High activation energies of cure reaction were shown in the rubber compound with high loading of carbon black under EC system and in the rubber compound with low loading of carbon black under CC system. High total crosslinking density of vulcanized compounds appeared in the rubber compound with low load-

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

ing of carbon black and CC system among cure systems. Typical change of total crosslinking density by EC system was not shown. The highest elastic constant by Mooney-Rivlin equation was shown in the rubber compound with low loading of carbon black and SEC system. Modulus increased as increasing the loading of carbon black in the rubber compounds and showed the order of SEC, CC, and EC system for cure system.

Keywords : crosslinking density, reinforcement, cure system.

I. 서 론

미가황고무는 온도에 따른 물성변화가 크게 나타나기 때문에 고무에 황을 첨가하여 가열하면 고무분자간 가교결합에 의해 고무물성이 향상된다는 것이 알려져 있다.¹⁻³ 고무의 물리적성질과 안정성은 가황된 고무의 가교결합 형태 및 가교밀도에 크게 의존하는데 이러한 가교결합 형태 및 가교밀도는 황과 촉진제의 비율, 가황온도, 산화아연 및 지방산과 같은 활성제에 의한 가황속도의 지배를 받는 것으로 알려져 있다.^{4,5}

가황고무의 가교결합 형태중 polysulfide 결합이 많이 존재하면 피로저항성(fatigue resistance)이나 동적성능(dynamic property)이 향상되며, mono 및 di 결합이 많이 존재하면 열이나 약품에 대한 안정성이 우수한 것으로 알려져 있다.⁶ 한편 배합고무의 인장강도나 모듈러스와 같은 기계적물성은 일반적으로 가교밀도가 높으면 증가하는 것으로 알려져 있다.⁷ 한편 배합고무에 첨가되는 활성화제(산화아연, 지방산 등)는 촉진제를 활성화시켜 가황반응의 효과를 높이기 위해 사용하는 재료로서 가황과정중 서로 반응하여 아연 착염(zinc stearate)을 형성한다. 그러나 가황과정중 아연의 농도는 일정하게 유지되는 것으로 알려져 있다.⁸

이와같이 고무의 가황반응은 단지 고무분자와 황사이의 결합이 아닌 가황반응 활성제, 가황반응 촉진제, 가황온도 및 가황조건의 지배를 받는다. 가황조건은 촉진제에 대한 황의 비율에 따라 구분하는데 촉진제에 대한 황 비율이 낮은 조건을 equilibrium cure(EC

system), 촉진제 대한 황 비율이 높은 조건을 conventional cure(CC system), 중간 조건을 semi-equilibrium cure(SEC system)라 한다.⁹

본 연구에서는 가황된 배합고무의 총가교밀도, 고무보강성 및 가황반응에 대하여 연구하기 위해 가황조건중 촉진제에 대한 황 비율을 3.21(CC system), 0.73(SEC system), 0.17(EC system)로 설정하고 각 가황조건에 카본블랙을 40~70phr까지 10phr 단위로 증가시켜 카본블랙 배합량에 따른 결합고무량, 가황온도(140°C, 160°C, 180°C)별 반응속도상수 및 활성화 에너지, 가황온도 160°C에서 가황고무에 대한 총가교밀도와 고무보강성을 고찰하였다.

II. 실험

1. 시료 및 시약

본 연구에 사용된 합성고무는 금호석유화학에서 생산중인 SBR 1500(styrene-butadiene copolymer)으로 styrene함량은 23%이다. 카본블랙은 LG Chem.의 N234(super reinforcing carbon black)를 사용하였으며, 산화아연(ZnO) 및 스테아린산[(CH₃(CH₂)₁₆COOH)]은 한일아연화와 천광유지 제품을 각각 사용하였다. 가황제인 황은 미원상사 제품을 가황촉진제는 동양화학의 cure NS(N-t-butyl-benzothiazol sulfenamide)를 사용하였다.

2. 시험조건 및 배합방법

가황조건에 따른 배합고무의 가교밀도 및 고무보강

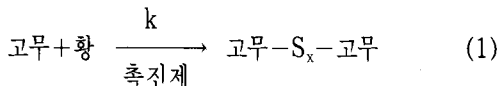
Table 1. Formulation of Rubber Compounds With Cure System

Materials	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	B-3	C-1	C-2	C-3	D-1	D-2	D-3
SBR 1500	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ZnO	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Stearic acid	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
N234	40	40	40	50	50	50	60	60	60	70	70	70
Sulfur	2.25	1.35	0.6	2.25	1.35	0.6	2.25	1.35	0.6	2.25	1.35	0.6
Cure NS	0.7	1.85	3.5	0.7	1.85	3.5	0.7	1.85	3.5	0.7	1.85	3.5

성을 고찰하기 위해 촉진제에 대한 황의 비율로 표시 되는 가황조건은 3.21, 0.73 및 0.17로 하였으며, 각 가황조건에 대하여 카본블랙은 40~70phr까지 10phr 단위로 증가시켜 ASTM D3192에 의해 1차 및 2차 혼련으로 배합하였다. 1차 혼련에서는 용량 1.5L 밀폐식혼합기(82BR banbury mixer, Earrel Co. USA)을 이용하여 초기온도 80℃, 40prm 속도로 고무, 카본블랙, 약품순으로 투입하여 4분 30초 동안 배합하였다. 이때 최종온도 140~150℃를 유지하였다. 본 연구의 실험에 사용한 각 고무배합물의 배합구성은 Table 1에 나타내었다.

3. 반응속도와 활성화에너지 측정

가황조건이 다른 배합고무의 가황특성은 rheometer(Monsanto ; ODR 200, USA)를 이용하여 스토킷치시간(t_5) 및 최적 가황시간(t_{90})을 측정하였으며, 배합고무의 가황반응을 식 (1)과 같이 1차 반응으로 가정하여 가황반응에 대한 반응속도상수 및 활성화에너지를 구하였다. 가황특성을 측정할 때 이용한 rheometer(monsanto ; MDR 2000, USA)의 주파수는 100cycle/min, arc±1.5로 설정하였고, 가황온도 140℃, 160℃, 180℃에서 시간에 따른 torque 변화를 측정하였다. 각각의 온도에서 측정된 torque 값중 20%와 90% 상승되는 시간으로부터 반응속도상수를 구하고 이를 Arrhenius식에 대입하여 활성화에너지를 구하였다.



Rheometer에서 torque 변화율과 반응에 의한 황 감소비는 일정하므로¹⁰ 가황반응에 대한 속도상수는 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln \frac{M_H - M_L}{M_H - M_t} = kt \quad (2)$$

M_H, M_L : maximum and minimum torque
 M_t : torque after t time

또한 식 (2)를 식 (3)의 Arrhenius 속도상수 온도 의존식에 대입하면 활성화에너지를 구할 수 있다.

$$k = A * \text{EXP}(-E_a/RT) \quad (3)$$

$$\ln(k) = \ln(A) - E_a/RT$$

E_a : activation energy
 R : gas constant

$\ln(k)$ vs. $1/T$ 의 기울기로부터 활성화에너지를(E_a)를 구하고 절편으로부터 빈도계수를 구하였다.

4. 가교밀도와 고무보강성

가황고무의 가교밀도는 고무를 용매중에 일정시간 방치한 다음 팽윤되는 정도로 측정하였다. 총가교밀도는 0.2~0.3g의 가황고무를 25℃의 n-decane에 2일 동안 방치시켜 팽윤된 고무의 무게를 정확히 평량하여 식 (4)~식 (10)을 이용하여 구하였다.

$$W_r = W_s \times WF(m) \quad (4)$$

W_r : weight of the rubber network
 W_s : weight of unswollen sample
 $WF(m)$: weight fraction of rubber network

R : gas constant(8.31×10^7 , dyne ml/cm² mole deg K)
 T : room temperature(298.15 deg K)

$$V_r = W_r/d_r \tag{5}$$

$$\{1/2Mc\} = \frac{a}{-(C_1-b) + \text{SQRT}[(C_1-b)^2+c]} \tag{10}$$

V_r : volume of rubber network
 d_r : density of rubber network(assumed to be 0.93g/ml)

$a : 8.1918 \quad b : 6.5894 \times 10^5 \quad c : 3.7771 \times 10^{11}$

$$V_d = (W_s - W_o)/(d_d) \tag{6}$$

한편 카본블랙에 의한 고무보강성 지표인 결합고무량은 식 (11)을 이용하여 측정하였다.

V_d : volume of decane in the swollen sample
 W_s : weight of the swollen sample
 W_o : weight of the original sample
 d_d : density of n-Decane(0.73gm/ml)

$$\text{결합고무량}(\%) = \frac{W_e - W_s \times M_f/W_t}{W_s \times M_r/W_t} \tag{11}$$

$$v_r = V_r/(V_r + V_d) \tag{7}$$

W_e : weight of dried sample after swelling
 W_s : weight of sample before swelling
 M_f : loading of filler(inorganic + carbon black) in compound
 M_r : loading of rubber in compound
 W_t : total loading of compound

v_r : volume fraction of rubber network

$$v_{ro}/V_r = 0.56 \times \text{EXP}(-z) + 0.44 \tag{8}$$

III. 결과 및 고찰

v_{ro} : corrected volume fraction of the rubber network
 z : weight fraction of carbon black in the sample

1. 결합고무량과 가황반응

$$-\ln[(1 - V_{ro}) + V_{ro} + \chi V_{ro}^2] = \frac{2C_1 V_{od}(V_{ro}^{1/3} - V_{ro}/2)}{RT} \tag{9}$$

고무의 보강성 향상을 위해 사용되는 카본블랙은 표면관능기, 높은 구조(structure) 및 큰 비표면적을 갖고 있어 고무의 혼합시 물리-화학적인 흡착이 가능하다. 카본블랙 구조속으로 폐색(occlusion)되는 고무와 표면에 존재하는 관능기 및 활성점에 결합하는 고무를 결합고무(bound rubber)라 한다.

C_1 : elastic constant
 χ : interaction parameter(assumed to be 0.43)
 V_{od} : molar volume of n-decane(194.9ml/mole)

카본블랙 배합량과 촉진제에 대한 황 비율에 따른 결합고무량을 Fig. 1에 나타내었다. 결합고무량은 촉진제에 대한 황 비율에 관계없이 배합고무중 카본블랙의 체적분율에 따라 증가하고 있는데 이는 카본블랙 배합량이 증가할수록 혼합기에 제공되는 전단응력(shear force)에 의해 고무분자와의 접촉빈도가 많아

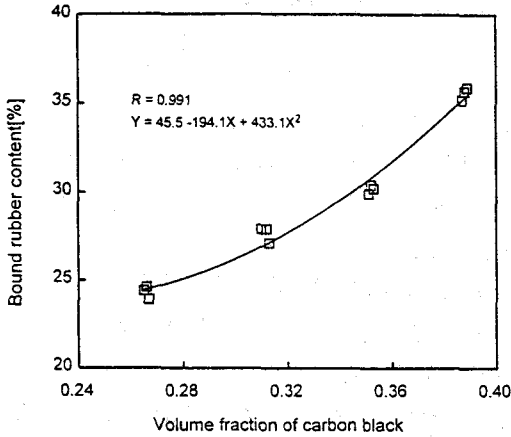


Fig. 1. Bound rubber content as a function of the volume fraction of carbon black at different cure system.

졌기 때문이다. 배합고무는 보강성 충전제, 활성화제 (산화아연, 지방산 등), 황 및 촉진제 등이 혼합된 상태에서 열을 가하면 황성분에 의해 고무분자간 가교결합이 형성되는 가황반응이 일어난다. 이러한 가황반응은 촉진제에 대한 황 비율, 활성화제 첨가량 및 가황온도의 지배를 받으며, 활성화제중 산화아연과 지방산은 가황반응시 촉진제를 활성화시켜 가황반응의 효과를 높이기 위한 재료이다. 촉진에 대한 황 비율 및 가황온도에 따른 반응속도상수 및 활성화에너지를 Table 2, Fig. 2 및 3에 나타내었다. 배합고무의 가황반응 속도상수는 촉진제에 대한 황 비율로 표시되는 가황조건에 높은 의존성을 나타내고 있으며, 속도상수 값 크기는 SEC > EC > CC system 순으로 나타났다. 따라서 배합고무의 가황반응속도는 촉진제에 대한 황 비율 비교에서 고무상에 존재하는 황 또는 촉진제중 어느 한성분에 의존하기 보다는 황과 촉진제의 몰비가 어느 일정한 값(실험중 황/촉진제=0.73)을 유지할 때 반응이 빠르게 진행된다는 것을 알 수 있었다. 배합고무의 가황반응 온도에 대해서는 가황반응 온도가 높아짐에 따라 반응속도 상수값은 지수적으로 증가하고 있음을 알 수 있다. 가황조건, 가황반응 온도에 대한 반응속도 상수값이 나타나 있는 Table 2를 살펴보

Table 2. Rate Constant and Activation Energy of Rubber Compounds at 140°C, 160°C, and 180°C

Compound No.	Rate constant (10 ⁻³ , sec. ⁻¹)			Activation energy (KJ/mol)
	140°C	160°C	180°C	
A-1	1.31	2.57	8.16	47.2
A-2	1.99	5.81	20.6	59.3
A-3	1.72	4.48	15.5	56.0
B-1	1.31	2.58	8.47	48.2
B-2	2.04	5.20	20.3	58.8
B-3	1.64	4.50	14.75	55.6
C-1	1.15	2.21	6.91	46.5
C-2	1.98	6.18	23.4	62.3
C-3	1.73	5.04	16.2	56.5
D-1	1.10	2.14	6.25	44.7
D-2	2.07	6.78	24.2	60.9
D-3	1.75	5.64	18.5	58.4

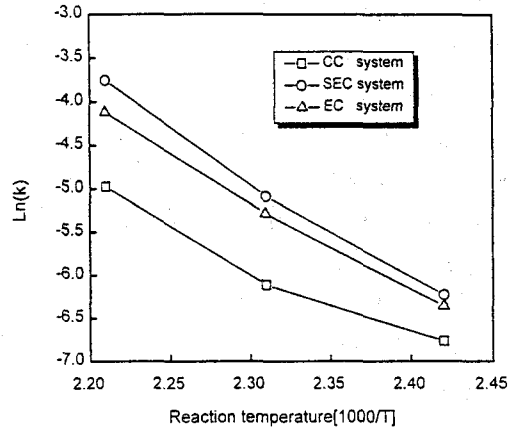


Fig. 2. Arrhenius plot for reaction temperatures obtained from rheographs at 60phr carbon black.

면 가황반응의 속도상수값은 가황조건보다는 가황반응 온도에 대해 더 큰 의존성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

카본블랙 배합량과 가황조건별 활성화에너지를 Table 2 및 Fig. 3에 나타내었다. 촉진제에 대한 황 비율이 낮은 경우(ratio of sulfur to accelerator < 1.0)에는 카본블랙 배합량이 증가할수록 활성화에너지가 크게 나타났으나, 촉진제에 대한 황 비율이 큰

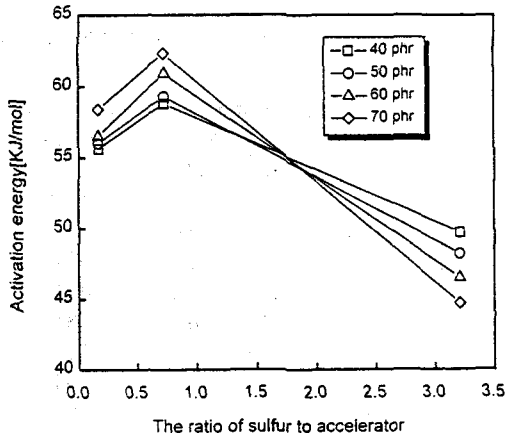


Fig. 3. Activation energy as a function of the ratio of sulfur to accelerator obtained from rheographs at different carbon black loadings.

경우(ratio of sulfur to accelerator > 1.0)에는 카본블랙 배합량이 작을수록 활성화에너지가 크게 나타났다. 이는 카본블랙 배합량이 증가할수록 고무-카본블랙간 상호작용이 증진되어 페색고무량 및 결합고무량이 증가되어 가교결합이 가능한 고무상에서 고무성분의 농도에 비해 가황제의 농도가 상대적으로 높기 때문이다. 가황반응을 촉진하는 것은 촉진제로서 촉진제에 대한 황 비율이 높은 경우에는 촉진제 농도에 비해 황농도가 높기 때문에 가황반응이 일어나기 위해서는 더 많은 활성화에너지가 필요하게 될 것으로 생각된다. 가황반응을 촉진시키는 촉진제의 농도가 풍부하면 카본블랙 배합량이 작은 경우에도 촉진제에 의해 가황반응이 촉진되기 때문에 더 작은 활성화에너지가 필요하게 될 뿐만 아니라 페색고무량이 작기 때문에 가황반응상에서 고무농도가 풍부하여 손쉽게 가황반응이 진행되는 것으로 생각된다. 가황조건에 따른 활성화에너지 값은 SEC > EC > CC system 순으로 나타났다. 따라서 최적의 고무물성을 얻기 위해서는 첨가되는 보강성 충전제의 배합량이 많은 경우에는 촉진제에 대한 황 비율이 높은 가황조건을 적용하고, 배합량이 적은 경우에는 촉진제에 대한 황 비율이 낮은 가황조건을 적용해야 할 것으로 생각된다.

2. 가교밀도와 결합고무

대부분의 고무는 이중결합을 포함하는 불포화구조로 되어 있어 고무분자간에 망상구조를 형성시키기 위해 황을 첨가하여 가교결합을 통해 물성을 향상시킨다. 이때 형성되는 가교결합 형태는 mono, di, poly 및 pendent sulfide가 형성된다.¹¹ 촉진제에 대한 황 비율 및 카본블랙 배합량에 따른 가황된 배합고무의 가교밀도를 Fig. 4에 나타내었다. 총가교밀도는 촉진제에 대한 황 비율이 낮은 EC system에서는 카본블랙 배합량에 관계없이 일정한 가교밀도를 보이고 있으나, 촉진제에 대한 황 비율이 높은(CC system) 경우 카본블랙 배합량이 적을수록 높은 가교밀도를 나타내고 있음을 알 수 있다. CC system에서 높은 가교밀도가 나타난 것은 카본블랙 배합량이 적은 경우 상대적으로 고무의 농도가 높아져 높은 황성분에 의해 가교결합이 활발해지기 때문에 가교밀도가 높아진 것으로 생각된다. 한편 응력-변형에 대한 거동을 나타내는 Mooney-Rivlin식으로부터 구한 탄성상수(elastic constant)와 가황조건 및 총가교밀도와의 관계를 Fig. 5 및 6에 나타내었다. Fig. 5의 탄성상수는 가황조건중 SEC system에서 가장 높은값을 나타내고 있

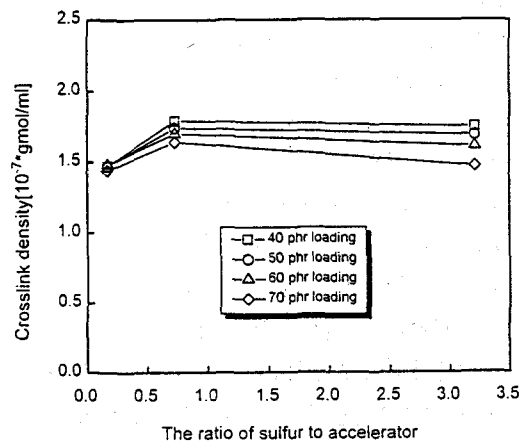


Fig. 4. Total crosslink density as a function of the ratio of sulfur to accelerator at different carbon black loadings.

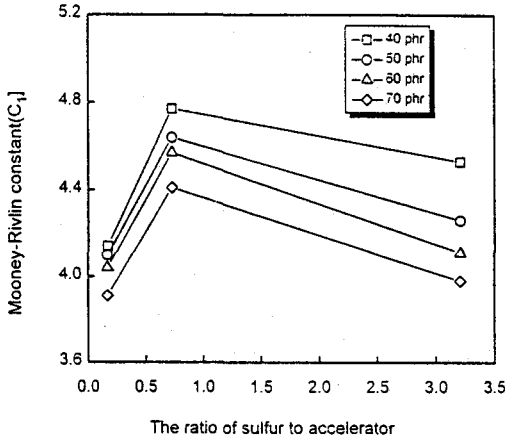


Fig. 5. Plot of Mooney-Rivlin constant as a function of the ratio of sulfur to accelerator at different carbon black loadings.

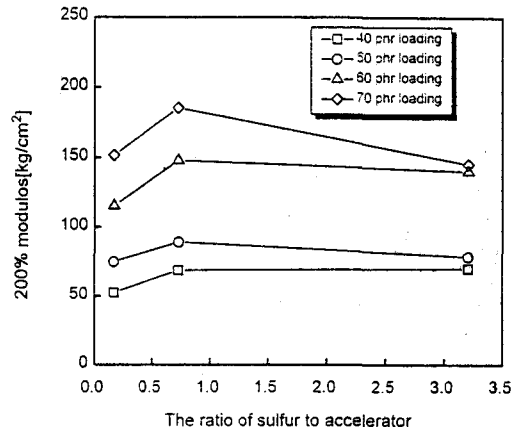


Fig. 7. Plot of 200% modulus as a function of the ratio of sulfur to accelerator at various carbon black loadings.

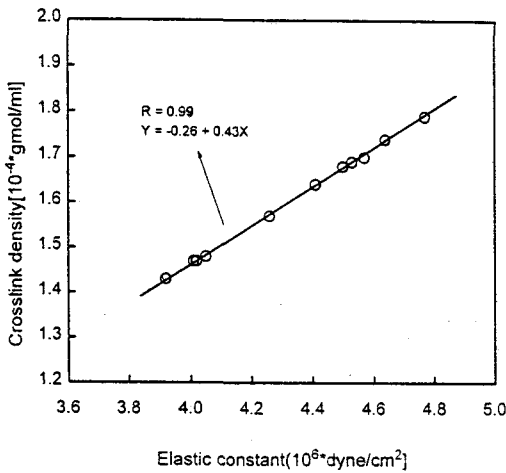


Fig. 6. Plot of crosslink density to elastic constant.

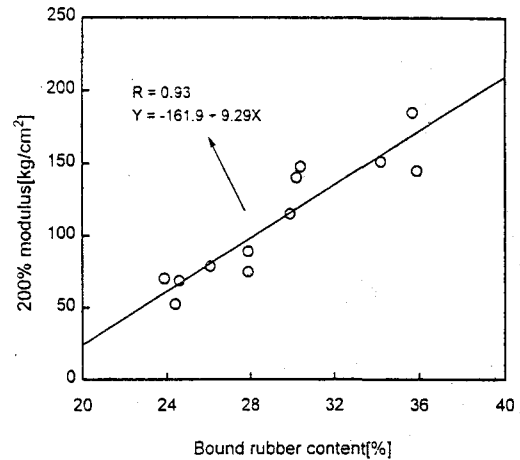


Fig. 8. Plot of 200% modulus to bound rubber content at various carbon black loadings.

으며, 카본블랙 배합량이 적을수록 높은 상수값을 보이고 있다. 이는 카본블랙 배합량이 적을수록 미결합 고무의 농도가 증가하고 상대적으로 가황제의 농도는 감소하여 가황된 배합고무에서 이상적인 탄성거동을 할 수 있는 순고무 비율이 증가하기 때문으로 생각된다. 한편 Fig. 6의 가교밀도와 탄성상수를 비교해보면 촉진제에 대한 황 비율로 표시되는 가황조건에 관계없이 가교밀도가 증가함에 따라 탄성상수도 증가하고 있음을 알 수 있다.

3. 고무보강성

카본블랙과 같은 보강성 충전제에 의한 고무보강성은 결합고무량과 인장특성중 모듈러스 값으로 고무보강성 정도를 알 수 있다. 카본블랙 배합량 및 촉진제에 대한 황 비율로 표시되는 가황조건 및 결합고무량에 대한 모듈러스를 Fig. 7과 8에 나타내었다. 가황된 배합고무의 모듈러스는 결합고무량과 마찬가지로 카본블랙 배합량이 증가할수록 높은 모듈러스값을 나타내고 있다. 가황조건별로는 촉진제에 대한 황 비율이

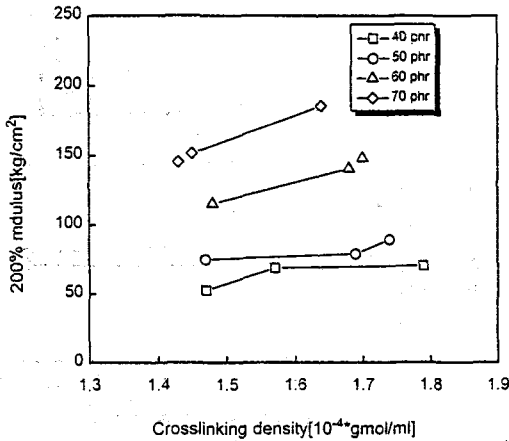


Fig. 9. Plot of 200% modulus to crosslink density at various carbon black loadings.

높을수록 모듈러스는 높게 나타났으며, 동일 가황시스템에서는 카본블랙 배합량이 증가할수록 높은 모듈러스를 나타내었다. 이는 카본블랙 배합량이 증가할수록 고무분자와 카본블랙간에 물리-화학적 상호작용이 증진되어 결합고무량이 증가하였기 때문으로 생각된다. 이와같은 결과는 Fig. 8에 나타나 있는 모듈러스와 결합고무량의 영향을 고찰해 보면 알 수 있다.

한편 모듈러스와 가교밀도에 대한 고찰 결과가 나타나 있는 Fig. 9를 살펴보면 가황고무의 모듈러스는 카본블랙 첨가량이 낮은 경우에는 가교밀도 변화에 따라 뚜렷한 모듈러스 변화를 보이고 있지 않으나, 카본블랙 첨가량이 높은 경우에는 가교밀도가 증가할수록 높은 모듈러스를 나타내었다. 그러나 Fig. 1과 Fig. 4에 나타나 있는 것처럼 카본블랙 첨가량이 증가할수록 고무분자와의 상호작용에 의해 결합고무량은 증가하고 가교밀도는 하락하기 때문에 가황된 배합고무의 모듈러스는 가교밀도에 의한 의존성보다는 카본블랙 배합량과 촉진제에 대한 황 비율로 표시되는 가황조건에 대해 높은 의존성을 갖고 있다고 할 수 있다.

IV. 결 론

카본블랙 배합량, 가황조건과 가황온도에 따른 배합

고무의 가교밀도 및 고무보강성에 대하여 고찰한 결과 다음과 같이 나타났다. 결합고무량은 배합고무중 카본블랙의 체적분율에 따라 증가하였으며 결합고무량이 증가할수록 총가교밀도는 감소하였다. 가황반응 속도 상수는 가황조건 및 가황온도에 따라 크게 변화하였는데 그 중에서도 가황온도에 더 큰 의존성을 나타내었다. 한편 가황반응에 대한 활성화에너지는 가황조건중 EC system에서는 카본블랙 배합량이 높을수록, CC system에서는 카본블랙 낮을수록 크게 나타났다. 가황고무의 총가교밀도는 촉진제에 대한 황 비율이 낮은 조건에서는 크게 영향을 받지 않았으며, 촉진제에 대한 황 비율이 높은 조건에서는 카본블랙 배합량이 낮을수록 높은 총가교밀도를 나타냈다. Mooney-Rivlin 식에 의한 탄성상수는 카본블랙 배합량이 작을수록 높게 나타났으며, 가황조건중에서는 SEC system에서 가장 높게 나타났다. 고무보강성중 모듈러스는 카본블랙 배합량이 증가할수록 증가하였으며, 가황조건중에서는 SEC > CC > EC system 순으로 높게 나타났다.

참 고 문 헌

1. D. Pal, B. Adhikari, D. K. Basu and A. K. Chaudhuri, *Rubber Chem. Technol.*, **56**, 827 (1983).
2. P. K. Das, R. N. Datt and D. K. Basu, *Rubber Chem. Technol.*, **61**, 760 (1988).
3. E. Morita and E. J. Young, *Rubber Chem. Technol.*, **36**, 844 (1963).
4. A. Y. Coran, "Science and Technology of Rubber", F. R. Eirich, Ed., Academic press, New York, Ch7, 1978.
5. N. J. Morrison and M. Porter, *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 63 (1984).
6. F. P. Baldwin and G. Ver Strate, *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 709 (1972).
7. M. R. Krejsa and J. L. Koenig, *Rubber Chem.*

- Technol.*, **66**, 376 (1993).
8. R. W. Layer, *Rubber Chem. Technol.*, **66**, 211 (1992).
9. S. Wolff, *Kautschuk Gummi, Kunstst.*, **32**, 312 (1979).
10. C. E. Decker, R. W. Wise and D. Guerry, *Rubber Chem. Technol.*, **36**, 451 (1963).
11. J. Lal, *Rubber Chem. Technol.*, **43**, 664 (1970).