

<研究資料>

<고무技術紙上講座 1>

고무용 可塑劑, 軟化劑 및 油展劑 (1)

原著 : F. M. McMILLAN
Shell Chemical Corp.

編譯 : 白 奉 基

고무의 構造와 可塑劑의 作用

本題目을 論理的으로 論述하기 爲하여서는 可塑劑나 軟化劑가 個個의 고무分子에 어떻게 作用하고 있는 가를 먼저 알아야 하고 이 作用過程을 알기 爲해서는 고무를 構成하고 있는 分子들의 性質을 알아야 한다.

아무렇게나 配列되어 있는 纖維로서 織造된 不織布의 試料를 檢査해 보면 이 纖維의 屈撓性 및 強度가 個個의 纖維의 單純한 物理的인 罨킴에서 生成되었다는 것을 容易하게 알 수 있다. 또 이 纖維를 뺏뺏하게, 또는 더 거칠게하거나 더 힘주지 않고 늘어 놓던 가 또는 함께 짝 묶어 두면 이들 纖維의 性質들이 어떻게 變하는 가를 쉽게 알 수 있다.

고무조각도 제멋대로 아무렇게나 罨혀 있는 纖維의 한 集合體이지만 이 纖維는 훨씬 더 가늘고 너무 작아서 巨大한 擴大鏡으로도 볼 수 없다. 이렇게 적은 纖維이지만 屈撓性, 彈性 및 強力을 가지고 있다. 여기서 말하는 “纖維”란 고무個個의 分子를 말하는 것이며 이 고무分子는 긴 鎖狀炭素原子로 되어 있다. 不織布와 마찬가지로 고무에도 이와같은 긴 鎖狀炭素分子가 서로 罨혀 있기때문에 強力이 생기는 것이다. 이들 긴 鎖가 極히 伸縮性이 있고 自由롭게 急速히

運動할 수 있기 때문에 彈性이 生成된다.

天然고무 및 여러가지 合成고무는 이 中軸鎖에 連結되어 있는 異種의 集合體를 가지고 있으나 重要한 것은 全體의인 機械的 性質이고 따라서 이를 注意깊게 要約해서 論述코자 하는 以上 이와같은 것은 本章에서는 한갓 附隨的인 것에 不過하다.

모든 加工操作 및 大部分의 最終用途에서는 “運動”하고 있는 고무에 關心을 두어야 하므로 무엇보다도 고무의 力學的 舉動이 重要한 것이다.

한가지 簡單한 力學的 代表型으로 긴 屈撓性 熔球鎖(Bead chain)(그림 1-1)처럼 運動

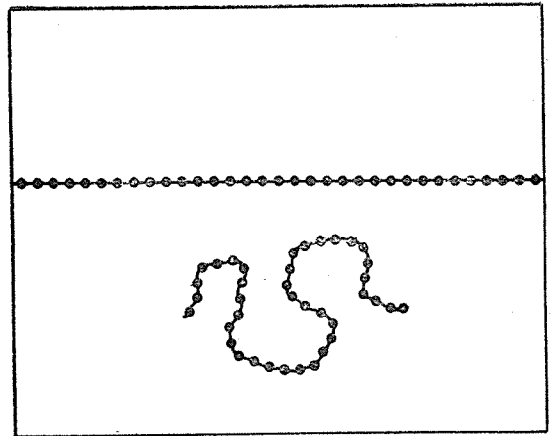


그림 1-1

하고 있는 고무分子와 이와같은 鎖가 集團으로 罨혀있는 原料고무(그림 1-2)를 들 수 있다.

이와같이 原料고무의 縮少한 그림으로 可

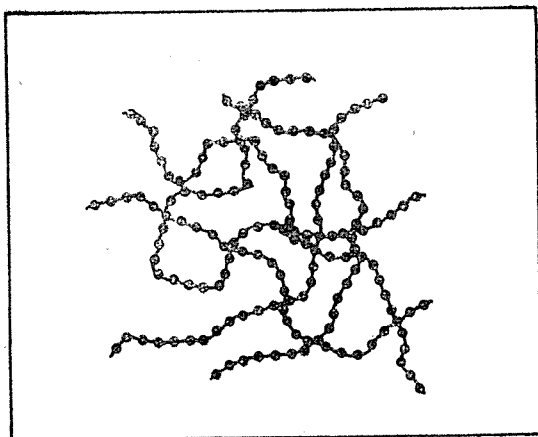


그림 1-2

塑劑 및 軟化劑에 關해서 研究—即 이들 配合劑를 未加硫 고무에 混入하는 理由 및 그 效果等을—해 보기로 한다. 고무를 工場에서 加工할 때 即 配合, 押出, 壓延 또는 成型할 때 作業者는 고무를 必要로 하는 製品으로 만드는데 必要한 모든 特殊한 性質을 一時的으로 消失 또는 抑制하기를 願한다. 타이어에 있어서는 고무는 強靱하고 彈力性이 있어야 하고 一定한 型態를 갖추어야 하며 變形에 對하여 抵抗이 있어야 하며 그리고 어떠한 비틀기힘(distorting force)에도 견디어야 한다. 그러나 이와같은 必要한 性質들이 고무의 加工操作에 큰 不便을 줌으로 고무를 食糧配合처럼 반죽해서 파이 껍질(Pie crust) 모양으로 얇게 뽑아서 스파게티(Spaghetti) 처럼 押出機를 통해서 내밀어야만 한다.

原料고무는 너무 強靱하므로 이와같은 性質을 柔軟하게 할 수 없기 때문에 外力에 依해서 機械的인 工程으로 柔軟하게 하고 그 抵抗力을 弱화시키는 配合劑를 混入하지 않으면 안된다.

고무를 軟化시키는 두가지 方法

고무를 軟化시키는 데는 두가지 方法이 있다. (그림 1-2)를 參照해 보면 한가지 方法은 몇개의 鎖를 簡單하게 切斷하는 것인데

이렇게 함으로서 鎖가 따로 떨어져 나가게 되어 結果的으로 全體物質(分子)이 훨씬 더 容易하게 流動하게 된다. 이와같은 現象은 正確히 말해서 一種의 고무可塑劑 即, 化學的인 活性劑에 依해서 完成되는 것이다. 實際的으로 鎖를 切斷하는 配合劑는 酸素이며 이것은 고무 特히 天然고무를 Roll上에서 素練할 때 일어나는 現象과 事實上 同一한 現象이며 一部 고무分子는 酸化에 依해서 切斷되고 그 結果 鎖의 平均長이 더 짧아지고 그 고무는 더욱 軟化되어 可塑性을 가지게 된다. 化學的으로 活性的인 可塑劑는 酸素의 聚集體이자 運搬役割을 하기때문에 分子의 切斷作用은 促進되고 따라서 素練에 依해서 軟化效果가 훨씬 더 커진다. 이런 類의 物質은 一般的으로 古典的인 用語로 記述되었으나 “解劑”란 잘못된 名稱으로 通用되어 왔던 것이다.

化學的 可塑劑는 條件에 따라 어느 類의 고무에 잘 作用하고 있으나 다른 條件에 따라서는 效果가 보다 적다. 더우기 어떤 目的에 따라 이 鎖의 切斷過程은 아주 劇烈하다. 한가지 論理的인 交互方法은 鎖를 더 미끄럽게 하기 爲해서 少量의 기름을 鎖上에 두는 것이다. 分子들은 相互引力 即 一種의 分子磁力에 依해서 서로 같이 달라붙으려 하는 傾向이 強하므로 鎖間의 少量의 기름이 이 引力을 弱화시켜서 鎖가 서로 미끄러져 나가는 것을 훨씬 더 容易하게 하므로 全體物質이 自由로히 流動하게 되는 것이다.

이것이 바로 第2類에 屬하는 物質인 物理的 軟化劑를 使用하는데 利用된 原理인 것이다. 이 物理的 軟化劑는 分子間의 潤滑劑로서의 作用을 해서 다음과 같은 많은 有用하고 重要한 機能을 나타낸다.

- 1) 配合고무의 可塑性과 作用能力을 增加시킨다.
 - 2) 充填劑의 濕潤과 結合을 促進시킨다.
 - 3) Roll 나 Calender 에 고무가 달라붙는 것을 防止한다.
 - 4) 粘着性을 增加시킨다. (Frictim stock 에서)
 - 5) 押出, 成型 및 其他 成型作業을 改良시키는데 必要한 潤滑性을 賦與한다.
 - 6) 混合作業中에 생기는 Batch 의 溫度上昇을 減少시키고 또 動力消耗을 줄인다.
 - 7) 加硫고무의 性質을 改良시킨다.
- 上記 効果中 一部는 아주 正反對인 場合 있으므로 必要로 하는 特殊한 效果를 賦與하는 軟化劑를 選擇하는 것이 大端히 重要하다.

加硫고무에 미치는 影響

至今까지 軟化劑를 未加硫고무에 添加했을 때 어떠한 現象이 일어나는 가에 對하여 考察해 왔다. 加硫고무에 미치는 軟化劑의 効果도 大端히 重要하므로 이들 效果를 觀察하기 爲하여 熔球狀鎖로 되돌아가서 加硫고무에 強한 彈性을 賦與하는 因子가 무엇인가를 考察해 볼 必要가 있을 것이다. 勿論 다른 物質보다 特殊한 고무의 性質은 큰 變形 卽急變形과 反撥力으로부터 急速히 回復하는 고무自體의 外的性質이다. 이 急變形이 어디서 나오는 가를 考察해보기로 한다. 收縮을 일으키는 힘은 긴 鎖狀構造를 가지고 있는 모든 高分子重合物에 存在한다. 그 理由는 다른 모든 物質처럼 이와같은 重合體의 分子들은 一定한 振動을 하며 긴 鎖狀分子에 있는 個個의 原子가 振動할 때 그 振動이 그 鎖의 尖端을 같이 더 가깝게 끌어 당길려는 傾向이 있기 때문이다. 이렇게해서 그 鎖가 가장 길게 끌어 당겨져서 다시 풀어 놓아 두었을 때 그 振動은 卽時 그 鎖를 짧

은 길이로 물러가게 한다(그림 1-1). 한 조각의 고무에 있는 數十億個의 分子를 通해서 이와같은 現象이 同時에 일어나고 있는 것을 觀察해 보면 物質의 彈性의 根源을 明白히 알 수 있다. 強靱한 彈性 高무를 만들기 爲해서는 伸張과 收縮의 週期를 아주 急速히 풀고 나갈 수 있는 伸縮性의 긴 鎖를 가지고 있어야 한다. 그리고 난 다음 이 鎖가 張力을 받을 때 서로 너무 멀리 미끄러져 지나가지 않도록 몇個의 要緊한 點에 鎖를 함께 매달아 둔 후 張力이 풀렸을 때 分子振動으로 因하여 이 鎖를 다시 元狀으로 復歸하도록 充分히 풀어 두어야 한다.(그림 1-3)

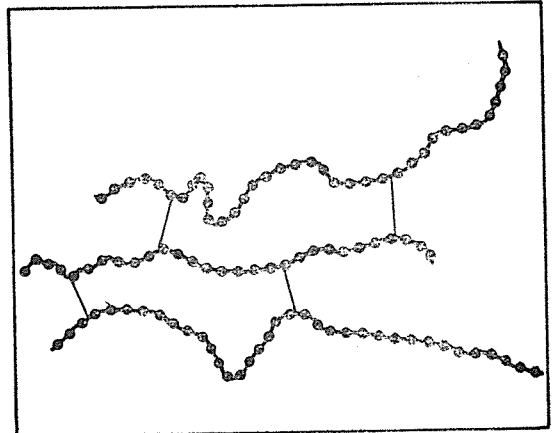


그림 1-3

이와같이 鎖를 함께 묶어두는 工程이 加硫이며 이러한 方法으로 配合時 基本配合고무에 使用한 鎖切斷 및 潤滑을 修正해서 基本配合고무를 可塑性으로부터 最終製品에 必要로 하는 強靱性과 急變形에 抵抗을 가진 彈性體로 만드는 것이다.

고무의 鎖를 切斷하는 作用을 하는 化學的 活性可塑性劑를 使用했다하더라도 鎖가 一但 加硫에 依해서 다시 함께 꿰매어진(連結) 以上 化學的 活性可塑性劑의 添加量은 極히 少量인 까닭에 고무에는 必要없는 物質은 極히 적을 것이다. 그러므로 完全加硫가 된 고무의 性質은 軟化劑를 使用하지 아니한

것과는 큰 差異가 있어서 안된다. 이 加硫物은 若干 더 軟化되었거나 또는 더 弱해질 수 있을지는 모르지만 고무의 性質에 큰 影響을 미쳐서는 안된다.

物理的 軟化劑인 分子間潤滑劑를 使用하였을 때는 相當한 量의 적은 軟化劑分子가 고무에 머물러서 加硫時 고무와 化學的으로 結合하지 아니한다(그림 1-4).

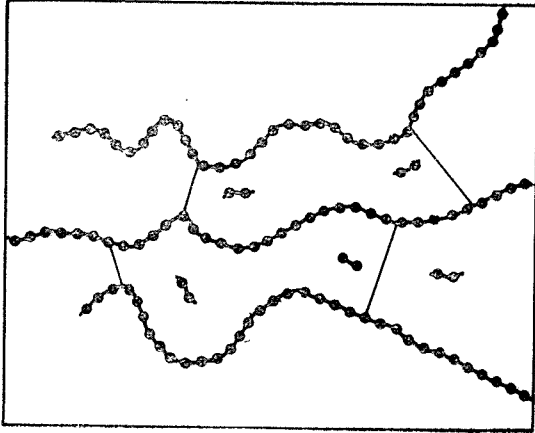


그림 1-4

이 軟化劑分子가 加硫고무에 存在하는 以上 이 分子가 이 加硫고무에 繼續的으로 어떤 效果를 나타낼 것이다. 그러므로 이 分子들이 潤滑劑役割을 繼續해서 加硫고무의 Modulus 및 硬도를 減少시키고 彈性(收縮의 速度)을 改良시킬 수도 있다. 이것이 改良된 急變形性, 反撥彈性 및 低히스테레시스(屈撓時에 發熱성이 낮은)에서 나타난다. 그 反面 이들 分子가 고무의 鎖를 따로 分離시켜 어떤 範圍까지 이 鎖를 稀釋시키므로 加硫고무의 強度가 減少되는 것이다. 이들 效果의 크기는 고무 및 使用軟化劑의 種類에 따라 달라진다.

軟化劑選擇基準

두가지의 廣範圍한 軟化劑가 作用하는 方法의 全體의인 樣相은 주어진 使用法에 가장 適合한 種類를 選擇하는데 論理的인 基

礎를 마련해 주는 것이다. 一般的인 原理는 다음과같이 要約된다.

化學的 可塑劑는 1) 第一次目的이 加硫고무의 性質보다 未加硫고무의 性質을 改良하는데 있을 때 2) 고무의 種類가 이와같은 化學的 可塑劑와 反應하는데 使用되고 있을 때 3) 配合劑와 混合條件이 化學的 可塑劑의 最大活性을 爲한 條件에 附屬되었을 때 그리고 4) 費用이 이와같은 效果를 얻기 爲한 다른 方法과의 比較時 有利할 때, 가장 適合한 것이다.

物理的 可塑劑는 1) 加硫고무의 性質改良이 未加硫고무와 마찬가지로 必要할 때 2) 고무加工時 다른 物理的 軟化劑로 얻을 수 있는 潤滑, 粘着 또는 다른 特殊效果等を 必要로 할 때, 그리고 3) 加工費用이 다른 方法에 比較해서 有利할 때, 가장 適合한 것이다.

實際 使用한 經驗에 依하면 軟化劑는 各自의 獨特한 性質을 가지고 있지만 物理的 軟化劑가 化學的 軟化劑보다 훨씬 널리 使用되고 있다.

化學的 可塑劑의 種類

可塑劑의 種類選擇을 하였으므로 다음 問題는 이들 種類에 包含되어 있는 個個의 品種을 選擇하는 것이다. 먼저 化學的 可塑劑부터 考察해 보기로 한다. 이 化學的 可塑劑는 各其 아주 다른 特殊한 化學的 化合物로 組成되어 있으며 條件에 따라 效果가 다르다. 一般的으로 널리 使用되는 種類는 다음과 같다.

- 1) 어떤 促進劑는 天然고무에 若干의 可塑化作用을 한다(例: Mercaptobenzothiazole, Diphenylguanidine)
- 2) 芳香性 Mercaptan類는 天然고무 및 再生고무에 強한 軟化作用을 한다.

(例 : Thionaphthol, Xylylmercaptan)

- 3) Phenylhydrazine 鹽은 天然고무에 強한 軟化效果를 주고 SBR 에는 가벼운 軟化作用을 한다. 硫黃 Carbon black 및 粘土가 이와같은 軟化效果를 抑制한다. 이들 配合劑는 毒性때문에 使用이 制限되어 있다.
- 4) Thiuram disulfide 는 Neoprene 에 對해서 強한 可塑劑作用을 한다.
- 5) Benzamidodiphenyl disulfide 는 高溫에서만 天然고무에 對해서 化學的 可塑劑作用을 한다. 다른 配合劑가 存在하면 이作用이 中止된다.
- 6) 石油系 Sulfon 酸鹽은 天然고무에 化學的 可塑劑作用을 하고 SBR 에 對해서는 그效果가 적다.
- 7) Pentachlorothiophenol 은 天然고무에 強力한 可塑劑作用을 하며 多量 使用하면 SBR 도 軟化시킨다. 이 化合物의 亞鉛鹽은 天然고무에서는 遊離 Thiophenol 보다 效果가 더 크다.

上述한 配合劑들은 化學的 成分이 아주 다르지만 遊離基를 生成시키는 鎖酸化作用에 關係도록 하는 한가지의 化學反應性을 모두 共通의으로 가지고 있다. 이들 配合劑는 고무分子의 酸化된 鎖의 切斷用 促進劑로 作用하는 것이 多分히 上述한 方法인 것 같다. 天然고무에서 化學的 可塑劑로부터 얻은 定量的인 效果를 (그림 1-5)에 圖示하였으며 Xylyl mercaptan 의 量이 增加함에 따라 天然고무의 Williams 可塑度는 떨어지고 있는 것을 이 그림에서 알 수 있다. (그림 1-6)은 이 可塑劑를 天然고무에 混入했을 때와 混入하지 아니하였을 때의 素練에 對한 時間 및 溫度의 效果를 나타내고 있다. 化學的 可塑劑를 使用하지 아니하였을 때 天然고무는 低溫에서 (Roll) 가장 빨리 素練되지만 化學的

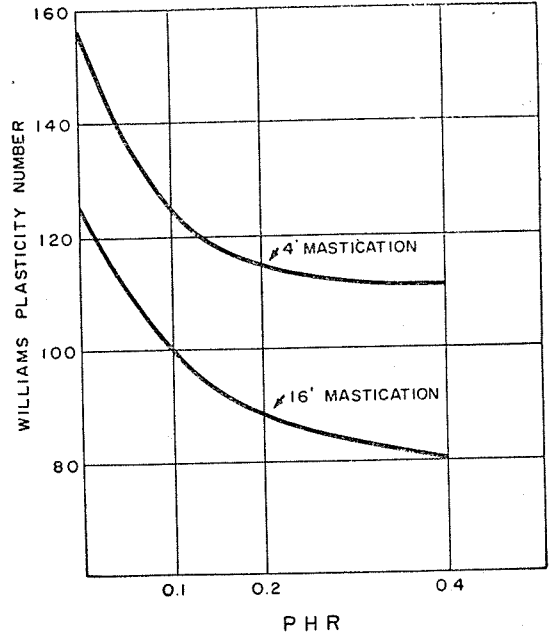


그림 1-5

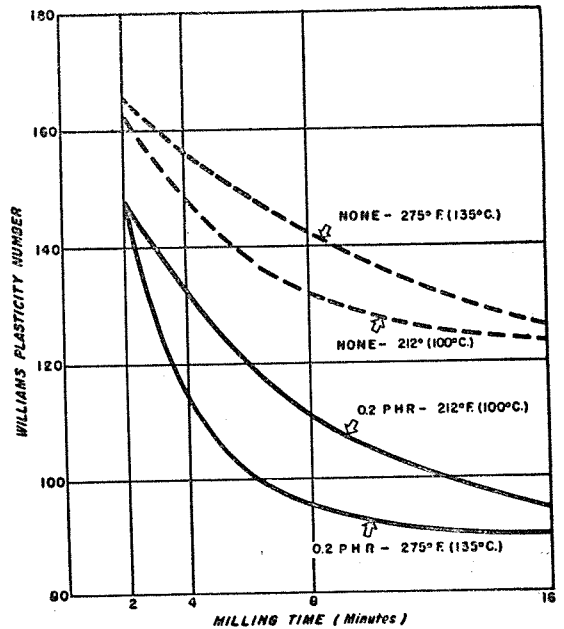


그림 1-6

可塑劑는 高溫에서 가장 效果의으로 作用한다는 것을 알아야 한다. 이때문에 可塑劑는 完全히 效果를 나타낼 수 있는 量을 使用해서 高溫에서 素練하거나 또는 可塑劑를 添加하지 않고 可能한 限 低溫에서 素練하여

야 한다. 觸媒 및 非觸媒性反應 兩者에는 條件들이 相當히 不利하므로 上記 두가지 方法의 中間에서 素練을 行하면 非効率的이다. 實際에 있어서는 化學的 可塑劑의 使用量이 不適當하면 軟化보다는 오히려 고무를 硬化시키는 수도 있다. 어떤 可塑劑는 特定條件下에서는 Neoprene 및 SBR 에 多少 效果가 있지만 大部分의 化學的 可塑劑는 天然고무用으로 特別히 추천되고 있다는 것을 알 수 있다. SBR 및 天然고무에 可塑劑(Aromatic mercaptan)를 使用하였을 때의 素練程度를 (그림 1-7)에 나타내었다.

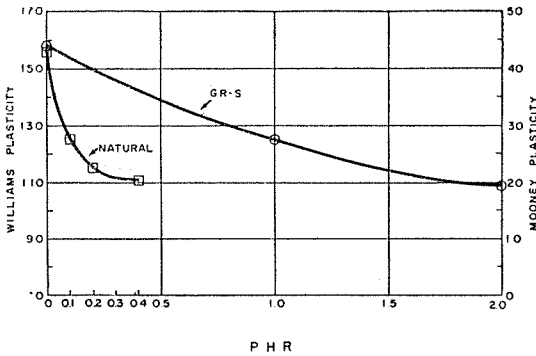


그림 1-7

이런 種類의 可塑劑는 合成고무에서 보다 天然고무에서 훨씬 더 效果的이라는 것을 明白히 알 수 있다.

어떤 目的으로 化學的 可塑劑를 選擇하는데 있어서는 다른 配合劑와의 相互作用이 있을 수 있고 相異한 配合劑는 各各 相異한 溫度에서 效果가 있으므로 使用고무의 種類뿐만 아니라 配合表와 混合 및 加硫條件을 먼저 定해 두어야 한다. 그리고 난 다음 特殊條件下에서는 어떤 配合劑가 效果的인 가를 알아두기 爲해서 配合劑製造業者가 만든 關係文獻을 注意깊게 檢討하여야 한다.

物理的 軟化劑

物理的 軟化劑를 考察해 보면 6個 즈 되

는 相異한 代表的인 化學的 軟化劑와는 달리 配合師들은 種類가 無數하고 根本的인 性質도 다르고 成分도 가끔 잘못 定義된 獨占配合劑의 張皇한 陳列에 當面하게 된다.

出版된 어떤 한 研究文獻에서는 600種 以上の 可塑劑가 合成고무에 試驗되어 있었고 이보다 많은 可塑劑가 그後 出現되었다는 것은 疑心할 餘地가 없다. 本論說에서는 주어진 고무에 最高의 質, 가장 容易한 工程 및 가장 低廉한 生産을 賦與하는 特殊型의 軟化劑를 選擇하는데 必要한 基準이 되는 廣範圍한 作用法則을 說明하기로 한다.

物理的 軟化劑의 原料

物理的 軟化劑는 使用原料에 依해서 分類되는 한가지 方法이 있으며 반드시 全部가 그렇지는 않지만 주어진 使用原料로부터 生成된 軟化劑는 一定한 性質을 가지고 있게 되므로 이 方法은 軟化劑의 分類에 도움이 되는 것이다. 大部分의 主要한 物理的 軟化劑는 다음 原料中の 하나에서 生成된다.

- 1) 石油(Naphthenic oil, Aromatic oil, Resins, Waxes, Asphalts, Mineral rubbers)
- 2) 소나무(松炭油, Pitch, 松脂)
- 3) Coal tar(Coal tar oil, Pitch, Resins)
- 4) 天然油脂(植物油, Blown oil, 脂肪酸)
- 5) 有機合成物(Ester 系可塑劑, 液體重合物, 其他 有機合成物)

勿論 이 以外的 다른 原料로부터 生成되는 軟化劑도 있으나 特殊類에 屬할 뿐아니라 極히 少數이다. 事實上 絕對多數를 차지하고 있는 主要 軟化劑는 上述한 1), 2), 3)의 原料로부터 製造되고 있으며 이中 1)의 石油類가 가장 많이 쓰이고 특히 合成고무의 軟化劑로 쓰인다.

軟化劑 性質의 調整

한가지 原料로부터 誘導된 여러가지 種類의 고무軟化劑는 어떤 範圍까지는 物理化學的 性質이 一定한 類似성을 가지고 있기 때문에 비슷한 作用을 한다. 그러므로 이들 物理化學的 性質中 어느 것이 重要的 것이며 最終製品에 軟化劑가 어떠한 性質을 調整하는 가를 알아 두는 것이 大端히 重要하다.

너무 要約하는 것 같지만 物理的 軟化劑의 舉動을 決定하는 세가지 性質은

- 1) 分子構造(極性 또는 芳香性)
- 2) 分子量
- 및 3) 化學反應性 等이다.

分子構造

分子의 極性 또는 芳香성은 兩立性的 程度 即, 고무를 混合한 後 이것이 고무에 머물러 있는 가의 與否에 關한 疑問點을 解決해 준다. 前述한 熔球型鎖分子의 項으로 다시 되돌아가서 考察해보면 몇 個의 鎖의 少片이 긴 고무鎖(그림 1-4)에 混入되어 있는 적은 可塑劑分子를 代表한다고 假定하면 可塑劑分子와 고무鎖長에 어떤 引力이 없는 限 이들 分子는 自由로히 移動해서 그 結果 그들의 길을 밖으로 吐여주게 될 것이다. 이들 分子가 配合고무의 表面에 나타났을 때 이것을 Sweating(一種의 噴出)라고 한다.

反面에 可塑劑分子가 고무分子에 對하여 親和力을 가져 그 고무分子에 끌려서 붙들리면(그림 1-8) 可塑劑分子가 強力한 作用이나 오랜 持續性을 통해서 까지 고무에 머물러 있게 된다. 兩立性이 강한 可塑劑와 弱한 可塑劑間의 差異는 後者는 不活性, 非極性이고 고무에 對하여 膨潤性이나 溶解度가 낮다. 兩立性이 있는 可塑劑는 고무에 對하여 강한 親和力이나 溶解度를 가지고 있으며 따라서

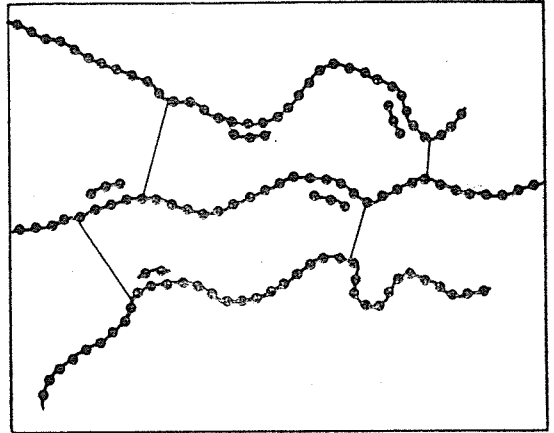


그림 1-8

고무의 膨潤劑가 된다. 이들 差異는 可塑劑 分子의 化學構造에 따라 틀린다. 이것이 하나의 物理的 現象이면서 何等의 化學反應을 하지 않는다 하더라도 化學構造는 可塑劑와 고무間에 얼마만한 物理的 引力이 存在하는 가를 決定해주는 것이다.

石油系可塑劑는 本質으로 炭化水素이며 가장 代表的인 것은 Wax나 Vaseline이고 이들은 고무에 對하여 낮은 極性 및 親和力을 가진 飽和炭化水素로 構成되어 있다. Wax는 分子가 大端히 充分해서 그 結果 이 Wax가 結晶化되어 固相 即 表面噴出 形態로 고무로부터 分離된다. 다른 代表的인 可塑劑는 高度의 芳香性 石油可塑劑와 樹脂들이다. 이들은 高度의 芳香性分子로 構成되어 있어 고무에 對하여 강한 膨潤力 및 溶解度를 가지고 있다. 또 芳香性 可塑劑는 部分的으로 不飽和되어 고무에 對하여 親和力을 增加시켜 그 結果 兩立性도 增加시키는 硫黃이나 窒素와 같은 다른 極性團을 含有하고 있다. 이와같은 代表的인 石油系 可塑劑 가운데는 精製白色油, 非精製 Naphthenic 油 및 中高芳香性油等 여러가지 等級이 있다. 芳香성을 減少시키는 方向으로 極性的 比

率을變動시키면 하나의點은 그物質이 고무와 以上 더 完全히 兩立할 수 없는點에 到達하게 된다. 點이 있는 곳은 고무의 種類, 使用配合劑 및 軟化劑의 量에 依存하게 된다. 그러므로 一定 不變의 切斷點은 없다. 다른 物質들은 同一 함으로 兩立性的의 限界는 天然고무에 對하여 낮은 極性的의 方向에서 가장 크고 이 限界의 크기는 SBR, Neoprene, Nitrile 고무 및 Thiokol 順이다. 이것은 곧 天然고무는 廣範圍한 種類의 고무와 兩立하고 Thiokol 과 兩立할 수 있는 고무는 極少數라는 것을 意味한다. 極성이 充分한 軟化劑는 兩立성을 얻고자하는 目的에 使用되어야 한다는 것은 明白하지만 極성이나 芳香성과 調和되는 다른 效果가 있기 때문에 이 兩性質을 增加시키는 方向으로 效果를 얻을려고 할 것이다.

兩立성이 增加함에 따라 噴出하는 現象이 消滅하는 點下에서라도 고무에서의 可塑性의 結合比率 및 配合고무의 粘着성은 增加한다. 充填劑의 濕潤은 이 範圍에서는 一般的으로 더 改良되며 또 Mold flow (型流) 및 綱組

織이 더 改良된다. 이와같은 傾向을 (그림 1-9)에 定性的으로 圖示하였다.

또 添加物이 增量됨에 따라 粘着性도 增加하고 이 增加量도 어떤 境偶에서는 制限이 되는 수도 있다. 더우기 一定한 潤滑效果는 特히 押出工程에서 必要할 때가 있다.

<다음號에 繼續>

參 考 文 獻

- (1) Ludwig, *et al*, *India Rubber World*, 111, 55, 180 (1944); *ibid.*, 112, 731 (1945).
- (2) McMillan, Wheeler, and Blackburn, *Rubber Age* 61, 555 (1947); McMillan, Winkler, and Anderson *ibid.* 66, 663 (1950).
- (3) de Decker and van Amerongen (Rubber Stichting, Delft, Holland) "Further Investigations on Natural Rubber Tires," paper presented before Deutsche Kautschuk Gesellschaft, Munich, Germany, Oct. 21-23, 1954.
- (4) Swart *et al.*, *India Rubber World*, 124, 309 (1951).
- (5) Dunkel *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 578 (1954).
- (6) Rostler and White, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 578 (1954).
- (7) D'Ianni *et al.*, *Rubber Age*, 69, 317 (1956).
- (8) Rostler and White, *Rubber Age*, 71, 223 (1952).
- (9) Taft *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, 47, 1077 (1952).
- (10) Kurtz and Martin, *India Rubber World*, 126, 495 (1952).
- (11) Mitchell *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, 48, 345 (1956).
- (12) Taft *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1043 (1953); 46, 396 (1954); 47, 1077 (1955); 48, 336 (1956).
- (13) Rostler and White, *Ind. Eng. Chem.*, 48, 1220 (1955).
- (14) Taft *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, 48, 1200 (1956).
- (15) Rostler and White, *loc. cit.*
- (16) Reynolds, "Control of Degradation in Oil-Extended Styrene-Butadiene Rubber," *Ind. Eng. Chem.*, 50, 785 (1958).

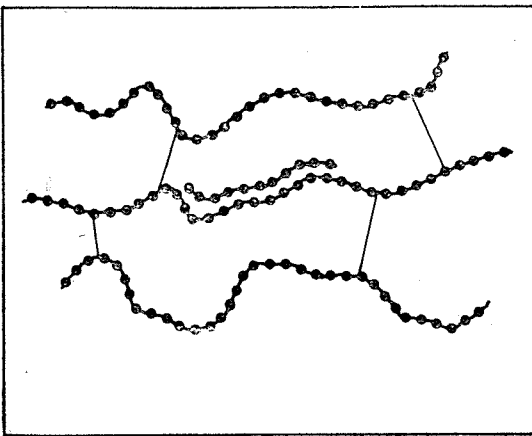


그림 1-9