

1969年 POLYMER

BLEND의 行路

<技術資料>

차 례

● 緒 言

1. Polymer의 混合
2. Polymer의 相溶性
3. Polymer의 混合과 物理的性質
4. Polymer의 黃化速度 均衡論
5. 混合 Polymer의 應用例
6. 結 論

李 賢 五
<仁荷工大 고무研究室>

本說은 Blend 成分 Elastomer 의 黃化速度가 均衡되 지 않으면 共黃化가 良好치 않고 따라서 Blend 物性도 不良하다는 說로서 特히 Elastomer Blend 에 있어서는 잘 알려지고 있는 바와 같이 IIR 와 NR, 其他의 Diene 系合成고무와의 Blend 는 重要한 것이다.

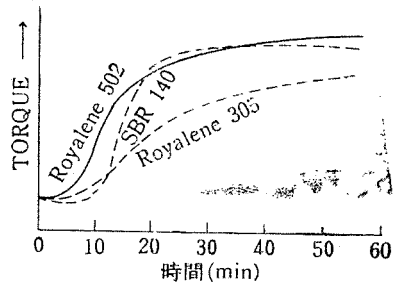
그것은 2種의 Elastomer 의 黃化速度의 相違가 크기 때문이고 黃化의 速度가 빠른 Diene 系 고무가 黃化劑를 選擇的으로 消費하고 黃化가 늦은 IIR 고무의 黃化가 顯著하게 妨害되게 되기 때문이라고 한다. 이와 같이 생각하던 Blend 一般에 對한 고무技術者의 切半은 常識이라고 말하여도 좋고 現在도 또한 이 생각이 強調되고 있는 實情이라 하겠다. 例로서 Epsyn 55 (Copolymer Rubber and Chemical Corp)는 極히 黃化速度가 빠른 EPDM Rubber 이며 黃化曲線은 SBR 과 同等한 것이다. 따라서 SBR 과의 Blend 性이 좋다고한다^{17,18)}

Epsyn 55 와 SBR 의 Blend 特性에 대하여서는 正確한 評價 Data 가 없으므로 무엇이라 고는 말하기 어려우나 적어도 岩義氏의 말을 빌리면 黃化速度를 增大시켰다 하여 곧 EPDM 과 SBR 따위의 Blend 特性이 改善된다고는 同意하기 어려울 것으로 생각된다고 하였다. 이제 Royalene 305 와 同 502는 Uniroyal 社의 EPDM Rubber 이나 前者는 黃化가 늦으나 後者는 SBR 과 同等 以上の 빠른黃化가 이루어질 수 있다는 것은 (그림 10)에서 알수있다. 이에도 不拘하고 SBR 과의 Blend 特性은 305 나 502 에도 조금도 變化가 없는 것을 (그림 11)에서 알수있다.

同樣으로 EPDM 과 SBR 과의 Blend 에 대하여 Hüls 社의 特許에 의하면 Ethylene · Propylene · Styrene · Diene 으로 부터 되는 四元共重合物(EPDMS로 假稱한다)은 Styrene 을 含有치 않는 EPDM 에 比하여 沃素價,

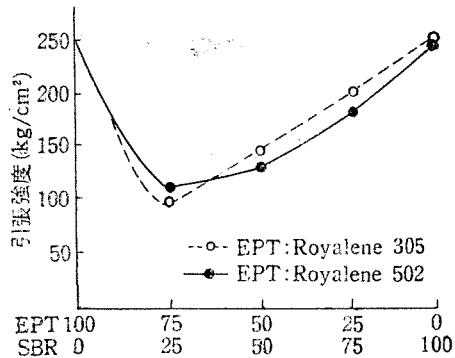
(그림 10)

EPDM 와 SBR 의 Rheometer 에 의한 黃化曲線



(그림 11)

EPDM/SBR 의 BLEND 比와 扯斷力의 變化



粘度, Diene 成分의 種類가 變化되는 데도 不拘하고 SBR 과의 Blend 特性이 相當히 改善되는 것이다¹⁹⁾ <表-8>

Styrene 을 包含하는 四元共重合體가 SBR 과의 Blend 性에 있어서 優秀한 理由로서는 微量이지만 Styrene 이 共重合되기 때문에 SBR 과의 化學熱力學的 相溶性이 增大되었다고 생각하는 것 보다는 岩義氏의 말을 빌리면 Styrene 導入에 의하면 Elastomer 分子의 Segmental

Motion의鈍化때문에黃化劑의選擇分散이改良되어진 것이 아니냐고推定되어지고 있는 것이다.

즉明確한 것은 아니다. 그리하여 적어도黃化速度의問題는 아니지 않을까 생각된다.

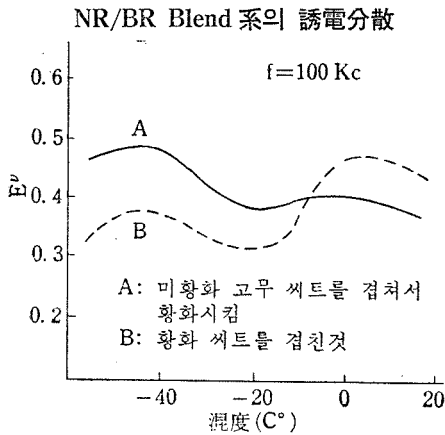
이以外에天然고무(NR)/Cis Poly Butadiene(BR)의 Blend에 있어서黃化速度가 늦은BR의便이 Blend에 의하여黃化가促進되는 것을 나타낸 Data가藤本氏에 의하여發表된 것이다.(그림 12)

이것은黃化速度均衡論의原則에서의背反이여기에서도 보이는 것이다.

Elastomer Blend에 있어서成分Elastomer의黃化速度가그의Blend特性에間接的影響을 나타내는 것은否定키困難하나黃化速度의均衡,不均衡이Elastomer Blend에對한支配의이고 또한直接的要因이라고斷定하기는어려운 것이므로강차黃化速度가빠른成分의Elastomer가黃化劑를選擇적으로消費한다는理論은Blend의黃化反應을均質溶液反應系로 바꾸어놓은 것이다.

이것은事實에根據를 둔 것이지 이것으로서說明할 수 없는現象이 많은 것이다.

(그림 12)



<표 8> SBR/Ethylene-propylene 系고무의 Blend 物性

試料	選元比 粘 度	Propylene 含 量 (wt%)	Styrene 含 量 (wt%)	C=C數 (1000 原子當)
1. EPDMS	1.6	54	10	5.0
2. EPDM	1.4	56	—	5.2

試料	引張強力 kg/cm ²	伸長率 (%)	硬 度 (Shore)	Resilience (22°C%)
1	169	430	62	46
1:SBR1:1	117	305	64	43
2	178	540	61	43
2:SBR1:1	65	145	66	38

5) 混合 Polymer 의 應用例

a) Styrene Resin 과 고무의 Blend.

Poly Styrene은 1944年以後急速히發展 되었으나脆弱하고軟化點이 낮으므로 Butadiene이나 Acrylonitrile의 共重合體의 形態로서 市販되게 되었다.

그러나 이것 만으로 滿足되지 못하여 고무와 Blend 시켜서 使用하는 方法이 考案되었다.

Styrene 과 Butadiene의 共重合시킨 樹脂는 普通 Styrene이 80~90% 含有되어 있으나 單獨으로는 脆弱하고 透明한 樹脂이며 特히 優秀한 材料라고는 말 할 수 없다.

그러나 이것은 各種고무, Plastic 과 混合 할수 있으며 이로 因한 眞價가 나타나는 것이다.

이와 같이 高 Styrene Resin은 Ester, Coumaron Resin, Inden Resin 따위의 可塑劑가 되나 天然고무, 合成고무(NBR, CR 따위)로서 可塑化시키면 獨特한 特性의 製品을 얻게된다^{20~22)}

各種고무는 任意의 量을 混合 할수 있으나 IIR 만은 混和性이 없다. 이 Styrene Resin의 硬도를 低下시키지 않고 耐衝擊性을 增大시키는 때에는 고무를 10~20%를 使用하고 90~100°C의 溫度에서 混合시키면 좋다. Blend시킨 것은 不飽和도가 높은 고무를 包含시키므로서 黃다위를 添加시키어 黃化시킬 수도 있고 그것 보다 機械的 性質을 增大시킬 수도 있다.

60%以上 Styrene Resin을 使用하면 硬質 또는 半硬質의 것이 얻어진다.

一般的으로 耐衝擊性, 抗張力, 硬도가 크며 耐寒性, 電氣的 性質도 좋고 砂磨와 같은 機械加工도 쉽게 行하여지는 利點도 있다. <表-9>에 그의 一般의 性質을 나타낸다.²⁰⁾

이러한 것은 가볍고 強靱하기 때문에 各種用途에 使用된다. 耐藥品性도 좋으므로 容器나 輸送管 따위에도 使用된다. 또한 고무를 多量 Blend시킨 것은 軟質이 되므로 黃化시키므로서 硬質고무가 얻어진다. 그리하여 靴底, Sponge 따위에 使用된다.

Butadiene代身에 Isobutylene과 Styrene을 共重合시킨 Styrene Resin도 만들어지고 있으며 이것도 위와 같은 用途에 使用 할 수 있다.

<表-9>

高 Styrene Butadiene 共重合 Resin 과 合成고무의 Blend 製品의 性質(硬質 및 半硬質)		比 重
		1.00~1.15
Sohore-D 型 硬도		60~80°
抗 張 力		211~475 kg/cm ²

伸張率	100~1%
Izod 낙차 衝擊強度	100~10 ft·lb/in
變形溫度	+41~79°C
脆化溫度	-40~-51°C

그리고 樹脂中에는 不飽和도가 없기 때문에 耐老化性이 良好하다고 한다. 또한 Styrene Resin의 耐溶劑性, 耐熱性を 改善한 Styrene 과 Acrylo nitrile의 共重合體를²³⁾ Blend 시키면 衝擊強度가 크게된다.^{24, 25)}

表-10 Styrene Acrylo Nitrile 共重合 Resin 과 Nitrile Rubber 의 Blend 의 性質

	比重	抗張力 (kg/cm ²)	抗折力 (kg/cm ²)	變形溫度 (°C)	衝擊強度 ft·lb/in	硬度 Rochwell	價格 cent/lb
Resin	1.08	630	1200	90~98	0.5	R-125	65~70
Blend	1.06	280~350	490~630	83~88	5~10	R-92~96	58~65

表-11 Styrene Acrylo Nitrile Resin 과 Bana-N 의 Blend 의 耐가스 腐蝕性

	乾燥 Cl ₂	濕潤 Cl ₂	乾燥 H ₂ S	乾燥 So ₂	濕潤 So ₂
24°C	優	良	優	優	優
65°C	良	可	優	優	良

追而: 曝露期日 30日 間에서 重量變化를 認定치 못한다 外觀變化로 부터 判定 한다.
그러나 液狀의 可塑劑는 移行性, 揮發性의 缺點이 있

一般的으로 Nitrile Rubber (NBR)가 添加된다 이것도 <表-10, 11>에 나타난 바와 같은 機械的 性質이 良好해지는 한便 耐藥品性, 耐油性, 耐腐蝕性도 良好하게되어 널리 使用된다.

b) 鹽化 Vinyl Resin 과 고무와의 Blend P.V.C는 굳고 剛性이 있는 比較的 脆弱한 Resin 이나 各種 液狀의 可塑劑를 加해주므로 굳고도 強靱한 것으로 부터 柔軟한 것까지의 廣範圍의 製品이 얻어진다.

다.
以前부터 NBR 를 Blend 시켜 可塑劑로서 使用되는 것을 試驗하고 있다. NBR 以外의 다른 고무도 混合할 수 있다고는^{26~29)} 하나 NBR 고무가 第一 잘 混合되고 좋은 것이 얻어진다. <表-12>는 다른 Plastic 과 比較한 그의 性質을 나타낸다.

PVC의 可塑化에 使用되는 NBR 은 Acrylo nitrile 을 30~37%를 含有하는 中程度의 것으로 第一 많이 使用되는 것이나 이 以外의 것도 使用할 수 있다.²⁹⁾

表-12 Plastic 及 Blend 物의 性質

	比重	抗張力 kg/cm ²	抗折力 kg/cm ²	衝擊強度 ftlb/in	熱膨脹係數 in/in°F	最高使用溫度
硬質 PVC 混和物	1.45	600	980	0.8	4×10 ⁻⁵	70
硬質 PVC NBR Blend	1.45	410	770~460	8~16	6×10 ⁻⁵	65
Styrene 共重合 Resin	1.04	280	410	8	5×10 ⁻⁵	75
고무 Blend						
Cellulose Acetate-Bu-tylate	1.2	210	410	1.5	7×10 ⁻⁵	60
Polyethylene	0.92	100	120	極大	10×10 ⁻⁵	50

一般的으로 Acrylo nitrile 의 含量이 많으면 比重이 커지고 Blend 시킨 PVC의 抗張力, 耐油性, 加工性이 改善된다.

그러나 Resilience 나 低溫衝擊性이 劣等하게 된다³⁰⁾고 한다. 또한 Blend 시킨 PVC는 기름, Grease 따위에 對하여도 抵抗性이 크게된다.³¹⁾ 그렇기 때문에 널리 使用된다. 高周波 Cable의 保護被覆, 絶緣材料, 家具 Sheet, 耐藥品性 Pipe, Film, 印刷 Roll 따위에 使用된다.

c) 2種類의 고무 Blend.

고무工業에 있어서 各種의 고무를 Blend 시키어 各各의 短點을 補充하여 製品을 만드는 方法은 이미 行하여 지는 일이다. 例로서 耐油性이 좋지못한 天然고

무에 NBR 이나, CR 을 Roll 위에서 식내림하여 黃化시키면 耐油性이 豊富한 製品을 얻는 것은 常識化되고 있는 것이다. 最近까지 2種의 고무가 混合되어 있는 것으로 생각되어 있었으나 Watson⁵⁾은 冷却 Roll에서 混合하는 경우 고무가 機械적으로 切斷되고 Radical 이 生成되어 그의 再結合으로 Block Polymer, Graft Polymer 가 생기는 것을 明白히 하였다.

CR 과 NK 을 窒素氣流中에서 冷却시킨 Roll에서 식내림시키면 Gel의 生成이 이루어지고 ZnO 나 MgO 만으로서는 黃化가 일어나지 않는 NR 을 CR 과 Blend 시키므로써 CR 과 같이 黃化가 되는 것을 認定하였다. 즉 NR 과 CR 의 Block Polymer 가 되기 때문이라 하겠다.

이와 같이 Blend 의 過程에 있어서 兩者의 Block polymer 는 Graft polymer 가 되면 처음 사용된 Polymer 相互의 親和力이 Block polymer 에 의하여 強하게 되는 것을 생각 할 수 있다.

溶液에서는 相分離를 일으키는 것과 같은 2種의 Polymer 도 Block polymer 을 生成하므로 因하여 均一히 混合되게 되는 것으로 생각된다.

이와 같은 事實은 他 Polymer 를 機械的으로 混合시키는 경우에도 일어나는 것으로 생각된다.

d) Polyethylene 과 Polyisobutylene 의 Blend.

Polyethylene 의 應力龜裂 또는 藥品, 溶液, 기름 따위의 接觸龜裂을 防止시키는 데에는 分子를 60,000 이

上 (특히 120,000 程度가 最適이라고 한다)의 Polyisobutylene 을 10~15% 混合시키는 方法이 행하여 지고 있다. 이와 같이 Blend 시킨 것은 結晶化가 妨害되므로³²⁾³³⁾³⁴⁾ 良質의 Film 을 만들 수 있다.

e) Phenol Resin 과 고무의 Blend.

硬化前의 Phenol Resin 은 NBR 과 잘 混合되고 Blend 시킴으로써 보다더 耐衝擊性이 큰 製品을 만들 수 있다. 一般的으로 Acrylonitrile 40% 前後가 되는 NBR 가 使用된다.^{35,36)}

<表-13>은 그의 性質을 나타낸 것이다. 또한 이 問題에 對하여는 野田, 義芳³⁷⁾氏가 이에 仔細히 說明하고 있으므로 이곳에서는 省略한다.

表-13 Phenol Resin 과 NBR (Hycar 1411)과의 BLEND 物의 性質

Phenol Resin 에 對한 NBR 의 %	0	10	20	30	40	50
抗 張 力	690	795	766	647	506	5.3
伸 長 率	0.7	1.0	1.5	2.1	2.9	5.3
Schore D 型 硬 度	93	92	90	88	85	79
衝擊強度 ft. lb/in (-notch)	0.29	0.39	0.46	0.51	0.54	0.58

最近에는 고무에 Phenol Resin 을 添加하여 고무의 硬度을 向上시키는 方法을 쓰고 있다. 또한 고무에 Phenol Resin 을 가해 주고 加熱하면 Phenol Resin 의 α -Methylol 基에 고무의 Methylene 基의 水素가 反應되어 架橋가 일어난다는 研究도 行하여지고 있다.³⁸⁾

f) 樹脂에 의한 고무의 補強.

고무의 補強이라 하면 Carbon Black 을 使用하는 것이나 最近 Aniline Resin, Melamin Resin, 尿素 Resin 따위가 고무에 對하여 補強作用이 있다는 것이 發見되었다.³⁹⁾ 또한 고무誘導體의 環化고무도 고무의 補強作用이 있다는 것이 明白히 되었다.⁴⁰⁾

Blend 의 方法으로서는 이러한 樹脂의 粉末을 Latex 에 加해주고 잘 교반 한뒤 凝固시키거나 Roll 위에서 混和하는 方法이 利用된다. 特히 引裂抵抗이 좋은 結果를 나타낸다.

<그림-13>에 나타난 바와 같이 Aniline Resin 이 第一 補強效果가 크며 다음이 Melamin Resin, 尿素樹脂의 順이다.

<表-14>는 GRS 의 Latex 에 Aniline 樹脂을 各種割合로 混合한 경우의 力學的 性質을 나타낸 것이다.

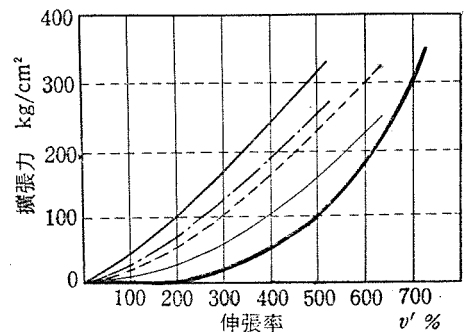
樹脂의 添加量이 30%까지는 抗張力이 크게되나 樹脂의 添加量을 그 以上 加해주면 抗張力은 急激히 低下되는 것이다. Melamin Resin, 尿素樹脂에서도 大體로 같은 傾向이다.

一般的으로 Latex 狀態에서 混合시킨 것이 均一하게 混合되어 있으며 機械的 性質도 좋아지는 것을 알게된다. 이러한 樹脂로서 補強된 고무는 Carbon Black 와

같이 黑色이 아니기 때문에 즐겨하는 色으로 着色시킬 수가 있는 것이다.

赤色이나 靑色의 Tire 가 試作되고 있다. 또한 靴底, 고무 Tyle 따위가 만들어 지는 것이다.

(그림-13) 各種의 樹脂를 含有하는 고무應力歪曲線



- 아니린 수지 30%
- - - 메다민 수지 30%
- · - Carbon Black 33%
- - - 요소계 수지 30%
- 수지없음

이와 같이 縮合系의 樹脂로서 고무를 補強하는 方法은 勿論 이 以外에 Vinyl系 樹脂에 고무를 補強시키는 試圖가 英國의 고무工業協會研究輯의 Bloomfield 따위에 의하여 行해지고 있다.⁴¹⁾

고무의 種類와 Bend 에 使用되는 Vinyl Resin 의 性質에 의하여 各種의 것이 얻어진다. Methyl metacrylate, Styrene, Acrylo nitrile 따위가 使用된다.⁴²⁾

〈表—14〉 Gr-S와 Aniline 樹脂의 混合物의 性質

Aniline Resin의 割當 %	0	10	20	30	40	50	60
引張強度 kg/cm ²	19	72	133	187	127	79	85
硬斷時에 伸長率 %	331	556	471	558	390	96	50
30%의 Modulus kg/cm ²	15	27	66	93	104	—	—
500%의 Modulus kg/cm ²	—	65	—	161	—	—	—
Schore 硬度 A	45	50	68	82	85	93	100
Schor 彈性	8	70	50	35	35	30	20
切込에 對한 抵抗 Tereft法 (kg/cm ²)	8	18	39	57	58	50	—

[Gr-S-Latex-11을 使用. Letex의 全固形分은 26. 8% 고무中の Styrene 分量 23.5% (고무 100部에 對하여 ZnO 5部, Stearic Acid 2部, PBN 1.5部 Dutrex 36部, Altex 0.8部, A-32 0.2部, 黃 2部, 黃化는 142°C로서 30分)]

混合方法도 塊狀고무에 Vinyl Resin의 粉末을 Roll 위에서 석내립하는 方法, 고무 Latex에 乳化重合시키

어 얻어지는 Vinyl Resin의 Emulsion을 混合凝固시키는 方法, 고무 Latex中에서 Vinyl monomer을 重合시키는 方法 등이 있다. 最後의 方法은 重合의 過程中에서 Graft polymer도 生成되고 넓은 意味의 Graft polymer로서 工業的으로 取扱되는 것이다.

天然고무에 單只 樹脂을 混合시킨 것을 Heveaplus-M, Graft polymer을 包含 할 경우를 Heveaplus-G라고 말하고 있다.

現在 英國에서 重工業的으로 製造되고있는 것은 Methyl metacrylate와의 Graft고무이며 이러한 것은 樹脂의 增加에 따라 Modulus가 크게되고 抗張力도 20~30%까지 增大되는 것이다. 特히 屈曲強度, 耐疲勞性이 良好하기 때문에 防振고무로서 優秀한 것이 된다. 單只 Roll 위에서 樹脂을 混合시킨 것과 Latex中에서 Monomer을 重合시킨 것을 凝固시킨 것의 機械的 性質을 〈表—15〉에 나타낸다.⁴⁵⁾

이것으로부터 明白한 것과 같이 Roll 위에서 混合시키는 경우에는 良好한 性質을 나타낸다. 그렇기 때문에 Vinyl樹脂과 고무의 Blend는 重合의 過程에 高무를 存在시키면서 행하는 便이 좋으며 Graft고무로 하는 것이 좋을 것이나, Graft고무에 對하는 그의 詳細

〈表—15〉

NR. 100에 對한 MMA 濃度	黃化 條件 lbs/m ² × min	抗 張 力 kg/cm ²	300% modulus kg/cm ²	伸 長 率 %	硬 度 JIS	
天然 고무 MMA Graft 混合物	0	45 × 10	227	22	723	35
		45 × 20	225	23	701	38
	10	45 × 10	244	47	626	45
		45 × 20	245	53	582	47
	20	45 × 10	225	100	496	65
		45 × 20	245	110	516	66
	25	45 × 10	286	118	576	73
		45 × 20	259	129	504	80
	50	45 × 10	252	176	480	83
		45 × 20	222	198	343	86
60	45 × 10	173		131	97	
	45 × 20	168		94	97	
75	45 × 10	134		98	97	
	45 × 20	119		50	97	
100	45 × 10	105		49	98	
	45 × 20	105		26	98	
RSS#1-MMA 混合物	10	45 × 10	142	15	765	33
		45 × 20	150	20	730	35
	20	45 × 10	115	17	726	36
		45 × 20	116	20	687	39
	30	45 × 10	91	18	678	40
		45 × 20	87	20	639	40
	40	45 × 10	75	17	681	46
		45 × 20	73	19	635	48
	60	45 × 10	59	18	625	50
		45 × 20	47	19	565	51
80	45 × 10	41	15	621	53	
	45 × 20	38	16	565	54	
100	45 × 10	39	15	588	53	
	45 × 20	24	16	505	55	

가 小田,⁴⁴⁾ 井本⁴⁵⁾ 基他⁴⁶⁾⁴⁷⁾의 文献을 參照하여 주시기를 바라나이다. 또한 Watson⁴⁸⁾은 고무에 Monomer을 吸收시키고 그것을 冷 Roll 따위에 걸쳐 機械力으로 고무를 切斷하고 生成되는 Radical로서 Monomer를 重合시키어 Block 及 Graft polymer을 만드는 方法을 發明하였다. 이것도 하나의 Polymer Blend의 方法이라고 생각되며 興味있는 事實이라는 것을 附記하여둔다

이와 같은 Vinyl monomer을 고무에 Graft시킨 것은 任意로 다른 고무를 Blend시킬 수가 있고 새로운 고무彈性 材料로서 注目の 對象이 되고있다.

g) 其他의 Blend.

其他의 各種의 Polymer을 Blend시키는 일을 試圖하고 있다. 例로서 Epoxy Resin의 脆弱性을 改善하는데 必要한 液狀 Thiocol (LP-3 따위)를 混合하는 것이 行하여지고 있었다.^{49~51)} 이 경우 觸媒로서 Amine을 Epoxy Resin에 對하여 10部를 使用하고 Thiocol의 末端의 Mercaptan基와 結合시킨다.

즉 1種의 共重合體와 같은 것이 얻어지기 때문이다. 一般적으로 이것은 注型材料 接着劑 따위에 使用된다. 이 以外에 Bulcoran 液狀 Thiocol의 Blend도 行하여지고 있다. 또한 Polymer 同志의 Blend는 아니나, Cement와 Polymer-Emulsion을 混合하여^{52,53)} Cement 強度, 接着性을 크게하고 Polymer 獨自의 性質에 따라 耐油性, 耐燃性, 耐藥品性 따위를 向上시키고 또한 Cement의 耐水性을 改善하는 일도 行하여지고 있는 것이다.

結 論

以上 Polymer의 混合의 問題가 重大視되고 있으나 그의 機構 따위가 不明한 點이 많고 將來의 研究에 期待되는 일이 많다. 그러나 이미 經驗적으로 Polymer을 混合시키어 良好한 結果를 얻게된 것도 많고, 今後 高分子의 發展을 따라 더욱더 새로운 分野가 展開될 것을 期待하여 맞지 않는 한 便 우리나라와 같이 原料問題가 産業의 興亡을 左右 할 만큼 重且大함에 있어서 合成고무가 가지는 特徵을 살리고 또한 製造面에 있어서 風土와 氣候의 影響을 받지 않는 點 따위를 생각할 때에 合成고무의 多量使用策과 고무製品의 質的인 向上策 및 새로운 科學發達에 의한 새로운 産業에 必要한 各種工業用品을 비롯하여 우리 人間의 臟器代用材料 따위의 開發과 開拓에 있어서 가지는 意味가 더욱더 깊을 뿐만 아니라 將次 國產化 될 SBR의 國內需要 增加策도 될 것은 勿論 이 Blend 技術發達에 따라 各種 合成고무의 國內 製造가 必要不可缺 함을 強調하지 않을 수 없음을 指摘하는 바이며 이로서 原料問題도 解決되고 우리나라 고무工業의 理想境의 實現도 이루어질 것으로 믿어마지 않는 바이다.

參 考 文 獻

- 1) A.J. Urbanic : Ind Rubber World, 128, 787 (195 4)
- 2) A.J. Urbanic : S.P.E. Journal 11. 20 (Feb 1955)
- 3) 櫻田 : 現代膠質學의 展望 第一集 73 (1948)
- 4) D.E Strain and R.G. Konelly etc : Ind Eng Chem 31. 382 (1939)
- 5) W.F. Watson : J. Polymer Sci. 18 129 (1955)
- 6) P.A. Small : J. Appl Chem. 3. 71 (1953)
- 7) Ross E. Morris, Arther E. Barret : Ind Eng Chem. 36. 60 (1944)
- 8) W. F. Watson D.J. Angior : Rubber Chem Tech. 29. 427 (1956)
- 9) B.A Dogadhis V.N. Kuleguev : Kolloid Zhur 20. 43 (1958)
- 10) N.F. Komshaya G.L. Slonimskii : Rubber Chem. Tech. 31. 49 (1958)
- 11) N.F. Komskaya G.L. Slonimshii : Rubber Chem. Tech. 31. 244 (1958)
- 12) G.V. Strumiskii G.L. Slonimskii : Rubber Chem. Tech. 31 250, 257 (1958)
- 13) G.L. slonimskii : Rubber Chem : Tech. 32 87 (1959)
- 14) G.L. Slonimskii : Rubber Chem Tech. 33 457 (1960)
- 15) 莊林 稻原 古藤 고무協 第26回 研究發表會 發表.
- 16) 槽谷 平田 고무協. 33 169 (1960)
- 17) Epsyn Technical Buelletin Epsyn 55 EPDM Rubber Copolymer 社)
- 18) ACS div. of Rubber Chemistry (1962. 5. 2)에 서 發表
- 19) 特許公報 公昭 42—8779
- 20) C.R. Halt : Ind Rubber World. 129 497 (1954)
- 21) H.S. Shell : Ind Rubber World 129 489 (1954)
- 22) R.J. Mc Cutcheon : Ind Rubber World 130 363 (1954)
- 23) J.S. Whitaker : S.P.E. Journal 10 30 (May 1954)
- 24) R.H. Steiner : Ind Eng Chem. 47 1307 (1955)
- 25) P.M. Elliot : S.P.E. Journal. 10 26 (May 1954)
- 26) J.A. Newman and F.J. Bockhoff : Ind Eng. Chem. 42 1328 (1955)
- 27) R.B. Seymour : Ind Eng Chem. 45 2237 (1953)
- 28) R.B. Seymour : Ind Eng Chem. 47 1335 (1955)
- 29) W.J. Smith : Ind Rubber World. 129 785 (1954)
- 30) D.W. Young and R.G. Newherg : Ind Eng Chem. 39 1446 (1947)
- 31) G. Fromandi : Kautsohuk u. Gummi 7. WT 127