

酸化防止劑를 配合한 Polybutadiene과 Polyisoprene의 DSC에 의한 酸化特性 研究

劉 綜 善 · 崔 世 永 · 白 南 哲

慶熙大學校 工科學 化學工學科

1983年 8月 1日 接受

A study on the oxidation characteristics of Polybutadiene & Polyisoprene containing various types of antioxidants by DSC

Chong-Sun Yoo, Seoi-Young Choi, Nam-Chul Paik

College of Engineering, Kyung Hee University

ABSTRACT

The purpose of this dissertation is to increase oxidation resistance for Polybutadiene & Polyisoprene, and to investigate the energetics of inhibited oxidation of Polybutadiene & Polyisoprene stabilized with various types of antioxidants using DSC.

The results of the study are as follows:

1. In the DSC SCREEN for the onset temperature of oxidation, Polybutadiene was faster than Polyisoprene for the samples containing no antioxidant in air.

2. In the DSC evaluation for Polybutadiene, Recipe BG-4 with 2.0phr compounds of antioxidant was the best effective, and Recipe BS-4 with 2.0phr compounds of antioxidant was the worst effective, and the degrees of effect of antioxidant were exhibited in the ranking of G-1, D, BHT, and SP, roughly.

3. In the DSC evaluation for the Polyisoprene, Recipe IG-4 with 2.0phr compounds of antioxidant was the best effective, and Recipe ID-4 with 2.0phr compounds of antioxidant was the worst effective, and the degrees of effect of antioxidant were exhibited in the ranking of G-1, SP, BHT, and D roughly.

4. In the study on enthalpy which depends on exothermal reaction, the enthalpy of Polyisoprene was greater than that of Polybutadiene. However, the problem was not solved completely, and it needs further studies.

I. 序 論

고무는 高温에 의한 自動分解, 酸化에 의한 老化, 오존에 의한 二重結合의 破壞, 繼續的인 動的應力에

의한 疲勞現象 등으로 因하여 本來의 基本的인 物性を 잃게 된다.

그 中 酸化에 의한 고무의 老化和 安定化現象 및 酸化防止劑의 效果 등에 관한 研究는 많다. 그러나 大部分의 確究는 그 內容이 녹는 點 以下에서의 오븐老화에

依한 方法으로 色의 變化, 脆弱性(brittleness), 引張強度 등의 物性變化를 檢討한 것이다. 이런 方法은 時間의 消耗가 많고 綿密한 檢討는 어려운 狀態이다.

近來에 이르러 DSC(Differential Scanning Calorimetry), DTG(Derivative thermogravimetric analysis), DTA(Differential thermal analysis) 등의 熱分析機器를 利用한 高分子物質의 酸化메카니즘, 酸化過程, 安定化메카니즘에 關한 研究가 많이 進行되고 있으며¹⁻⁹⁾ 또 熱分析과 赤外線分光分析法^{10,11)} 酸素分析¹²⁾ NMR^{13,14)}, FT-IR¹⁵⁾ 등의 새로운 研究方法이 各種 酸化防止劑의 評價와 彈性體의 酸化研究에 利用되고 있다.¹⁶⁾ 그러나 고무의 酸化反應은 複雜한 構造와 反應機構의 特性으로 因하여 確實한 究明이 어려운 實情이다.¹⁷⁾

May¹⁸⁾ 등은 DTA法으로 SBR의 酸化를 研究하였는데 酸化防止劑가 添加되면 酸化의 開始는 遲延되고 酸化의 活性化에너지는 增加한다고 報告하였으며, DTA 피크溫度와 引張強度 및 伸張率間에는 聯關關係¹⁹⁾가 있다 하였다.

最近 Smith와 Stephen²⁰⁾은 DSC를 利用하여 페놀, 아민, phosphite類의 酸化防止劑로 安全化한 SBR과 폴리부타디엔(BR)의 酸化에 關하여 研究하였는바 酸化過程에 隨伴되는 熱的變化가 적으면 적을 수록 使用된 酸化防止劑가 보다 効果的이라 하였다.

本 研究에서는 從來의 DTA보다는 훨씬 精密하게 엔

탈피變化를 測定할 수 있도록 새롭게 製作된 DSC (Swiss製 Mettler-3,000)를 利用하여 合成고무 BR과 폴리이소프렌(IR)에 反應性 酸化防止劑인 N-(3-Methacryloxy-2-hydroxy propyl)-N-phenyl-p-phenylene diamine(以下 G-1이라 함)과 나프틸아민系 酸化防止劑인 페닐-베타-나프틸아민(以下 D라 함) 및 모노페놀系 酸化防止劑인 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol(以下 BHT라 함) 그리고 Styrenated phenol(以下 SP라 함)을 各各 變量 配合하여 이들 酸化防止劑의 耐酸化特性和 耐熱特성에 미치는 效果를 酸化誘發溫度와 酸化에 依한 發熱피크의 面積(ΔH:엔탈피變化)으로부터 比較 檢討하는데 그 目的을 두었다.

II. 實驗

1. 實驗材料

1.1 試驗고무

- ㉔ 폴리부타디엔 (BR)
日本 合成고무(株) 製品: BR-01
cis-1,4 含量: 95%
- ㉕ 폴리이소프렌 (IR)
日本 CL 石油(株) 製品:
IR-cariflex 305

2) 酸化防止劑

No.	名 稱	分 子 式	製 造 會 社	備 考
1.	N-(3-Methacrylogloxy-2-hydroxy propyl)-N-phenyl-p-phenylene diamine (G-1)		大內新興化學	靑灰色粉末
2.	N-phenyl-β-naphthylamine(D)		川 口 化 學	灰白色粉末
3.	2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT)		大內新興化學	白色結晶
4.	Styrenated phenol (SP)		大內新興化學	淡黃色液體

2. 實驗裝置 및 實驗方法

2.1 實驗裝置

㉔ 속슬레 추출기

韓國 오메가化學 製品를 恒溫槽에 裝置하여 고무試料의 不純物除去²²⁾에 使用하였다.

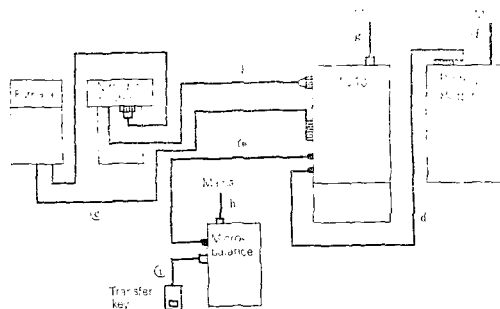
㉕ 眞空오븐(Vacuum Oven)

溫度範圍가 0~300°C인 韓國三友理化學社 製品으로 眞空度는 50~60torr이며 試料를 減壓乾燥하여 필립狀으로 만드는데 使用하였다.

㉖ DSC

스위스製 Mettler-3,000 system을 使用하였다.

약 9~10mg의 試料를 micro balance로 正確히 달아 DSC用 알루미늄 pan(ME 27338)에 넣고 pan의 두께에 바늘로 5개 程度의 구멍을 뚫어서 purge gas에 露出이 잘되게 한뒤 最初 溫度를 100°C, 最終溫度를 600°C, 加熱速度를 10°C/min로 하여 窒素(50ml/min)와 空氣中에서 스캐닝하여 Thermogram을 얻었으며 그 裝置는 Fig.1과 같다.



- a. Power cable for furnace
- b. Power cable for DSC 30 cell
- c. Signal cable for DSC 30
- d. Connecting cable to printer/plotter
- e. Connecting cable to microbalance
- f. Mains cable for printer/plotter
- g. Mains cable for TC 10
- h. Mains cable for microbalance
- i. Hand or foot transfer key

Fig. 1. Flow Diagram of Mettler-3,000 System.

Table 1. Recipe for Polybutadiene and Polyisoprene

Recipe No.		phr																
Material		B-0	BG-1	BG-2	BG-3	BG-4	BS-1	BS-2	BS-3	BS-4	BB-1	BB-2	BB-3	BB-4	BD-1	BD-2	BD-3	BD-4
B R		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
G-1		—	0.5	1.0	1.5	2.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S P		—	—	—	—	—	0.5	1.0	1.5	2.0	—	—	—	—	—	—	—	—
BHT		—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	1.0	1.5	2.0	—	—	—	—
D		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	1.0	1.5	2.0

Recipe No.		phr																
Material		I-0	IG-1	IG-2	IG-3	IG-4	IS-1	IS-2	IS-3	IS-4	IB-1	IB-2	IB-3	IB-4	ID-1	ID-2	ID-3	ID-4
I R		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
G-1		—	0.5	1.0	1.5	2.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S P		—	—	—	—	—	0.5	1.0	1.5	2.0	—	—	—	—	—	—	—	—
BHT		—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	1.0	1.5	2.0	—	—	—	—
D		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	1.0	1.5	2.0

2.2 試料의 製造

JIS K 6350-1976과 ASTM D297-61T^{22),23)}에 의거 試料를 調製하였다. 즉 BR과 IR을 特級 아세톤을 용제로한 속슬레 추출기에서 30時間 連續抽出한 後 眞空度가 50~60torr, 溫度가 50°C로 유지된 眞空乾燥機에서 24時間 동안 眞空乾燥하였으며 乾燥物을 2g씩 分割하여 50ml의 特級 벤젠에 넣고 Table 1과 같은 配合비가 되도록 各各의 酸化防止劑를 變量添加하였다. 이 벤젠-酸化防止劑-BR, IR 溶液을 15×3cm²의 유

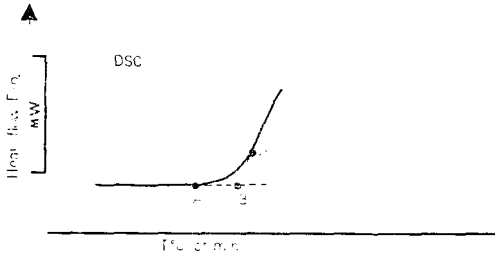
리板에 얇게 흘려 입힌 後 24時間 동안 眞空乾燥하여 두께 10⁻³cm의 필립 狀으로 만들고 이것을 DSC 測定用 試料로 하였다.

III. 結果 및 考察

1. BR과 IR의 耐酸化性

試料고무를 等溫 또는 一定한 速度로 溫度를 上昇시 켤때 酸化가 始作되던 發熱現象이 일어나게 되는데 이

發熱피이크가 생기기 始作할때의 時間 또는 溫度를 나타내는 誘發點(Induction period)으로 부터 酸化安定度를 評價할 수 있다. (Fig.2)



A; Onset temperature of oxidation
B; Oxidation temperature or oxidation time

Fig. 2. Schematic Representation of the Determination of the Oxidation Start.

Fig.3은 BR과 IR에 대하여 purge gas를 窒素, 空氣로하고 最初溫度를 100°C, 最終溫度를 600°C, 加熱速度를 10°C/min로 하여 測定하였을때 얻은 thermo-gram이다.

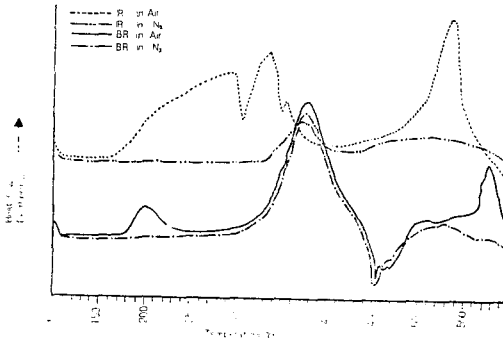


Fig. 3. DSC Thermogram for Polybutadiene & Polyisoprene without Antioxidant

Fig.3에서와 같이 空氣中이거나 또는 窒素氣流中이거나 간에 BR과 IR의 熱分解曲線은 서로 다른 形態로 나타나는데 BR은 171°C, IR은 162°C를 誘發溫度로 볼 수 있다. 따라서 BR이 IR보다 우수한 耐酸化性을 나타낸다고 하겠다.

먼저 BR과 IR의 窒素가스 上에서의 曲線을 보면 IR은 370°C, BR은 375°C 부근에서 發熱피이크를 形成하는데 이 피이크가 熱的 分解에 依한 發熱을 空氣下의 피이크로부터 알 수 있다. 그리고 空氣下에서의 曲線에서 첫번째 發熱피이크는 酸化 피이크이고 두번째 發熱은 熱的 分解에 依한 發熱이라고 推定된다. IR의 境遇, BR보다 熱安定性이 낮은 것은 C-C 結合에 붙어있는 메틸基의 電子放出에 依하여 二重結合 가까운 C-C 結合에너지가 減少하여 절단되기 쉽게 되기 때문이라고 井本²⁴⁾은 電子論의으로 說明하였다.

BR의 경우 空氣中과 窒素가스 中에서의 피이크의 差異는 IR에 比較하여 그리 큰 것은 아니다. 이와 같은 事實은 가지달린사슬이 없고 따라서 化學的으로 比較的 安定하며 고무分子가 熱 혹은 酸素의 攻擄을 받는다 해도 分子切斷反應이 優勢하기 때문에 窒素中이나 空氣中에서의 熱分解反應의 形態가 크게 變하지 않기 때문이라고 생각된다. 그리고 일단 分解가 始作되면 急速하게 分解하는데 BR의 窒素中의 熱分解 開始點은 IR의 境遇와 比較하여 Fig.3에서와 같이 IR보다 낮은 溫度에서 分解가 始作되고 또한 分解曲線은 相當히 크게 된다.

이것은 BR처럼 架橋性이 강한 彈性體의 熱分解의 境遇, 初期에 酸素吸收을 하며 彈性體의 表面에 酸化되어 樹脂化한 단단한 層이 形成됨으로써 分解生成物의 脫出이 妨害가 되다가 일단 이 樹脂層이 깨어지면 急速히 分解反應이 일어나기 때문이라고 생각된다.

2. BR에 酸化防止劑 G-1, SP, BHT, D를 配合하였을때의 效果

네가지 酸化防止劑를 여러가지 濃度로 配合한 試料에 대하여 purge gas로 空氣를 利用하여 熱分析한 thermogram이 Fig.4, 5, 6 및 7이다. 酸化防止劑가 配合된 모든 境遇 3個의 主要한 發熱피이크가 나타날 수 있다. 즉 Fig.4에서 G-1를 配合했을 경우, 첫번째 發熱피이크는 275°C, 두번째 피이크는 375°C, 세번째 피이크는 575°C부근이며, Fig.5에서와 같이 SP를 配合했을 境遇에는 첫번째 發熱피이크는 225°C, 두번째 피이크는 375°C, 세번째 피이크는 575°C부근이며, Fig.6에서와 같이 BHT配合의 境遇에는 첫번째 發熱피이크는 210°C, 두번째 피이크는 375°C, 세번째 피이크는 575°C부근이다. 끝으로 Fig.7에서와 같이 D配合의 境遇는 첫번째 피이크는 240°C, 두번째 피이크는 375°C, 세번째 피이크는 570°C 부근이다.

全般的으로 볼때 BR에 添加한 酸化防止劑의 種類가 달라도 두번째와 세번째의 發熱피이크 溫度는 큰 差異가 없으나 첫번째 酸化에 依한 發熱 피이크 溫度는 酸化防止劑의 종류에 따라 多少間의 變化를 나타낸다. 그리고 酸化防止劑의 濃度가 增加할 수록 酸化開始點은 높은 溫度에서 나타나며 낮은 溫度에 開始點이 있을 수록 커다란 發熱面積을 가지게되고 이 溫度領域에서의 酸化피이크 溫度는 서로 다르다는 事實을 알 수 있다.

그리고 이 thermogram으로 부터 엔탈피를 計算할 수 있는데 酸化開始가 빠르면 빠를 수록 酸化에 依한 ΔH 값은 커지고, 耐酸化性이 低下됨을 알 수 있다.

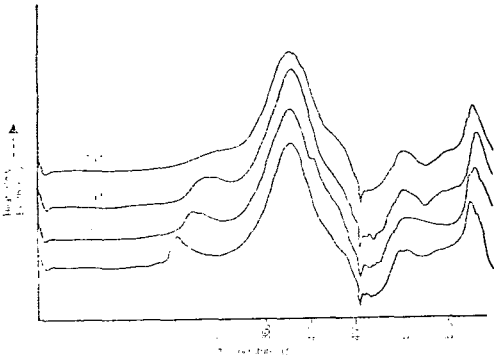


Fig. 4. DSC Thermogram of G-1 Stabilized Polybutadiene.

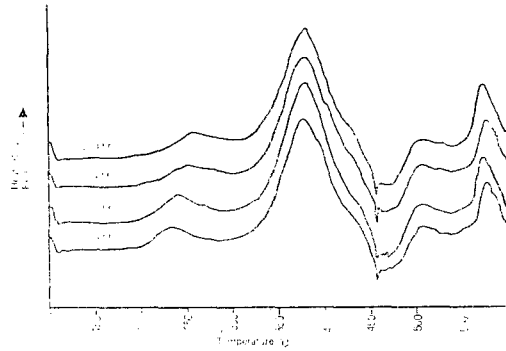


Fig. 7. DSC Thermogram of D Stabilized Polybutadiene.

Table 2. DSC Analysis of Polybutadiene in air

Sample	Antioxidant Concentration, phr	Onset Temperature of Oxidation, °C	ΔH (J/G)
B-0	0	171	127
B G-1	0.5	226	87
B G-2	1.0	239	86
B G-3	1.5	240	59
B G-4	2.0	249	32
B S-1	0.5	172	98
B S-2	1.0	176	95
B S-3	1.5	177	94
B S-4	2.0	181	88
B B-1	0.5	183	99
B B-2	1.0	186	93
B B-3	1.5	191	91
B B-4	2.0	189	113
B D-1	0.5	193	88
B D-2	1.0	194	111
B D-3	1.5	195	86
B D-4	2.0	205	83

加濃도가 증가할 수록 酸化開始溫度는 높아지며 ΔH 는 減少하게 된다. 이는 添加되는 酸化防止劑의 濃도가 增加하면 할 수록 耐酸化性이 優秀해짐을 나타낸다. 그러나 BHT配合의 경우는 配合濃도가 커질수록 酸化開始溫度가 높아지다가 濃도가 2.0phr에 이르면 減少하게 되며 또한 ΔH 값도 增加한다. 이로부터 酸化防止劑 BHT의 臨界濃도는 1.5phr라고 생각된다.

Fig.8은 配合酸化防止劑의 配合濃도에 따른 ΔH 의 變化를, Fig.9는 配合酸化防止劑의 濃도에 따른 酸化開始溫度의 變化를 나타낸 것이다.

Table 2, Fig.8 및 9에서 酸化防止劑를 添加하지 않은 B-0의 酸化開始點과 酸化防止劑 G-1, BHT, D,

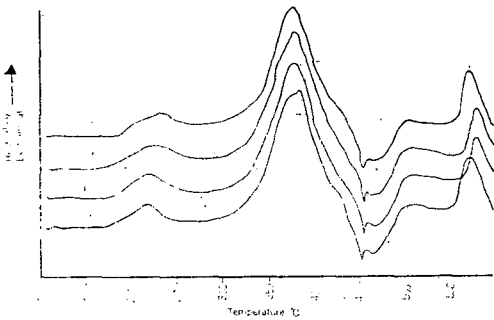


Fig. 5. DSC Thermogram of SP Stabilized Polybutadiene.

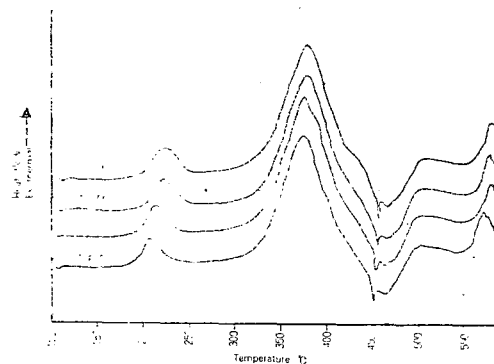


Fig. 6. DSC Thermogram of BHT Stabilized Polybutadiene.

Table 2에는 酸化防止劑 G-1, SP, BHT, D를 配合하였을때, 各 配合濃도에 대한 酸化開始溫度와 酸化過程에서 隨伴되는 엔탈피의 값을 나타내었다.

Table 2에서와 같이 酸化防止劑 G-1, D, SP의 添

SP를 添加한 各 試料의 酸化開始點을 相互比較해보면 아민계反應性 酸化防止劑인 G-1을 20phr 添加한 BG-4가 249°C로서 가장 優秀한 酸化防止效果를 나타냄을 알 수 있다. 反面 酸化防止劑 SP를 0.5phr 添加한 BS-1의 境遇, 酸化開始點이 172°C로서 가장 酸化防止效果가 낮다는 事實을 알 수 있었다.

한편 ΔH 값은 酸化防止劑를 未添加했을 境遇 127J/G로 가장 컸으나 酸化防止劑를 添加함에 따라 점차 줄어들어 G-1을 20phr 添加한 試料 BG-4가 32J/G로서 제일 적은 값을 나타내었다.

이로 부터 ΔH 는 酸化防止劑의 配合量을 增加하면 할수록 줄어드는 것이 일반적인 傾向으로 추정되며 酸化防止劑의 效果와 ΔH 와의 자세한 함수 關係는 앞으로 계속 研究하여야 할 課題라고 생각된다.

3. IR에 酸化防止劑 G-1, SP, BHT, D를 配合하였을때의 效果

IR에 酸化防止劑 G-1, SP, BHT, D를 各各 0.5, 1.0, 1.5, 2.0phr의 濃度로 添加한 試料를 purge gas로서 空氣를 利用하여 熱分析하였다. 이때의 Thermogram을 Fig.10, 11, 12 및 13에 나타내었다. BR과 마찬가지로 IR의 境遇에도 3個의 主要 發熱피이크를 볼 수 있는데 Fig.10에서와 같이 G-1의 境遇에는 그 첫번째 發熱피이크가 310°C, 두번째 피이크가 340°C, 세번째 피이크가 550°C 부근에서 각각 나타나고 있으며 Fig. 11에서와 같이 SP의 境遇에는 첫번째 發熱피이크가 295°C, 두번째 피이크가 330°C, 세번째 피이크가 550°C부근에서 각각 나타나며 Fig.12에서와 같이 BHT의 境遇에는 첫번째 피이크가 300°C, 두번째 피이크가 330°C, 세번째 피이크가 540°C부근에서 각각 나타났 다. 끝으로 Fig.13에서와 같이 D의 境遇에는 첫번째 피이크가 290°C, 두번째 피이크가 320°C, 세번째 피이크가 525°C부근에서 각각 나타나고 있음을 알 수 있다

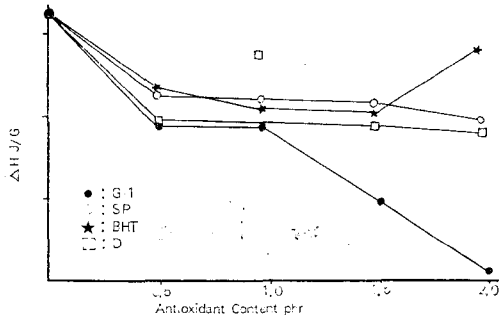


Fig. 8. ΔH vs Antioxidant Content for Polybutadiene.

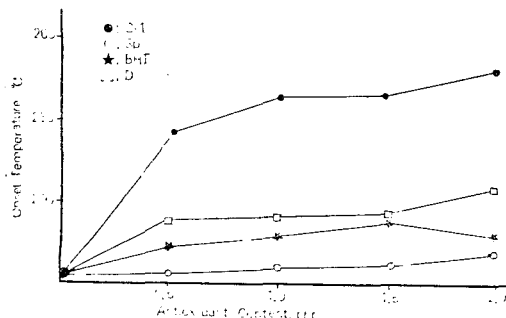


Fig. 9. Onset Temperature of Oxidation vs Antioxidant Content for Polybutadiene.

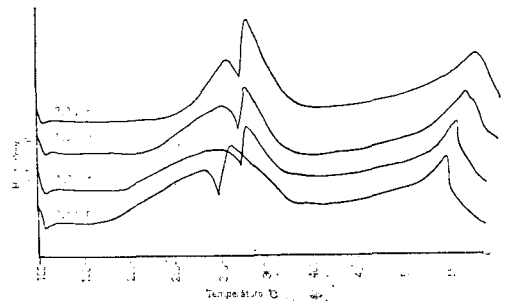


Fig. 10. DSC Thermogram of G-1 Stabilized Polyisoprene.

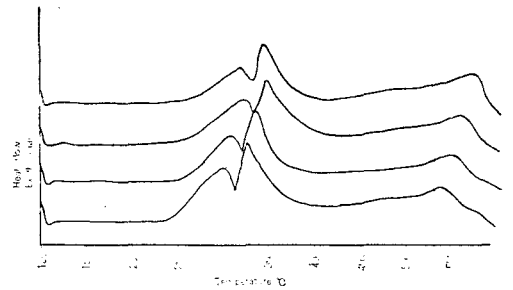


Fig. 11. DSC Thermogram of SP Stabilized Polyisoprene.

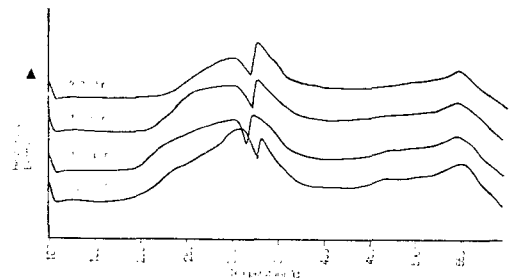


Fig. 12. DSC Thermogram of BHT Stabilized Polyisoprene.

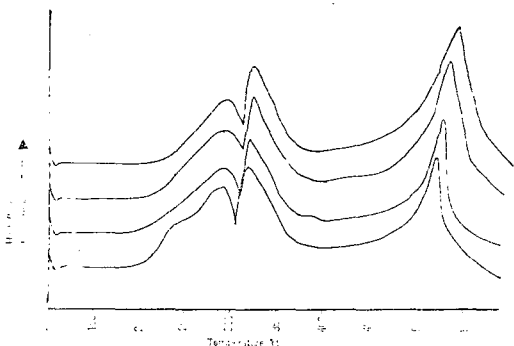


Fig. 13. DSC Thermogram of D Stabilized Polyisoprene.

全般的으로 볼때 IR의 境遇에는 BR의 境遇와 다소 다르게 添加한 酸化防止劑의 濃度에 따른 發熱피이크 溫度에서는 異질성이 없었으며, 커다란 發熱面積을 가지고 있음을 알 수 있었다. 또한 IR의 境遇에는 Fig. 10, 11, 12 및 13에서와 같이 酸化로 인한 發熱피이크와 熱的 分解에 의한 發熱피이크가 BR의 境遇처럼 各各獨立되어 있지 않아 이 피이크의 積分이 不可能하였다. 다시 말하자면 酸化發熱量의 比較檢討가 되지 않았다.

Table 3에는 酸化防止劑 G-1, SP, BHT, D를 配合하였을때 濃度에 대한 酸化開始溫度를 나타내었다.

Table 3에서와 같이 酸化防止劑의 濃度가 增加하면 할 수록 酸化開始溫度는 높아지는데 이는 BR과 마찬가지로

Table 3. DSC Analysis of Polyisoprene in Air

Sample	Antioxidant Concentration, phr	Onset Temperature of Oxidation °C
I -0	0	162
I G-1	0.5	242
I G-2	1.0	248
I G-3	1.5	249
I G-4	2.0	257
I S-1	0.5	167
I S-2	1.0	198
I S-3	1.5	210
I S-4	2.0	230
I B-1	0.5	188
I B-2	1.0	198
I B-3	1.5	203
I B-4	2.0	217
I D-1	0.5	183
I D-2	1.0	189
I D-3	1.5	202
I D-4	2.0	210

가지로 酸化防止劑의 濃度가 增加할 수록 耐酸化性이 優秀함을 나타낸다.

Fig.14는 酸化防止劑의 濃度에 따른 酸化開始溫度의 變化를 나타내었다.

Table 3과 Fig.14에서 酸化防止劑를 添加하지 않은 試料 I-0의 酸化開始點과 酸化防止劑 G-1, BHT, D, SP를 添加한 各 試料의 酸化開始點을 比較할때 아킨 劑反應性 酸化防止劑 G-1을 2.0phr 添加한 IG-4가 257°C로서 가장 優秀한 酸化防止效果를 나타낼을 알았고 酸化防止劑 SP를 0.5phr 添加한 IS-1의 酸化開始點은 167°C로 가장 酸化防止效果가 적음을 알았다.

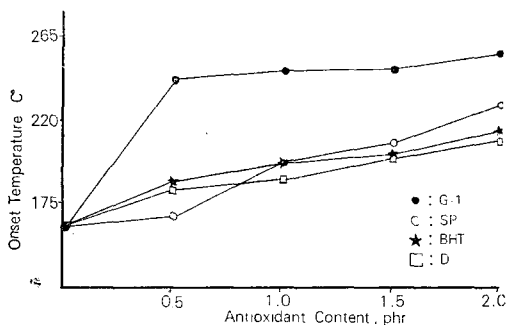


Fig. 14. Onset Temperature vs Antioxidant Content for Polyisoprene.

IV. 結 論

本 研究에서는 DSC를 이용하여 BR과 IR 생고무에 酸化防止劑를 添加하였을 때의 耐酸化效果에 關하여 比較·檢討하였으며, 使用된 酸化防止劑는 G-1, D, BHT 및 SP이었다.

1. 酸化防止劑를 添加하지 않은 BR과 IR를 空氣 氣流下에서 DSC로 Screen해 본 結果 BR이 IR 보다 다소 높은 酸化開始點을 갖는다는 것을 確認하였다.
2. BR의 경우, 2.0phr의 G-1 酸化防止劑를 添加하였을때의 酸化開始溫度는 249°C로 耐酸化性이 가장 우수함을 알 수 있다. 한편 2.0phr의 SP 酸化防止劑의 경우 酸化開始溫度가 181°C로 耐酸化性이 가장 나빴다. 또한 各 酸化防止劑의 酸化防止效果는 G-1, D, BHT, SP의 順序이었다.
3. IR의 경우, 2.0phr의 G-1 酸化防止劑를 添加하였을때의 酸化開始溫度가 257°C로 이는 耐酸化性이 가장 우수함을 알 수 있다. 한편 2.0phr의 D 酸化防止劑의 경우, 酸化開始溫度가 210°C로 耐酸化性이 가장 나빴다. 또한 各 酸化防止劑의 酸

化防止 効果는 G-1, SP, BHT, D의 順序이었다.

4. 發熱피크의 積分으로부터 구한 엔탈피는 IR이 BR에 비하여 월등히 컸다. 엔탈피 變化에 있어서, IR은 BR과는 달리 酸化 曲線과 熱的 分解 曲線이 各各 分離되지 않아 피크의 積分을 할 수 없어 酸化에 의한 發熱量을 檢討할 수 없었다.

參 考 文 獻

1. Robert C. Smith : *J. of Elastomer and Plastics*, 7, 156 (1975)
2. Suat Hong Goh : *J. of Elastomers and plastics*, 9, 186 (1977)
3. Walter R. May, Lewis Bsharah, D. Bruce Merrifield : *I & EC Product Research and Development*, 7, 57 (1968)
4. M.A. Ponce-Vélez, E. Campos-López : *Appl. Polym. Sci.*, 22, 2485 (1978)
5. J.W. Horvath, J.R. Purdon, JR., G.E. Meyer, F.J. Naples : *Appl. Polym. Symposium*, 25, 187 (1974)
6. 倉増一 : 日本ゴム協誌, 44, 979 (1971)
7. 田中瑞穂, 澤田豊衛 : 日本ゴム協誌, 41, 675 (1968)
8. A.K. Sircar, T.G. Lamond : *Rubber Chem. & Tecnol.*, 51, 647 (1978)
9. D.W. Brazier : *Rubber Chem. & Tecnol.*, 53, 438

(1980)

10. J.E. Field, D.E. Woodford, S.D. Gohman : *J. Polym. Sci.*, 15, 51 (1955)
11. J. Kello, A. Tkac, J. Hrevkovo : *Rubber Chem. & Technol.*, 29, 2145 (1956)
12. S. Baxter, W. Mc. Morgan, D.S.P. Raebuck : *Ind. Eng. Chem.*, 43, 446 (1951)
13. 田淵三生 : 高分子, 19, 866 (1970)
14. 高橋憲助 : 高分子, 20, 103 (1971)
15. 田中誠之, 寺尾武彦 : 高分子, 28, 508 (1979)
16. R.C. Smith, H.L. Stephens : Paper presented at the 105th Meeting of the Rubber Division, Am. Chem. Soc., Toront, (1974)
17. J.J. Morand : *Rubb. Chem. & Technol.*, 47, 5 (1974)
18. W.R. May, L. Bsharah, B. Merrifield : *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. and Develop.*, 7, 57 (1968)
19. W.R. May, L. Bsharach : *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 8, 185 (1969)
20. R.C. Smith, H.L. Stephens : *J. of Elastomers and Plastics* 7, 156 (1975)
21. 井本稔 : 有機電子論, 共立出版 (1953), 147
22. JIS K 6350 : Method of Analysis for rubber Goods
23. ASTM D 297 : Tentative Methods for Chemical Analysis of Rubber products