

IIR와 NR 또는 Diene고무와의 블렌드에 관한 연구(II) (高分子의 相溶性和 配合 例)

Studies on Rubber Blends
(Part II Compatibility of Rubber and its Practical Formula)

白 南 哲*

1. 高分子의 分子間力

本誌 1988. Vol. 23. No.4 page 308에 계속하여 第2部로서 高分子의 相溶性에 對한 보다 詳細한 解説과 近來實用되고있는 블리머블렌드 특히 블렌드에 의하여 만들어진 새로운 素材들, 즉, 熱可塑性고무등에 關하여 言及하고 實際의 몇몇 配合例를 紹介할 생각이다. 아울러 相溶性의 測定法에 對하여 記述하고자 한다.

前號에서 記述한바 있는 高分子의 相溶性에 對하여 다시한번 言及하면 相溶性이란 뜻은 2種 또는 多種의 高分子가 서로의 親和力을 가지고 均一化된 溶液 또는 混合物를 形成하는 物質을 말한다. PVC나 셀룰로오스에스테르에 對한 可塑劑 또는 폴리스티렌-SBR, NBR, PE-폴리이소브틸렌등의 폴리머블렌드 때에는 서로相溶性이 있다. 이것을 混和性이라고도 한다. 그러나 두 物質間의 親和力이 낮은 경우에는 混和를 시켜도 均一化, 즉, 블렌드(blend)가 잘 안될 수도 있다. 예를들면, 題目으로 되어있는 브틸고무(IIR)와 SBR, BR, NR등의 디엔고무와는 블렌드가 均一하게 되지 않는 것으로 되어 있다. 그래서 고무분자에 대하여 分子間力, 고무의 耐溶劑性 또는 고무의 耐寒性등에 對하여 살펴 보기로 한다.

高分子物質의 分子間力の 指標의 하나는 溶解性定數(Solubility Parameter, SP, δ)가 있다. 이

Table 1. 各種고무및 樹脂의 SP值(cal/cm³, 0.4887(J/cm³))

고 무	δp	고 무	δp
셀리콘 고무	7.45	CR	8.71
IIR	7.85	NBR	
水素添加폴리부타디엔	8.08	아크릴로니트릴함량(wt%)	
씨스IR	8.09	18	8.71
NR	8.13	20	9.25
BR(溶液重合및 乳化重合)	8.39	25	9.31
SBR		30	9.68
		39	10.39
스티렌함량(wt%)		부타디엔-비닐피리딘고무	9.35
25	8.45	鹽素化폴리이소프렌	9.4
40	8.66	폴리우레탄	약10
樹 脂	δp	樹 脂	δp
테플론	6.20	에폭시樹脂	10.90
폴리에티렌	7.88	폴리비닐 알코올	12.60
폴리스티렌	9.03	酢酸셀룰로오스	
폴리酢酸비닐	9.57	(48%아세테이트)	13.29
폴리鹽化비닐	9.74	폴리아크릴로니트릴	13.55

값이 클수록 極性이 높다. 즉, 分子間力이 크다는 뜻이 된다. 다음 Table. 1에 各種폴리머의 溶解性定數SP 값을 나타내었다.

이 Table로부터 고무中에서 가장 分子間力이 작은 즉, 極性이 낮은 고무는 셀리콘 고무이며 가장 큰 고무는 우레탄고무임을 알 수가 있다. 이 溶解度定數, SP는 分子의 凝集 에너지密度(CED)의 平方根

*慶熙大學校 工大 化工科

으로도 나타내며 지금까지言及한바대로 分子間에 作用하는 힘의 尺度가 된다. 따라서 폴리머의 溶劑를 選擇하거나 폴리머블렌드를 생각하는 경우에 極性이나 親和性등의 概念이 導入되고 있으나 近來 SP 값에 關한 概念이 많이 利用되게되어 SP값이 近接할 수록 相溶性이 있다고 생각하게 되었다. 예를 들면 S P9~10의 NBR은 SP7前後의 가솔린에는 溶解되지 않으나 SP8.9의 톨루엔이나 SP9.1의 酢酸에틸에는 잘 녹게되어있다. 이와같이 고무의 耐溶劑性을 살펴보면 다음Table. 2에서 나타내는 바와같이 셀리 콘油나 freon12가 가장 分子間力이 낮으며 물이 가장 높다. 고무의 耐溶劑性은 $|\delta_p - \delta_s| = \Delta\delta$ 가 0에 가까울수록 그 고무는 相對溶媒에 對하여 親和力이 커지고 原料고무에서는 대단히 녹기쉽게된다. 加黃고무는 녹지않으나 매우 膨潤한다. 예를들면 天然고무 (NR)에대한 親和性이 아주큰 溶媒는 Table 2에서

isobutyl chloride나 cyclohexane이며 물이나 알코올에는 녹지 않음을 알 수가 있다.

2. 高分子 相溶性의 測定法

前號 1988年 4号에서 高分子相溶系의 研究例 또는 相溶性을 나타내는 研究例등을 Table과함께 나타내었다. 또한 非相溶系블렌드에서의 相溶性化에 關하여도 表示한바가 있다.

第2部에서는 測定實驗에 關한 分類에 따라 各各의 測定方法에 對하여 說明하고 現在까지 特許 또는 文獻에 나타난 1IR과 diene고무와의 配合例를 간단하게 紹介하려고 한다.

高分子의 相溶性의 測定은 高分子블렌드가 갖는 複雜性때문에 單一方法에 依存할 수가 없고 그 目的이나 實用面에서의 要求에 應하여 여러가지 方法

Table 2. 各種溶劑의 SP值

溶 劑	δ_s	溶 劑	δ_s	溶 劑	δ_s	溶 劑	δ_s
디에틸시록산	4.9	트리크레질포스		클로로벤젠	9.5	메틸아민	11.2
	~ 5.9	페이트	8.4	酢酸메틸	9.6	n-부탄올	11.4
프레온12	5.4	酢酸 n-아밀	8.5	디메틸아닐린	9.7	시클로헥산올	11.4
프로판	6.4	酢酸 n-부틸	8.5	二鹽化에틸렌	9.8	n-부탄올	11.4
n-데칸	6.6	四鹽化炭素	8.6	아세톤	9.9	아세토니트릴	11.9
n-부탄	6.8	시클로펜탄	8.7	시클로헥사논	9.9	아크릴산	12.0
n-펜탄	7.0	디에틸케톤	8.8	二黃化炭素	10.0	디에틸렌	
n-헥산	7.3	에틸벤젠	8.8	디옥산	10.0	글리콜	12.1
프레온113	7.3	크실렌	8.8	니트로벤젠	10.0	폴프릴알코올	12.5
디에틸에테르	7.4	톨루엔	8.9	酢酸	10.1	프로필렌글리콜	12.6
n-헵탄	7.4	디클로로프로판		메타크레졸	10.2	에탄올	12.7
프레온11	7.6	-1.2	9.0	無水酢酸	10.3	니트로메탄	12.7
n-옥탄	7.6	酢酸에틸	9.1	아닐린	10.3	메틸에틸술폰	13.4
酢酸이소아밀	7.8	테트라히드로프란	9.1	시클로펜		無水말레酸	13.6
프레온112	7.8			타논	10.4	에틸포름아미드	13.9
메틸시클로헥산	7.8	벤젠	9.2	이소부탄올	10.5	메탄올	14.5
디옥틸프탈레이트	7.9	프로필렌옥사이드	9.2	i-부탄올	10.6	에틸레글리콜	14.6
디에틸아민	8.0	클로로포름	9.3	디메틸프탈레이트	10.7	글리세롤	16.5
이소부틸클로라이드	8.1	DBP	9.3	피리딘	10.7	포름아미드	19.2
시클로헥산	8.2	MEK	9.3	n-아밀알코올	10.9	水	23.4
프레온21	8.3	스티렌	9.3	디클로로酢酸	11.0		
벤조니트릴	8.4	디에틸셀파이드	9.4	에틸렌옥사이드	11.1		

에 따라 調査되고 있다.

때문에 여러종류에 걸친 實驗的測定方法을 整理하여 다음과 같이 測定의 性質에 따라 分類하기로 하였다.

2. 1 形態學的 測定法

- (1) 透明性, 屈折率의 測定
- (2) 光學 및 位相差顯微鏡, 電子 顯微鏡觀察
- (3) 光散亂法
- (4) X線小角散亂法
- (5) 中性子線小角散亂法

2. 2. 固体物性に 의한 測定法.

- (1) 比容의 加 성性
- (2) 屈折率에 의한 유리轉移點(Tg)의 測定
- (3) 데이라이트메트리에 의한 Tg의 測定
- (4) DTA, DSC에 의한 Tg의 測定
- (5) 熱光度分析(TOA, TP)에 의한 Tg의 測定
- (6) 力學緩和의 測定
- (7) 誘電緩和의 測定
- (8) 磁氣緩和(펄스法NMR)의 測定

2. 3. 熱力學的 測定法.

- (1) 共通용액으로부터의 沈殿性
- (2) 混合熱의 測定
- (3) 粘度的 測定(Feldman 法)
- (4) 浸透壓의 測定
- (5) 相溶性파라미터에 의한 測定
(Small의 計算法, 粘度法, 膨潤法, 가스크로
法)

1.(形態學的 測定法)의 方法은 混合狀態를 直接觀察할 수 있다는 점에서 分散粒徑과 對應시킬 수 있다는 直接的인 測定法이라고 생각된다.

그러나 透明性등 可視光線의 波長域에서의 測定에 限定된다는 것, 또한 可視波長域에서도 屈折率이나 位相差顯微鏡의 觀察로는 구조적으로 異種의 블렌드도 同一屈折率을 갖는 블렌드에서는 相溶性으로 나타나는 등의 缺點이 있다.

또한 電子顯微鏡은 分散粒子가 보통 5~0 nm까지

直接差測할 수 있기 때문에 잘 使用되지 않는 染色 固定이 不可能한 系에서는 測定이 어려운 경우가 많다. X線小角散亂法이나 그 中에서도 近來에 話題에 오르고 있는 中性子線小角散亂法은 高分子블렌드의 相溶狀態를 세그먼트의 크기로 直接 조사할 수 있다는 점에서 앞으로의 微觀的인 觀點에서 相溶性測定法으로서 注目되고 있다.

2.(固体物性に 의한 測定法)의 方法은 固体의 物性으로부터 相溶性을 測定하려고 하는 말하자면 間接的인 方法이다. 高分子主鎖의 運動性에 基因되는 유리轉移點을 測定하는 方法은 블렌드에 있어서의 Tg의 舉動을 알아보는 것으로서 세그먼트單位의 運動을 直接 알 수가 있는 점에서 精度도 높고 有效한 方法의 하나이다.

이들의 測定은 廣範圍한 溫度變化 또는 周波數의 變化를 가져오므로 測定溫度 또는 時間內에서 系의 凝集構造에 變化가 일어나지 않는다는 假定이 포함 되어 있다. Tg의 測定은 方法에 따라서 難易가 있고 또한 2 成分系에서 各成分의 Tg가 近接한 系에서는 測定이 매우 어렵다는 短點이 있다.

이 事實은 粘彈性的 舉動이나 誘電緩和舉動에서도 마찬가지이다. 誘電的인 方法은 有極性高分子의 系에 限定되어 있다는 점, 이온傳導의 影響이 나타난다는 缺點이 있기는 하나 緩和時分布를 直接測定할 수 있다는 점, 室溫에서 試料의 測定이 可能하다는 등의 큰 利點도 가지고 있다. 磁氣緩和은 새로운 方法의 하나이다.

3.(熱力學的 測定法)의 方法은 「混和가 可能한가 不可能한가」에 對하여 熱力學的인 內容을 說明한다는 面을 지니고 있다. 分子間의 相互作用을 檢討하는 경우는 가장 有效한 方法이 된다.

그러나 混合熱의 測定과 같이 實驗的으로는 精密한 技術을 必要로 하는 일도 있다.

(5)의 相溶性파라미터(δ , SP값)에 對하여는 重要하기 때문에 別途로 詳細한 說明이 必要할 것으로 생각된다.

1. 形態學的 測定法

- (1) 透明性, 屈折率의 測定

混合溶液으로 부터 만든 필름의 透明性を 一定溫度에서 肉眼으로 調査하는 方法이다.¹⁾ 屈折率의 경우는 앞베의 屈折計를 使用하면 相分離되어있을 때에는 두곳에서 境界線이 觀察되지마는 相溶되었을 때에는 한곳에서만 觀察된다. 다음의 그림은 相溶系의 組成變化에 따르는 屈折率 n_D^{25} 를 求한 例이다.

Bohn²⁾은 屈折率의 差가 0.01以上이면 블랜드필름이 透明하게 되지 않는 다는 事實을 指摘하고 있다. 다만 透明할지라도 그것은 兩成分의 屈折率이 近接하고있기 때문이며 實際로는 相分離計인 경우가 있으므로 주의하여야 한다.

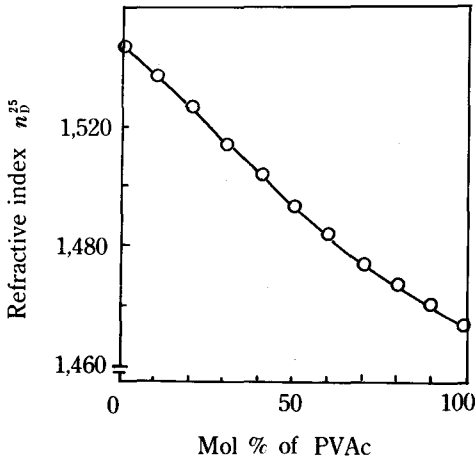


Fig.1. 相溶性블랜드(폴리질산비닐/폴리초산비닐)의 屈折率

(2) 位相差顯微鏡, 電子顯微鏡觀察

位相差顯微鏡으로 블랜드필름의 相溶성을 調査한 例는 많으며 고무系블랜드나 비닐系高分子블랜드의 觀察例가 있다. 예를 들면 PVN과 여러가지 無定形 高分子 10種類과의 블랜드필름에 對한 사진이 있다.³⁾ 그 中에서도 PVN/NBR系는 均一성이 좋고 이系를 오스미움酸固定超簿切片法으로 電子顯微鏡으로 觀察을 하면 10 nm(100Å) 程度의 分散相의 그림을 얻을 수가 있다. PVC/NBR系에서의 오스미움酸 固定에의한 超簿切片의 사진에서 粒徑이 10nm 以

上의 크기로 마이크로不均一상태로 分散되어있는 模樣을 觀察할 수가 있다. 이系의 動的力學分散에서는 單一피크를 나타내는 相溶性으로 여길 수 없는 系가 된다.

Kaplan⁴⁾은 力學分散과 電子顯微鏡觀察과를 比較하여 非相溶다블피크를 나타내는 블랜드는 거의 100 nm(0.1 μ m)보다 큰 分散粒徑을 갖는 경우가 되며 20~100nm間에서도 다블피크를 보이지만 輻넬은 分散曲線이 된다는것, 그리고 單一피크를 나타내는 所謂相溶系의 경우는 15nm(150Å) 以下の 粒徑을 갖는 경우라고 結論짓고 있다. 이것은 새로운 事實로 興味깊은 結論이라고 볼 수가 있다.

(3) 光散乱法

光散乱의 理論은 X線小角散乱, 中性子線小角散乱등과 같이 이들의 電磁波를 照射한 物質로부터의 散乱強度의 角度分布와 分散粒子의 크기 粒子間距離 등의 物質의 形態因子와의 對應關係를 定하는 것이다.

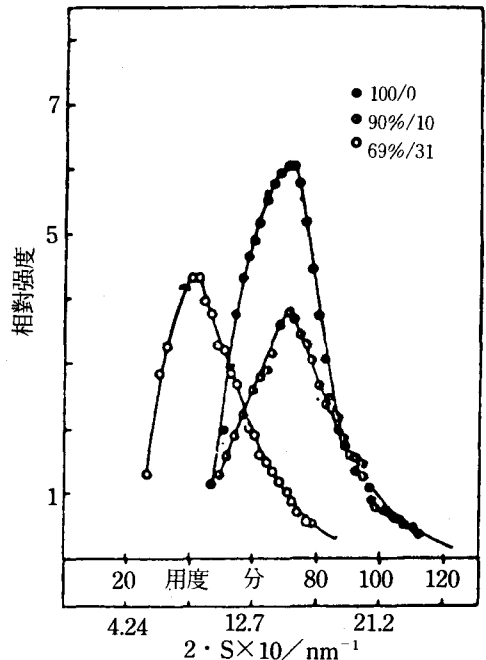


Fig.2. PCL/PVC블랜드의 여러가지 組成에 對한 X線小角散活強度

(4) X線小角散乱法(SAXS)

X線의 小角散乱測定에서는 X線의 波長이 짧기때문에 코오드 기리로서도 10nm 程度以下の 크기로 論議가 可能하다. 또한 結晶性인 高分子의 長周期가 얻어진다. 非晶相(A)-非晶相(B)間 및 結晶相-非晶相間의 電子密度差($\Delta\rho$)를 求할 수가 있다. 이에따라 블랜드에서의 兩成分高分子의 微分散狀態의 評價가 可能하다. 다음 Fig. 2는 相溶性블랜드로 알려져 있는 PCL/PVC系의 長周期의 變化를 測定한 結果를⁵⁾ 나타낸 것이다. Fig. 2는 PVC의 添加量增加에따라 散乱強度의 피크값을 나타내는 角度가 적어지며, 또한 長周期가 增大되는 現象을 알 수가 있다. PCL單結晶 라메라間에 PVC가 녹어드는 結果, 結晶相-非晶相間의 電子密度的 差가 減少하고 또한 라메라間의 長周期가 增大한다고 解釋되고 있다.

(5) 中性子線小角散乱法(SANS)

最近에와서 中間子線小角散乱的 測定이 可能케되어 블랜드系에 應用할 수 있게 되었다. 이 方法은 限定된 場所에서만 測定할 수 있으나 光散乱的 原理에서 記述한 慣性半徑(R_g : radius of gyration)을 固相狀態에서 直接 求할 수가 있는 등의 利點을 가지고 있고 今後의 測定法으로 注目을 받게 되었다.

블랜드中 한쪽의 成分에 重水素化한 試料를 써서 重水素化物로 부터의 中性子線散乱을 測定하므로써 媒體인 다른 成分高分子와의 相互作用을 觀測하는 것으로서 高分子稀薄溶液系의 光散乱現象과 同一한 原理를 적용시킨다.

(6) X線回折法(WAXS)

이 測定法은 所謂 結晶性폴리머가 블랜드에 의하여 그의 結晶性を 消失하는 課程이나 혹은 合金과 같은 플라스틱알로이가 생기면 새로운 結晶面을 찾아내는데 有效하다. 다음 Fig 3에 實例로서 iPS(isotactic polystyrene)/PPO系를 170°C에서 24시간 結晶化시켰을 때의 廣角X線回折圖⁶⁾를 나타낸 것이다.

結晶성에 의한 回折피크強度가 PPO(polydimethylphenylene oxide)組成의 增加와 함께 減少하고

PPO組成이 35wt% 以上에서 極端으로 弱해져 있다. 이 事實은 이 以上の 組成에서는 벌써 熱處理에 의하여도 iPS의 結晶化는 希望할 수가 없다는 것을 뜻하고 있다.

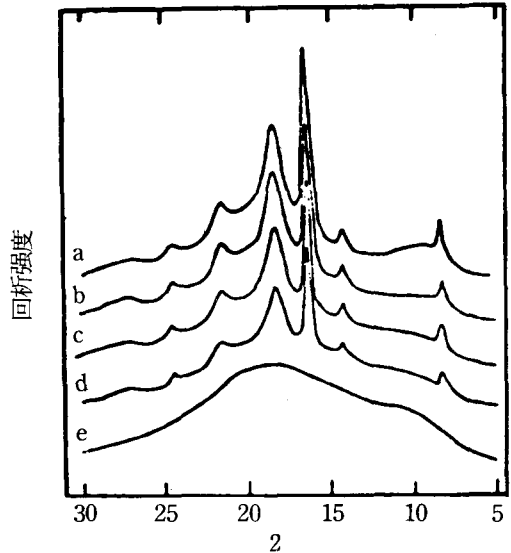


Fig. 3. iPS/PPO블랜드의 X線回折間(WAXS)170°C에서 24시간 結晶시킨 試料. PPO의 組成이 增加할수록 結晶性이 나빠진다. (a) 100/0; (b)90/10; (c)80/20; (d)70/30; (e)65/35 (Wenig, Hammel, MacKnight, Karasz⁶⁾)

더욱이 結晶化度는 다음式으로 計算되고 있다.

$$X_{cr} = \frac{\text{回折圖의 全面積} - \text{無定形部의 面積}}{\text{回折圖의 全面積}}$$

다음의 Table은 iPS/PPO 블랜드의 WAXS에 의한 結晶化度 X_{cr} 와 SAXS에 따라 球한 結晶化度 ρ_c 의 比較 및 그들의 녹는 點 T_m 을 나타낸 것이다.

더욱이 Table로부터 iPS의 減少에 따라는 라메라의 薄化現象에 의한 녹는 點降下를 볼 수가 있다. 廣角X線回折에서는 이와 같은 結晶性블랜드의 結晶化度の 低下가 잘 觀測된다.⁷⁾ 그러나 이의 回折法은 블랜드에 의하여 結晶化도가 減少하여 無定形狀態가 되는 課程을 判別할 수가 있으나 더 나아가서 그 成分이 均一混合되어 相溶系가 되어있는지 그렇

지 않는지는 測定하기가 어렵다. 오히려 小角散亂 등의 結果를 併用하여 測定하지 않으면 안된다는 것은 勿論이다.

Table 1. iPS/PPO 블랜드의 WAXS에 의한 結晶化度 X_{cr} 와 SAXS에 의한 結晶化度 ρ_c 의 比較 및 그들의 녹는 點 T_m (Wenig 등⁶⁾)

Blend composition (iPS-PPO)(%)	s	X_{cr}	T_m
100/0	0.32	0.32	220
90/10	0.31	0.29	216
80/20	0.20	0.23	212
70/30	0.18	0.19	209

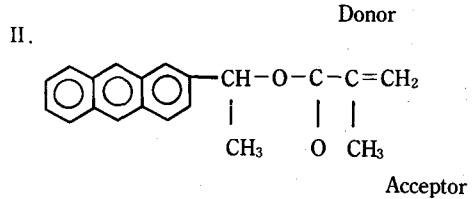
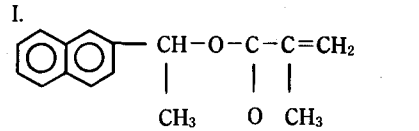
(7) 螢光法

이 方法도 近來에 發見된 것으로서 高分子에 勵起螢光物質을 數% 共重合시킨다. 즉, 에너지 供與性的 螢光物質(donor)의 모노머를 한쪽의 高分子에 共重合시켜, 에너지受容性 모노머(accepter)를 다른 한쪽의 高分子에 共重合시켜 놓는다. 다음에 이 두 개의 폴리머를 블랜드하여 블랜드물이 빛을 吸收하므로써 發하는 各各의 폴리머의 螢光強度比, I_D/I_A 를 測定하는 方法이다. 萬一, 兩쪽 高分子의 相溶性이 좋으면 donor로부터 accepter로의 無輻射性的 에너지의 移動이 일어나 accepter로부터의 螢光強度 I_A 가 크게 나올것이다.

그런데 高分子끼리가 榘그멘트크기로 混合되지 않고 서로의 内部浸透가 없으면 이 에너지의 移動은 이러나지 않고 doner로부터의 強度 I_A 쪽이 커진다. 따라서 I_D/I_A 比의 값이 相溶性과의 相關關係때문에 이값이 작을 수록 相溶性이 좋다는 뜻이 된다.

이것을 利用하여 測定하게 되는 것이다.

예를 들면 PMMA에 對하여 다음의 化合物 II를 1.4%共重合시켜 methylmethacrylate-butylmethacrylate 共重合時에 化合物 I을 1.2wt% 共結合시킨 블랜드系에 對한 報告가 있다.⁸⁾



donor에 對하여 336nm, acceptor에 對하여는 408 nm의 螢光強度化 I_D/I_A 를 求한 結果를 다음Fig. 4.에 나타내었다.

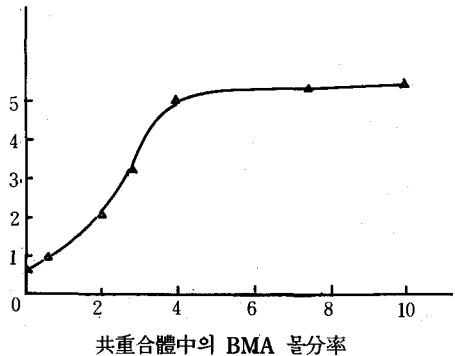


Fig.4. Acceptor라벨 PMMA/honor라벨 MMA-BMA 共重合體 블랜드(50/50)의 螢光強度比 (I_D/I_A) 高成分高分子의 分子量은 380,000. 橫軸은 共結合體中の butylmethacrylate(BMA)의 몰分率.

Fig.로부터 한쪽 成分인 共重合時 中에서의 butylmethacrylate 組成의 增加에 따라 同一 重量化로 混合된 PMMA와의 블랜드필름에서는 I_D/I_A 값이 減少하고 있고 相溶性의 減退에 따라 에너지의 移動이 생기지 않게되는 것을 보여주고 있다. 마찬가지로의 研究가 Poly-2-vinylnaphthalene/polymethylmethacrylate系에서도 報告된 바가 있다.⁹⁾

2.의 固體物性에 依한 測定法과 3.의 熱力學的 測定法에 關하여는 다음 機會에 紹介하고자한다.

3. IIR와의 블랜드配合例

3. 1. 고무混合물의 加黃

부타디엔-스티렌 또는 천연고무와 부틸고무와의 混合物이 黃, 5%까지의 NH基 ≥ 1 를 含有하는 含窒素和化合物, 예를 들면 알데히드아민, 폴리알킬화아민, 폴리아릴구아니딘, S含有구아니딘 및 S含有아미드의 添加에 依하여 加黃이 可能하다. 예를 들면 IIR 75, SBR 25, SRF black 50, ZnO 5.0, stearic acid 0.5, 및 S 3.0 phr을 混合한다. 이것을 4個의 試料로 等分하여 그 中 하나는 디페닐구아니딘 1.0phr을 混合하고 또 하나는 디페닐구아니딘 1.0phr 과 PbO₂ 5.0phr을 添加하며 세째의 것에는 TT 0.5phr을, 마지막 것에는 TT 0.5phr과 PbO₂ 5.0phr을 含有하도록 한다. 이 試料들을 153°C에서 各各 40分間 加黃하여 된 加黃體들의 引張強度를 보면 디페닐구아니딘에 PbO₂를 併用한 것과 안한 것의 引張強度는 75.6Kg/cm² 및 80.5Kg/cm²이며, TT와 PbO₂를 含有한 것(107.9Kg/cm²)程度로 높지는 않지만 TT만을 含有한 試料(48.0Kg/cm²)보다 우월하다. 200% modulus에 對하여도 마찬가지로의 傾向이 있다.

3. 2. IIR의 加黃

부틸고무를(I)레졸型 페놀樹脂로 加黃한 경우 클로로프렌고무 1~15phr 및 Zn化合物을 添加하면 加黃이 顯著하게 促進된다. 예를 들면 IIR 90, ZnO 5, CR 10, carbon black 60, 및 Amberol ST-137 12phr,을 混合하여 350°F에 加熱하면 15分에서 引張強度가 1,465 lbs/in²에 達한다. 이 配合에 對하여 CR 및 ZnO를 添加하지 않으면 加黃이 全然 일어나지 않는다.

3. 3. 加黃可能的한 고무狀組織物

부틸고무와 같은 이소부틸렌-이소프렌共重合體

와 GR-S와같은 부타디엔-스티렌共重合體의 混合物은 halo젠化合物과 2,6-bis(hydroxymethyl)-4-octylphenol이 含有되어 있으면 加黃이 可能하다. 예를 들면 IIR 50, GR-S 45, CSM 5.0, carbon black 40, stearic acid 0.5, ZnO 7.0, Amberol St.-13710,을 混合하여 325°F에서 45分 加黃하면 引張強度 1800 lbs/in², 300% modulus 170 lbs/in² 伸長率 310%의 加黃體를 얻을 수가 있다.

Amberol ST137을 增加시키면 모듈러스는 커지나 伸長率은 減少한다. CSM 대신에 SnCl₂(1.0phr)를 使用하여도 可能하다.

參 考 文 獻

1. S. L. Rosen, *Polym. Eng. Sci.* 7. (2), 115(1967)
2. L. Bohn, "Polymer Handbook" J. Brandrup and E. H. Immergut, eds, end ed., Wiley, New York(1975) P. 111-211
3. 秋山三郎, 博士論文(東京工業大學), (1975)
4. D. Kaplan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 20, 2615(1976)
5. T. P. Russell, R. S. Stein, Preprint U-S Japan Joint Seminar on Multicomponent Polymers, Kyoto, 617(1980)
6. W. Wenig, R. Hammel, W. J. MacKnight, F. E. Karasz, *Macromolecules*, 9, (2), 253(1976)
7. 秋山三郎, 電子文郎, 高分子化學, 25, 145(1968)
8. H. Morawetz, F. Amrani, *Macromolecules*, 11, (1) 281(1978)
9. C. W. Frank, M. A. Gashgari, *Macromolecules*, 12, (1) 163(1979)