

## 소련촉진제가 천연고무 배합물의 유변학적 특성에 미치는 영향

한민현\* · 김진국 · 박종철\* · 고진환\*

경상대학교 고분자공학과

\*(주)금호연구소

(1994년 3월 23일 접수)

## The Effects of Masticating Peptizer on the Rheological Properties of Natural Rubber Compounds

Minhyeon Han\*, Jinkuk Kim, Jongchul Park\*, and Jinhwan Go\*

Dep. of Polymer Science & Engineering, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

\*Kumho R & D Center, Kwangju 506-040, Korea

(Received March 23, 1994)

### 요 약

천연고무의 소련효과를 높이기 위하여 사용되는 소련촉진제가 천연고무 배합물의 점도나 Couette 보정치와 같은 유변학적 특성에 미치는 효과를 살펴 보았다. 소련촉진제로는 BAPS(Bis-(o-benzamido phenyl) disulfide), PCTP (Pentachlorothiophenol) 및 ADS(Aromatic disulfide)계의 것이 사용되었다. 실험결과 소련 촉진제의 사용에 따라 고무의 분자량이 감소하고 전단 점도도 감소하였다. Couette 보정치는 소련 촉진제의 사용량이 증가할수록 낮은 값을 나타냈으며 압출물의 팽창도 소련 촉진제를 사용하는 경우 감소하였다. 그러나 사용된 소련 촉진제들 간에는 큰 차이를 보이지 않았다.

**Abstract**—The effects of peptizer, used to enhance the masticating efficiency, on the rheological behavior of natural rubber compounds were investigated. BAPS(BIS(o-benzaamido phenyl) disulfide), PCTP(Penta-chlorothiophenol) and ADS(Aromatic disulfide) were used as a masticating peptizer. Molecular weight and shear viscosity of the compounds were decreased with the addition of peptizing agents. The value of the Couette correction was decreased with increasing loading level of peptizer, and the extrudate swell was suppressed by the use of peptizer. However, little difference was observed between various peptizing agents used.

**Keywords:** Peptizer, natural rubber, couette correction, shear viscosity

### 1. 서 론

천연고무는 1800년 경부터 부분적으로 이용기술이 개발되어 실용화되기 시작했으며 우수한 기계적 물성을 갖고 있어 여러가지 고무 제품의 제조에 가장 많이 사용되고 있는 고무이다. 그러나 천연고무는 분자량이 크고 점도가 높아 다른 합성 고무와의 혼합이나 보강제의 혼입이 곤란하므로 적정 수준의

점도를 갖도록 하는 것이 중요하다. 점도를 낮추는 대표적인 방법이 소련(Masticating)인데 이것은 분자 사슬을 절단시킴으로써 점도를 낮춤과 동시에 균일하게 하는 것이다.

최초의 소련은 1820년에 Hancock[1-4]에 의해 시작되었는데 Hancock는 자신이 고안한 Pickle에 의해 기계적으로 소련된 천연고무의 점도가 감소한다는 것을 발견하였다. 그 이후로 일반적인 기계적

소련 방법 뿐만 아니라 화학 약품을 첨가하여 소련 속도를 증가시키는 방법에 관한 다수의 논문이 발표되었다[5-14]. Hirsty[9]는 NR(Natural Rubber), SBR(Styrene Butadiene Rubber), BR(Butadiene Rubber) 및 CR(Chloroprene Rubber) 등에 미치는 소련 촉진제의 영향에 관하여 조사하였으며, Foxlay[10]는 thiols(R-SH), disulfide(R-SS-R), Peroxide(R-OO-R) 등 소련 촉진제를 관능기별로 분류하여 소련 효과를 연구하였다. 특히 Chattaraj와 그의 공동 연구자들[14]은 Brabender Plasticorder를 사용하여 천연고무의 소련 효과를 연구하면서 소련 촉진제가 소련 배합후 배합물의 저장중에 자유 라디칼(free radical)을 제거하는 역할도 한다고 보고하였다. 그러나 소련 촉진제를 과도하게 사용하면 카본 블랙과 같은 보강제의 사용시 분산도가 떨어져 가황 배합물의 물성이 하락되는데 이는 소련 촉진제에 의하여 연화된 배합물이 카본블랙의 적절한 분산에 필요한 전단력을 제공하지 못하기 때문이다 [11-13].

지금까지의 소련 촉진제에 대한 연구는 화학적인 메카니즘이나 물성에의 영향을 주로 평가하는 것이었으며 소련 촉진제를 사용한 배합물의 유변학적 거동 및 압출 특성에 관한 것은 거의 없었다. 본고에서는 최근 고무 산업에서 천연 고무의 소련 효과를 높이기 위하여 많이 사용하고 있는 몇가지 소련 촉진제의 종류 및 사용량이 배합물의 Couette보정치나 점도 변화와 같은 유변학적 거동 및 압출 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

본 실험에서 사용한 소련 촉진제는 현재 고무산업에서 가장 많이 이용되고 있는 방향족 disulfide 계통인 BAPS, ADS와 방향족 mercaptane계의 PCTP를 사용하였다. 또한 천연고무는 점도가 일정하게 조절된 등급의 것을 선별 사용하였으며 보강제로 N-330 카본블랙을 35 PHR(Parts Per Hundred Rubber) 사용하여 배합물을 만들었다. 소련 촉진제는 분산개선 목적으로 함유된 소량의 무기 충전제 등을 제외한 유효 성분만을 계산하여 각각의 소련 촉진제가 동일한 량으로 투입되도록 하였다. 사용된 재료들의 화학 특성을 Table 1에 정리하였다.

### 2.2. 실험장치 및 측정

소련된 고무의 분자량 측정은 GPC(Gel Permeation Chromatography ; Waters Model 150C)를 이용하였다. 분석에 사용된 컬럼은 pore size 10<sup>3</sup>Å, 10<sup>4</sup>Å, 10<sup>5</sup>Å, 10<sup>6</sup>Å의 Ultra Styragel(가교 Polystyrene)이 충전된 것을 사용했으며, mobile phase로는 톨루엔을 사용했다. 컬럼의 온도는 80°C로 유지하였으며 시료는 0.2%(w/v) 농도로 여과하여 사용하였다.

소련된 카본블랙 배합물의 전단 점도는 capillary rheometer를 사용하여 측정하였는데, 본 실험에서 사용한 Monsanto Processability Tester(MPT)를 Fig. 1에 나타내었다. capillary 다이는 길이와 지름의 비(L/D)가 5, 10, 20이고 지름이 1.5mm인 것을 사용하였다. 배합 고무의 압출시 압출물의 팽창 변화 및 변형 상태는 MPT에서 L/D가 10이고 지름이 1.5 mm인 다이를 사용하여 관찰하였다. 이때 압출

Table 1. Characteristics of materials used in this study

Material	Trade name	Composition & other Properties	Source
Natural Rubber	SMR-CV	Cis-1,4 polyisoprene 98% over controlled constant viscosity grade	Malesia
Carbon Black	N-330	Specific Gravity: 1.8 Iodine no.: 80(mg/100 g) DBP Absorption: 102(cc/100 g)	Lucky Co.
Peptizer	Noctizer-SK*	Bis(o-benzamido phenyl) disulfide (BAPS)	Ouchishinko Chem. Co.
Peptizer	Renacit-9*	Pentachlorothiophenol (PCTP)	Bayer Co.
Peptizer	Structol-A86*	Aromatic disulfide derivatives (ADS)	Structol Co.

\*Inorganic filler or dispersing agents were contained in a limited quantity.

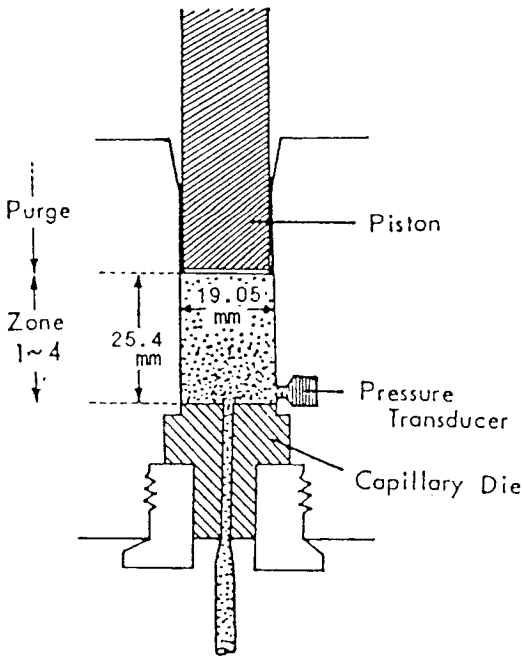


Fig. 1. Schematic diagram of Monsanto Processability Tester.

물은 측정되는 압출압력 손실이 정상상태에 도달 되었을 때 채취하였으며 채취된 압출물은 공기 중 에서 10분간 방치한 후 측정하였다.

### 3. 이론적 배경

#### 3.1. 소련의 반응 특성 및 소련 촉진제

긴 사슬의 고무분자는 배합시 배합장치로부터 큰 전단력을 받아 폴리머사슬이 절단되면서 말단에 자유 라디칼을 갖는 사슬 조각이 생긴다. 이 사슬 조각에 있는 자유 라디칼이 안정화 되지 못하면 다른 사슬 분자와 다시 결합하지만 자유 라디칼이 안정화 되면 짧은 사슬의 분자가 되어 결과적으로 고무의 분자량이 낮아지고 가소성이 증가한다. 이와 같은 것을 소련(mastication)이라고 하는데 천연 고무를 기계적으로 소련할 경우 최초의 사슬을 끊기 위해서는 충분한 에너지가 필요하지만 그 후에는 산화가 사슬 끊김을 촉진시킨다. 분자 사슬이 끊어질 때 발생된 자유 라디칼은 산소에 의해 안정화 되지만 질소 등과 같은 불활성 기체하에서는 안정화 되지 못하고 고무 사슬이 재결합되기 때문에 고무의 사슬

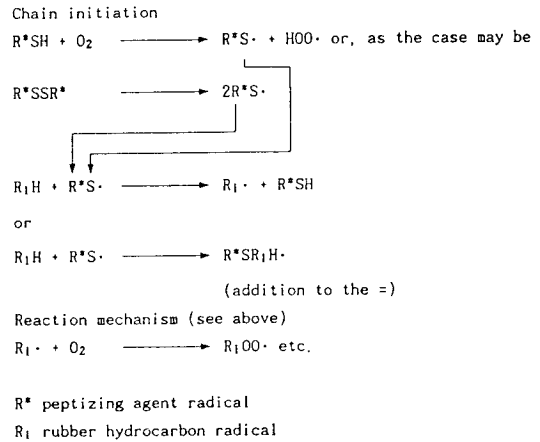


Fig. 2. Formation of the starting radicals  $R_1$  in the presence of peptizing agents [15].

분해가 일어나지 못한다.

고무가 산화에 의하여 분해되는 반응은 화학약품 사용하여 가속화 시킬수 있는데 이러한 작용을 하는 화학 약품을 소련 촉진제(masticating peptizer)라고 한다. 소련 촉진제는 Fig. 2와 같이 primary radical을 만들어 형성된 peroxide radical이나 hydroperoxide의 분해를 가속화시키기 때문에 산화에 의한 소련 속도를 빨리하는데 효과적이다[15].

#### 3.2. 전단 점도 및 Couette 보정치

Capillary rheometer에서 전체 압력 손실은 다이에서의 압력 손실과 다이입구와 출구에서의 압력 손실을 합한 것과 같다[16, 17]. 이를 식으로 표현 하면 다음과 같다.

$$\Delta P_t = \Delta P_{die} + \Delta P_{ent} + \Delta P_{exit} \quad (1)$$

여기서  $\Delta P_t$ 는 전체 압력 손실이고  $\Delta P_{die}$ 는 다이에서의 압력 손실,  $\Delta P_{ent}$ 는 입구압력 손실,  $\Delta P_{exit}$ 는 출구 압력 손실을 나타낸다.

출구 압력손실  $\Delta P_{exit}$ 를 무시하고 힘수지(force balance)를 취하면  $\Delta P_{die}$ 와 다이 벽에서의 전단응력 ( $\sigma_w$ )과의 관계에서 식(1)은 다음과 같이 정리된다.

$$\Delta P_t = 4\sigma_w(L/D) + \Delta P_{ent} \quad (2)$$

여기서  $\Delta P_{ent}$ 와  $\sigma_w$ 는 Bagley Plot으로부터 구하여지며[18, 19] 미끄럼이 발생되지 않는 잘 발달된 층류에서 벽면 전단속도  $\dot{\gamma}_w$ 는 Weissenberg식을 사용

4. 결과 및 고찰

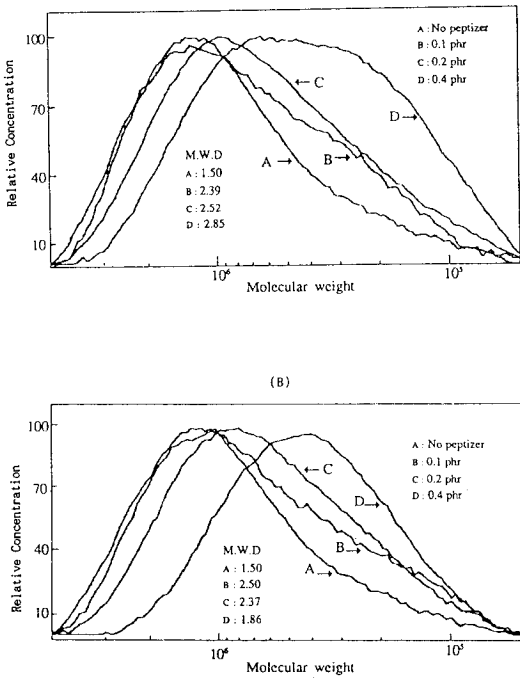


Fig. 3. Effects of loading levels and types of peptizer on molecular weight distribution; A) BAPS, and B) PCTP.

하여 겔보기 전단속도(apparent shear rate)로부터 얻을 수 있다[21, 22].

$$\dot{\gamma}_w = [(3n' + 1)/4n'] [(32Q)/(\pi D^3)] \quad (3)$$

여기서 Q는 유량이고 변수 n'는 벽면 전단응력 ( $\sigma_w$ )과 겔보기 전단 속도( $32Q/\pi D^3$ )의 양대수 기울기로부터 결정한다.

$$n' = \frac{d \log \sigma_w}{d \log (32Q/\pi D^3)} \quad (4)$$

전단 점도는 전단응력과 전단 속도로 부터 구할 수 있다.

한편  $\Delta P_{ent}$ 와 벽의 전단 응력과의 관계를 나타내면 다음과 같다[20].

$$\Delta P_{ent} = m \sigma_w \quad (5)$$

여기서 m은 Couette 보정치로 정의되어 점탄성 특성을 지닌 고분자 물질의 탄성(elasticity)과 직접 관련이 된다.

일반적으로 고무의 분자량은 물성뿐 아니라 점도나 압출 거동과 같은 유변학적 특성을 설명하는데 있어서도 매우 중요하다. 따라서 본 실험에서도 소련 촉진제가 천연고무의 유변학적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 소련 촉진제의 사용에 따른 배합물의 분자량 변화를 비교해 보았다. Fig. 3은 카본블랙을 넣지 않고 소련 촉진제 BAPS 및 PCTP를 사용하여 소련시킨 순고무 배합물의 분자량 분포를 보여준다. 분자량은 소련 촉진제를 사용하지 않았을 경우와 비교해서 소련 촉진제를 사용하였을 경우 소련 촉진제의 종류에 상관없이 저분자량 쪽의 상대적인 비율이 증가하며 소련 촉진제의 사용량이 증가할수록 분자량은 더욱 작아지는 것으로 나타나는데, 이는 소련과정중에 천연고무 분자가 기계적 전단력을 받아 분자사슬이 끊어지는데 소련 촉진제가 그 속도를 증가시켜 주는 이유 때문이다. 또한 소련 촉진제를 사용하지 않고 기계적인 소련만을 했을 때 보다 소련 촉진제를 사용한 경우 분자량 분포도 더 커지고 있는데 이는 소련 촉진제에 의하여 짧게 절단된 사슬 조각이 더 많이 생기기 때문이라고 생각된다.

대부분 capillary rheometer의 측정에서 얻어지는 압력 손실은 capillary 다이 벽면에서의 압력 손실뿐 아니라 다이 출구 및 입구에서의 압력 손실까지 포함되기 때문에 다이 벽면에서만 압력 손실을 구하기 위해서는 다이 입구 및 출구에서의 end effect에 의한 압력 손실을 보정해 주어야 한다. Bagley[18]는 측정된 총 압력 손실 값을 사용된 다이의 L/D비에 대한 함수로서 plot하여 zero die length에서의 압력 손실을 구하여 보정 할 수 있다고 제안하였다. 소련 촉진제의 사용에 따른 입구 압력 손실을 알아보기 위하여 본 실험에서 측정된 카본블랙 배합물의 압력 손실 값을 L/D비의 함수로서 나타낸 Bagley plot을 Fig. 4와 5에 나타내었다. Fig. 4에는 소련 촉진제 BAPS의 사용량에 대한 천연고무 배합물의 Bagley plot을 나타내었고, Fig. 5에는 사용된 여러가지 소련 촉진제의 종류에 따른 배합물의 Bagley plot을 나타내었다.

여기서 겔보기 전단 속도가 증가하면 입구 압력 손실이 증가하며, 또한 L/D값의 증가에 따라서도

압력 손실이 증가하였다. 소련 촉진제의 사용량이 증가하면 측정된 압력 손실값 및 plot의 기울기가 작아지는데 이는 소련 촉진제의 첨가에 의하여 고무 사슬이 절단되어 전단 흐름에 대한 저항이 적어진 때문이라고 생각한다. 동일한 량의 소련 촉진제를 사용한 경우에는 소련 촉진제를 사용하지 않은 배합물에 비해 소련 촉진제의 종류에 상관없이 압력 손실이 명백히 낮게 나타났으며, 측정된 압력 손실값은  $PCTP \approx ADS > BAPS$ 의 순이었다.

Fig. 6에는 소련 촉진제의 종류에 따른 전단 속도의 함수로서 천연고무 배합물의 전단 점도를 나타내었다. 이들 배합물은 모두 전형적인 shear thin-

ning 거동을 보여 전단 속도가 증가할수록 전단 점도가 감소 하였다. 또한 소련 촉진제의 종류에 상관없이 소련 촉진제의 사용량이 증가할수록 전단 점도 감소율이 크게 나타났는데 이는 앞에서 이야기된 것처럼 소련 촉진제에 의한 분자 사슬절단의 결과 분자량이 감소한 때문으로 보인다[12, 13]. 소련 촉진제의 종류에 따른 전단 점도는 Bagley plot에서의 결과와 동일하게  $PCTP \approx ADS > BAPS$ 의 순으로 나타났는데 이러한 것은 각 소련 촉진제가 primary radical을 형성하는 속도나 배합 후의 배합물 내에 존재하는 자유 라디칼을 제거하는 정도의 차에 의한 것으로 해석된다[15]. 그러나 소련 촉진제들의 소련

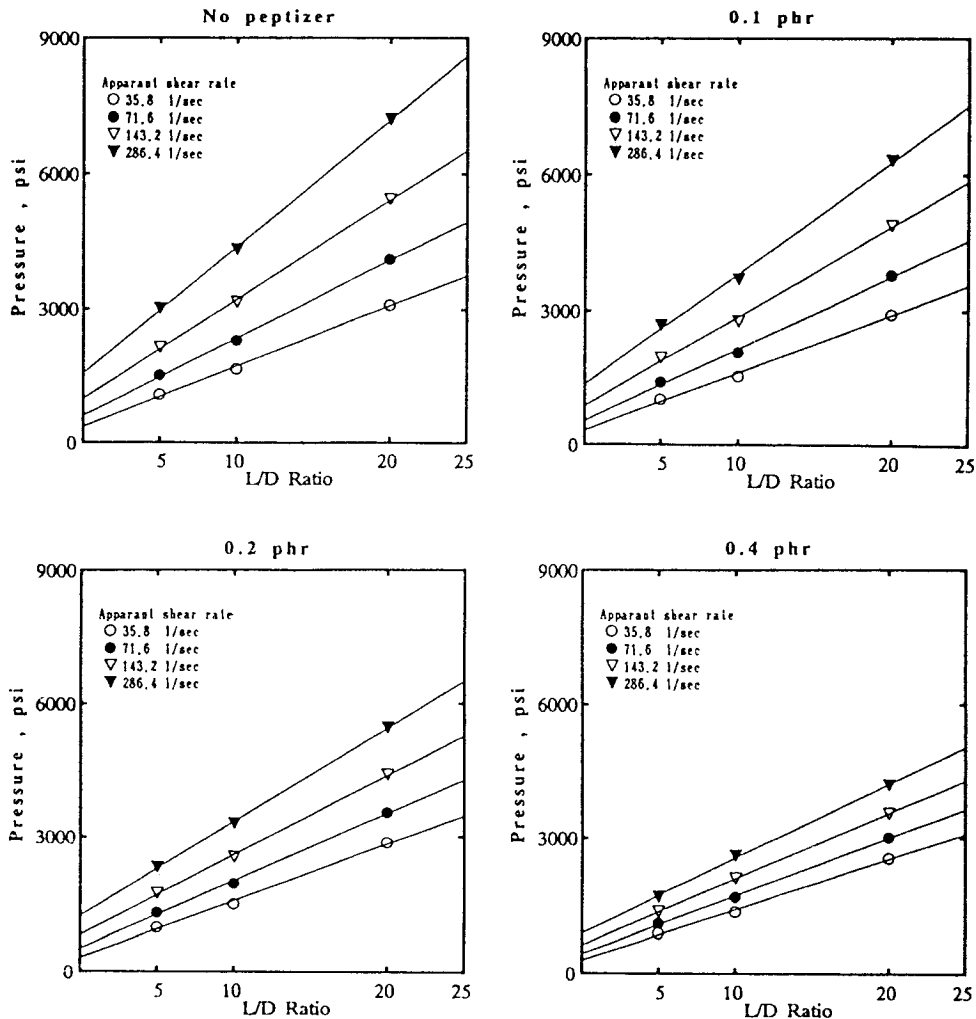


Fig. 4. Bagley plots of black-filled compounds with various loading levels of BAPS at 100°C

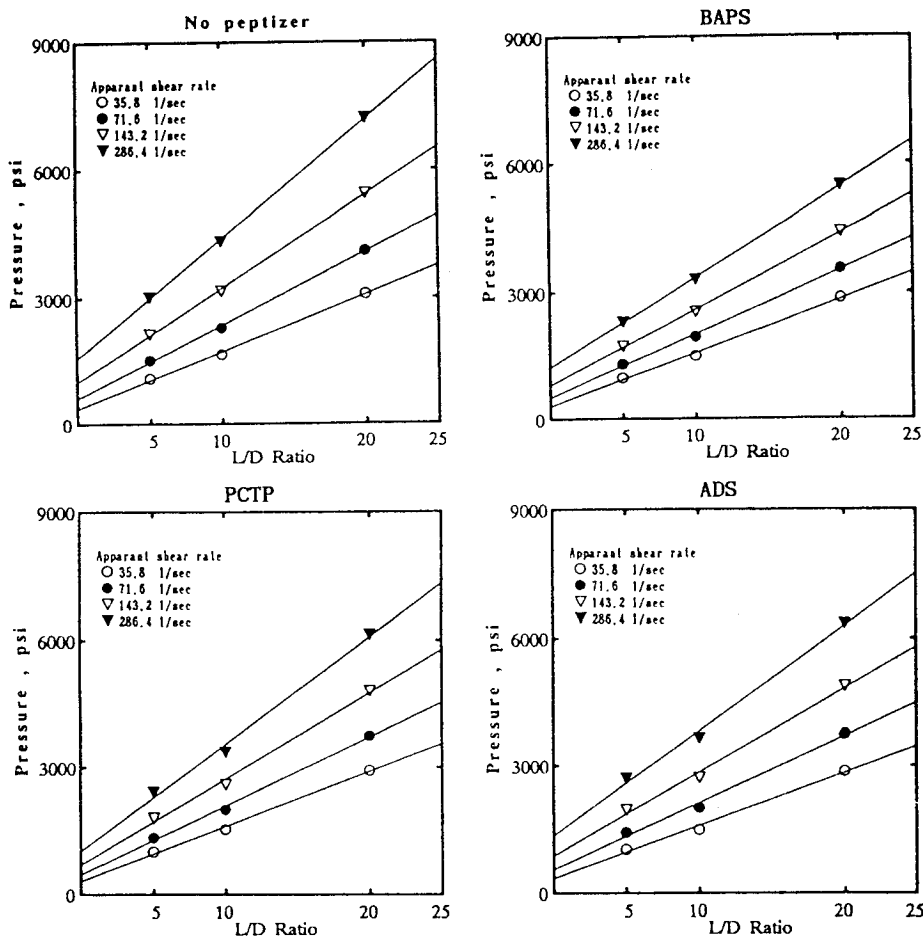


Fig. 5. Bagley plots of black-filled compounds for various types of peptizer with constant loading level of 0.2 PHR at 100°C.

효과는 사용된 고무의 분자구조, 분자 사슬의 절단시 형성된 라디칼 그룹의 산소 친화력, 소련 온도 및 소련시의 전단응력이나 다른 배합 첨가제 등의 영향을 받게 되므로[1, 9, 10, 12, 23], 본 실험 조건과 다른 조건하에서는 상이한 결과가 얻어질 수도 있어 보다 광범위한 연구가 행해져야 할 것으로 생각된다.

한편 capillary다이의 입구 압력 손실은 다이의 전단 응력과 관계가 깊은 것으로 보고되어 다음과 같이 표현되어 지는데[20],

$$m = \frac{\Delta P_{ent}}{\sigma_w} \quad (6)$$

여기에서 m은 Couette 보정치로 정의되며 고분자 물질의 탄성과 직접 관련이 된다. 일반적으로

Couette 보정치가 높으면 탄성이 큰 것으로 알려져 있는데 점탄성체는 뉴우턴 유체보다 높은 보정치 값을 나타낸다[20]. 최근 고무나 플라스틱 배합물의 유변학적 거동을 연구하는데 있어 Couette 보정치의 고찰이 제한적으로나마 행해지고 있는데 본 실험에서도 소련 촉진제의 사용량에 따른 Couette 보정치를 계산한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있는 것처럼 소련 촉진제의 사용량이 증가할수록 Couette 보정치는 낮게 나타나며, BAPS를 사용한 경우가 PCTP보다 보정치가 미세하게 낮은 것으로 측정되었다. 이는 소련 촉진제의 사용, 또는 그 사용량의 증가에 따라 배합물의 탄성은 감소한다는 것을 의미하며, 이러한 결과는 본 연구자들이 별도로 행한 배합물의 반발탄성 시험

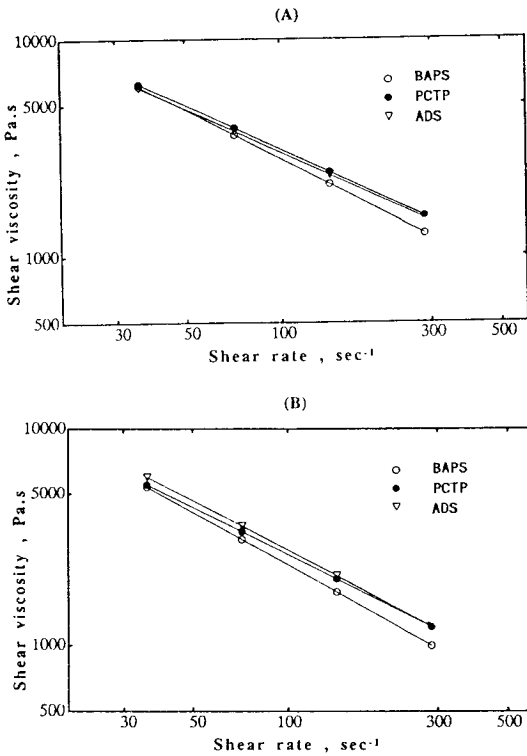


Fig. 6. Shear viscosity vs. shear rate of black-filled compounds for various peptizing agents of A) 0.2 PHR, and B) 0.4 PHR loading.

결과와도 잘 일치하였다.

고무나 플라스틱에서의 압출물 거동은 지금까지 비교적 많은 고찰이 이루어져 왔다. 이들 압출물의 거동은 압출 후 압출물의 팽창(die swell) 및 표면 뒤틀림 상태 등의 관점에서 주로 연구되어져 왔는데 사용된 폴리머의 종류 및 첨가제에 의한 영향이 큰 것으로 보고되어져 있다[24-28]. 본 실험에서도 순고무 소련 배합물에 비하여 카본블랙이 첨가됨에 따라, 그리고 압출 속도가 감소됨에 따라 압출물의 팽창 및 표면 뒤틀림 변형은 적어지는 것으로 나타나기 보고된 여러 연구들에서의 결과와 일치하였다. 한편 소련 촉진제의 사용량이 증가하면 압출물의 팽창은 감소하였는데, 이는 고분자 재료의 탄성 복원이 압출물 팽창의 한가지 원인으로 해석되고 있는 것[29] 앞에서 기 고찰한 것처럼 소련 촉진제를 사용하면 Couette 보정치가 감소한다는 것으로부터 소련 촉진제 사용에 의한 배합물의 탄성 감소 때문이라고 생각된다. 실험된 압출물의 팽창은 Fig. 8에

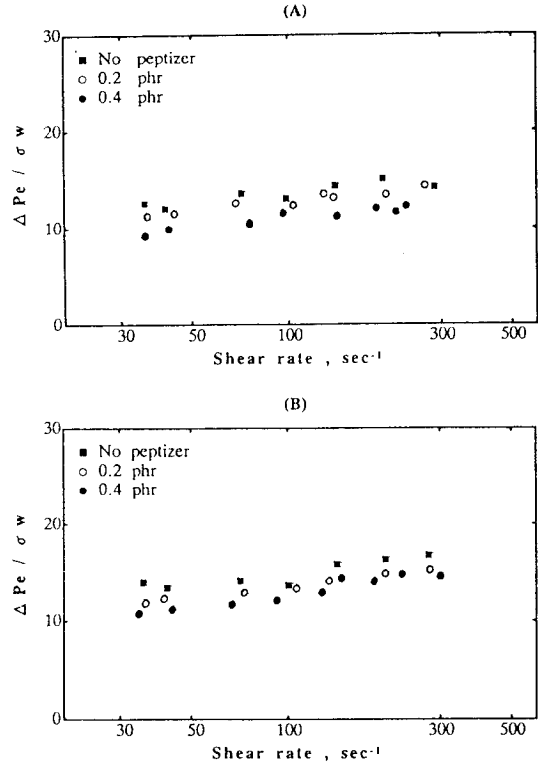


Fig. 7. The effects of loading levels and types of peptizer on Couette correction for black-filled natural rubber compounds; A) BAPS, and B) PCTP.

나타나 있다. 그러나 소련 촉진제의 종류에 따른 영향은 거의 없는 것으로 나타나 압출물의 팽창이나 표면 상태 변화를 정확히 구분 비교할 수 없었다.

## 5. 결 론

천연 고무의 소련 효과를 높이기 위하여 사용되는 소련 촉진제의 종류 및 사용량이 배합물의 Couette 보정치나 점도 변화와 같은 유변학적 거동 및 압출 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

소련 촉진제를 사용하면 고무 분자의 사슬 절단이 가속되어 분자량이 감소하였으며 사용량이 많아 질수록 감소되는 정도가 현저하였다. 이에 따라 전단 점도도 사용량에 의존하여 감소하였다. Couette 보정치는 소련 촉진제의 사용량이 증가할수록 낮게 나타났는데 이는 소련 촉진제 사용에 의한 분자량 감소로 인하여 탄성치가 낮게 되는 것으로 해석된다.

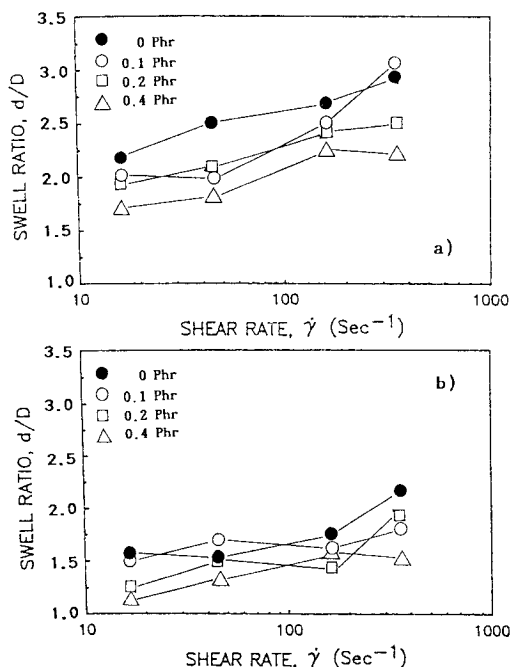


Fig. 8. Extrudate swell of a) masticated NR gum, and b) carbon black reinforced compounds with various levels of BAPS.

동일한 이유에서 소련 촉진제의 사용에 따라 압출물의 팽창도 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 사용된 소련 촉진제들간에는 큰 차이가 없는 것으로 보였다.

기 호

- D : diameter of capillary die
- L : length of capillary die
- m : Couette correction
- Q : volume flow rate
- v : volume
- w : weight
- $\Delta P_{die}$  : die wall pressure drop
- $\Delta P_{ent}$  : die entrance pressure drop
- $\Delta P_{exit}$  : die exit pressure drop
- $\Delta P_t$  : total pressure drop
- $\dot{\gamma}_w$  : wall shear rate
- $\sigma_w$  : wall shear stress

참고문헌

1. H.J. Stern, "Rubber:Natural and Synthetic", Ma-

claren & Sons Ltd., London, 1967, p.2.  
 2. G.M. Bristow and W.F.Watson, "The Chemistry and Physics of rubber-like Substances", Ed., by L.Bateman, Maclaren & Sons Ltd., London, 1963.  
 3. G.F. Bloomfield, "Rubber Technology and Manufacturing", Ed., by C.M. Blow, Newnes-Butterworths, London & Boston, 1971, p.77.  
 4. G.F. Bloomfield, "The Applied Science of Rubber", Ed., by W.J.S Naunton, Edward Arnold Ltd., London, 1961, p.43.  
 5. F.H. Cotton, Trans. Inst. Rubber Ind., **6**, 487 (1931).  
 6. E. Busse, Ind. Eng. Chem. Tech., **24**, 140 (1932).  
 7. C.M. Blow and R.I. Wood, Rubber Chem. Tech., **23**, 537 (1950).  
 8. F.H. Cotton and K.O. Lee, Rubber Chem. Tech., **25**, 287 (1952).  
 9. S.M. Hirsty, Akron Rubber Group, 2 (1967).  
 10. G.H. Foxlay, Rubber Chem. Tech., **34**, 1212 (1961).  
 11. T.C.Q. Noakes and R.R. Pandit, Rubber Chem. Tech., **55**, 309 (1982).  
 12. H.W. Engles and M. Abele, presented at a meeting, ACS, paper no. 22 (1990).  
 13. H.W. Engles and M. Abele, Rubber World, **204**, 14 (1991).  
 14. P.P. Chattaraj, A.K. Chandra and R. Mukhopadyy, Kauts. Gummi. Kunst., **43**, 1071 (1990).  
 15. Technical Information Bulletin, Bayer Ltd., no. 3. 1. 5. (1992).  
 16. C.D. Han, "Rheology in Polymer Processing", Academic Press Inc., London, 1976, p.91.  
 17. J.K. Kim and M.H. Han, The Korean J. Rheol, **4**, 46 (1992).  
 18. E.B. Bagley, J. Appl. Phys., **28**, 624 (1957).  
 19. M.Mooney and S.A. Black, J. Colloid Sci., **1**, 204 (1952).  
 20. J.L. White, "Principles of Polymer Engineering Rheology", John Willey & Sons Inc., Newyork, 1990, p.280.  
 21. R. Eisenschitz, Kolloid J., **64**, 184 (1933).  
 22. J.L. White, "Principles of Polymer Engineering Rheology", John Willey & Sons Inc., Newyork, 1990, p.107.  
 23. H. Fries and R.R. Pandit, Rubber Chem. Tech., **55**, 309 (1982).  
 24. R.S. Spencer and R.E. Dillon, J. Colloid Sci., **3**, 163 (1948).  
 25. J.L. White and J.W. Crowder, J. Appl. Polym. Sci.,



- 18, 1013 (1974).
26. J.P. Tordella, J.Appl. Polym. Sci., 7, 215 (1963).
27. M.H. Han, M.S. Dissertation, University of Akron, 1990.
28. J.K. Kim, M.H. Han, J.H. Go and S.C. Oh, J. Appl. Polym. Sci., 49, 1777 (1993).
29. J.L. White, "Principles of Polymer Engineering Rheology", John Willey & Sons Inc., Newyork, 1990, p.288.