

Chlorosulfonated Polyethylene으로 개질된 Polyvinylchloride의 제조와 물성

안 재 준 · 이 승 태 · 김 병 규 · 신 영 조

부산대학교 고분자공학과
(1993년 8월 16일 접수, 1994년 1월 7일 채택)

A Study on the Preparation and Properties of Chlorosulfonated Polyethylene Modified Polyvinylchloride

Jae-Joon Ahn, Seung-Tae Lee, Byung-Kyu Kim, and Young-Jo Shin

Dept. of Poly. Sci. and Eng., Pusan Nat'l Univ., Pusan 609-735, Korea
(Received August 16, 1993, Accepted January 7, 1994)

요 약 : Chlorosulfonated polyethylene(CSM)은 수지의 toughness modifier로서 사용할 수 있다. CSM은 산소와 오존에 대해서 저항성이 클 뿐 아니라 가교 가능한 기능기인 sulfonyl chloride를 가졌기 때문에 금속 산화물에 의해 가교될 수 있다. Polyvinylchloride(PVC)는 물성이 좋을 뿐 아니라 값이 싼 plastic이기 때문에 널리 사용되는 범용수지이나 저온에서 충격강도가 약하고 빛과 산소 그리고 오존에 의해서 분해되어 물성을 떨어뜨리는 결점이 있다. 이런 결점을 개선하고자 PVC/CSM 블렌드를 연구하였다. CSM함량 10~30%에서 현저한 toughening효과를 나타내었다. CSM을 블렌드함으로써 PVC의 내후성, 내오존성 및 기계적 성질이 개선되었으며 toughening효과를 SEM을 통하여 관찰하고 확인하였다.

Abstract: As a toughness modifier for plastics chlorosulfonated polyethylene(CSM) can be used. CSM has a good resistance to oxygen and ozone. CSM has a crosslinkable functional group(sulfonyl chloride) with sulfur and metal oxide. Polyvinylchloride(PVC) is widely used industrial plastics because of its balanced properties and low cost. But it has some disadvantages such as low impact strength, light, ozone and oxygen degradation. In order to improve these properties of PVC, CSM was blended with PVC. The toughening effect appeared at about 10wt% and there is no additional effect above 30wt% of CSM. The weatherability, ozone resistance and mechanical properties of PVC were improved by blending with CSM. The toughening mechanism is studied by SEM.

1. 서 론

Polyvinylchloride(PVC)는 값이 싼 범용수지로서 전기적 절연성과 상온에서의 기계적 물성이 우수하나, 결점으로서 내한성이 좋지 못하고 산소 혹은 오존 분위기 중에서 광에 의해 해중합하여 물리 화학적 물성이 떨어지는 결점이 있다[1]. 이러한 PVC의

내충격성을 향상시키기 위한 보다 일반적인 방법은 ABS, MBS, PBD, 염소화 polyethylene 및 acryl코무 등 내충격보강제와의 블렌드이다[2, 3]. 小林 등 [4]은 PVC에 미량의 관능기를 도입시켜 가공시에 2가 금속으로 이온가교시켜 내충격성과 내creep성을 향상시켰다. Chlorosulfonated Polyethylene(CSM)은 sulfonyl chloride기가 cross-linking 혹은

curing sites로 작용하기 때문에 수지의 개질제로서 사용될 뿐 아니라 CSM로 개질된 수지를 유황 및 2가 금속 이온을 사용하여 가교시킴으로써 물성의 향상을 기할 수 있다[5, 6]. CSM중의 염소 함량이 많을수록 내유성을 증가시키나 염소 함량이 증가함에 따라 CSM의 glass 전이점이 높아지고 이에 따라 CSM의 저온 특성이 나빠진다[7]. Chen 등[8]은 CSM의 물리적 특성과 CSM/PVC 블렌드에 관해 연구하였다. 이들의 연구는 CSM/PVC의 비가 1/1-3/1로서 PVC에 의한 CSM의 개질에 관한 것이었다. Houston 등[9]은 CSM/PVC의 binary blend 및 CSM/PVC/Poly(etherester)의 ternary blend에 대해 dynamic mechanical spectroscopy를 써서 물리적인 특성을 연구하였다. CSM/PVC 블렌드의 물성에 관한 연구는 많은 연구자들에 의해 수행되었으나 그 대부분은 PVC에 의한 CSM의 개질과 물성에 관한 것이었다[6, 7]. PVC의 내후성 및 내오존성을 개량하기 위한 CSM에 의한 PVC의 개질에 관한 연구는 드물다. 본 연구는 PVC의 내충격성, 특히 저온 충격성, 내후성 및 내오존성을 향상시키기 위하여 CSM을 PVC에 대하여 1/20~3/10의 범위를 첨가하여 PVC를 개질하였다. CSM/PVC 블렌드중의 CSM의 가교는 유황과 2가 금속에 의한 가교를 응용함으로써 물성의 향상을 시도했을 뿐 아니라 CaCO_3 에 의한 PVC의 보강[10]과 유사한 개념으로 CaSO_4 및 BaSO_4 의 첨가에 의한 보강 효과도 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

본 연구에서 사용한 Polyvinyl chloride(PVC)는 중합도가 700이며, 현탁중합에 의하여 합성된 Lucy(주)의 LS-070 grade를 사용하였다. 일반적으로 PVC는 가공시 열안정성과 가공성이 떨어지므로 열안정제로 tin mercaptide를 2.25part, 가공 조제로 zinc stearate를 1.5 part, 그리고 acrylic process oil을 0.5 part 첨가하여 사용하였다. PVC의 개질을 위해 사용된 chlorosulfonated polyethylene(CSM)은 Du Pont사의 Hypalon 40을 사용했으며, 이 Hypalon 40은 35%의 Cl과 1%의 S를 함유하고 있다. 가교 촉진제 Dipentamethylene thiuramtetra-sulfide(DPTTS) 및 Dibenzothiazal disulfide(DM)는 Kawaguchi chemicals Co.의 공업용을 정제하지 않고

그대로 사용하고 MgO , PbO , BaSO_4 , CaSO_4 는 Junsei Chemical Co.의 시약 1급을 정제하지 않고 사용했다.

2.2. 시험기기와 시험조건

PVC와 가교제가 배합된 CSM 블렌드의 인장강도와 파단신율의 측정은 ASTM D638-84에 의해 시편을 만들고 Instron사의 tensile tester Model 4204를 사용하여 측정하였다. Load cell은 500Kg을 사용하고 crosshead speed는 50mm/min으로 하였다. 충격강도는 Amityville L. I.사의 Izod impact tester를 사용하여 시편 온도를 각각 25°C 및 -40°C로 1시간 동안 유지시킨 뒤 지체없이 ASTM D256-84에 의해 측정하였다. 내후성 시험은 Atlas electric device사의 Model 25-18-WR Weathermeter를 사용하여 ASTM D573-81에 의해 120°C에서 72시간 처리한 시편의 인장강도, 파단신율 및 충격 강도를 측정하여 내후성 시험을 하지 않은 시료의 물성과 비교 평가하였다. 내오존성 시험은 Suga Test Instrument사의 Model 5MS-1 Ozone tester를 사용하여 ASTM D518-80에 의해 40°C에서 ozone 농도 50ppm 분위기에서 72시간 처리한 시편의 인장강도, 파단신율 및 충격강도를 측정하여 내오존성 시험을 하지 않은 시료의 물성과 비교 평가하였다.

파단면의 morphology의 관찰은 액체 질소로 냉각한 시료를 파단하여 그 파단면을 Jeol사의 JSM-840A, Scanning electron microscope(SEM)사진을 촬영하여 관찰하였다.

2.3. CSM와 가교제 배합

Hypalon 40을 open 2-roll-mill를 이용하여 50°C에서 5분 동안 혼련시킨 뒤 공가교 촉진제인 DM과 DPTTS를 첨가하여 혼련시키고, MgO , S의 순서를 첨가하여 완전히 혼합, 혼련시켰다. CSM에 가교제 및 가교 촉진제를 배합할 때의 배합 조성과 roll-mill 작업의 조건은 Table 1 및 Table 2와 같다. 가교제가 배합된 CSM을 4시간 동안 상온에 방치하여 숙성시킨 뒤 PVC와의 블렌드에 사용하였다.

2.4. 가교제 배합 CSM/PVC 블렌드

Roll의 온도가 170°C로 유지된 2 roll-mill에 PVC를 용융, 혼련시킨 후 가교제가 배합된 CSM의 소정량을 첨가하여 5분간에 걸쳐 완전히 분산 혼련시켜

Table 1. The Compounding Recipe of CSM

Ingradients	Part
CSM	100
MgO	20
DPTTS	2
D M	2
S	1

Table 2. The Condition of the Roll-mill

	Front roll	Rear roll
Mill temperature(°C)	50	50
Rotation ratio (RPM)	1.00(14)	1.5 (21)

Table 3. The Recipe of PVC/CSM Blends

	C 5	C 10	C 20	C 30
PVC(Part)	95	90	80	70
Compounded CSM(Part)	5	10	20	30

블렌드했으며 블렌드의 조성은 Table 3과 같았다. 기계적 물성 측정을 위한 블렌드 시료들은 170°C로 예열된 hot press에서 500Kg/cm²의 압력하에서 15분에 걸쳐 일정 두께의 시료로 만들고, 150°C에서 1시간 후 경화시킨 후 상온까지 방치시켰다.

2. 5. 금속산화물(MgO 혹은 PbO)의 변화에 따른 블렌드물의 제조

CSM/PVC 블렌드중의 CSM의 충분한 가황을 위해서는 유황과 2가 금속산화물이 병용된다[3, 4]. 가황에 미치는 금속산화물의 영향을 고찰하기 위하여 CSM 20/PVC 80의 블렌드를 기준으로 하여 유황의 양을 고정시키고 2가 금속인 MgO 혹은 PbO의 양을 CSM 100 part에 대하여 10 part에서 40 part까지 변화시켜 CSM의 compound를 만들고 이것과 PVC를 블렌드하였으며 그 조성은 Table 4와 같다.

2. 6. PVC의 보강제에 의한 Blend의 제조

PVC의 보강 첨가제로서 CaCO₃, CaSO₄, Kaoline [6] 등이 알려져 있으며 본 연구에서는 보강제로서 CaSO₄와 BaSO₄를 선택하였다.

Table 4의 No. 3 블렌드 조성에 CaSO₄ 및 BaSO₄를 각각 5, 10, 15 및 20 part를 첨가하여 170°C로 유지된 roll-mill에서 혼련한 뒤 hot press에서 성형,

Table 4. The Composition of PVC/CSM/MgO or PbO System

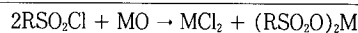
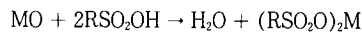
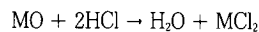
No.	PVC (wt%)	Compounded CSM(wt%)	CSM compound(Part)				
			CSM	TRA	DM	S	MgO or PbO
1	80	20	100	2	2	1	10
2	80	20	100	2	2	1	20
3	80	20	100	2	2	1	30
4	80	20	100	2	2	1	40

가교시켜 보강제가 함유된 블렌드를 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. CSM에 의한 PVC의 개질

PVC의 내충격성 특히 저온에서의 내충격성을 향상하기 위한 일반적인 방법은 ABS, MBS, 염소화 polyethylene, acry고무 등 내충격 보강제와의 블렌드이다. CSM은 PVC와 상용성이 좋지 않으나 물리적인 방법으로 CSM을 PVC에 분산시켜 블렌드시킬 수 있다. 이 CSM/PVC 블렌드중의 CSM은 유황 혹은 2가 금속에 의해 가황시킴으로써 블렌드의 물성을 개량시킬 수 있다. CSM은 RSO₂Cl의 구조를 가지고 있으며 2가 금속(M)에 의한 가교는 sulfone화 가교[11]로서 다음과 같이 알려져 있다[13].



이 때 이온 가교제로서 PbO 및 MgO 등 2가 금속산화물이 유황과 함께 사용되고 촉진제로서 thiazol, guanidine계의 M(2-meraptobenzothiazol), MD(dibenzothiazyl disulfide), D(diphenylguanidine), rosin, stearic acid 등이 사용된다[12]. 반응에는 물이 촉매적으로 관여하게 되나 공기중의 수분과 배합제 중에 포함되어 있는 수분으로 충분하기 때문에 수분을 별도로 첨가하지는 않고 수분이 많을 때는 scorching를 일으키기 쉬운 것으로 알려져 있다[5, 6, 13]. 합성고무의 일종인 CSM에 의한 PVC의 개질은 PVC의 내충격성 특히 저온 내충격성을 개선할 뿐 아니라 내오존성 및 내후성의 개선도 기대된다.

금속산화물 가황에 있어서는 PbO 혹은 MgO가 단독 혹은 유황과 병용으로 hypalon 100에 대해 10-

40 part의 과잉량이 사용된다[13]. 본 연구에서는 블렌드 물 중의 CSM을 충분히 가황시키기 위해 가황제로서 유황과 PbO 혹은 MgO를 병용하여 충분한 가황를 시도하였다.

3. 2. CSM으로 개질된 PVC의 물성

가교제가 조합된 CSM/PVC 블렌드에서 CSM의 함량에 따른 충격강도와(25°C 및 -40°C) 인장강도를 측정된 결과는 Fig. 1과 같다. 각각의 온도에 있어서나 CSM의 함량이 10wt%에서 충격강도는 급격히 상승하여 30wt%에 이르기까지 급격히 증가하는 결과를 나타내었다. 이러한 거동은 SAN이나 PMMA와 같은 강직한 plastic을 고무로 강인화시키는 경우 brittle-ductile 전이가 고무함량 20% 전후에서 나타나는 것과 유사하다. CSM 함량이 30wt% 이상에서는 시료가 심한 점탄성의 고무 성질을 나타내어 충격강도의 측정이 불가능하였다(25°C의 경우). CSM 함량에 따른 내충격성의 개선은 25°C에서보다 -40°C에서 더 현저한 개선을 나타내었다. 이는 PVC는 내한 충격성이 약하나 CSM은 내한성이 좋은 합성고무이기 때문에 CSM 함량이 증가함에 따라 저온에서 보다 좋은 저온 충격성을 나타낸다. CSM 함량에 따른 인장강도의 저하는 CSM 함량 10wt%에 이르기까지는 급격한 감소를 보였으나 20wt% 이상에서는 완만한 감소를 보였다. CSM 함량에 따른 파단신율은 Fig. 2와 같이 CSM의 함량 증가에 따라 급격하

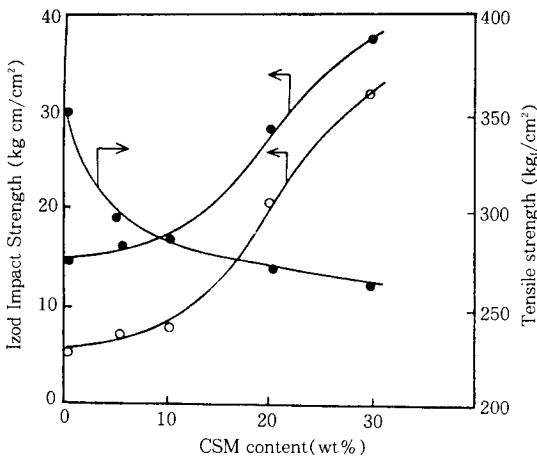


Fig. 1. The effect of CSM content on impact strength and tensile strength of the CSM/PVC blend (● ; at 25°C, ○ ; at -40°C).

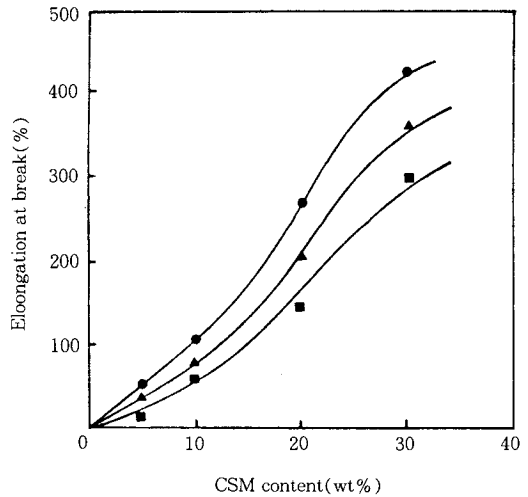


Fig. 2. The effect of CSM content on elongation at break (● ; untreated, ▲ ; weatherability tested, ■ ; ozone-resistance tested sample).

게 증가하고 CSM 함량이 40wt% 이상에서는 고무에 가까운 성질을 나타내었다.

3. 3. CSM으로 개질된 PVC의 내후성 및 내오존성

CSM/PVC 블렌드의 내후성 시험과 내오존성 시험을 마친 시료의 내충격성의 변화를 Fig. 3에 그리고 인장강도의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 내후성 시험과 내오존성 시험을 거친 시료들은 모두 내후성 시험을 거치지 않은 시료에 비하여 다소 물성의 저하를 나타내나 CSM의 함량이 증가함에 따라 충격강도 및 인장강도의 저하율이 낮아짐을 나타낸다. 내후성 시험 및 내오존성 시험을 거친 시료의 충격강도 및 인장강도의 보존율을 각각 Fig. 5 및 Fig. 6에 나타내었다. 내후성 및 내오존성 시험을 거치지 않은 블렌드의 물성을 100으로 기준하고 내후성 및 내오존성 시험을 거친 블렌드의 충격강도 및 인장강도에 대한 비율을 퍼센트로 계산한 보존율은 CSM의 함량이 크짐에 따라 증가하므로 내후성 및 내오존성이 향상됨을 나타낸다. 내후성 시험을 거친 시료의 CSM 함량에 따른 충격강도의 보존율은 50~60%에서 85~95%로 각각 상승하고 CSM 함량 증가에 따른 인장강도 보존율은 75~80%에서 95%로 증가하였다. Fig. 2에 내후성 시험과 내오존성 시험을 거친 시료와 거치지 않은 시료의 CSM함량에 따른 파단신율을 나타내었다. CSM함량의 증가에 따라 파단신율

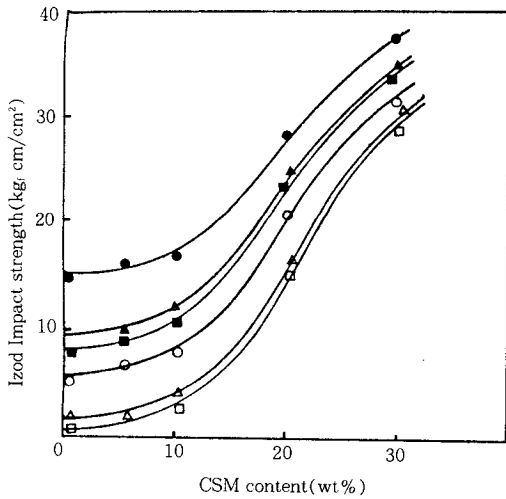


Fig. 3. The effect of CSM content on Izod impact strength of the CSM/PVC blends (●; untreated, ▲; weatherability tested, ■; ozone-resistance tested sample at 25°C, ○; untreated, △; weatherability tested, □; ozone-resistance tested sample at -40°C).

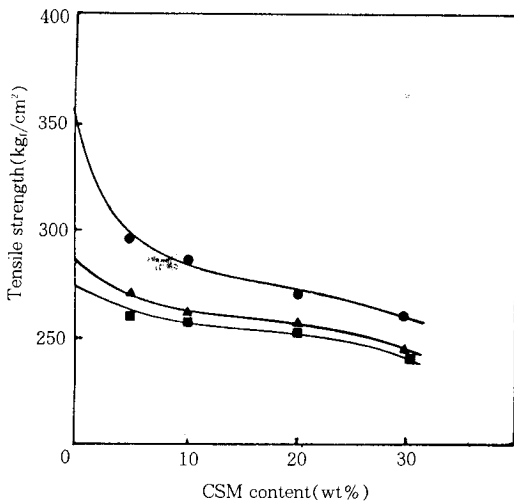


Fig. 4. The effect of CSM content on tensile strength of the CSM/PVC blends at 25°C (●; untreated, ▲; weatherability tested, ■; ozone-resistance tested sample).

이 증가하나 내후성 및 내오존성 시험을 거친 시료의 파단신율은 감소하는 경향을 나타내었다.

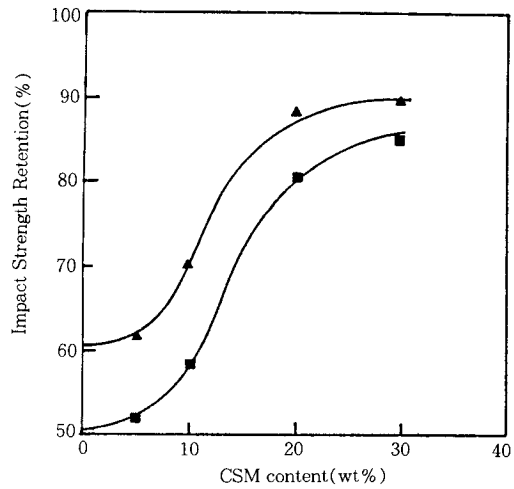


Fig. 5. The effect of CSM content on Izod impact strength retention of the CSM/PVC blends at 25°C (▲; weatherability tested, ■; ozone-resistance tested sample).

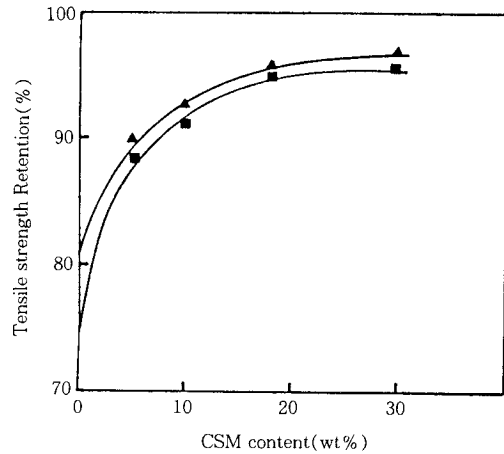


Fig. 6. The effect of CSM content on retention of tensile strength of the CSM/PVC blends (▲; weatherability tested, ■; ozone-resistance tested sample).

3. 4. CSM의 가황제로서의 금속산화물

CSM/PVC 블렌드에서 CSM의 가교제로서 유탕과 금속산화물을 병용할 때 가교에 미치는 금속산화물의 영향을 고찰하기 위하여 금속산화물로서 MgO와 PbO를 택하고 Table 4의 배합으로 시료를 만들어 충격강도, 인장강도를 측정된 결과는 Fig. 7과 같았

다. 금속산화물의 함량에 따른 충격강도의 변화는 현저한 증가를 나타내고 PbO보다는 MgO를 사용했을 때, 그 증가폭이 크다. 금속산화물의 함량에 따른 인장강도의 변화도 증가하고 있으며, 이 경우도 PbO보다는 MgO를 사용했을 때 그 증가폭이 크다. 따라서 CSM/PVC 블렌드 중의 CSM의 가교제로서 금속산화물이 유효하고 PbO보다는 MgO를 사용하는 것이 좋다고 판단된다. 이것은 금속산화물의 화학적 구조나 이온화 경향, 물리적 특성에 기인하겠으나, 일차적으로 블렌드 내에서 금속산화물의 상간분산에 좌우될 것으로 보인다. 즉 MgO는 PbO보다 CSM과 친화력이 우수하여 주로 고무상에 머물면서 가황반응에 참여하는 것으로 생각된다. 금속산화물의 함량에 따른 파단신율을 측정된 결과 MgO의 경우 파단신율의 변화가 거의 일정하였으나 PbO의 경우는 약간의 감소를 나타내었다.

3.5. PVC의 보강제로서의 CaSO_4 와 BaSO_4

PVC가공에 있어서 보강제로서 CaCO_3 , CaSO_4 및 BaSO_4 등이 사용되고 있다[15, 16]. CSM/PVC의 블렌드 중의 PVC에 보강효과를 부여하기 위하여 보강제로서 CaSO_4 및 BaSO_4 를 사용하여 보강제 함량에 따른 보강효과를 고찰하였다. 블렌드의 조성을 Table 4의 No. 3로 하고 여기에 보강제로서 CaSO_4 및 BaSO_4 를 각각 10, 20, 30, 40parts를 배합한 시료의 충격강도 및 인장강도를 측정된 결과는 Fig. 8

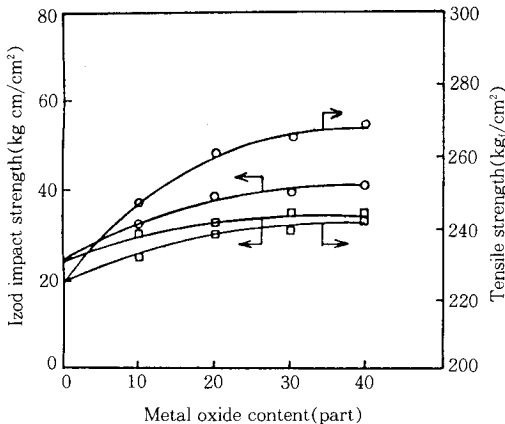


Fig. 7. The effect of metal oxide content on Izod impact strength and tensile strength of the CSM/PVC(20:80) blends(○; MgO, □; PbO).

과 같다. 보강제의 함량에 따른 충격강도 및 인장강도의 증가는 BaSO_4 의 경우 보강제 함량이 적은 범위에서는 완만한 증가를 나타내었으나 20part 이상에서는 급격한 감소를 나타내었다. CaSO_4 의 경우는 물성의 증가를 볼 수 없고 30 parts 이상의 함량에서 물성의 저하를 나타내었다. 이는 CaSO_4 는 BaSO_4 에 비하여 분산이 좋지 못함을 의미하며, 보강제 함량이 증가함에 따라 보강제간의 응집이 일어나 물성의 저하를 수반하는데 기인한 것으로 생각된다. 따라서 CSM/PVC 블렌드의 보강제로서 BaSO_4 는 20parts 이하의 함량에서는 보강효과를 나타내나 CaSO_4 의 경우는 보강효과가 없는 것으로 판단된다. 보강제로서 CaSO_4 및 BaSO_4 를 함유한 블렌드의 파단신율은 약간 감소하는 경향이었고 CaSO_4 의 경우는 현저한 감소를 나타내었다.

3.6. CSM/PVC 블렌드의 Morphology

CSM과 PVC 블렌드의 toughening효과를 형태학적인 측면에서 고찰하기 위하여 CSM함량이 5, 10, 20, 30wt%인 시료를 액체질소 중에 1시간 동안 넣어 두었다가 파단시킨 파단면을 SEM으로 고찰하였다. virgin PVC는 일정한 방향으로 fracture되는 전형적인 수지의 파단면을 나타낸다. CSM/PVC=5/95의 SEM사진에서는 CSM의 domain이 보이지 시작하고 CSM함량이 10%의 SEM사진에서는 더욱 복잡하게 확산되어 있고 내충격성이 급상승하는 중간 지점인 CSM 20%의 경우는 CSM의 확산이 더욱 현저

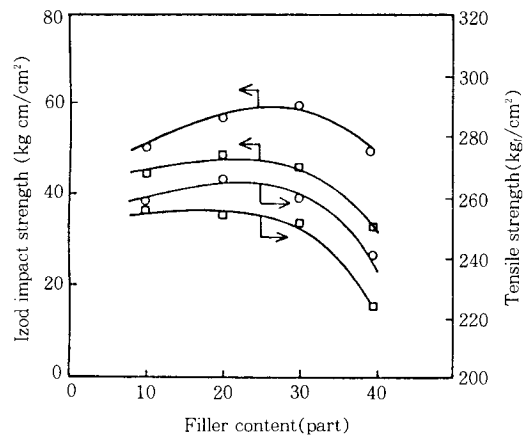
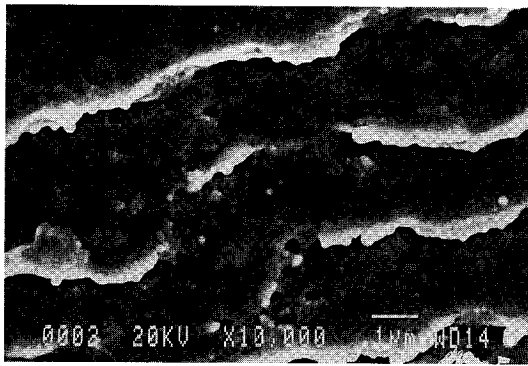
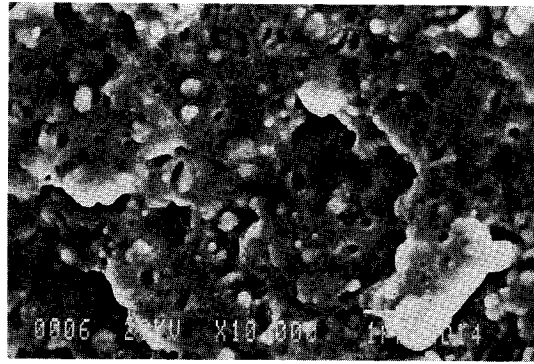


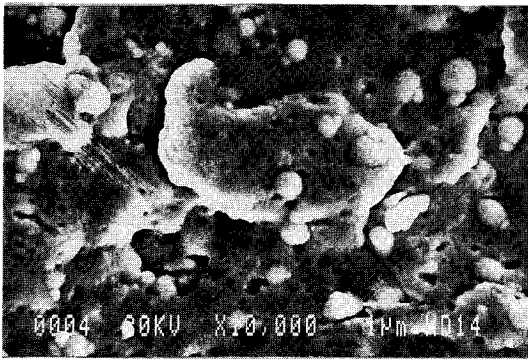
Fig. 8. The effect of filler content on Izod impact strength and tensile strength of the CSM/PVC(20:80) blends(○; BaSO_4 , □; CaSO_4).



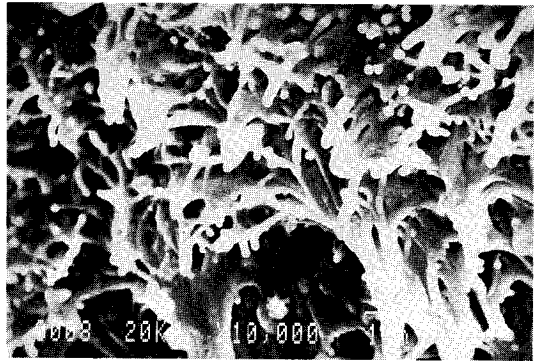
PVC



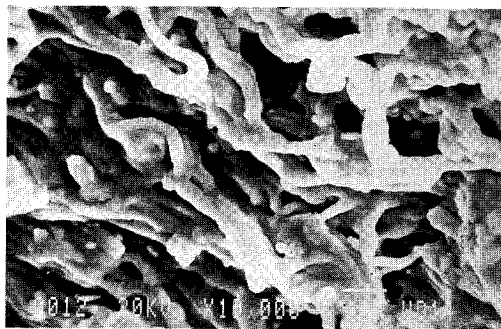
CSM 10/PVC 90



CSM 5/PVC 95



CSM 20/PVC 80



CSM 30/PVC 70

Fig. 9. Scanning electron microscopy of fracture surfaces for the CSM/PVC blends.

하다. CSM 30%에서는 고무상이 엉키고 계면접착력이 증가되며[16] cocontinuous한 morphology를 나타낸다. CSM과 PVC계의 블렌드는 비상용계이므로 CSM의 함량이 낮은 경우에는 뚜렷한 입자로 상분리 (particle in matrix morphology)를 나타내고 CSM

의 함량이 증가함에 따라 고무의 연결상(CSM의 점도 < PVC의 점도로 예측)을 형성하거나 고무상이 엉키고 계면접착력이 증가되며[17] cocontinuous한 morphology가 되어 toughening효과[18]를 나타내는 것으로 생각된다.

4. 결 론

Polyvinyl chloride의 결점의 하나인 내충격성 특히 저온에서의 내충격성을 향상시키고 내후성과 내오존성을 향상시키기 위하여 Chlorosulfonated polyethylene을 블렌드하여 충격강도, 파단강도, 내후성, 내오존성의 개선을 시도하였다. CSM의 가황제로서 유허과 2가 금속산화물을 병용함으로써 충분한 가황을 시도하고 PVC의 보강충진제로서 CaSO₄와 BaSO₄를 사용하였으며 연구의 결과는 다음과 같다.

1. CSM/PVC 블렌드에서 충격강도는 CSM 함량 10wt%에서 급격히 상승하여 toughening 효과를 나

타내고 30wt% 이상에서는 거의 일정한 값을 나타내었다.

2. 파단신장율은 CSM 함량이 증가함에 따라 증가하였으며 파단강도는 CSM 함량의 증가에 따라 감소하였다.

3. CSM/PVC 블렌드의 내후성과 내오존성은 CSM의 증가에 따라 증가하여 내후성시험 후의 충격강도의 보존율은 CSM 함량 0%에서 50~60%이고 CSM 함량 30%에서 85~90%였으며 내오존성 시험 후의 인장강도의 보존율은 CSM 함량 0%에서 75~80%이고 CSM 함량 30%에서 94~96%였다.

4. CSM/PVC 블렌드에서 금속산화물에 의한 CSM의 가황은 MgO가 PbO보다 좋은 효과를 나타내었다.

5. CSM/PVC 블렌드중의 PVC의 보강제로서는 BaSO₄가 CaSO₄보다 우수하였다.

6. CSM/PVC계는 상용성이 좋은 계가 아니나 CSM함량의 증가에 따라 고무의 연결상 혹은 고무상이 엉켜서 cocontinuous한 morphology가 되어 toughening효과를 나타내는 것으로 생각된다.

감 사

본 연구는 1991년 교육부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의해 연구되었으므로 이에 감사한다.

참 고 문 헌

1. 高原 寛 “高分子 劣化-崩壞の トラブル 對策”, 終營 開發 センター 出版部, p. 88(1983).
2. Leonard I. Nasset “Encyclopedia of PVC Vol. II”, Marcel Dekker In., p. 409(1986).
3. A. Siegmann and A. Miltner, *Poly. Eng. & Sci.*, **24**, No. 11, 869(1984).
4. 小林俊昭; 化學と工業, **39**, 527(1986).
5. 日本 ゴム協會 “ゴム工業便覽”, 日本 ゴム協會, p. 140(1980).
6. 神原 周 等 “合成ゴム 핸드ブック”, 朝倉書林, p. 417(1983).
7. John C. Chen, *USP* **4**, **727**, 114(1988).
8. CA 68 ; 40753h
9. D. J. Hourston and I. D. Hughes, *Polymer.*, Vol. 21 p. 469 (1980).
10. 近畿 化學 協會 ビニル 部會 “ポリ鹽化ビニル” 日刊工業新聞社 p. 367(1984).
11. J. A. Brydson, *Rubber Materials, and Their Compounds*, Elsevier, London, p. 289(1988).
12. F. Asinger et al., *J. Poly. Sci.*, **14**, 287(1954).
13. 建林 賢司 “合成 ゴム”, 日刊工業新聞社, p. 134 (1970).
14. 金駿洙, 고무 工業會誌 **10**, 2, p. 157(1975).
15. Leonard I. Nasset “Encyclopedia of PVC Vol. II” p. 505, Marcel Dekker In.,(1986).
16. *ibid.*, p. 410(1986).
17. C. E. Locker and D. R. Paul, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 306(1973).
18. C. B. Bucknall, *Toughend Plastics*, Applied Science, London, p. 116(1977).
1. 高原 寛 “高分子 劣化-崩壞の トラブル 對策”,