

## 보강성충전제의 가황조건 의존성에 관한 연구

이 석  
(주)금호타이어 연구소  
(1998년 1월 8일 접수)

### The Study on the Dependence of Cure Condition for Reinforcing Filler

Seag Lee

Kumho Research and Development Center, Kwangju, P.O. Box 180, 506-040, Korea

(Received January 8, 1998)

#### ABSTRACT

The purpose of this experimental study was to investigate the effects of vulcanization condition on the properties of reinforced rubbers. Rubber reinforcing ability of carbon black was more efficient than other fillers, but tensile properties were not affected by vulcanization condition while vulcanization condition affected the physical properties of rubber compounds with silica and silane treated silica. It was found that silica and silane treated silica filled rubber compounds showed good dynamic properties, rebound, heat build-up, 0 and 60°C  $\tan\delta$  compared with carbon black filled rubber compounds. Carbon black filled rubber compounds were higher than silica and silane treated silica filled rubber compounds in total crosslinking density by vulcanization condition. By analysis of crosslinking type, polysulfide crosslinking was the highest in the carbon black filled rubber compounds with decreasing the ratio of sulfur to accelerator, monosulfide crosslinking was the highest in the silane treated silica filled compounds with increasing the ratio of sulfur to accelerator.

#### I. 서 론

고무는 탄성이 높고 표면과의 마찰력이 우수하여 타이어 제조에 널리 이용되는 등 인류에게 가장 오래되고 널리 이용되는 고분자재료중의 하나로 여러분야에 응용되고 있으며, 주로 이용되는 고무는 natural rubber(NR), styrene butadiene rubber(SBR), butadiene rubber(BR), butyl rubber 등이며 이들의 물리적특성은 분자구조, 분자량 및 배열형태에 따라 변화된다.<sup>1~2</sup> 초기에 고무는 대부분 미가황 상태로 사용되

었으나 온도에 따른 물성변화가 커서 이를 극복하기 위해 고무에 황을 첨가한 후 많은 문제점을 해소할 수 있었지만 최적물성을 얻기 위해서는 아직도 많은 연구가 필요하다. 고무를 단독으로 사용할 경우 강도가 낮기 때문에 보강성충전제를 혼합하여 물리-화학적결합을 형성시키고 고무분자간에 망상형태의 황결합을 형성하여 물성을 강화시킨다.<sup>3</sup> 고무의 물리적 성질과 안정성을 결정하는 주요인자는 고무의 가황반응 속도 및 가교밀도이며 이중 가교밀도가 증가하면 인장 강도나 모듈러스와 같은 물성이 증가된다. 가황고무의

물리적특성은 황에 의해 형성되는 가교결합에 의해 주로 이루어지며, 가황반응은 가교형태 및 가교밀도를 크게 변화시키는 황과 촉진제의 비율에 따라 속도 및 반응량이 결정된다.<sup>4-7</sup> 불포 화구조로 구성된 고무와 황사이에는 보통 라디칼 치환반응으로 진행하고 황은 고무분자간에 mono-와 di-그리고 polysulfide결합을 형성하는데 이러한 가교형태 및 가교밀도는 가황조건에 따라 물성이 크게 변한다고 보고되어 있다. 즉 가교형태중에서는 polysulfide 결합이 증가할 경우 피로저항성이나 동적성능이 향상되며, mono나 disulfide 결합은 polysulfide 결합에 비해 열 및 약품에 대한 안정성이 우수하여 제품의 수명을 길게 한다. 일반적으로 가황고무의 가교밀도가 높을수록 인장강도나 모듈러스 같은 물리적특성이 증가되는데 동일한 가교밀도에서 황의 결합길이가 긴 polysulfide 결합이 mono나 disulfide 결합 보다 유동성이 높아 동적상태에서 물성이 우수하다. 그러나 가교결합이 길수록 분자간 결합력이 낮아 열이나 약품에 대한 저항성은 낮아진다. Bladwin 등은 polysulfide 비가 높아지면 탄소와 탄소간의 결합이나 monosulfide결합으로 이루어진 고무보다 인장강도와 인열강도가 높고 탄성력과 피로저항성이 높다고 하였으며,<sup>8-10</sup> Smith는 BR이나 SBR과 같은 합성고무는 천연고무에 비해 고온에서 안정성이 크다고 하였다.<sup>11</sup> 가류조건은 황/촉진제의 비율에 따라 구분하는데 황/촉진제 비율이 낮은 조건, 즉 촉진제 함량이 높은 조건을 efficient cure(EC), 황/촉진제 비율이 높은 조건, 황함량이 높은 조건을 conventional cure(CC)로 구분하며, 중간조건을 semi-efficient cure(SEC)라 한다. 각 가황조건에 따른 가교형태를 살펴보면 EC조건은 가교형태중 monosulfide결합이 증가하여 열이나 약품에 대한 안정성이 우수하여 제품의 수명이 길게 되는 반면 CC조건은 polysulfide결합이 증가하여 피로저항성이나 동적상태에서의 성능이 향상된다.

본 연구에서는 보강성충전제의 가황조건에 따른 물

성영향을 조사하기 위해 카본블랙 (N220), 실리카 (Zeosil-175) 및 실란처리 실리카(Coupsil 8108)에 대하여 가황조건별로 보강성충전제의 결합고무량, 기계적물성, 가교밀도 및 가교형태를 분석하여 보강성충전제별 최적 가황조건을 연구하였다.

## II. 실험

### 1. 실험재료

본 실험에 사용된 합성고무는 스티렌-부타디엔 공중합체로서 방향족 오일이 37.5% 함유된 금호석유화학 SBR-1712를 재처리 하지 않고 그대로 사용하였으며, 보강성충전제 중 카본블랙은 LG 화학의 N220 (Intermediate super abrasion furnace black)을, 실리카는 (주)한불화학에서 생산중인 Zeosil-175를, sulfide silane coupled silica는 Degussa(Germany)에서 생산중인 Coupsil8108(8% Si-69함유)을 재처리 하지 않고 사용하였으며, 활성제는 한일아연화제 특급 산화아연(special ZnO)과 천광유지제 스테아린산(stearic acid)를 사용하였고, 가황제는 미원상사의 sulfur를, 가황촉진제는 동양화학의 cure-NS를 사용하였다. 본 연구에 사용된 주요재료를 아래 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Description of materials

| Ingredient   | Description                             | Source            |
|--------------|---|-------------------|
| SBR-1712     | Styrene-butadiene-rubber                | 금호석유화학 (KKPC)     |
| Zinc oxide   | Special grade(99)                       | 한일아연화             |
| Stearic acid | Acid No. 200                            | 천광유지              |
| N220         | Carbon black                            | LG CHEM.          |
| Zeosil-175   | Silica                                  | KOFRAN            |
| Coupsil 8108 | Sulfide silane coupled silica           | Degussa (Germany) |
| Sulfur       | -                                       | 미원상사              |
| Cure-NS      | N-tert-butyl-2-benzothiazol sulfenamide | 동양화학              |

### 2. 배합방법

본 연구에 이용된 모든 시편은 ASTM D3182에 의해 1차혼련으로 배합하였다. 1차혼련에서는 용량 1.6L 밀폐식혼합기(BR Lab.banbury mixer, Farrel Co.)을 이용하여 40rpm 속도로 초기온도 40℃, 최종 온도 100~110℃를 유지하였으며 투입순서는 고무, 카본블랙 그리고 약품순으로 투입하여 4분 30초 동안 배합하였다. 1차 배합물은 혼련 후 고무의 탄성구조적인 열적안정성을 고려하여 상온에서 24시간 이상 충분히 방치하였다. 여러가지 물성을 측정하기 위한 각 시편들은 160℃에서 최종가교점을 기준으로 적정 가교 시간을 선정 하였고, 압력평판식 전열기를 사용하여 제조하였다. 이때 압력은 단위면적 당 500psi이었다. 본 연구의 실험에 사용한 각 고무배합물의 배합 구성은 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Recipe of the rubber compounds with various reinforcing filler

| ITEM         | T-1  | T-2  | T-3 | T-4  | T-5  | T-6 | T-7  | T-8  | T-9 |
|--------------|------|------|-----|------|------|-----|------|------|-----|
| SBR 1712     | 100  | →    | →   | →    | →    | →   | →    | →    | →   |
| ZnO          | 3.0  | →    | →   | →    | →    | →   | →    | →    | →   |
| S/A          | 1.0  | →    | →   | →    | →    | →   | →    | →    | →   |
| N220         | 50   | 50   | 50  | →    | →    | →   | →    | →    | →   |
| Zeosil-175   | →    | →    | →   | 50   | 50   | 50  | →    | →    | →   |
| Coupsil 8108 | →    | →    | →   | →    | →    | →   | 50   | 50   | 50  |
| Sulfur       | 2.75 | 1.35 | 0.6 | 2.75 | 1.35 | 0.6 | 2.75 | 1.35 | 0.6 |
| NS           | 0.8  | 1.85 | 3.5 | 0.8  | 0.85 | 3.5 | 0.8  | 1.85 | 3.5 |

### 3. 물성측정

카본블랙과 실리카의 블렌드에 따른 고무조성물의 가황물성을 조사하기 위하여 레오미터(Monsanto; ODR 200 rheometer)를 이용하여 스코치시간(t5), 최적가황시간(t90)을 측정하였으며, 배합물의 공정안정성 및 점도는 무니점도계를 이용하여 측정하였다. 노화 전, 후의 인장물성은 ASTM D-412에 따라 시편을 제조하여 인장시험기(Instron 6012)를 사용하여 25℃에서 500mm/min crosshead속도와 100kgf의

load cell조건으로 측정하였으며 마모특성은 마모시험기(Pico tester, B model)를 이용하여 ASTM D2228방법으로 시편의 무게감소를 측정하였다. 컷앤칩 손실량은 컷앤칩시험기(BFG cut and chip tester)를 이용하여 측정하였으며, 가황체 진동피로에 따른 발열특성은 발열시험기(BFG flexometer, Ferry Co.)를 이용하여 ASTM D623-78 방법으로 측정하였으며, 반발탄성은 plunger형 시편을 제조하여 vertical steel ball을 낙하시켜 충돌시 단단한 고무의 충격탄성을 반발 탄성시험기(steel ball rebound tester)를 이용하여 측정하였다. 가황고무에 강제적인 변형이나 응력을 반복적으로 가하였을때 나타나는 응답은 동적 점탄성시험기(GABO, qualimeter, Eplexor-150)을 이용하여 ASTM D2231-87방법으로 측정하였다.

결합고무량은 배합고무시편을 0.1g까지 평량한 다음 200ml 비이커에 톨루엔을 100ml 정도 부은 다음 완전히 밀봉하여 3~4일에 한 번씩 톨루엔을 교체하면서 10일 동안 팽윤시킨 후 105℃ 건조기에서 1일 동안 완전히 건조시켰다. 완전히 건조된 시료의 무게를 0.01g까지 평량하여 다음식에 의해 결합고무량을 측정하였다.

$$\text{결합고무량, \%} = \frac{W_e - W_s \times M_r / W_t}{W_s \times M_r / W_t} \quad (1)$$

W<sub>e</sub> : 팽윤후 건조된 시료의 무게(g)

W<sub>s</sub> : 팽윤전 시료의 무게(g)

M<sub>r</sub> : 배합물중(무기물+카본블랙)을 포함한 충전제량, phr

M<sub>r</sub> : 배합물중 고무량, phr

W<sub>t</sub> : 배합물 총량, phr

한편 가황고무의 가교밀도는 고무용매중에 일정 시간 방치한 다음 팽윤되는 정도로 측정하였다. 총가교밀도는 0.2~0.3g의 가황고무를 정육면체 형태로 잘라 평량한 다음 25℃의 n-decane 용매에 2일 동안 방치시키면 완전히 팽윤되는데 이 팽윤된 고무의 무게를 정확히 평량하여 아래 식을 이용하여 가교밀도

를 구하였다. 팽윤된 고무에서 망상구조의 체적분율 ( $V_r$ )은 다음 식으로 표기할 수 있다.

$$V_r = \frac{(D-FT)_{\rho_r}^{-1}}{(D-FT)_{\rho_r}^{-1} + A_o \rho_{s,1}} \quad (2)$$

- T : 시료의 무게 (g)
- D : 건조후의 무게 (g)
- F : 불용성분의 무게분율 (%)
- A<sub>o</sub> : 흡수된 용매의 무게 (g)
- $\rho_r, \rho_s$  : 고무와 용매의 밀도 (g/cm<sup>3</sup>)

이렇게 얻어진  $V_r$ 은 Porter<sup>12</sup>식에 의해 카본블랙이 함유된 고무의 체적분율,  $V_{ro}$ 로 변환 시키고

$$V_{ro}/V_r = 0.56 \exp(-z) + 0.44$$

z : 고무중 카본블랙 분율

탄성계수(C<sub>1</sub>)은 다음 식으로부터 구한다.<sup>13</sup>

$$-\ln[(1-V_{ro}) + V_{ro} + xV_{ro}^2] = \frac{2C_1 V_s (V^{1/3}_{ro} - V_{ro})}{RT} \quad (3)$$

- x : 상호작용계수
- V<sub>s</sub> : 용매의 molar volume

이 식에 의해 얻어진 C<sub>1</sub>으로부터 가황고무에서 사슬끝 부위와 물리적인 엉킴효과를 설명하는 Mullins 관계식<sup>14</sup>을 이용하여 화학적인 가교밀도(Mc)를 구한다.

$$C_1 = [\rho RT(2Mc)^{-1} + 0.78 \times 10^6] \times [1 - 2.3(Mc)M_n^{-1}] \text{dynes/cm}^2 \quad (4)$$

- $\rho$  : 고무 망상구조 밀도 (g/cm<sup>3</sup>)
- M<sub>n</sub> : 가황전 고무의 수평균 분자량

한편 가교형태중 monosulfide결합량은 아세톤으로 추출한 고무를 진공상태 25℃에서 n-hexanethiol과 piperidene용액으로 48시간 동안 처리한 다음 piperidene 용액을 n-decane으로 씻어낸 다음 thiol 용액으로 처리하면 polysulfide와 disulfide결합이 파괴되므로 이 고무를 n-decane에 48시간 동안 담궈 팽윤되는 양으로 monosulfide결합량을 구하며 disulfide결합량은 다음식으로 계산한다.

$$\text{disulfide} = (\text{mono} + \text{disulfide}) - \text{monosulfide} \quad (5)$$

또한 polysulfide결합량은 가황고무를 아세톤으로 24시간 동안 추출하여 유기첨가제를 제거한 다음 25℃에서 n-decane용매에 16시간 동안 방치한 다음 팽윤량을 측정하여 총가교밀도를 측정한다. 그 다음 질소분위기에서 0.4mol의 propane-2-thiol과 piperidene이 함유된 hexane용액으로 상온에서 2시간 동안 처리하여 고무중 polysulfide결합을 파괴시킨다. 이 고무를 n-decane으로 잘 씻은 다음 16시간 방치한 후 팽윤량을 측정하여 mono와 disulfide결합량을 구한다. polysulfide결합의 절단으로 팽윤량은 더 증가되고 mono와 disulfide결합만이 최종적으로 남게 된다.

$$\text{polysulfide} = \text{총가교밀도} - (\text{mono} + \text{disulfide}) \quad (6)$$

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 가황조건별 보강성충전제의 고무물성

보강성충전제인 카본블랙, 실리카 및 실란처리 실리카의 가황조건별 결합고무량, 300% 모듈러스 및 인장강도를 Fig. 1, 2 및 3에 나타내었다. Fig. 1에 의하면 황/촉진제 비율에 따라 결합고무량은 특별히 영향을 받지 않지만 보강성충전제별 결합고무량은 크게 달랐다. 즉 카본블랙이 실리카 및 실란처리 실리카보다 높은 결합고무량을 나타냈는데 이는 카본블랙이

고무와의 친화성이 우수하기 때문이다. 가황조건에 의한 결합고무량 영향을 살펴보면 카본블랙은 황/축진제 비율이 높은 CC 가황조건이 가장 높은 결합고무량을 나타냈으나, 실리카는 축진제함량이 높은 EC 가황

조건이 가장 높은 결합고무량을 나타냈다. 카본블랙과 실리카에 대한 가황조건별 결합고무량 차이는 보강성충전제의 표면특성과 매우 밀접한 관련이 있는 것으로 생각된다. Fig. 2에 나타나 있는 300% 모듈러스 변화를 살펴보면 카본블랙은 황/축진제 비율이 높아질수록 증가하였으나, 실리카 및 실란처리 실리카는 감소하였는데 이는 카본블랙보다는 실리카가 입자간 응집력이 강하여 고무 분산계에서 입자간 망상구조를 형성하여 가류제가 이 망상구조속으로 흡수되어 가황반응에 충분히 참여하지 못하기 때문으로 생각된다. Fig. 3의 인장강도를 살펴보면 카본블랙의 인장강도는 황/축진제 비율에 의한 영향이 없으나 실리카 및 실란처리 실리카는 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. 이는 카본블랙 경우 결합고무량이 고무보강성 특히 모듈러스에 크게 영향을 미치나 실리카 및 실란처리 실리카의 경우는 결합고무량보다는 가황조건이 고무보강성에 크게 영향을 미치는 것으로 나타났다. 한편 배합고무의 동적특성중 발열특성, 반발탄성 및 60°C Tanδ를 Fig. 4, 5 및 6에 나타내었다. Fig. 4의 발열특성을 살펴보면 실란처리 실리카가 가장 우수한 발열특성을 나타냈으며, 가황조건에 따라 구분해 보면 카본블랙 및 실란처리 실리카는 가황조건에 따라 별 다른 영향이 없으나 실리카의 경우는 황/축진제 비율이 증가함에 따라 증가하였으며 CC조건에서 가장 높게 나타났다. 이는 실리카는 카본블랙과는 달리 입자간

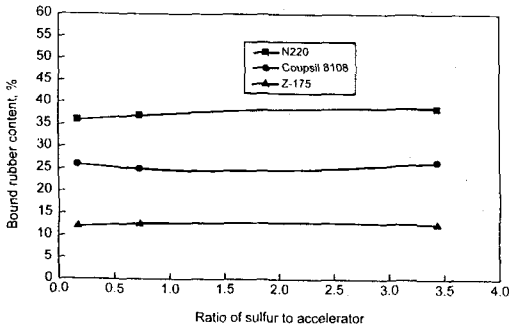


Fig. 1. Bound rubber content as a function of ratio of sulfur to accelerator.

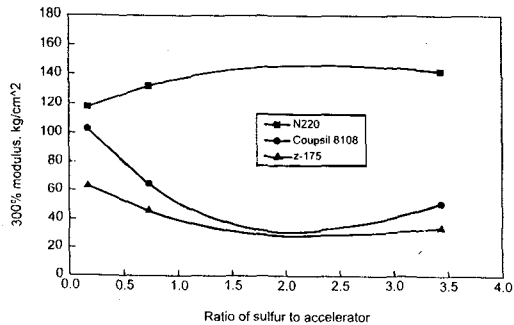


Fig. 2. 300% modulus as a function of ratio of sulfur to accelerator.

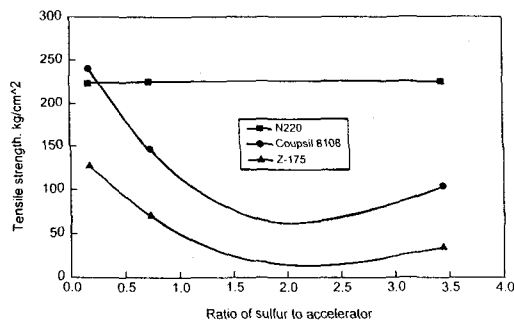


Fig. 3. Tensile strength as a function of ratio of sulfur to accelerator.

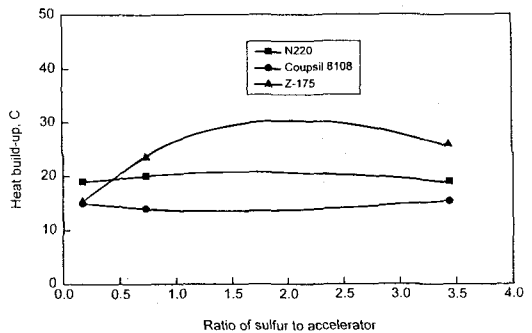


Fig. 4. Heat build-up as a function of ratio of sulfur to accelerator.

응집력이 강하여 분산상에서 입자간 응집력에 의해 형성되는 구조, 실리카 표면에 존재하는 실라놀 (-OH) 기의 영향으로 촉진제 성분이 흡수 및 흡착되기 때문으로 생각된다. 즉 촉진제 성분이 적은 CC 가황조건에서 반응을 촉진하는 촉진성분이 가황반응에 참여하지 못하기 때문에 가교결합이 형성이 원활하지 못하기 때문이다. 한편 Fig. 5에 나타나 있는 반발 탄성을 살펴보면 발열특성과 유사하게 실리카계열, 특히 실란처리 실리카가 가장 우수하게 나타났으며, 가황조건에 따른 영향은 카본블랙을 제외하고는 크게 나타나지 않았다. 이는 가황반응 후 가교결합형태중 카본블랙은 polysulfide결합이 많이 존재하는 반면 실리카계열은 mono결합이 많이 존재하기 때문에 동적변형에 저항성이 서로 다르기 때문이다. 회전저항 지표인 60°C

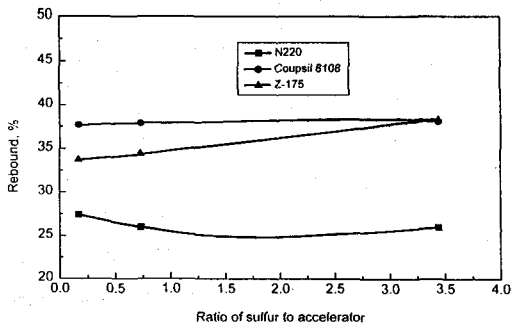


Fig. 5. Rebound as a function of ratio of sulfur to accelerator.

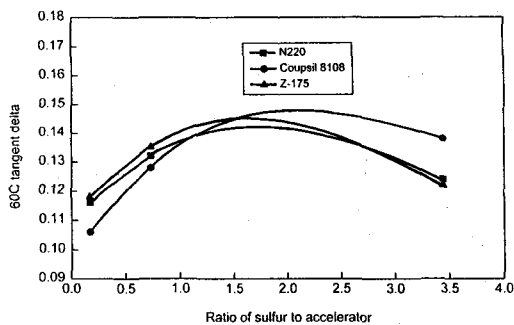


Fig. 6. 60°C ton delta as a function of ratio of sulfur to accelerator.

Tanδ를 Fig. 6에 나타냈는데 60°C Tanδ 경우 황/촉진제 비율이 낮은 수준에서는 실란처리 실리카가 가장 우수하게 나타났으나 비율이 증가할수록 카본블랙 및 실리카가 우수하게 나타났다. 이와같이 실리카계열이 카본블랙 보다 우수한 동적특성을 나타내는 것은 가교형태중 di나 polysulfide결합보다는 mono결합이 더 많이 존재하기 때문으로 생각된다. 따라서 카본블랙 및 실리카계열은 가황조건 의존성이 높으므로 카본블랙은 황/촉진제 비율이 높은 가황조건을 적용하고, 실리카 및 실란처리 실리카는 황/촉진제 비율이 낮은 가황조건을 적용하는 바람직할 것으로 생각된다.

## 2. 가황조건별 총가교밀도 및 가교형태

가황조건에 따른 보강성충전제의 총가교밀도를 Fig. 7에 나타내었다. 배합고무의 총가교밀도는 가황조건에 관계없이 카본블랙이 가장 높게 나타났으며, 실란을 첨가하지 않은 실리카배합물이 가장 낮은 가교밀도를 나타냈다. 카본블랙이 실리카에 비해 높은 가교밀도를 보이는 것은 카본블랙이 실리카보다 결합고무형성이 더 많기 때문에 동일 가황조건일 경우 미결합 고무상내의 가교제 농도가 상대적으로 높아 가교반응이 활발히 진행되었기 때문으로 생각된다. 한편 가황조건에 따른 총가교밀도를 살펴보면 카본블랙은 황/촉진제 비율이 증가할수록 가교밀도가 증가하였으나, 실란처리 실리카는 감소하였다가 증가하였으며, 실리카는

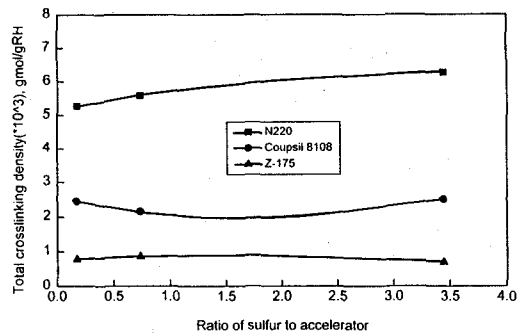


Fig. 7. Total crosslinking density as a function of ratio of sulfur to accelerator.

실란처리 실리카와 상반된 결과를 나타냈다. 가황 조건에 따른 실리카와 실란처리 실리카의 총가교밀도의 차이는 실란처리 실리카의 경우 실란이 전처리된 제품으로 배합 및 가황반응시 실란화반응에 의한 촉진제의 손실이 적은 반면 실리카는 배합 및 가황반응시 실란화 반응시 진행되므로 촉진제의 흡수가 가능하기 때문으로 생각된다. 한편 가황조건별 가교형태를 Fig. 8에 나타내었는데 보강성충전제 경우 황/촉진제 비율이 증가할수록 가교형태중 mono형태는 감소하고 di 및 polysulfide 형태는 증가하는 경향을 보이고 있는데 이는 가교형태가 보강성충전제 종류보다는 가황조건에 영향을 받는다는 것을 나타낸다. 즉 황/촉진제 비율이 증가할수록 황성분이 증가하여 배합물내 황농도가 증가하기 때문에 가황시 di나 polysulfide결합이 증가하기 때문이다. 가교형태를 보강성충전제별로 비교해보면 mono 결합의 경우 순수 실리카가 가장 높게 나타났으며, di와 polysulfide 결합은 실란커플링된 실리카가 가장 높게 나타났는데 실리카의 보강성향상을 위해 적용되는 유기실란커플링제에 의해 mono결합보다는 di 및 polysulfide 결합이 증가하기 때문으로 생각된다. 이와같이 실란커플링제를 적용한 실리카의 경우 mono 결합보다는 di나 polysulfide 결합이 많기 때문에 내피로특성이나 동적성능이 우수하여 타이어트래드의 트레이드오프(trade-off)관계에 있는 회전저항(rolling resistance)을 개선할 뿐만 아니라 우수한

내피로특성으로 인해 타이어 벨트부분의 수명이 향상되어 내구력(durability)을 향상시키는 것으로 생각된다.

#### IV. 결 론

보강성충전제의 가황의존성을 연구하기 위해 보강성충전제별로 황/촉진제 비율을 서로 다르게 적용한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 보강성충전제중 카본블랙은 가장 높은 고무보강성을 나타냈으며, 실리카를 실란으로 처리하고 황/촉진제 비율이 낮은 가황조건을 적용할 경우 카본블랙과 유사한 고무 보강성을 보임.
- 2) 동적특성은 실리카 및 실란처리 실리카가 카본블랙보다 우수한 결과를 나타냈으며, 특히 실리카를 실란처리할 경우 보다 효과적임.
- 3) 카본블랙 동적특성은 가황조건 의존성이 약하나 실리카 경우는 가황조건 의존성이 매우 높게 나타남.
- 4) 황/촉진제 비율이 증가함에 따라 가교형태중 mono 형태는 선형적인 감소를 보이나, di나 polysulfide결합은 증가함.
- 5) 총가교밀도 경우 카본블랙이 가장 높게 나타났으며 실리카는 실란처리할 경우 총가교밀도가 개선됨.

#### 참 고 문 헌

1. F. B. Smith, Rubber Chem. Technol., 34, 57 (1961).
2. L. R. Treloar, Physics of Rubber Elasticity, Clarendon Press, Oxford(1975).
3. G. R. Cotten, Rubber Chem. Technol., 48, 548 (1975).
4. N. J. Morrison and M. Porter, Rubber Chem. Technol., 57, 63(1984).
5. J. Lal, Rubber Chem. Technol, 43, 664(1970).
6. G. R. Hamed and K. T. Han, Rubber Chem.

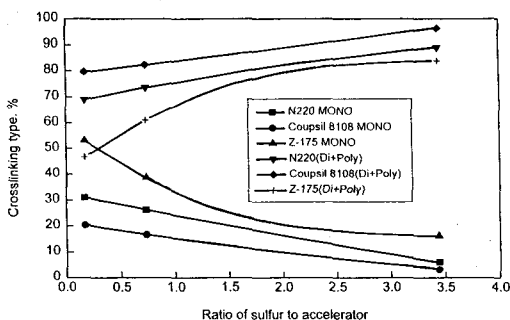


Fig. 8. Crosslinking type as a function of ratio of sulfur to accelerator.

- Technol., 63, 86(1995).
7. T. Kempermann, Rubber Chem. Technol., 55, 391(1982).
  8. G. M. Bristow and R. F. Tiller, Kautschuk Gummi., 23, 55(1970).
  9. F. P. Baldwin and G. Ver Strate, Rubber Chem. Technol., 45, 709(1972).
  10. L. Bateman J. I. Cunneen, C. G. Moore, Mullins, and A. G. Thomas, Chemistry and Physics of Rubber like Substances, L. Bateman, Ed., Maclaren and Sons Ltd., London, Ch19(1963).
  11. D. A. Smith, Rubber Chem. Technol., 37, 937 (1964).
  12. M. Porter, Rubber Chem. Technol., 40, 886 (1967).
  13. B. Saville and A. A. Watson, Rubber Chem. Technol., 40, 100(1967).
  14. L. Mullins, J. Appl. Polym. Sci., 2, 1(1959).