

배합중 카본블랙 혼입속도에 천연고무 점도가 미치는 영향 The Effect of Viscosity of Natural Rubber on Incorporation Rate of Carbon Black in The Mixing

강 용 구* 한 신** 이 계 정*** 류 동 완**** 박 찬 영*****

Yong-Gu Kang, Shin Han, Kye-Jung Lee, Dong-Wan Ryu, Chan-Young Park

<Abstract>

The power curve during rubber mixing presents useful information for the understanding of rubber mixing process, because the power curve is determined the mixing state of rubber at the point. The time to the second peak on the power curve is known as carbon black incorporation time, BIT. This study gets the quantity relationship of BIT and viscosity of natural rubber, so by determining the mixing time of the compound on the ground of viscosity of the raw rubber. The mixing with natural rubber and carbon black is examined for various grade natural rubbers, encompassing a wide range of Mooney viscosity. Alter smoothing the mixing power curve using a polynomial, the carbon black incorporation time, BIT, was determined time to second power peak on the curve. The BIT's versus specific values on Mooney viscometer test curve show a linear relation. Especially, the peak of initial maximum torque on Mooney viscometer curve, PMT, is most relevant property relating to the BIT. PMT is useful index for determined optimum mixing time. To apply this results at the mixing, we effectively control the natural rubber mixing but can also know the grading of natural rubber upon processability.

key words : natural rubber, rubber mixing, carbon black incorporation time, Mooney viscosity, processability

*전남대학교 응용화학공학부 인턴연구원
공학박사, 전남대학교 공업화학과 졸업
kanggong@chollian.net

**전남대학교 고분자공학과, 공학석사
전남대학교 정밀화학과 졸업

***금호기술연구소, 공학석사
전남대학교 화학공학과 졸업

****전남대학교 응용화학공학부 연구원
공학박사, 전남대학교 공업화학과 졸업

*****전남대학교 응용화학공학부 및
촉매연구소, 교수

고려대학교 대학원 화학공학과 졸업

Intern researcher, Faculty of Appl. Chem Eng., Chonnam National University, Ph.D.
Graduate from Dept. of Chem. Technol., Chonnam National University
kanggong@chollian.net

Dept. of Polymer Eng., Chonnam National University, M.S.
Graduate from Dept. of Fine Chem. & Process Eng., Chonnam National University
Kumho Technical R&D Center, M.S.

Graduate from Dept. of Chem. Eng., Chonnam National University

Researcher, Faculty of Appl. Chem Eng., Chonnam National University, Ph.D.

Graduate from Dept. of Chem. Technol., Chonnam National University

Prof., Faculty of Appl. Chem Eng. and The research Institute for Catalysis,
Chonnam National University, Ph.D.

Graduate from Dept. of Chem. Eng., Graduate school, Korea University

1. 서론

고무/카본블랙 혼합고무에서 카본블랙 분산을 평가하는 방법은 혼합물 내에서 카본블랙 상태를 직접 관찰하는 미시적인 방법과 혼합고무 물리적 성질 변화로 카본분산 상태를 예측하는 거시적인 방법이 있다. 미

시적 방법으로는 ASTM D 2663[1]에 규정된 두 가지 방법, 즉 날카로운 칼이나 razor blade로 단면을 잘라 그 단면을 확대하여 보고 표준 reference와 비교하는 육안검사(visual inspection)와 microtome으로 단면을 잘라 광학 현미경을 사용하여 카본블랙 응집체 수를 세는 agglomerate count 방법 외에도 SALS(small angle light scattering)을 이용하는 방법[2], 표면분석기를 이용하는 방법[3]이나 초음파를 이용하는 방법[4] 등도 사용된다.

이러한 미시적인 방법들은 그 자체로는 정확하기는 하지만 측정이 어렵고, 측정되는 시료가 매우 작아서 대량생산 공장에서는 잘못된 판단을 내리기가 쉽다. 반면에 거시적인 카본블랙 분산 측정 방법으로는 혼합고무 점도를 측정하거나, 전기 전도도를 측정하는 방법[5], 기계적 물성을 측정하여 혼합고무 내 카본블랙 분산을 간접적으로 예측하는 방법이 주로 사용된다.

이러한 방법은 미세한 분산도 차이를 알아내기는 어렵지만 분산도가 최종제품의 요구 품질 이상으로만 관리되면 되는 생산 공장에서는 유용한 방법이다.

그러나, 위에서 설명한 방법 모두 혼합 후에 혼합고무를 가지고 평가하기 때문에 카본블랙 분산도를 미리 조절할 수가 없다. 혼합을 진행하는 중에 카본블랙 분산 상태를 예측할 수 있다면 더욱 바람직할 것이다.

그러한 생각으로 Jones 와 Snyder[6,7]는 혼합과정 중 나타나는 로타에 걸리는 힘, 즉 소요되고 있는 그 시점의 전력량을 나타내는 전력곡선(이하 전력곡선)을 혼합 연구에 적용하였으며 이어서 Beach 등[8]은 전력곡선에서 두 번째 최고점까지 이르는 시간을 카본블랙이 혼입되는 시간(black incorporation time : BIT)으로 제안하고 여러 가지 합성고무를 다른 조건에서 혼합하여 그때의 BIT를 비교하였다.

이에 대한 연구는 최근까지도 다양하게 진행되고 있다.

이중에서도 Brantly[9] 나 Jourdian[10] 등은 전력곡선을 실시간에 직접 혼합과정 관리에 적용하려고 시도하였고 성공적인 결과를 얻었다고 보고한바 있다.

같은 조성을 가진 혼합물을 같은 조건으로 혼합한다면 혼합기내에서 변화는 동일하다고 할 수 있다. 그러나 천연고무는 같은 등급의 고무라 할지라도 원료고무의 점도나 물성의 차이가 적지 않다. 때문에 천연고무를 사용하는 혼합물일수록 혼합관리에 더욱 주의가 필요함에도 불구하고, 오히려 천연고무 물성이 차이가 큰 점 때문에 혼합 연구가 미흡한 실정이다.

특히 본 연구에서 다루고자 하는 천연고무의 카본 혼입 시간에 관한 연구는 더욱 찾기 힘들다.

본 연구에서는 먼저 여러 천연고무의 가소성(plasticity)과 무니점도를 측정하여 천연고무의 품질 편차를 확인하고, 산지와 등급이 다른 천연고무를 임의로 선택한 다음, 그 고무와 카본블랙을 혼합하면서 얻어진 전력곡선으로부터 BIT를 구하여 원료고무 점도와 상관 관계를 구함으로써 그 고무의 혼합시간을 원료고무의 점도 값으로부터 예측할 수 있는 방안을 찾고자 하였다.

2. 천연고무의 가소성(plasticity)과 점도시험

혼합 공정에 영향을 미칠 것으로 예상되는 원료고무의 점도와 가소성의 편차를 생산지와 생산시점별로 알아보기 위하여 약 5개월간 광주소재 K사에 입고된 동일 등급(TSR-20 : technical standard rubber grade 20) 천연고무를 매 입고단위에서 시료를 채취하여 그 고무의 무니점도와 가소성을 측정하였다.

점도는 무니점도계(Monsanto Co., Model 1500 K-14)를 ASTM D 1646 에 준하여 측정하였다. 측정온도는 373K이었고 사용한 디스크는 대형이며, 1분 예열후 4분간 시험한 후의 점도계에 나타난 토오크를 무니점도로(ML1+4) 취하였다.

원료고무의 흐름성과 내열노화 특성을 알아보기 위한 가소성 시험은 ASTM D 3194에 준하여 측정하였으며, 초기 시편의 가소성(P₀)과 413K로 조절된 항온실에서 30분 동안 열 노화시킨 후 측정된 가소성(P₃₀)을 구하고 두 값으

로부터 가소성변화지표 (plasticity retention index, $PRI = (P_{30}/P_0) \cdot 100$)를 구하였다. 측정 방법을 간략히 설명하면 먼저 원료고무를 약 300 g을 채취하여 343K로 조절되어 1.65mm 간격을 두고 마주 도는 롤밀에서 10회 통과시킨 다음, 위 시료 중 30 g을 취하여 시편의 두께가 1.7mm가 되도록 롤밀 간격을 조절하여 상온에서 롤밀을 3회 통과시켜 판상으로 제조한다.

이를 다시 2등분하여 살짝 눌러 겹쳐 접는다. 이때 두께는 3.4 ± 0.2 mm가 되게 한다. 판상의 시편에서 직경 약 13mm 원형 시편을 6개를 만들어 초기 가소성과 열 노화 후 가소성 측정에 각각 3개씩 사용한다.

가소성 측정은 시편을 cigarette paper 사이에 끼워서 373K로 조절된 편형판 가소성 측정기에 넣고 1.00 ± 0.01 mm 되도록 가압판으로 약 15초간 눌러준 다음 다시 98N의 하중으로 정확히 15초 동안 눌러준 후 시편의 두께를 0.01mm 단위까지 측정하고 여기에 100을 곱하여 가소성 값으로 한다.

3. 원료고무 점도에 따른 BIT의 측정 시험

3.1 재료 및 조성

혼합물의 조성은 다른 재료에 의한 영향을 없애기 위하여 천연고무 100중량에 대하여 카본블랙(N330, 럭키카본사) 50중량만을 혼합하였다.

먼저 천연고무의 점도와 BIT와의 관계를 규명하기 위하여 사용된 천연고무는 등급 및 종류 별로 말레이시아산(RSS#3, SMR-CV60, SMR-10), 인도네시아산 (SIR-20), 태국산 (TTR-20)과 같이 산지와 등급이 다른 5종을 선택하고 5종의 천연고무 각각에 대하여 각 2개의 서로 다른 시료를 채취하여 총 10개의 원료 고무를 혼합 시험에 사용하였다.

3.2 혼합

혼합은 혼합물의 총 중량이 3500g이 되게 하였고, 내용적 4.5리터인 내부 혼합기(Farrel, O-type)를 사용하였다. 혼합 조건은 로타속도 40rpm, 램압력 0.39MPa, 믹서온도 373K로 고정하여 혼합하였다.

재료의 투입은 먼저 원료고무를 투입하여 램을 내려 약 30초간 혼합기를 운전하여, 고무가

혼합기내에서 유동이 일어나고 고무 온도가 253K 내외가 되도록 한 다음 램을 올리고 카본블랙을 모두 투입한다.

다시 램을 내리고 혼합을 진행하면서 소요전력곡선에 나타내는 차트를 보면서 두 번째 피크가 나타났다고 판단된 시점에서 3분 이상을 더 혼합하였다. 혼합 중에는 혼합기내의 혼합물의 온도와 소요전력은 연속적으로 측정하여 분석에 사용하였다.

3.3 원료천연고무 점도 측정

혼합 시험용 시료로 채취된 고무는 모두 무니점도계(Monsanto Co., Model 1500 K-14)를 이용하여 373K에서 점도를 측정하였다.

무니점도 시험은 일반적으로 1분 예열 후 4분후 점도를 측정하지만 본 시험에서는 1분 예열 후 15분까지 시험하여 ML1+4 뿐만 아니라, 1분과 15분 그리고 이 사이의 무니점도 변화(delta-Mooney)나 초기 최대 무니토크(peak of Mooney torque ; PMT)도 측정하여 이들과 카본 혼입 속도와의 관계도 검토하였다.

3.4 전력곡선에서 BIT의 결정

전력곡선에서 BIT의 결정은 전력곡선을 가장 잘 표현하는 다항식을 구하여 매끄러운 곡선으로 만들고, 이 다항식을 미분하여 인접한 미소구간의 미분 값의 곱이 음이 되는 지점(peak)을 찾아 그 두 번째 점을 BIT로 결정하였다. 첫 번째 지점은 초기 최저 점이다. 혼합물에 따라 카본블랙 혼입에 의하여 점도가 상승하는 속도가 다른 요인들에 의하여 점도가 감소하는 속도보다 큰 영역이 없으면 최고점이 나타나지 않는 경우도 있다.

카본함량이 매우 적거나 카본블랙의 입자가 크거나 구조가 발달되지 못하여 보장성이 크지 않을 때 이런 현상이 나타나는데 이 경우에는 전력곡선의 기울기가 커지다가 작아지는 곡선의 변곡점을 찾아서 그 지점을 BIT로 결정한다.

4. 결과 및 고찰

4.1 천연고무의 가소성과 점도

가소성 측정 항목중 P_0 는 노화전의 가소성을 나타내므로 혼합공정에 영향을 미칠 것으로 예

상된다. P_0 가 크면 가소성은 작고 탄성이 크다.

무임에도 불구하고 회사별로 각각 2에서 5포인트의 차이를 보이고 있으며 전체적으로 보면 최대 7포인트의 차이를 보이고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과로 미루어 같은 등급의 천연고무라도 혼합 중에 그 거동이 달라질 수 있을 것임을 예측 할 수 있다. 그러나 제조회사간 평균은 거의 같았다.

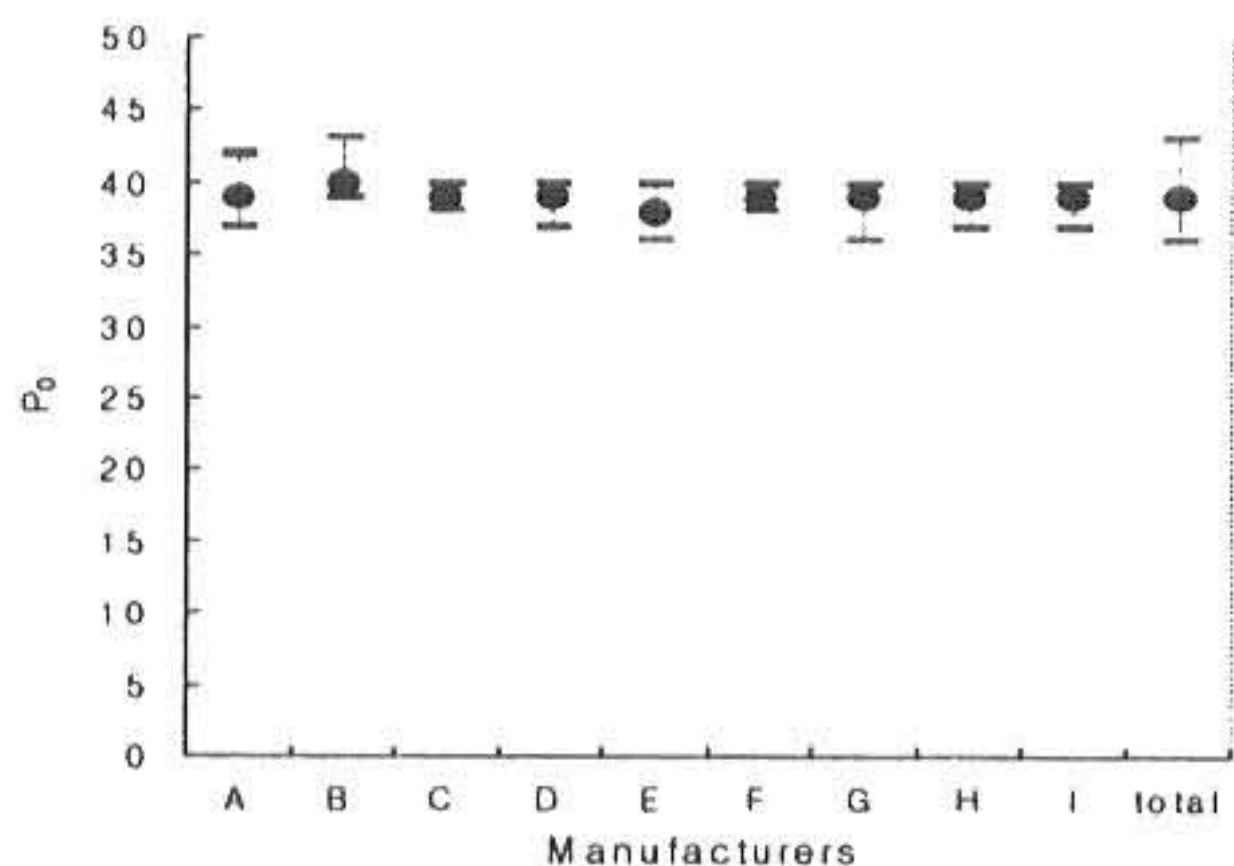


Fig. 1. Results of plasticity test of natural rubber by various manufactures.

A: Felda, B: Mardec and C: Lee rubber in Malaysia, D: Nusiara, E: APTC and F: Hodk Lie in Indonesia and G: Teck lay, H: Von Bundit and I: Teck Bee Hang in Tai Land.

Fig.1은 STR-20등급의 천연고무를 여러 생산공장과 생산 로트 별로 측정된 P_0 를 나타낸 그림이다.

그림 중 A, B, C는 말레이시아산으로 제조회사가 각각 다른 것이며, D, E, F는 인도네시아산, G, H, I는 태국산을 제조회사별로 구분한 것이며, 맨 나중의 Total은 전체를 합하여 나타낸 것이다. 가운데 ●은 각각의 평균을 그리고 상하의 막대는 최대와 최소 값을 나타내었다.

그림에서 보는바와 같이 같은 등급의 천연고

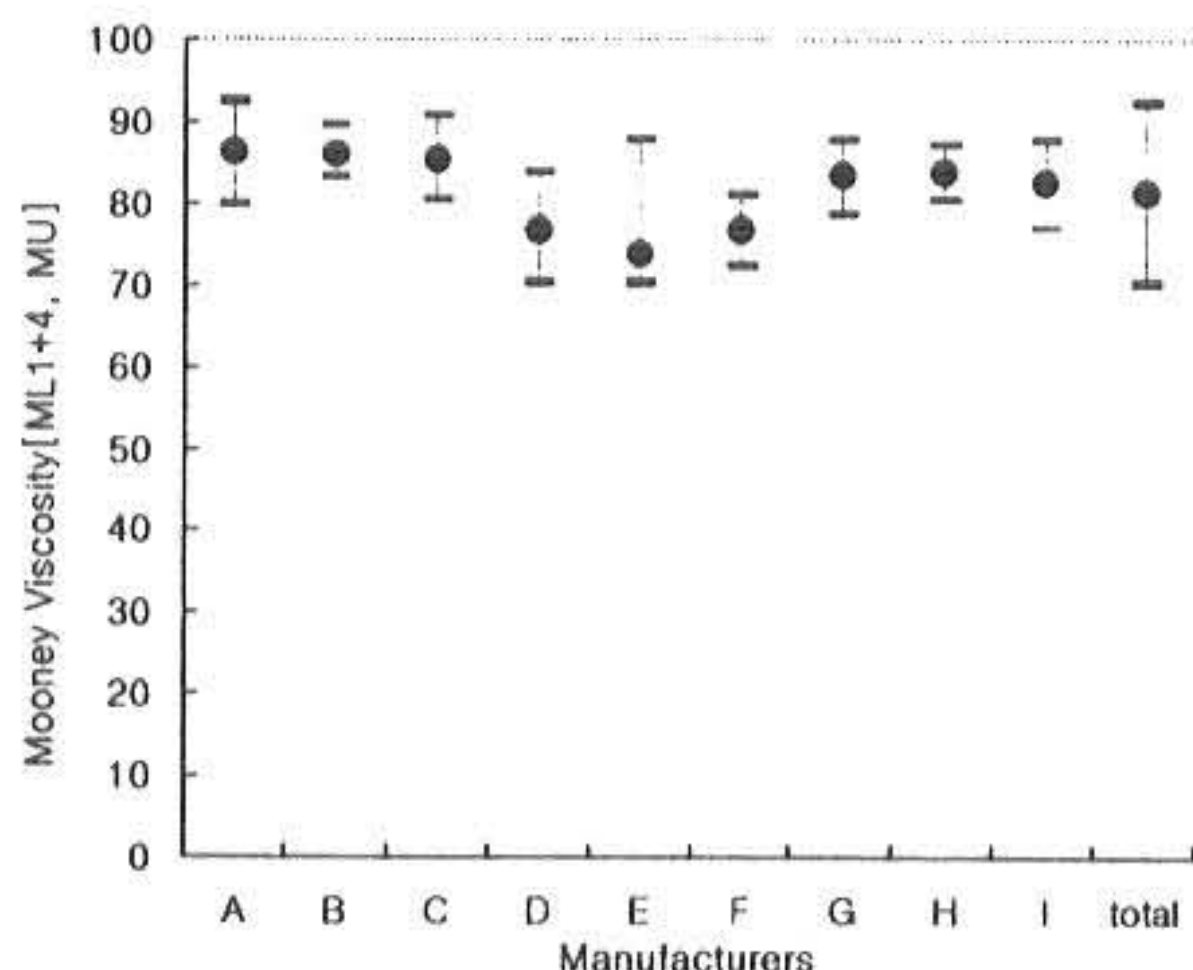


Fig. 2. Results of Mooney viscosity test for various manufactures of natural rubber.

A: Felda, B: Mardec and C: Lee rubber in Malaysia, D: Nusiara, E: APTC and F: Hodk Lie in Indonesia and G: Teck lay, H: Von Bundit and I: Teck Bee Hang in Tai Land.

Table 1은 P_0 와 비교하여 30분 열 노화 후의 P_{30} 과 이를 이용하여 구해진 PRI를 각 제조회사별로 나타내었다. ISO-2000에서 규정한 이들의 요구 값이 P_0 가 최소 30 PRI가 최소 40인 것에 비하면 이들은 모두 만족 할만 하다고 할

Table 1. Results of plasticity test of various natural rubber

Kinds	Manufaturers*	P_0			P_{30}			PRI		
		avg.	max.	min.	avg.	max.	min.	avg.	max.	min.
SMR-20	A	39	42	37	28	30	26	72	73	71
	B	40	43	39	28	30	27	70	72	69
	C	39	40	38	27	28	26	69	72	67
SIR-20	D	39	40	37	27	29	25	71	78	68
	E	38	40	36	26	28	25	69	70	68
	F	39	40	38	28	29	27	71	74	69
TTR-20	G	39	40	36	28	29	26	72	74	68
	H	39	40	37	27	28	26	71	72	69
	I	39	40	37	27	28	26	70	72	68
Total		39	43	36	28	30	25	71	78	67

* A; Felda, B; Mardec and C; Lee rubber in Malaysia, D; Nusiara, E; APTC and F; Hodk Lie in Indonesia and G; Teck lay, H; Von Bundit and I; Teck Bee Hang in Tai Land

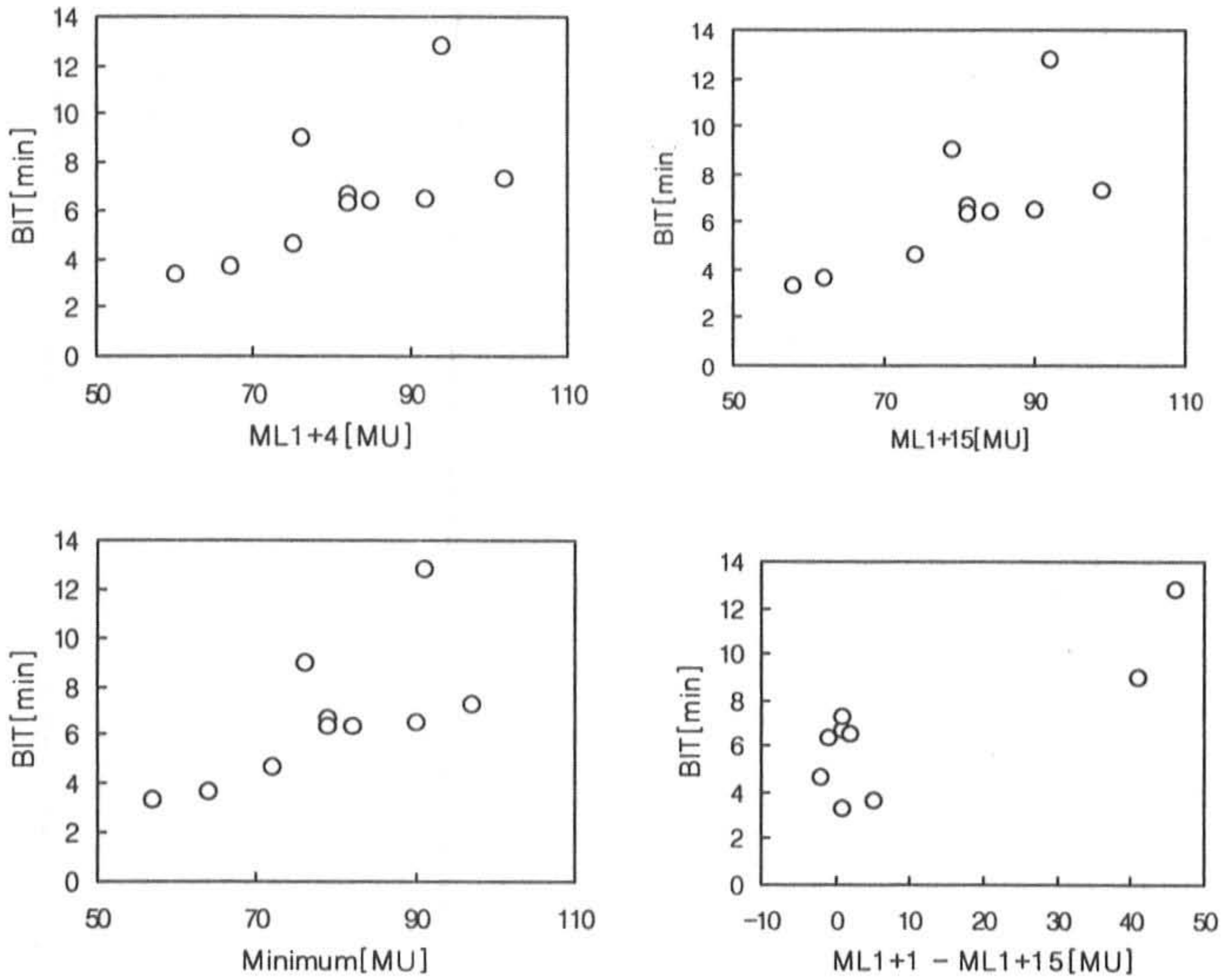


Fig. 3 Test of BIT dependencies on specific values on Mooney viscometer curves.
 A : BIT on ML1+4, B : ML1+15, C : minimum torque and D : delta Mooney.

Table 2. Results of Mooney viscometer test for various lots and grades of natural rubber

Grade		PMT	ML1+1	Minimum	ML1+4	ML1+15	delta-Mooney	BIT[min]
RSS#3	1	142	120	76	76	79	25	9.00
	2	165	138	91	94	92	46	12.8
SMR-CV	1	76	59	57	60	58	1	3.33
	2	82	65	65	67	64	5	3.67
SMR-10	1	113	82	79	82	81	1	6.67
	2	122	100	97	102	99	1	7.33
SIR-20	1	110	83	82	85	84	-1	6.40
	2	90	72	72	75	74	-2	4.67
TTR-20	1	101	80	79	82	81	-1	6.33
	2	108	92	90	92	90	2	6.50

수 있으나 이들 모두 값의 편차를 보이고 있다. 천연고무가 가공되긴 하지만 농산물이기 때문에 기후나 산지 그리고 채취되는 시점에 따라 품질이 달라질 수밖에 없으며, 이는 가공 공정에서 극복하여야 할 문제인 것이다.

같은 목적으로 살펴본 회사별 고무의 무니점도 편차는 Fig. 2에 나타내었다. Fig.2에 나타낸 회사도 역시 Fig.1과 같은 국가와 회사이다. 그림에 나타난 바와 같이 무니점도 편차는 앞에서 살펴본 가소성 편차보다도 클 뿐만 아니라 가소성은 산지나 회사간에 평균은 거의 비슷하였던 것과는 다르게 무니점도는 생산된 국가간 평균점도 편차가 크게 나타남을 알 수 있다. 이는 가소성 시험이 정적임에 반하여 무니점도 시험은 동적인 점에 영향이 있는 것으로 판단된다. 무니점도가 더욱 큰 차이를 나타내고 있고, 실제 고무를 혼합하거나 압출할 때는 무니점도계와 같이 동적인 상태이므로 이들 공정에서 원료고무의 가공성을 평가하려면 무니점도로 평가하는 것이 더 타당 할 것으로 판단된다.

4.2 원료고무 점도와 카본 혼입 속도

(1) 천연고무 점도와 BIT 측정 결과

카본블랙과 혼합용으로 채취된 혼합고무의 점도 측정 결과와 이 고무를 혼합 할 때 얻어진 BIT를 Table 2에 나타내었다. 앞 시험의 결과와 마찬가지로 본 시험에서도 등급이 다른 고무뿐만 아니라 같은 등급의 천연고무 내에서도 점도가 모두 큰 편차를 보이고 있음을 알 수 있다. 다만 점도가 조절되어 시판되는 CV 등급은 그 편차가 비교적 적었다. 373K 무니점도(ML1+4)는 60에서 104까지의 범위에 있었고, PMT는 76에서 165까지 매우 폭넓게 분포되어 있었다. 그러나 Delta-Mooney는 제법이 다른 RSS#3에서만 특별히 높았을 뿐 나머지는 거의 차이가 나지 않았다.

카본블랙 혼입 시간으로 정의된 BIT는 SMR-CV60이 3.33분과 3.67분으로 가장 짧았고, RSS#3은 모두 9분과 12.8분으로 가장 길었으며 같은 등급이면서도 약 4분의 차이를 보였다. Technical Standard Rubber인 SIR-20, SMR-10, TTR-20등은 모두 4.5분에서 7.5분 사이였으며, 이들이 모두 같거나 유사한 등급임을 감안하면 매우 큰 차이를 보이는 것을 알 수 있다. 등급이 다른 3가지 고무군에서 발생하

는 심한 차이는 각각의 제법이 서로 다르므로 당연한 결과라 할 수 있겠다. RSS는 제조 과정에서 고무 분자가 절단되는 가공조작이 적고, 반대로 TSR등급의 고무는 RSS와는 제법이 다르고 creper를 여러번 통과하여 기계적 분쇄가 훨씬 많이 일어나게 된다. 특히 CV 등급은 점도를 일정 수준으로 맞추기 위하여 가공이 많이 되어 분자량이 작아지고 결정화도가 감소한 것으로 생각할 수 있다. 이러한 차이가 결국 혼합 공정성이 달라지는 원인이 된다.

(2) 천연고무 점도와 BIT 관계

Beatch 등[8]이나 Cotten[11]은 원재료의 점도 즉 ML1+4가 원료 혼합물의 BIT에 상관관계가 있다고 주장하였다. 또한 Heal[12]은 델타 무니가 혼합공정성을 나타내는 지표라고 주장하였다. 또 Mill[13]은 PMT가 가공성을 나타낼 수 있다고 하였다. Fig.3은 이들 연구자들이 주장한 무니점도계 상에서 구한 여러 가지 값과 BIT와의 관계를 나타낸 것이다. 무니점도(ML1+4)나 최저토크, ML1+15값 모두 상부에 치우쳐 나타난 RSS#3를 제외하고는 비교적 선형적인 관계를 나타내고 있음을 알 수 있다. 그러나 ML1+1에서 ML1+15를 뺀 Delta-Mooney 값은 Heal 등[74]의 주장과는 다르게 이 경우에는 거의 상관성을 찾을 수 없었다. RSS#3급이 특별한 거동을 하는 것은 TSR과는 그 제조 방법이 다르기 때문으로 생각된다.

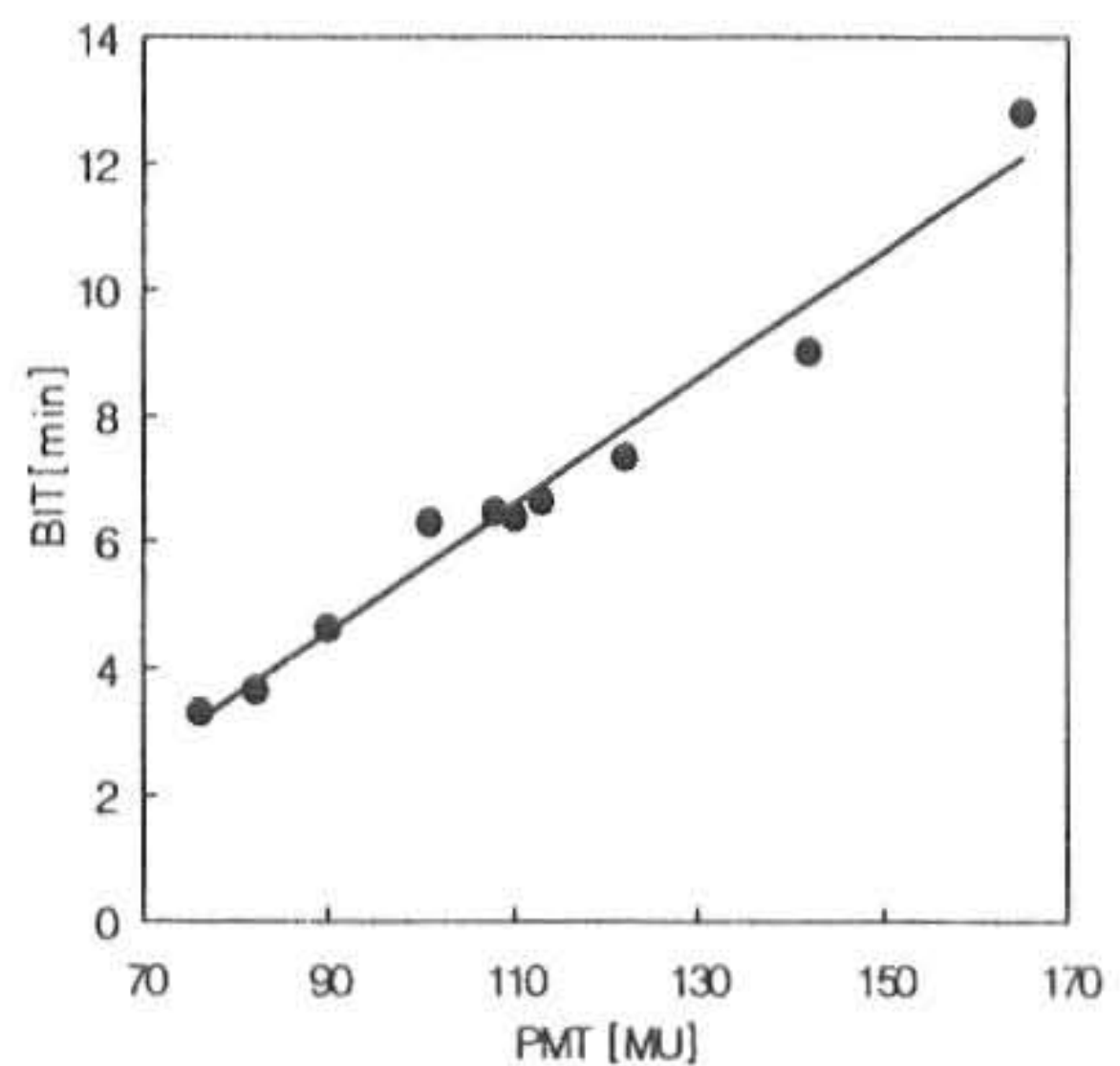


Fig.4 Better linear dependency of BIT on PMT, which is the peak of initial maximum torque on the Mooney viscometer curve.

Fig.4는 특별히 PMT와 BIT와 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 보는바와 같이 이 경우는 모든 종류의 고무 영역에서 선형적인 상관관계를 유지하였다. 본 시험 조건에서 이들은

$$BIT = 0.0998 \times PMT - 4.40 \quad (1)$$

과 같은 관계를 나타내었고 상관계수는 0.97 이상이었다.

일반적으로 사용되는 무니점도(ML1+4)등보다 무니점도계 상의 초기값인 PMT가 더 높은 상관성을 보이는 것은 혼합 중에 모든 고무가 연속적으로 일정한 전단력을 받는 것은 아니라 로타 끝을 통과 할 때 큰 전단력을 받다가 안쪽으로 흘러들면 응력이 제거되기를 반복 할 것이기 때문에 전체적으로 비정상상태 거동을 하고 있으므로, 무니점도계 상의 토크가 정상상태에 이르는 지점에서보다도 전단변형을 받기 시작할 때의 응력을 나타내는 PMT가 혼합기에서 일어날 현상과 더 유사한 조건하에 놓이게 되는 것 때문으로 판단된다.

혼합시 나타나는 BIT와 원료고무의 PMT가 높은 상관관계를 가진다는 것은 매우 중요한 의미가 있다. 이러한 관계가 정량적으로 정립된다면 현실적으로 점도 편차가 심한 천연고무를 혼합할 때 PMT 값으로서 BIT를 예측할 수 있으므로 이를 이용하여 혼합 시간을 결정하면 원료고무의 점도 편차를 극복하는 최적 배합시간을 결정하는 방법이 될 것이다. 더 나아가서는 혼합공정성에 따라 천연고무의 등급을 구분하는 기준이 될 수도 있음을 말해준다.

5. 결론

등급과 생산시점이 다른 천연고무를 일정량의 카본블랙(N330, 50phr)과 혼합하면서 나타나는 전력곡선에서 얻어진 카본블랙 혼입시간(BIT)과 혼합전의 원료 천연고무의 점도 특성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

천연고무의 등급과 생산시점에 상관없이 천연고무의 무니점도 특성 중 PMT가 BIT와 가장 선형적인 상관관계를 보였다.

또 흔히 사용되는 무니점도 특성인 ML1+4나 최소 우력 혹은 ML1+15등도 BIT와 매우 큰 상관 관계를 보이는 하였으나 이들은 제법이 현저히 다른 RSS등급의 혼합물은 잘 표현하지

못하여 모든 천연고무에 적용할 수 없었다.

이상의 결과로 보아 천연고무를 혼합할 때 혼합시간을 결정하는 지표로서 PMT를 사용하면, 균일한 혼합물을 얻고, 필요 없는 과다 혼합을 방지하여 에너지 절약 및 생산성 향상에 크게 도움이 될 수 있을 것으로 판단된다. 또 천연고무를 혼합공정성에 따라 구분하여 사용할 수 있는 척도가 될 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

1. ASTM D 2663, Standard Test Methods for Carbon Black-Dispersion in Rubber, 451(1989).
2. Tucker, C. L. and Suh, N. P.: *Pol. Eng. Sci.*, **20**, 875(1980).
3. Boonstra, B. B.: *Rubber Chem. Tech.*, **50**, 194(1977).
4. Erwin, L. and Dohner., J.: *Pol., Eng. Sci.*, **24**, 1277(1984).
5. Leigh-Pugmore, C. H.: *Rubber Chem. Tech.*, **29**, 1303(1956).
6. Jones, H. C. and Snyder, E. G.: *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 2602(1951).
7. Jones, H. C. and Snyder, E. G.: *Rubber World*, **133**, 651(1956).
8. Beach, K. C., Comper, L. F. and Lowery, V. E.: *Rubber Age.*, May, 253(1959).
9. Brantley, H. L.: *Rubber Division*, 121th ACS Meeting, May, 1982.
10. Jourdain, E. P.: *Rubber Division*, 145th ACS Meeting, April, 1994.
11. Cotten, G. R.: *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 118(1984).
12. Heal, C. J. A.: presented at the Deutsche Kautshuk-Gesellschaft meeting, West Berlin, October, 1960.
13. Mill, W. and Giurco, F.: *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 291(1976).

(1999년 2월10일 접수, 1999년 4월10일 채택)