

직접블렌딩 방법을 이용한 SBR-나일론 접착 연구

정 경 호[†] · 강 도 균 · 윤 태 호*¹ · 강 신 영*²

Adhesion Study of SBR-Nylon by Direct Blending Technique

Kyung Ho Chung[†], Do Kyun Kang, Tae Ho Yoon*¹,
and Shin Young Kang*²

요 약

고무-섬유로 이루어진 고무복합체 제조공정을 단순화하기 위한 직접블렌딩 기술을 본 연구에서 제시하였다. 직접블렌딩 방법은 레소시놀, 헥사메틸렌테트라민, NaOH로 이루어진 결합제를 고무혼합물 배합공정에 직접 혼합하여 보강섬유의 접착제 처리공정을 생략할 수 있는 방법이다. 이러한 직접블렌딩 메커니즘을 규명하기 위해 결합제를 직접 고무혼합물에 블렌딩한 경우와(Case I) 결합제를 수용액 상에서 반응시켜 경화물을 얻은 후 이를 분쇄하여 고무혼합물에 배합하는 경우를(Case II) 비교하였다. 모폴로지 분석결과에 의하면 Case II의 경우 결합제와 매트릭스 고무 사이에 뚜렷한 계면이 발생하였지만, Case I의 경우 적절한 가공조건 아래서 결합제와 매트릭스 고무 사이의 반응에 의해 새로운 상이 생성됨을 알 수 있었다. 또한, SBR-나일론 고무복합체의 최적 성능을 위한 결합제의 최적 조성은 레소시놀과 헥사메틸렌테트라민의 mole 비가 1.2:1인, 즉 레소시놀과 포름알데히드의 mole 비가 1:5인 조성이었다.

ABSTRACT

This study focused on the direct blending of bonding agents (resorcinol, hexamethylenetetramine, NaOH) into rubber compound to simplify the composite manufacturing process. The mechanism of direct blending system was studied by comparing the following two cases. The one is direct blending of bonding agents into rubber compound and then allows the reaction (Case I). The other is mixing of reactant obtained by reaction of bonding agents (Case II). According to the morphology analysis, the Case II showed the clean interfacial area between

* 2000년 6월 31일 접수(received), 2000년 8월 7일 채택(accepted)

* 수원대학교 고분자공학과(Department of Polymer Science and Engineering, The University of Suwon, Suwon 440-600, Korea).

*1 광주과학기술원 신소재공학과(Department of Polymer Engineering, Kwangju Institute of Science and Technology, Kwangju 506-712, Korea).

*2 전남대학교 응용화학공학과(Faculty of Applied Chemistry, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea).

[†] 주저자(Corresponding author): e-mail: khchung@mail.suwon.ac.kr

bonding agents and matrix rubber, while the Case I created the new interphase under proper processing condition. Also, the optimum adhesion strength between SBR and nylon cord could be obtained with bonding agents whose molar ratios of resorcinol/hexamethylenetetramine was 1.2/1 in the recipes.

KEYWORDS: RUBBER COMPOSITE, DIRECT BLENDING TECHNIQUE, RESORCINOL, HEXAMETHYLENETETRAMINE, SIMPLIFICATION OF PROCESS

1. 서론

고무 매트릭스와 보강섬유로 이루어진 고무복합체가 바람직한 물성을 나타내기 위해서는 고무와 보강섬유 사이의 접착이 필수적이다. 고무복합체의 기계적 물성에 가장 중요한 영향을 미치는 요소는 고무 매트릭스와 보강섬유 사이의 접착뿐만 아니라 황과 카본블랙 등 첨가제의 종류와 함량 및 배합순서, 가황온도와 시간 등에 따른 고무 매트릭스 자체의 기계적 물성과 보강섬유 자체의 물리 화학적 요소가 있다. 보강섬유 자체의 물리적 요소란 자체 강도 및 표면 모폴로지의 영향이고, 화학적 요소란 접착제-섬유간 상호관계로 제시되고 있다. 특히, 타이어의 경우는 우수한 내하중성과 동적물성 향상을 위해 일반적으로 강철코드 및 나일론, 폴리에스테르와 같은 섬유상 물질을 보강재로 사용하여 복합체를 구성한다. 강철코드의 경우는 일반적으로 황동으로 피복하여 매트릭스 고무와의 접착을 달성하고, 나일론과 폴리에스테르 코드의 경우는 고무와의 접착을 위해 resorcinol-formaldehyde-latex(RFL) 접착제를 가장 널리 사용하고 있다. 1938년 DuPont사에서 고무-섬유 접착용 RFL 접착제를 개발하였는데,^[1] 이 접착제는 상온에서 경화되어 고무와 섬유를 접착시킨다. RFL 접착제는 알칼리 조건에서 레소시놀과 포름알데히드를 반응시킨 후 라텍스를 첨가하여 합성된다. RFL 접착제의 RF 수지 부분은 반응에 의해 3차원적 망상구조를 형성하여 접착제 자체에 바람직한 열과 피로 저항성을 제공함과 동시에 접착될 보강섬유와의 강한 화학결합을 이룬다. RFL-섬유간의 접착 메커니즘은 RFL의 수산기와 섬유의 전기적 음성기 사이의 수소결합,^[2] RF 수지의 메틸올기와 섬유의 활성 수소간의 축합반응,^[3,4] 쌍극자-쌍극자 작용,^[5] 분자간 얽힘^[4] 등으로 제시되고 있다. 또한 매트릭스 고무를 가교하는 동안 고무와 접착제의 계면에 공가교(co-

curing)를 유발하여 고무와 보강섬유를 결합시키는 역할을 수행한다고 알려져 있다.^[6,7] RFL 접착제의 라텍스로는 현재 스티렌-부타디엔-비닐피리딘 삼원공중합체를 가장 널리 사용하고 있다. 라텍스는 RFL 접착제의 필요한 유연성과 매트릭스 고무와의 반응성을 제공한다고 알려져 있으며 스티렌-부타디엔-비닐피리딘 라텍스의 피리딘은 라텍스와 RF 수지 사이의 상호작용을 향상시켜 접착제 자체의 응집강도를 증진시킨다.^[8] 이러한 RFL 접착제는 원래 레이온 접착에 최초로 이용되었으며 그 후 나일론과 유리섬유에도 사용되고 있지만 모든 보강섬유에 만능적으로 RFL 접착제를 적용하기에는 접착 메커니즘 상 어려움으로 보강섬유의 다양화에 따라 이에 걸맞은 새로운 접착시스템이 개발되어야 할 것이다.

이상에서 언급한 접착 시스템은 액상 접착제에 기초를 두고 있으며, 우선 보강섬유를 적절한 접착제로 코팅한 후 이를 고무와 접착시키는 2단계 공정으로 이루어져 있다. 이는 접착제가 액상이기 때문에 점도가 낮아 섬유상에 적실 효과가 우수하기 때문일 것이다. 섬유의 접착제 처리공정은 접착시간이 오래 소요되며 많은 양의 접착제가 코팅 공정 후 폐기되는 문제점을 안고 있다. 따라서, 본 연구에서는 이러한 공정상 비효율성을 줄이고자 결합제를 고무혼합물 배합공정에 직접블렌딩하여 보강섬유의 코팅공정을 생략하는 데 목적을 두었다. 본 연구에서는 결합제로서 레소시놀, NaOH 및 포름알데히드 공여체로서 hexamethylenetetramine(HMTA)을 사용하였다. HMTA는 고무 산업에서 가황촉진제로도 사용되며 알데히드, 암모니아계에 속하는 물질로서 열에 의해 분해되어 6개의 포름알데히드가 나올 수 있다. 레소시놀과 포름알데히드 공여체는 고무가 가교되면서 고무 매트릭스 내에서 레소시놀-포름알데히드 수지를 형성하고 형성된 수지는 고무와 섬

유 각각에 결합제로 작용할 것으로 예상된다.

본 연구에서는 결합제를 직접 고무혼합물에 블렌딩한 경우(Case I)와 결합제를 수용액 상에서 반응시켜 경화물을 얻은 후 이를 분쇄하여 고무혼합물에 배합하는 경우(Case II)의 비교를 통해 직접블렌딩 메커니즘을 규명하여 고무복합체 제조 공정 단순화의 가능성을 알아보고자 기초연구를 수행하였다.

2. 실험

2.1 재료

본 연구에서 사용한 매트릭스 고무는 23.5% bound styrene을 포함하는 스티렌과 부타디엔의 cold emulsion 랜덤공중합체인 SBR1502(현대석유화학)이고 나일론코드(nylon66, 코오롱)와 접착될 배합고무의 조성은 Table 1에 나타나 있다.

결합제로 사용된 레소시놀은 (삼전순약) 플레이크 형태의 것을 사용하였고, 포름알데히드 공여체로는 hexamethylenetetramine(HMTA, Junsei Chemical) 약 300~900 μm 크기의 것을 사용하였다. 결합제의 가교 촉진제로는 NaOH를 사용하였다. 고무배합물에 사용된 물질들은 모두 공업용 물질이고 결합제의 경우는 순수 시약용을 그대로 사용하였다.

2.2 레소시놀-HMTA 반응

알칼리 촉매하에서 레소시놀과 HMTA의 반응은 50 g/dl의 농도에서 반응물의 pH, 반응온도 및 레소시놀과 HMTA의 mole 비에 따라 진행하

였고 Brookfield 점도계(BROOKFIELD, DV-II)를 사용하여 반응시간에 따른 점도 변화로부터 반응속도를 비교하였다.

2.3 고무배합 및 경화거동

고무배합은 open mill 상에서 SBR과 카본블랙을 먼저 배합한 후, ZnO와 stearic acid를 배합하였다. 결합제를 배합하지 않는 경우는 순서에 따라 촉진제와 sulfur를 배합하였고, 결합제를 사용할 경우는 촉진제와 sulfur를 배합하기 전 HMTA의 충분한 분산을 위해 레소시놀과 HMTA를 먼저 배합하였다. 배합도중 열에 의해 스코치가 일어나지 않도록 open mill의 온도를 60~70 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하면서 배합하였다. Rotorless 타입의 고무레오메터(GOTECH, Taiwan)를 이용하여 160 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 경화거동을 측정하였다. 경화곡선으로부터 스코치 시간(t_{s2})과 90% 경화시간($t_{c(90)}$)을 얻은 후 식 (1)에 의거하여 cure rate index (CRI)를 계산하였다.

$$\text{CRI} = \frac{100}{t_{c(90)} - t_{s2}} \quad (1)$$

다양한 조성의 결합제 첨가에 따른 고무 매트릭스의 상대 가교도는 고무시편 (2 × 2 cm)의 팽윤실험을 통한 시간에 따른 무게 변화를 측정함으로써 간접적으로 예측하였다. 팽윤실험을 위한 용매로는 벤젠을 사용하였다.

2.4 매트릭스 고무의 기계적 물성 및 접착력

결합제의 배합에 따른 매트릭스 고무의 인장물성은 ASTM D-638에 따라 인장시편을 제작한

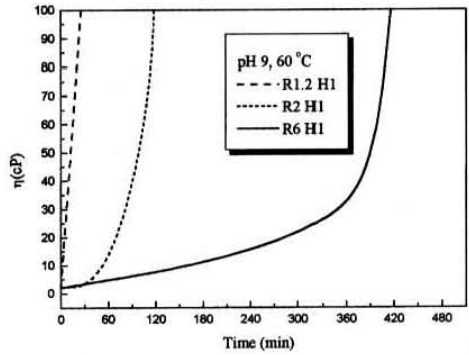
Table 1. Composition of Rubber Compound

Materials	Source	Amounts (phr)
SBR 1502	Hyun Dai	100
Carbon Black N330	LG Chemical	50
ZnO	Han-il Chemical	3
Stearic Acid	Dong-san C&G	2
Dibenzothiazyl Disulfide	Oriental Chemical Industries	2
Sulfur	Duksan Pure Chemical	1.7

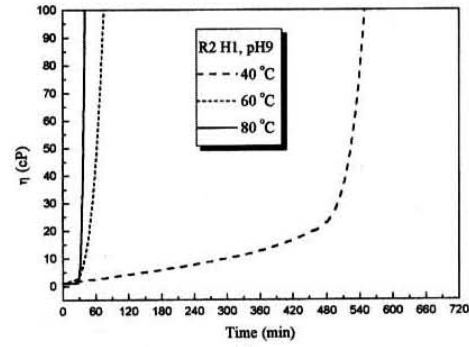
후 만능시험기(LLoyd LR-5K, U.S.A.)를 이용하여 상온과 500 mm/min의 crosshead speed 조건하에서 측정하였다. 매트릭스 고무와 나일론 코드간의 접착력은 Tire Cord Adhesion Test (TCAT) geometry를 이용하였으며, 코드는 고무블록에 양쪽으로 1 cm 심어졌으며 코드가 매트릭스 고무로부터 빠질 때의 최대 힘인 pull-out force를 접착강도로 기록하였다. 이때 pull-out rate는 50 mm/min으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

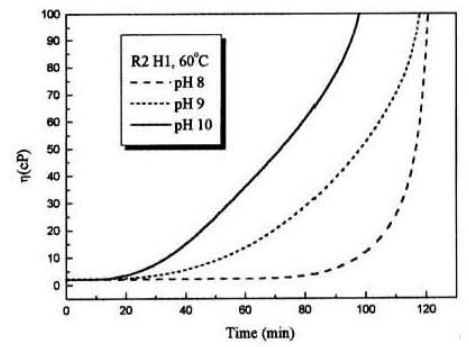
겔화는 반응물의 축합반응 동안 액체상이 고체상으로 전환되는 현상으로 모든 반응물이 결합되기 전에 발생되기 때문에 일반적으로 겔화 이후에도 반응은 계속된다. 따라서, 우수한 접착성능을 나타내기 위해서 접착제는 젖음성(wetting), 흐름성과 더불어 피착제 내부로 잘 흘러 들어가야 한다. 만일 접착제의 점도가 너무 높거나 접착제가 피착제와의 친밀한 접촉이 발생하지 않은 상태에서 겔화가 진행된다면 우수한 접착을 달성하기 어려워진다. 따라서, 접착제의 pot-life는 매우 중요하다. 레소시놀-HMTA 반응연구는 반응물의 pH, 반응온도 및 레소시놀과 HMTA mole 비 등의 조건 아래서 진행하였고 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. 반응온도 60℃와 반응물의 pH가 9인 조건에서 레소시놀과 HMTA의 mole 비에 따른 점도 변화는 Figure 1(a)에 나타나 있다. Figure 1(a)에 나타난 바와 같이 레소시놀과 HMTA의 mole 비가 6:1, 2:1, 1.2:1의 순으로 변함에 따라 반응속도는 급격히 증가하였다. 레소시놀은 포름알데히드와의 반응에 의해 메틸렌 고리를 형성할 수 있는 3개의 반응자리를 가지고 있다. 또한, HMTA는 분해되어 6 mole의 포름알데히드를 방출한다. 따라서 1.2:1과 2:1의 레소시놀과 HMTA의 mole 비는 1:5와 1:3의 레소시놀/포름알데히드 mole 비를 의미한다. 이론적으로 레소시놀/포름알데히드의 mole 비가 1:3에서 완전한 반응이 완결되리라 예상되지만 모든 포름알데히드가 반응에 참여하지 못하므로 이론적인 값보다 더 많은 양의 포름알데히드가 완전한 반응을 위해 요구되어지며 이는 Miller와 Robinson^[3]의 연구결과와도 잘 일치한다. 반응온도 역시 반응속도에 영향을 미치는데 Figure 1(b)에



(a)



(b)



(c)

Figure 1. Viscosity change of resorcinol-HMTA resin solution with reaction time.

나타난 바와 같이 반응온도가 증가할수록 결합제 분자 내로 공급되는 에너지의 증가로 인해 계의 엔트로피가 증가하여 반응에 필요한 에너지가 충분히 공급되어 반응속도는 증가하게 된다. 마지막으로 반응속도에 영향을 미치는 요소인 반응물의 pH에 따른 점도변화를 Figure 1(c)에 나타내었다. 일반적으로 페놀-포름알데히드 반응에서 산성 조건일 때 H^+ 이온이 활성화되어 친전자성 방향족 치환으로 노볼락이 합성된다. 반면 염기성 조건하에서는 OH^- 이온이 활성화되면서 높은 친핵성을 갖는 phenoxide가 매틸렌글리콜과 반응하여 레졸을 형성한다. 현 시스템에서 레소시놀과 HMTA간의 반응속도는 염기성 촉매 농도가 증가할수록 증가하는데 이는 nucleophile로서 레소시놀의 점진적인 활성화를 이끌기 때문이다. 이상의 결과로부터 레소시놀과 HMTA의 반응은 반응물의 mole 비, 반응온도 및 촉매의 양에 따라 조절될 수 있음을 알 수 있었다.

본 연구에서는 결합제의 직접블렌딩 메커니즘을 규명하기 위해 두 가지 경우를 상정하여 기초실험을 진행하였다. 레소시놀, HMTA, NaOH로 이루어진 결합제를 고무혼합물 배합과정에 직접 배합한 후 매트릭스 고무를 가교시킬 때 이들 역시 반응이 일어나도록 유도한 경우(Case I)와 결합제를 수용액 상에서 반응시켜 고화된 반응물을 얻고 이를 분쇄하여 고무혼합물에 배합한 경우(Case II)를 비교하였다. Case I의 경우는 매트릭스 고무가 경화될 때 결합제 역시 반응이 진행되므로 매트릭스 고무와 결합제간의 상호반응이 예상되지만, Case II의 경우는 결합제가 이미 경화된 상태이므로 이들이 매트릭스 고무에 단순히 분산된 상태, 즉 매트릭스 고무와 결합제 사이 계면에는 어떠한 반응도 없으리라 예상되었다. 레소시놀과 HMTA mole 비에 따라 결합제를 구성한 후 이들을 고무혼합물에 배합하였다. 매트릭스 고무를 경화지동을 고무레오메터로 측정 한 후 식 (1)에 의거하여 CR I를 구하고 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에 나타난 바와 같이 매트릭스 고무를 경화속도는 레소시놀과 HMTA의 mole 비에 크게 의존하였다. 앞서의 레소시놀과 HMTA의 반응 연구에서도 예측된 바와 같이 포름알데히드의 mole 비가 증가할수록 CR I는 증가하였다. 따라서, 결합제를 직접블렌딩할 경우 고무의 경화반응이 시작될 때 결합제의 반응도 시작되고 이것이 최종 매트릭스 고무를 경

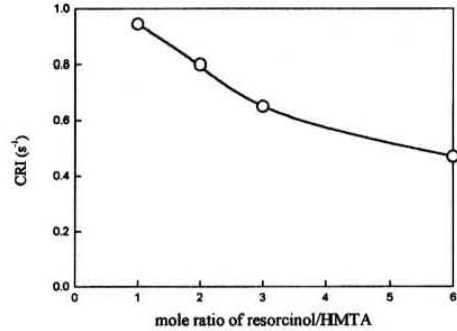


Figure 2. Cure rate index (CRI) of rubber matrix with the mole ratio of resorcinol to HMTA.

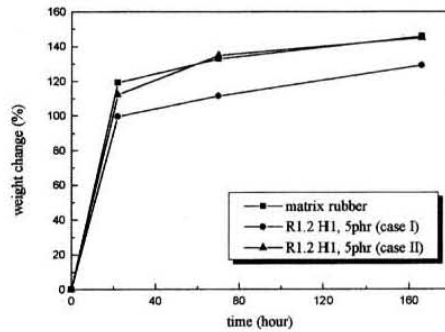


Figure 3. Weight change of rubber matrix with swelling time.

화속도에도 영향을 미침을 알 수 있었다.

Case I과 II 방법에 의해 얻어진 매트릭스 고무를 상대적인 가교밀도를 비교한 결과를 Figure 3에 나타내었다. 벤젠 용매에 침지한 시간에 따른 무게 변화로 상대적인 가교도를 비교하였는데 Case II는 Case I에 비해 많은 무게 변화를 보이고 있다. Case II의 경우는 결합제를 포함하지 않은 매트릭스 고무 자체의 시간에 따른 무게 변화 결과와 거의 일치하는데 이는 이미 경화된 결합제를 단순히 분산시켰기 때문에 고무 매트릭스를 가교시킬 때 고무 매트릭스와 결합제간의 상호 반응이 일어날 수 없으며 따라서 Case II의 결과는 매트릭스 고무 자체의 가교도를 반영한 결과라고 사료된다. 반면 Case I의 경우 매

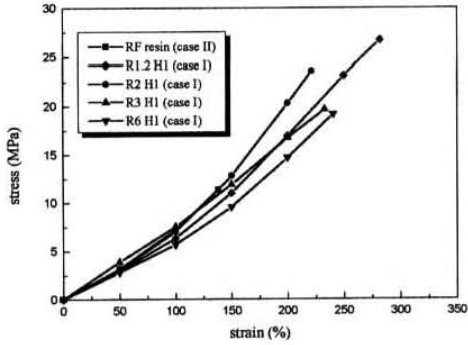
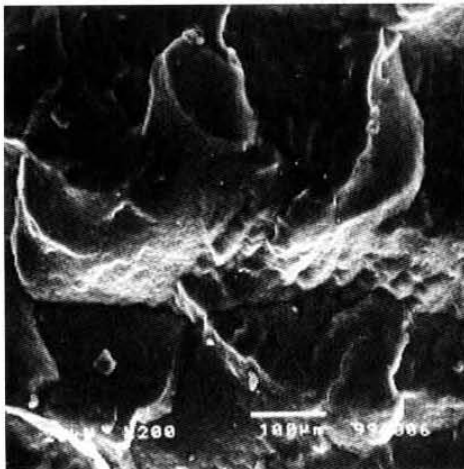


Figure 4. Tensile properties of rubber matrix with the different composition of bonding agents.

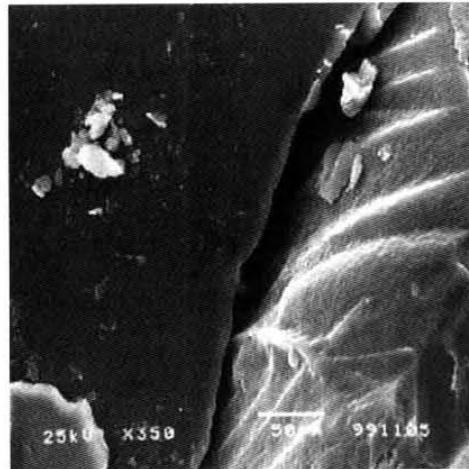
트릭스 고무 가교시 결합제 자체의 반응뿐만 아니라 결합제와 매트릭스 고무와의 반응이 발생하여 시간에 따른 무게 변화는 상대적으로 감소하였다. 따라서, Figure 3에 나타난 Case I 과 II의 시간에 따른 무게 변화 차이값은 결합제와 매트릭스 고무와의 반응에 의해 기여된 추가적인 매트릭스 고무의 가교도 증진 결과를 나타낸 값이라고 사료되었다. 이로부터 결합제를 직접블렌딩하여 고무 복합체를 구성하면 고무복합체를 가교시킬 때 고

무와 결합제간의 반응이 달성될 수 있음을 알 수 있었다.

결합제의 조성비에 따른 매트릭스 고무의 인장 물성은 Figure 4에 나타나 있다. 인장물성은 레소시놀과 HMTA의 mole비에 따라 다소 차이가 있지만 분명한 것은 결합제와 매트릭스 고무 사이의 어떠한 계면결합을 예상할 수 없었던 Case II가 가장 낮은 신율과 인장강도를 나타내고 있다는 것이다. 매트릭스 고무의 파괴에너지(Eb)는 응력-변형 곡선 아래 면적으로부터 측정되는데, Eb는 재료의 강인성(toughness)을 나타내는 지표이다. Case I의 경우 레소시놀과 HMTA의 mole 비에 따라 신율과 인장강도가 다소 차이가 있지만, 레소시놀과 HMTA의 mole 비가 1.2:1일 때 가장 Eb가 큰, 즉 가장 강인한 매트릭스를 얻을 수 있었으며 이는 앞서의 상대적인 가교밀도 결과와 잘 일치하는 결과라고 사료된다. 고무복합체의 물성은 매트릭스 고무와 보강섬유 사이의 계면 접착력에 크게 의존하지만, 고무복합체가 응력을 받을 때 매트릭스 고무 자체도 응력을 받기 때문에 매트릭스 고무의 강인성도 최종 고무복합체 물성에 기여한다. 따라서, 결합제의 성분은 변하지 않고 단지 레소시놀과 HMTA의 mole 비만 변화시켜 결합제를 구성하였기 때문에 매트릭스 고무와 보강섬유 사이 계면에서의 화학반응은 동



(a)



(b)

Figure 5. Morphology results with direct blending. (a) Case I; (b) Case II

일하다고 간주하면 매트릭스 고무의 Eb가 가장 큰 레소시놀과 HMTA의 mole 비가 1.2:1로 이루어진 결합제를 직접블렌딩할 경우 가장 우수한 매트릭스 고무-보강섬유 사이의 접착강도를 얻을 수 있으리라 예상된다.

Case I 과 II의 계면에서의 상호작용 여부를 명확히 보여주는 형태를 Figure 5에 제시하였다. Figure 5(a)에 따르면 Case I의 경우 결합제와 고무 매트릭스가 새로운 상을 형성하고 있음을 나타내고 있다. 반면 Figure 5(b)에 나타난 Case II의 경우는 결합제와 고무 매트릭스간에 명확한 계면 파괴 거동이 발생함을 보이고 있다. 이러한 결과들은 고무 매트릭스의 기계적 성질과 고무복합체의 접착력에 영향을 주는 요소로서 하나의 증거가 되는 것으로 사료된다.

Case I 과 II의 경우 나일론 코드와의 접착력 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에 나타난바와 같이 Case II의 경우 결합제를 첨가하지 않은 고무 매트릭스에 나일론 코드를 접착시킨 경우보다 더 낮은 pull-out force의 결과를 보여 주었는데 이는 이미 경화된 결합제를 분산시킬 경우 오히려 매트릭스 고무와 결합제 계면 사이에 약한 경계층(weak boundary layer)을 야기시켰기 때문이라 사료된다. Case I의 경우는 pull-out force가 Case II보다 증가하였으며, 레소시놀과 HMTA의 mole 비가 1.2:1인 조성에서 최대의 값을 나타내었다. 이상의 결과로부터 고무복합체 제조를 위한 직접블렌딩 공정의 가능성을 확인하였으며 현재 직접블렌딩에 의한 결합제와 보강섬유 사이의 접착 메커니즘 규명을 위한 연구가 진행중에 있다.

Table 2. Adhesion Strength between Rubber and Nylon with Different Composition of Bonding Agents

Composition		Pull-out force (N)
No Bonding Agent		56.01
Case II	R2 H1, 5phr	54.17
Case I	R1.2 H1, 5phr	75.71
	R2 H1, 5phr	70.93
	R6 H1, 5phr	67.47

4. 결론

본 연구를 통해 다음과 같은 결론이 도출되었다.

1. 레소시놀과 HMTA의 반응속도는 레소시놀과 HMTA의 mole 비, 반응온도 및 반응물의 pH에 크게 의존하였다.
2. 결합제의 HMTA/레소시놀의 mole 비가 증가할수록 이들이 직접블렌딩된 매트릭스 고무의 cure rate Index는 증가하였다.
3. 결합제를 직접블렌딩함으로써 전체 매트릭스 고무의 가교도는 증가하였고, 이로 인해 매트릭스 고무의 인장강도 및 나일론 코드와의 접착강도의 향상을 초래하였다. 직접블렌딩을 위한 결합제의 최적 조성은 레소시놀과 HMTA의 mole 비가 1.2:1인, 즉 레소시놀과 포름알데히드의 mole 비가 1:5인 조성이었다.
4. 결합제를 직접블렌딩한 매트릭스 고무의 모폴로지를 조사한 결과 Case I의 경우 결합제와 매트릭스 고무와의 반응에 의해 새로운 상이 형성됨을 알 수 있었고, 미리 반응시킨 결합제를 분쇄하여 블렌딩한 Case II의 경우는 결합제와 매트릭스 고무 사이에 약한 경계층이 발생됨을 알 수 있었다.

이상의 결과로부터 결합제의 직접블렌딩에 의해 보강섬유의 접착제 처리 공정을 생략한 고무복합체의 제조가 가능함을 알 수 있었고 향후 직접블렌딩에 의한 결합제와 보강섬유 사이의 접착 메커니즘이 규명된다면 고무복합체 제조공정의 단순화에 크게 기여하리라 기대된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 '98 특정기초연구과제(과제번호: 98-0502-09-01-3) 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. W. H. Charch and D. B. Maney, *U.S. Patent* 2, 128, 229 (1938).
2. H. Patterson, *Adhesive Age*, 6(9), 38 (1963).
3. A. L. Miller and S. B. Robison, *Rubber*

- World*, 137, 397 (1957).
4. H. Moulton, "Handbook of Adhesive", Reinhold Publish Corp., NY (1962).
 5. M. W. Wilson, *Tappi*, 43(2), 129 (1960).
 6. Y. Iyenger, *J. Appl. Polym. Sci.*, 22, 801 (1978).
 7. K. Matsushige, S. V. Radcliffe, and E. Baer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 20, 1853 (1976).
 8. L. N. Reeves, *Rubber World*, 132, 764 (1955).