

고온전단분쇄기술을 이용한 재생/신재 EPDM 고무 블렌드물의 특성

박현호* · 이창섭[†] · 나성택[‡]

화승 R&A 신공정혁신팀

[†]계명대학교 자연대 화학과

[‡]폴리원 기술연구소

(2005. 4. 18 접수)

The Characteristics of Recycled/Virgin EPDM Rubber Blends by High Temperature Shear-crushing Technique

Hyun-Ho Park*, Chang-Seop Lee, and Seong-Toek Na[‡]

Hwaseung R & A, Ltd., Kyungnam 626-210 Korea

[†]Department of Chemistry, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

[‡]Polyone R&D Center, Kyunggi, Korea

(Received April 18, 2005)

요 약. 신재 EPDM 고무와 폐 EPDM 고무를 고온 전단분쇄기술로 분말화한 재료를 다양한 혼합비로 블렌드물을 제조하고 재생재료의 함량에 따른 블렌드물의 가황 특성, 물리적 성질의 변화를 조사하였으며, 이 블렌드물의 내열성, 내부동역성 및 압축영구줄음율을 측정하였다. EPDM 고무 신재에 고온 전단분쇄기술로 제조한 재생 EPDM 재료를 0~50 phr까지 블렌드하여 각종 물성을 측정된 결과, 재생 EPDM 고무를 배합조성이 25~35 phr인 블렌드물이 저가이면서도 분산성, 내열성, 내부동역성 시험에 대한 물성변화율이 가장 작은 배합 구성으로 나타났다.

주제어: EPDM, 고온전단분쇄기술, EPDM, Shear Crushing Technique

ABSTRACT. Virgin EPDM and recycled EPDM fine particles that is crushed by high temperature shear-crushing technique from recycled EPDM were blended with the various mixing ratio to rubber blends. The cure characteristics and physical properties of these blended rubber compounding were investigated with the contents of recycled EPDM and physical properties of these blends for heat and antifreeze and compression set were also measured. Recycled EPDM materials prepared by high temperature shear-crushing technique were blended to virgin EPDM with the range of 0~50 phr. The testing results of physical properties indicated that the rubber blends of recycled EPDM with 25~35 phr turned out to be the best compounding showing good dispersibility, heat resistance and anti-freezer resistance and inexpensive in price.

Keywords: EPDM, 고온전단분쇄기술, EPDM, Shear Crushing Technique

서 론

산업의 발전과 더불어 고분자 물질은 우리 주위에 서 가장 많이 사용되는 화학재료 중 하나가 되었다.

그러나 고분자물질을 생산하여 사용한 후 발생하는 폐기물은 또 다른 환경오염 문제를 발생시키므로 고분자물질의 폐기물 처리는 고분자 신소재를 개발하는 것만큼 중요한 기술로 인식되고 있다.

엘라스토머, 합성섬유, 천연중합체 등을 포함하는 고분자물질의 성질은 화학적, 물리적 구조 및 성질에 의존하며, 이들의 화학적 성질은 세라믹이나 금속의 성질들과 매우 다르다. 그리고 고분자물질의 물리적 성질은 기본적으로 비슷하나, 시간, 온도, 그리고 주변 환경의 영향으로 모양과 구조는 변화될 수 있다.¹ 최근 우리 생활주변에서 각종 1회 용품을 비롯하여 고분자 재료의 사용량이 급격한 증가하여 많은 폐기물이 발생되었으며, 이는 오늘날 환경오염의 주범 중의 하나로 지목되고 있다. 따라서 고분자물질과 관련된 제조회사는 생산과 폐기물처리 문제를 동시에 고려해야하며, 특히 수출을 위한 품목에서도 환경문제를 해결해야만 생산 활동이 가능하게 될 전망이다. 현재 세계 각국에서는 자동차의 100% 재활용화(Total recycling system)를 목표로 재생기술을 연구 중이며, 그 중 고무재료에 관련되는 기술은 미세분말화, 표면처리기술, 혼련기술 등이 중요기술로 필요성이 인식되고 있다.

현재 대량 발생하는 대부분의 고무 폐기물은 소각을 통해 열에너지를 회수하는 방식으로 처리되고 있다. 그 이외에 재활용을 목적으로 진행된 다양한 연구 중 가장 실용화 가능성이 있는 기술은 폐고무를 미세 분말화하여 내충격성 충전재로 직접 활용하는 방법과, 분말화를 통해 증가된 반응 표면적에 열분해법 또는 Microwave 조사 등으로 표면활성화를 하여 가교 결합을 분리시키는 연구가 진행되고 있으나, 균일하고 재현성 있는 탈류효과를 기대하기 어려운 실정이다.²⁻⁴ 최근에는 재생고무를 건축소재를 비롯하여 다양한 용도로 개발하여 제품에 적용하고 있으나, 지금까지 선진국에 비해 국내의 폐 고무 재활용 기술은 초보적인 수준에 불과하기 때문에 재생품의 저하된 성능으로 그 용도가 제한되어 있으며 아직 경제성이 확보되지 못한 실정이다.

현재의 기술적 패러다임으로 볼 때, 고무재료의 재활용을 위한 두 가지 주요 핵심 공정은 미세분쇄기술⁵ (Size Reduction)과 탈류기술^{6,7} (Devulcanization)이다. 미세분쇄 기술은 덩어리 고무 형태를 입자화하여 표면적을 증가시켜 후속공정에서의 반응도를 향상시키는 기술이며, 탈류기술은 고무재료의 특성인 탄성과 복원력을 부여하기 위한 기술로서 가교구조를 끊어 성형 이전의 원료 고무 상태로 회복시키는 기술이다.

현재까지 고무재활용에 주로 사용된 기술은 기계식

상온 파쇄기술(Ambient Process), 냉동 파쇄기술(Cryogenic Process) 및 공랭식 파쇄 기술(TXML-25 Process) 등이 있다.⁸ 최근에 개발된 고무재활용기술로서 고온전단분쇄기술은 열경화성 고무 폐기물을 고온, 고압 환경에서 특수 전단력으로 피분쇄물 내의 내부에너지 축적을 극대화시켜 임계점 도달과 함께 폭발적인 에너지 분산을 통해 미세분말화 하는 방식으로서, 고무재료의 미세분쇄 및 표면활성에 의하여 효율적인 표면탈류가 동시에 구현되어 신재고무와 거의 동등한 수준의 불성을 가진 분말 상태의 재생재료를 제조할 수 있으며, 이는 원료고무로의 재적용이 가능하여 수입대체 효과를 기대할 수 있는 환경친화적인 분쇄 기술이다.

본 연구에서는 신재 EPDM 고무재료와 고온전단분쇄기술을 이용한 재생 EPDM 분말고무를 일정비율로 블렌드하여 표면분산도, 불성 중 내열성, 내부동액성 및 압축영구줄음율을 확인하여 재생 분말 및 신재 EPDM 고무의 블렌드성을 조사하였다.

실 험

시약 및 재료

본 연구에서 사용된 원재료 고무는 신재 EPDM 고무(EPT4035, MITSUI, 일본)와 재생 분말 EPDM 고무(E-200, 폴리원, 한국)를 사용하였다. 보강제로는 Fast extruder furnace(FEF) 등급의 국내 Korea Carbon 제품을 사용하였다. 그 밖에 첨가제로는 가스제인 P-90 오일(세창석유, 한국), 가황촉진조제인 Zinc oxide(ZnO, 한일아연, 한국), Stearic acid(S/A, LG, 한국), 촉진제인 M, TS(동양화학, 한국)와 가황제인 황(S, 미원상사, 한국)을 사용하였다.

배합방법 및 시편제조

본 연구에 이용된 모든 시편은 ASTM D3192에 의해 1차 혼련으로 배합하였으며, 1차 혼련에서는 용량 1.6 L 밀폐식 혼합기(봉신)를 이용하여 44 RPM 속도로 초기온도 40, 최종온도 120-130를 유지하였다. 투입순서는 신재고무 및 고온전단분쇄기(Rotor disperser)를 이용하여 제조한 재생 분말고무, 카본블랙 그리고 약품 순으로 투입하여 5분 동안 배합하였다. 배합물은 혼련 후 고무 탄성구조의 열적안정성을 고려하여 상온에서 6시간 동안 충분히 방치하였으며, 촉진제는

Table 1. The recipe for Virgin EPDM / Recycled EPDM rubber blends

재료명	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	비고
EPT3045	100	85	75	65	50	
재생분말	-	15	25	35	50	
FEF	60	60	60	60	60	
P-90	30	30	30	30	30	
ZnO	5	5	5	5	5	
S/A	1	1	1	1	1	
M	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
TS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
S	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
Total	199.5	199.5	199.5	199.5	199.5	

two-roll mill에서 약 80를 유지하며 10분간 혼합하였다. 각종 물성을 측정하기 위한 판상시편은 160 및 120 Kg/cm² 압력의 평판식 전열기를 이용하여 제조하였다. 이 판상시편은 시편절단기를 사용하여 아령형 3호의 시편 형태로 제조하였다. 본 실험에서 적용한 고무재료 및 각종 첨가제의 배합비율을 Table 1에 나타내었다.

물성측정 및 특성분석

재생 분말고무. EPDM Scrap을 고온전단 분쇄기로 분쇄하여 제조한 재생 분말 EPDM 고무를 입자크기 분석기(particle size analyzer, PSA)를 이용하여 입자 크기 분포를 측정하였다.

가황 특성. Virgin EPDM 고무와 재생 분말고무 블렌드물의 가황특성을 조사하기 위하여 Moving Disk Rheometer(MDR P200, 알파테크놀로지, 미국)에서 가황온도를 160 °C로 설정하여 최대, 최소 토오르크(Tmax, Tmin), 최적 가황시간인 Cure time(Tc90), 최초 고무 경화시간인 스코치 타임(ts2)을 측정하였다. 또한 Mooney viscometer(Monsanto, 미국)를 이용하여 121에서 각 블렌드물의 Mooney scorch time(T)과 Mooney 점도(ML₁₊₂)를 측정하였다.

물리적 특성. 인장특성은 ASTM D-412에 따라 시편을 제조하고 인장시험기(Instron 10, 미국)를 사용하여 25 °C에서 500 mm/min 속도로 측정하였다. 열에 대한 영향을 조사하기 위해 인장시험용 아령형 시편을 공기에 노출된 오븐에서 각각 100 °C, 120 °C, 150 °C, 180 °C로 유지하여 168시간 동안 열노화시킨 후 인장특성을 측정하였다. 또한 EPDM 고무는 라디에이터 호스에 주로 쓰이므로 부동액에서의 저항특성을 시

험하기 위해서 물과 부동액 50:50 비율로 혼합하여 115 °C에서 360시간 동안 방치한 후 기계적 특성을 측정하여 기본물성 대비 변화율을 측정하였다. 압축영구줄음율은 120 °C, 70시간 시험조건에서 평가하였다. 압축영구줄음율 실험에서 사용한 시험편은 원통형으로 두께는 12 mm, 직경은 29 mm로 제조하였으며 압축비율은 25%로 하였다. 블렌드물의 표면분산도를 관찰하기 위하여 인장실험이 끝난 시편의 파단면을 SEM(HITACHI, 일본, S4200)을 사용하여 500배 비율로 확대하여 관찰하였다.⁸

결과 및 고찰

재생 분말고무

고온전단분쇄기술은 고온 및 고압의 전단력을 이용해 분쇄물질 분자 내부의 에너지 축적을 극대화시켜 임계점을 초과함과 동시에, 축적된 에너지의 폭발적인 분산으로 미세하게 분쇄되면서 반응성이 큰 활성상태의 미립자로 분말화하는 기술로서, 재생한 분말고무는 기존의 분말이 가질 수 없는 화학적으로 활성화된 표면특성을 가지고 있다. 이 기술에서 사용하는 Rotor Disperser는 설비가 기존의 액체질소 분쇄기술 설비에 비하여 크기가 절반 이하이며, 850 μm 이하의 분말고무를 시간당 230 Kg 정도 생산할 수 있는 설비이다. 본 실험에서 측정된 재생 분말고무의 입도크기 분포는 Fig. 1에 나타내었다. 재생 결과 500 μm 이하의 입도크기는 90% 정도 얻을 수 있었다. 또한 이 기술로 생성된 분말은 다공성 공극이 생성되며 물리적 및 화학적 흡착효과가 증대되어서 고무재료 표면의 반응성을 극대화시켜주는 장점이 있다.

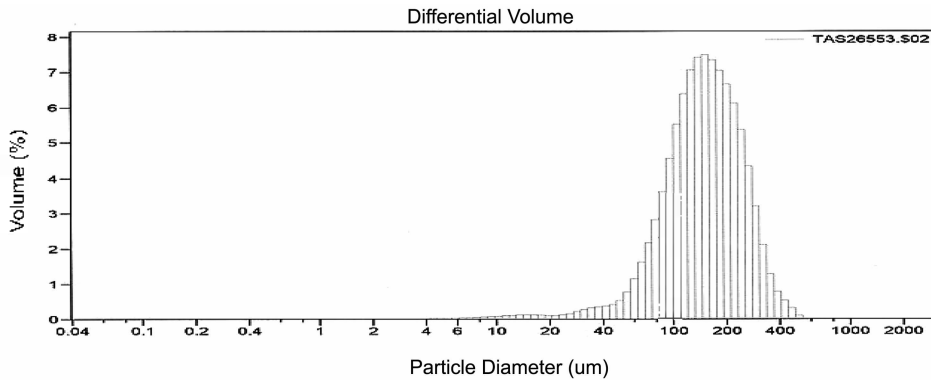


Fig. 1. Particle size distribution of the recycled rubber particles prepared by high temperature shear-crushing technique.

Table 2. Cure Characteristics of Virgin EPDM and Recycled EPDM rubber blends

항목		T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	비고
M10R 160 °C *20	Tmax	17.90	15.75	15.66	17.05	18.50	
	Tmin	1.04	1.12	1.48	1.90	3.34	
	Tc90	8.31	9.34	10.52	9.72	9.49	
	ts2	3.18	2.40	1.98	1.78	1.64	
MS100 °C		19.4	18.9	22.4	25.6	39.3	
ML121 °C Vm/T ₅		25.7/20	25.2/14.32	30.9/15.03	25.2/14.33	59.2/13.21	

블렌드물의 가황 특성

제조한 배합고무의 가황 특성을 레오미터로 조사하였다. 일반적으로 탄성체의 가교결합은 물 또는 그 이상의 사슬이 서로 접합된 결합을 말하는데, 가교 결합된 중합체는 적어도 사슬 당 둘 이상의 가교 결합을 포함하며 다른 사슬과의 이차원적 또는 삼차원적 망상구조를 형성하는 것으로 알려져 있다.⁹ 본 실험에서는 재생 분말고무를 0-50 phr 범위에서 0, 15, 25, 35, 50 phr 5 가지 비율로 변화시켜 재생 분말고무를 첨가하였을 때 배합고무의 가황특성을 측정하였으며, 이 때 나타난 측정값을 Table 2에 나타내었다. 재생 분말고무의 함량이 증가할수록 scorch time(Ts2)이 감소하는 것을 볼 수 있었다. Hamed 등은 재생 분말고무의 배합과정과 가황반응 중에 matrix 고무로부터 재생 분말고무로의 황의 이동을 관찰하였으며, 이러한 황의 이동에 의해 재생 분말고무로부터 가황촉진제 fragment의 matrix 고무로의 확산이 촉발됨을 보고하였다.¹² 따라서 이러한 황의 분쇄 고무로의 이동과 가황촉진제의 matrix 고무로의 이동에 의해 분쇄고무 배합물의 scorch time은 감소하였다.

물리적 특성

기본 물성, 신재 EPDM과 재생 분말고무를 블렌드하여 그 블렌드물의 경도, 인장강도, 신장율, 100% 인장응력률 측정하였다. 재생 분말고무 블렌드의 함량이 많을수록 인장강도 및 신장율이 점차적으로 감소하였으며 경도는 상승하였다. Fig. 2는 재생 분말고무의 함량 증가에 따라 측정된 인장강도의 결과를 나타내었는데, 재생 분말고무가 함유되면 신재 100%인 재료에 비해서는 비교적 낮은 수준으로 나타났다. Fig. 3에서는 재료의 파단 시 측정된 신장율 값을 나타내었는데, 재생 분말고무가 첨가되면서 신장율은 감소하는 추세를 나타냈다. 또한 Fig. 4에는 시료를 100% 신장변형 후 나타난 인장응력 값을 나타내었으며, 재생 분말고무가 첨가되면서 인장응력이 증가하는 경향을 보였다. 이는 전체적으로 보아 재생 분말고무가 분자사슬 내에 충전되면서 블렌드 고무의 결합길이들 짧게 해서 신장율이 떨어진 것으로 생각된다. 또한 인장강도에 비해 100% 신장변형 시 나타난 응력 값의 상승폭이 큰 것은 재생 분말고무끼리 안정적으로 재구성된 상호간 인력 때문인 것으로 판단되며, 이는 입자의 공간배열이 안정화 내지는 고정화되

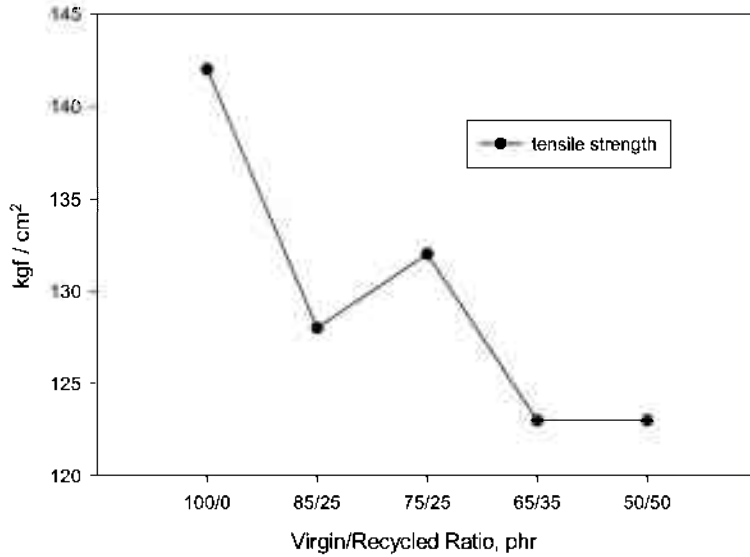


Fig. 2. Basic properties of tensile strength as a ratio of recycled EPDM.

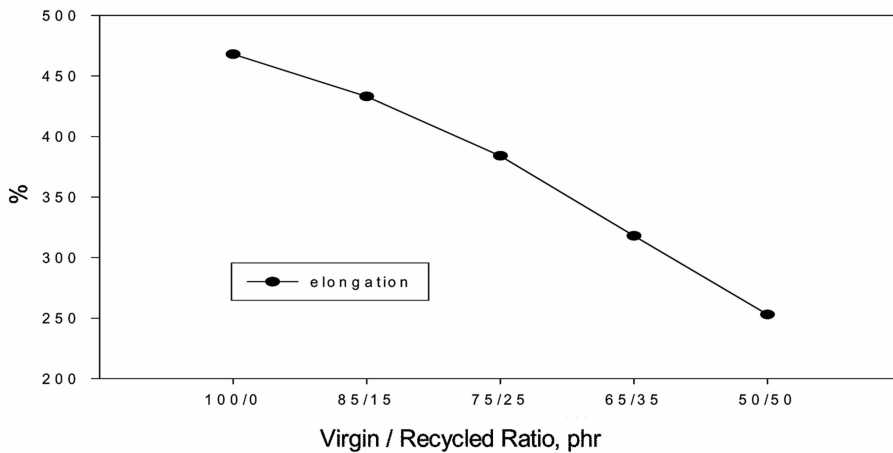


Fig. 3. Basic properties of elongation as a ratio of recycled EPDM.

어 동적 성능에 있어서 필요한 특성이 발휘된다고 보고된 내용과 일치한다.¹⁰⁻¹¹⁾

내열 특성. 재생 분말고무를 첨가한 블렌드물의 내열 특성을 측정하기 위하여 고무시편을 100℃, 130℃, 150℃, 180℃에서 168시간 동안 노화시킨 후 블렌드물의 경도, 인장강도, 신장율 등을 측정하였으며, 온도별 인장강도 및 신장율의 변화율을 Fig. 5와 Fig. 6에 각각 나타내었다. 재생 분말고무 함량에 따른 온도별 인장강도의 변화는 130-150℃ 온도에서는 재생 분말고무가 많을수록 변화율의 변화폭이 일정하나,

180℃ 온도에서는 다른 온도범위와는 다른 불성변화를 보였다. 또한 180℃ 노화시험에서는 재생 분말고무의 함량이 많을수록 낮은 인장강도 변화율을 보였다. 재생 분말고무가 전혀 없는 신재 100% 재료는 180℃ 온도에서 급격한 인장강도의 변화를 보였으나, 재생 분말고무가 충전되면 블렌드물의 분자사슬 연속성이 낮은 상태로 되어 이 온도에서는 열을 가하더라도 낮은 인장강도의 변화를 보였다. 반면에 Fig. 6은 온도에 따른 블렌드물의 기본 불성 중 신장율에 대하여 내열 후 신장율의 변화율을 나타낸 것으로서,

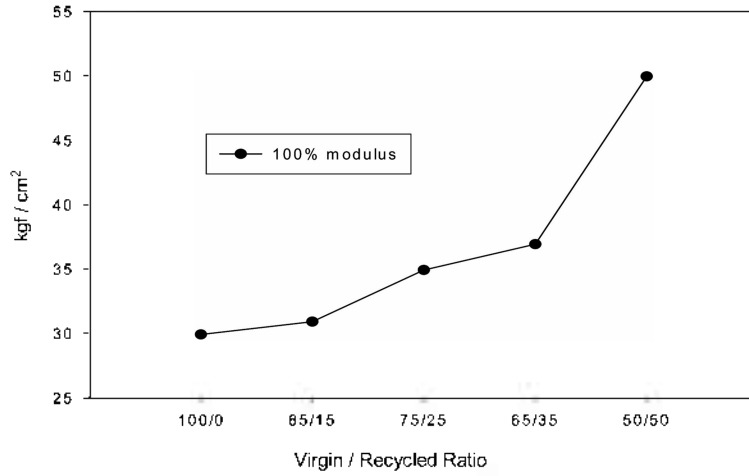


Fig. 4. Basic properties of modulus as a ratio of recycled EPDM.

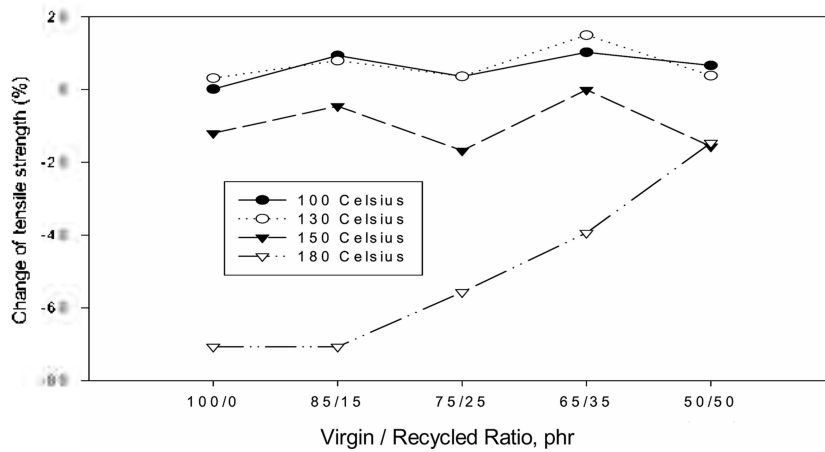


Fig. 5. Change of tensile strength measured after heated aging test.

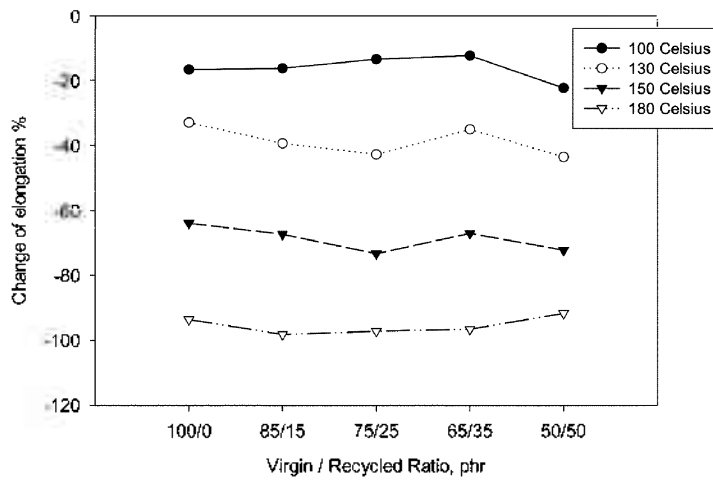


Fig. 6. Change of elongation measured after heated aging test.

Table 3. Anti freezing resistance of Virgin EPDM and Recycled EPDM rubber blends

항목		T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	비고
내부동액성 *115 °C *360 IIR	Hs	+6	+6	-7	-10	+11	
	Ts	+15	+16	+16	-20	+25	
	Eb	-38	-40	-42	-46	-50	
	V	+3.5	+3.9	+4.0	+5.5	+6.0	

Table 4. Compression set of Virgin EPDM and Recycled EPDM rubber blends

항목	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	비고
120 °C*70IIR	40.5%	42.1%	45.05	50.5%	52.7%	

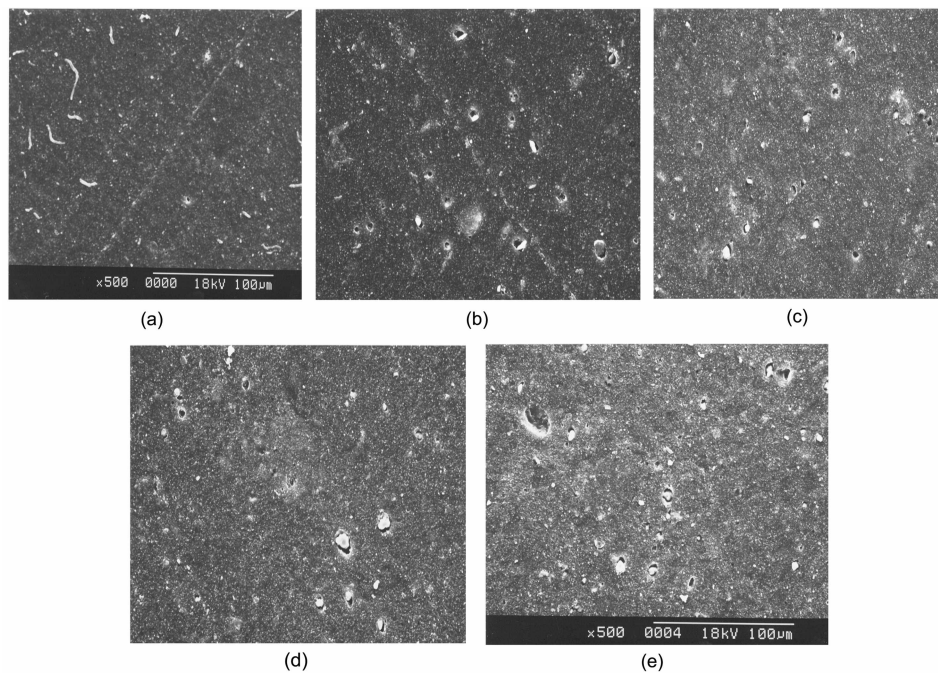


Fig. 7. SEM photographs of rubber surface obtained after breaking specimen. (a) Virgin EPDM 100 phr, (b) Virgin EPDM 85 phr+Recycled EPDM 15 phr, (c) Virgin EPDM 75 phr+ Recycled EPDM 25 phr, (d) Virgin EPDM 65 phr+Recycled EPDM 35 phr, (e) Virgin EPDM 50 phr+Recycled EPDM 50 phr.

온도가 100 °C에서 180 °C로 높아지면서 기본물성의 신장율과 비교하여 변화율이 증가하였다. 또한 각 온도조건에서 재생 분말고무의 함량이 증가함에 따라 신장율의 변화는 일정하였는데, 이는 일에 의한 분자 사슬 절단은 재생 분말고무의 함량과 무관하다는 것을 가리킨다.

내부동액성. 자동차용 고무재료로 사용되는 EPDM 고무는 에틸렌 클리록이 함유된 부동액에서 가장 많이 사용되고 있으므로 본 연구에서 사용한 재료도 부동액에 대한 저항성을 시험하였다. 시험방법은 규정된 온도와 시간 동안에 시편을 유체에 노출시키는 것

이며, 시편의 노출 전후 기계적 물성 및 부피의 변화율을 측정하여 유체에 대한 재료의 저항성을 평가하였다. 본 실험에서는 자동차 부품 중 라디에이터 호스 규격을 근거로 하여 115 °C, 360시간 동안 시료를 부동액에 노출시킨 후 기계적 물성 및 부피변화를 측정하여 노출 전 물성과 비교하였으며 그 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3의 물성을 보면 재생 분말고무 25 phr 블렌드물까지는 비블렌드물인 T-1과 비교하여 물성변화폭이 거의 동등한 수준이거나 그 이상으로, 재생 분말고무가 블렌드 되면 시료의 물성에 차이가 있다. 이는 25 phr까지는 재생 분말고무가 일부 탈

황이 되어 분자사슬의 결합을 방해하지 않으나, 재생 분말고무의 함유량이 높아질수록 분자사슬의 결합을 방해하여 분자구조가 느슨해지며 이로 인해 부동액의 침투성이 증가하여 불성의 변화폭이 증가한 것으로 판단된다.

압축영구줄음을. 동적인 압축이나 전단력을 주는 부분에 이용되는 가황고무의 가열압축에 의한 잔류변형을 측정하기 위해 압축영구줄음을 시험을 하였으며 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 이 시험결과도 내부동액성 시험결과와 같이 T-4부터 급격한 불성변화를 보였으며, 이 또한 재생 분말고무가 분자결합을 방해하여 분자사슬 길이가 짧아짐으로 인해 가열압축 후 복원력이 낮아진 것으로 사료된다.

표면분산상태 측정. 재생 분말 EPDM 고무를 0, 15, 25, 35, 50 phr 비율로 신재 EPDM 고무에 블렌드하여 시편을 제작하고 전자현미경을 이용하여 표면분산도를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 재생 분말고무가 첨가되면서 분산성이 떨어지는 것으로 판단되며 재생 분말고무 25~35 phr까지는 미분산 약품이 보이지만 50 phr이 포함된 시편과 비교하여 양호한 분산상태를 보이고 있다.

결 론

고온전단분쇄기술로 제조한 EPDM 재생 분말고무를 신재 EPDM 재료와 블렌드 하여 기본물성 및 내열성을 측정하였으며 실험결과를 바탕으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 재생 분말고무는 분자사슬네의 황 결합을 일부 절단하여 적정가황 시간이 길어지며, 또한 재생 분말고무 내에 잔존하는 촉진제가 블렌드물에 영향을 주어 스코치 시간이 짧아지는 것으로 판단된다.

2. 재생 분말고무가 가황 시 분자결합을 방해하므로 인장강도가 저하되며 그로 인해 신장율이 저하되나, 재생 분말고무 끼리의 결합력으로 인해 모듈러스는

항상된다고 사료된다.

3. 외부 열에 의한 블렌드물의 분자사슬 절단은 재생 분말고무 함량과 무관하며 재생 분말고무가 내열 후 불성에 미치는 영향은 없는 것으로 나타났다.

4. 재생 분말고무가 첨가되면서 분산성이 떨어지는 것으로 판단되며, 재생 분말고무 25~35 phr까지는 미분산 약품이 보이지만 50 phr과 비교하여 양호한 분산상태를 나타내었다.

5. 본 연구에서 신재 EPDM 고무에 대한 최적의 재생 분말 EPDM 고무를의 비율은 25~35 phr로 나타났다.

인 용 문 헌

1. J. H. Choi, "폐플라스틱과 환경", 푸른길, Chap. 1, 2000: 35.
2. B. D. Bauman, "High-value engineering materials from scrap rubber", *Rubber World*, May, **30** (1995).
3. J. D. Osborn, "Reclaimed tire rubber in TPE compounds", *Rubber World*, May, **34** (1995).
4. M. W. Rouse, "Development and application of superfine tire powders for compounding", *Rubber World*, June, **25** (1992).
5. R. Kohler and J. O' Neill, Oct. 17-20, 1995. Cleveland, Abstract in *Rubber Chem. Technol.* **1996**, *69*, 146.
6. J. Scheirs, "Polymer Recycling", Chap. 12, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1998.
7. I. Franta, "Elastomers and Rubber Compounding Materials", Chap. 5, Elsevier, 1989.
8. KS m 6518, 가황고무 불리시험방법.
9. J. Y. Jin, H. S. Kim, and S. Y. Choi, "합성고무 보강제 Silica의 화학처리에 관한 연구(1)-Silica의 MDI 처리", *J. Kor. Ins. of Rubb. Ind.*, **1995**, *30*(1), 45.
10. A. Casale, R. S. Porter and J. F. Johnson, *Rubber Chemistry and Technology*, **1971**, *44*, 534.
11. M. W. Ranney, K. J. Sollman and R. J. Pickewell, *Rubber Chemistry and Technology*, **1972**, *45*, 1166.
12. D. Gibala and G. R. Hamed, *Rubber Chem. Technol.*, **1994**, *67*, 636.