

TMTD, MBTS, CBS 촉진제의 구조가 실리카로 충전된 천연고무 복합소재의 가황 및 물성에 미치는 영향

김성민 · 남채석 · 김광제[†]

동아타이어공업(주)
(2010년 10월 13일 접수, 2011년 1월 19일 채택)

TMTD, MBTS, and CBS Accelerator Effects on a Silica Filled Natural Rubber Compound upon Vulcanization Properties

Sung Min Kim, Chae Seok Nam, and Kwang Jae Kim[†]

Dong Ah Tire & Rubber Co. Ltd, Gyeongnam 626-110, Korea
(Received October 13, 2010; Accepted January 19, 2011)

본 연구에서는 화학적 구조가 다른 thiuram 계 촉진제인 TMTD (tetramethyl thiuram disulfide), thiazole 계 촉진제인 MBTS (2,2-dithiobis(benzothiazole)), sulfenamide 계 촉진제인 CBS (n-cyclohexyl benzothiazyl-2-sulfenamide)를 사용하여 각각의 촉진제가 실리카가 충전된 천연고무의 가황 특성에 미치는 영향을 비교 평가하였다. TMTD는 상대적으로 빠른 가류 속도와 높은 최대 토크값(T_{max}), 우수한 기계적 물성을 보였고 MBTS는 상대적으로 중간 정도의 가황 시간과 낮은 T_{max} , 기계적 물성을 보였다. 마지막으로 CBS는 느린 가황 시간을 나타낸 반면 상대적으로 우수한 T_{max} 와 기계적 물성을 나타냈다. 유사한 가황 특성 경향은 카본블랙이 충전된 천연고무 컴파운드에서도 찾아볼 수 있었다.

Various types of accelerators, thiuram (TMTD), thiazole (MBTS), and sulfenamide (CBS) are added into a silica filled natural rubber (NR) compound. Their effects on vulcanization properties are also investigated. TMTD shows a fast vulcanization rate and a higher maximum torque (T_{max}), as well as excellent mechanical properties (hardness, 300% modulus, tensile strength, elongation). MBTS shows a moderate vulcanization rate, a lower T_{max} , and mechanical properties. Finally, CBS shows a slow vulcanization rate but excellent mechanical properties. The same vulcanization trend can be found in carbon black filled NR compounds.

Keywords: accelerators, silica, natural rubber, vulcanization characteristics, mechanical properties

1. 서 론

촉진제가 처음 발견된 이후 그 동안 이상적인 촉진제를 만들기 위한 수많은 노력들이 있었다. 최초로 Goodyear-Hancock이 황을 사용하여 고무를 가황시키는 방법을 발견한 후[1] 65년이 지난 1906년, Oenslager에 의해 유기 가황 촉진제인 aniline이 등장하였다. 그러나 aniline은 고무 제품에 사용하기에 너무 독성이 강한 단점이 있었다[2]. 1907년 aniline을 개질하여 독성이 덜한 thiocarbanilide가 촉진제로서 소개되었다. 1919년에는 thiocarbanilide를 carbon disulfide로 개질하여 aliphatic amine (dithiocarbamate)의 구조를 가진 촉진제들이 사용되기 시작하였다[3]. Guanidine 계 촉진제 또한 비슷한 시기에 개발되었다[4]. 위에 소개한 촉진제들은 우수한 가류 속도와 가교 밀도를 갖기 때문에 현재도 여전히 활발히 사용되고 있다. 그러나 대부분의 dithiocarbamate 계 촉진제들은 스코치에 대한 안정성이 떨어지기 때문에 그 활용도가 낮다. 1925년에 최초의 지효성 촉진제로 2-mercaptobenzothia-

zole (MBT)와 2-mercaptobenzothiazole disulfide (or 2,2'-dithiobisbenzothiazole) (MBTS)가 소개되었다[5-7]. 1930년대 Zaucker와 Bogemann이 sulfenamide의 가황지연효과를 발견한 것은 촉진제에서의 중요한 발전 중 하나였다[8]. 1937년에는 Harman이 N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide를 발견함에 따라 최초의 상업용 benzothiazole sulfenamide 촉진제가 개발되어 지연시간의 증가와 함께 빠른 가황이 가능하게 되었다[9]. 이런 지연효과들은 1940년대 스코치가 발생하기 쉬운 oil furnace black 등이 도입됨에 따라 현장작업자들의 공정시간을 확보하기 위해 필요성이 대두되었다. 그 후에 더 뛰어난 지연효과를 가진 촉진제들이 개발되었다[10]. 또한 1968년에 premature vulcanization inhibitor (PVI)와 n-cyclohexylthiophthal-imide (CTP)가 소개됨에 따라 더 큰 발전이 이루어졌다[11]. 위 가황지연제들은 benzothiazole sulfenamide 촉진제들과 함께 병행해서 소량의 농도로 쓰인다. 앞에서 열거한 촉진제의 발전은 질소와 황을 포함하는 유기화합물들이다. 앞에서 소개했듯이 다양한 종류의 촉진제들이 개발되고 그에 대한 연구활동이 진행되었지만 이는 모두 카본블랙이 충전된 컴파운드에 적용하여 이루어진 결과들이다. 실리카 시스템에 대

[†] 교신저자 (e-mail: kkim@dongahtire.co.kr)

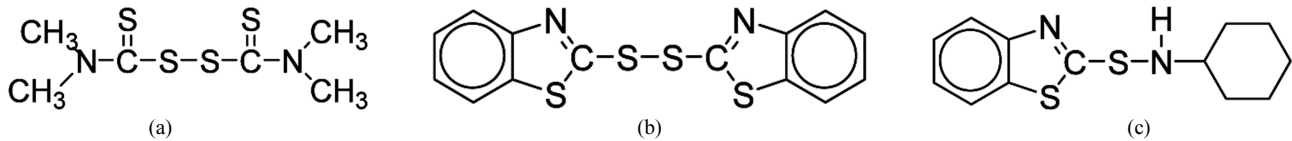


Figure 1. Chemical structure of accelerators (a) TMTD (tetramethyl thiuram disulfide), (b) MBTS (2,2'-dithiobis(benzothiazole)), and (c) CBS (n-cyclohexyl benzothiazyl-2-sulfenamide).

한 다양한 종류의 촉진제들의 적용은 아직 그 연구활동이 미비한 실정이다. 실리카는 실란과 함께 고무복합소재에 첨가되었을 시 고무사슬과의 3차원적 사슬구조를 형성함에 따라 카본블랙을 첨가했을 시 보다 여러 우수한 물성들을 보인다. 또한 타이어에 중요시 되고 있는 특징인 노면접지력, 회전저항력 등이 카본블랙 복합소재보다 우수하기 때문에 노면안정력 및 연비향상에 우수한 특성을 보인다. 이에 대한 연구는 1991년 Rauline이 처음으로 이에 대한 특허를 발표한 이후에 본격적으로 많은 연구가 진행되어 왔다[12-29]. 세계적으로 기술력이 있는 타이어 제조회사들은 이미 실리카 복합소재를 타이어 제조에 사용하고 있고 현재 다른 일반 고무제품에도 사용이 확대되고 있는 추세이다. 실리카와 카본블랙은 그 구조나 특성 등이 다르기 때문에 각각의 시스템에서 촉진제가 가황에 미치는 영향은 차이를 보일 것이라고 추측할 수 있다. 현재까지 촉진제의 구조가 카본블랙입자가 충전된 천연고무 복합소재에 미치는 영향에 대한 연구는 있었다[23,30]. 하지만 카본블랙과 비교해서 입자표면의 화학적 구조가 다른 실리카 입자(hydroxyl기(-OH))가 충전된 천연고무 복합소재에 대해서 촉진제가 미치는 영향에 대한 체계적인 연구는 없었다.

본 연구에서는 화학구조가 다른 여러 종류의 촉진제가 실리카 시스템의 가황에 대해서 미치는 영향을 살펴보기 위해 thiuram 계 TMTD (tetramethyl thiuram disulfide), thiazole 계 MBTS (2,2'-dithiobis (benzothiazole)), sulfenamide 계 CBS (n-cyclohexyl benzothiazyl-2-sulfenamide) 등의 촉진제를 사용하여 실리카가 충전된 천연고무 컴파운드의 가황 특성 및 가황물의 기계적 물성에 미치는 영향들을 비교 평가하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

천연고무(Natural Rubber)는 PAN RUBBER사에서 제조한 무늬점도(Mooney viscosity)가 ML 1+4 (100 °C)에서 50 (+5, -5)인 STR5 CV 50 grade를 사용하였다. 실리카는 SHANDONG Link Silica CO.,LTD에서 제조한 평균 입자크기가 15 nm, BET surface area가 160~190 m²/g인 실리카(LK955-1)를 사용하였다. 커플링제는 DEGUSSA에서 제조한 TESPT (bis(3-triethoxy silyl propyl)tetrasulfane, Si-69)를 사용하였고, 황성제로는 피제이 켈텍(주)에서 제조한 zinc oxide와 SURIACHEM사에서 제조한 stearic acid, 그린케미칼사의 KONION PEG-4000을 사용하였다. 가교제로는 미원상사(주)의 유헥(MIDAS SP 325)을 사용하였다. 촉진제는 QINGDAO DUOTE사의 TMTD, MBTS, CBS를 사용하였다. 각 촉진제의 화학구조는 Figure 1에 나타내었다.

2.2. 배합

본 실험에 사용한 밀폐식 혼합기는 탄젠셜(tangential) 타입으로 로터의 회전수가 44 rpm인 1.6 L의 반바리믹서(banbury mixer, BS-B16S, Bongshin Casting & Machinery CO.,LTD)를 이용하였다. 롤밀(two roll mill)은 각 롤의 속도비가 1 : 1.2이고 앞 롤의 회전수는 19 rpm인

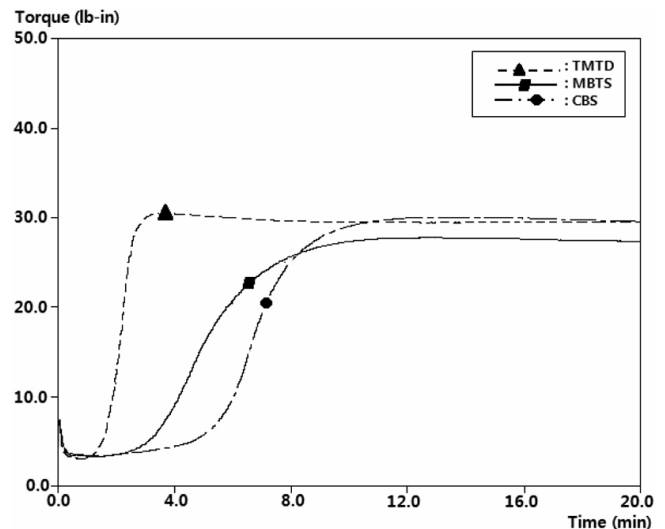


Figure 2. Cure characteristics of the silica/natural rubber compounds with various accelerators.

대용기계공업사의 제품을 사용하였다. 배합은 2단계에 걸쳐 진행하였다. 먼저 1단계는 천연고무와 실리카, 커플링제를 넣고 5 min 간 믹싱한 다음, zinc oxide와 stearic acid, PEG-4000을 넣고 다시 7 min 간 믹싱하여 CMB (carbon master batch)를 제조하였다. 2단계는 롤밀을 이용하여 CMB와 황 및 가황촉진제(TMTD, MBTS, CBS)를 배합하여 FMB (final master batch)를 제조하였다. 롤의 발열에 의한 스크치 발생을 방지하기 위해서 3 min 내에 혼합을 완료하였다. 물성 평가를 위하여 제조된 FMB는 고온압축기(hot press, DAE LIP IRON WORKS CO.)를 이용하여 각 배합비에 따른 적절한 가황 시간($t_{90} + 90$ s)동안 160 °C에서 가압하여 최종 가황물을 제조하였다.

2.3. 평가

제조된 최종 가황물을 이용하여 아령 3호 시편을 만들고 만능인장기 (universal testing machine, Instron 3365)를 이용하여 100, 300% 모듈러스, 인장강도, 신장율을 측정하였고, 대경(주)의 레오미터(DRM-100) [160 °C, 20 min], 무늬점도기(DMV-200C)[125 °C]를 이용하여 t_{10} , t_{90} , T_{min} , T_{max} 를 평가하였다. 경도는 TECLOCK사의 shore A 타입 경도기로, 비중은 비중계(densimeter H, Toyoseki)를 사용하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 가황 특성

Figure 2는 촉진제에 따른 각각의 가황 특성(160 °C에서 20 min 경과)을 나타낸 그림이다. t_{90} 가황 시간은 다음과 같이 나타났다.

$$t_{90} \text{ TMTD (161)} < \text{MBTS (500)} < \text{CBS (568)}$$

[단위 : sec]

Table 1. Formulation Used in This Study (Unit ; phr)

Materials	T1	T2	T3	Product name
NR ¹⁾	100	100	100	CV 50
Silica	40	40	40	LK955-1
Silane	4	4	4	Si-69 ²⁾
ZnO	5	5	5	ZnO#S
Stearic Acid	2	2	2	Stearic Acid
PEG ³⁾	2	2	2	KONION
Sulfur	2	2	2	MIDAS SP 325
TMTD ⁴⁾	1	-	-	TT
MBTS ⁵⁾	-	1	-	M
CBS ⁶⁾	-	-	1	CZ

¹⁾ natural rubber
²⁾ TESPT (bis (3-triethoxy silyl propyl) tetrasulfane)
³⁾ poly (ethylene glycol)
⁴⁾ tetramethyl thiuram disulfide
⁵⁾ 2,2'-dithiobis(benzothiazole)
⁶⁾ n-cyclohexyl benzothiazyl-2-sulfenamide

Table 2. Vulcanization Properties of Silica/Natural Rubber Compounds with Various Accelerators

	T _{min} (Nm)	T _{max} (Nm)	T _{max-min}	t ₁₀ (sec)	t ₉₀ (sec)	t ₉₀₋₁₀	(T _{max-min} / t ₉₀₋₁₀) × 100
TMTD	0.4	3.5	3.1	98	161	63	4.9
MBTS	0.4	3.1	2.7	212	500	288	0.9
CBS	0.4	3.4	3.0	319	568	249	1.2

Thiuram 계 촉진제인 TMTD는 t₉₀ 가항 시간과 최대 토크(T_{max}) 값을 161 s와 3.5 Nm로 나타냈다. 이는 thiuram 계 촉진제가 실리카가 충전된 천연고무 복합소재 내에서 thiazole이나 sulfenamide 계 촉진제보다 t₉₀에 도달하는 시간이 짧다는 것을 보여준다. 일반적으로 카본블랙이 충전된 천연고무 복합소재 내에서 thiuram 계 촉진제는 초촉진제로써 빠른 가류 속도를 나타내는데 본 실험의 결과는 위의 경향과 비슷한 경향을 보여준다[23].

Thiazole 계 촉진제인 MBTS는 비교적 중간 정도의(즉, thiuram 계보다는 늦고 sulfenamide 계보다는 빠른) t₉₀ 최적 가항 시간과 최대 토크(T_{max}) 값을 나타냈다. 일반적으로 thiazole 계 촉진제는 카본블랙 복합소재 내에서 중 및 고온에서 효과적인 가류를 일으키고 넓은 가류 범위와 함께 스코치 안정성이 있는 것으로 알려져 있다[23].

지효성 촉진제인 sulfenamide 계 CBS는 568 s로 느린 최적 가항 시간(t₉₀)을 나타내었다. Sulfenamide 계 촉진제는 우수한 스코치 안정성과 토크값, 중간 정도의 가류 속도를 나타내는 효과를 발휘한다[23]. 본 실험의 결과는 위와 비슷한 경향을 보이고 있다.

T_{min}, T_{max}, 반응개시속도(t₁₀), 최적가항시간(t₉₀)들은 Table 2에 요약하였다.

결론적으로 각 촉진제가 실리카가 충전된 천연고무 복합소재에서 가항 반응에 미치는 영향은 카본시스템과 비슷한 경향을 보였다.

3.2. 기계적 물성

300% 모듈러스와 인장강도는 다음과 같은 크기의 순서로 나타났다.

300% 모듈러스 | MBTS (5.3) < CBS (6.3) < TMTD (7.5) [단위: MPa]
 인장강도 | MBTS (19.9) < CBS (23.8) < TMTD (26.6) [단위 : MPa]

Table 3. Mechanical Properties of Silica/Natural Rubber Compounds with Various Accelerators

	100% Modulus (MPa)	300% Modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
TMTD	2.0	7.5	26.6	630
MBTS	1.8	5.3	19.9	630
CBS	2.0	6.3	23.8	630

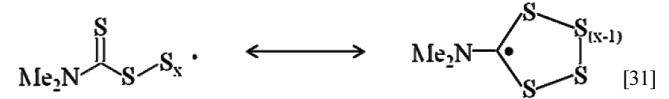


Figure 3. Schematic presentation of stabilized thiuram persulfenyl radical structure via ring formation[31].

Thiuram 계 촉진제인 TMTD를 사용하였을 시, 300% 모듈러스와 인장 강도가 7.5와 26.6 MPa로 가장 우수한 값을 나타냈다. 또한 sulfenamide 계 촉진제는 thiuram 계 촉진제 보다는 낮고 thiazole 계 촉진제 보다는 높은 중간 정도의 값을 나타냈다. 이 경향은 cure curve 곡선에서 보여주었듯이 T_{max}값의 경향과 일치함을 보여준다(Table 2 참조). 또한 가교밀도의 정도를 나타내는 T_{max-min} 값에서도 같은 경향을 보여주었다.

즉, T_{max-min} | MBTS (2.7) < CBS (3.0) < TMTD (3.1) [단위 : Nm]
 Elongation | TMTD = MBTS = CBS (630) [단위 : %]

Thiuram 계 촉진제인 TMTD와 sulfenamide 계 촉진제인 CBS, thiazole 계 촉진제인 MBTS는 모두 630%의 값을 나타냈다. 즉, 여기에서 각 촉진제가 기계적 물성에 미치는 영향의 차이는 관찰할 수 없었다. 결과는 Table 3에 요약하였다.

3.3. 고찰

Thiuram 계 촉진제는 dithiocarbamate radical (R₂N(C=S)S·)과 persulfenyl radical (R₂N(C=S)SS_x·)로 동시에 존재한다. Persulfenyl radical (R₂N(C=S)SS_x·)은 공명구조(R₂NCS_{x-1}S₃·)를 이루며 안정한 상태로 존재한다[31].

이러한 공명구조를 이루고 있는 TMTD는 고무의 이중결합과 바로 빠르게 반응하여 황이 빠른 가교를 시키는데 도움을 주고 이 때문에 MBTS나 CBS보다 빠른 가류속도를 나타낸다.

Sulfenamide 계 촉진제인 BtS-NHR은 가열시 BtS·와 ·NHR로 나뉘지고(Figure 4.1) (S-N bond strength : 467 kJ/mol) 이때 생성된 BtS는 반응하지 않은 BtS-NHR를 공격해서 BtS-SBt를 만든다(Figure 4.3) [32-36]. 즉, sulfenamide 계 촉진제(BtS-NHR)는 몇 개의 분자재결합 단계를 거쳐 BtS-SBt의 형태를 만든다.

이와 같이 BtS-SBt의 형태를 만드는 동안(Figure 4.1~4.3) 분리하고 재구성되고 결합하는 일련의 과정을 거치면서 에너지를 흡수하기 때문에 sulfenamide 계 촉진제(CBS)의 가류속도는 상대적으로 MBTS와 TMTD보다 더 늦다. 위와 같은 구조적인 차이로 인해 TMTD, MBTS, CBS의 가류속도를 비교하면 TMTD가 제일 빠르고 다음으로 MBTS, CBS의 순으로 지연됨을 보인다. 즉, CBS에서 MBTS로 변환(transformation)하는 동안 에너지를 흡수하면서 가항반응이 늦게 일어나며 따라 가류속도가 길어지게 된다(Figure 4.1~4.3). 또한 MBTS는 MBT로 변환하는 dissociation 반응(Figure 4.4~4.5)과 고무사슬에 결

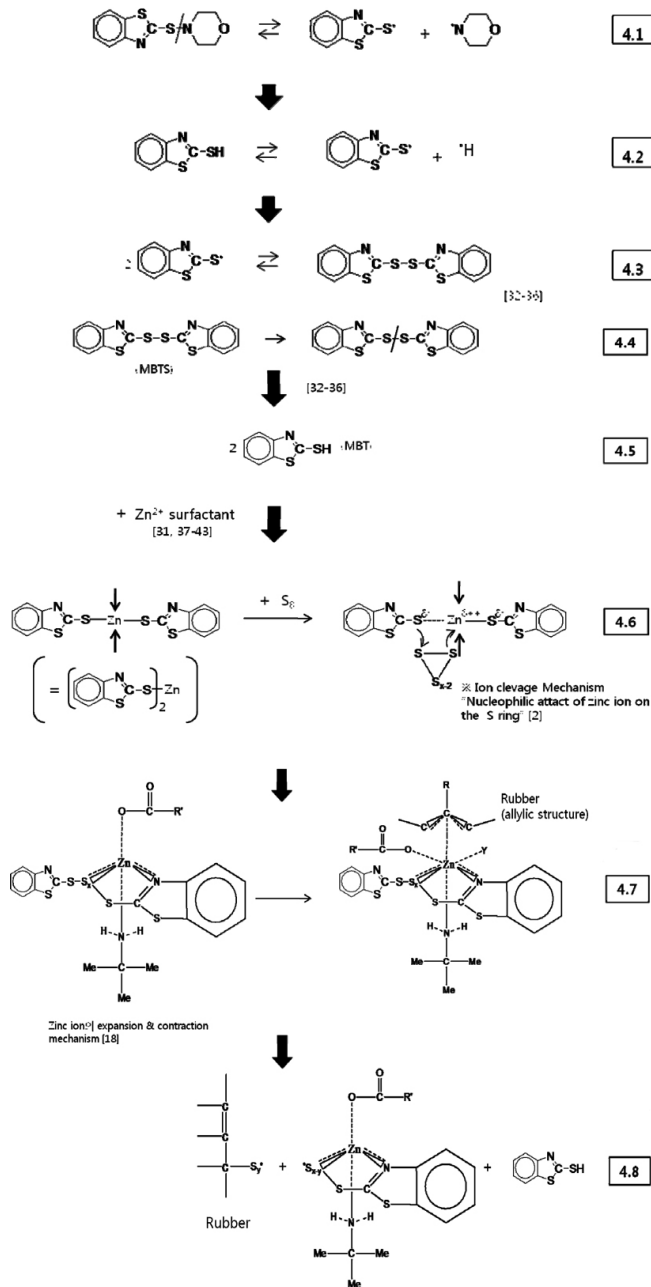


Figure 4. Accelerator transformation mechanism from CBS to MBTS via MBT formation and MBTS reaction mechanism with rubber chain via ligand structure formation with zinc ion[2,18,31-43].

합하는 과정에서 황, 아연이온과 결합하는 반응(Figure 4.6)이 일어나게 된다. 이를 자세히 설명하면, BtS-SBt (MBTS)에서 S-S 결합이 분리되고(Figure 4.4) MBT를 형성하고(Figure 4.5) S₈사슬과 Zn²⁺와 ligand 구조를 만든 후에 이들이 BtS-사이에서 흡수되어 BtS-Zn-S₈-SBt 구조를 만든다(Figure 4.6)[2,32-43]. BtS-Zn-S₈-SBt 는 주위의 극성 분자들과 ligand구조를 이루며 zinc 이온의 expansion과 contraction mechanism에 의해 allylic형태로 활성화된 고무의 이중결합과 반응하여 황이 고무체인에 결합하게 된다[18].

본 실험에서 실리카가 충전된 천연고무 컴파운드를 관찰한 결과, thiuram, thiazole, sulfenamide의 순서대로 반응속도가 느려지는 경향

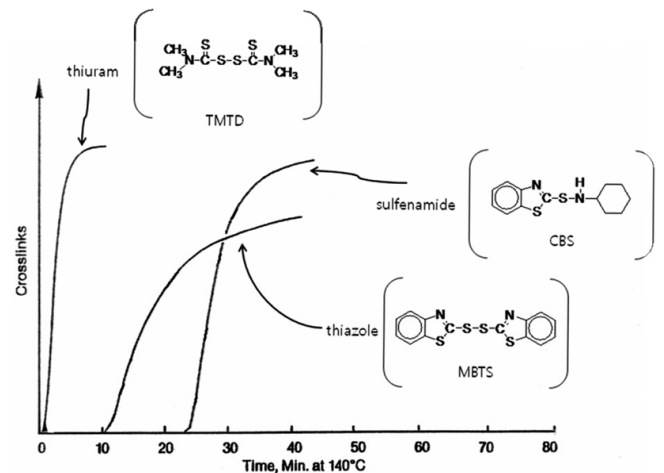


Figure 5. Vulcanization characteristic of carbon black/NR compounds with TMTD, MBTS, and CBS accelerators (Coran[23]).

이 나타났는데 비슷한 경향은 카본블랙이 충전된 천연고무 컴파운드에서도 찾아볼 수 있다. Coran은 카본블랙이 충전된 천연고무 컴파운드에서 thiuram, thiazole, sulfenamide가 미치는 영향에 대하여 다음 Figure 5에서 보듯이 thiuram, thiazole, sulfenamide의 순서로 반응속도가 느려지는 것을 소개하였다[23]. 같은 배합비에서 실리카/실란과 카본블랙 컴파운드를 비교하였을 시 극성인 실리카가 극성인 촉진제를 흡착하고[44], 또한 실리카/실란에서 생성되는 수분과 반응 메커니즘에 의하여 실리카/실란 컴파운드의 반응시간이 더 길어질 것으로 예측된다. 이는 실리카/실란 컴파운드가 수분의 영향을 받는 것에 대한 이미 알려진 연구결과에서 유추할 수 있다[19,21,24,45,46]. 이에 대한 자세한 결과는 다음 연구에서 논의하겠다.

4. 결 론

실리카로 충전된 천연고무 복합소재에 대해서 각 촉진제가 미치는 영향을 파악하기 위해 가황 특성(T_{max} , T_{min} , t_{10} , t_{90})과 기계적 물성(100%, 300% 모듈러스, 인장강도, 신장율)을 비교 및 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

Thiuram 계 촉진제인 TMTD는 빠른 가류속도, 높은 최대 토크 값(T_{max})을 보임과 동시에 우수한 기계적 물성을 나타냈다. Thiazole 계 촉진제인 MBTS는 비교적 중간 정도의 t_{90} 가황 시간, 낮은 최대 토크 값(T_{max})과 기계적 물성을 나타냈다. CBS는 느린 t_{90} 가황 시간을 나타낸 반면 우수한 기계적 물성을 보였다. 유사한 가황 특성은 기존의 카본블랙이 충전된 천연고무 컴파운드에서도 찾아볼 수 있었다.

참 고 문 헌

- U. S. Patent 3,633 (1844).
- L. Bateman, C. G. Moore, M. Porter, and B. Saville, in *The Chemistry and Physics of Rubber like Substances*, ed., L. Bateman, Chapter 19, John Wiley and Sons, New York (1963).
- U. S. Patent 1,343,224 (1920).
- U. S. Patent 1,411,231 (1922).
- U. S. Patent 1,371,662 (1921).
- U. S. Patent 1,544,687 (1925).
- G. Bruni and E. Romani, *Indian Rubber Journal*, 62 (1921).

8. U. S. Patent 1,942,790 (1934).
9. U. S. Patent 2,100,692 (1937).
10. F. W. Barlow, *Rubber compounding : principles, materials, and techniques*, CRC Press, New York (1993).
11. U. S. Patent 3,546,185 (1970).
12. EUR Patent EP0501, 227 (1991).
13. M. P. Wagner, *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 703 (1976).
14. S. Wolff, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **34**, 280 (1981).
15. S. Wolff, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 967 (1982).
16. E. P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York (1982).
17. K. J. Kim and J. Vanderkooi, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **55**, 518 (2002).
18. K. J. Kim and J. Vanderkooi, *Int. Polym. Proc.*, **17**, 192 (2002).
19. K. J. Kim and J. Vanderkooi, *Composite Interfaces*, **11**, 471 (2004).
20. K. J. Kim and J. Vanderkooi, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**, 772 (2004).
21. K. J. Kim and J. Vanderkooi, *Rubber Chem. Technol.*, **78**, 84 (2005).
22. K. J. Kim and J. Vanderkooi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, 623 (2005).
23. A. Y. Coran, in *Science and Technology of Rubber*, J. E. Mark, B. Erman, and F. R. Eirich (Eds.), 3rd ed., Chapter 7, Academic Press, New York (2005).
24. R. K. Gupta, E. Kennal, and K. J. Kim, *Polymer Nanocomposites Handbook*, CRC Press, Boca Raton (2009).
25. K. J. Kim, *Carbon Letters*, **10**, 101 (2009).
26. K. J. Kim, *Carbon Letters*, **10**, 109 (2009).
27. K. J. Kim and J. L. White, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **7**, 50 (2001).
28. K. J. Kim, *Elastomers and Composites*, **44**, 134 (2009).
29. D. K. Jeon and K. J. Kim, *Elastomers and Composites*, **44**, 252 (2009).
30. A. Y. Coran, *Rubber Chem. Technol.*, **38** (1965).
31. M. M. Coleman, J. R. Shelton, and J. K. Koenig, *Rubber Chem. Technol.*, **46** (1973).
32. M. H. S. Gradwell and W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 177 (1994).
33. M. H. S. Gradwell and W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 169 (1994).
34. B. A. Dogadkin, V. Selyukova, Z. Tarasova, A. B. Dobromyslova, M. S. Feldshtein, and M. Kaplunov, *Rubber Chem. Technol.*, **31**, 348 (1958).
35. B. A. Dogadkin, O. N. Beliatskaya, A. B. Dobromyslova, and M. S. Feldshtein, *Rubber Chem. Technol.*, **33**, 361 (1960).
36. M. H. S. Gradwell, K. G. Hendrikse, and W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 1235 (1999).
37. A. Y. Coran, *Rubber Chem. Technol.*, **37**, 679 (1964).
38. M. H. S. Gradwell and W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 2193 (1995).
39. M. H. S. Gradwell and W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1131 (1996).
40. M. H. S. Gradwell and W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1515 (1996).
41. F. W. H. Kruger and W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2643 (1991).
42. F. W. H. Kruger and W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2661 (1991).
43. F. W. H. Kruger and W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2669 (1991).
44. H. M. Costa, L. L. Y. Visconte, R. C. R. Nunes, C. R. G. Furtado, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1405 (2003).
45. K. J. Kim and J. Vanderkooi, *Int. Polym. Proc.*, **18**, 156 (2003).
46. S. M. Kim and K. J. Kim, Accelerator effects on Silica and Carbon black filled natural rubber compound upon vulcanization properties, submitted (2011).