

천연고무 배합물에서 가교형태 변화가 물성에 미치는 영향

박병호[†] · 정일권 · 박성수

금호산업(주) 기술연구소

(2000년 8월 14일 접수)

Effect of Various Cross-linking Types on the Physical Properties in Carbon Black-Filled Natural Rubber Compound

Byung-Ho Park[†], Il-Guen Jung, and Sung-Soo Park

R & D Center, Kumho Industry Co., 555 Sochon-dong, Kwangju 506-040, Korea

[†]e-mail: bhpark@swan.kumho.co.kr

(Received August 14, 2000)

요약: 대표적 가교형태 변화에 따른 유사한 stress-strain 특성을 나타내는 조건하에서 공정특성 및 전반적 물성에 미치는 영향을 조사하였다. 천연고무 기본 배합에서 촉진제나 황 공여체 (sulfur donor) 증가에 따라 induction time은 길어지나, 가류속도는 빨라졌다. 가교계 변화에 따른 인장 강도의 영향은 매우 적은 반면 신장율은 conventional vulcanization (CV)계에서 efficient vulcanization (EV)계로 갈수록 감소하는 경향을 보여 주었다. Blow-out이 발생하는 시간을 가교형태에 따라 비교하여 보면 CV < semi-EV < EV < hybrid bond < resin cure 순이였으며, 특히 KA-9188 및 resin가류를 적용한 경우 매우 우수하였다. Cutting & chipping 시험 결과에서는 CV system과 sulfasan-R을 적용한 시편에서 좋은 결과를 보여 주었다. KA-9188을 적용한 시편은 인장물성 하락없이 공정 안정성, reversion 및 blow-out 특성이 매우 우수하여 가황결합 대신 hybrid cure system이 대체할 수 있음을 보여 주었다.

ABSTRACT: The objective of this study was to investigate the effect of cure type on the processing and physical properties under conditions of similar stress-strain properties. On the carbon black filled natural rubber (NR) based compound, the induction time decreased, but the cure rate became fast with increasing loading of sulfur donor agent. Tensile strength was little affected on the curing type. However, elongation generally decreased with increasing accelerator. Effect of cure type on the blow-out properties was followings: CV < semi-EV < EV < hybrid bond < resin cure. Version 1 and version 4 exhibited good cutting & chipping resistance compared to other cure systems. Especially, compounds with KA-9188 exhibited processing stability, good reversion and blow-out property without sacrificing tensile properties. It implies that sulfur cure system can be replaced with hybrid-cure system.

Keywords: cross-linking types, hybrid cure, conventional vulcanization (CV), efficient vulcanization (EV), NR.

서론

가황반응 (vulcanization)은 고분자 주쇄간 가교결합을 통한 3차원적 망상구조를 형성하여 고분자 화

합물의 복원력, 탄성 특성 및 기타 요구물성을 증가시킨다. 다양한 가교결합 형태가 알려져 있는데, 타이어 산업에서 많이 이용하는 가교결합은 polysulfide ($-C-S_x-C-$, $x=1-4$)을 도입한 가황반응이나 열 안

정성 및 노화 특성을 높이기 위하여 고분자 주쇄 사이에 카본-카본(-C-C-) 결합 및 수지 가교 등이 있다.^{1,2} 최근 고온 가류시 과 가류(overcure)에 의한 물성하락을 방지하기 위하여 열 안정성이 우수한 hybrid 가교 방법이 많이 소개되고 있다.³ 고분자 물성은 가교결합 형태뿐 아니라 가교밀도에 크게 의존한다. 예로서 가황결합은 우수한 인장강도를 부여하지만 열 노화 특성에는 취약하다. 이에 반하여 -C-C-결합은 열 노화 특성은 우수하지만 인장강도 및 파괴 파괴 특성에는 나쁘다고 되어 있다.⁴ 결합밀도가 증가함에 따라 modulus는 증가하지만, 인장강도는 가교밀도가 증가함에 따라 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보이고 있다.⁵

본 연구에서는 1차적으로 유사한 가교밀도 및 modulus 조건에서 가교결합 형태 변화에 따른 공정 가류 특성 및 물성에 미치는 영향을 조사하였다. 아울러 추후 파괴파괴 특성에 미치는 영향도 연구 검토 예정이다.

실 험

재 료. 본 연구에 사용된 배합 조성표는 Table 1에 나타내었다. 천연고무는 SMR-5CV를 사용하였으며, 카본블랙은 LG 카본 제품인 N330 (HAF)을 사용하였다. 황 가류를 위하여 촉진제로서 Monsanto 사 제품의 TBBS (*N-tert-butyl-2-benzothiazolesulfenamide*)와 황 (free sulfur)을 사용하였다. 고분자 주쇄간 결합에 참여하는 결합길이를 조절하기 위하여 TBBS/sulfur 비를 조절하였다. 기 보고에 의하면 과량의 sulfur 사용은 다중 황 결합(polysulfide bond)수를 증가시킨 반면 과량의 촉진제 사용은 다중 황 결합보다는 분자간 mono sulfide 혹은 disulfide수를 증가시킨다.⁶ 분자간 내에서 mono-sulfide 결합을 증가시키기 위하여 sulfur 공여체인 sulfasan-R (4,4'-dithiodimorpholine)을 사용하였고, hybrid 결합을 만들기 위하여 Bayer 사의 Vulcuran VP KA9188[1,6-bis(*N,N'*-dibenzylthiocarbamoyldithio)-hexane] 그리고 분자간의 수지 결합을 도입하기 위하여 Schenetary사 제품의 SP-1045[alkyl phenol resin, (methyol 함량 8.25%)]를 사용하였다. 공통 재료로 산화아연, 스테아린 산,

Table 1. Formulation

	V1	V2	V3	V4	V5	V6
SMR-5CV	100	100	100	100	100	100
stearic acid	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ZnO	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
N220	50	50	50	50	50	50
neoprene	0	0	0	0	0	7
sulfur	1.5	1.0	0.6	0.5	0.5	0
TBBS	0.5	1.0	1.5	0.5	0.5	0.5
sulfasan-R	0	0	0	1.0	0	0
KA-9188	0	0	0	0	1.0	1.0
SP-1045	0	0	0	0	0	5.0

*KA-9188: 1,6-bis(*N,N'*-dibenzylthiocarbamoyldithio)-hexane.

*TBBS: *N-tert-butyl-2-benzothiazolesulfenamide*.

*Sulfasan-R: 4,4'-dithiodimorpholine.

*SP-1045: Alkyl phenol resin(methyol content: 8.25%).

노방제를 1차 배합제로 사용하였으며, 최종 배합에서 유황 및 가류 촉진제를 첨가하였다.

시편 제조. 사용된 고무 배합물은 ASTM D3184-80을 기본으로 하여 배합하였다. 배합물의 투입 시간의 효과를 보기 위하여 SMR-5CV는 1.6 L 밀폐식 혼합기 (BR LAB Banbury Mixer, Farrel Co.)에 30초 후 투입하였다. 이 때 사용된 혼합기의 사용 조건은 40 rpm 속도로 초기온도 80 ℃, 최종온도 130 ℃로 총 4분간 배합하였다. 배합물은 고무의 구조적인 열적 안정성을 고려하여 1차 배합 후 24시간 충분히 방치하였다. 최종 유황배합은 two-roll mixer (Farrel Co.)을 이용하여 4분 동안 100 ℃에서 실시하였다. 가류온도는 145 ℃이며, 수지결합 반응을 위하여 성형된 가류시편은 190 ℃에서 가류를 하였다. 물성 측정용 시편은 rheometer data의 최대 torque에 도달하는 시간을 기준으로 5분 추가하였고, 압력 평판식 전열기 (HANIL Co., Korea)를 사용하여 제조하였다. 이 때 가해진 압력은 500 psi였다.

인장 특성. 인장물성은 ASTM D-412에 따라 인장 시험기 (INSTRON 6012)를 이용하여 상온에서 500 mm/min의 cross-head 속도에서 측정하였다.

발열 시험. BFGOODRICH Flexometer를 이용하였으며, 1800 rpm에 stroke range을 4.45 mm의 동적 압축 변형을 가한 뒤 고무 내부의 온도 상승과 시편의 영구 변형을 측정하였다.

인열 에너지. Figure 1과 같이 150×150 mm 시편에서 100×30 mm 시편을 절단하여 양쪽 가장자

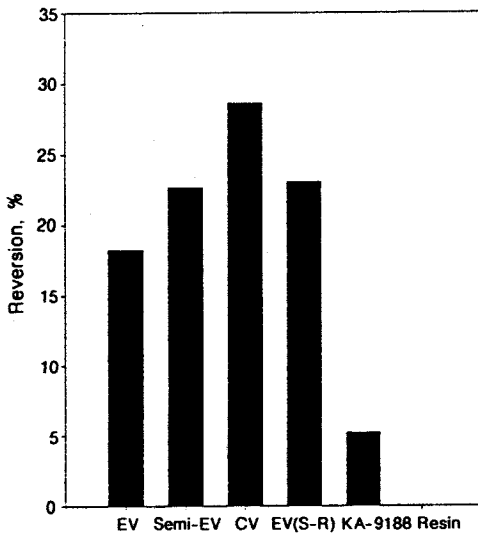


Figure 1. Results of reversion of filled NR vulcanizates with various cross-linking types.

리로부터 13 mm에 접착 테이프를 부착하였고 그 중앙부를 razor bladder를 이용하여 일정 깊이로 cut를 주어 trouser 시험 시편을 제조하였다. Trouser 찢김 시험은 상온에서 인장 시험기를 이용하여 180° 각도에서 일정 속도 (200 mm/min) 및 상온 조건하에서 시험을 실시하였다. 인열강도는 chart에서 시험 시간에 따른 인열강도의 변화로부터 측정하였으며, 인열 에너지 값을 계산하기 위하여 평균 peak force 값을 기록하였다.

반발탄성. Steel ball을 가류 고무시편에 충격을 가한 후 반발탄성 정도를 측정하였다.

내 마모 시험. PICO 마모 시험기를 이용하였으며, 시험 조건은 60 rpm에서 4.5 kg 하중을 가한 뒤 1분 뒤 시편의 무게 손실량을 계산하였다.

BFG Cutting & Chipping 특성. 850 rpm으로 회전하는 시편에서 tungsten carbide 칼날을 60° 각도에서 1 Hz 속도로 10분 동안 가한 후 시편의 무게 손실량을 계산하였다.

De Mattia Flexing Cracking 시험. ASTM D430-73 시험법을 이용하였으며, 시험 조건은 5 Hz (300 cpm)으로 100000 cycles 후 균열 성장 길이를 측정하였다.

결과 및 고찰

가황 가교 특성. 가황 가류제에서 필수적으로 사용하는 성분은 산화아연, 스테아린 산, 유황 및 촉진제로서 가교 계의 변화에 따른 가교결합 형태를 Table 2에서 보여주고 있다. 타이어 산업에서 가장 많이 사용하는 촉진제는 sulphenamide계 화합물로서 공정 안정성 및 가공성이 우수하고 빠른 가교속도를 가진 TBBS를 사용하였다. 가황제에서는 유황과 촉진제 사용비에 따라 CV, semi-EV 그리고 EV 등 3가지로 분류하고 있는데 EV system의 경우 sulfur는 0-0.5 phr로 소량 사용하는 대신 황 공여체를 사용하며 또한 과량의 촉진제를 사용하기 때문에 mono 및 di-sulfide 결합을 상대적으로 많이 형성하게 한다. 이에 반하여 CV system의 경우 과량의 sulfur에 소량의 촉진제를 사용하기 때문에 polysulfide 결합이 많이 형성되는데 이는 고온 및 산화 조건하에서 가교결합 형태의 변화를 수반하는 취약점을 가지고 있다. 본 시험에서는 Table 1과 같이 S/TBBS=1.5/0.5, 1.0/1.0 및 0.6/1.0으로 구성된 CV, semi-EV 및 EV system을 적용하였다. 아울러 version 4에서는 주쇄내에 monosulfide 결합수를 증가시키기 위하여 황 공여체인 sulfasan-R을 적용하여 version 3의 EV system과 물성 및 공정성을 비교하였다. Hybrid 결합 특성을 비교하기 위하여 최근 Bayer사에서 제공한 Vulcuran KA-9188제품을 사용하였다.⁷ 이는 $-S_x-(CH_2)_6-S_x-$ 구조로서 12 Å 정도의 길이를 가지고 있기 때문에 인장강도 및 기타 물성에 큰 영향을 주지 않으면서 유연성 및 고온 가류시 열 안정성을 주는 장점이 있다. Resin cure시 사용하는 가교제는 *p-t*-octylphenol formaldehyde resole resin으로서 타이어 산업에서 bladder 고무 화합물에 많이 사용하는데 이는 내열 안정성이 우수하고 대 변형에 대한 내 피로특성이 우수하기 때문이다. 본 연구에서는 가교 형태가 일반 물성에 미치는 영향을 비교하기 전에 간단히 공정 특성을 알아보고 비슷한 가교밀도 및 modulus 조건하에서 물성을 비교 분석하였다. Table 3은 145 °C에서 비교한 rheometer 결과를 보여주었다. NR 배합고무에서 촉진제나 황 공여체 양이 증가함에 induction time은 길어지나, 오히려 가교속도는 빨라짐을 보여주고 있다. 이와 같은

Table 2. Types of Cross-links

terms	structure of cure type	related chemicals
sulfur cure	a=monosulfide b=disulfide c=polysulfide d=dangling group e=cyclic group	S/TBBS S/TBBS/Sulfasan-R
hybrid cure	$S-(CH_2)_x-S$	$x < 3$ vulcuran KA-9188=1,6-bis(N,N'-dibenzylthio carbamoyldithio)-hexane
resin cure		$n=2-10$ SP-1045=alkyl phenol resin
peroxide cure		dicumyl peroxide

현상은 촉진제, 산화아연, 스테아린산에 의하여 형성된 착화합물과 황이 반응에 따른 결과로서 유리 황의 농도가 상대적으로 많이 감소하여 induction time이 증가하게 되며, 이렇게 형성된 착물은 반응 활성화 에너지를 낮추므로 가교반응 속도는 빨라지게 된다. KA-9188을 사용한 version 5는 version 3과 유사한 가류 특성을 보여 주고 있는데 이 화합물의 공정성은 sulfur양에 크게 의존함을 보여 주고 있다. Version 6는 resin cure로서 145 ℃ 대신 180 ℃에서 실시한 결과로 다른 cure system에 비하여 매우 느린 cure rate를 보여주고 있다. 가교형태 변화에 따른 reversion결과는 Figure 1에 보여주고 있다. Reversion 측정은 MDR를 이용한 것으로 180 ℃, 30분에서 측정한 값으로 아래식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Reversion} = \frac{T_{\max} - T_{\text{torque at 30 min}}}{T_{\max} - T_{\min}} \times 100$$

식에서 $T_{\max}$, 및 $T_{\min}$ 은 각각 최대 torque 및 최소 torque를 나타내며 $T_{\text{torque at 30 min}}$ 은 30분 경과

Table 3. Result from Rheometer

	V1	V2	V3	V4	V5	V6 ^a
$T_{\min}$ (lbs.in)	10.94	11.23	11.8	10.39	10.64	9.3
$T_{\max}$ (lbs.in)	38.96	41.38	40.54	39.01	40.59	36.4
t_2 (minutes)	10.52	11.23	12.27	19.06	11.0	4.5
t_{40} (minutes)	17.32	16.56	19.12	27.22	13.43	11.3
t_{90} (minutes)	27.2	26.18	22.49	34.44	26.06	39.7

^a Running temperature of samples is 145 ℃, but V6 is 180 ℃.

t_x = Minutes to x % of maximum torque.

$t_{\max}$ = Highest torque during specified period of time.

$t_{\min}$ = Minimum torque during specified period of time.

후 걸린 torque 값을 나타낸다. Resin을 사용한 version 6는 reversion 현상이 관찰되지 않고 오히려 marching modulus 현상을 보여주고 있다. 이에 반하여 가황 system경우 sulfur의 사용량이 증가함에 따라 reversion rate는 급격히 높아짐을 보여주고 있다. 이는 CV system에서 상대적으로 polysulfide가 많은 반면, EV계의 경우 mono 혹은 disulfide가 많이 형성되기 때문이다. Hybrid계의 경우 특히 낮은 reversion 값을 보여주는 것은 polysulfide -C-S_x-C- ($x > 2$)의 결합 에너지는 60 kcal/mol 이하, -C-S-C-는 68 kcal/mol 그리고 -C-C-는 84 kcal/

mol 정도로서 결합 에너지 차이 때문으로 여겨진다. 특이한 것은 version 3과 비교시 version 4가 높은 reversion 값을 보여 주고 있다. 이는 sulfasan-R이 직접 황 공여체로써 작용하기 보다는 유리 황과 반응을 한 다음 분자내에 network를 형성하게 함으로써 version 3에 비하여 상대적으로 많은 polysulfide 결합을 형성하는 것으로 사료된다.

응력-변형 특성. Figure 2는 가교형태 변화에 따른 인장 측정 결과이며 비슷한 modulus를 가지고 있음을 보여 주고 있다. 일반적으로 EV system이나 peroxide system 경우 열적 안정성이 뛰어나에도 불구하고 고무산업에 많이 적용되지 않은 이유는 파괴 특성의 CV system에 비하여 현저히 떨어지기 때문으로 알려져 있는데 상기 실험 결과를 보면 resin cure를 제외한 시편에서는 유사한 인장강도와 526-550%의 신장율을 보여주고 있다. 보다 세밀히 비교하여 보면 동일 modulus 조건에서 인장강도 및 신장율은 CV계, EV계, sulfasan-R과 KA-9188을 사용한 시편들이 비슷한 값을 보여 주고 있다. 이와 같은 현상은 인장강도 및 신장율이 가교유형의 영향보다는 가교밀도나 그밖의 요인 등에 더 큰 영향을 받는 것으로 보여진다. Resin cure를 한 version 7은 상대

적으로 낮은 인장강도와 신장율을 보여주는데 이는 가교유형 영향보다 분산 및 가류 조건 차이에 기인한 현상으로 생각된다. Resin cure의 경우 가황속도가 느리기 때문에 145 °C 대신 190 °C에서 가류를 실시하였고 marching modulus현상으로 인한 가류시간을 다른 시편과 비슷한 torque 값을 나타내는 시간에서 가류를 중단하였는데 이런 가류 조건 등은 인장강도 및 신장율에 영향을 주는 것으로 보여진다. Figure 3은 반발 탄성, 발열 및 blow-out 영향을 나타내고 있다. 반발 탄성은 38.9-40.4% 범위에서 그리고 발열은 29.3-30.3 °C 범위로 가교결합 형태에 따른 영향은 거의 보이지 않고 있다. 이들 물성은 오히려 동일 고분자와 filler 조건에서 가교밀도에 큰 영향을 보이기 때문이다. Blow-out 현상은 주행 중 고무 부위가 변형을 받게 되는데, 변형 에너지 일부는 열로 변하게 된다. 특히 두꺼운 부위에 반복적인 변형을 받게될 때 내부의 높은 발열에 의한 가교결합이 파괴되면서 기체물질이 내부에 축적되다가 임계조건 이상에서 갑자기 파열되는 현상이다.⁸ 고무는 점탄성체로서 열 전도도가 매우 낮기 때문에 주행중 쉽게 열이 발생하며, blow-out으로 성장된다. 이러한 blow-out이 발생하는 시간을 가교형태에 따라 비교하여 보면 CV < semi-EV < EV < hybrid bond < resin cure 순서로 특히 KA-9188을 적용한 시편과 resin 가류한 시편이 매우 좋은 결과를 보여주고 있다. 반면 conventional cure system인 version 1의 경우 blow-out time이 3.8분으로 매우 쉽게 파열현상이 일어남을 보여주고 있다. 보통 blow-out현상을 방지하는 방법으로 천연 고무대신 butadiene고무의 사용량을 증가시키는 방법이나, 혹은 가교유형을 polysulfide 결합대신에 C-C 결합 혹은 monosulfide 결합을 증가시키는 방법이 보고되고 있으며,⁸ 물성적인 측면에서는 저 발열 고무로서 인장강도 및 인열강도가 크면서 compression set특성이 낮은 고무를 사용하고 있다. 앞에서 언급된 바와 같이 천연고무 기본 배합에서 인장강도 및 발열은 가교결합 형태에 따른 시편간 큰 차이를 보이지 않는다. 특이한 사항은 가황결합보다는 hybrid bond나 resin cured 시편이 매우 우수한 blow-out 특성을 보인다는 사실이다. 이와 같은 현상은 blow-out이 내부의 높은 발열에 의하여 가교결합이 파괴되는 현상으로서 앞 부분의

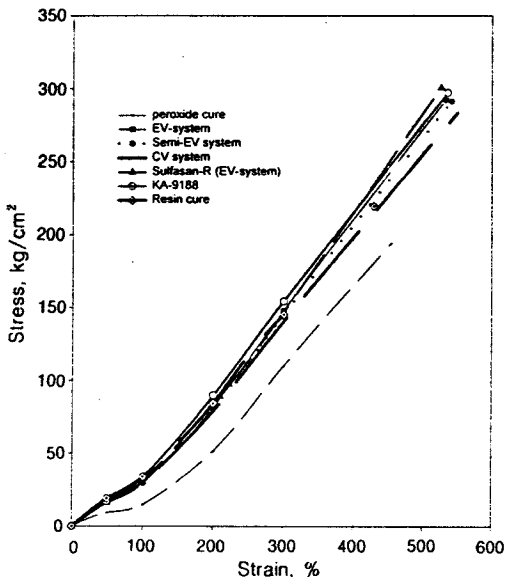


Figure 2. Stress-strain properties of filled NR vulcanizates with various cross-linking types.

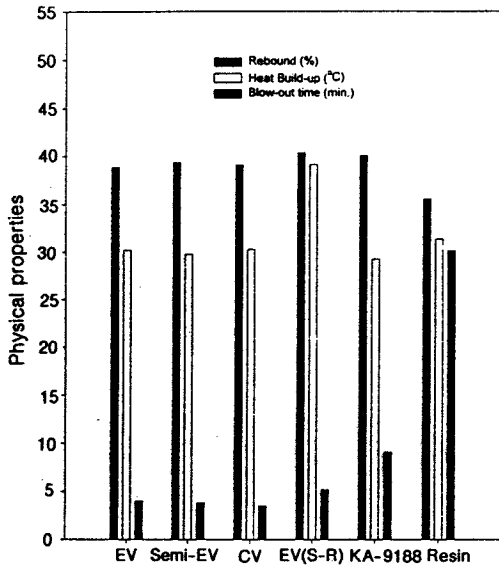


Figure 3. Physical properties of NR vulcanizates with various cross-linking types.

reversion 결과와 같이 결합 에너지와 밀접한 관련이 있는 현상으로 보여진다. 특히 KA-9188을 적용한 시편의 경우 인장물성의 하락을 보이지 않고 공정 안정성, reversion 및 blow-out 특성이 매우 우수함을 고려할 때 향후 가황결합 대신 hybrid cure system으로 대체할 수 있는 매우 흥미로운 결과를 보여주고 있다.

동적 파괴 특성. Figure 4와 Figure 5는 PICO abrasion 특성과 BFG cutting & chipping test 결과를 보여주고 있다. 일정 modulus 조건하에서 가교 유형 변경에 따른 내 마모 특성에 차이는 보여주지 않았다. 하지만 resin cured 시편의 경우 내 마모 특성이 상대적으로 현저히 하락하는데 이는 가교 type의 영향보다 가류 조건의 영향으로 보인다. Resin cure의 경우 cure rate가 느리기 때문에 145 °C 대신 190 °C에서 가류를 실시하였고 marching modulus현상으로 인한 가류시간을 다른 시편과 비슷한 torque 값을 나타내는 시간에서 가류를 중단하였는데 이런 가류조건과 인장강도, 신장율 등이 내 마모 특성에 영향을 주는 것으로 보여진다. Cutting & chipping 시험 결과에서는 CV system과 sulfasan-R을 적용한 시편에서 좋은 결과를 보여주나, EV system

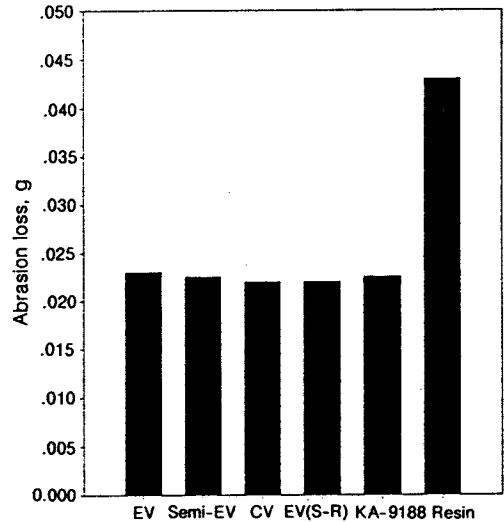


Figure 4. Results of PICO abrasion test for NR vulcanizates with various cross-linking types.

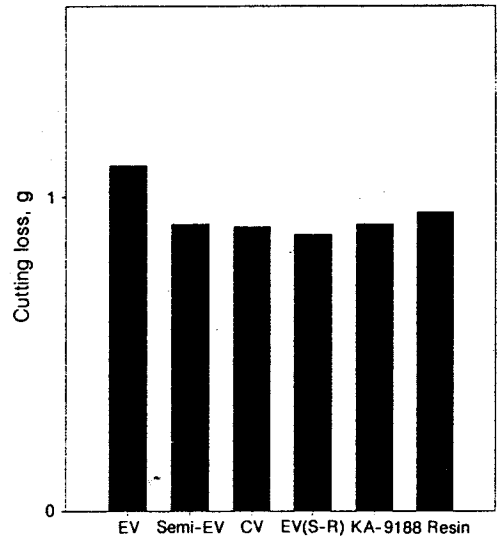


Figure 5. Results of BFG cutting & chipping test for NR vulcanizates with various cross-linking types.

인 version 3는 가장 나쁜 결과를 보여주고 있다. Cutting & chipping 시험은 상온 조건에서 cutting 후 인열에 의한 균열이 성장하다가 찢겨져 나가기 때문에 인열 에너지 값을 통하여 예측이 가능하다고 보고되었다.⁹ Figure 6을 보면 CV 적용 시편의 경우

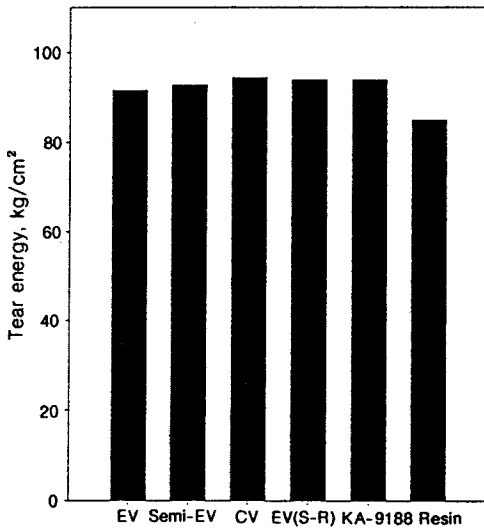


Figure 6. Results of tear energy of filled NR vulcanizates with various cross-linking types.

인열 에너지는 94.6 kg/cm^2 , semi-EV 시편은 93.0 kg/cm^2 그리고 EV 시편의 경우 91.8 kg/cm^2 값으로 가황가류 시편의 경우 내 cutting성이 $\text{CV} > \text{semi-EV} > \text{EV}$ 순으로 인열 에너지 값과 유사한 경향을 보여 주고 있다. 하지만 sulfur 공여체인 sulfasan-R, KA-9188 및 resin을 적용한 시편의 경우 인열 에너지 cutting loss가 일치하지 않음을 보여주고 있다. 인열 에너지가 가장 낮은 resin 시편이나 KA-9188를 적용한 시편이 version 3에 비하여 더 좋은 내 cutting성을 보이는 이유는 가교 type의 영향으로 특히 bond length 증가로 인한 내 균열성이 개선되는 것으로 여겨진다. Figure 7은 고무 균열의 성장속도를 측정한 시험결과를 보여주고 있다. 10만회 cycles에서 균열의 성장 길이를 비교한 값으로 CV system에서 가장 좋은 결과를 보인 반면에 EV system에서 가장 취약한 결과를 보여 주고 있다. 주목되는 결과는 KA-9188 적용한 시편은 EV system이나 semi-EV에 비하여 내 균열성이 우수함을 보여주고 있다. 상기의 BFG cutting & chipping과 균열 성장속도 비교 결과로부터 내 균열성은 일정 가교밀도 조건에서 가교 type에 영향을 받으며, 고분자 사이의 결합을 이루는 bond length가 길수록 내 균열성이 개선됨을 예견할 수

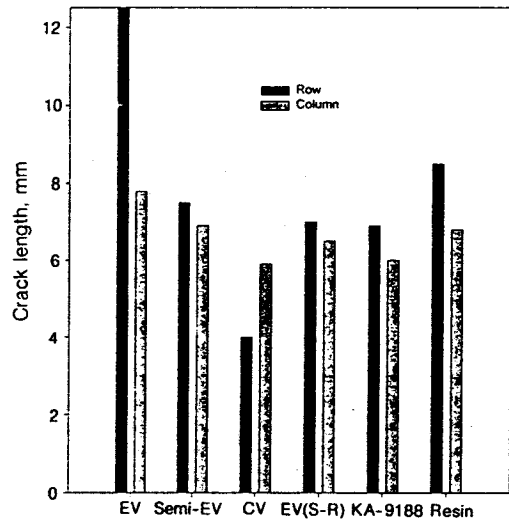


Figure 7. Crack growth properties of filled NR vulcanizates with various cross-linking types.

있었다.

결 론

유사한 modulus 조건에서 대표적 가교형태 변화에 따른 공정특성 및 전반적 물성에 미치는 영향을 조사하였다. 가교계 변화에 따른 인장강도, 신장율, 발열특성, 반발탄성 및 내 마모 특성의 영향은 매우 적은 반면, 신장율, blow-out 및 reversion 등은 큰 영향을 받음을 보여주고 있다. Blow-out 발생하는 시간은 $\text{CV} < \text{semi-EV} < \text{EV} < \text{hybrid bond} < \text{resin cure}$ 순이었다. Cutting & chipping 시험 결과에서는 CV system과 sulfasan-R을 적용한 시편에서 좋은 결과를 보여주고 있으며, 특히 KA-9188를 적용한 시편은 인장물성 하락없이 공정 안정성, reversion 및 blow-out 특성이 매우 우수하여 공정 안정성 및 고온 가류를 요구하는 고무산업에서 가황결합 대신 hybrid cure system이 대체할 수 있음을 보여주었다.

참 고 문 헌

- 1 S. K. Chakraborty, A. K. Bhowmick, and S. K. De, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 4011 (1981).

2. S. P. Manik and S. Banerjee, *Rubber Chem. Technol.*, **43**, 1311 (1970).
3. D. Lloyd, *Eur. Rubber Journal*, **27**, 74 (1988).
4. T. D. Skinner and A. A. Watson, *Rubber Age*, **99**, 76 (1967).
5. G. R. Hamed, *Rubber World*, 25, October (1994).
6. S. K. Chakraborty, A. K. Bhowmick, and S. K. De, *J. Macro. Sci.-Revs. Macro. Chem.*, **C21**(2), 313 (1981-82).
7. R. Data and W. F. Helt III, *ITEC '96 Select*, p. 33 (1996).
8. A. N. Gent and M. Hindi, *Rubber Chem. Technol.*, **61**, 892 (1988).
9. L. A. Walker and J. B. Harber, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **38**, 494 (1985).