

充填 및 未充填 trans-Polyoctenamer 加黃物의 热膨脹舉動

金 沂 培* · 吳 昌 祿 · 任 承 淳

한양대학교 섬유공학과, *동덕여대 의류학과

(1986년 3월 5일 접수)

Thermal Expansion Behaviour of Filled and Unfilled trans—Polyoctenamer Vulcanizates

Un Bai Kim*, Chang Rok Oh, and Seung Soon Im

Dept. of Textile Engineering, Hanyang Univ., Seoul 133, Korea

*Dong Duck Women's Univ., Department of Clothing Science

(Received March 5, 1986)

Abstract: Linear thermal expansion coefficients is obtained from the measurement of change in specimen length which is due to the force unbalance originated from temperature change at equilibrium creep. Thermal expansion coefficient of the unfilled trans—polyoctenamer (TOR) is larger than that of the filled TOR because the occluded rubber with carbon black or filler does not provide the thermoelastic contraction but volumetric expansion. Deviation in the thermal expansion strain above the reference temperature (35°C) is obtained due to the dissolving of processing oil. Linear thermal expansion coefficients with the creep strains of TOR vulcanizates are three times larger than that of the unfilled NR and SBR.

序 言

고무状 物質의 고무彈性에 관한 여러 法則을 밝히기 위하여 일정 壓力下의 延伸狀態에서 温度變化에 따른 試片의 回復力 또는 길이의 변화를 측정하는 研究가 여러 學者들에 의하여 행하여져 왔다^{1~3}. 이들은 모두 热力學的으로 平衡 狀態에서 實驗하였으며 應力緩和實驗으로 平衡 弹性係數의 温度에 따른 변화로 부터 回復力과 温度와의 관계를 설명하였으며² 또는 일정荷重을 가하여 平衡 creep 狀態에 도달시킨 후 温度에 따른 길이 변화를 측정하였다³.

특히 平衡 creep 狀態에서의 急激한 温度변화에 따른 伸長率의 변화는 고무状 物質의 線熱膨脹舉動을 알 수 있게 하는데, 이는 急激한 温度변화가 고무 network構造의 收縮力を 변화시켜 平衡 creep 狀態를 파괴하는 stress-unbalance

를 유발해서 creep荷重의 변화와 같은 効果를 주고 試片의 길이를 변하게 하여 이와같은 길이의 변화 후에는 試片은 恒常 새로운 stress-balance를 유지하게 된다.

한편 充填剤을 添加한 加黃物의 경우 充填量은 热膨脹係數에 큰 影響을 미치나 充填剤의 表面處理에는 별로 影響이 없음을 Thiele, Cohen⁴ 등이 報告하고 있는데 carbon black이 充填되면 carbon black構造에 閉塞되는 고무와 carbon black 그 自體가 體積膨脹要素로 作用하기 때문에 热彈性轉移點(thermoelastic-inversion point) 및 線熱膨脹係數가 변화한다고 하였다. 또 Caruthers, Hooley⁵등은 充填 SBR에 關한 研究에서 SBR自體는 體積膨脹 뿐만 아니라 延伸方向으로 热彈性收縮을 나타내나 充填剤인 carbon black과 閉塞된 고무는 體積膨脹만을 나

타낸다고 한다. 또 최근에는 平衡 creep 狀態에서 나타나는 매우 늦은 粘彈性 creep 過程에 관한 연구와 carbon black 充填 및 未充填 고무에서 flow unit 를 決定하기 위한 研究가 進行되고 있다⁶.

따라서 本 研究에서는 새로운 重合彈性體인 trans-polyoctenamer (이하 TOR이라 칭함) 加黃物 및 充填, 未充填試料의 平衡 creep 實驗을 통하여 热膨脹特性을 究明하고 天然고무 및 SBR과의 比較를 해보고자 한다.

實驗

試料의 製造 trans-Polyoctenamer (TOR) 은 서독의 Chemische Werke Hüls AG의 製品인 Vestenamer 8012로 特性 및 試片製造 그리고 配合은 前報⁷와 同一하게 하였다.

引張 크리아프 實驗方法 引張 크리아프 實驗은 Fig. 1과 같이 自動調整장치를 부착한 크리아프 장치 (Toyo Baldwin/UTM-4-100) 를 利用하였는데 nullbalance 에서 一定한 하중을 決定하여 주면 그 一定하중은 load cell 을 통하여 시편에 傳達되게 된다. 또한 시편으로 傳達되어 진 一定하중을 維持하기 위하여 이동식 下部 고정쇠가 自動으로 上下로 움직임에 따라 一定하게 하중이 維持되게 하였다. 이때 null balance mini-dial indicator의 敏感度는 0.5mV/V 로써 strain계이지 입력의 1.0×10^{-3} 에 該當한다. 그

리고 温度變化에 따른 热膨脹 strain은 Fig. 1 의 d로 규정된 strain계이지를 통하여 recorder 에 25倍로 확대되어 나타나게 하여 길이 변화에 대해 $40\mu\text{m}$ 이상의 精密度를 維持할 수 있게 하였다. 또한 장치의 热膨脹에 따른 誤差를勘案하여 不變剛 "Invar"를 使用하여 장치의 热膨脹係數를 구하고 각 測定值마다 補正하였다.

試料의 温度변화는 Fig. 2에서 보듯이 等温크리아프 實驗이 平衡狀態에 到達한 後 시작하였는데 標準溫度인 35°C 를 基準으로 하고 15°C 에서 55°C 까지 5°C 간격으로 블록식 形態로 温度변화를 행하였으며 試料內部까지의 完全한 热擴散을 위해 각 温度에서 700秒 동안 等温을 維持하였다. 이때 700秒 동안 等温을 維持하는 이유는 試料의 内部끝까지 热擴散이 일어나 새로운 温度에 到達하는 時間이 거의 10分 程度걸리며⁸ 一般的으로 고무彈性體는 外部의 温度변화에 대해 分子의 再配列³이 천천히 일어나서 매우 늦은 粘彈性크리아프 과정을 行하기 때문이다. 그러나 實際의 温度변화는 温度調節챔버의 升温速度가 $12.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 이므로 Fig. 2의 첫째 블록에 나타난 點線을 따르게 된다. 한편 弹性重合體에 있어서 热膨脹舉動의 時間依存性은 平衡延伸比나 카본블랙의 構造 및 低充填量에 대해 큰 영향을 받지 않는데 카본블랙 充填量이 比較的 많은 境遇는, 平衡크리아프 狀態에 到達시키는데 長時間(48시간 以上)이 要求된다. 이렇게 平衡에 도달할 때까지 長時間이 걸리는 크리아프 過程은 热膨脹에 의한 길이변화와 重疊

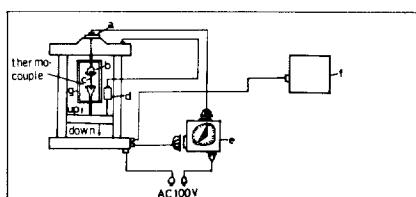


Fig. 1. Schematic diagram of automatic system in Instron creep experiment (a) load cell, (b) jaw, (c) specimen, (d) strain gauge, (e) automatic null balance type mini-dial indicator, (f) recorder, (g) temp. control chamber furnace.

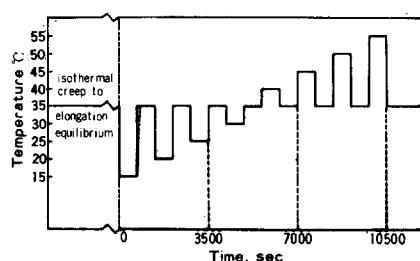


Fig. 2. Schematic representation of specimen thermal history.

되어 나타나므로 热 history cycle에서 標準溫度를 나타내는 基準線을 調整하여 補正하였다. 대개 고무의 热膨脹舉動의 時間依存性 즉, 다시 말하면 热膨脹 transient가 매우 빠르게 나타나는데⁵ 本 實驗의 境遇 60秒 程度의 빠른시간에 새로운 平衡크리이프 狀態에 到達하였다. 실제로 試料의 温度변화는 10秒 程度면 90% 以上이 完結되지만 温度變化에 따라 收縮力이 變化하여 stress-unbalance가 發生하게 되므로 이러한 stress-unbalance로 인하여 試料는 마치 크리이프 하중이 바뀐것과 같이 새로운 平衡크리이프 狀態에 到達하게 된다. 이것은 試料內分子의 entanglement motion이 stress-unbalance에 대해 매우 늦은 粘彈性 크리이프 과정을 행하여 좀 더 오랜 時間이 지나야 새로운 平衡크리이프 狀態에 到達하기 때문이다.

結果 및 考察

Stress-strain 曲線 Fig. 3에 oil을 10phr 함유한 미충전 vulcanizates와 carbon black을 30, 50phr充填한 TOR vulcanizates의 stress-strain曲線을 나타내었다. 그림에서 실선으로 나타낸 것은 一般 S-S曲線이며 점선으로 나타낸 것은 50phr充填物과 未充填物에 대한 平衡 크리이프 狀態에서 测定된 S-S曲線을 말해준다. 平衡크리이프 狀態에서의 S-S曲線은 一般S-S曲線보다 훨씬 낮게 나타나는 것을 알 수 있는데 이것은 크리이프 실험時 試料內에 發生하는 creep rupture때문이다. 그리고 一般 S-S曲線과 平衡크리이프의 S-S曲線間에 發生되는 差異는 50phr充填物의 境遇 未充填物보다 크게 나타나고 있다. 이는 補強性充填剤를 含有하는 고무에서 發生하는 Mullins 軟化效果⁹로서 說明할 수 있는데, 만약 2개의 隣接한 充填剤粒子의 表面을 연결하고 있는 分子鎖端의 길이가 Gauss分布에 따르고 있다고 하면 어느 것은 比較的 高度로 伸長되어 있으며 한편 다른 하나는 매우 loose하게 연결되어 있다. 이러한 狀態에서 고무를 一方向으로 延伸하면 充填剤粒子

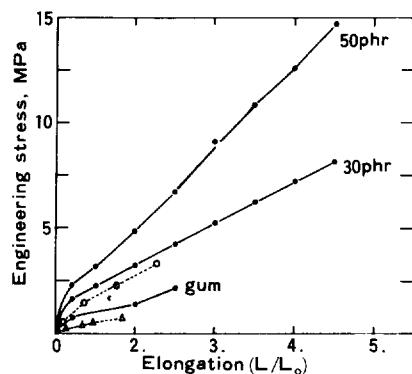


Fig. 3. Stress-strain of the TOR vulcanizates studied.

- : 50phr loaded vulcanizate at equil. creep
- △- : gum vulcanizate at equil. creep.

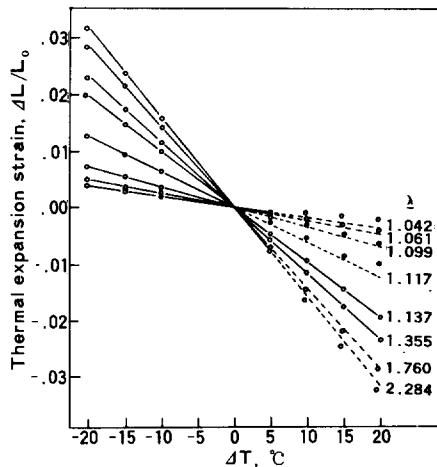


Fig. 4. Isochronal plot of thermal expansion strain as a function of the magnitude of the temperature change for ISAF 50phr loaded TOR vulcanizate at various equilibrium strains: the slope of each straight line is used to calculate the expansion coefficient, $(1/L_0)(dL/dT)$.

는 고무 全體의 伸長率에 比例하여 確實하게 分離되게 된다. 그러나 鎖長이 짧은 分子는 작은 伸長率에서도 쉽게 파단되지만 파단하기 전에 鎖長이 짧은 分子鎖 및 類似한 길이의 鎖는 큰荷重을 支持하게 되어 높은 彈性率을 나타내게

된다. 그러나 2회째의延伸에 대하여서는 이鎖가 파단되어 있기 때문에荷重을 지지하지 못하게 되고 따라서彈性率이低下하게 된다.

熱膨脹 Strain 고무彈性에서 内部에너지가延伸率에 無關하게 되면 즉 $(\partial U / \partial L)_{T,V} = 0$ 이면 理想고무(ideal rubber)라고 한다. 이러한理想고무에서延伸率은 오직 conformational entropy만의函數가 되며收縮力은 오직分자쇄의 운동이 entropy가 커지는方向으로 그리고 배향이減少하는狀態로 가려는傾向에 기인한다. 그러나一般的으로彈性의 열역학에서는 길이변화에 따른内部에너지가 $(\partial U / \partial L)_{T,V} \neq 0$ 으로서 극히 미소하나마收縮力에 기여를 하게 되는데收縮力에 대한内部에너지 기여도는 고무의 종류에 따라 다소 다른 하지만 entropy 기여도에比하여 매우 작은 값을 갖게 된다(예, NR의内部에너지 기여도 0.13 ± 0.2)². 따라서 고무彈性의主原因是 conformational entropy라고 할 수 있으며 温度가增加함에 따라收縮力도增加하여 이것에 따른熱膨脹 strains은 Fig. 4와 같이 음의 기울기를 갖는直線으로서 나타난다. Fig. 4는標準溫度 35°C 에서 각實驗溫度를決定한後 700秒後에測定한等時(isochronal)의熱膨脹 strain을 각溫度마다

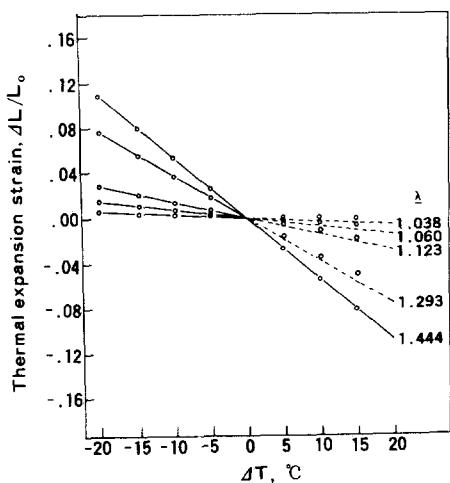


Fig. 5. Isochronal plot of thermal expansion strains against the magnitude of the temperature change: unfilled TOR vulcanizate.

點으로 나타내었으며 이 實驗值를 토대로 하여 그은直線의 기울기로 부터線熱膨脹係數 α 를求할 수 있으며 (1)式으로 부터 얻어진다.

$$\alpha = (1/L_0) (dL/dT)_x \quad (1)$$

α : 線熱膨脹係數

L_0 : 標準溫度에서의 試料의 初期길이

dL/dT : 温度에 따른 热膨脹 strain變化量에 대한直線의 기울기

Fig. 4는 카본블랙 50phr(오일 10phr)充填物의 경우 温度에 따른熱膨脹 strain을 나타낸 것인데 低延伸比($\lambda = 1.117$ 以下)의境遇에 35°C 以上부터는 實驗值가熱膨脹係數를 구하기 위한直線과 data deviation을 일으키는데 이러한原因是加工오일인 Sundex 790이溶解되는 animaline point가 36°C ¹⁰이므로 이 温度부터 오일이溶解되어試料內分子鎖의 conformational motion에 영향을 미치기 때문이라고推測된다. 또한高延伸比(1.760以上)에서도 마찬가지로 이直線과 data deviation이發生하는데 이것은 carbon black사이에서 동결된閉塞고무가 温度가上昇함에 따라部分적으로 움직이기 시작하여熱彈性收縮成分으로寄與하게 되기 때문이라고判斷된다. 그리고延伸比가增加할수록 温度에 따른熱膨脹 strain의直線의 기울기가漸次 급해지는 것을 알 수 있다. 未充填物에 대한溫度에 따른熱膨脹 strain의變化를 Fig. 5에 나타내었는데 Fig. 4와 마찬가지로 低延伸比에서 實驗值와熱膨脹係數를 구하기 위한直線과의 data deviation을 볼 수 있다. 그리고 未充填物의境遇는熱收縮率이매우크기 때문에延伸比가增加함에 따라熱膨脹 strain의變化量이매우커서 Fig. 4의 50phr充填物과는熱膨脹 strain의 scale이틀린것을볼수있다. 温度변화에 따른stress의 변화를 Fig. 6에 나타내었으며 이結果는 Instron 크리이프 장치에서試料의길이를一定하게固定시킨後 温度변화를행하면null balance indicator에서 눈금이변화하게되는데이때눈금의變化量으로부터stress를測定하였다. Fig. 6에서 보면 a)는

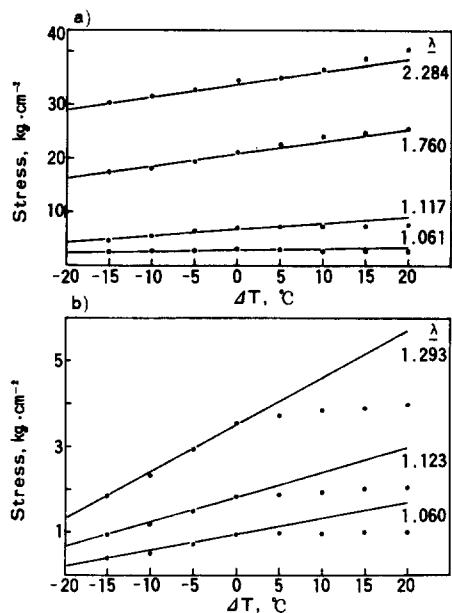


Fig. 6. Stress versus temperature plots at constant equilibrium creep strain.
a) 50 phr b) unfilled

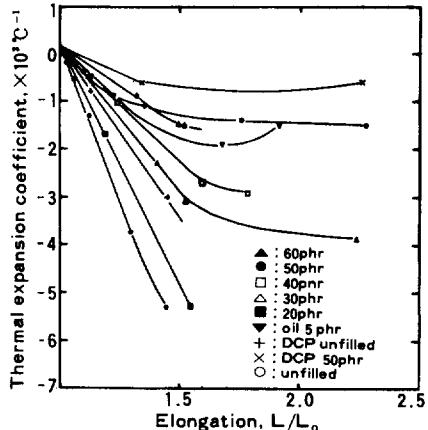


Fig. 7. Dependence of the equilibrium value of the thermal expansion coefficient on the equilibrium strain.

50phr充填物의 境遇 b)는 未充填物의 境遇인데 低延伸比의 境遇 標準溫度인 35°C 以下에서는 實驗值와 이를 토대로 하여 그은 直線과 거의一致하지만 35°C 以上부터는 역시 Fig. 4의 热膨脹 strain값과 마찬가지로 實驗值가 直線上에

놓이지 않고 더 낮은 stress값을 나타내고 있다. 그리고 a)의 境遇에 延伸比 $\lambda = 2.284$ 에서 보면 温度가 增加함에 따라 閉塞고무가 部分的으로 움직이게 되어 热收縮成分으로 作用하기 때문에 實驗值가 直線보다 위에 나타나는 것을 볼 수 있다.

線熱膨脹係數와 热彈性轉位點 각 加黃物의 延伸比에 따른 热膨脹係數를 Fig. 7에 나타내었는데 热彈性收縮成分인 고무相만이 存在하는 未充填物의 境遇는 热收縮率이 가장 크기 때문에 Fig. 7에서 가장 큰 陰의 기울기로 급하게 나타나고 있다. 또한 카본블랙 充填量이 增加함에 따라서 부피膨脹要素로 作用하는 카본블랙과 閉塞고무의 부피分率이 增加하므로 고무相의 부피分率이漸次 減少하여 그 기울기가 漸次 緩慢해지는 것을 볼 수 있다. 그리고 热彈性轉位點이란 热膨脹係數가 陽에서 陰으로 바뀌는 strain point인데 이것은 本 實驗장치에 비해 매우 微細한 값들이기 때문에 얼마간의 實驗誤差는 있으리라고 보지만 그 傾向은 뚜렷하므로 Table 1에 나타내 보았다. Table 1에서 보면 未充填物은 热彈性轉位點이 $\lambda = 1.0175$ 이며 60phr 充填物은 그 값이 $\lambda = 1.0640$ 으로 가장 큰 값을 나타내고 있다. 또한 카본블랙이 充填됨에 따라 부피膨脹要素가 增加하므로 热彈性轉位點이 漸次 커지는 것을 알 수 있으며 Fig. 7에서도 마찬가지로 이러한 結果를 確認할 수 있다. 이 热膨脹轉位點 以下에서 陽의 線熱膨脹係數가 나타

Table 1. Thermoelastic Inversion Point at Various TOR Vulcanizates

States of the TOR vulcanizates	Thermoelastic inversion point (λ)
gum (unfilled)	1.0175
carbon-black 20phr(oil 10phr)	1.0225
" 30phr(")	1.0300
" 40phr(")	1.0325
" 50phr(")	1.0300
" 60phr(")	1.0640
" 50phr(oil 5 phr)	1.0325

나는 것은 軸方向에서 부피膨脹(volumetric expansion)이 같은 方向의 热彈性收縮(thermo-elastic contraction)보다 크기 때문이다⁵. 그리고 延伸比 $\lambda=1.5$ 部近에서는 오일 5 phr(carbon black 50phr)充填物과 carbon black 60phr(오일 10phr)充填物의 carbon black 50phr(오

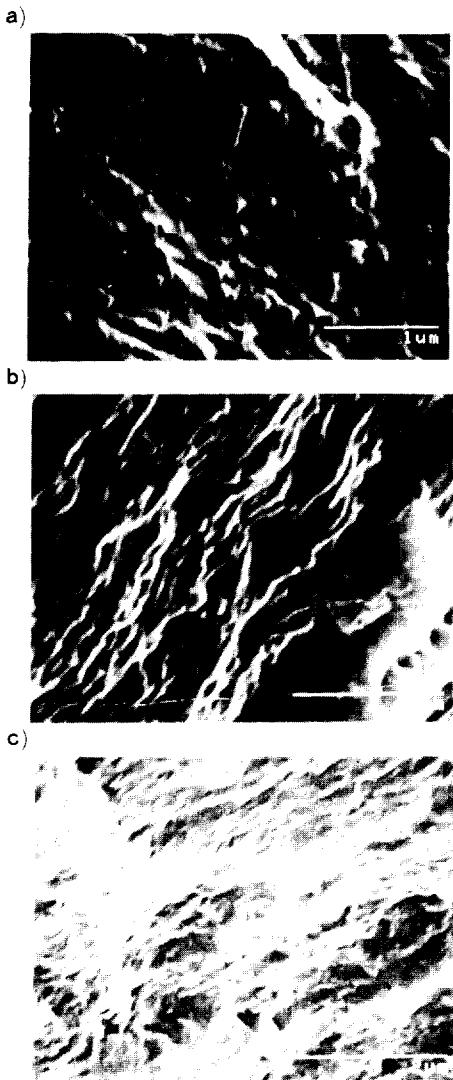


Fig. 8. Scanning electron micrograph for TOR vulcanizates.

- a) carbon black 50phr(oil 10phr) : $\times 30,000$
- b) carbon black 50phr(oil 5 phr) : $\times 20,000$
- c) carbon black 60phr(oil 10phr) : $\times 20,000$

일 10phr)充填物보다 热收縮率이 더 커서 線熱膨脹係數 값이 더 크게 나타나고 있는 것을 알 수 있는데 이러한 現象은 分散狀態가 나쁘기 때문이라고 推測되며 Fig. 8의 SEM(scanning electron microscopy)寫眞에서 確認할 수 있다. Fig. 8의 SEM 斷面寫眞에서 보면 分散狀態가 나쁜 b), c)充填物과는 반대로 比效的 分散狀態가 良好한 a)充填物의 境遇는 카본블랙 structure의 openness가 좋기 때문에 structure의 void space 안으로 고무 matrix가 잘 끼어들어 가지만 分散狀態가 나쁜 b), c)充填物에서 b)의 境遇는 카본블랙 aggregate가 여러개 모인 比較的 큰 aggregate로 存在하고 c)의 境遇는 分散狀態의 重要因子라고 볼 수 있는 aggregate間의 分離距離가 작기 때문에 carbon black 서로간에 void space를 遮斷하는 現象이 招來되어 閉塞되는 고무의 量이 적어지기 때문이라고 判斷된다. 또한 一般 NR이나 PBD에서 架橋密度가 增加하여도 線熱膨脹係數의 크기는 별로 影響을 받지 않는데¹¹ 本 實驗에서 使用한 TOR는 D.C.P 3phr로 架橋密度를 增加시키면 Fig. 7에서 보듯이 热收縮率이 작아져 그 기울기가 더 緩慢해지는 것을 볼 수 있었다. 그리고 热彈性收縮成分을 求하기 위하여(3)식을 使用하였다^{12~14} (2)식^{12,13}은 카본블랙에서 aggregate structure의 크기는 주로 DBP(dibutyl phthalate)흡착시험으로 결정하는데 오일吸着試驗의 結果 aggregates의 packing은 “close”와 “random”的 中間程度이므로 aggregates間의 void space가 系의 총부피의 31.5%에相當한다는 理論과 DBP吸着時 系는 15% 程度의 air를 含有한다는 事實을 토대로 만들어 了으며 이식으로 부터 (3)식이 誘導된다⁵.

$$\phi'/\phi = [1 + 1.15 \rho \overline{DBP} / 100] / [1 + 31.5 / (100 - 31.5)] \quad (2)$$

ρ : 카본블랙의 密度

$$\phi' = \phi + f \left[\frac{0.02139 \overline{DBP} - 0.46}{1.46} \right] \phi \quad (3)$$

ϕ' : Effective volume fraction(carbon

TOR 가황물의 열팽창

black volume fraction + occluded rubber volume fraction)

ϕ : Carbon black volume fraction

\overline{DBP} : Dibutylphthalate adsorption

f : Effectiveness factor (≈ 0.5)

(3) 식을 사용하여延伸比 $\lambda = 1.5$ 에서 热彈性收縮成分의 增加에 따른 線熱膨脹係數를 Fig. 9에 나타내었다. 热彈性收縮成分인 純粹한 고무相의 부피分率 ($1 - \phi'$)은 50phr : 0.6704, 40phr : 0.7249, 30phr : 0.7853, 20phr : 0.8507

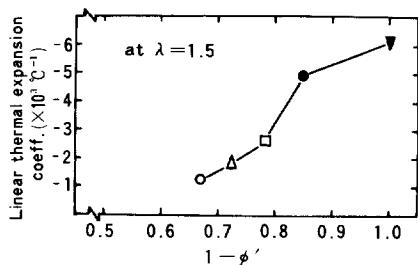


Fig. 9. Volume fraction of the thermoelastic contraction component, ($1 - \phi'$)
 ○ : 50phr △ : 40phr □ : 30phr
 ● : 20phr ▼ : gum

Table 2. Linear Coefficient of Thermal Expansion for Various Unfilled Elastomers

$$\frac{1}{L_0} \left[\frac{dL}{dT} \right] \times 10^3, \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

λ	NR	SBR	TOR
1.0	0.22	-	-
1.028	-	0.072	-
1.038	-	-	-0.2
1.056	-	-0.052	-
1.060	-	-	-0.6
1.13	-0.24	-	-
1.181	-	-0.453	-
1.123	-	-	-1.3
1.22	-0.427	-	-
1.266	-	-0.850	-
1.293	-	-	-3.7
1.364	-	-1.661	-
1.38	-0.649	-	-
1.44	-	-	-5.3
2.14	-3.40	-	-

를 각각 나타내는데 이때 使用된 카본블랙의 密度는 1.86이었으며 TOR의 密度는 0.91이었다¹⁵. 또한 이때의 热收縮率增加傾向은 一直線을 이루고 있지 않음을 알 수 있었다.

NR, SBR과의 比較 TOR vulcanizates의延伸比에 따른 線熱膨脹係數를 未充填된 NR, SBR의 것과 比較하여 Table 2에 나타내었는데 Table 2에서 알 수 있듯이 TOR 加黃物의 線熱膨脹係數는 NR, SBR에 비해 거의 3倍程度 더 큰값을 갖는 것을 볼 수 있다. 추측컨대 이러한結果는 NR이나 SBR에 比해 TOR의境遇는 平均分子量이 5萬~6萬 程度로 아주 작은값을 갖기 때문에 線熱膨脹係數가 strain에 매우 敏感하게 나타나는 것이라 본다. 따라서現在의 TOR을 실제 應用面에서 생각한다면 分子量을 크게하는 것이 중요하다고 사료된다.

結論

1) 線熱膨脹係數는 未充填物이 充填物보다 더 크게 나타남을 알았다. 이는 充填物의 경우 부피膨脹要素로 作用하는 카본블랙과 고무 matrix가 카본블랙의 void space안으로 끼어 들어가 움직이기 어렵게 되고 부피膨脹要素로 作用하는 閉塞고무로 存在하는데 起因한다.

2) 標準溫度 35°C以上에서는 热膨脹 strain값에 data deviation이 發生하는데 이것은 加工오일이 35°C以上에서 溶解되기 때문이라고 사료된다.

3) 크리아프 strain에 따른 TOR加黃物의 線熱膨脹係數는 NR이나 SBR에 비해 월씬 큰값을 나타내는데 이는 TOR의 경우 平均分子量이 5萬~6萬 程度로 작은 값을 갖기 때문에 線熱膨脹係數가 strain에 매우 敏感하게 나타나는 것이라고 생각된다.

참고文

- A. Ciferri, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 846, 853 (1961).
- J. E. Mark and P. J. Flory, *J. Phys. Chem.*, **68**,

- 3414 (1964).
3. J. M. Caruthers and R. E. Cohen, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 41 (1976).
 4. J. L. Thiele and R. E. Cohen, *Rubber Chem. Technol.*, **53**, 313 (1980).
 5. J. M. Caruthers, C. J. Hooley, and R. E. Cohen, *Polymer Eng. Sci.*, **18**, 668 (1978).
 6. J. M. Caruthers and R. E. Cohen, *J. Polymer Sci., Polymer Phys.*, **14**, 1891 (1976).
 7. 오창록, 임승준, 김운배, 백행남, *Polymer (Korea)*, **9**, 307 (1985).
 8. A. Cifferri, *J. Polymer Sci.*, **54**, 149 (1961).
 9. F. Bueche, *J. Appl. Polymer Sci.*, **4**, 107 (1960); **5**, 271 (1961).
 10. A. Stevenson, *J. Polymer Sci., Polymer Phys.* *Ed.*, **21**, 553 (1983).
 11. M. Shen, T. Y. Chen, E. H. Cirlin, and H. M. Gebhard, in "Polymer-Networks, Structure and Mechanical Properties", A. J. Chompff and S. Newan eds., p. 47, Plenum Press, N.Y., 1971.
 12. A. I. Medalia, *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 1171 (1972).
 13. A. I. Medalia, *Rubber Chem. Technol.*, **47**, 411 (1974).
 14. A. I. Medalia, *J. Colloid Interf. Sci.*, **32**, 115 (1970).
 15. Adolf Dräxler, Elastomerics Volume February (1983), p. 16-20, separate print 5210 (Hüls publications).