

Silane 架橋 EPDM의 力學的 特性에 關한 연구

이 건 주 · 배 헌 재 · 노 시 태* · 김 원 택*
삼성전선(주) 연구소 · *한양대학교 공과대학 공업화학과
(1987년 6월 8일 접수)

Studies on the Mechanical Properties of Silane Crosslinked EPDM

Gun-Joo Lee, Hun-Jai Bae, Si-Tae Noh*, and Won-Taik Kim*

Gold Star Cable Co., Ltd. Research Institute

**Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering, Hanyang Univ., Seoul 133, Korea.*

(Received June 8, 1987)

요 약 : Ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM)를 가교시키는 방법으로서 silane에 의한 가교를 행하였으며, silane 가교된 EPDM의 결정용융온도(T_m), 응력-변형 거동, 인장강도, 신장율, hot elongation 특성 및 동역학적 특성을 측정하여 dicumyl peroxide (DCP)에 의해 가교된 EPDM과 비교하여 보았다. Silane 가교된 EPDM은 DCP에 의해 가교된 EPDM과는 달리 silane이 EPDM 주쇄에 그라프트 되어 가교에 참가 하는 다작용기 가교 구조를 형성함으로써 높은 인장응력과 낮은 hot elongation 특성을 나타내었고, 이 그라프트된 silane이 EPDM의 결정도를 감소 시키는 역할을 함으로써 실험에서 비교된 같은 가교도를 가지는 DCP에 의해 가교된 EPDM보다 낮은 인장강도 및 신장율과 다소 높은 $\tan \delta$ 및 낮은 storage modulus(E')의 동역학적 특성을 나타내었다.

Abstract : The silane crosslinking method was applied for the crosslinking of ethylene-propylene-diene terpolymer(EPDM). Silane crosslinked EPDM was characterized by measuring crystalline melting temperature, stress-strain behavior, tensile strength, elongation at break, hot elongation properties and dynamic mechanical properties. Also dicumyl peroxide (DCP) crosslinked EPDM was characterized for comparison. In silane crosslinked EPDM, different from DCP crosslinking, silane was grafted to the main chains of EPDM and formed polyfunctional crosslinks. Therefore, improved hot elongation properties and higher tensile modulus were obtained. However, since grafted silane reduced crystallinity, silane crosslinked EPDM had lower tensile strength and elongation at break, also had somewhat higher $\tan \delta$ values and lower storage modulus(E') values when compared with DCP crosslinked EPDM having same gel content.

서론

Ethylene-propylene-diene terpolymer (이하 EPDM)는 내오존성, 내열성, 내후성 및 전기절연성 등이 우수하여 전선 절연재료, 자동차 부품 등에 많이 이용되고 있으며, EPDM의 가공방법으로는 유기과산화물 또는 황에 의한 화학적인 방법과 전자선 조사에 의한 방법 등이 있다.^{1,2}

본 실험에서 행하여진 silane가교는 1967년 영국 Dow Corning사에 의해 처음 소개된 폴리에틸렌의 가공방법으로서 다른 가공방법들과는 달리 가교를 위한 고가의 설비가 요구되지 않는 장점 때문에 폴리에틸렌 수지 제조회사 및 전선 제조회사를 중심으로 많은 연구들이 행하여 졌으며, 현재 그 이용이 증가되고 있는 방법이다.³⁻¹⁹

Silane가교에 관하여 연구된 내용은 silane가교의 공업적 이용에 관한 연구,^{9,10} 반응속도에 관한 연구, silane가교 고분자의 물성에 관한 연구^{11,12} 등이 있으며, 최근에는 폴리에틸렌 이외의 ethylene-vinylacetate copolymer,¹³ chlorosulfonated polyethylene,¹⁴ ethylene-propylene copolymer,¹⁵ halogenated butyl rubber¹⁶⁻¹⁹ 등의 silane가교에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 실험실적인 방법에 의하여 범용 EPDM의 silane가교를 행하였으며, 이 방법으로 가교된 EPDM의 가교에 의한 결정용융온도(T_m) 변화, 응력-변형 거동, 인장강도, 신장율, hot elongation 특성 및 동역학적 특성을 측정하여 dicumyl peroxide (이하 DCP)에 의해 가교된 EPDM과 비교함으로써 silane가교된 EPDM의 실용성을 검토하여 보았다.

실험

시료 및 시약

본 실험에서 사용된 EPDM의 특성은 Table 1과 같다.

기타 첨가제로는 vinyltrimethoxysilane (이하 VTMO), DCP, dibutyltin dilaurate (이하 DBTDL)

Table 1. Characteristics of EPDM

Grade	E / P Ratio	Mooney Viscosity $M_L 1+4$ (125°C)	Third Monomer		Maker
			Type	Iodine Value	
Nordel 2722	77 / 23	25	1,4-Hexadiene	15	Du Pont

와 아민-케톤계 산화방지제가 사용 되었다.

Silane 가교

먼저 EPDM과 VTMO, DCP 및 산화방지제를 교반기가 달린 mixer에서 10분동안 혼합하였다. 혼합은 EPDM을 공기가 순환되는 50°C 오븐에서 12시간 건조 및 예열하여 mixer에 넣은후 첨가제들은 DCP와 산화방지제를 VTMO에 녹인 액상으로 mixer에 투입하였다. 가교촉매 DBTDL의 첨가는 EPDM의 silane 그라프트 반응이 끝난 후 roll mill 에서 행하였으며, roll 표면의 온도는 80°C, 혼련시간은 5분으로 하였다.

EPDM에의 silane 그라프트 반응은 압출기에서 행하였으며, 압출기는 내경 20 ϕ , L/D=20, die는 25mm $\times$ 1mm인 sheet die를 사용하였다. 그라프트 반응온도는 압출기의 cylinder 및 die온도를 조절하여 140~220°C 범위로 하였으며, 이때 cylinder 및 die 각 부위 온도($C_1/C_2/C_3/D$)는 동일하게 하였다. 그라프트 반응시간은 screw 회전속도(rpm)로 조절하였으며, rpm 변화는 10~90으로 하였다.

물성시험을 위한 시편은 유압press에서 두께1mm로 압축성형하여 제조하였으며, 성형조건은 압력 200 kgf/cm²에서 120°C $\times$ 30분으로 하였다.

가교반응은 항온수조에서 행하였다.가교반응 조건 즉, 물의 온도변화는 80 $\pm$ 2°C, 50 $\pm$ 2°C 및 20°C $\pm$ 2°C로 하였으며, 상온방치 가교반응은 온도 23 $\pm$ 2°C, 습도 50%에서 행하였다.

EPDM에의 silane 그라프트 반응 및 가교반응의 확인은 IR을 이용하였다.

DCP 가교

EPDM 과 DCP, 산화방지제의 혼합은 roll mill 에서 행하였으며, roll 표면온도는 80℃, 혼련시간 은 5분으로 하였다.

가교반응은 유압 press에서 행하였으며, 가교반 응 조건은 압력 200 kgf / cm² 에서 160℃×30분 으로 하였다.

물성 시험

가교결합된 고분자의 가교도는 ASTM D2765 -68의 용매추출법으로 측정하였다. 점성도는 Instron 사의 capillary rheometer 를 사용하여 측정하였 으며, 용융온도는 120℃, 전단율은 3.5 sec⁻¹로 하 였다.

열경용융온도는 DuPont 사의 Differential Scanning Calorimetry(DSC) Model 901을 사용하여 측정 하였으며, 측정온도 범위는 -100~100℃로 하였고, 승온속도는 10℃ / min, N₂ 가스 유량은 30cc/min 였다.

응력-변형 거동, 인장강도 및 신장율 측정은 Instron 인장시험기를 사용하여 측정하였으며, 시

편은 ASTM D1708-66에 따라 제작하였다. 응력 -변형 곡선의 각 변형에서의 응력은 poisson's ratio를 0.5로 가정하고²⁰ 신장에 따라 변화된 시편 의 단면적을 사용하여 계산하였고, 인장강도는 초 기 단면적을 사용하여 계산하였다.

Hot elongation 시험은 200℃ 오븐에서 행하였 으며, 시편은 IEC-540에 따라 제작하였다. 시험 은 표점거리를 2cm로 표시한 시편에 20 N/cm² 의 하중을 가하고 15분후에 신장된 표점거리를 측정하였으며, hot elongation 값은 이 표점거리 의 신장율로 하였다.

동역학적 특성시험은 Toyo Baldwin사의 Rheo- vibron DDV III-C로 행하였다. 이때 frequency 는 110Hz, 진동변위는 2.5×10⁻³cm로 하였으며 -100℃부터 100℃까지 2℃ / min으로 승온시켜 측 정하였다.

결과 및 고찰

Silane가교 메카니즘

Silane가교 메카니즘은 Fig. 1과 같으며 다음 두

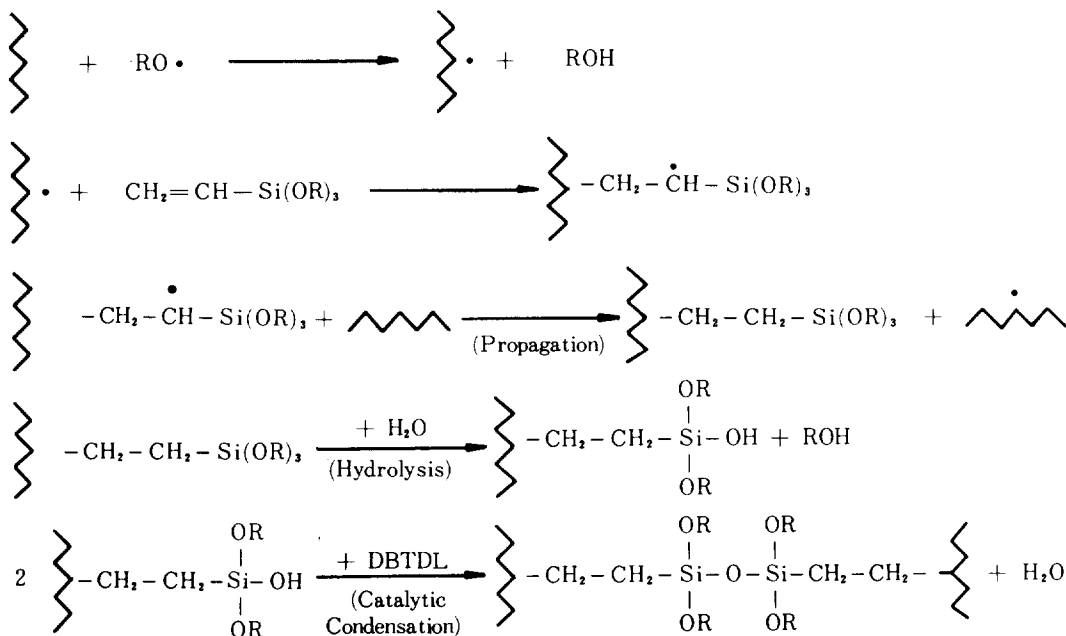


Fig. 1. Reaction of silane crosslinking.

단계로 구분된다.

첫 단계는 고분자 주쇄에 vinyltrialkoxysilane (이하 VTAOS)이 그래프트 되는 반응이다. 이 반응은 유기과산화물과 같은 라디칼 개시제에 의해 시작되며 그래프트 반응은 이 라디칼 개시제의 분해온도 이상에서 진행된다. 두번째 단계는 고분자 주쇄에 그래프트된 VTAOS에서의 가교반응이다. 그래프트된 VTAOS의 alkoxy group은 수분 존재 하에서 가수분해가 일어나게 되며, 가교는 이때 생성된 silanol group들간의 축합반응에 의해 이루어 진다. 이 반응은 carboxylate type의 촉매에 의하여 촉진된다.³

이와같은 가수분해 및 축합반응은 그래프트된 VTAOS의 3개의 alkoxy group에서 각각 진행 됨으로써 silane가교된 고분자는 Fig. 2와 같은 다발 모양의 구조를 형성하게 된다.³

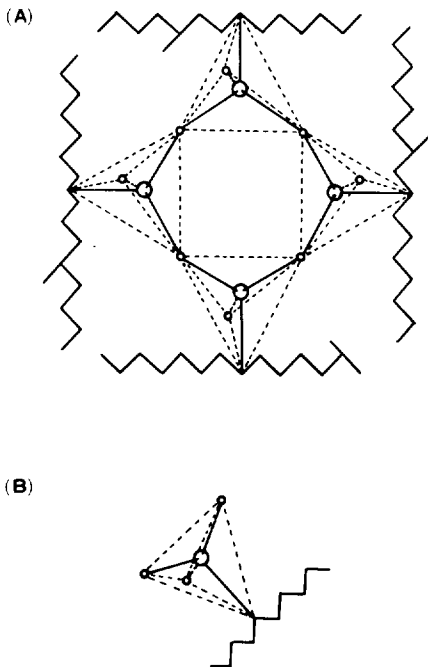


Fig. 2. Possible sterical configuration of polyfunctional effect of bridge heads ;
(A) Silane crosslinked, (B) Silane grafted

Silane 그래프트 및 가교

EPDM의 silane가교시 silane의 그래프트는 가교도에 직접 영향을 미치게 된다. Fig. 3과 Fig. 4에서는 압출온도 및 screw rpm 즉, 그래프트 반응온도 및 그래프트 반응시간이 가교도에 미치는 영향을 나타내고 있다.

Fig. 3은 그래프트 반응온도 상승에 따른 가교도 변화를 나타낸 것으로 200℃ 까지는 반응온도가 높아질수록 가교도가 증가되나, 200℃ 이상에서는 더 이상의 가교도가 증가되지 않음을 알 수

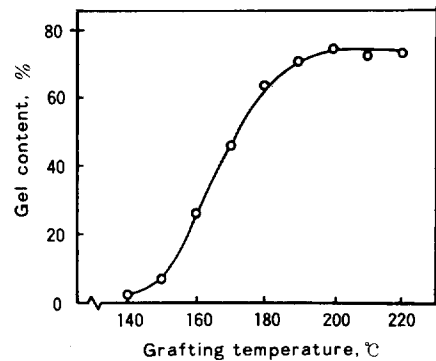


Fig. 3. Effect of grafting temperature on gel content after crosslinking.

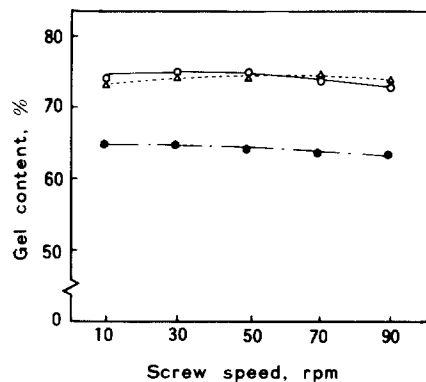


Fig. 4. Effect of grafting time (extruder screw rpm) on gel content after crosslinking.
●: Grafting temp., 180℃
○: Grafting temp., 200℃
△: Grafting temp., 220℃

있다. 이와같은 실험결과는 반응온도 변화에 따른 silane의 그래프트 효율 변화를 나타내며, 이로써 높은 가교도를 얻기위한 그래프트 반응은 200℃ 이상에서 행하여야 됨을 알 수 있다.

Fig. 4에서는 그래프트 반응온도 180℃, 200℃ 및 220℃에서의 압출기 screw rpm 즉, 그래프트 반응시간에 따른 가교도의 변화를 나타내고 있는데, screw rpm에 의한 반응시간 변화는 가교도에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 실험결과에서 반응온도 180℃에서는 gel분율 65%, 200℃와 220℃에서는 gel분율 75% 정도의 가교도를 나타내고 있다.

이와같은 방법으로 silane 그래프트된 EPDM은 수분존재 하에서 가교반응이 일어나게 되는데 이때 가교조건은 가교완성을 위한 소요시간에 영향을 미치게 된다. Fig. 5는 가교시간에 따른 가교도 변화를 나타낸 것으로 각 가교조건에서 gel분율 75%까지 도달하는데 걸리는 소요시간을 알 수 있다. 80℃ 침수에 의한 방법으로 가교시킬 경우에는 약 12시간, 50℃ 침수의 경우에는 약 5일, 20℃ 침수의 경우에는 약 20일이 소요 되었으며, 상온에서 방치시킬 경우에는 약 30일이 소요 되었다.

EPDM에의 silane 그래프트 반응과 가교반응은 IR spectrum 변화를 통하여 확인 하였다. Fig. 6은 VTMOs 와 EPDM, VTMOs가 그래프트 및 가교된 EPDM의 IR spectrum을 비교한 것이다. Silane 그래프트된 EPDM(C)에서 Si-O-C의 비대칭 stretching mode에 의한 1088cm^{-1} 와 1193cm^{-1} 의 band가 silane가교된 EPDM(D)에서는 감소 되고, 그대신 가교에 의해 생성된 Si-O-Si siloxane의 1030cm^{-1} band가 broad하게 나타나 있음을 볼 수 있다.

Silane 그래프트 EPDM의 물성

EPDM에서 silane 그래프트가 EPDM의 물성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 DSC에 의한 열분석을 하였으며, 그래프트에 의한 용융 점성도 변화 및 동역학적 특성 변화를 측정하였다.

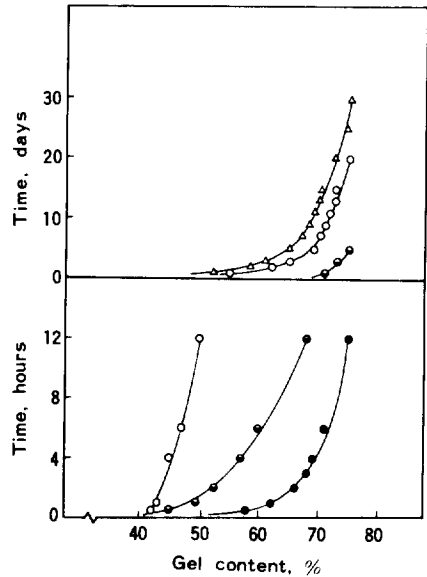


Fig. 5. Effect of crosslinking conditions on gel content.

- : Immersed in 80℃ water
- ◐ : Immersed in 50℃ water
- : Immersed in 20℃ water
- △ : Stored at room temp.

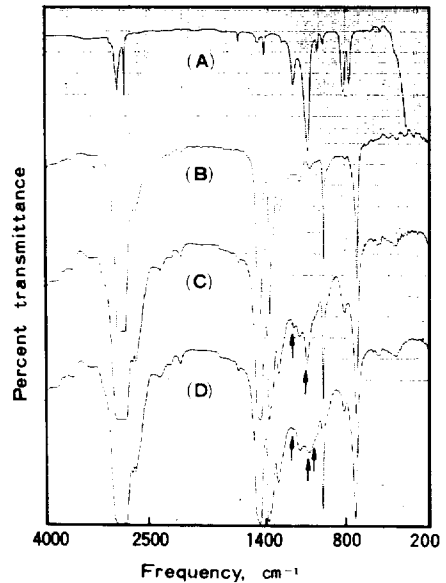


Fig. 6. Infrared spectra of VTMOs and EPDM. (A) VTMOs, (B) EPDM, (C) Silane grafted EPDM, (D) Silane crosslinked EPDM.

Fig. 7은 EPDM과 silane 그라프트된 EPDM의 DSC thermogram을 나타낸 것으로 silane 그라프트된 EPDM의 경우 용융된 상태에서 그라프트된 silane의 사슬이 결정화를 방해하게 되어 결정용융온도가 그라프트 되지않은 EPDM보다 약 4°C 낮은 온도에서 나타나 있다. 이것은 silane의 그라프트에 의해서 EPDM의 결정도가 감소되고 있음을 의미하는 것으로 생각된다.

Fig. 8은 silane 그라프트 증가에 따른 EPDM의 용융 점성도 변화를 나타낸 것이다. Silane가 교는 그라프트된 silane 작용기들간의 결합에 의해서만 이루어지기 때문에 silane의 그라프트 증가는 가교도 증가와 비례하므로 silane의 그라프트 증가는 가교도 즉, gel분율의 증가로 대신 할 수 있다. Fig.8에서 silane 그라프트가 증가됨에 따라 EPDM의 용융 점성도가 증가되는 것을 볼 수 있는데, 이는 그라프트된 silane이 EPDM의 분자량을 증가시키기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 9와 Fig.10은 silane 그라프트에 의한 EPDM의 동역학적 특성 즉, $\tan \delta$ 값과 storage modulus, E' 값의 변화를 나타낸 것이다.

Fig. 9에서 silane이 그라프트된 EPDM의 $\tan \delta$ 값이 그라프트 되지않은 EPDM보다 다소 높은 값을 나타내고 있는데, 이는 Fig. 7의 열분석 결과로써 얻어진 silane 그라프트에 의한 EPDM의 결정도 감소에 기인한다. 즉, silane의 그라프트

에 의해 EPDM의 결정부분이 감소되고 이로 인하여 무정형 부분에서의 열운동이 증가되지 때문이다.^{21,22}

Silane 그라프트에 의한 EPDM의 E' 값 변화를 나타낸 Fig. 10에서도 silane 그라프트에 의한 결정도 감소로 인하여 silane 그라프트된 EPDM의 E' 값이 그라프트 되지않은 EPDM보다 다소 낮은

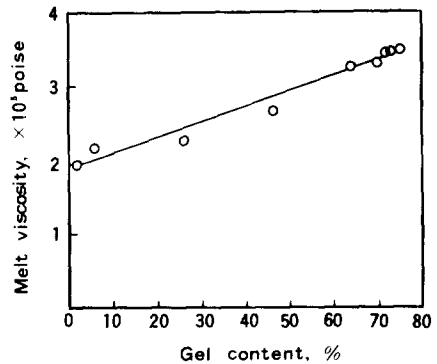


Fig. 8. Plot of melt viscosity vs. gel content after crosslinking.
Melt temp., 120°C; Shear rate, s^{-1} , 3.5

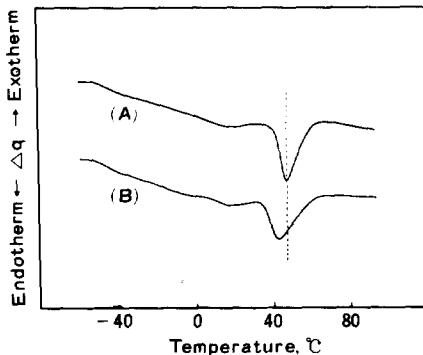


Fig. 7. Effect of silane grafting on DSC curve :
(A) EPDM, (B) Silane grafted EPDM.

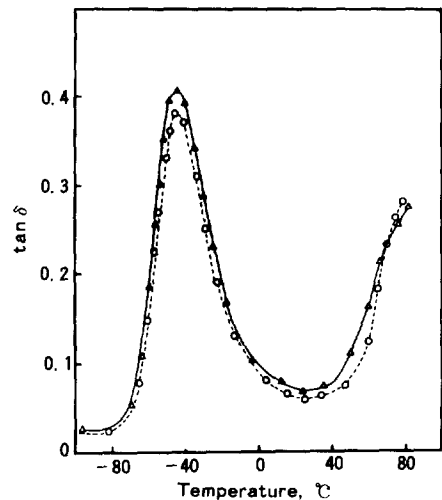


Fig. 9. Effect of silane grafting on $\tan \delta$.
○: EPDM, △: Silane grafted EPDM

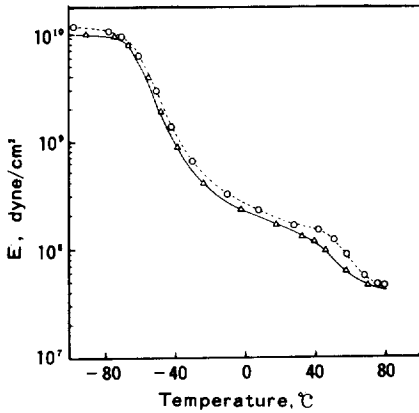


Fig. 10. Effect of silane grafting on storage modulus (E').

○ : EPDM, △ : Silane grafted EPDM

값을 나타내고 있다.

Silane가교 EPDM과 DCP가교 EPDM의 물성

Silane 가교된 EPDM의 DSC에 의한 열분석과 응력-변형 거동, 인장특성, hot elongation 특성 및 동역학적 특성을 측정하여 DCP 가교된 EPDM과 비교하여 보았다.

Fig. 11은 DSC를 사용하여 silane가교 및 DCP가교에 의한 EPDM의 결정용융온도 변화를 측정 한 것이다. DCP 가교의 경우 가교도가 증가할수록 결정용융온도가 낮아지는 것을 볼 수 있는데, 이는 용융된 상태에서의 가교결합 생성이 결정의 생성을 방해하기 때문이다. Silane가교의 경우에서도 앞절에서 설명된 바와 같이 silane 그라프트 및 가교에 의해 결정용융온도가 낮아지고 결정도가 감소된다. 두 방법에 의해 가교된 EPDM의 가교에 의한 결정도 감소를 비교해 보면 gel분율 75%의 silane 가교의 경우가 가교도가 더 높은 gel분율 92%의 DCP 가교의 경우 보다도 가교에 의한 결정용융온도 감소 즉, 결정도 감소가 더 큰 것을 알 수 있다.

Fig. 12는 실험에서 얻어진 gel분율 75%인 silane가교된 EPDM과 미가교 EPDM, gel분율 76% 및 92%인 DCP 가교된 EPDM의 응력-변형 거

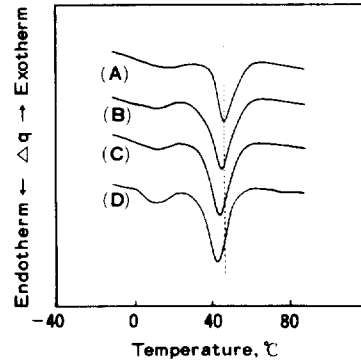


Fig. 11. Variations of T_m on crosslinking methods:

(A) EPDM, (B) DCP crosslinked EPDM (gel 76%), (C) DCP crosslinked EPDM (gel 92%), (D) Silane crosslinked EPDM (gel 75%),

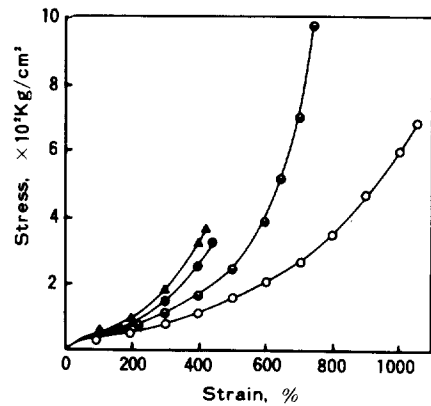


Fig. 12. Comparison of stress-strain behavior of silane and DCP crosslinked EPDM

○: EPDM
◐: DCP crosslinked EPDM (gel% 76)
●: DCP crosslinked EPDM (gel% 92)
▲: Silane crosslinked EPDM (gel% 75)

동을 측정하여 비교 도시한 것이다. 이 결과에서 볼 수 있듯이 gel분율 75%인 silane 가교된 EPDM의 인장응력이 비슷한 가교도를 가지는 gel분율 76%의 DCP가교된 EPDM보다 300% 변형에서는 약 1.5배, 400% 변형에서는 약 2배의 높은 값을

나타내며, gel분율 92%인 DCP 가교된 EPDM 보다도 더 높은 값을 나타내고 있다. 이는 Fig. 2에서 설명된 바 있는 silane가교의 다작용기 가교효과에 기인된 것으로 생각된다.

Fig. 13과 Fig. 14는 silane가교 및 DCP 가교된 EPDM의 가교도에 따른 인장강도 및 신장을 변화를 나타낸 것이다. 여기서 silane가교된 EPDM의 인장강도 및 신장율이 DCP 가교된 EPDM에 비하여 낮은 값을 나타내고 있는데, 이는 인장강

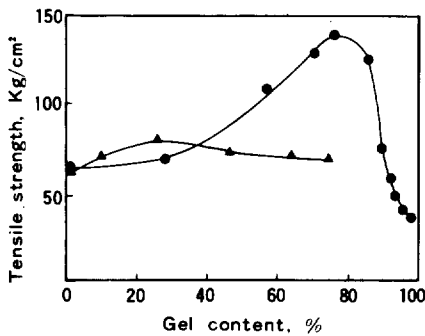


Fig. 13. Comparison of tensile strength of silane and DCP crosslinked EPDM.

●: DCP crosslinked EPDM
▲: Silane crosslinked EPDM

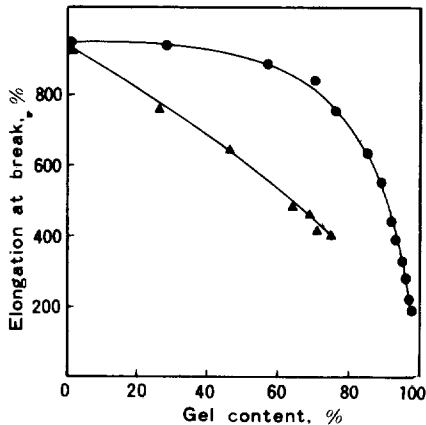


Fig. 14. Comparison of elongation at break of silane and DCP crosslinked EPDM.

●: DCP crosslinked EPDM
▲: Silane crosslinked EPDM

도의 경우에는 silane 가교에서의 silane 그래프트 및 가교에 의한 결정도 감소가 크기 때문이고, 신장율의 경우에는 silane 가교의 다작용기 가교 때문으로 생각된다.

Fig. 13에서 인장강도는 silane 가교의 경우 gel분율이 약 30% 부근에서, DCP 가교의 경우 약 75% 부근에서 각각 최고값을 나타내었다.

Fig. 14에서 silane 가교의 경우 gel분율이 75% 일때, DCP가교의 경우 93%일때 신장율 400%를 나타내었다.

Fig. 15는 silane 가교 및 DCP 가교된 EPDM의 가교도와 hot elongation과의 관계를 나타낸 것이다. 여기서 동일 가교도를 갖는 silane 및 DCP 가교된 EPDM의 hot elongation값을 비교해 보면 silane가교의 경우가 DCP 가교의 경우보다 약 1/3~1/4의 낮은 값을 가지며, 또한 gel분율 75%인 silane 가교된 EPDM의 hot elongation 값은 DCP 가교된 EPDM에서는 gel분율 89%인 경우와 같은 값을 나타내고 있다. 이와같은 결과도 silane 가교된 EPDM의 다작용기 가교 효과에 기인된 것으로 생각된다.

Fig. 16과 Fig. 17은 silane 가교 및 DCP 가교된 EPDM의 동역학적 특성 즉, $\tan \delta$ 및 E' 값을

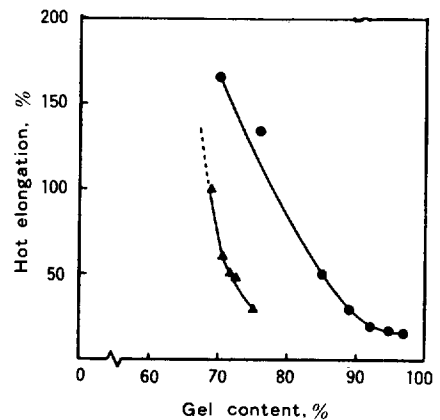


Fig. 15. Comparison of hot elongation of silane and DCP crosslinked EPDM.

●: DCP crosslinked EPDM
▲: Silane crosslinked EPDM

비교한 것이다.

Fig. 16은 gel분율 75%인 silane가교된 EPDM과 gel분율 76%인 DCP 가교된 EPDM의 온도

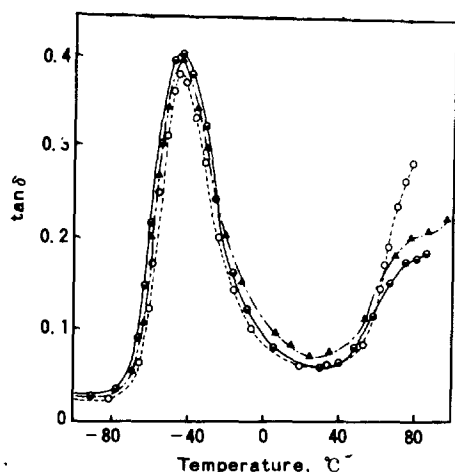


Fig. 16. Comparison of $\tan \delta$ of silane and DCP crosslinked EPDM.

○ : EPDM
● : DCP crosslinked EPDM (gel% 76)
▲ : Silane crosslinked EPDM (gel% 75)

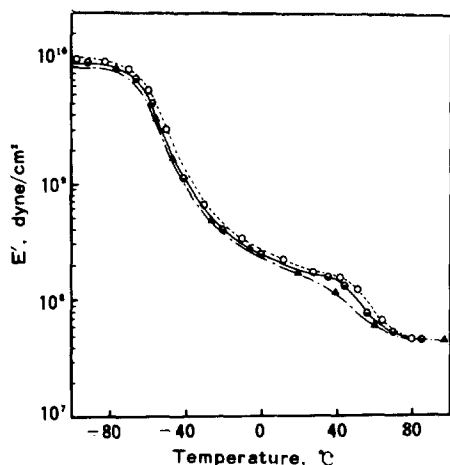


Fig. 17. Comparison of storage modulus (E') of silane and DCP crosslinked EPDM.

○ : EPDM
● : DCP crosslinked EPDM (gel% 76)
▲ : Silane crosslinked EPDM (gel% 75)

에 따른 $\tan \delta$ 값 변화를 나타낸 것으로 silane가교된 EPDM의 $\tan \delta$ 값이 유리전이온도(T_g) 이상에서 다소 높은 값을 나타내고 있는 것을 볼 수 있다. 이것은 Fig. 11의 열분석 결과로써 나타난 silane가교된 EPDM의 가교에 의한 결정도 감소가 DCP가교의 경우보다 큰 것에 기인된다.

Fig. 17은 gel분율 75%인 silane가교된 EPDM과 gel분율 76%인 DCP 가교된 EPDM의 온도에 따른 E' 값 변화를 나타낸 것으로 여기에서도 silane가교된 EPDM의 가교에 의한 결정도 감소가 DCP가교의 경우보다 크기 때문에 silane가교된 EPDM의 E' 값이 특히 결정용융온도 부근에서 DCP의 경우보다 낮은 값을 나타내고 있다.

결론

본 연구의 결론은 다음과 같다.

1. Silane가교된 EPDM에서 EPDM 주쇄에 그래프트된 silane은 EPDM의 분자량을 증가시킴으로써 용융 점성도를 상승시키고, 또한 용융된 상태에서 그래프트된 silane의 사슬이 결정화를 방해하게 되어 EPDM의 결정도를 감소시켰다.

2. Silane가교와 DCP가교된 EPDM의 응력-변형 거동 비교결과 silane가교된 EPDM이 DCP가교된 EPDM보다 1.5~2배 높은 인장응력을 나타내었으며, 또한 hot elongation 특성에서도 silane가교된 EPDM이 1/3~1/4의 낮은 값을 나타내었는데, 이는 silane가교 고분자의 다작용기 가교효과에 기인된 것이다. 그러나 동일 가교도를 갖는 silane가교와 DCP가교된 EPDM의 파단점에서의 인장강도 및 신장을 비교 결과에서는 silane가교된 EPDM이 DCP가교된 EPDM보다 낮은 값을 나타내었다.

3. Silane가교된 EPDM과 DCP가교된 EPDM의 동역학적 특성 비교 결과에서는 silane가교된 EPDM이 DCP가교된 EPDM에 비하여 다소 높은 $\tan \delta$ 값과 다소 낮은 E' 값을 나타내었는데 이는 silane가교된 EPDM의 가교에 의한 결정도 감소

가 DCP가교의 경우보다 큰 것에 기인한다고 사
료된다.

참 고 문 헌

1. 油田 泰介, "エチレン プロヒレンゴム", p.2, 大成社, 東京, 1972.
2. C. M. Blow and C. Hepburn, "Rubber Technology and Manufacture", 2nd Ed., p.108, Butterworths, London, 1982.
3. B. Thomas and M. Bowreg, *Wire J.*, May, 88(1977).
4. R. Bloor, *Plast. Technol.*, Feb., 83(1981).
5. H.G. Scott and J. F. Humphries, *Mod. Plast.*, 50, 82(1973).
6. 鹽崎 弘, *Plastics Age*, Feb., 89(1976).
7. 石橋 鐵治, *工業材料*, 25, 19(1977).
8. Sumitomo Bakelite Co., Ltd., The World Electrotechnical Congress, Jun.(1977).
9. U. P. Hochstrasser, *Wire Asia*(1985).
10. A. D. Sabiston, *Wire Asia*(1985).
11. M. Narkis, A. Tzur, and A. Vaxman, *Polym. Eng. Sci.*, 25, 857(1985).
12. I. O. Salyer and J. E. Darison, *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 2903(1983).
13. U. K. Patent, No. 1,406,680
14. A. Yamada, Y. Shiokaramatsu, and S. Yamashita, *Makromol. Chem.*, 186, 2275(1985).
15. F. Woods and G. Wouters, International Rubber Conference, 1981.
16. T. Matsuo, M. Kakai, S. Iketa, T. Matsumoto, and S. Yamashita, *Int. Polym. Sci. Technol.*, 12, T/68 (1985)
17. T. Matsuo, M. Kakai, S. Iketa, T. Matsumoto, and S. Yamashita, *Int. Polym. Sci. Technol.*, 12, T/68 (1985).
18. S. Yamashita, A. Yamada, M. Ohata, and S. Kohjiyu, *Makromol. Chem.*, 186, 1373 (1985).
19. S. Yamashita, A. Yamada, M. Ohata, and S. Kohjiyu, *Makromol. Chem.*, 186, 2269 (1985).
20. F. R. Eirich, "Science and Technology of Rubber", p.9. Academic Press Inc., London, 1978.
21. L. F. Byrne and D. J. Hourston, *J. Appl. Polym. Sci.*, 23, 1607 (1979).
22. L. F. Byrne and D. J. Hourston, *J. Appl. Polym. Sci.*, 23, 2899 (1979).