Polymer (Korea) Vol. 18, No. 3, pp 322－329 (1994)

전단응력에 의하여 동적가교된 Very Low Density Polyethylene/Acrylonitrile-Butadiene Rubber 블렌드의 물리적 특성

김 봉 식[†] · 이 재 연[*] · 이 광 복[**]
영남대학교 공과대학 공업화학과, [*]한국 신발연구소 재료 제2연구실, [**]금성전선 연구소 절연재료 연구실
(1994년 1월 13일 접수)

Physical Properties of Dynamically Cured Very Low Density Polyethylene/Acrylonitrile-Butadiene Rubber Blends

Bong Shik Kim[†], Jae Yeon Lee[*], and Kawng Bok Lee[**]
Department of Industrial Chemistry, Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea
[*]Korea Institute of Footwear Technology, Material R & D Lab. 2, Pusan 608-737, Korea
[**]GoldStar Cable Co., Ltd., Polymeric Materials Division, Suwon 430-080, Korea
(Received January 13, 1994)

요 약 : 초저밀도 폴리에틸렌(VLDPE)과 아크릴로니트릴-부타디엔 고무(NBR)의 조성비와 가교제인 과산화 벤조일의 함량이 조절된 블렌드를 전단응력하에서 동적가교하고 이들의 조성에 따른 물리적 특성을 조사하였다. 이들 블렌드에서 초저밀도 폴리에틸렌의 조성이 증가함에 따라 결정화도, 인장강도와 인장탄성율은 증가하였으며 가교제의 함량 1.6 phr에서 가장 우수한 인장강도와 인장탄성율을 얻었으나 결정화도는 미가교 블렌드에 비하여 감소되었다. 한편 이들의 형태학적 특성에서 가교제의 함량이 증가함에 따라 겔의 크기는 감소하였으며 전단응력에 의하여 마이크로-겔화되었다.

Abstract : The physical properties of dynamically cured blends of very low density polyethylene(VLDPE) and acrylonitrile-butadiene rubber(NBR) with shear stress were investigated with a composition ratio of VLDPE and a crosslingking agent,peroxide. Percent crystallinity, tensile strength and tensile modulus were increased with the increase of VLDPE contents and maximum tensile properties were obtained in dynamically cured blends by peroxide of 1.6 phr. Percent crystallinity was decreased with the increase of peroxide contents. The particle size of gel in dynamically cured blends was decreased with the increase of peroxide contents owing to increase of crosslingking density, and it was further minimized by shear stress.

서 론

최근 고무의 대체소재를 개발하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

Fisher 등[1,2]에 의하여 최초로 개발된 올레핀계 열가소성 탄성체는 유기 과산화물로 가교된 에틸렌-프로필렌 디엔 단량체를 전단응력하에서 미세화하여 이것을 폴리프로필렌에 분산한 것으로서,[3,4] 가교된 고무상은 전단응력에 의하여 마이크로-겔 구조를 가지며 과산화물에 의하여 부분적으로 열화된 열가소성 수지에 분산되어 수지와 겔 사이의 van der Waals 인력, 정전기적 인력, 수소결합 등 물리적 결합을 형성한다. 따라서 이것은 상온에서 탄성을 나타내지만 가열시 이들간의 결합력이 약해져 열에 의한 용

용가공과 재생이 가능한 특성을 가진 고무의 대체 소재이다.[5~7]

과산화물에 의한 열가소성 수지의 분자쇄는 동적 가교시 열, 가교제, 전단응력 등에 의하여 열화되거나 겔을 형성하는데 이들의 반응성은 주로 분자쇄의 형상, 밀도 등에 의존한다.[6~12] 즉, 고밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등 결정화도가 높은 선형 고분자의 분자쇄는 동적가교시 라디칼의 공격을 받아 절단되며, 이때 열화된 거대 라디칼의 짝지음 반응에 의하여 겔이 생성된다. 따라서 이들의 가교속도는 전단응력에 비하여 가교제의 함량에 주로 의존하며, 결정화도는 분자쇄의 절단에 의하여 대체적으로 감소한다. 그러나 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌 등 결정화도가 낮고 측쇄를 가진 고분자는 전단응력에 의한 동적 가교반응시 측쇄의 절단에 의하여 겔이 생성된다. 따라서 가교속도는 가교제의 함량에 의존하기보다 주로 전단응력의 변화에 의존하며 이때 생성된 겔이 미반응 분자쇄의 결정화 거동을 방해함에 따라 결정화도는 감소한다.

한편 초저밀도 폴리에틸렌, 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 등 결정화도가 낮고, 주쇄와 다른 기를 측쇄로 가지고 있는 α-올레핀 공중합체는 가교제의 함량과 전단응력의 변화에 따라 매우 다양한 거동을 나타낸다. 즉, 측쇄의 반응성과 동적 가교시 가해지는 전단응력에 의하여 가교속도가 결정되며, 결정화도는 전단응력과 가교제의 함량에 따라 증가하거나 또는 감소한다. 한편 동적가교시 고무의 가교속도는 분자쇄의 화학적 안정성, 형상, 고유 점도, 밀도 등 고유특성과 가교제의 화학적 구조 및 동적가교시 가해지는 전단응력에 의존한다.

이에 관한 연구로서 Coran과 Patel 등은 에틸렌-프로필렌 디엔 단량체/폴리프로필렌,[6,7] 아크릴로니트릴-부타디엔 고무/나일론,[8,9] 에틸렌-프로필렌 디엔 단량체/폴리에틸렌[10~12] 등의 동적가교에서 가교제의 함량 및 전단응력에 따른 물리적 특성의 변화를 보고하였다. 아울러 Kim 등[13~15]은 에틸렌-프로필렌 디엔 단량체/폴리프로필렌,[12,13] 에틸렌-프로필렌 디엔 단량체/폴리에틸렌[14,15]을 전단응력하에서 가교시킨 열가소성 상호침투 고분자에 관하여 보고한 바 있다. 이처럼 열가소성 탄성체는 고무, 열가소성 수지, 가교제, 전단응력의 변화 등에 의하여 다양한 특성을 얻을 수 있어, 최근 기질과 가교조건의 변화에 따른 새로운 열가소성 탄성체의 개발에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.[16,17]

그러나 최근까지 연구된 대부분의 열가소성 탄성체는 폴리프로필렌, 고밀도 폴리에틸렌 등을 이용한 것으로 경도가 매우 높아 신발, 전선 등 연질재료로서 적용성의 한계가 있다.

본 연구에 사용된 초 저밀도 폴리에틸렌은 에틸렌과 1-부텐의 공중합체로서 일반적인 선형 저밀도 폴리에틸렌과는 다르게 1-부텐의 함량이 많아 연질 재료로서의 적용성이 우수하다. 한편 이들의 분자쇄는 에틸렌 주쇄에 에탄 측쇄로 구성되는 분자 구조적 특성을 가져[19~22] 동적가교시 가교반응은 주쇄의 열화와 동시에 일어난다. 즉, 개시제의 분해에 의하여 생성된 자유 라디칼이 주쇄의 3차 탄소를 공격하게 됨에 따라 겔이 생성되며 전단응력과 과산화물 등에 의하여 주쇄와 겔의 분자쇄가 열화된다.

한편 아크릴로니트릴-부타디엔 고무는 내열, 내유성이 우수하고 과산화물에 의한 동적가교시 비교적 안정한 거동을 나타낸다.

따라서 본 연구에서는 초저밀도 폴리에틸렌과 아크릴로니트릴-부타디엔고무를 전단응력하에서 과산화물을 가하여 동적가교하여 그동안 보고된 바 없는 새로운 열가소성 탄성체를 구성하고, 이들의 조성과 가교제의 함량에 따른 블렌드의 물리적인 특성을 조사하였다.

실 험

시 료. 본 연구에 사용된 시료는 중량 평균 분자량이 8.4×10^4에 달하는 Nosolor사의 초저밀도 폴리에틸렌(NORSOFLEX LW 2230)과 아크릴로니트릴의 함량이 35 wt%인 (주)금호석유화학의 아크릴로니트릴-부타디엔 고무(KNB 35L)를 사용하였으며 가교제로는 Fluka사의 과산화 벤조일(특급)을 사용

하였다. 열무게 분석으로 얻은 과산화 벤조일의 반감기($t_{1/2}$)는 120℃의 경우 3분 24초였다.

가교제와 시료의 혼합. 아크릴로니트릴-부타디엔 고무에 가교제가 혼합된 마스타 배치의 제조는 혼합조의 외벽에 냉각장치가 부착된 가압식 혼합기(Moriyama, model D30-10)를 이용하였다. 즉, 최적 조건에서 내림작업(mastification)된 아크릴로니트릴-부타디엔 고무와 함량이 조정된 가교제를 각각 가압식 혼합기에 투입하고 교반기의 부하가 최저치에서 일정한 값을 가지는 시간을 기준으로 30분간 혼합하고 냉동 분쇄기를 이용하여 분쇄하였다. 이때 가교제의 함량은 0~3.0 phr(part per hundred rubber)까지 변화시켰다. 이때 고무와 가교제의 혼합온도는 상온으로 유지하였다. 한편 본 연구에 사용된 초저밀도 폴리에틸렌은 70℃부터 연화되기 시작하여 117℃에서 용융된다. 그리고 가교제가 혼합된 초저밀도 폴리에틸렌/아크릴로니트릴-부타디엔 고무 블렌드의 제조는 가교제가 분해되지 않는 온도에서 실시해야만 한다. 따라서 본 연구에서는 가압식 혼합기의 온도를 85℃까지 승온하고, 고무에 대하여 중량비가 조정된 초저밀도 폴리에틸렌을 투입하고 10분간 혼합하였다. 그리고 블렌드에 첨가된 가교제의 분산특성을 증가시키기 위하여 Roll-mill을 이용하여 10분간 재차 혼합한 후 냉동 분쇄기를 이용하여 저온에서 분쇄하였다.

블렌드의 동적가교. 아크릴로니트릴-부타디엔 고무/초저밀도 폴리에틸렌 블렌드의 동적가교에는 L/D가 10에 달하는 이축압출기(Kurimoto, model T_2)를 이용하였으며, 이들의 조성비를 초저밀도 폴리에틸렌/아크릴로니트릴-부타디엔 고무 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90 wt%까지 변화시켰다. 이때 측정된 블렌드의 동적 가교온도 및 압출온도는 120℃였으며, 압출기 내에서 블렌드의 체류시간은 4분이었다. 아울러 압출기 스크류의 회전속도는 100 rpm으로 고정하였다.

물성 측정. 동적 가교된 블렌드의 열적 특성은 시차 주사 열량계(du Pont, model 2100)를 사용하였다. 측정온도의 범위는 실온부터 250℃까지 였으며 승온속도는 10℃/min였다. 아울러 시료에 균일한 열적 이력을 부여하기 위하여 200℃까지 가열한 후 실온으로 냉각한 다음 2차 주사하였다. 시료의 인장강도 및 신장율은 만능시험기(Shimadzu, model AGS-100A)를 이용하였으며 crosshead의 속도는 50 mm/min으로 하였다. 아울러 동적가교된 블렌드의 인장탄성율은 시편의 최초변형이 0.01%이하의 기울기로 부터 구하였다. 액체 질소속에서 절단된 파단면의 형태학적 특성은 주사 전자 현미경(JEOL, model JSM-6100)으로 조사 하였으며 배율은 3000배로 고정하였다.

결과 및 고찰

초저밀도 폴리에틸렌은 저밀도 폴리에틸렌과는 다르게 짧은 측쇄만으로 구성되어 있으며 중합조건 즉, 촉매, 반응온도, 반응기의 구조, 단량체의 종류와 조성에 따라 단위 체적당 측쇄의 숫자와 길이는 다양하게 변화한다. 따라서 초저밀도 폴리에틸렌은 중첩된 양상을 나타내는 다수의 융점을 가지는데 대체적으로 2개의 융점이 특징적으로 나타난다.

본 연구에서 조사된 초저밀도 폴리에틸렌에서 1-부텐의 조성이 비교적 많은 분자쇄는 65℃ 부근에서 용융 되었으며(Peak A), 1-부텐의 조성이 비교적 적은 분자쇄는 117℃ 부근에서 용융되었다(Peak B).

Fig. 1은 초저밀도 폴리에틸렌/아크릴로니트릴-부타디엔 고무의 조성 70/30에서 가교제의 함량에 따른 흡열 피크의 변화를 나타낸 것이다. 이들 동적 가교된 블렌드에서 초저밀도 폴리에틸렌의 융점은 가교제의 함량이 증가함에 따라 분자쇄의 열화에 기인하여 감소하였다. 한편 미가교된 블렌드의 경우 145℃ 부근에서 새로운 융점이 관찰되었다. 이는 재결정화된 아크릴로니트릴-부타디엔 고무의 융점[23]으로서, 이 융점은 가교제의 함량이 0.2 phr까지 관찰되었으나 가교제의 함량 0.5 phr에서는 사라져, 0.5 phr에서 고무의 가교가 시작됨을 알 수 있었다.

과산화물에 의한 열가소성 탄성체의 동적가교시

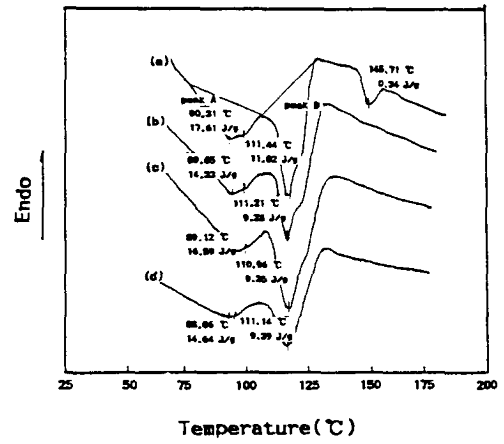


Fig. 1. DSC thermograms of dynamically cured VLDPE/NBR 70/30 blends. (a) BPO 0.0 phr, (b) 0.5 phr, (c) 1.5 phr, and (d) 3.0 phr.

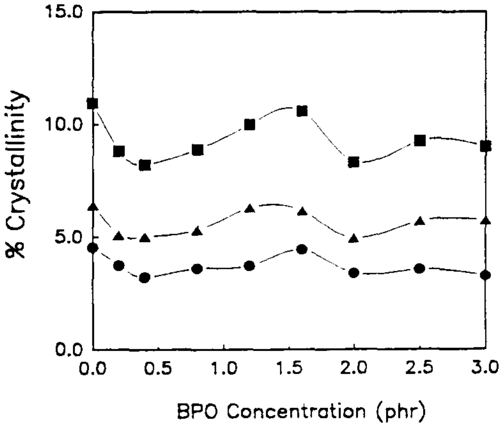


Fig. 2. The effect of BPO concentration on the % crystallinity of the dynamically cured VLDPE/NBR 70/30 blends. (●) % Crystallinity of the peak A, (▲) % crystallinity of the peak B, and (■) the total % crystallinity.

열가소성 수지의 결정화도는 분자쇄의 절단, 겔의 형성, 미반응 분자쇄의 결정화 거동에 대한 겔의 입체적인 장애 등으로 인하여 감소한다.[6~12]

본 연구에서 조사된 블렌드의 결정화도는 시차 주사 열량계를 통하여 얻은 흡열피크의 아래 면적으로부터 계산되었다. 초저밀도 폴리에틸렌의 100% 결정화 융해열($\Delta H_f°$)은 고밀도 폴리에틸렌의 100% 결정 융해열인 251.9 J/g을 사용하였다.[23] 이는 100% 결정화된 초저밀도 폴리에틸렌의 융해열에 관해 보고된 바가 전혀 없으며 초저밀도 폴리에틸렌 단독 중합체는 고밀도 폴리에틸렌과 거의 유사한 결정화 특성을 나타내기 때문이다.

Fig. 2는 90℃ 부근의 저온에서 형성된 융점과 110℃부근의 고온에서 형성된 초저밀도 폴리에틸렌의 결정화도 변화를 가교제의 함량에 따라 나타낸 것으로 가교제의 함량이 증가함에 따라 결정화도는 저온과 고온에서 모두 감소하였다. 고온에서 얻은 결정화도는 가교제의 함량 0.5 phr에서 감소하였으나 그 후 가교제의 함량 1.6 phr까지 증가하였다. 그러나 가교제가 1.6 phr이상 사용된 경우 분자쇄의 열화에 기인하여 다시 감소하였다.

저온에서 얻어진 결정화도는 가교제의 함량이 0.2 phr에서는 감소하였으나 1.2 phr에서 최고값을 나타내었다. 그러나 가교제의 함량이 증가함에 따라 다시 감소하였다. 이는 저온에서 용융되는 분자쇄가 고온에서 용융되는 분자쇄에 비하여 상대적으로 밀도가 낮고 불안정하여, 가교제의 함량이 낮은 경우에도 용이한 가교반응이 일어나기 때문이다. 이렇게 가교된 겔은 고온영역에 용융되는 분자쇄의 결정화 거동을 방해하여 결정화도를 감소시킨다.[6~12]

그러나 가교반응에 의하여 생성된 겔이 전단응력과 가교제에 의하여 임계 크기 이하로 절단되면 자유부피가 늘어나 고온영역에 용융되는 분자쇄의 결정화 거동이 원활하게 되어 결정화도는 증가하지만 가교제의 함량이 1.6 phr 이상의 과량에서는 고온영역에 용융되는 분자쇄 또한 가교제와 전단응력에 의하여 절단되어 결정화도는 다시 감소하게 된다. Fig. 3은 초저밀도 폴리에틸렌/아크릴로니트릴-부타디엔 고무 블렌드에서 초저밀도 폴리에틸렌의 조성에 따른 결정화도 변화를 가교제의 함량에 따라 나타낸 것으로 저온에서 용융되는 분자쇄의 결정화도는 서서히 감소되었으나 고온에서 용융되는 분자쇄의 결정화도는 아크릴로니트릴-부타디엔 고무의 희석효과에 기인하여 급격히 감소하였다.

위의 결과로서 가교제의 함량이 낮은 경우, 저온에서 용융되는 분자쇄는 겔의 형성에 따라 결정화도가 감소하지만 고온에서 용융되는 분자쇄의 결정화도는 저온에서 용융되는 분자쇄의 가교반응에 의하여 생성된 겔의 결정화 거동의 장해로 인하여 감소하였다. 그러나 가교제의 함량이 2.5 phr의 경우 저온에서 용융되는 분자쇄가 형성한 겔의 가교밀도는 증가되며, 이것은 계속적으로 가해지는 전단력에 의하여 절단된다. 따라서 고온에서 용융되는 분자쇄의 결정화 거동이 용이함에 따라 결정화도는 증가한다. 한편 가교제의 조성 3.0 phr에서는 주쇄의 절단이 일어남에 따라 결정화도는 다시 감소하였다. 이러한 현상은 초저밀도 폴리에틸렌의 조성이 증가함에 따라 증가하였다. Fig. 4는 초저밀도 폴리에틸렌 및 가교제의 함량에 따른 인장탄성율의 변화를 나타낸 것으로 블렌드에서 인장탄성율은 기질로 작용하는 초저밀도 폴리에틸렌의 결정화도 변화와 유사한 거동을 보였다. 미가교된 블렌드에서 인장탄성율은 약 300 MPa이었으나 가교제의 함량이 0.5 phr까지는 점차 감소하였다. 그러나 초저밀도 폴리에틸렌이 형성하는 두개의 융점 가운데 저온에서 용융되는 분자쇄의 융해열이 다시 증가하는, 가교제의 함량 1.2 phr부근에서 블렌드의 인장탄성율은 400 MPa로서 최고값을 얻었다. 이는 초저밀도 폴리에틸렌과 아크릴로니트릴-부타디엔 고무의 공가교점 형성에 기인하는 것으로 생각된다. 그리고 초저밀도 폴리에틸렌의 조성에 따른 인장탄성율은 블렌드의 조성 70/30에서 가장 우수한 특성을 얻을 수 있었다. 이것은 동적 가교시 가해지는 전단력에 기인하는 것으로, 일반적으로 동적 가교체에서 고무의 조성이 증가하면 용융점도는 증가하게 되어 동적가교시 전단력에 의하여 수지와 고무의 분자쇄는 절단된다. 그러나 수지의 조성이 증가하는 경우 용융점도는 감소하지만 고무입자의 분산특성은 감소한다. 따라서 본 연구에서는 이들의 조성 70/30에서 가장 우수한 특성을 얻은 것으로 생각된다.

한편 가교제의 함량에 따른 인장강도의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 미 가교된 블렌드의 인장강도는 9.04 MPa이었으나 가교제의 함량이 증가함에 따라 고무상과 초저밀도 폴리에틸렌의 미세한 상 분리에 기인하여 점차 감소하였다. 그러나 아크릴로니트릴-부타디엔 고무의 가교밀도가 극대화되는 가교제의 함량 1.6 phr에서는 15.13 MPa로 급격히 증가하였다. 그러나 가교제의 함량이 2.0 phr이상에서 인

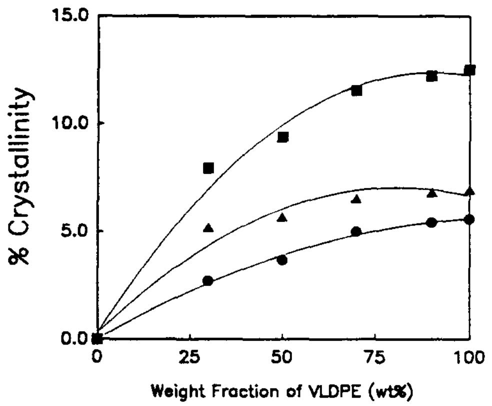


Fig. 3. The variation of the % crystallinity according to composition ratio of VLDPE/NBR blends which were dynamically cured with BPO of 1.6 phr. (●) % crystallinity of the peak A, (▲) % crystallinity of the peak B, and (■) the total % crystallinity.

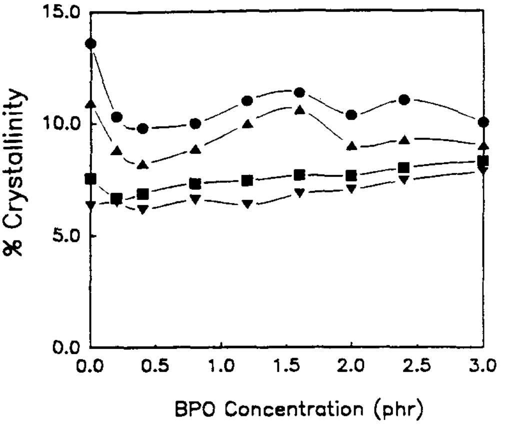


Fig. 4. The effect of BPO concentration on the % crystallinity of the dynamically cured VLDPE/NBR blends. (●) VLDPE/NBR 90/10, (▲) VLDPE/NBR 70/30, (■) VLDPE/NBR 50/50, and (▼) VLDPE/NBR 30/70.

장강도는 Ha 등의 보고[14,15]와는 다르게 초저밀도 폴리에틸렌의 급격한 겔 분율의 증가에 기인하여 재차 감소하였다.

가교된 고무의 도메인은 가교형성에 따른 수축효과에 기인하여 그 크기가 미가교된 고무의 도메인에 비하여 감소하며[17,18] 전단응력하에서 가교된 블렌드의 형태학적 특성 변화는 고무와 가교제의 함량, 전단응력의 변화에 의존한다. Fig. 7은 초저밀도 폴리에틸렌/아크릴로니트릴-부타디엔 고무 블렌드의 조성 70/30에서 가교제의 함량에 따른 형태학적 특성의 변화를 나타낸 것으로, 미가교된 초저밀도 폴리에틸렌/아크릴로니트릴-부타디엔 고무의 블렌드에서는 부분적인 계면이 형성됨을 알 수 있었으나, 가교제의 함량 0.4 phr로 가교된 고무의 도메인은 가교에 따른 수축으로 인하여 계면분리가 일어났으며 가교제의 함량이 증가함에 따라 고무 도메인의 크기가 작아졌다.

가교제의 함량 1.6 phr로 가교된 블렌드에서 고무의 가교밀도는 급격히 증가하여 고무 도메인의 크기가 급격히 감소되었으며 초저밀도 폴리에틸렌 또한 가교반응에 의하여 겔을 형성함을 알 수 있었다. 그러나 가교제의 함량 2.5 phr로 가교된 블렌드에서 겔은 전단응력에 의하여 미세화되었으나 이들의 단면은 매끈하여 시편의 파단시 대부분 이탈된 것으로 생각된다.

한편 초저밀도 폴리에틸렌/아크릴로니트릴-부타디엔 고무의 조성에 따른 형태학적 특성의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 가교제 함량 1.6 phr로 동적 가교된 초저밀도 폴리에틸렌/아크릴로니트릴-부타디엔고무의 조성 90/10 블렌드는 과량의 가교제에 의하여 열화된 미세한 입자들이 생성되었으며 초저밀도 폴리에틸렌의 조성이 증대함에 따라 겔의 분율이 급격히 증가하였다.

결 론

1. 초저밀도 폴리에틸렌의 조성이 증가함에 따라 결정화도는 증가하였다. 그러나 초저밀도 폴리에틸렌/아크릴로니트릴-부타디엔 고무의 조성 70/30의 경우 결정화도는 가교제의 함량 0.5 phr까지는 감소하였으나 다시 증가하여 가교제의 함량 1.6 phr에서 최고값을 얻었다.

2. 가교제의 함량이 증가에 따른 가교밀도의 증가에 기인하여 저온측의 융점은 증가하였으나, 고온측

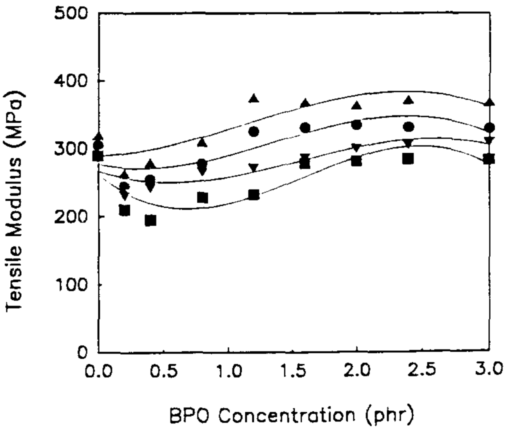


Fig. 5. The effect of BPO content on the tensile modulus of the dynamically cured VLDPE/NBR blends. (●) VLDPE/NBR 90/10, (▲) VLDPE/NBR 70/30, (■) VLDPE/NBR 50/50, and (▼) VLDPE/NBR 30/70.

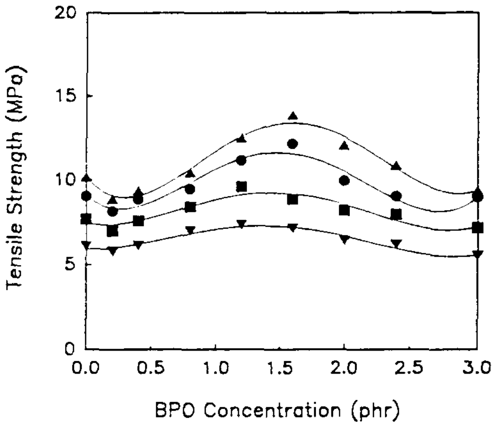
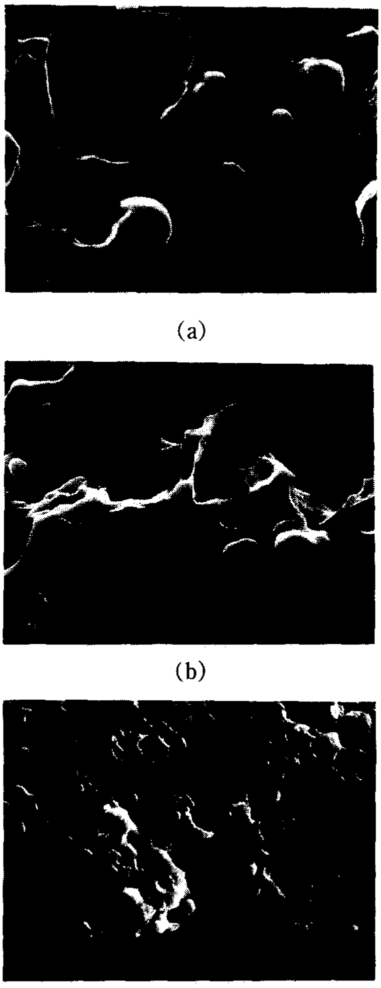
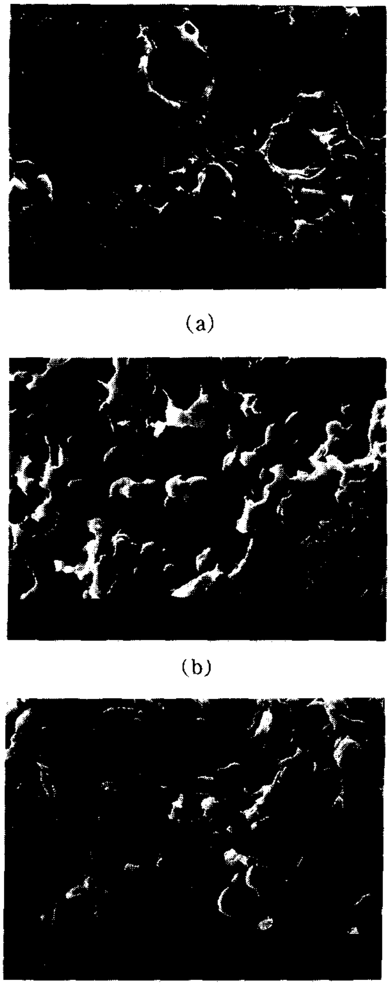


Fig. 6. The effect of BPO content on the tensile strength of the dynamically cured VLDPE/NBR blends. (●) VLDPE/NBR 90/10, (▲) VLDPE/NBR 70/30, (■) VLDPE/NBR 50/50, and (▼) VLDPE/NBR 30/70.



(a) (b) (c)

Fig. 7. SEM micrograph of the dynamically cured blends in composition ratio of VLDPE/NBR 70/30.
(a) BPO 0.0 phr, (b) 0.4 phr, (c) 2.5 phr.



(a) (b) (c)

Fig. 8. SEM micrograph of the dynamically cured the VLDPE/NBR blends with 1.6 phr of BPO.
(a) VLDPE/NBR 90/10, (b) 70/30, (c) 50/50.

에서 형성된 융점은 변화되지 않았다.

3. 초저밀도 폴리에틸렌/아크릴로니트릴-부타디엔 고무 블렌드에서 가교제의 함량이 낮은 경우 수지와 고무간의 부분적인 계면이 형성되었으나 가교제의 함량이 증가에 따라 계면분리가 일어났다.

4. 초저밀도 폴리에틸렌/아크릴로니트릴-부타디엔 고무 블렌드에서 고무입자의 크기는 가교제의 함량이 증가함에 따라 점차 감소하였으며 전단응력에 의하여 겔의 크기는 더욱 감소하였다.

참 고 문 헌

1. W. K. Fischer, *U. S. Pat.*, 3,862,106 (1975).
2. W. K. Fischer, *U.S. Pat.*, 3,806,558 (1974).
3. D. S. Huh, *J. of the institute of Rubber Industry*, **24**, 26 (1989).
4. T. Inoue, F. Snomura, T. Ougizawa, and K. Miyasaka, *Rubber Chem. Technol.*, **58**, 873 (1985).
5. N. R. Lege, *Rubber Chem.Technol.*, **60**, 83 (1987).
6. A. Y. Coran and R. Patel, *Rubber Chem. Technol.*, **53**, 141 (1980).

7. A. Y. Coran and R. Patel, *Rubber Chem.Technol.*, **53**, 781 (1980).
8. A. Y. Coran and R. Patal, *Rubber Chem.Technol.*, **54**, 892 (1981).
9. A. Y. Coran and R. Patel, *Rubber Chem.Technol.*, **55**, 116 (1981).
10. A. Y. Coran and R. Patel, *Rubber Chem.Technol.*, **58**, 1014 (1985).
11. A. Y. Coran and R. Patel, *Rubber Chem.Technol.*, **56**, 1045 (1983).
12. A. Y. Coran and R. Patel, *Rubber Chem.Technol.*, **56**, 210 (1982).
13. H. K. Lee and S. C. Kim, *Polymer(Korea)*, **9**, 44 (1985).
14. D. J. Ihm, C. S. Ha, and S. C. Kim, *Polymer(Korea)*, **12**, 249 (1988).
15. C. S. Ha, D. H. Kim, and S. C. Kim, *Polymer Sci. and Tech.(Korea)*, 1(2), 81 (1990).
16. C. S. Ha, B. T. Yang, J. K. Lee, and W. J. Cho, *Polymer(Korea)*, **15**(3), 364 (1991).
17. R. A. C. Deblieck and V. B. F. Mathot, *J. Mater. Sci. Lett.*, **7**, 1276 (1988).
18. S. L. Park, *Lucky Polymer Technology*, **11**, 36 (1989).
19. A. Steernfield, *Mod. Plast. Int.*, **17**(2), 34 (1987).
20. *Mod. Plast. Int.*, **17**(3), 56 (1987).
21. *Jap. Plast. Age*, **25**(215), 16 (1987).
22. L. Clark, *U. S. Pat.*, 4,829,124 (1989).
23. R. F. Ohna, "The VanderBilt Rubber Handbook", 13Ed, 166 (1990).
23. B. Kuriakose and S. K. De, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 630 (1985).