Polymer(Korea), Vol. 42, No. 1, pp. 106-111 (2018)
https://doi.org/10.7317/pk.2018.42.1.106

ISSN 0379-153X(Print)
ISSN 2234-8077(Online)

실리카로 보강된 SSBR/ENR 블렌드의 물성 연구

장선호* · 리시앙수* · 리칭위안* · 이담희* · 조을룡*,**,†

*한국기술교육대학교 에너지, 신소재, 화학공학부, **친환경고성능화학소재연구소

(2017년 7월 27일 접수, 2017년 8월 9일 수정, 2017년 9월 8일 채택)

Study on Properties for SSBR/ENR Blend Filled with Silica

Sun Ho Jang*, Xiang Xu Li*, Qingyuan Li*, Dam Hee Lee*, and Ur Ryong Cho*,,†**

**School of Energy, Materials and Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education, Cheonan, Chungnam 31253, Korea*

***Research Center of Eco-friendly & High performance Chemical Materials, Cheonan, Chungnam 31253, Korea*

(Received July 27, 2017; Revised August 9, 2017; Accepted September 8, 2017)

초록: 실리카로 보강한 솔루션-스티렌-부타디엔 고무(SSBR)와 에폭시화 천연고무(ENR)를 다양한 조성으로 블렌드를 제조하여 조성에 따른 가교특성, 모폴로지, 인장특성, 동적점탄성 그리고 열적 특성을 조사하였다. ENR의 함량이 증가할수록 가교속도가 빨라지는 모습을 보였으며 블렌드 조성물의 경우 가교도가 증가하는 모습을 보였다. ENR의 함량이 증가함에 따라 에폭시기의 영향으로 실리카 분산성의 향상을 전자현미경(SEM)과 Payne effect를 통해 확인하였다. S75/E25, S50/E50에서는 두 개의 유리전이온도(T_g)가 나타났으며 S25/E75에서는 하나의 유리전이온도(T_g)가 나타났고 젖은 노면의 제동 특성과 인장강도, 탄성률이 높아서 S25/E75 조성물에서 가장 상용성이 높은 것으로 판단되었다. 열적 안정성은 ENR의 함량이 증가함에 따라 초기 분해 온도가 감소함을 알 수 있었다.

Abstract: Solution styrene-butadiene rubber (SSBR) and epoxidized natural rubber (ENR) blends reinforced by silica had been compounded over the two-roll mill. The crosslinking characterization, morphology, tensile strength, elastic and viscos characterizations, and thermodynamic properties of blends had been investigated after processing. With the ratio of ENR increasing, the crosslinking rate and density of blends had increased. Also, the epoxy groups in blends had been also increased which will cause influence on silica dispersion and Payne effect of blends. They had been characterized by SEM and RPA. The S75/E25 blend and S50/E50 blend showed two peaks about glass transition temperature (T_g) in dynamic mechanical analysis (DMA), but the blend whose ratio was S25/E75 showed only one peak. It meant S25/E75 blend would be a good miscibility rubber material due to the larger wet grip, better tensile strength and higher elastic rate. And as for thermal stability of blends, with the ratio of ENR increased, the initial decomposition temperature of blends decreased gradually.

Keywords: solution styrene-butadiene rubber, epoxidized natural rubber, blend, silica, properties.

서 론

대기오염과 지구 온난화의 영향으로 인하여 전 세계 산업 부문에서 친환경소재 개발에 주력하고 있으며, 특히 자동차 타이어 산업에서는 환경을 중시하는 유럽을 시작으로 다방면의 환경규제 정책이 시행되고 있다. 타이어의 연비 및 안정성을 소비자가 알 수 있게 표기하는 라벨링 제도, 자동차의 이산화탄소 규제 등의 구제가 법규화되었으며, 이러한 환경규제 정책은 전 세계로 확산되고 있는 상황이다.[1] 현재 타이어 시장은 친환경 정책으로 인하여 타이어 회전저항의 감소로 연비손실을 줄일 수 있고, 동시에 배기가스 배출량 감소로 환경오염 개선에 기여할 수 있는 타이어에 대한 연구가 진행 중이다. 기존에 타이어에서는 카본블랙을 보강제로 사용하는 카본블랙 타이어를 사용하였지만 히스테리시스 손실이 커져서 타이어의 연비측면에서 불리하다는 단점이 있어서 최근에는 연비성능과 안정성이 우수한 실리카 타이어가 등장하고 있으며 연료효율성 증대를 목적으로 향후 타이어 시장은 실리카 타이어 시장이 주도할 것으로 예측되고 있다.[2] 또한 타이어 재료로 쓰이는 고무 물질도 더욱더 특수 고성능화를 요구하고 있다. 젖은 노면에서 제동성이 우수한 특성을 유지함과 동시에 연료가 적게 소모되어 저발열성을 가지는 낮은 회전 저항성을 가지면서 내마모성이 우수한 특성 등을

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: urcho@koreatech.ac.kr
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

균형있게 가지는 것이 중요한 개발 목표 사항이다.[3] 타이어 트레드용으로 사용되는 styrene-butadiene rubber(SBR)은 유화중합에 의하여 합성된 유화중합 SBR(ESBR)과 음이온 리빙중합에 의하여 합성되는 용액중합 SBR(SSBR)이 있다. Heinrich는 SSBR이 실리카 충전제 표면의 미세 구멍에 잘 스며들어 충전제와 고무간의 상호 침투 작용이 커져서 고무 성능면에서 히스테리시스도 줄어들고 낮은 회전 저항성과 우수한 젖은 노면 미끄럼성을 동시에 가지는 균형잡힌 특성을 보인다고 정성적으로 분석하였다. 이에 비하여 ESBR에서는 고분자 연쇄에 가지가 많다는 점과 유화 중합 중에 잔류된 유화제 등이 히스테리시스가 커지는데 대한 하나의 이유가 된다고 보고되고 있다.[4] 하지만, SSBR의 경우 비극성 고무로 실라카 표면의 실란올 그룹으로 인한 강한 극성 때문에 배합에서 혼화성이 좋지 못하며 실리카간의 상호작용이 강하여 분산성이 떨어진다는 문제가 있다. 기존의 연구에서는 실리카의 분산성 향상을 위해 커플링제를[5] 사용하여 실리카의 친수성 표면을 소수성으로 변환시켜 고무 매트릭스와 상호 인력을 증진하였으며, SSBR의 고분자 연쇄 말단에 관능기를 도입하여[6] 화학적으로 개질하여 고무/충전제간의 상호작용을 강화하였으며, 실리카의 표면을 개질하거나 고분산성 실리카를 개발하는 연구가 진행되어 왔다.[7,8]

본 연구에서는 SSBR의 실리카 분산성 향상과 물성 향상을 위한 방법으로 에폭시화 천연고무(epoxidized natural rubber, ENR)를 블렌드하였다. 에폭시화 천연고무는 주사슬에 에폭시화 그룹을 함유하고 있으며 에폭시 그룹은 실리카 보강성 충전제와의 배합과정에서 분산성을 증대시킬 뿐 아니라 에폭시 그룹과 실리카 보강성 충전제와의 수소결합을 형성하게 되어 강한 상호작용을 가지게 된다. 또한 에폭시 그룹과 실란올 그룹간의 상호작용은 고온의 조건에서 개환링반응에 의하여 단일결합을 형성한다고 알려져 있다.[9] 기존 연구에서는 실리카가 충전된 NR에 ENR을 블렌드하였을 때, 실리카의 충전제-충전제 상호작용이 감소함에 따라 실리카의 분산성이 높아져 인장강도가 상승하였지만 실란 커플링제에 비해 상대적으로 효과가 작았다.[10] 또한 실리카가 충전된 ENR에 실란 커플링제를 함께 사용하면 가교도의 상승으로 인장강도, 신장률, 경도, 마모도의 물성이 실리카가 충전된 ENR에 비해 높은 것으로 연구되었다.[11] 한편, 실리카가 충전된 ESBR/ENR 블렌드 연구에서는 ENR의 함량이 증가함에 따라 충전제-폴리머 상호작용의 증가로 고무 사슬 사이 간격이 줄어들어 내유성과 인장강도가 상승하였고 가교시간은 줄어들었지만 ESBR/ENR의 실리카 분산성에 대한 연구와 상용성에 대한 연구가 진행되지 않았다.[12]

따라서 본 연구는 최근 타이어에 많이 사용되는 SSBR을 ENR과 다양한 조성으로 블렌드를 제조하여 조성에 따른 가교특성, 인장특성, 동적 점탄성 및 실리카의 분산성에 관한 연구와 SSBR/ENR의 상용성에 대해 연구를 진행하였다.

Table 1. Formulation of SSBR/ENR Blends (unit: phr)

Sample	S100	S75/E25	S50/E50	S25/E75	E100
SSBR	100	75	50	25	0
ENR	0	25	50	75	100
Silica	30	30	30	30	30
SA	1	1	1	1	1
ZnO	3	3	3	3	3
Sulfur	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
CBS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
DPG	1	1	1	1	1

실 험

재료. 본 실험을 위해 원료 고무로 SSBR(solution styrene butadiene rubber)은 금호석유화학의 SOL-5130H(styrene content 16 wt%, vinyl content 30 wt%)으로 말단기가 없는 고무를 사용하였고 ENR(epoxidized natural rubber)은 두만에서 구입한 EKOPRENA-50(epoxidation 50 %)를 사용하였다. 가황제로는 sulfur powder(sulfur, Daejung), 배합제로 stearic acid(SA, Daejung), zinc oxide(ZnO, Daejung), 가황촉진제로는 1,3-diphenylguanidine(DPG, TCI), n-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfonamide(CBS, TCI), 충전제로는 실리카(Evonik, Ultrasil 7000GR)를 사용하였으며 블렌드에 따른 실리카의 분산성 연구를 위해 실란 커플링제는 사용하지 않았다.

배합 및 제조. 본 실험에 사용된 SSBR/ENR 블렌드의 배합비를 Table 1에 나타내었다. 블렌드의 배합은 SSBR과 ENR을 two-roll mill을 이용하여 5분간 혼련한 후 산화아연, 스테아르산, 실리카를 첨가하여 10분간 혼합하였다. 그 후에 가황제와 가황촉진제를 넣고 5분간 혼련하여 배합고무를 제조하였다. 고무의 가황은 two-roll mill로 제작된 배합고무를 RPA (rubber process analyzer)를 이용하여 최적 가황시간(t_{90})을 측정한 후 2 mm 두께를 가지는 몰드를 이용하여 온도조절이 가능한 압축프레스로 160 ºC, 10 MPa, 최적 가황시간 동안 가황하였다.

가교거동 분석. ASTM 6204에 따른 블렌드의 유변학적 성질 및 적정가교 시간을 측정하기 위하여 RPA-V1(U-can Inc, Taiwan)를 이용하여 160 ºC, 30분 동안 측정하였다. 가교속도 CRI(cure rate index)는 식 (1)로 계산하였다.

$$\mathrm{CRI}=\frac{100}{t_{90}-t_{s2}} \quad (1)$$

모폴로지 관찰. 블렌드의 모폴로지를 알아보기 위해 인장강도 시험 후에 나온 파단면 시편을 2분간 백금 코팅 후 SEM (scanning electron microscopy, CX-200TA)을 이용하여 파단면을 관찰하였다.

동적점탄성 측정. 본 시험에서는 강제 진동법에 의한 시험기를 사용하였다. 강제 진동법은 진폭의 비와 위상차를 검출하는 시험기로 시료의 한편을 강제로 진동시키면서 반대편에서 측정하는 시험이다. -60~80 ºC의 온도범위에서 10 Hz의 진동수와 승온 속도 2 ºC/min의 조건으로 dynamic mechanical analysis(DMA 8000, Perkin- Elmer)를 이용하여 시험하였다. 저장탄성률과 손실탄성률의 비를 통해 tan δ를 구하고, tan δ 곡선의 최대 피크 값일 때의 온도를 측정하여 유리전이온도(T_g) 값을 결정하였다. 변형률에 따른 저장탄성률을 측정하기 위하여 RPA-V1를 이용하여 미가황 고무를 60 ºC, frequency 1.67 Hz로 측정하였다.

기계적 물성. 인장시험은 ASTM D-412의 규격에 맞추어 아령형 시편을 만들어 만능재료시험기(H5KT, Yinius Olsen)를 이용하여 인장속도 500 mm/min으로 각 시편당 5개의 시편을 측정하여 최대값 및 최소값을 제외한 나머지 값들의 평균값을 구하였다. 경도는 ASTM D2240에 따른 고무의 경도를 측정하기 위하여 Shore A 경도계(Teclock, GS-709N)를 이용하여 가황공정 후의 고무쉬트를 각각 준비한 후 경도를 측정하기 위해 3회씩 4개의 꼭짓점 부분과 가운데 부분을 측정하여 평균값을 계산하였다.

열적 특성 측정. 블렌드의 열적 특성을 TGA(Perkin Elmer 사, TGA4000)를 사용하여 측정하였다. 측정 조건은 질소 분위기에서 30 ºC부터 700 ºC까지 20 ºC/min으로 승온하며 열분해 거동을 관찰하였다.

결과 및 토론

가교거동. SSBR/ENR 블렌드의 조성에 따른 가교특성, 최저토크(M_L), 최대토크(M_H), 가교도(M_H-M_L), 스코치(scorch) 시간(t_{s2}), 적정 가교시간(t_{90}), 가교속도지수(CRI)를 Table 2에 정리하였다. 가교도의 경우 S100, E100보다 같이 블렌드하였을 때 증가하는 모습을 볼 수 있다. E100의 경우에는 분자 내의 이중결합이 황사슬결합을 억제하여[13] 상대적으로 낮으며, 블렌드 조성물의 경우에는 Figure 1처럼 ENR의 에폭시기가 실리카와 반응하고[14] SSBR의 이중결합과 ENR의 이중결합이 같이 황에 의해 가교되면서 고무분자 사슬에 엉킴이 증가하여 가교도가 증가하는 것으로 판단된다. 실리카 충전제의 가교속도의 경우 표면에 극성기인 실란올기가 존재하여 입자간에 강한 충전제-충전제 상호작용이 형성되고 가황촉진제와의 흡착작용에 의하여 가황시간이 길어지게 된다.[15] 하지만, ENR의 함량이 증가할수록 가교속도가 빨라지는 모습을 관찰할 수 있다. 이러한 현상은 ENR의 에폭시기 그룹과 실란올 그룹이 황에 의한 가교와 동시에 발생하기 때문에 가교시간이 줄어드는 것으로 판단된다.

모폴로지. 일반적으로 SEM은 충전제의 분산도를 보기 위해서 널리 사용된다.[16] Figure 2는 블렌드의 조성에 따른 인장파단 시편의 SEM 이미지이다. Figure 2(a)의 S100의 경우 실리카의 강한 충전제-충전제 상호작용으로 응집현상으로 인해서 분산성이 낮은 모습을 관찰할 수 있으며, 이에 반해 ENR의 함량이 증가할수록 실리카의 실란을 그룹과 에폭시기의 반응으로 충전제-충전제 상호작용이 감소하고 실리카가 고르게 분산되는 모습을 관찰할 수 있었다.

Table 2. Curing Characteristics of SSBR/ENR Blends

Sample	S100	S75/E25	S50/E50	S25/E75	E100
M_L (dNm)	6.88	5.14	3.59	2.22	1.98
M_H (dNm)	30.82	32.44	29.67	29.55	24.59
ΔM (dNm)	23.94	27.3	26.08	27.33	22.61
t_{s2} (min)	1.35	2.65	2.35	1.97	1.77
t_{90} (min)	19.83	11.53	6.07	5.37	3.95
CRI (min^{-1})	5.41	11.26	26.91	29.41	45.80

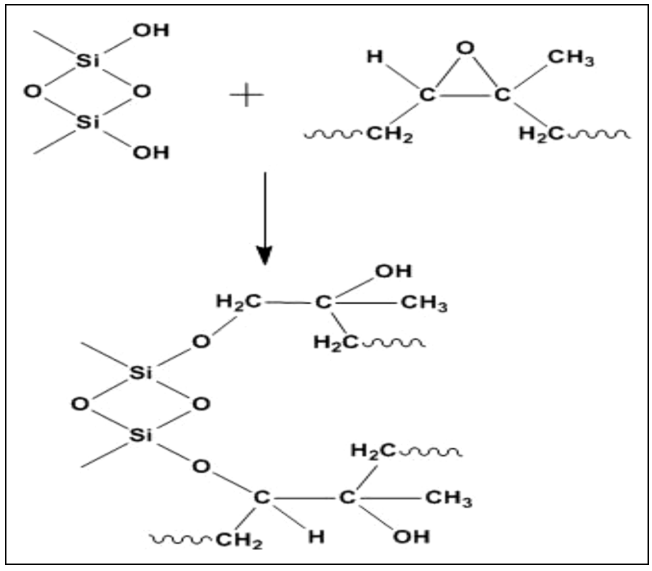

Figure 1. Mechanism of the reaction between ENR and silica.

동적점탄성. 고분자 블렌드의 유리전이온도(T_g)는 DMA의 tan δ의 피크 측정을 통해 확인하였다. 블렌드를 이루고 있는 두 고분자가 완전히 혼합되어 하나의 상만이 존재할 경우, 하나의 T_g값이 나타나지만 두 고분자가 혼합되지 않아 2개의 상이 존재할 경우, 고분자 각각의 T_g 값이 함께 나타난다.[17] Figure 3에서 볼 수 있듯이 S100의 경우 T_g -42 ºC, E100의 경우 -2 ºC로 나타났으며 ENR의 에폭시기에 극성의 영향으로 T_g가 높게 관찰됐다. 블렌드의 경우, S75/E25, S50/E50에서는 2개의 T_g 값이 나타나면서 비혼화성 고분자 블렌드 tan δ 곡선을 나타났지만 S25/E75에서는 하나의 T_g 값이 보여 고분자가 혼합되어 하나의 상이 존재하는 것으로 판단된다. 이는 비혼화성 블렌드의 경우에는 ENR의 극성과 SSBR의 비

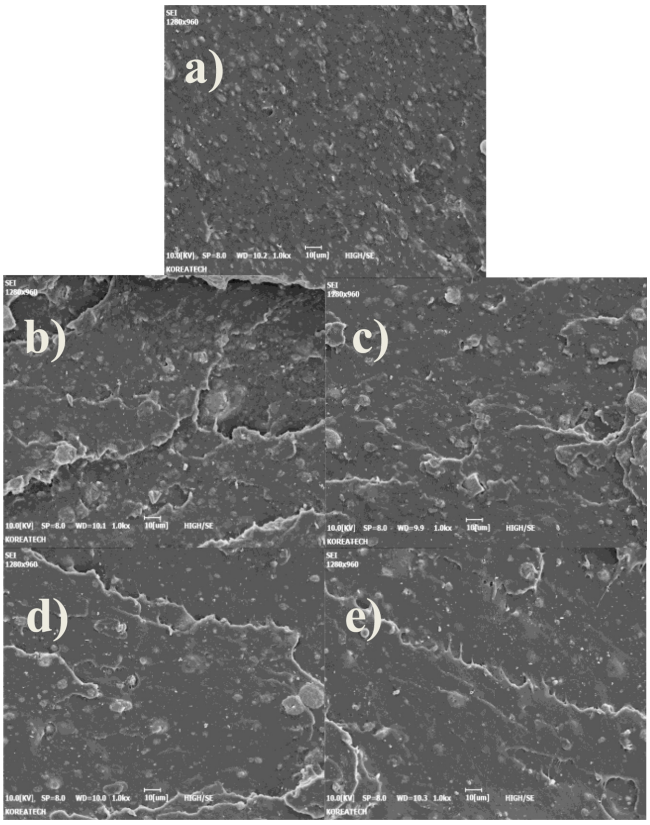

Figure 2. SEM images of SSBR/ENR blends: (a) S100; (b) S75/E25; (c) S50/E50; (d) S25/E75; (e) E100.

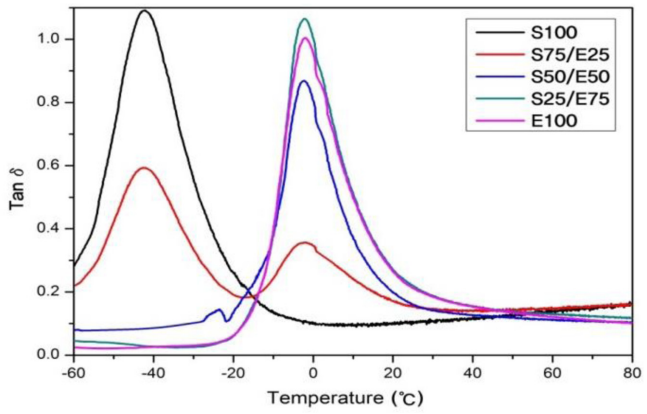

Figure 3. Tan δ of SSBR/ENR blends as a function of temperature.

극성으로 혼화성이 좋지 않았지만 S25/E75에서는 공-연속상(co-continuous)이 만들어지며 이를 통해 S25/E75 조성물에서 상용성이 높은 것으로 판단된다.[18-20] 타이어 트레드 배합고무의 중요한 물성인 젖은 노면의 제동 특성과 회전 저항 특성을 관찰하기 위하여 블렌딩 비율에 따른 배합고무의 동적 점탄성을 평가하였다. 대부분의 타이어 회사에서 젖은 노면에서의 노면과의 마찰력을 예측하는 배합고무의 parameter

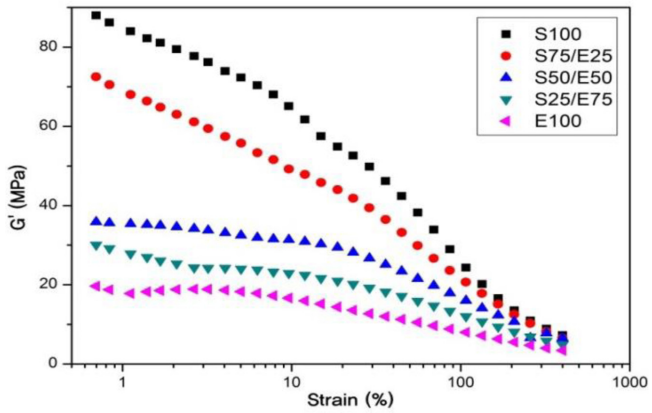

Figure 4. Storage modulus *versus* strain for SSBR/ENR blends.

로써 0 ℃에서의 tan δ 값을 활용하고 있다. 노면에서 타이어의 미끄럼 마찰의 주요인자로 고무의 이력손실(hystersis loss)이나 변형에 의해 발생되는 히스테리시스가 있다. 히스테리시스는 마른 노면보다는 젖은 노면에서의 타이어 미끄럼 마찰에 보다 큰 영향을 주며 0 ℃에서의 점탄성 거동은 자동차가 정지할 때 노면 거칠기와 미끄럼 스피드로 발생되는 높은 진동주기에서의 점탄성 거동과 일치한다.[21,22]

따라서 0 ℃에서 배합고무의 tan δ 값이 높으면 히스테리시스 특성이 상대적으로 커져서 노면과의 마찰력이 커진다. 0 ℃에서 tan δ 값은 S25/E75(1.0036)>E100(0.9574)>S50/E50(0.8056)>S75/E25(0.3465)>S100(0.1014)로 ENR의 함량이 증가하면서 전반적으로 젖은 노면의 제동특성이 증가하는 것으로 판단되며 S25/E75 조성물이 가장 높은 젖은 노면의 제동 특성을 갖는다.

충전제 입자간 상호관계를 관찰하기 위한 방법 중의 하나로 Payne effect가 있다.[23] Payne effect는 보강제의 상호 결합력, 보강제의 분산상태 및 보강제와 고무 사슬간의 상호 인력을 간접적으로 제시한다. 작은 변형률에서 저장탄성률은 충전제 사이의 네트워크에 좌우되며 분산 상태 등의 정보를 얻을 수 있다.[24] Figure 4는 블렌드 조성물에 따른 실리카의 충전제-충전제 상호작용을 비교하기 위하여 변형률을 증가시키면서 저장탄성률의 변화를 측정하였다. S100의 경우 실리카의 표면의 실란올 그룹에 의해서 충전제-충전제 상호작용이 강하여 값이 높은 것으로 관찰되었고 ENR의 함량이 증가하면서 실리카의 충전제-충전제 상호작용이 감소하여 저장탄성률의 변화율이 낮게 관찰되었다. 이를 통해 ENR이 실리카의 강한 충전제-충전제 상호작용을 떨어뜨리는데 많은 도움이 되는 것으로 판단되며 앞서 분석한 모폴로지를 통해 실리카의 분산성이 증가함을 확인할 수 있다. 기계적 물성. SSBR/ENR 블렌드의 조성에 따른 기계적 물성을 측정한 결과를 Figure 5와 Table 3에 각각 나타내었다. ENR의 함량이 증가할수록 경도가 증가하였으며, 전반적으로 블렌드 조성물

Table 3. Mechanical Properties of SSBR/ENR Blends

Sample	S100	S75/E25	S50/E50	S25/E75	E100
Tensile Strength (MPa)	10.02	7.25	10.18	20.02	22.28
Elongation at break (%)	1197	773	879	1210	1306
Modulus 300% (MPa)	2.68	3.3	3.34	3.48	2.82
Hardness (Shore A)	63	67	68	69	70

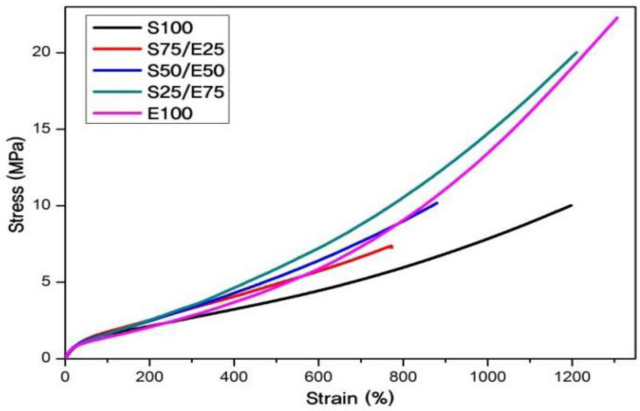

Figure 5. Stress-strain curves of vulcanized SSBR/ENR blends.

의 탄성률이 상승하는 모습을 보였지만 S75/E25, S50/E50의 경우에는 인장강도와 신장률이 실리카의 분산성이 S100보다 향상되었지만 좋은 물성을 보이지 못하였다. 이는 앞서 분석한 유리전이온도에서 두 고분자가 혼합되지 않아 2개의 유리전이온도가 존재하고 이에 따라 낮은 고분자의 상호작용으로 인해 인장강도가 충분히 증가하지 않는것으로 판단된다.[25,26] 이에 반해, S25/E75의 경우에는 고분자가 잘 혼합되고 실리카의 분산성이 향상되어 상대적으로 좋은 기계적 물성을 갖고 상용성이 가장 높다고 판단된다.

열적특성 측정. TGA는 온도 변화에 따른 시료의 무게 변화를 측정하여 분석하는 방법으로 결과로 나타난 온도-무게 변화량의 곡선으로부터 시료의 열안정성을 알 수 있다.[27] 블

Table 4. TGA Results of SSBR/ENR Blends

Sample	$T_{10}{}^{a}$ (°C)	$T_{max}{}^{b}$ (°C)
S100	430.19	491.74
S75/E25	405.11	482.86
S50/E50	388.98	477.29
S25/E75	377.15	459.17
E100	370.88	451.25

[a]T_{10}: temperature of samples at 10% weight loss. [b]T_{max}: temperature at the maximum rate of weight loss.

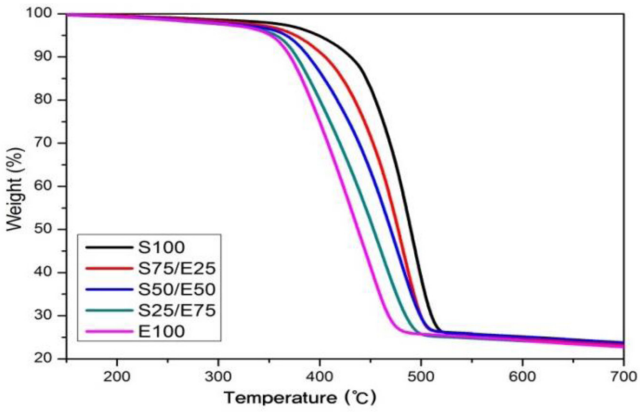

Figure 6. TGA curve of SSBR/ENR blends.

렌드 조성물의 열중량 분석을 실시하였으며 블렌드의 10 wt% 분해온도와 최대 열분해 온도에 대한 결과를 Table 4와 Figure 6에 나타내었다. 그래프를 보면 ENR의 함량이 증가함에 따라 그래프가 왼쪽으로 이동하며 블렌드의 10 wt% 분해온도가 S100(430 ℃)>S75/E25(405 ℃)>S50/E50(388 ℃)>S25/E75(377 ℃)>E100(370 ℃) 순으로 내열성 감소를 보였는데 이는 ENR에 있는 에폭시기 그룹이 높은 온도에서 산화되면서 내열성이 다소 감소하는 것으로 보인다.[28]

결 론

SSBR의 실리카 분산성 향상과 물성 향상을 위한 방법으로 ENR를 블렌드하였고 SSBR/ENR 블렌드의 조성에 따른 가교특성, 인장특성, 동적 점탄성 및 열적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. ENR의 함량이 증가할수록 가교속도가 빨라지며 블렌드 조성물의 경우 가교도가 증가하는 경향을 보였다.

2. ENR의 함량이 증가함에 따라 실리카의 분산성 향상을 SEM과 Payne effect를 통해 확인하였으며 에폭시기 함량에 따른 실리카 분산성에 효과가 있음을 확인할 수 있었다.

3. 열적 안정성은 ENR의 함량이 증가함에 따라 에폭시기의 영향으로 초기 분해 온도가 감소함을 알 수 있었다.

4. S75/E25, S50/E50에서는 두 개의 유리전이온도가 나타났으며 낮은 고분자의 상호작용으로 인장강도가 충분히 증가하지 않았지만 S25/E75에서는 하나의 유리전이온도가 나타났고 젖은 노면의 제동특성과 인장강도, 탄성률이 높아서 S25/E75 조성물에서 가장 상용성이 높은 것으로 판단되었다.

따라서 본 연구를 통해 기존의 연구에서 SSBR의 실리카 분산성 향상을 위해 실란 커플링제와 고분자 연쇄 말단에 관능기를 도입하는 방법과 함께 적절하게 ENR의 함량을 증가하면 실리카 분산성 향상과 물성 향상에 상승효과가 있을 것으로 기대된다.

감사의 글: 이 논문은 한국기술교육대학교 대학원 연구프로젝트(2017)의 지원에 의하여 수행되었음.

참 고 문 헌

1. Y. H. Go and J. Y. Go, *Rubber Technol.*, **10**, 108 (2009).
2. S. C. Han, S. J. Choi, and M. H. Han, *Rubber Technol.*, **2**, 100 (2001).
3. K. W. Lim, S. C. Ji, and K. Y. Jung, *Elast. Compos.*, **44**, 232 (2009).
4. G. Heinrich and T. A. Vilgis, *Kautsch. Gummi, Kunstst.*, **61**, 368 (2008).
5. T. Y. Kim, S. Y. Won, S. H. Kang, and U. R. Cho, *Elast. Compos.*, **52**, 17 (2017).
6. Y. Luo, R. Wang, S. Zhao,Y. Chen, H. Su, L. Zhang, T. W. Chan, and S. Wu, *RSC Adv.*, **6**, 58077 (2016).
7. M. J. Wang, P. Yhang, and K. Mahmud, *Rubber Chem. Tech.*, **74**, 124 (2001).
8. H. S. Ryu, Y. S. Lee, J. C. Lee, and K. R. Ha, *Polym. Korea*, **37**, 308 (2012).
9. S. M. Choi, E. K. Lee, and S. Y. Choi, *Elast. Compos.*, **43**, 147 (2008).
10. K. Sengloyluan, K. Sahakaro, W. K. Dierkes, and W. M. Noordermeer, *Eur. Polym. J.*, **51**, 69 (2014).
11. T. Z. Zaeimoedin and J. Clarke, *SMR*, **10**, 70 (2017).
12. C. Ngudsuntear, S. Limtrakul, T. Vatantham, A. N. Wichien, G. L. Rempel, and W. Arayapranee, *ITJEMST*, **5**, 11 (2014).
13. I. R. Gelling and N. J. Morrison, *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 267 (1985).
14. K. Sengloyluan, K. Sahakaro, W. K. Dierkes, and Jacques W. M. Noordermeer, *Eur. Polym. J.*, **51**, 69 (2014).
15. M. P. Wagner, *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 703 (1976).
16. Z. Peng, L. X. Kong, S. D. Li, Y. Chen, and M. F. Huang, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 3130 (2007).
17. D. R. Paul and S. Newman, *Polymer Blends*, Academic Press, New York, 1978.
18. Y. J. Li and H. Shimizu, *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 710 (2005).
19. P. Potschke and D. R. Paul, *Macromol. Sci.*, **43**, 87 (2003).
20. R. C. Willemse, *Polymer*, **40**, 2175 (1999).
21. B. J. Lee, K. W. Lim, S. C. Li, K. Y. Jung, and T. J. Kim, *Elast. Compos.*, **44**, 232 (2009).
22. G. Heinrich and H. B. Dumler, *Rubber Chem. Technol.*, **71**, 53 (1998).
23. A. R. Payne and R. E. Whittaker, *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 440 (1971)
24. A. R. Payne and R. E. Whittaker, *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 1043 (1972).
25. L. W. Kim, S. H. Yoo, and C. K. Kim, *Polym. Korea*, **31**, 8 (2007).
26. S. K. Ham, M. H. Jung, and J. H. Chang, *Polym. Korea*, **30**, 298 (2006).
27. Y. S. Kim and H. M. Jung, *Polym. Sci. Technol.*, **22**, 370 (2011).
28. M. Bijarimi, S. Ahmad, and R. Rasid, *J. Elastom. Past.*, **46**, 338 (2014).