

EPDM/NBR 블렌드 가황체의 가교 거동, 영구 압축 줄음을 및 동적 기계적 성질

박찬영

부경대학교 화학공학부
(2000년 10월 13일 접수)

Cure Behavior, Compression Set and Dynamic Mechanical Properties of EPDM/NBR Blend Vulcanizates

Chan Young Park

Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea

†e-mail : parkcy@pknu.ac.kr

(Received October 13, 2000)

요약: Mechanical mixing법으로 ethylene propylene diene terpolymer (EPDM)과 acrylonitrile butadiene rubber (NBR) 블렌드 혼련물을 제조하여, 이들의 무늬 점도, 가교 거동, 영구 압축 줄음을 및 동적 기계적 성질 등을 검토하였다. Rheovibron에 의한 동적 특성 측정의 결과로부터 EPDM/NBR 블렌드는 -43°C 및 -4°C 부근에서 두 개의 전이를 보였으며 이를 각각 NBR 고무 및 EPDM 고무를 T_g 로 해석하였다. $\tan \delta$ 피크의 위치는 NBR 고무를 함량이 증가함에 따라 고온 쪽으로 이동함을 확인할 수 있었다. 또한 NBR 고무량이 증가할수록 최적 가황시간이 단축되는 경향을 보였다.

ABSTRACT: The ethylene propylene diene terpolymer (EPDM) blends with acrylonitrile butadiene rubber (NBR) were prepared by mechanical mixing method. Mooney viscosity, cure behaviors, compression set and dynamic mechanical properties were subsequently examined. Dynamic characteristics of the entire blends determined from a Rheovibron generally showed two glass transitions (T_g 's), -43°C and -4°C for NBR and EPDM, respectively. The $\tan \delta$ peak monotonically shifted toward the higher temperature with increasing NBR content. It was also found that the optimum cure time was significantly decreased with loading of NBR.

Keywords: Mooney viscosity, dynamic mechanical properties, Rheovibron, $\tan \delta$, optimum cure time.

서 론

고무 블렌드는 혼련물의 물리적 성질, 가공성 및 비용에 있어서 최상의 타협을 얻기 위하여 고무 산업계에서 널리 이용되고 있다. 따라서 어떤 고분자가 블렌딩이 잘 일어나며, 어떤 인자가 최종 블렌드의 물성에 영향을 끼치는 가를 알 필요가 있다.¹⁻³ 한 예로서 타이어에 이용되는 이성분계 고무 블렌드는 natural rubber (NR)/polybutadiene rubber (BR)

인 데 블렌드의 상용화도 또는 혼화도는 BR의 미세 구조에 의존한다.⁴ Roland 등에⁵ 의하면 BR의 1,4 단위의 농도가 증가함에 따라 NR/BR 블렌드의 혼화성은 감소한다고 보고하였다.

일반적으로 두 가지 고무를 블렌드하는 주요한 기술적인 이유는 각 성분의 물성보다 더 우수한 혼련물을 얻기 위한 것이다. 구조적인 거동을 고려하면, 두 가지 고무는 실제로 불용이지만 기계적 혼련에 의하여 제조된 고무 블렌드는 거시적으로 균일한 것으로

인식되고 있다. 만약 기계적 혼련이 충분히 강력하고 혼련 후의 점도가 전체적인 상 분리를 막을 만큼 충분히 높은 경우 고무 블렌드는 균일한 상을 얻을 수 있게 된다.⁶ 다양한 분야에 응용하는 경우 거시적인 관점에서 블렌드 성분은 자발적인 demixing 없이 만족스러운 분산을 얻을 정도의 상용성만을 필요로 한다. 그리고 때때로 공가교 (co-crosslink)를 통하여 상승적인 상호작용을 활발하게 만드는 조건에서 블렌딩을 행함으로써 각 성분 상 사이의 상용성을 증가시킬 수 있다. 또한 각 성분사이에 그래프팅이 가끔씩 일어나서 공유결합에 의하여 두 상을 연결시켜 물성의 개선을 가져오기도 한다. 그러므로 블렌드의 물성은 혼련상태 뿐만 아니라 고분자의 상호 상용성과 밀접하게 관련되어 있으며, 그 이외에도 불균일성의 성질 및 정도, 다른 고분자와의 접촉면에 형성된 interphase의 구조에 의해서도 크게 영향을 받는다.⁷

산업적 용도에 사용되는 거의 모든 가황고무제품은 블렌드로부터 제조되며 그것의 물성은 고무 종류의 선택과 최종적인 상의 형태학에 의존하고 있다. 유사한 극성 및 가황속도를 갖는 고무는 공가교를 일으킬 수 있으며 그것의 블렌드는 가성성을 나타낸다. 반면에 극성이 다른 고무 블렌드는 열악한 물성을 보이며, 결과적으로 공가교된 조성에 대하여 기대되는 물성보다 훨씬 떨어진다.⁸

본 실험에서는 EPDM 고무에 대하여 NBR 고무를 블렌딩하여 얻은 혼련물의 가황특성, 영구 압축 줄음을 및 동적 기계적 성질 등의 물성을 측정하고 결과에 근거하여 비극성고무에 대한 극성고무의 가량이 블렌드 가황제의 특성에 미치는 영향에 대하여 검토하였다.

실 험

EPDM은 유공(주) 제품의 EPDM 501 grade를 사용하였다. NBR은 acrylonitrile (AN)의 함량이 41%인 JSR (Japanese Synthetic Rubber) 제품의 N220S grade를 사용하였다. 가교제는 황을 사용하였고, 활성제는 산화아연을 사용하였다. 가교촉진제는 *N*-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfenamide (CZ)와 tetramethylthiuram disulfide (TT)을 함께 사용하였다. 윤활제로서는 스테아린산이 사용되었으

며 노화방지제로는 *N*-phenyl-2-naphthylamine (PBN)을 사용하였고, 충전제로는 high abrasion furnace (HAF), semi reinforcing furnace (SRF)가 함께 사용되었다. 그리고 가소제로는 dioctyl phthalate (DOP)를 사용하였다.

본 연구에 이용된 시편은 1차 혼련과 2차 혼련으로 나누어 배합하였다. 1차 혼련에서는 용량 1.6 L Banbury mixer를 이용하여 30 rpm의 속도로 초기 온도 50 °C, 최종온도 80 °C를 유지하였다. 고무 소련 (mastication)은 1분 동안 행하였으며 충전제와 약품을 함께 투입하여 4분간 더 혼련한 후, 1차 혼련물은 상온에서 24시간 방치하였다. 2차 혼련은 6" × 12"인 open roll에서 1차 혼련물과 함께 가황 약품을 넣어 40 °C에서 5분간 균일하게 혼련하여 최종 혼련물을 제조하였다. EPDM/NBR 혼련물의 조성비를 Table 1에 나타내었다. T-1은 EPDM 단독으로 하고 T-2, T-3, T-4 및 T-5는 각각 EPDM/NBR의 비를 75/25, 50/50, 25/75 및 0/100 wt%로 하여 혼련시킨 EPDM/NBR 블렌드계이다. 최종 배합 시편은 Rheometer (Monsanto ODR 2000)를 이용하여 ASTM D 20849에 의거하여 160 °C에서

Table 1. Basic Formulation of EPDM/NBR Blends

	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
EPDM501	100	75	50	25	-
N220S	-	25	50	75	100
ZnO	5	5	5	5	5
ST/ACID	1	1	1	1	1
HAF	30	30	30	30	30
SRF	20	20	20	20	20
DOP	10	10	10	10	10
S	1	1	2	2	2
CZ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
TT	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
PBN	1	1	1	1	1
TOTAL	171	171	171	171	171

EPDM-501: ethylene propylene diene monomer (U-Gong, Korea), NBR N220S: acrylonitrile butadiene rubber (JSR, Japan), HAF: high abrasion furnace (carbon black), SRF: semi reinforcing furnace (carbon black), DOP: dioctylphthalate, ZnO: zinc oxide, ST/ACID: stearic acid, S: sulfur, CZ: *N*-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfenamide (accelerator), TT: tetramethylthiuram disulfide (accelerator), PBN: *N*-phenyl-2-naphthylamine (antioxidant).

가황도를 조사하였으며, Mooney 점도계 (Monsanto R100)를 이용하여 125 °C에서 공정 안정성을 조사하였다. 160 °C에서 적정 가황시간을 결정하여 hot press에서 압축성형법으로 시험시편을 제조하여 물성을 측정하였다.

영구 압축 줄임율 시험은 ASTM D 395에 따라 행하였으며, 정적 압축이나 전단력을 받는 부분에서 가황고무의 가열 압축에 의하여 잔류줄임율을 측정하였다. 시험편의 두께는 28.70 ± 0.13 mm, 지름은 약 29 mm의 원주형으로 하였다. 시험편을 압축판 사이에 끼우는 경우에는 두께 9.52 ± 0.02 mm의 스페이스(spacer)를 끼우고 위, 아래의 압축판이 스페이스에 밀착할 때까지 압력을 가하고 너트를 조여 고정시킨 후 열 처리하였다. 열 처리는 노화시험기 중에서 70 °C에서 22시간 또는 100 °C에서 70시간 행하고 열 처리가 끝난 후 곧 압축장치에서 시험편을 꺼내어 30분간 실온에 방치하여 냉각시켰다. 계산은 다음 식에 따랐다.

$$C_s = (t_0 - t_1) / (t_0 - t_2) \times 100 \quad (1)$$

여기서 C_s 는 영구 압축 줄임율(%), t_0 는 시험편의 원래 두께(mm), t_1 은 압축 장치에서 꺼낸 30분 후의 시험편의 두께(mm), t_2 는 스페이스의 두께(mm)를 나타낸다.

동적 기계적 성질은 Rheovibron (Orientec DDV-25 FP)을 사용하여 결정하였으며, 측정은 액체질소를 충전하여 -100 °C부터 100 °C까지의 온도범위로 하여 11 Hz에서 행하였다. 그리고 승온속도는 3 °C/min으로 하였다.

결과 및 고찰

Figure 1에는 ASTM D 2084에 의거하여 Rheometer로부터 얻어진 실험결과를 나타내었다. 본 연구에서의 실험결과는 Table 2~4에 보여진다. EPDM/NBR 블렌드는 무게비로 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 및 0/100의 비율이다. 일반적으로 시간이 지남에 따라 torque값이 증가하는 경향을 보였는데, 이것은 시간의 경과에 따라 명백히 가황이 일어났다는 것을 의미한다. Figure 1로부터 알 수 있는 것처럼

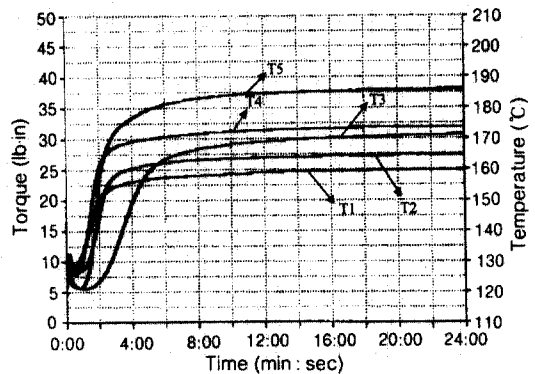


Figure 1. Cure characteristics of EPDM/NBR blends at 160 °C.

NBR 고무의 양이 증가함에 따라 torque 값이 커지는 것은 가교밀도의 증가에 기인한 것으로 생각된다.

한편 Figure 1에 보여진 가황곡선은 Rheometer를 사용하여 얻어진 실험결과로서, 일정온도하에서 가황시간이 증가함에 따라 고무시편의 중심에 놓인 판을 일정한 각도로 주기적으로 회전시키는 데 필요한 힘을 시간에 대한 torque의 함수로써 나타내었다. 이 때 가해진 힘, 즉 torque는 가황도에 비례하며 다음 식을 이용하여 구할 수 있다.¹⁰

$$\text{Degree of crosslinking}(\%) = T(t) - T_{\min} / (T_{\max} - T_{\min}) \times 100 \quad (1)$$

여기서 $T_{\max}$: 최대 torque 값(Newton·m)

$T_{\min}$: 최소 torque 값

$T(t)$: 가황시간 t 에서의 torque 값을 가리킨다.

EPDM/NBR 블렌드계열에 있어서 블렌드 조성비에 따른 최대 torque값의 변화를 Figure 2에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 것처럼 NBR고무 함량이 증가함에 따라 최대 torque값이 증가하는 경향을 보이다가 NBR 고무 단독의 경우에 최대 torque 값이 얻어지는 데 이것은 이 조성에서 가장 광범위한 가교가 일어났음을 의미한다.¹¹

Figure 3에는 EPDM/NBR 블렌드계열에 있어서 NBR 고무량의 변화에 따른 무늬 점도값의 변화를 나타내었다. 무늬 점도는 NBR 고무의 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이며, 순수한 EPDM

Table 2. Cure Characteristics of EPDM/NBR Blends

item/code	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
$T_{\min}^a$	9.04	8.30	5.33	7.62	5.45
$T_{\max}^b$	24.44	26.81	30.06	31.28	37.23
t_{s1}^c	2:20	2:07	2:01	1:52	1:50
t_{90}^d	6:01	5:07	4:43	4:25	4:06
Mooney viscosity ^e	31.2	30.8	30.2	29.0	27.3

^a Minimum torque value (lb·in). ^b Maximum torque value (lb·in). ^c Scorch time (min:sec). ^d Optimum cure time (min:sec). ^e $ML_{1+4}(100^\circ\text{C})$ (dn·m) (large rotor, preheating time: 1 min, operating time: 4 min, temperature: 100 °C).

Table 3. Experimental Results of Unaged EPDM/NBR Blends

	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
100% modulus (kgf/cm ²)	28	25	37.5	42.5	43.9
compression set (%)	-	-	-	-	-

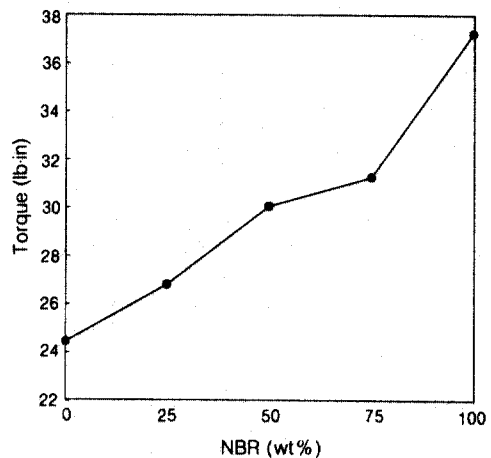
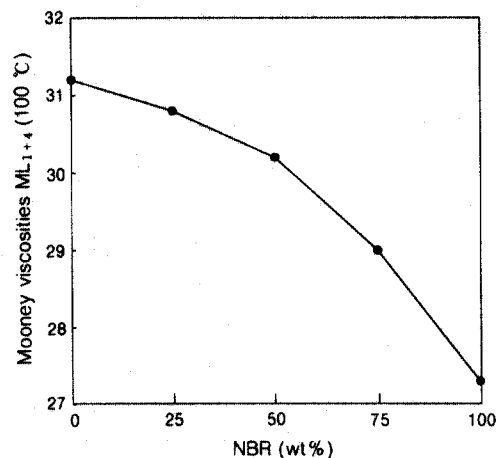
Table 4. Experimental Results of Air Aged EPDM/NBR Blends at 100 °C

time	item	run	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
48 hrs	100% modulus (kgf/cm ²)		33.1	27.8	45.2	51.0	50.3
	compression set (%)		10.2	12.5	19.1	37.8	39.2
72 hrs	100% modulus (kgf/cm ²)		34.6	31.1	47.8	52.1	53.3
	compression set (%)		17.6	18.0	25.1	45.6	46.6
96 hrs	100% modulus (kgf/cm ²)		36.4	32.6	50.6	59.8	62.7
	compression set (%)		20.8	23.6	29.3	61.9	64.6

고무의 무늬 점도는 EPDM 매트릭스내의 보다 강한 입자간 상호작용 때문에 NBR 고무 단독의 점도값보다도 더 큰 값을 갖는 것으로 생각된다.

EPDM/NBR 블렌드계에 있어서 블렌드 조성비에 따른 스코오치 시간 및 최적 가황시간의 변화를 Figure 4에 나타내었다. 그림에서 보여지는 것처럼 NBR 고무량이 증가함에 따라 최적 가황시간이 짧아지는 경향을 보이고 있다. 이것은 극성기를 갖는 NBR 고무를 경우에 전기적 분극작용으로 인한 가황 촉진효과에 기인한 것으로 판단된다. 스코오치 시간의 경우 또한 최적 가황시간과 유사한 거동을 보였다.

Figure 5에는 EPDM/NBR 블렌드계에 있어서 NBR 고무량의 변화에 따른 영구 압축 줄음율의 변화를 나타내었다. 즉 ASTM D 395에 의거한 공기

**Figure 2. Maximum torque value of EPDM/NBR blends.****Figure 3. Mooney viscosities of EPDM/NBR blends.**

가열 노화시험에 있어서 가열시간을 달리하여 측정한 영구 압축 줄음율을 보여준다. 고무 시편은 일정시간 동안 표준압축 하중 또는 표준압축 변형에 주어지는 데, 시험이 끝난 후 시편이 최초의 두께로 회복되지 않는 양을 측정하여 영구 압축 줄음율로 표시하고 있다. 영구 압축 줄음율이 감소하는 것은 탄발탄성이 개선됨을 의미한다. 공기 중에서의 가열 노화시간이 길어짐에 따라 영구 압축 줄음율은 전반적으로 커지는 경향을 보이는 데 이것은 후경화(post-cure)에 따른 경도의 증가 및 탄성의 감소에 기인한 것으로

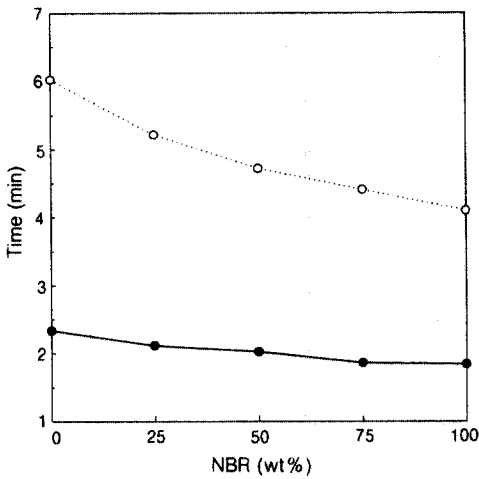


Figure 4. Scorch time and optimum cure time of EPDM/NBR blends; (●) scorch time, (○) optimum cure time.

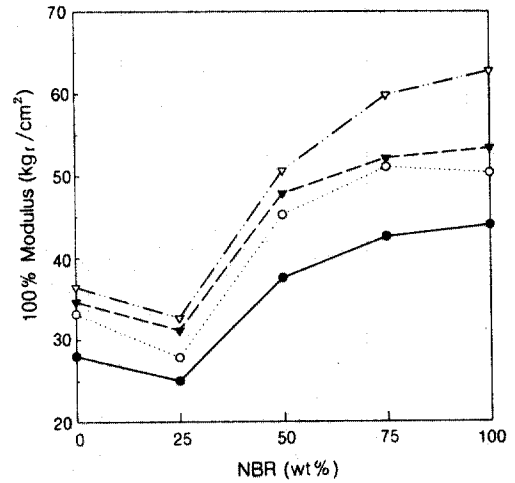


Figure 6. 100% modulus of unaged and air aged EPDM/NBR blends for different measuring time at 100 °C; (●) unaged, (○) 48 hrs, (▼) 72 hrs, (▽) 96 hrs.

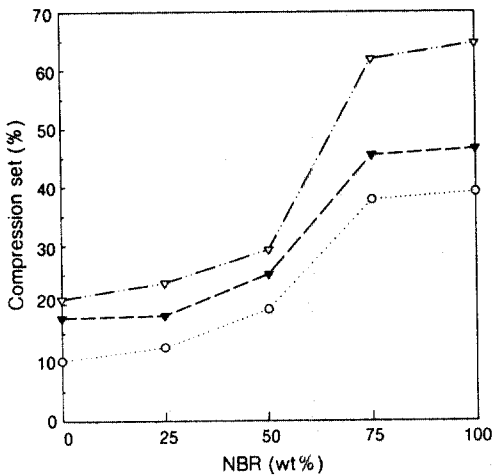


Figure 5. Compression set of air aged EPDM/NBR blends for different measuring time at 100 °C; (●) 48 hrs, (▼) 72 hrs, (▽) 96 hrs.

판단되어진다. 그리고 블렌드 조성비에 있어서 NBR 고무의 함량이 증가함에 따라 영구 압축 줄음율이 또 한 증가하는 데 이는 NBR 고무의 극성성분간의 정전기적 인력과 고무분자간의 강한 상호작용으로 분자의 자유로운 운동이 제한되어 탄성이 감소한 데 기인한 것으로 Manoj 등의¹² 연구결과와 잘 일치하고 있다.

EPDM/NBR 블렌드계에 있어서 블렌드 조성비에 따라 공기 중에서의 노화 가열시험을 거치지 않은 시료와 노화 가열시험을 거친 블렌드 시료에 있어서 100% modulus의 변화를 Figure 6에 나타내었다. EPDM/NBR의 조성비에 있어서 NBR 고무의 첨가량이 25 wt%까지는 100% modulus 값이 감소하다가 EPDM/NBR(75/25)에서 최소값을 보인 후 그 이후는 서서히 증가하는 경향을 보이는데, 이는 Botros 등의¹³ 실험결과와 잘 일치한다. NBR-rich 영역에서의 100% modulus 값 증가는 극성기, 즉 니트릴기에 의한 유연성의 저하 및 가교밀도의 증가와 관련이 있을 것으로 판단된다. 그리고 공기중의 가열 노화시간이 증가함에 따라 100% 탄성률 값이 증가하고 있다.

Figures 7~9에는 EPDM/NBR 블렌드에 있어서 온도의 변화에 따른 저장탄성률 E' , 손실탄성률 E'' 및 $\tan \delta$ 등의 동적 기계적 성질의 변화를 나타내었다. 즉 Rheovibron을 사용하여 측정된 블렌드의 점탄성을 보여주고 있다. 이러한 점탄성은 동적 기계적 특성을 측정함으로써 구할 수 있으며, 점탄성을 나타내는 척도로는 다음과 같은 매개변수가 정의된다. 즉 $E' = E^0 \cos \delta$, $E'' = E^0 \sin \delta$, $\tan \delta = E''/E'$ 으로 여기서 $\tan \delta$ 는 점성과 탄성의 비를 나타내며,

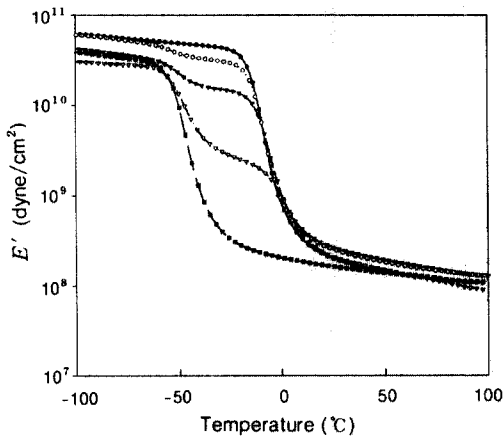


Figure 7. Storage modulus (E') of EPDM/NBR blends. (●) EPDM/NBR (100/0), (○) EPDM/NBR (75/25), (▼) EPDM/NBR (50/50), (▽) EPDM/NBR (25/75), (■) EPDM/NBR (0/100).

$\tan \delta$ 값이 작을수록 고분자 유체의 탄성이 커짐을 의미한다. 일반적으로 고무를 포함한 고분자재료는 온도 및 주파수에 따라 탄성률이 변화하는데 대표적인 선형, 비정형 고분자의 온도에 대한 탄성률의 변화를 관찰하면 낮은 온도에서는 유리상태의 단단한 고체의 특성을 나타내고, 고온에서는 고무상태의 특성을 지닌다. 이러한 두 종류의 상태가 공존하는 온도영역, 즉 유리상태에서 고무상태로 전이하는 온도를 유리전이 온도 (T_g)라고 부르며 고무의 저온특성을 나타내는 척도로 사용되고 있다. 즉 T_g 가 낮을수록 고무 자체의 내한성이 양호함을 의미한다. 그리고 T_g 는 고분자재료의 화학적, 물리적 구조에 영향을 받는다. E' 은 온도가 증가함에 따라 감소하는데 T_g 전후에서 $10^2 \sim 10^3 \text{ dyn/cm}^2$ 정도로 급격히 감소하여 재료의 기계적 특성이 크게 변화된다. 이때 $10^1 \sim 10^2 \text{ dyn/cm}^2$ 정도의 E'' 변화가 동반된다. E'' 은 T_g 부근에서 최대값을 나타내며 손실계수 ($\tan \delta$) 값도 T_g 부근에서 피크를 나타낸다. $\tan \delta$ 의 피크는 항상 E'' 의 피크보다 높은 온도에서 나타난다. 일반적인 선형, 비정형 고분자재료의 E'' - T 곡선에서 최대점에 해당하는 온도는 체적변화로 측정된 T_g 값과 유사한 값을 가지며, 이 온도에서는 외부 힘의 주기와 고분자 사슬의 운동에 의한 이완이 거의 동일한 시간에 나타나는 것으로 알려져 있다.

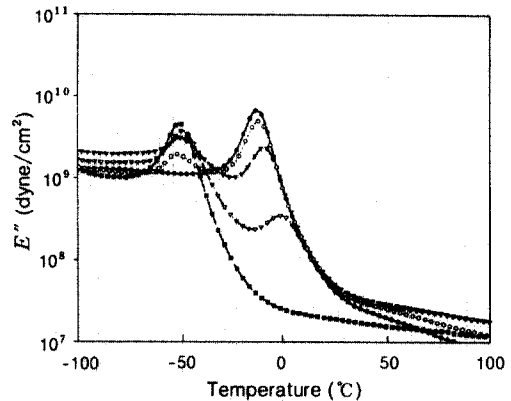


Figure 8. Loss modulus (E'') of EPDM/NBR blends. (●) EPDM/NBR (100/0), (○) EPDM/NBR (75/25), (▼) EPDM/NBR (50/50), (▽) EPDM/NBR (25/75), (■) EPDM/NBR (0/100).

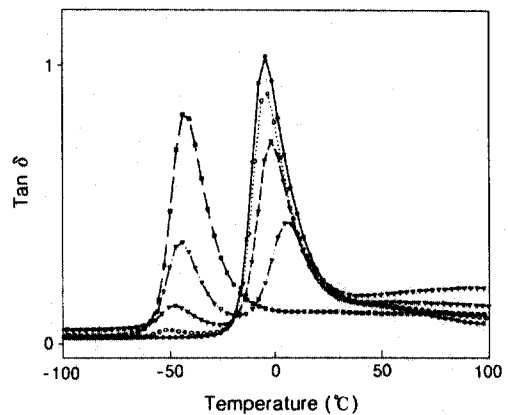


Figure 9. $\tan \delta$ of EPDM/NBR blends. (●) EPDM/NBR (100/0), (○) EPDM/NBR (75/25), (▼) EPDM/NBR (50/50), (▽) EPDM/NBR (25/75), (■) EPDM/NBR (0/100).

순수한 EPDM의 경우 T_g 에 상응하는 E' 값의 갑작스런 감소, E'' 및 $\tan \delta$ 의 피크가 각각 Figures 7~9에 보여진다. Figure 8에서 알 수 있는 것처럼 순수한 EPDM 및 NBR의 경우 각각 약 -4°C 와 -43°C 부근에서 damping이 크게 나타나며 이것이 각 고무의 T_g 에 해당된다. 블렌드의 경우 비상용성을 의미하는 두 개의 damping을 보인다. 그러나 rubbery plateau 영역의 E' 은 순수한 단축고무보다 블렌드의 경우가 더 높게 나타나며 이는 NBR과

EPDM간에 미약한 상호작용이 있음을 알 수 있다. Figure 9는 이들 블렌드의 $\tan \delta$ 값을 나타낸 것으로 순수한 EPDM에 NBR이 첨가될수록 EPDM의 T_g 는 고온 쪽으로 이동한 반면, 순수한 NBR에 EPDM이 첨가될수록 NBR의 T_g 는 오히려 저온 쪽으로 이동하였다. 이러한 현상은 NBR/EPDM 블렌드에서 NBR과 EPDM의 가교 동역학이 서로 달라지는 것에 기인된 것으로 판단된다. 또한 블렌드의 경우 전반적으로 두 개의 T_g 를 가지므로 비상용계임을 알 수 있다.

결 론

먼저 open 2-roll에서 EPDM과 NBR을 소련한 후 다른 배합약품들을 첨가하여 고분자 블렌드법에 따라 혼련하였다. 그리고 나서 가열프레스에 의한 압축성형법으로 고무가황체를 제조하여 가황특성, 기계적 및 동적 기계적 성질 등의 물성을 측정함으로써 아래와 같은 결과를 알 수 있었다. 즉 EPDM과 NBR의 블렌드에 있어서

1. NBR의 함량이 증가할수록 최적 가황시간은 단축되는 경향을 보였다.
2. NBR의 함량이 증가할수록 최대 torque값이 커지고 있음을 알 수 있었다.
3. NBR의 함량이 증가할수록 영구 압축 줄임율이 증가하였다.
4. NBR의 함량이 증가할수록 $\tan \delta$ 의 피크가 고온 쪽으로 이동하였다.
5. Rheovibron에 의한 동적 기계적 성질의 측정

결과 EPDM/NBR 블렌드의 모든 조성에서 두 개의 피크를 보임으로써 전반적인 비상용계임을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. S. Akhtar, P. P. De, and S. K. De, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5123 (1986).
2. A. K. Gupta, A. K. Jain, B. K. Ratnam, and S. N. Maiti, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 515 (1990).
3. J. K. Kallitsis and N. K. Kalfoglou, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 453 (1989).
4. D. J. Zanzig, F. L. Magnus, W. L. Hsu, A. F. Halasa, and M. E. Testa, *Rubber Chem. Technol.*, **66**, 538 (1993).
5. C. M. Roland, *Rubber Chem. Technol.*, **62**, 456 (1989).
6. P. J. Corish and B. D. W. Powell, *Rubber Chem. Technol.*, **47**, 481 (1974).
7. T. Marinovic, M. Sustar, A. Pertot, and Z. Susteric, *Polymer International*, **45**, 77 (1998).
8. M. F. Woods and J. A. Davidson, *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 112 (1976).
9. ASTM Designation, D 2084 76T (1972).
10. D. W. Cho and C. H. Yoon, *J. Kor. Inst. Rubber Ind.*, **27** (4), 275 (1992).
11. S. Mukhapodhyay and S. K. De, *J. Mat. Sci.*, **25**, 4027 (1990).
12. N. R. Manoj and P. P. De, *Polymer*, **39**(3), 733 (1998).
13. S. H. Botros and Abdel-Nour, *Polymer Degradation and Stability*, **62**, 479 (1998).