

NBR/Clay 나노복합체의 제조와 특성에 관한 연구

이 돈 · 박세형* · 서길수†

영남대학교 디스플레이화학공학부, *청정산업 기술연구소

(2009년 12월 10일 접수, 2010년 1월 22일 수정, 2010년 2월 27일 채택)

Preparation and Mechanical Properties of NBR/Clay Nanocomposite

Dun Li, Se Hyeong Park*, and Gil Soo Sur†

School of Display & Chemical Engineering, Yeungnam University, Gyongsan 712–749, Korea

*Research and Development Center, Cheong Jeong Ind. Co., Daegu 704–833, Korea

(Received December 10, 2009; Revised January 22, 2010; Accepted February 27, 2010)

초록: 충전제로서 Cloisite® 10A와 carbon black을 사용하여 NBR 복합체를 제조하였다. 충전제로서 Cloisite® 10A를 사용했을 경우 복합재료의 기계적 물성, 내유성, 그리고 산소 투과성 등이 carbon black을 사용했을 경우 보다 우수하였다. 특히, 복합재료의 경화에 있어서 Cloisite® 10A를 사용하였을 경우 scorch 시간과 경화시간이 단축됨을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터 Cloisite® 10A에 삽입되어 있는 알킬 암모늄 이온이 복합재료에 있어 가황 촉진제의 역할을 하고 있음을 알았다.

Abstract: Nitrile rubber (NBR) composites were prepared using the commercially available rubber compounding process with Cloisite® 10A or carbon black as fillers. When Cloisite® 10A was used as a filler in the NBR composites, the mechanical properties, oil resistant, and oxygen barrier were better than those for carbon black composites. In cure characteristics of NBR/clay composites, scorch time and curing time were reduced. It was found that alkyl ammonium ion inserted in Cloisite® 10A was considered as an accelerator of vulcanization for NBR composites.

Keywords: nitrile rubber, nanocomposite, oil resistant, clay.

서 론

고분자 나노복합체(polymer nanocomposite)는 유기 매트릭스인 고분자와 나노크기의 무기충전제로 이루어진 복합재료를 의미하며, 분자단위로 화학반응을 하는 고분자와 달리 충전제인 무기물을 나노크기로 만들기는 어려울 뿐만 아니라 많은 비용이 소요된다. 그러므로, 나노크기의 충전제를 자연물질에서 찾게 되었고 이중 가장 경제적이고 나노크기의 특성을 잘 지닌 물질이 바로 점토(clay)로 현재의 나노복합체의 연구나 상업화의 근간을 이루게 되었다. 고분자 나노복합체 제조에 사용되는 나노메타 크기의 충전제 또는 보강제로는 층상 실리케이트(phylosilicate 또는 layered silicate), 카본나노튜브(CNT), 금속 또는 무기물의 나노입자 등 다양한 물질들이 사용될 수 있으며, 이중에서 고분자 나노복합체로 가장 활발히 개발되고 있는 입자는 층상실리케이트이다. 고분자 나노복합체의¹⁻¹¹ 핵심기술은 층상 물질인 점토를 어떻게 변화시켜 목표 고분자가 용이하게 삽입이 되도록 하는냐에 달려있다. 이 점토의 대부분은 층상실리케이트로서 기본구조는 silica tetrahedral sheet와 alumina octahedral sheet의 조합으로 이루어져 있는데 그 층간에는 Na⁺, Li⁺ 등의 이온으로 채워져

있고 또 sheet의 말단에는 OH 그룹이 존재한다. 즉, 매우 극성이 큰 친수성 구조로서 대부분의 친유성인 고분자로서는 쉽게 삽입이 될 수 없다. 이 극성을 가진 실리케이트를 각종 고분자의 특성에 맞게 변형시키는 것이 유기화된 층상 실리케이트(organically modified layered silicate, OLS)이며 각종 용도에 따른 OLS가 많이 상업화되어 있다. 일반적으로 나노복합체를 제조하는 방법으로서 우선 층상 광물인 몬모릴로나이트(montmorillonite, MMT)의 층간에 있는 금속 양이온과 유기 암모늄 이온을 이온 교환 반응을 통해, 실리케이트 층간에 유기 암모늄 이온을 삽입시켜 친수성 경향의 광물을 친유성으로 바꾼 후, 단량체나 올리고머를 먼저 삽입시킨 후 중합시켜 나노복합체료를 제조한다. 이러한 방법으로 제조된 복합재료로서 nylon 6-clay의 복합재료가 보고되고 있는데, nylon 6의 매트릭스에 실리케이트 층이 독립적으로 잘 분산되어 있으며, 이 복합재료는 여러 가지의 물리적 성질이 우수하다고 보고하고 있다.^{12,13}

한편, 일반적으로 고무 배합물에 보강효과를 주기 위해서는 카본 블랙과 실리카를 주로 사용하고 있으며, 이외에도 실리케이트, 점토, 탄산칼슘 등이 사용되고 있다. 고무 배합물에서 보강제로 가장 많이 쓰이는 카본블랙의 입자 크기 및 구조에 따른 연구나 실리카와 고무 기질 사이의 상호작용을 향상시키기 위한 연구가 많이 이루어지고 있으나,¹⁴⁻¹⁸ 최근에는 나노복합체를 이용한 보강에 관심이 높아지고 있는

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: gssur@yumail.ac.kr

데, 이는 기존의 고무 보강제로서 많이 사용하던 카본블랙(carbon black)과 실리카(silica) 등에 비해 적은 양이지만 분산 입자가 나노미터 스케일의 미세한 입자로서 적은 양의 분산상이라 할지라도 매우 넓은 표면을 제공하기 때문에 인장강도 등의 물성을 극대화 할 수 있다. 또한, 나노복합체는 기존의 무기물 보강제 함량과 유사한 기계적 물성을 구현하기 위해서 점토를 10 wt% 이하로 사용하는 것이 가능함으로써 대부분 고분자의 성능 향상에 효과적인 방법으로 간주되고 있다.¹⁹

한편, acrylonitrile-butadiene rubber (NBR)은 범용 내유성 고무로서 acrylonitrile(ACN)의 함량이 NBR의 내유성 등과 같은 성질을 결정하는 가장 중요한 인자이며,²⁰⁻²³ ACN의 함량이 많을수록 내유성이 증가하고, 내마모성이 향상되며, 내열성, 인장율력, 인장강도, 경도가 증대한다. 그러나 ACN의 함량 조절만으로는 요구물성을 만족하는데 한계가 있기 때문에 대부분 카본블랙 등의 무기 충전제를 배합하여 물성을 조절하고 있다. 하지만, 보강제로 투입되는 카본블랙의 함량이 과도하게 높아 가공성 및 작업성 등에 많은 문제점이 있는 것이 현실이다.

이에 본 연구에서는 범용고무인 NBR에 유기화 점토의 함량을 변화시켜 NBR나노복합체를 제조하고, 동일한 함량 변화에 따른 카본블랙과의 물성을 비교함으로써 기존의 보강제와 유기화 점토에 의한 특성 변화를 비교하였다.

실 험

재료. NBR은 ACN 함량이 33%인 JSR사의 N241 고무를 사용하였고, 가교제로 사용한 황(sulfur)은 미원(주)사의 Midas 401을 정제 없이 사용하였다. 그리고 활성화제(activator)는 삼보 아연사의 산화 아연(zinc oxide, ZnO)을 그대로 사용하였고, 가속제(accelerator)는 Flexsys사의 tetramethylthiuram disulfide(TMTD)를 사용하였다. 또한, 윤활제(lubricant)는 천광유지사의 stearic acid(St/a)를 사용하였으며, 충전제(filler)로는 동양제철화학(주)의 카본블랙 중 FEF(N-550)를, 그리고 유기화된 점토로 미국의 Southern Clay사의 Cloisite® 10A를 제품을 정제 없이 사용하였다.

배합. 본 연구에 사용한 NBR과 충전제 블렌드 배합의 조성비는 다음과 같다. Base는 N241 고무 100 phr을 기준으로 St/a 2 phr, ZnO 5 phr, sulfur 2.5 phr, TMTD 1 phr, 그리고 충전제는 다음과 같은 배합비로 조절하여 투입하였다. FEF1, FEF3, FEF5, 그리고 FEF7은 base와 동일한 재료에 FEF를 1, 3, 5, 7 phr 투입하였으며, 10A1, 10A3, 10A5, 그리고 10A7은 Cloisite® 10A를 각각 1, 3, 5, 7 phr 투입하였다. 3 L kneader(Kansai roll co.)를 사용하여 조성 비별로 혼련하였으며, 혼련 조건은 Table 1에 나타내었다. 1단계에는 고무만 투입하여 소련하였으며, 2단계에는 카본블랙과 점토 등

Table 1. Mixing Conditions of NBR Blend

Setting condition	Time	Temperature	Ingredients
1st step	2min	-	Rubber
Kneader 2nd step	3 min 30 sec	-	Additives
3rd step	-	90 °C	Sulfur
Open roll	-	-	Accelerator

의 충전제와 윤활제, 활성화제를 투입하였고, 3단계에서는 황을 투입하였으며, 가속제인 황은 3단계 혼련이 끝난 후 봉신중기사 제품의 8" open roller에 투입하여 roll-mixing하였다. 1~3 단계 혼련은 시간으로 제어하였던 것에 비하여 roll-mixing은 온도로 제어하였다.

분석. X-선 회절패턴은 Cu-K α radiation과 curved graphite crystal monochromator가 부착된 Rigaku X-선 회절분석기를 이용하여 나노복합체의 X-선 회절 패턴을 얻었다. 가황곡선은 Toyoseiki사의 rheometer를 사용하여 얻었으며, 무니(mooney) 점도는 일본 Toyoseiki사의 mooney viscometer를 사용하였다. 그리고, 인장강도와 신율은 일본 Toyoseiki사의 tensometer를 사용하여 500±25 mm의 인장속도로 KS M-6518 방법에 따라 측정하였으며, 내열성은 Toyoseiki사의 기어식 노화 시험기로 100 °C에서 70시간 가열하여 시험하였다. 그리고, 내유성 시험은 ASTM No.1 oil을 사용하여 건화 엔지니어링사의 내유 시험기(tube aging tester)를 사용하였으며, 가스 투과도는 일본 Yanaco사의 GTR 31AYN을 사용하여 150 nm×150 nm×2 mm로 제작된 sheet상 시험편을 지름 50 mm의 크기로 절단한 후, 챔버에 넣어 80 °C로 승온시킨 후 시험하였으며, 이때 캐리어 가스는 He를 이용하였고, 측정 가스는 O₂를 이용하였다. 압축 영구 줄임률 시험은 25% 압축한 다음 100 °C에서 70시간 노화시킨 후 측정하였다. 시험편은 KS M 규격의 이령형 3호 시험편을 채취하여 한국공업규격 KS M-6518에 준하여 고무의 특성을 조사하였다.

결과 및 토론

본 연구에서는 충전제로서 카본블랙과 유기화된 점토를 사용하여 NBR 복합체를 제조하였으며, 사용한 각각의 충전제 특성을 Table 2에 나타내었다.

점토를 이용한 고분자 나노복합체의 경우 층상물질인 점토에 고분자가 삽입하여 점토의 층이 완전히 분리된 박리형 나노복합체와 고분자 일부가 삽입되어 실리케이트 층이 일부 분리된 삽입형 나노복합체가 있다.

본 연구에서 제조된 나노복합체의 특성을 확인하기 위하여 base 수지에 Cloisite® 10A를 혼합하여 XRD로 관찰한 결과를 Figure 1에 나타내었다. 곡선(a)는 base 수지의 결과로 XRD상의 특성피크가 관찰되지 않음을 알 수 있다. 그리고, (b)는 Cloisite® 10A의 결과로 2 θ 값이 약 4.5°에서 특성피크를 관찰할 수 있는데, 이것은 Cloisite® 10A의 d₀₀₁=1.92 nm 임을 보여주고 있다. 그리고, (c)는 Cloisite® 10A가 1phr 첨가된 결과로 점토의 특성피크를 관찰할 수 없으나, Cloisite® 10A가 5 phr 이상에서는 2 θ 값이 약 2.75°에서 관찰됨을 알 수 있다. 이것은 Cloisite® 10A의 층간거리가 1.92 nm인 것이 NBR의 삽입으로 인하여 Cloisite® 10A의 층간 거리가 넓혀졌기 때

Table 2. Properties of Fillers

Property	Filler	
	N-550	Cloisite® 10A
Particle size	4.2 μ m	<13 μ m
Specific gravity	-	1.90
Iodine adsorption	42 mg/g	-
Cationic exchange capacity	-	125 meq/100g

문이며, 이것은 삽입형 나노복합체가 형성되었음을 보여주고 있음을 알 수 있다.

일반적으로 가교는 일정한 온도에서 시간이 지남에 따라 진행되고 이러한 반응이 진행됨에 따라 점도가 상승하게 되는데 이를 시간과 torque의 상관관계로 나타낸 것이 가황 곡선이다. 고무의 최적 가황 시간은 가황 곡선상에서 최고 가황시간(T_{max})의 90%에 도달하는 시간인 T_c 90일 때의 시간이며, 가황 곡선을 살펴보면 T_{max} 가 계속 상승하는 경우가 있는데, 이는 단시간에 최적 가황을 할 수 없는 것으로서 후가교 공정이 필요함을 의미한다. 첨가제에 의한 미가황 고무의 최적 가교 조건을 확인하기 위하여 가황곡선을 나타내었다. Figure 2는 카본블랙을 충전제로 사용한 경우의 가황곡선으로, 카본블랙의 양이 증가함에 따라 torque가 전반적으로 증가하고 있음을 보여주고 있으며, Figure 3은 Cloisite® 10A가 첨가된 경우로 최대의 torque에 도달하는 시간이 base 수지와 카본블랙이 함유된 복합재료에 비하여 훨씬 빠른 것을 보여주고 있다. 이것은 Cloisite® 10A를 첨가할 때 고무의 가교개시 시간과 가류가 완료되는 시간이 짧음을 의미한다.

그리고 가황고무의 무니 점도 및 scorch 시간의 결과를 Table 3에 나타내었다. 미가황 고무의 무니 점도 및 scorch 시간은 125 °C에서 측정하였으며, 가황 공정 전에 유동성이 나빠지는 현상을 scorch

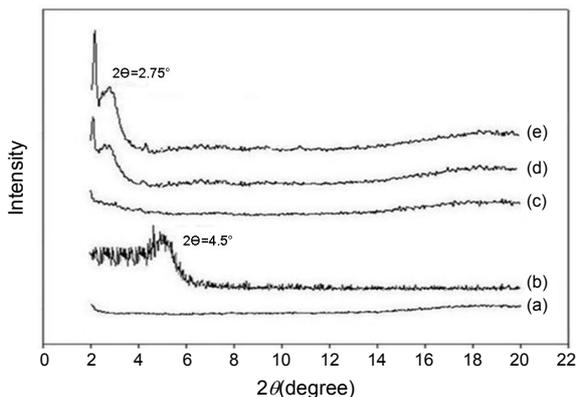


Figure 1. XRD diagram of (a) pure NBR; (b) Cloisite® 10A; (c) NBR/Cloisite® 10A (1 phr); (d) NBR/Cloisite® 10A (3 phr); (e) NBR/Cloisite® 10A (5 phr).

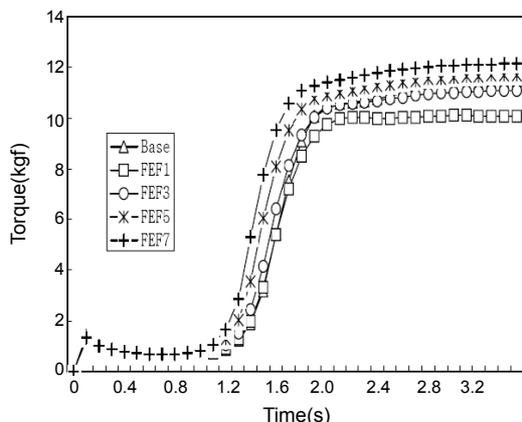


Figure 2. Rheometer cure curves of base NBR and NBR/carbon black blends at 175 °C.

라 정의하는데, Table 3에서 보는 것과 같이 충전제의 종류와 양에 따른 무니점도 값이 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 하지만, scorch 시간은 카본블랙이 혼합된 경우 충전제의 양이 증가함에 따라 미약하게 감소함을 보여주고 있으나, Cloisite® 10A가 첨가된 경우 scorch 시간이 큰 폭으로 감소함을 보여주고 있다. 이러한 현상은 보고된 연구에서도²⁴ 비슷한 결과를 보이고 있으며, 이는 Na^+ -MMT의 Na^+ 이온이 알킬암모늄 이온으로 치환된 Cloisite® 10A 층간의 알킬 암모늄이온이 가류를 촉진하기 때문에 일어나는 것으로 판단된다.

다음은 고분자 소재의 내구성을 확인하기 위하여 복합 소재를 100 °C에서 24시간과 70시간을 가열하여 노화시킨 후, 압축 영구 줄임률을 확인하여 그 결과를 Figures 4와 5에 나타내었다. 그림에서와 같이 카본블랙이 혼합된 경우 base 수치보다 압축 영구 줄임률이 증가하였으나 충전제의 양에는 영향이 거의 없음을 보여주고 있으며, 또한 노화 시간이 증가함에 따라서 압축 영구 줄임률이 증가하고 있음을 보여주고 있다. 그러나 Cloisite® 10A가 첨가된 경우는 base 수치보다 압축 영구 줄임률이 작고 혼합에 따른 영향은 거의 없음을 알 수 있다. 일반적으로 고분자 나노복합체의 경우 내열성이 우수한 것으로 많이 보고되고 있는데, 본 연구 결과에서도 실리케이트 층이 나노 크기로 분산되어 있으므로 고무 소재의 열적 그리고 기계적인 복합 stress에 대한 내구성을 향상시키고 있음을 보여주고 있다. 압축 영구 줄임률은 오링과 같이 회복력을 요하는 제품일수록 중요한 인자로 작용하는데, 압축 영구 줄임률을 향상시키기 위해서는 나노복합체를 투입하는 것이 오링제

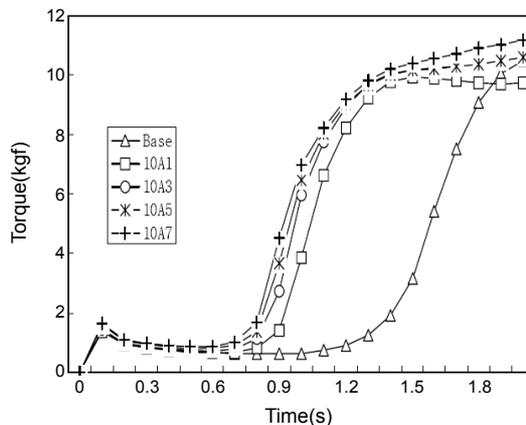


Figure 3. Rheometer cure curves of base NBR and NBR/Clay nanocomposites at 175 °C.

Table 3. Mooney Viscosity and Scorch Time NBR Nanocomposite and Blend at 125 °C

	Mooney viscosity	Scorch time
Base	29.9	25'54"
FEF1	29.0	24'16"
FEF3	29.5	23'18"
FEF5	30.5	21'33"
FEF7	31.8	20'42"
10A1	27.5	13'41"
10A3	28.2	11'42"
10A5	29.5	11'25"
10A7	30.6	11'01"

폼의 내구성 향상에 도움이 될 것으로 판단된다.

ASTM No.1 oil에 대하여 100 °C에서 70시간 동안 내유성을 시험한 결과를 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 볼 수 있듯이 대체적으로 오일에 의한 노화에 따라 인장강도가 감소함을 보여주고 있으며, 이는 고무 분자내로 오일의 침투에 따른 시편의 열화에 의한 결과이다. 충전제를 사용한 경우는 상대적으로 인장강도 감소가 적음을 알 수 있다. 특히, Cloisite® 10A를 사용한 경우 인장강도와 신장율 감소가 카본블랙을 사용했을 경우 보다 적음을 보여주고 있다. 이러한 결과는 고분자 매트릭스에 판상으로 분산되어 있는 실리케이트의 층이 oil에 대한 내유성을 증가하여 oil에 대한 고무의 노화를 감소시켜 주기 때문이다.

Figure 6에는 No.1 oil 시험 후 충전제의 함량에 따른 체적변화율을 나타내었다. 배합물의 부피변화는 시료의 팽창을 나타내는 지표로서 오일에 대한 저항성의 척도이다. FEF에서는 3 phr 이상부터 체적 변화율이 증가하는 경향을 보였다. 이는 FEF의 함량이 증가함에 따라 부피가 증가함을 의미하는 것으로 비극성용매인 오일 분자가 역시 비극성인 FEF에 대한 친화성으로 인해 침투가 비교적 쉽게 일어난 것으로 판단된다. 한편, Cloisite® 10A에서는 부피 변화율이 감소하는 경향을 보이는데, 이는 고무에는 오일이 쉽게 침투되나 고무 매트릭스에 Cloisite® 10A의 판상구조로 분산되어 있는 실리케이트의 층에는 오일이 쉽게 침투할 수 없기 때문에 Cloisite® 10A의 함량이 증가될수록 고무의 부피 변화율이 작은 것으로 판단된다.

가스 투과도는 80 °C의 챔버 내에서 O₂로 측정하였으며 그 결과를

Figures 7과 8에 나타내었다. 일반적으로 고무의 기체 투과도는 확산도와 용해도의 곱으로 나타내며, 기체가 고무막을 통과하는 것은 분자 사슬 사이의 결합부에 기체가 흡착하고 고무 분자의 열진동을 받아 활성화 에너지를 얻어 그 다음의 결합부로 이동해 가는 확산현상으로 설명할 수 있으며, 이러한 기체투과 특성은 온도에 비례하고 경도에 반비례하는 경향을 나타낸다.²⁵ 그림에서 볼 수 있듯이 가스 투과도는 열 노화에 따른 가스투과 시간이 증가할수록 투과도가 증가하였으나 충전제의 양이 증가할수록 투과도가 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 충전제의 작은 입자들이 고무 컴파운드의 공극을 채워서 가스 투과도가 감소하는 것으로 설명할 수 있다. 한편, FEF에 비해 10A에서 내산소투과 특성이 향상되는 것으로 나타났는데 이는 나노크기로 박리된 점토층이 층상으로 겹을 형성함으로써 기체의 투과를 차단한 것으로 여겨진다. 또한, 10A의 함량이 증가함에 따라 내투과 특성이 향상되는 것으로 나타났는데 반하여 FEF에서는 함량에 따른 경향성을 보이지 않았다. 이는 충전제인 FEF에 존재하는 공극의 영향으로 매트릭스인 고무와의 배합 상태에 따라 가스 투과성이 달라지는 것으로 생각된다.

결론

NBR고무에 유기화 MMT인 10A를 첨가하여 고분자 나노복합체를 제조하여 분산상태를 XRD를 통해 측정된 결과, 점토인 10A의 층

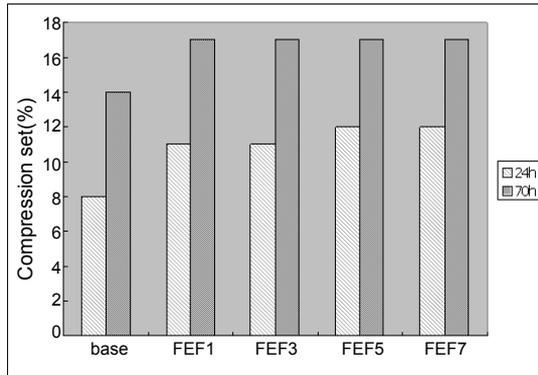


Figure 4. Permanent compression setting of NBR/carbon black blends after heat aging at 100 °C.

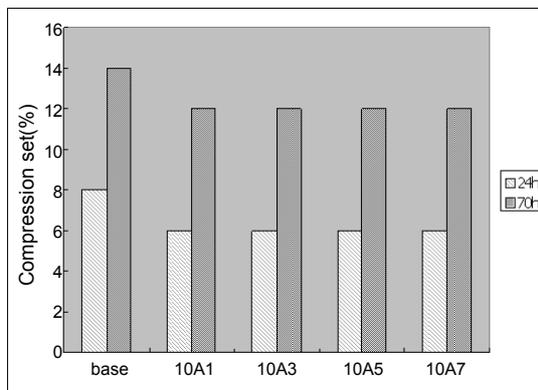


Figure 5. Compression set at heat aging in NBR/Clay nanocomposite at 100 °C.

Table 4. Change of Tensile Strength and Elongation after Oil Aging Test(100 °C × 70 hrs)

	Tensile strength (kg/cm ²)	Elongation (%)
Base (before aging)	120	340
Base (after aging)	90	252
FEF1	92	250
FEF3	94	255
FEF5	98	253
FEF7	102	250
10A1	110	277
10A3	115	279
10A5	116	280
10A7	112	275

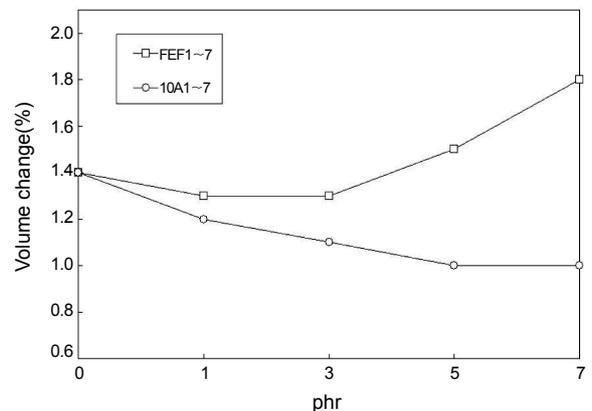


Figure 6. Volume change of No.1 oil aged NBR/FEF blends and NBR/Clay nanocomposites for 72 times at 100 °C.

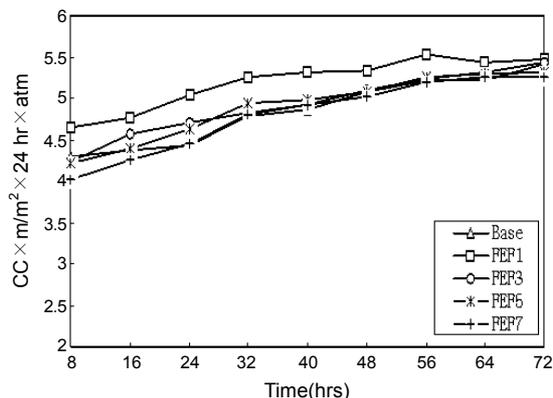


Figure 7. Oxygen permeability of NBR/FEF composites.

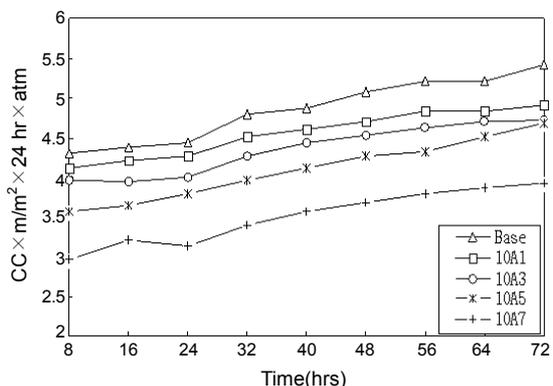


Figure 8. Oxygen permeability of NBR/Cloisite® 10A nanocomposites.

간으로 고무가 일부 삽입되어 층간거리가 확대된 삽입형 나노복합체가 형성되었음을 확인할 수 있었다. 또한, 가황시간 및 무니 점도 측정 결과, FEF에 비해 10A에서 가황시간 및 scorch 시간이 단축되는 것으로 나타났으며, 이는 10A내에 있는 유기화제인 알킬암모늄의 영향에 따른 것으로 생각되었다. 오일에 침지한 다음 측정된 인장강도의 변화는 FEF에 비해 10A에서 감소폭이 작게 나타났으며, 체적 변화를 또한 변화폭이 작게 나타남으로써 오일에 대한 저항성이 다소 높은 것으로 판단되었다. 고무의 복원력 정도를 나타내는 영구 압축 줄음률은 충전제의 함량에 따른 변화는 크지 않으나, 10A에서 대체적으로 우수하게 나타남으로써 고무 매트릭스의 내구성이 FEF에 비해 향상되는 것으로 추정되었다. 기체투과도 측정결과, 대체적으로 10A에서의 내 산소 투과성이 높은 것으로 나타났는데, 이는 고무의 삽입으로 인해 확대된 층이 겹을 형성함으로써 기체의 차단효과가 향상된 것으로 판단되었다.

참고 문헌

1. J. G. Ryu, G. R. Park, S. G. Lyu, J. H. Ryew, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **22**, 328 (1998).
2. T. Lan and T. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 2216 (1994).
3. P. D. Kaviratna, T. Lan, and T. Pinnavaia, *Polymer Preprints*, **35**, 788 (1994).
4. M. S. Wang and T. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **6**, 468 (1994).
5. Y. Kojima, A. Usuki, A. Okada, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kumigaito, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 983 (1993).
6. P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **33**, 1047 (1995).
7. K. Yano, A. Usuki, T. Kurauchi, and O. J. Kamigaito, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2493 (1993).
8. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kumigaito, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 983 (1993).
9. G. S. Sur, J. G. Ryu, and S. G. Lyu, *Polymer Abstract (Korea)*, **22(2)**, 139 (1997).
10. J. G. Ryu, G. R. Park, and G. S. Sur, *Polymer Abstract (Korea)*, **23(1)**, 180 (1998).
11. J. G. Ryu, G. R. Park, C. U. Lee, S. G. Lyu, and G. S. Sur, *Applied Chemistry (Korea)*, **2(1)**, 137 (1998).
12. A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kosima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **171**, 45 (1990).
13. A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Polymer Preprints*, **28**, 447 (1987).
14. C. J. Stacy, P. H. Johnson, and G. Krays, *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 538 (1975).
15. A. M. Gesster, W. M. Hess, and A. I. Medalia, *Plastics and Rubber*, Paper No. 1164 (1978).
16. A. K. Sircar, *Rubber World*, Nov. 30 (1987).
17. B. L. Lee, *Rubber Chem. Technol.*, **52**, 1019 (1979).
18. C. H. Yoon, I. Lee, C. T. Cho, and K. H. Chae, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **7**, 3 (1996).
19. W. Hofmann, *Rubber Technology Handbook*, p 67 (1989).
20. L. H. Sperling and R. R. Arnsts, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2317 (1971).
21. J. Noolandi, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 70 (1984).
22. A. Blaga, D. Feldman, and D. Banu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3421 (1984).
23. M. Acevedo, J. de Abajo, and J. G. de la Campa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1745 (1989).
24. M. S. Kim, G. H. Kim, and S. R. Chowdhury, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 308 (2007).
25. M. Morton, *Rubber Technology*, 3rd ed., Springer p375 (1987).