

PMMA 그래프트 전분/카본블랙/NBR 복합체의 제조와 물성

김민수 · 조을룡[†]

한국기술교육대학교 응용화학공학과
(2013년 7월 11일 접수, 2013년 8월 9일 수정, 2013년 9월 2일 채택)

Manufacture and Properties of PMMA Grafted Starch/Carbon Black/NBR Composites

Min-Su Kim and Ur Ryong Cho[†]

Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education,
1800 Chungjeol-ro, Byeongcheon-Myeon, Cheonan, Chungnam 330-708, Korea
(Received July 11, 2013; Revised August 9, 2013; Accepted September 2, 2013)

초록: 전분에 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA)를 그래프트시켜 starch-g-PMMA로 전분을 개질시켰다. 아크릴로 니트릴 부타디엔 고무(NBR) 라텍스와 PMMA 그래프트 전분을 라텍스 블렌드 방법으로 혼합하여 개질된 전분/카본블랙/NBR 복합체를 제조하였다. 전분의 조성에 따라 모폴로지, 열적특성, 기계적 물성을 조사하였다. 전분/카본블랙/NBR 복합체는 전분의 함량이 증가함에 따라 물성이 향상되지만 40 phr 이상으로 전분이 들어가면 전분의 응집 현상이 발생하여 분산성이 떨어지고 물성이 저하되는 현상을 관찰할 수 있었다. 25 phr의 전분과 25 phr의 카본블랙이 들어간 경우 우수한 분산성과 높은 가교 밀도에 기인하여 고무에 대한 보강성이 증가하였다. 또한 인장강도, 저장 탄성률, 경도, 팽윤도 등의 물성에서 가장 우수한 결과를 나타내었다.

Abstract: Starch was grafted by poly(methyl methacrylate) through the emulsion polymerization method. Modified starch(acrylonitrile-butadiene rubber) (NBR) compounds were prepared by a latex blend method. The morphology, thermal properties and mechanical properties of the modified starch/carbon black/NBR composites were investigated with the change of starch concentration. The mechanical properties of the composites were improved by the addition of modified starch. But, when the concentration of modified starch was higher than 40 phr, the mechanical properties were deteriorated due to the poor dispersion of modified starch. At the same ratio of starch to carbon black, the composite showed a synergistic reinforcing effect by the good dispersion and high cross-linking density. In addition, the tensile strength, storage modulus, hardness, swelling and other properties were the best.

Keywords: NBR, starch, latex blend method, morphology, mechanical property.

서 론

대표적인 탄성체인 고무는 랜덤코일 분자구조로 이루어져 있는 무정형 고분자로 높은 탄성률과 신장률을 가지는 독특한 소재이다.¹ 이런 특징 때문에 고무는 가전제품, 자동차 부품, 건축재료, 자동차 설비 등을 비롯한 다양한 산업분야에서 광범위하게 사용되고 있는 필수 소재이다. 이러한 고무는 단일성분으로는 다양한 제품에서 요구하는 충분한 물성을 만족시킬 수 없기 때문에 일반적으로 과량의 카본블랙과 실리카 등의 충전제를 첨가하여 사용하고 있다.^{2,3}

최근 전 세계적으로 환경문제에 대한 인식이 높아짐에 따

라 환경규제로 인한 재생 가능한 소재 개발 및 에너지 절약형 친환경 소재 개발이 필요한 실정이다. 이에 따라 고성능, 친환경, 고내구성 탄성체 개발, 재활용이 용이한 소재 개발 및 에너지 절약형 환경 친화 소재 개발을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{4,6} 이러한 이유로 인해 제조공정에서 많은 양의 이산화탄소를 발생시키는 카본블랙의 사용량을 줄이기 위한 환경 친화적인 충전제 개발에 관한 연구가 많이 진행되고 있다.^{7,9} 그 중 전분을 충전제로 첨가하여 고무를 가공하는 방법에 대한 연구가 미국, 중국, 유럽 등의 나라에서 진행 중이다.¹⁰⁻¹²

전분은 지구상에 풍부하게 존재하고 생분해성을 가지는 천연 고분자이다. 전분입자는 60 °C에서는 물에 불용성이며, 그 이상에서는 물을 흡수하고 팽창하여 젤화된다. 전분이 젤화가 되면 규칙적인 분자배열을 가지고 있던 β -전분이 불규칙

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: urcho@kut.ac.kr

적인 분자배열을 가지는 무정형상태의 α -전분으로 변하게 된다. β -전분은 미세한 결정 상태로 물분자나 효소와의 친화력이 적기 때문에 분해되기 어려우나, α -전분은 무정형 상태이기 때문에 분해가 되기 쉽다. 전분은 화학 구조적으로 수많은 수산화기를 가지고 있어 친수성이 강하기 때문에 소수성을 띠고 있는 고무의 충전제로 사용하기 위해서는 입자 표면을 소수성으로 변환시켜 고무와의 상용성을 높여 주어야 한다. 이 방법에는 실란계 결합체로 처리하는 방법과 전분에 유기 고분자를 그래프트시키는 방법이 알려져 있다. 또한 유화 중합에 의한 전분-아크릴 그래프트 중합에 관한 연구도 활발히 진행되어지고 있다.¹³⁻¹⁷

본 연구는 가격이 저렴하고 환경 친화적인 소재임에도 불구하고 친수성인 수산화기를 많이 가지고 있기 때문에 소수성인 고무상에 분산이 어려워 독자적으로 충전제나 보강제로 사용될 수 없는 전분을 비닐단량체인 PMMA[poly(methyl methacrylate)]로 그래프트시켜서 starch-g-PMMA로 개질시키고 PMMA 그래프트 전분을 카본블랙과 혼합하여 NBR에 충전제로 사용하여 NBR 복합체를 제조하였다. 이렇게 제조된 NBR 복합체의 모폴로지, 열적특성, 기계적 물성을 조사하였다.

실 험

재료 및 실험방법. 전분은 삼양 제넥스사의 제품으로 Gencoat를 사용하였으며 그래프트에 사용된 비닐단량체는 대정화금의 methyl methacrylate(MMA)를 사용하였고 유화중합의 개시제는 대정화금의 potassium persulfate(KPS)를 사용하였다. 계면활성제는 JunSei 케미칼의 sodium dodecyl benzene sulfonate(SDBS)를 사용하였다. NBR은 금호석유화학의 KNB 35LL을 사용하였다. 배합제로는 대정화금의 stearic acid(SA), 가황촉진제로 대정화금의 zinc oxide(ZnO), 가황촉진제로 Wako pure 케미칼의 2,2-dibenzo thiazole disulfide(MBTS), 가황제로 대정화금의 황을 사용하였고 카본블랙은 Evonik 사의 Corax N550을 특별한 정제없이 사용하였다.

Starch-g-PMMA 제조. 교반기와 환류냉각기가 장착된 500 mL 사구 반응기에 전분, 이온교환수를 넣고 80 °C의 water bath 안에서 1시간 동안 120 rpm의 속도로 교반하여 전분을 호화시키고, 그 후에 MMA와 SDBS를 혼합하고 KPS를 넣어 3시간 동안 그래프트 중합을 실시하였다.

NBR/전분 라텍스 블렌드. NBR 라텍스에 25 °C에서 30분 동안 냉각시킨 starch-g-PMMA를 투입하고 1000 rpm으로 30분 동안 교반하여 혼합하고, 혼합된 NBR/전분 컴파운드를 드라이 오븐에 넣고 80 °C에서 48시간 동안 건조시켜 NBR/전분 화합물을 제조하였다.

개질된 전분/카본블랙/NBR 복합체의 제조. Two-roll mixing mill에 건조된 NBR/전분 화합물과 NBR 고무 100 phr

Table 1. Compound Formulations for Modified Starch/CB/NBR Composites

(unit: phr)

Components	Samples				
	CB50	St10/ CB40	St25/ CB25	St40/ CB10	St50
NBR	100	100	100	100	100
Starch(MMA)	-	10(10)	25(10)	40(10)	50(10)
Carbon black	50	40	25	10	-
ZnO	5	5	5	5	5
Stearic acid	1	1	1	1	1
Sulfur	2	2	2	2	2
MBTS	1	1	1	1	1

CB=Carbon black, St=Starch.

기준으로 SA 1 phr, ZnO 5 phr, 황 2 phr, MBTS 1 phr을 투입하였고 충전제로 카본블랙 또는 개질전분만을 첨가한 복합체와 카본블랙과 개질된 전분을 함께 첨가한 복합체를 각각 제조하였으며, 충전제의 함량은 50 phr이 되도록 하였고 배합비는 Table 1에 나타내었다.

FTIR 분석. 개질된 전분/카본블랙/NBR 복합체의 구조 분석을 위해 FTIR(Perkin Elmer사, Spectrum 100)를 이용하여 확인하였다. 측정범위는 4000~650 cm⁻¹의 범위로 하였고 스캔수는 4, 분해능은 8로 측정하였다.

모폴로지 관찰. 개질된 전분/카본블랙/NBR 복합체의 조성 변화에 따른 모폴로지를 알아보기 위해 인장강도 시험 후에 나온 파단면 시편을 2분간 백금 코팅 후 JEOL사의 FE-SEM(field emission scanning electron microscope, JSM-7500F)을 사용하여 파단면의 모폴로지를 관찰하였다.

가교거동 분석. ASTM 6204에 따른 배합된 고무의 유연학적 성질을 측정하기 위하여 레오미터(Myungji Tech사, DMR 200)를 이용하여 측정하였다. 이때 측정환경은 160 °C에서 20분간 측정하였다.

저장탄성을 측정. 개질된 전분/카본블랙/NBR 복합체의 조성에 따른 모듈러스를 관찰하기 위하여 DMA(dynamic mechanical analysis, Perkin Elmer사, DMA 8000)를 사용하였다. 측정조건은 -60 °C부터 40 °C까지 2 °C/min으로 승온하면서 1 Hz의 진동수로 측정하였다.

열적특성 측정. 개질된 전분/카본블랙/NBR 복합체의 조성에 따른 열적특성을 TGA(Perkin Elmer사, TGA 4000)를 사용하여 측정하였다. 측정조건은 질소 분위기 하에 50 °C부터 800 °C까지 10 °C/min로 승온하며 열분해 거동을 관찰하였다.

인장강도 및 신장률 측정. 성형가공 시 압축프레스 형태의 두께를 약 2 mm로 하여 고무시트를 제작 후 이 시트를 ASTM D-412의 규격에 맞추어 아령형 2호 시편을 제작하여 만능재료시험기(Tinius Olsen사, H5KT)를 사용하여 측정하였다. 이

때 인장속도 500 mm/min 으로 총 5개의 시편을 측정하여 최대값, 최소값을 제외한 나머지 3개의 평균값을 구하였다.

경도 측정. ASTM D2240에 따른 고무의 경도를 측정하기 위하여 Shore A 경도계(TIME사, TH 200)를 이용하여 가황 공정 후의 고무시트를 각각 준비한 후 경도를 측정하기 위한 시편(100 mm×100 mm×2 mm)을 제작 후 3회씩 시편에 4개의 꼭짓점 부분과 가운데 부분을 측정하여 평균값을 구하였다.

팽윤 시험. 팽윤 시험은 대기압 하에서 가황된 15 mm×15 mm×2 mm 시편을 사용하여 톨루엔에서 25 °C, 24시간 동안 침적 후 무게변화를 측정하였다. 무게 변화율은 식 (1)로 계산하였다.

$$Q_t(\%) = \frac{(W_t - W_0)}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

여기서, Q_t 는 t 초 후의 무게 변화율, W_0 는 실험 전 무게, W_t 는 t 초 후의 무게를 말한다.

결과 및 토론

적외선 분광분석. 적외선 분광분석 결과를 Figure 1에 나타내었다. 일반적으로 C-O와 C-O-C 흡수피크는 1000~1300 cm^{-1} 부근에서 나타난다.¹⁸ 전분의 경우 C-O 흡수피크는 998 cm^{-1} 부근에서 관찰하였고 C-O-C 흡수피크는 1149 cm^{-1} 부근에서 관찰할 수 있었다. 또한 전분의 함량이 증가할수록 3300 cm^{-1} 부근에서 O-H 피크가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 1730 cm^{-1} 부근의 카보닐기를 나타내는 피크가 NBR/전분 복합체에서 관찰되는 것으로 보아 PMMA가 전분에 그래프트 되었음을 확인할 수 있었다.¹⁹

모폴로지 관찰. Figure 2는 조성별로 제조된 NBR 복합체의 인장파단 시편의 SEM 이미지이다. 충전제로 카본블랙만 사용한 경우 Figure 2의 (a)에서 보이는 것처럼 과량의 카본

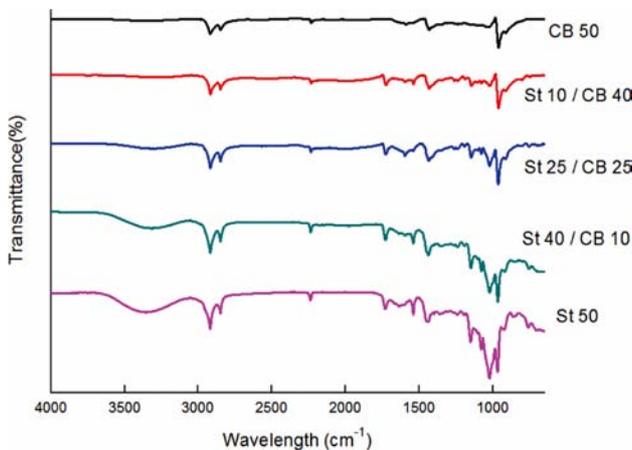


Figure 1. FTIR spectrum of modified starch/CB/NBR composites.

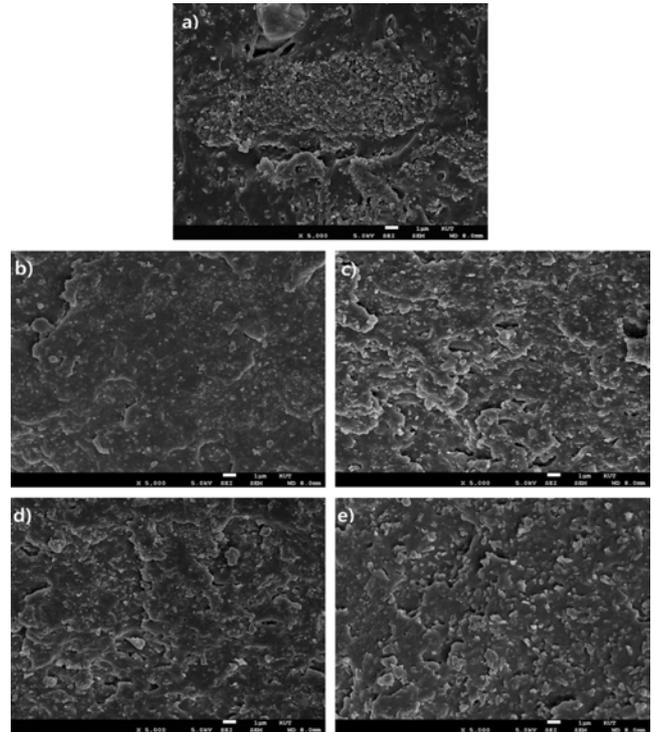


Figure 2. SEM micrographs of modified starch/CB/NBR composites: (a) CB50; (b) St10/CB40; (c) St25/CB25; (d) St40/CB10; (e) St50.

블랙이 고무 매트릭스에 분산되지 않고 덩어리로 뭉쳐있는 것을 확인할 수 있었다. 반면에, 전분이 들어간 경우는 대체적으로 분산성이 향상되고 표면이 거칠게 변하는 것을 확인할 수 있었다. 하지만, 전분의 함량이 40 phr 이상 들어갈 경우 전분끼리의 응집현상이 발생하게 되어 분산성이 낮아지는 것을 관찰할 수 있었다.^{20,21}

가교거동. NBR 복합체의 조성에 따른 가황특성을 확인하기 위하여 레오미터를 사용하여 실험하였다. 그 결과는 Table 2와 Figure 3에 정리되어 있다. 전분이 혼합된 복합체에 비해서 카본블랙만 충전제로 사용한 CB50 같은 경우에는 가황초기에 작은 입자의 카본블랙이 고무 매트릭스에 분산되어 보강효과를 나타내기 때문에 복합체의 초기 점도와 관련된 최소토크(ML)값이 높은 결과를 나타낸다. 반면에, 전분만 들어간 복합체(St50)는 전분끼리의 미끄러짐(slip) 현상이 발생하여 초기 점도가 낮아지기 때문에 ML가 낮은 값을 보인다. 가교 밀도와 관련하여 충전제의 영향을 나타내는 최대토크(MH)와 ML의 차이인 ΔM 은 전분과 카본블랙이 같은 비율로 첨가된 복합체(St25/CB25)의 경우 가장 큰 값을 나타내었다. 그 이유는 PMMA가 그래프트된 전분이 이 비율에서 고른 분산성으로 인하여 물리적 엉킴 현상이 증가했기 때문이다. 전분이 40 phr 이상이면 고무와 전분사이의 물리적 가교보다는 전분과 전분 사이의 미끄러짐 현상이 일어나면서 가교밀도가 감

Table 2. Vulcanization Properties of Modified Starch/CB/NBR Composites

Samples	ML(dNm)	MH(dNm)	ΔM	t_{90} (sec)
CB50	15.4	38.5	23.1	12:49
St10/CB40	7.8	32.8	25	10:25
St25/CB25	8.1	34.8	26.7	12:18
St40/CB10	6.2	29.7	23.5	11:03
St50	4.3	25.8	21.5	07:48

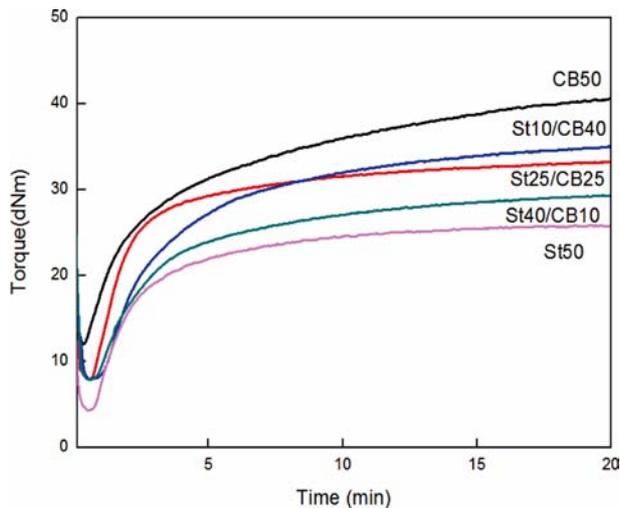


Figure 3. Rheographic curves of modified starch/CB/NBR composites.

소한다. 최적 가황 시간을 의미하는 t_{90} 은 가황 후반보다는 초반에 영향을 받기 때문에 전분의 함량 증가에 따른 영향은 미미하다.^{22,23}

저장탄성률. 동적 점탄성은 재료에 주기적인 힘을 가할 때 나타나는 기계적 성질 중의 하나이다. 저장탄성률은 재료의 강성을 나타내며 하중이 가해지는 곳에 사용될 때 중요한 기준이 된다.²⁴ 보강성 충전제의 특징은 충전제의 표면적과 강성에 따라 구분된다. 일반적으로 입자의 표면적이 넓으면 넓을수록 인장강도, 인열저항, 마모저항, 피로저항이 증가하지만 hysteresis 손실이 증대되고 혼련 중의 온도상승과 동적인 조건하에서 사용되는 제품의 온도상승이 증대된다. Figure 4의 결과에서 St25/CB25의 저장탄성률이 가장 높은 결과를 보이는 것은 앞서 설명했던 것처럼 카본블랙이 고무 매트릭스 내에서의 분산성이 좋아지기 때문으로 판단된다.²⁵

열적성질. NBR 복합체의 열중량 분석을 실시하였으며 초기 분해 온도와 최대 열분해 온도에 대한 결과를 Table 3과 Figure 5에 나타내었다. TGA curve에서 보면 전분이 들어가지 않은 CB50은 one-step으로 열분해가 일어나는 것을 관찰할 수 있지만 전분이 들어간 NBR 복합체의 경우에는 초기 분해가 시작되는 250 °C 부근과 대부분의 성분이 분해되면서

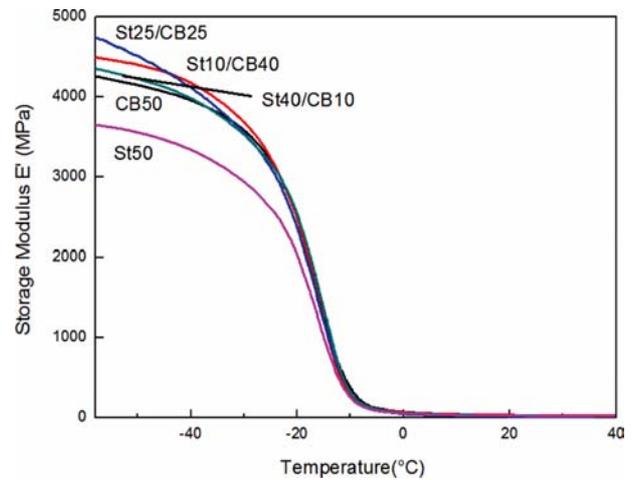


Figure 4. Storage modulus of modified starch/CB/NBR composites.

Table 3. TGA Results of Modified Starch/CB/NBR Composites

Samples	IDT ^a (°C)	T_{max}^b (°C)
CB50	398.9	470.2
St10/CB40	315.5	465.7
St25/CB25	280.9	465.4
St40/CB10	258.4	451.1
St50	250.4	449.1

^aIDT: initial decomposing temperature. ^b T_{max} : temperature at the maximum rate of weight loss.

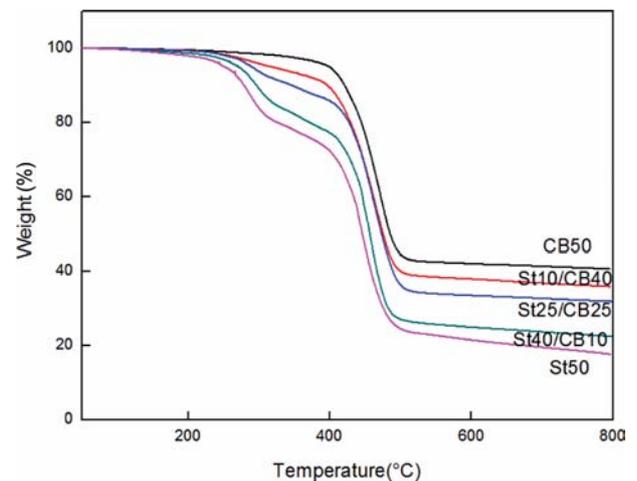


Figure 5. TGA curves of modified starch/CB/NBR composites.

열적저항이 높은 2단계, 주로 전분의 분해에 기인하는 최종 단계의 3단계로 이루어짐을 알 수 있었다.²⁶ 초기 분해 온도는 전분에 존재하는 에테르 그룹이 내열성을 떨어뜨리는 결과를 초래하여 전분의 함량이 증가함에 따라 St40/CB10가 258.4 °C, St25/CB25가 280.9 °C, St10/CB40이 315.5 °C 순으

로 초기 분해 온도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

인장강도 및 신장률. NBR 복합체의 인장강도와 신장률을 측정된 결과를 Figure 6과 Table 4에 각각 나타내었다. 전분의 함량이 증가할수록 급격한 인장강도 향상을 보이다가 전분이 40 phr 이상 들어간 경우 인장강도가 감소하는 결과를 보였다. St25/CB25에서 가장 높은 인장강도를 보이는 이유는 전분의 분산도가 가장 우수하여 고무계면과의 상호작용이 증가했기 때문으로 생각된다. 카본블랙은 단순히 분산하지만 PMMA 그래프트 전분은 고무 매트릭스와 물리적 가교(entanglement)를 형성하여 인장강도의 증가를 유발하기 때문이다. 또한 Table 2에서 St25/CB25의 가교밀도(ΔM)가 가장 큰데 이러한 현상도 PMMA 그래프트 전분과 고무를 물리적 가교가 가장 많이 일어남을 의미한다. 일반적으로 전분을 단독으로 사용할 경우는 30 phr일 때 가장 우수한 인장강도를 보인다.²⁷ 전분의 함량이 40 phr 이상 들어간 복합체의 인장강도가 감소하는 이유는 전분이 40 phr 이상으로 들어갈 경우 상대적으로 고무 매트릭스의 양이 줄면서 전분끼리의 응집현상이 증가하고 충전제와 고무계면의 상호작용보다는 충전제-충전제의 상호작용이 증가하기 때문이다.²⁷ 즉, 전분과 전분사이의 미끄러짐 현상이 증가하기 때문에 복합체의 인장강도는 감소한다.

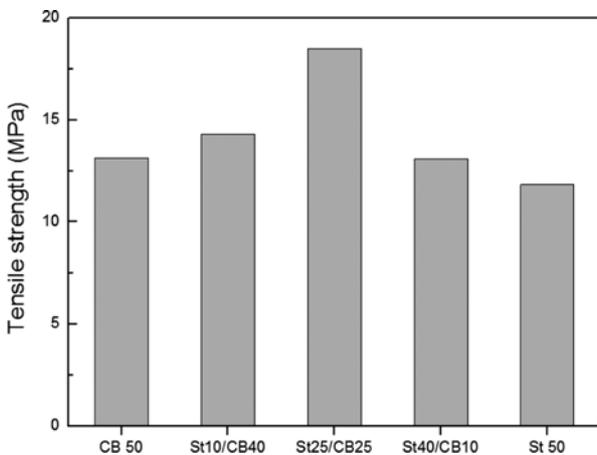


Figure 6. Mechanical properties of modified starch/CB/NBR composites.

Table 4. Mechanical Properties of Modified Starch/CB/NBR Composites

Samples	CB50	St10/CB40	St25/CB25	St40/CB10	St50
Tensile strength (MPa)	13.5	14.3	18.5	13.1	11.8
Elongation at break (%)	421	398	385	415	520
Modulus 300% (MPa)	11.6	11.9	12.3	9.5	8.4

경도. NBR 복합체의 경도 측정 결과를 Figure 7에 나타내었다. 일반적으로 카본블랙을 충전제로 사용하여 고무를 제조하면 고무분자의 거동을 제한하고 경도, 인장강도 등의 물리적 특성이 증가하는 경향이 있다. 하지만, 전분의 함량이 25 phr일 때까지 경도가 증가하는 것은 라텍스 블렌드 방법으로 들어간 전분이 NBR 복합체의 점도를 낮추고 충전제의 분산성을 향상시켜 보강성이 증가했기 때문으로 생각된다. 또한 St40/CB10과 St50의 경도가 감소하는 것은 전분의 함량이 증가하면서 NBR 복합체의 점도가 낮아지기 때문에 경도가 감소하는 것으로 판단된다.

팽윤시험. 가황된 NBR 복합체의 팽윤시험 결과를 Figure 8에 나타내었다. Figure 8의 결과에서 볼 수 있듯이 St25/CB25가 약 110%로 무게 변화율이 가장 작았고 그 다음으로 St10/CB40, CB50, St40/CB10, St50순으로 나타났다. 그 이유는 앞서 확인한 바와 같이 가교 밀도의 증가와 충전제의 높은 분산성으로 인하여 보강성이 증가했기 때문에 고무 분자 사이

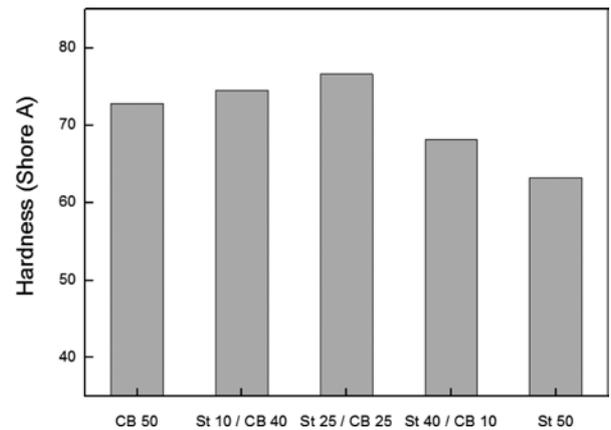


Figure 7. Hardness of modified starch/CB/NBR composites.

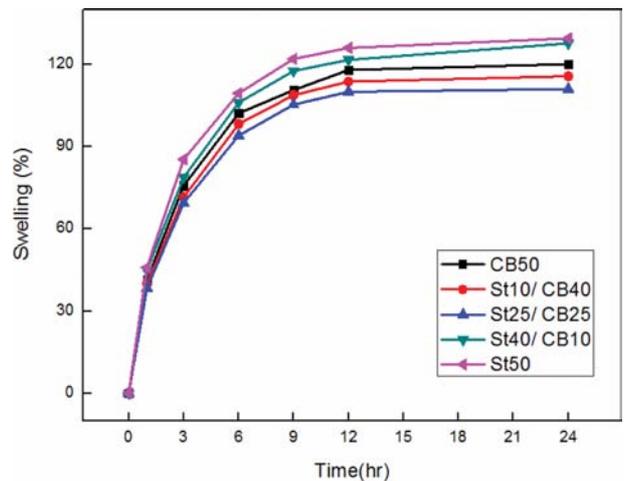


Figure 8. Swelling ratio of modified starch/CB/NBR composites in toluene.

의 간격이 줄어들어 용매인 톨루엔이 고무 매트릭스 내에 침투하여 팽윤시킬 수 있는 공간이 줄어들었기 때문에 생각되어진다.

결론

본 연구는 친환경 소재인 전분의 고무 매트릭스 내의 분산성 증대를 위해 비닐단량체인 PMMA를 그래프트시켜 starch-g-PMMA로 개질시켰다. PMMA 그래프트 전분을 카본블랙과 혼합하고 NBR 고무를 충전제로 사용하여 개질된 전분/카본블랙/NBR 복합체를 제조하였고 전분의 조성에 따라 모폴로지, 열적특성, 기계적 물성을 평가하였다. FTIR을 통하여 starch-g-PMMA의 그래프트 결합을 확인하였고 FE-SEM 이미지 관찰결과 카본블랙을 단독으로 사용한 CB50의 경우 카본블랙이 고무 매트릭스에 균일하게 분산되지 않고 응집되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 반면에, 전분이 들어간 경우는 대체적으로 분산성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 레오미터를 통해 확인한 가황특성에서는 최적 가황 시간을 의미하는 t_{90} 은 전분함량에 따른 변화가 거의 없었고 가교 밀도와 관련하여 충전제의 영향을 나타내는 ΔM 은 St25/CB25가 가장 높은 값을 나타내었고 충전제로 들어간 전분과 카본블랙의 분산성이 향상되었음을 알 수 있었다. 또한 TGA 측정 결과 전분의 함량이 증가함에 따라 초기 분해 온도가 감소함을 알 수 있었다. St25/CB25의 경우 동일한 함량의 카본블랙만 단독으로 사용한 CB50에 비하여 우수한 분산성과 높은 가교 밀도에 기인하여 고무에 대한 보강성이 증가하고 인장강도, 저장 탄성률 등의 기계적 강도와 경도, 팽윤도 등의 기타 특성이 크게 향상됨을 확인할 수 있었다.

본 연구를 통해 생산량이 많고 가격이 저렴한 친환경소재인 전분을 고무를 충전제로 사용하면 비용절감을 통해 경제적 측면뿐만 아니라 환경적인 측면에도 많은 이점을 가져올 것이라고 생각된다.

참고 문헌

1. A. N. Gent, *Engineering with Rubber: How to Design Rubber Component*, Hanser Gardner Pub., Cincinnati, 2001.
2. E. Papirer, R. Lacroix, and J. B. Donnet, *Carbon*, **34**, 1521 (1996).
3. S. S. Choi, C. W. Nah, S. G. Lee, and C. W. Joo, *Polym. Int.*, **52**, 23 (2003).
4. G. F. Elizabeth, P. Matteo, and C. Emo, *Biomacromolecules*, **5**, 1200 (2004).
5. W. Y. Tho, W. A. W. A. Rahman, and T. S. Lee, *J. Vinyl Addit. Techn.*, **17**, 184 (2011).
6. L. Yu, K. Dean, and L. Li, *Progr. Polym. Sci.*, **31**, 576 (2006).
7. L. Szazdi, A. Pozsgay, and B. Pukanszky, *Eur. Polym. J.*, **43**, 345 (2007).
8. P. C. Lebaron, Z. Wang, and T. J. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 11 (1999).
9. L. A. Goettler, K. Y. Lee, and H. Thakkar, *Polym. Rev.*, **47**, 291 (2007).
10. L. Bokobza and J. P. Chauvin, *Polymer*, **46**, 4144 (2005).
11. A. Rouilly, L. Rigal, and R. G. Gilbert, *Polymer*, **45**, 7813 (2004).
12. Z. Yang and M. Bhattacharya, *Polymer*, **37**, 2137 (1996).
13. H. Liu, F. Xie, L. Yu, L. Chen, and L. Li, *Prog. Polym. Sci.*, **34**, 1348 (2009).
14. O. N. Campas-Baypoli, E. C. Rosas-Burgos, P. I. Torres-Chavez, B. Ramirez-Wong, and S. O. Serna-Saldivar, *Starch/Starke*, **54**, 358 (2002).
15. B. R. Pant, H. J. Jeon, and H. H. Song, *Macromol. Res.*, **19**, 307 (2011).
16. L. Nurmi, S. Holappa, N. Mikkonen, and J. Seppala, *Eur. Polym. J.*, **43**, 1372 (2007).
17. V. Pimpan and P. Thothong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 4083 (2006).
18. D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, and J. R. Vyvyan, *Introduction To Spectroscopy*, 4th edition, Brooks/Cole Pub., California, 2009.
19. M. C. Li, X. Ge, and U. R. Cho, *Macromol. Res.*, **21**, 719 (2013).
20. Q. Qi, Y. P. Wu, M. Tian, G. H. Liang, L. Q. Zhang, and J. Ma, *Polymer*, **47**, 3896 (2006).
21. C. Liu, Y. Shao, and D. M. Jia, *Polymer*, **49**, 2176 (2008).
22. B. T. Poh and E. K. Tan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 6 (2001).
23. C. W. Nah, W. D. Kim, and S. Lee, *Macromol. Res.*, **9**, 157 (2001).
24. R. K. Matthan, *Rubber Engineering*, McGraw-Hill, New York, 1998.
25. A. Ansarifar and R. Nijhawan, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **24**, 9 (2004).
26. G. Hollonger, L. Kuniak, R. H. Marchessault, and R. H. Marchessault, *Biopolymer*, **13**, 890 (1974).
27. M. C. Li and U. R. Cho, *Mater. Lett.*, **92**, 132 (2013).