

Polyorganosiloxane 변성 말레화 EPDM/EPDM 방진고무의 제조와 그 특성

강두환[†] · 김소미

단국대학교 공과대학 고분자시스템공학과
(2010년 7월 26일 접수, 2010년 8월 18일 채택)

Preparation and Properties of Polyorganosiloxane Modified Maleated EPDM/EPDM Rubber Vibration Isolator

Doo Whan Kang[†] and So Mi Kim

Department of Polymer Science & Engineering, College of Engineering Dankook University, Yongin 448-701, Korea
(Received July 26, 2010; Accepted August 18, 2010)

산업폐기물 중의 하나인 무기 금속화합물, Alnico를 1,3,5-trimethylcyclotrisilazane으로 표면 처리하여 충전제로 하고 EPDM에 maleic anhydride (MA)를 용융 중합법으로 그래프트시켜 제조한 말레화 EPDM과 α, ω -bis(3-aminopropyl)polydimethylsiloxane을 공중합시켜 제조한 말레화 EPDM-polydimethylsiloxane공중합체(MEPDM-PDMS)와 EPDM 및 표면처리된 Alnico를 compounding하여 composite rubber를 제조하였다. EPDM/Alnico/MEPDM-PDMS 방진고무는 MEPDM-PDMS와 EPDM을 중량비로 1 : 10으로 하고 또한 충전제의 함량을 EPDM에 대하여 25, 50 phrs로 그리고 개시제로 dicumyl peroxide (DCP)를 첨가하여 compounding시킨 다음 유압 고온 프레스로 가교시켜 제조하였다. 제조한 composite rubber의 열적특성을 측정한 결과 MEPDM-PDMS를 첨가하여 제조한 시료의 Tg가 EPDM만으로 제조한 고무보다 약간 낮은 -33 °C 부근으로 나타났고 DMA의 측정결과 손실계수 $\tan \delta$ 는 MEPDM-PDMS를 혼합한 경우가 더 크게 나타나는 것으로 보아 방진 특성이 우수함을 확인하였다.

The surface of Alnico, one of the industrial dust waste, was treated with 1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethylcyclotrisilazane (VMS) as a surface treating agent and used as the filler for vibration isolator rubber. Maleated EPDM prepared from bulk polymerization of EPDM with maleic anhydride was copolymerized with α, ω -bis(3-aminopropyl)polydimethylsiloxane to obtain maleated EPDM-polydimethylsiloxane copolymer (MEPDM-PDMS). EPDM/Alnico/MEPDM-PDMS vibration isolator rubber was prepared from compounding with Alnico treated with surface treating agent, 25 and 50 phrs to EPDM, respectively based on 1 to 10 wt% of MEPDM-PDMS to EPDM. From the measurement of the thermal properties to the rubber, the glass transition temperatures (Tg) for the rubber containing maleated EPDM-PDMS copolymer was slightly lower temperature, 33 °C than EPDM rubber, and also DMA results showed higher $\tan \delta$ peak to the rubber prepared from compounding with EPDM-PDMS copolymer. From the results, rubber prepared using EPDM-PDMS copolymer had better vibration isolator property.

Keywords: Alnico, 1,3,5-trimethylcyclotrisilazane, vibration isolator rubber, α, ω -bis(3-aminopropyl)polydimethylsiloxane

1. 서 론

환경문제에 대한 관심의 증가로 인하여 생활환경을 침해하는 진동 및 소음 등 생활 공해에 대한 방지대책의 요구는 점점 높아지고 있다. 자동차 엔진을 비롯하여 산업기계 등 모든 분야에서 진동과 소음을 억제 또는 감소시키기 위한 방진 및 소음제거 기술은 더욱 커지고 있으며 정밀 기기의 발달에 따른 요구조건의 강화, 구조체의 신뢰성 향상 및 쾌적한 생활환경을 추구하는 인간의 욕구증대와 더불어 상품의 가치와도 직결되고 있다. 이런 요구와 상황 속에서 국내외적으로 방진고무에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다[1-3]. 방진과 제진 그리

고 방음이 사회적으로 중요한 문제로서 주목을 받고 있는 이유로는 가격절감, 경량화, 소형화, 출력증가 등에 따른 진동요인의 증가와 고속운동과 0.1 μm 이하의 위치 정밀도를 요구하는 정밀기기와 같은 새로운 기계 및 장치들이 출현되고 있기 때문이다. 특히 방진제품들은 철도, 선박, 항공 시설물 등 일상에서 활용되고 있는 것 이외에도 반도체 공장 등의 초정밀 검사장비, 초미세 가공기술의 진동 제어장치 등에서도 중요성이 더욱 부각되고 있다. 최근 들어 고분자 소재 기술의 발달로 기존의 물성을 향상시키고 여러 가지 기능을 부여하기 위한 방법으로 두 가지 이상의 수지를 혼합하여 새로운 종류의 고무 블렌드를 제조하려는 방법에 대한 비중이 점차 커져가고 있다[4,5]. 그러나 서로 다른 종류의 고무를 혼합하는데 있어서 혼합성 및 상용성이 문제가 되며 이를 해결하기 위하여 상용화제를 개발하여 이용하

[†] 교신저자(e-mail: kdoowh@dankook.ac.kr)

거나 또는 고무의 기초 물질에 적절한 작용기를 도입하여 공중합체를 제조함으로써 이 문제를 해결하려는 연구가 진행되고 있다. 특히, EPDM은 고무 원료로는 많이 이용되고 있으나 이 자체만으로 방진고무로 이용하기에는 어려움이 많다. EPDM 이 외에도 Ramsteiner[6] 등은 ABS, high impact polystyrene (HIPS), ASA (acrylonitrile-styrene-acrylate), poly (styrene-co-acrylonitrile) 등을 제조하여 충격흡수제로 사용하여 방진고무 제조에 응용하였으며, Laura[7] 등은 말레화 EPDM (ethylene/propylene rubber)과 나일론6을 blend하여 충격 흡수 특성을 갖는 고무를 제조하였다. 그러나 이들의 경우 고무의 유연성이나 방진고무로서의 응용에 문제점이 제기되고 있어 실용화는 데는 문제점이 많았다. 이밖에도 filler를 표면처리하여 rubber의 보강효과를 높이고, filler와 rubber와의 상호작용을 향상시키는 데 대한 연구도 되고 있다[8,9]. 그러나 polyorganosiloxane변성 EPDM을 이용한 방진고무로의 이용에 대한 연구는 미흡한 실정에 있다. Polyorganosiloxane block이 함유된 공중합체 및 고분자 블렌드의 경우 표면에너지가 낮은 polyorganosiloxane block이 표면으로 배향되어 표면특성이 뛰어나고 EPDM고무 자체에 유연성을 증대시키는 효과가 있어 관심의 대상이 되고 있다 [10,11]. Polyorganosiloxane이 변성된 화합물로서 polyorganosiloxane 변성 PU 및 EPDM을 제조하고 이들을 코오팅제나 고분자 화합물 블렌드의 상용화제 등으로 응용한 연구결과는 많이 발표되어 있으나 EPDM에 polyorganosiloxane을 직접 도입하여 polyorganosiloxane 변성 EPDM을 제조하고 이를 방진고무로 응용한 연구는 진행되지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 전자흡수능 및 방진특성을 갖는 것으로 생각되는 무기 금속 화합물(Alnico)을 표면처리 한 다음 이를 polydimethylsiloxane 변성 말레화 EPDM과 EPDM에 충전제로 가하고 compounding하여 방진고무를 제조하였다. 제조한 방진고무에 대하여 dynamic mechanical analyzer (Model, DMA 4000)를 이용하여 방진 특성을 측정하고 열분석으로 열적·특성 및 기계적 특성을 측정하였다.

2. 실험

2.1. 재료

EPDM은 금호화학의 VISTALON^R 2504 (ethylene/propylene/ENB)의 함량이 중량비로 57.5/37.8/4.7이고 비중이 0.86, Mooney viscosity (ML1 + 4, 125 °C)가 26인 것을 사용하였으며 충전제는 Al, Ni, 및 Co 합금인 Alnico (태평양금속, PAP-8E; #250)를 사용하기 전에 50 °C에서 6 h 이상 건조하여 사용하였다. 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-trivinylcyclo-trisilazane (VMS)는 Aldrich사, dicumyl peroxide (DCP)는 Hercules사의 시약 특급을 그대로 사용하였다. α, ω -Bis(3-aminopropyl)polydimethylsiloxane (수평균 분자량 = 27000, viscosity = 2000 cps, amine% = 0.08~0.09)은 미국 UCT사의 제품을 구입하여 그대로 사용하였으며 말레화 EPDM은 EPDM에 maleic anhydride를 그래프트 시켜 사용하였다. 크실렌, 아세톤 및 메탄올은 사용하기 전에 정제하여 사용하였다.

2.2. 말레화 EPDM-polydimethylsiloxane 공중합체(MEPDM-PDMS)의 제조

MEPDM-PDMS는 Kang의 방법을 참조하여 제조하였다[12]. 이를 테면 제조한 말레화 EPDM 46 g에 α, ω -bis(3-aminopropyl)polydimethylsiloxane 7.8 g을 가하고 상온에서 2 h 동안 two-roll-mill을 사용하여 반응시켜 MEPDM-PDMS 공중합체를 제조하였다.

Table 1. Preparation EPDM/maleated EPDM-PDMS/Alnico Composite Rubber

Sample	Compounds			
	EPDM	Filler	EPDM-PDMS copolymer	DCP
A-1	100	25	-	0.5
A-2	100	50	-	0.5
A-3	100	25	10	0.5
A-4	100	50	10	0.5

2.3. Alnico의 표면처리

Alnico를 과량의 메탄올에 24 h 동안 침지시킨 다음 여과 건조하고 이를 표면처리제인 VMS와 함께 100~110 °C에서 1 h 동안 반응시켜 표면처리 된 Alnico를 얻었다.

2.4. EPDM/Alnico/MEPDM-PDMS Composite Rubber의 제조

EPDM/Alnico/MEPDM-PDMS composite rubber를 제조하는데 있어서 이들의 배합비를 Table 1에 나타내었다. Composite rubber는 internal mixer (HAAKE Rheometer 600P)를 이용하여 제조하였다. Table 1에 주어진 배합비율에 따라 MEPDM-PDMS에 DCP와 표면처리 된 Alnico를 가한 다음 1 h 동안 80 °C에서 혼련하고 주어진 양의 EPDM을 동일 조건하에서 30 min 동안 가하고 더 혼련하여 rubber 마스터 배치를 제조하였다. 이 마스터 배치를 유압식 hot press에서 160 °C, 2000 psi의 압력으로 15 min간 가압하여 시트상의 가교시편을 얻고 150 °C의 온도로 조절된 가열노화 오븐에 2 h 동안 방치하여 충분한 가교(post-curing)를 시켰다.

2.5. 기계적 강도 측정

인장강도 및 신장률은 INSTRON사의 만능재료시험기(Model, INSTRON 4302)를 사용하여 KS M 6782의 측정방법에 따라 측정하였다. 시험기의 하중 보정은 시험 시마다 실시하였고, cross head의 속도는 500 mm/min, grip간의 거리는 20 mm, 시험온도는 상온(25 °C)에서 실시하여 파단 시의 인장강도와 신장률을 구하였다.

2.6. 방진특성 측정

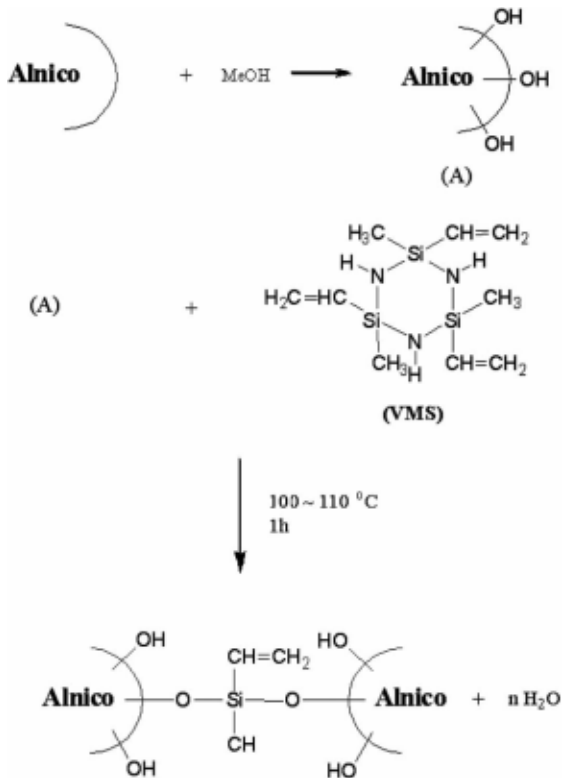
방진 특성은 TA instruments사의 Thermo Mechanical Analyzer (Model, DMA 2980)를 이용하여 측정하였다. 측정 시료는 15 mm, 두께 2 mm, 길이 50 mm로 제조하여, 초당 1 Hz의 주파수로 변형을 주고 그에 대한 tan δ 값을 구하였다. 측정은 질소 분위기 하, -150 °C에서 70 °C까지 2 °C/min의 승온속도로 측정하였다.

2.7. 적외선 분광 분석

적외선 분광 분석(FT-IR)은 Perkin Elmer사의 FT-IR (Model, Spectrum GX)를 이용하여 측정하였다. 시료를 Nujol과 혼합한 다음 KBr 디스크를 이용하여 측정하였다.

2.8. 열분석

DSC는 TA Instruments사의 Differential Scanning Calorimeter (Model, DSC 2920)을 이용하여 질소 분위기 하에서 -90 °C부터 상온까지 5 °C/min의 승온 속도로 측정하였다.



Scheme 1. Surface treatment of Alnico with VMS.

3. 결과 및 고찰

3.1. 충전제의 표면처리

Alcohol로 처리하여 표면에 OH기가 도입된 Alnico 100 phr에 대하여 표면처리제, VMS 30 phr을 첨가한 다음 100~110 °C에서 1 h 동안 반응시켜 Alnico의 표면에 vinyl기를 도입시켰다. 충전제 표면에 결합된 OH기의 변화를 관찰하기 위하여 표면처리 전·후에 대하여 FT-IR로 측정하고 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. Alcohol로 처리해 준 충전제의 FT-IR 측정 결과를 나타낸 Figure 1(A)에서 보면 3400 cm⁻¹에서 OH기에 기인한 흡수 피크가 강하게 나타나 있는데 반하여 이를 표면처리제인 VMS로 처리하여 얻은 것에 대한 FT-IR 측정 결과를 나타낸 (B)에서 보면 OH기에 기인한 흡수 피크가 감소하여 나타나고 또한 1410 cm⁻¹와 1610 cm⁻¹에서 vinyl기가 기인된 흡수 피크가 나타나고 있는 것으로 보아 Alnico의 표면에 vinyl기가 도입되었음을 확인할 수 있었다. 이에 대한 반응기구를 Scheme 1에 나타내었다.

3.2. 기계적 강도

EPDM/Alnico/MEPDM-PDMS composite rubber의 제조에서 조성물의 배합 비에 따른 생성물의 인장강도를 측정하고 그 결과를 변화를 Figure 2에 나타내었다. Figure에서 보면 EPDM 100 phr에 대하여 MEPDM-PDMS 공중합체를 10 phr, Alnico 50 phr 및 DCP 0.5 phr를 첨가하여 제조한 rubber의 인장강도가 2.4 Mpa로 Alnico를 소량첨가하거나 MEPDM-PDMS 공중합체를 첨가하지 않고 제조한 것보다 높은 값을 나타내었다. 이는 EPDM 및 MEPDM-PDMS 공중합체 및 충전제인 Alnico 표면에 도입된 이중결합 사이에서 분자 간 가교가 일어나 가교밀도의 차이로 인하여 인장강도가 증가되는 것으로 추정된다. 그리고 제조한 rubber에 대한 신장률을 측정하고 그 결과를

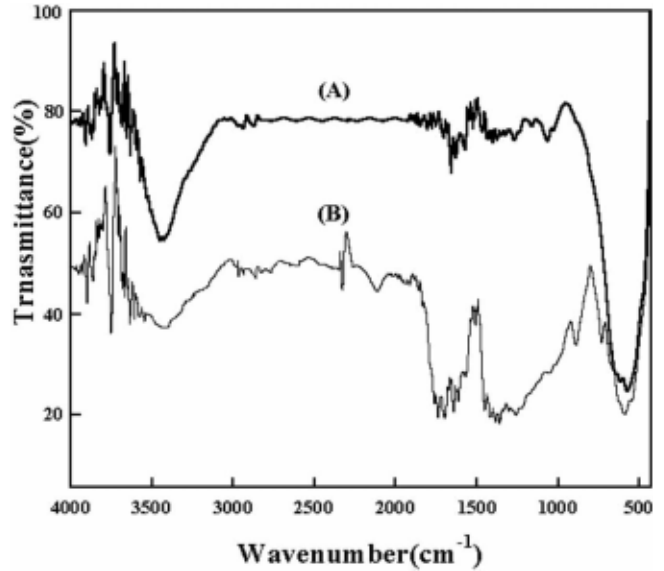


Figure 1. FT-IR spectra of Alnico (A: without surface treated and B: surface treated).

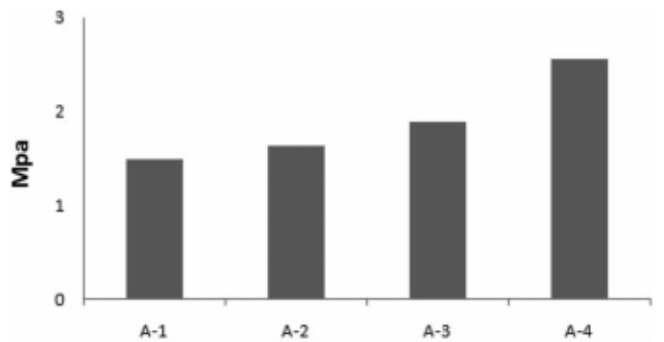


Figure 2. Tensile strength of EPDM/MEPDM-PDMS/Alnico composite rubber.

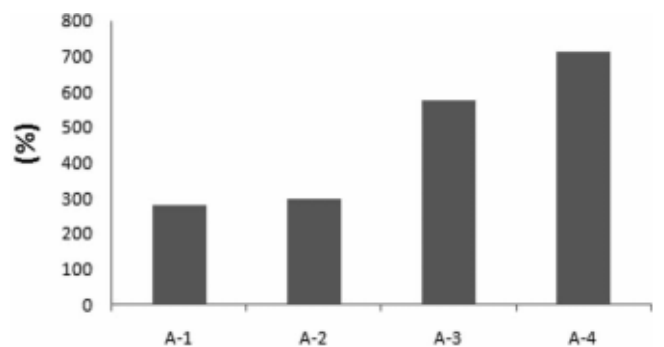


Figure 3. Elongation of EPDM/MEPDM-PDMS/Alnico composite rubber.

Figure 3에 나타내었다. Figure에서 보면 Alnico의 양을 50 및 25 phr를 각각 첨가하고 MEPDM-PDMS 공중합체를 첨가하여 제조한 rubber의 신장률이 MEPDM-PDMS 공중합체를 첨가하지 않고 제조한 시료들 보다 높은 값을 나타내었다. 이는 가교밀도가 증가 되어도 composite rubber 중에 사슬의 유연성 및 인장강도가 큰 PDMS block이 도입된 결과 때문으로 사료된다. 또한 제조한 rubber에 대한 경도를 측정하고 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure에서 보면 Alnico의

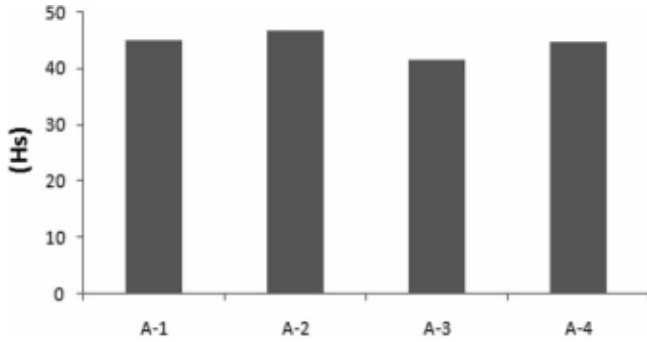


Figure 4. Hardness of EPDM/MEPDM-PDMS/Alnico composite rubber.

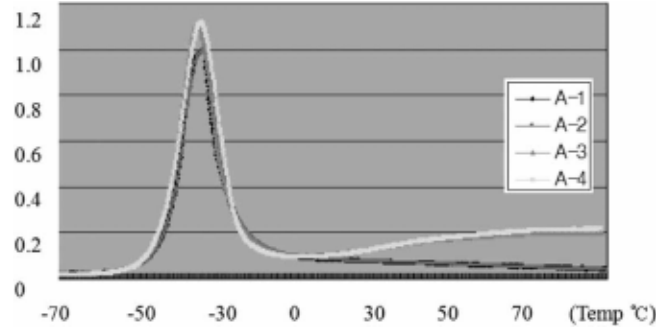


Figure 6. Tan Delta to temp. for EPDM/MEPDM-PDMS/Alnico composite rubber.

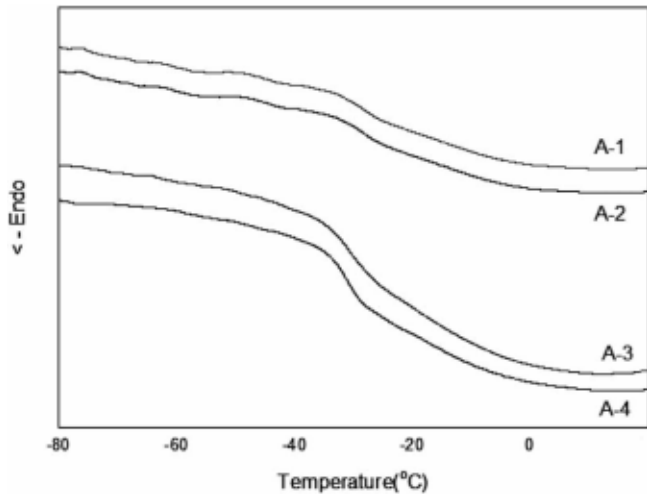


Figure 5. DSC thermograms for EPDM/MEPDM-PDMS/Alnico composite rubber.

양을 증가시키에 따라 경도가 약간 증가되어 나타나고 있지만 MEPDM-PDMS 공중합체를 첨가하지 않고 제조한 것보다는 오히려 약간 감소되는 경향을 나타내었는데 이 또한 composite rubber 중에 유연성이 우수한 PDMS block이 도입된 결과 때문으로 사료 된다.

3.3. 열적특성

EPDM/Alnico/MEPDM-PDMS composite rubber의 제조에서 화합물의 배합 비에 따라 제조한 rubber에 대해 열적 특성을 측정하고 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. Figure에서 보면 MEPDM-PDMS 공중합체 10 phr을 첨가하여 제조한 composite rubber에 대한 Tg가 이를 첨가하지 않고 제조한 시료에 비해 약간 낮은 온도에서 나타나고 있음을 확인할 수 있었다. 이를테면 MEPDM-PDMS 공중합체를 첨가하지 않은 A-1 및 A-2의 경우 -32.31 및 -32.01 °C로 측정 되었고 A-3 및 A-4의 경우 -33.97 및 -33.52 °C이었다. 이는 composite rubber 중에 포함되어 있는 Tg가 낮은 PDMS block이 함유되어 있기 때문으로 사료된다. 또한 Alnico의 첨가량에 따른 경우 A-1과 A-2 그리고 A-3와 A-4를 비교해 보았을 때도 충전제의 양이 증가함에 따라 Tg도 약간씩 상승되었다. 이것은 표면처리 된 Alnico가 갖는 표면의 비닐기의 증가로 인하여 rubber의 가교밀도가 증가 된 것 때문으로 사료된다.

3.4. EPDM/Alnico/MEPDM-PDMS Composite Rubber의 방진특성

고분자화합물, 특히 고무에서 진동 절연(isolation)은 스프링 작용

(탄성)을 활용하여 설명할 수 있다. 일반적으로 고분자 화합물은 유리 상 영역에서는 탄성률(E)이 크고 손실계수(tan δ)가 적으며 전이영역에서는 탄성률이 급격히 감소되는데 이는 고분자 사슬의 segment들이 micro 브라운 운동이 일어나기 때문이며 이때 손실계수가 최대값을 나타내게 된다. 이 영역에서 주기적으로 외력으로 진동에너지를 가하면 고분자 사슬의 segment들이 상태가 변화되어 원 상태로 되돌아가려고 하는데 이때 segment들 사이에서 마찰이 일어나고 진동에너지가 열에너지로 변환됨으로써 진동은 감소하게 된다[13]. 자유 진동계의 model을 이용한 진동 전달율(transmissibility, T_r)은 하부에 전해지는 힘(F_i)과 상부로부터의 강제력(F_0)의 비율로서 다음 식으로 나타낼 수 있다[14].

$$T_r = \frac{F_i}{F_0} = \sqrt{\frac{1 + \tan^2 \delta}{\{1 - (f/f_n)^2\}^2 + \tan^2 \delta}}$$

- f_n : natural frequency
- f : disturbing frequency
- $\tan \delta$: loss tangent of the spring (손실계수)
- k : stiffness (kg/cm)
- m : mass of system

위 식에서 보면 진동 전달율, T_r 은 진동수비(f/f_n)와 손실계수 $\tan \delta$ 의 변화에 의존하는 것을 알 수 있다. 전달율은 진동수비(f/f_n)가 0 또는 $\sqrt{2}$ 인 경우 $\tan \delta$ 에 관계없이 1이고 외력의 진동수 f 와 계의 진동수 f_n 이 일치하는 경우 ($f/f_n = 1$) damping이 없으면($\tan \delta = 0$) 전달율은 무한대로 되어 공진이 일어나게 되며 이 때 기계나 구조물이 파손된다. 앞의 식에서 $f/f_n < \sqrt{2}$ 인 경우, 즉 저주파수 영역에서는 $f/f_n \approx 1$ 로 간주할 수 있으며 진동 전달율은 다음과 같다.

$$T_r = \sqrt{1 + \frac{1}{\tan^2 \delta}}$$

즉, 저 주파수 영역에서는 $\tan \delta$ 의 영향이 지배적으로 되고 $\tan \delta$ 가 클수록 전달율이 작게 되어 진동을 전달하기 어렵다는 것을 알 수 있다 본 연구에서 제조한 EPDM/Alnico/MEPDM-PDMS composite rubber의 방진 특성을 측정하고 그 결과를 Figure 6에 나타내었고 Figure으로부터 측정된 $\tan \delta$ 값과 이 값으로부터 계산한 T_r 을 요약하여 Table 2에 나타내었다. Table에서 보면 $\tan \delta$ 가 EPDM 100 phr에 대한 Alnico/MEPDM-PDMS의 배합비 25/0, 50/0, 25/10, 50/10으로 하

Table 2. Transmissibility and Tan Delta of EPDM/MEPDM-PDMS/Alnico Composite Rubber

Sample Properties	A-1	A-2	A-3	A-4
Tr ^{a)}	1.418	1.419	1.387	1.376
Tan δ ^{b)}	0.989	0.986	1.084	1.119

^{a)}Tr = Transmissibility^{b)}Tan δ = G₂/G₁

여 제조한 시료 A-1, A-2, A-3, A-4에 대해 각각 0.989, 0.986, 1.084, 1.119로 측정되어 이를 진동 전달율로 나타내면 시료 A-1, A-2, A-3, A-4에 대해 각각 1.418, 1.419, 1.387, 1.376으로 나타났다. 이 결과에서 보면 시료 A-4가 가장 낮은 진동 전달율을 나타내었다. 이것은 유리전이온도와 관계되는 것으로 앞서 기술한 바와 같이 전이영역에서 탄성률(E)이 급격히 저하되어 tan δ 가 최대치를 나타내는 것이다. 또한 그림에서 보면 50 °C 이상의 고온에서 시료 A-3 및 A-4의 tan δ 값이 A-1이나 A-2에 비해 높은 값을 나타내고 있음을 알 수 있는데 이것은 PDMS 변성 말레화 EPDM과 Alnico의 interaction으로 인하여 Alnico가 matrix 내에서 잘 가교되고 분산되어 높은 온도에서도 분산이 좋아져 외부응력을 분산시키며 양호한 동적 기계적 거동을 보인 것으로 방진 특성이 좋아진 것으로 생각된다.

4. 결 론

말레화 EPDM을 용융 중합법으로 제조하고, 이를 PDMS의 양말단에 있는 aminopropyl기와 반응시켜 MEPDM-PDMS copolymer를 제조하였다. EPDM, MEPDM-PDMS 공중합체와 VMS로 표면처리된 Alnico를 사용하여 EPDM/Alnico/말레화 EPDM-PDMS composite rubber를 제조하여 이들의 기계적, 열적, 방진 특성을 측정하여 얻은 결과 인장강도와 신장율은 MEPDM-PDMS 공중합체를 첨가하지 않고 compounding하여 얻은 시료들보다 첨가하여 얻은 시료가 첨가제의 분산성이 양호하여 인장강도와 신장률의 증가되었다. 또한 제조한 composite rubber의 열적특성을 측정한 결과 MEPDM-PDMS를 첨가

하여 제조한 시료의 Tg가 EPDM고무보다 약간 낮은 -33 °C 부근으로 나타났고 DMA의 측정결과 손실계수 tan δ 는 표면처리된 Alnico 및 MEPDM-PDMS 공중합체를 혼합한 경우가 더 크게 나타나는 것으로 보아 방진 특성이 우수함을 확인하였다.

감 사

이 연구는 2009년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

참 고 문 헌

1. W. S. Kim, W. D. Kim, C. S. Woo, and S. S. Choi, *Elastomer*, **39**, 95 (2004).
2. B. Jurkowska, Y. A. Olkhov, B. Jurkowski, and O. M. Olkhova, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 729 (1999).
3. S. H. Lee, *Rubber Tech.*, **5**, 12 (2004).
4. J. W. Choi, C. S. Hong, and D. S. Herh, *Elastomer*, **20**, 13 (1985).
5. S. Kole, S. K. Srivastava, D. K. Tripathy, and A. K. Bhowmick, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1329 (1994).
6. F. Ramsteiner, W. Heckmann, G. E. Mckee, and M. Breulmann, *Polymer*, **43**, 22 (2002).
7. D. M. Laura, H. Keskkula, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Polymer*, **43**, 4673 (2002).
8. S. Gartasegana, *Rubber Chem. Technol.*, **59**, 722 (1986).
9. C. H. Chiang and J. Koenig, *J. Polymer. Sci. : Polymer Phys. Ed.*, **20**, 2135 (1982).
10. D. W. Kang and H. G. Yeo, *Polymer (Korea)*, **29**, 161 (2005).
11. D. W. Kang, B. J. Kim, and D. S. Shim, *J. Korea. Ind. Eng. Chem.*, **12**, 277 (2001).
12. D. W. Kang, B. J. Kim, and D. S. Shim, *J. Ind. Eng. Chem.*, **6**, 270 (2000).
13. J. S. Yoon, *Elastomer*, **31**, 280 (1996).
14. T. Yamaguchi, I. Kurimoto, H. Nagasaki, and T. Okita, *Rubber World*, **199**, 30 (1989).