

실리카-실란이 클로로부틸 방진고무 복합소재의 기계적 물성 증가에 미치는 영향

김성민 · 김광재[†]

동아타이어공업(주)

(2014년 6월 17일 접수, 2014년 7월 21일 수정, 2014년 7월 26일 채택)

Effects of Silica-Silane for CIIR Vibration Isolation Compound upon Increased Mechanical Properties

Sung Min Kim and Kwang-Jea Kim[†]

Dong Ah Tire & Rubber Co., Ltd., Yangsan-si, Gyeongnam-do 626-110, Korea

(Received June 17, 2014; Revised July 21, 2014; Accepted July 26, 2014)

초록: 클로로부틸(CIIR) 방진고무 복합소재 내에서 실리카-실란이 기계적 물성과 점탄성에 미치는 영향을 평가하였다. 실리카-실란이 첨가된 경우, 방진고무의 핵심물성 중 하나인 인열강도는 13%, 파단 신장률은 14%씩 각각 증가하였다. 그 외 인장강도 및 경도 등은 비슷한 값을 보였다. 점탄성 관찰로부터 인열강도 및 파단 신장률의 증가는 실리카-실란의 첨가에 의한 복합소재 내 실리카와 클로로부틸간 3차원 사슬구조의 형성에 따른 것으로 판단되었다. 인열강도 및 파단 신장률의 향상에 관한 메커니즘을 논의하였다.

Abstract: The effects of silica-silane in CIIR vibration isolation compound were investigated regarding mechanical and dynamic properties. Addition of silica-silane in the compound resulted in higher tear resistance strength and elongation at break than the control, which was increased by 13% and 14%, respectively. Other values such as tensile strength and hardness did not show significant changes. Viscoelastic property results supported that the improvement of tear resistance strength and elongation at break resulted from the formation of 3-dimensional network structure between silica and CIIR. The mechanism of the tear resistance strength and elongation at break improvement was discussed.

Keywords: vibration isolation, chlorobutyl rubber (CIIR), silica-silane, tear resistance, viscoelastic properties.

서 론

방진고무 복합소재(vibration isolation compound)는 진동충격의 전달방지, 흡진 또는 완충을 목적으로 사용되는 가황제품으로 정의된다. 대부분 금속에 접착된 상태로 사용되며, 고무 탄성을 이용한 스프링으로서의 3축 방향의 스프링 정수와 분자사슬간 내부마찰에 의한 충격감쇄 등 주요특징을 나타낸다. 위와 같은 특성으로 인해 자동차, 항공기, 철도차량, 승강기, 산업기계뿐만 아니라 반도체, 정보통신 등 여러 산업분야에 진동과 소음을 통제하는 부품으로서 사용되고 있다.

특히 자동차 부품 중 방진고무가 적용된 제품은 크게 구동계 마운트와 서스펜션 마운트로 구분되며, 구동계 마운트 내에서는 엔진 및 기어박스과 함께 토크 마운트 등의 목적으로 사용된다.¹ 전통적으로 자동차에서 발생하는 진동전달을 통제하는 부품으로서 고무-금속이 접착된 방진부품을 사용하여

왔지만, 운행 중에 발생하는 다양한 주파수영역의 진동을 모두 감쇄할 수 없는 한계를 드러낸다.² 예를 들어 엔진 마운트는 고주파수의 엔진 진동을 억제하기 위해 낮은 동강성(주파수 응답 함수의 일종이며 어느 점의 힘과 그것과 같은 점 또는 다른 점의 변위의 비)이 요구되나, 서스펜션 마운트는 차체의 큰 진폭운동에 의해 발생하는 저주파수의 진동에 대응하기 위해 엔진 마운트와 반대로 높은 동강성이 요구된다. 이러한 단점을 극복하기 위해 하이드로 마운트(hydraulic mount)와³ 액티브 마운트(active mount)⁴ 등이 개발되어 현장에 적용되고 있다. 하이드로 마운트는 유체의 점성과 마찰을, 액티브 마운트는 전자기 유변 유체를 이용하여 다양한 진폭과 주파수에 따라서 적절한 강성변화에 따른 감쇄특성을 나타내므로 일반 고무 마운트에 비해 진동을 통제하는 범위 및 효과가 우수하다.

전통적으로 방진고무소재로서 사용되고 있는 천연고무(NR)는 탄성, 강인성, 내마모성, 접착성의 조화가 우수하나 고온에서의 물성저하가 큰 것이 단점으로 지적된다. 이 같은 단점을 극복하기 위해 내열성능이 뛰어난 silicone, EPDM,

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kkim@dongahtire.co.kr

BIIR, HNBR 등이 대체재로 연구되고 있으나 인열저항성(tear resistance), 압축 줄임률(compression set) 등의 약점이 있으며 이에 대한 개선이 요구된다.²

최근 차량의 내구성능을 보충하기 위해 방진고무에 사용되는 소재는 진동의 흡수뿐 아니라, 외부자극으로부터의 찢김에 대한 저항(인열저항성)을 향상시키는 개발요구가 더욱 증대되고 있다. 전통적으로 방진고무 복합소재의 기계적 물성 보강을 위하여 카본블랙이 충전제로 사용되어 왔지만, 최근 대체 가능한 새로운 보강성 충전제들이 소개되고 있으며 지속적으로 연구되고 있다. 이 중 침강성 실리카는 카본블랙에 비해 탄성률, 인열저항이 향상되며 발열, 내마모성 또한 개선되는 것으로 알려져 있다.⁵ 실리카-고무복합소재에 관한 연구는 여러 분야에서 보고되었는데 이중 실란 커플링제,^{6,7} 배합 환경(온도,^{8,9} 수분⁸⁻¹⁰), 복합소재 내 구조발달 상호계수(α_c)^{11,12} 등 주로 타이어 트레드의 물성향상에 중점을 둔 내용들이었다. 방진고무 소재에 관하여 발표된 내용으로는 물성증가를 목적으로 충전제^{13,14} 및 촉진제^{15,16} 등을 적용한 특허들이 출원되었지만 방진고무 복합소재의 물성증대를 목적으로 발표된 연구결과는 찾아볼 수가 없다.

본 연구에서는 방진고무 소재에 사용하는 클로로부틸(CIIR, chloro butyl rubber) 복합소재 내에 실리카-실란을 첨가하고 기존 방진고무 복합소재와 비교하여 기계적 물성, 특히 인열저항 및 파단 신장률에 대하여 실리카-실란이 미치는 영향을 평가하고 실리카-실란의 작용 메커니즘을 고찰하고자 한다.

실 험

재료. 탄성중합체인 클로로부틸은 Exxon Mobil(USA)의 무니점도가 38±5(ML 1+8, 125 °C), 비중이 0.93인 1066 등급을 사용하였다. 충전제는 카본블랙과 실리카를 이용하였다.

카본블랙은 Birla Carbon Columbian(S. Korea)의 specific surface area(BET)가 80~100 m²/g, oil absorption value(DBP)가 122 cm³/100 g인 N339를, 실리카는 Shandong Link Industry(China)의 specific surface area(BET)가 170~190 m²/g, oil absorption value(DBP)가 200~350 cm³/100 g인 LK955-1을 사용하였다. 실리카와 고무의 상용성 향상을 위한 커플링제는 Evonik(Germany)에서 생산한 N330 카본블랙과 bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfane(TESPT, 제품명; Si-69)의 혼합비율이 5:5인 X50-S를 사용하였다. 분산제는 Performance Additives(Malaysia)의 ULTRA-LUBE 330, 노화방지제는 금호석유화학(S. Korea)의 acetone diphenylamine(제품명; BLE-N), 가공조제는 금호케미칼(S. Korea)의 polyethylene glycol(제품명; PEG 4000)을 사용하였다. 또한 최종적으로 가공조성물 제조를 위해 한일화학공업(S. Korea)의 zinc oxide(제품명; KS-2호), 미원상사(S. Korea)의 sulfur(제품명; MIDAS SP325), Qingdao Duote(China)의 tetramethylthiuram disulfide(TMTD)를 사용하였다. Table 1에 상기 실험재료와 고무조성물의 배합비를 요약하였다. 실리카-실란이 첨가된 클로로부틸 방진고무 조성물은 T1, 실리카-실란이 첨가되지 않은 조성물은 T2로 표기하였다.

배합. 본 실험에서 고무조성물의 제조를 위해 tangential rotor로 구성된 internal mixer(tip clearance; 0.2 mm, volume; 1.6 L, manufacturer; Bongshin Casting & Machinery Co., Ltd.)와 two roll mill(앞뒤 롤의 속도비; 1:1.2, 앞 롤의 회전수; 16 rpm, manufacturer; Mirae RPM Co., Ltd.)를 사용하였다. 작업시간과 순서는 다음과 같이 진행하였다. 두 단계에 걸쳐 master batch1(MB1)과 master batch2(MB2)를 제조하였는데, 1단계는 fill factor; 0.6, rpm; 43의 가공조건을 적용하여 internal mixer를 사용하여 혼련을 시켰다. 클로로부틸 고무를 1분 동안 소련시켜 가소성을 부여한 후 실리카/커플링

Table 1. Formulations Used in This Study

(unit: phr)

Material	T1 (with silica-silane)	T2 (without silica-silane)	Product name	Supplier	Country
Chlorobutyl rubber	100	100	1066	Exxon Mobil	USA
Carbon black	14	24	N339	Birla Carbon Columbian	S. Korea
Silica	10	-	LK955-1	Shandong Link industry	China
Coupling agent	3	-	X50-S ^a	Evonik	Germany
PEG ^b	5(total)	5(total)	PEG 4000	Kumhwan Chemical	S. Korea
Lubricant			ULTRA-LUBE 330	Performance Additives	Malaysia
Antidegradant			BLE-N ^c	Kumho petrochemical	S. Korea
ZnO ^d	5	5	KS-2	Hanil Chemical Ind.	S. Korea
Sulfur	1	1	MIDAS SP325	Miwon Commercial	S. Korea
Accelerator	1	1	TMTD ^e	Qingdao Duote	China

^aN330:bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfane=5:5. ^bPolyethylene glycol. ^cAcetone diphenylamine. ^dZinc oxide. ^eTetramethylthiuram disulfide.

Table 2. Mixing Procedure

Step 1:	
Time (min. sec.)	Action
0. 00	Open ram; add chlorobutyl rubber
0. 10	Close ram
1. 00	Open ram; add silica, X50-S, and carbon black (half of the total amount) + PEG 4000, ULTRA-LUBE 330, and BLE-N
1. 10	Close ram
3. 00	Open ram; add silica, X50-S, and carbon black (half of the total amount)
3. 10	Close ram
7. 00	Dump
Step 2 :	
Time (min. sec.)	Action
0. 00	Load MB1; add zinc oxide, sulfur, and TMTD
4. 00	Dump

제/카본블랙 혼합물의 반에 해당되는 양과 기타 첨가제(PEG 4000, ULTRA-LUBE 330, BLE-N)를 배합하기 내부로 투입하였다. 2분 후 나머지 분량의 실리카/커플링제/카본블랙 혼합물을 넣고 4분간 혼련공정을 실시하여 MB1를 제조하였다. 2단계는 two roll mill을 이용하여 MB1과 가교제 및 촉진제(zinc oxide, sulfur, TMTD)를 혼합시켜 MB2를 제조하였으며, 작업시 발생하는 열에 의한 스코치 발생을 방지하기 위해 4분 내에 혼합을 완료하였다. Table 2에 각 배합 단계를 기술하였다.

평가. 인열시험: 인열시험은 ASTM D624에 의거하여 다음과 같이 시험하였다. 인열저항은 고무제품의 성능에 관련된 중요한 요소로써, 내구피로와 마모뿐만 아니라 일정하중하에서 갑작스런 제품의 파단과 연관되어 있다.¹⁷ 평평한 슈트형태의 가황물을 칼자국이 없는 앵글형의 시험편으로 제작하고, 만능시험기(universal testing machine, model; Instron 3365, manufacturer; Instron, USA)를 이용하여 상온에서 500 mm/min의 속도로 인열강도를 측정하였다. 이때 각 컴파운드당 5개의 시험편에 대하여 시험을 하였으며 계산된 각각의 측정값은 중앙값으로 처리하여 나타내었다.

식 (1)에 의해 인열강도(TRS)를 산출한다.

$$TRS = \frac{F}{t} \quad (1)$$

TRS(tear resistance strength): 인열강도(N/mm)

F: 최대 인열력(N)

t: 시험편의 두께(mm)

인장시험: 인장시험은 ASTM D412에 의거하여 다음과 같이 시험하였다. 슈트형태의 가황물을 아령(dumbbell)모양의 시험편(평행부분의 너비; 5 mm, 평행부분의 길이; 20 mm, 평행부분의 두께; 2 mm, 눈금 사이의 거리; 20 mm)으로 제작하고, 만능시험기(universal testing machine, model; Instron 3365, manufacturer; Instron, USA)를 이용하여 상온에서 500 mm/min의 속도로 모듈러스, 인장강도, 파단 신장률을 측정하였다. 이때 각 컴파운드당 4개의 시험편에 대하여 시험을 하였으며 계산된 각각의 측정값은 중앙값으로 처리하여 나타내었다.

식 (2), (3), (4)에 의해 인장응력(M_n), 인장강도(T_B), 파단 신장률(E_B)을 각각 산출한다.

$$M_n = \frac{F_n}{A} \quad (2)$$

M_n : n% 신장시켰을 때 인장응력(MPa)

F_n : 신장시켰을 때 인장력(N)

A: 시험편의 단면적(mm²)

$$T_B = \frac{F_B}{A} \quad (3)$$

T_B : 인장강도(MPa)

F_B : 최대 인장력(N)

A: 시험편의 단면적(mm²)

$$E_B = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \times 100 \quad (4)$$

E_B : 파단 신장률(%)

L_0 : 눈금 간 거리(mm)

L_1 : 파단시 눈금 간 거리(mm)

압입경도(쇼어경도): 압입경도는 ASTM D2240에 의거하여 다음과 같이 측정하였다. 2 mm 정도 두께의 평평한 슈트형태 가황물 3개를 적층하여 6 mm 이상 두께의 시험편을 제작하였다. 상온에서 단단한 고정면에 시험편을 올려놓고, A형 듀로미터 경도계를 사용하여 시험편 위의 다른 위치에서 5회 경도를 측정하고 중간값을 구하였다.

점탄성 특성: ARES G2 Rheometer(manufacturer; TA Instruments, USA)를 사용하여 상온, 변형률(strain) 1%, 주파수(frequency) 1~10 Hz의 조건에서 가교된 고무의 직사각형 시험편(가로 25 mm, 세로 50 mm, 두께 2.0(±0.5 mm))의 점탄성(viscoelastic properties) 특성을 측정하고, 주파수 1, 5, 10 Hz에서의 저장 탄성률, 손실 탄성률, 손실 계수 값을 비교하였다.

각 측정치에 대한 정의와 단위는 식 (5)와 같다.¹⁸⁻²⁰

손실계수($\tan\delta$)는 손실 탄성률과 저장 탄성률의 비로 점탄성 거동을 보이는 물체에서 점성과 탄성영역의 비율을 나타낸다.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (5a)$$

$$G': \text{storage modulus(Pa)} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad (5b)$$

$$G'': \text{loss modulus(Pa)} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad (5c)$$

여기서, σ_0 는 stress, ε_0 는 strain, δ 는 phase angle를 의미한다.

결과 및 토론

기계적 물성. 실리카-실란이 첨가된 조건(T1)과 첨가되지 않은 조건(T2)의 클로로부틸 방진고무 복합소재에 관하여 Figure 1은 인열강도, Figure 2는 300% 신장시켰을 시의 인장응력, Figure 3은 인장강도, Figure 4는 파단 신장률, Figure 5는 경도를 각각 나타낸다. T1은 T2에 비해 인열강도는 13%, 파단 신장률은 14%씩 각각 증가하는 것을 보여줬다. 하지만,

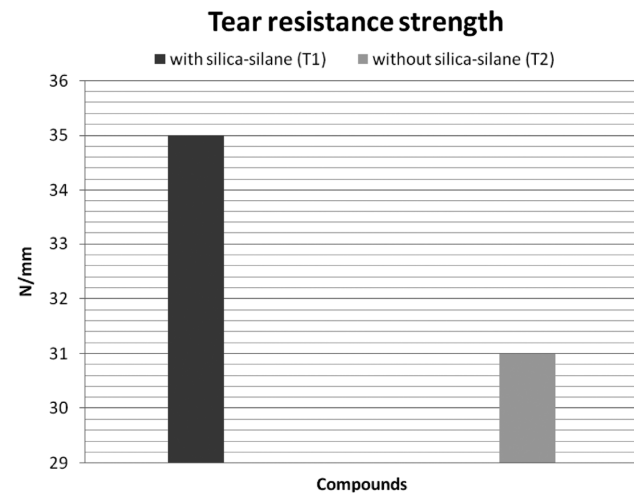


Figure 1. Tear resistance strength (TRS) of with silica-silane filled and without silica-silane CIIR compounds.

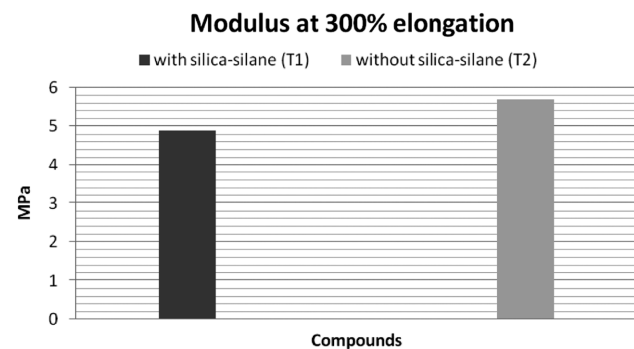


Figure 2. Tensile modulus at 300% elongation of with silica-silane filled and without silica-silane CIIR compounds.

300% 신장시켰을 시의 인장응력 값은 14% 감소하였으며, 경도와 인장강도 값은 동일한 수치를 보였다. 위 특성 중 인열 특성은 하중 하에 있는 고무제품의 내구피로, 마모, 갑작스런 균열의 성장 등과 연관있는 제품파손의 원인이 되는 측면에서 중요하게 고려하는 요소들이다.¹⁷

점탄성 특성. T1과 T2에 대하여 Figure 6은 G' (저장탄성률), Figure 7은 G'' (손실탄성률), Figure 8은 손실계수를 각각 나타낸다. T1과 T2의 G' , G'' 은 주파수가 1에서 10 Hz로 커짐에 따라 두 경우 모두 증가하는 일반적인 경향을 보였다.

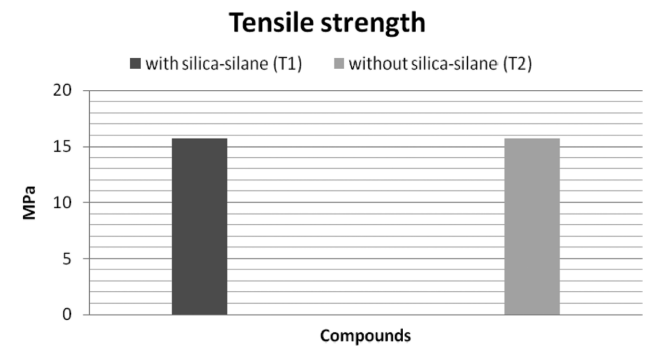


Figure 3. Tensile strength of with silica-silane filled and without silica-silane CIIR compounds.

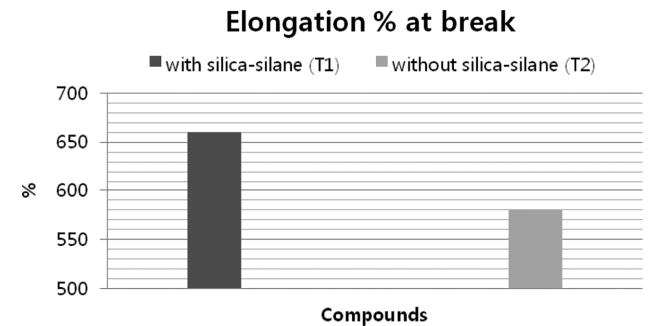


Figure 4. Elongation % at break of with silica-silane filled and without silica-silane CIIR compounds.

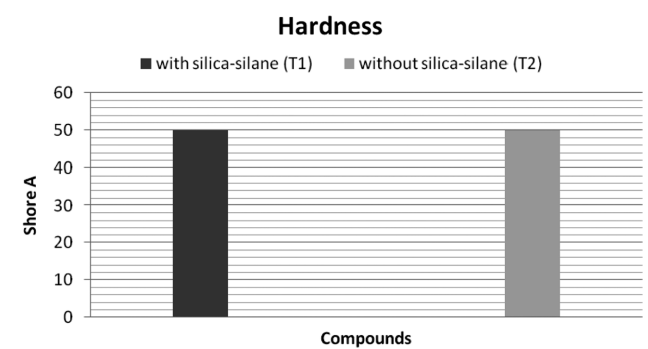


Figure 5. Hardness of with silica-silane filled and without silica-silane CIIR compounds.

그리고 주파수가 증가함에 따라 실리카-실란이 첨가된 복합소재와 첨가되지 않은 복합소재의 $\tan\delta$ 값이 증가하면서 두 소재간 값의 차이는 수렴하는 것을 보여주었다. 이와 같은 경향의 원인은 주파수가 증가함에 따라 실리카-실란이 첨가된 복합소재의 G'' 증가율이 첨가되지 않은 복합소재보다 높기

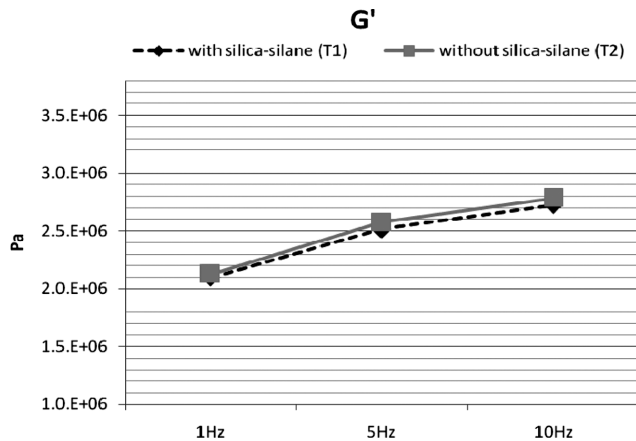


Figure 6. Storage modulus of with silica-silane filled and without silica-silane CIIR compounds.

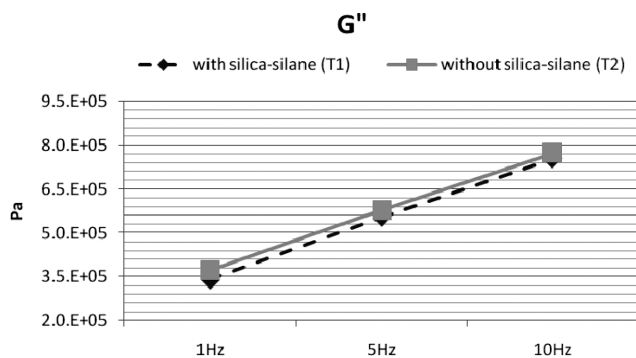


Figure 7. Loss modulus of with silica-silane filled and without silica-silane CIIR compounds.

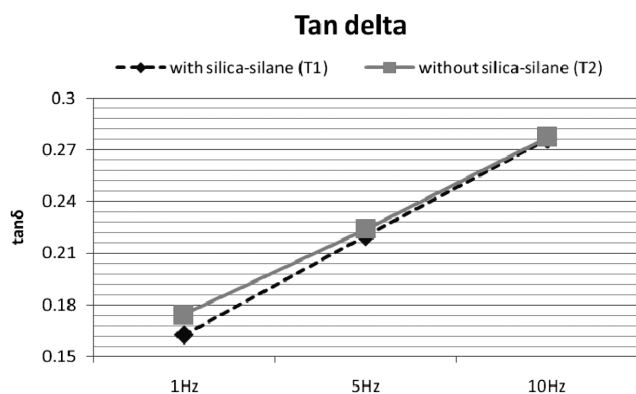


Figure 8. Tan delta of with silica-silane filled and without silica-silane CIIR compounds.

때문이다. 적용 주파수가 증가됨에 따라 전체적으로 T2의 G'' 이 T1에 비해 큰 값을 보였지만, T1의 G'' 증가율이 T2보다 높은 것은 T2보다 고무사슬 운동성이 제한된 T1(실리카-클로로부틸 결합)에 미치는 영향이 증가하여 kink 구조내 짧은 사슬이 일부 파괴됨에 따른 것으로 판단된다.

Figure 9(a)와 (b)에 예시한 것처럼 TESPT는 CIIR의 이중결합과 실리카 표면을 효율적으로 결합시켜 CIIR과 실리카간에 3차원 사슬구조(3-dimensional network)를 형성시킨다.^{21,22} 이와 유사하게 NR과 실리카 계면 사이의 3차원 사슬구조가 형성된 것을 본 실험실에서 SEM으로 관찰하여 보고한 바가 있다.²³ 실란의 한쪽 끝에 있는 알콕시 관능기는 가수분해와 축합반응(Figure 9(a))을 거쳐 실리카 표면에 결합하고, 중간부분의 황(sulfur) 사슬간 결합이 분리된 후 말단의 황 관능기는 CIIR 고무사슬의 이중결합과 화학적으로 결합되는 것으로 설명된다(Figure 9(b)).^{21,22} 즉, 실란이 첨가되지 않은 경우 실리카-고무사슬간 상호작용의 크기(α_{fp})는 카본블랙-고무사슬에 비해 낮다.¹² 하지만, 실란을 첨가하면 실리카 표면과 고무사슬 사이에 실란을 매개체로 공유결합이 생성되고 결합력이 높게 되어 α_{fp} 는 카본블랙-고무사슬보다 크게 나타난다.^{11,12}

복합소재에 공급된 에너지는 첫째, 파단면에 걸쳐서 존재하는 분자사슬 결합의 파괴, 둘째, 비가역적 변형에 의한 열 이력손실(hysteresis loss)과 같은 2가지 방식으로 소모될 수 있다.^{24,25}

위의 에너지 소모거동은 폴리머 분자사슬의 움직임(movement)과 연관되어 있다. 즉, 폴리머 분자사슬의 움직임이 부동(immobility)일 경우, 비가역적 변형에 의한 열 이력손실은 감소하고 고변위(high strain)의 외력이 복합소재에 전달될 시 분자사슬의 결합파괴가 일어남에 따라 열이 발생한다. 반면에, 고무 분자사슬에 운동성이 있을 경우, 충전제와 고무사슬간 표면 미끄러짐(surface slippage) 현상을 발생시켜, 공급된 에너지가 마찰열 형태로 손실된다.²⁶ 실리카-실란이 첨가된 복합소재는 첨가되지 않은 복합소재에 비해 구조(in-rubber structure)가 발달됨에 따라 분자사슬의 운동성이 감소하여 충전제와 고무사슬간 표면 미끄러짐 현상 및 마찰에 의한 열 방출 또한 감소할 것으로 판단된다. 점탄성 특성을 관찰하면, G'' (T1)의 값은 G'' (T2)에 비해 낮은 수치를 보였고 $\tan\delta$ (T1)의 값 또한 $\tan\delta$ (T2)보다 낮은 수치를 나타냈다. 즉, T1은 T2에 비해 마찰에 의한 에너지 손실이 적은 것으로 판단된다. 이는 실리카-실란 복합소재의 3차원 사슬구조 형성에 의한 내부구조 발달을 뒷받침 해준다. 실리카-실란 복합소재의 인열저항성이 첨가되지 않은 소재에 비해 우수한 것은 위와 같은 원인에 기인하는 것으로 판단된다.

결론

클로로부틸 방진고무 조성물에 실리카-실란을 첨가하여 실

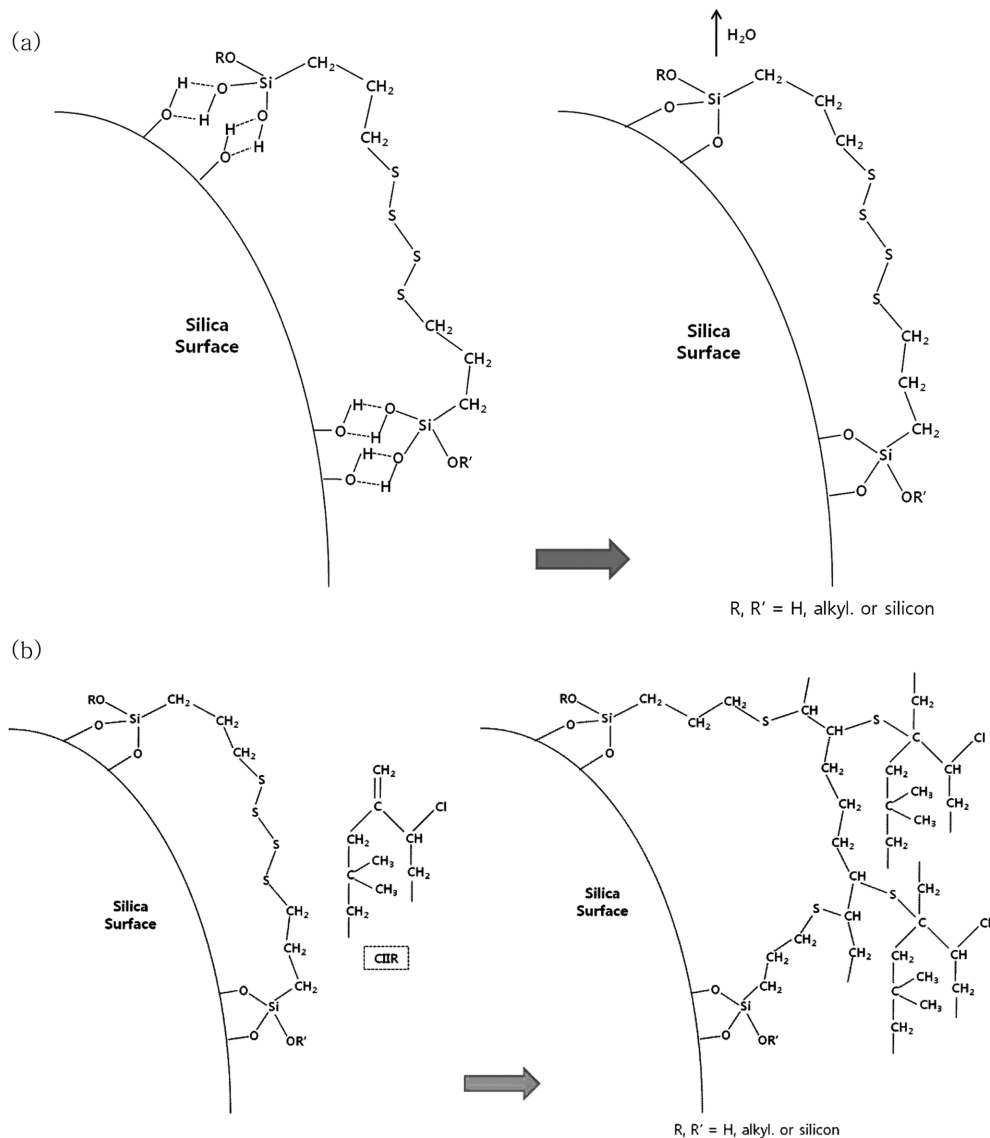


Figure 9. (a) Condensation reaction intermediate of silica and hydrolyzed TESPT; (b) Formation of Silica-TESPT-CIIR 3-dimensional structure after vulcanization [redraw from 21, 22].

리카-실란의 유무에 따른 조성물의 기계적 물성(인열강도, 300% 모듈러스, 인장강도, 파단 신장률, 경도)과 점탄성($\tan\delta$)을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 실리카-실란이 첨가된 클로로부틸 조성물은 실리카-실란을 첨가하지 않은 조성물에 비해 인열강도가 13% 향상되었고, 파단 신장률은 14%가 증가하는 것을 관찰하였다. 이는 점탄성($\tan\delta$) 관찰로부터 소재 내 3차원 사슬구조의 형성에 의한 것으로 판단된다. 그 외 기계적 물성(300% 모듈러스, 인장강도, 경도)의 의미있는 변화는 관찰할 수 없었다. 요약하면, 방진고무 복합소재 내 실리카-실란의 첨가는 고무-실란-실리카의 3차원 사슬구조를 형성하여 인열강도 및 파단 신장률을 향상시킨 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. J. W. Bae, *Rubber Technology*, **11**, 113 (2010).
2. R. German, *Non-Tyre Rubber Components in the Automotive Industry*, Rapra Technology LTD., Shawbury, 1999.
3. A. Turnip, K. S. Hong, and S. H. Park, *J. Mech. Sci. Technol.*, **23**, 232 (2009).
4. M. R. Jolly, J. W. Bender, and J. D. Carlson, *5th Annual International Symposium on Smart Structures and Materials*, International Society for Optics and Photonics, p. 262 (1998).
5. S. Wolff, *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 325 (1996).
6. F. Thurn, K. Burmester, J. Pochert, and S. Wolff, U.S. Patent 3,873,489 (1975).

7. K. J. Kim and J. Vanderkooi, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **55**, 518 (2002).
8. K. J. Kim and J. Vanderkooi, *Rubber Chem. Technol.*, **78**, 84 (2005).
9. K. J. Kim and J. Vanderkooi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, 623 (2005).
10. K. J. Kim and J. Vanderkooi, *Compos. Interface*, **11**, 471 (2004).
11. K. J. Kim, *Asian J. Chem.*, **25**, 5119 (2013).
12. S. M. Kim and K. J. Kim, *Polymer(Korea)*, **38**, 1 (2014).
13. N. Kimura, T. Tohyama, and T. Taguchi, U.S. Patent 7,776,950 B2 (2010).
14. K. J. Kim and S. G. Shin, Korean Patent 10-2013-0023743 (2013).
15. M. Yamamoto, U.S. Patent 2014/0080979 A1 (2014).
16. Y. S. Kim, Korean Patent 10-2009-0056087 (2009).
17. R. Brown, *Physical Testing of Rubber*, Chapman & Hall, Boundary Row, 1996.
18. T. G. Mezger, *The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers*, Vincentz, Hannover, 2006.
19. M. A. Meyers and K. K. Chawla, *Mechanical Behavior of Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 2009.
20. J. L. White and K. J. Kim, *Thermoplastic and Rubber Compounds: Technology and Physical Chemistry*, Hanser, Munich, 2008.
21. K. J. Kim and J. L. White, *J. Ind. Eng. Chem.*, **7**, 50 (2001).
22. K. J. Kim, *Carbon Lett.*, **10**, 109 (2009).
23. J. Y. Lee, S. M. Kim, and K. J. Kim, *Polymer(Korea)*, accepted.
24. G. R. Hamed, *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 493 (1991).
25. G. R. Hamed, *Rubber Chem. Technol.*, **67**, 529 (1994).
26. H. Atashi and M. Shiva, *Asian J. Chem.*, **22**, 7519 (2010).