

## SBR/전분/대나무 숯 복합체의 제조와 물성

장선호\* · 리시양수\* · 조을룡\*\*\*†

\*한국기술교육대학교 에너지, 신소재, 화학공학부, \*\*친환경고성능화학소재연구소  
(2017년 5월 18일 접수, 2017년 6월 23일 수정, 2017년 8월 7일 채택)

## Manufacture and Properties of SBR/Starch/Bamboo Charcoal Composites

Sun Ho Jang\*, Xiang Xu Li\*, and Ur Ryong Cho\*\*\*†

\*School of Energy, Materials and Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education,  
Cheonan, Chungnam 31253, Korea

\*\*Research Center of Eco-friendly & High Performance Chemical Materials, Cheonan, Chungnam 31253, Korea

(Received May 18, 2017; Revised June 23, 2017; Accepted August 7, 2017)

**초록:** 스티렌-부타디엔 고무(SBR) 라텍스와 전분, 대나무 숯을 라텍스 블렌딩 방법으로 혼합하여 SBR/전분/대나무 숯 복합체를 제조하였다. 전분과 대나무 숯의 조성에 따라 모폴로지, 기계적 물성, 열적 특성을 조사하였다. 전분과 대나무 숯의 입자크기를 확인하였고, 전자현미경(SEM)을 이용하여 전분과 대나무 숯을 함께 사용한 경우 분산성이 향상되는 것을 확인하였다. 대나무 숯이 들어가면서 충전제-충전제, 충전제-폴리머 상호작용이 증가하는 것을 관찰하였다. 또한 대나무 숯의 함량이 증가할수록 인장강도, 탄성률, 경도의 향상이 보였으며 15 phr의 전분과 5 phr의 대나무 숯이 들어간 경우 우수한 분산성으로 인해 가장 높은 인장강도를 보였다. 열적 안정성은 대나무 숯의 함량이 증가함에 따라 초기 분해 온도가 증가하였다.

**Abstract:** Styrene-butadiene rubber (SBR) latex compounds filled with starch-bamboo charcoal powder hybrids were prepared by latex compounding method. The morphology, mechanical properties and thermodynamic properties of the SBR/starch/bamboo charcoal composites were investigated. The particle size of starch and bamboo charcoal powder was measured by particle size analyzer. SEM was used to confirm the uniform dispersion of starch-bamboo charcoal hybrids in the matrix. The results indicated that the bamboo charcoal could improve the mechanical properties (tensile strength, modulus, and hardness), filler network strength and filler-polymer interaction of compounds. The hybrid with best ratio was made from 15 phr starch and 5 phr bamboo charcoal, which has good dispersion state and great tensile strength. From the results of TGA, the initial decomposition temperature also increased gradually, with the bamboo charcoal ratio increased.

**Keywords:** styrene-butadiene rubber, starch, bamboo charcoal, latex compounding method, mechanical properties.

## 서 론

엘라스토머(고무)는 타이어, 컨베이어 벨트, 건축 재료, 자동차 부품, 가전제품, 신발 등을 비롯한 다양한 산업분야에서 사용되고 있는 필수 소재이다.<sup>1</sup> 합성고무에는 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 부타디엔 고무(BR), 에틸렌-프로필렌 고무(EPR), 니트릴 고무(NBR) 등이 있으며, 이 중에서 SBR이 합성고무 소비량의 40% 정도를 차지하여 규모가 가장 크다. SBR은 주로 타이어 트레드에 많이 사용되는데, 이는 내마모

성을 유지하면서 젖은 노면과 일반 노면에서 우수한 제동 특성을 가지기 때문이다.<sup>2</sup> 이러한 고무는 단일성분으로는 다양한 제품에서 요구하는 충분한 물성을 만족시킬 수 없기 때문에 카본블랙과 실리카 등의 충전제를 첨가하여 사용하고 있다.<sup>3,4</sup>

하지만, 카본블랙은 천연가스, 석유계 등의 탄소 함유 물질을 불완전 연소 또는 열분해시켜서 제조하는데 공정에서 많은 양의 이산화탄소를 발생시켜 환경오염 문제를 일으킨다.<sup>5</sup> 최근 전 세계적으로 환경문제에 대한 인식이 높아짐에 따라 환경 규제에 의한 재생 가능한 소재 개발 및 에너지 절약형 친환경 소재 개발이 필요한 실정이며<sup>6,7</sup> 전분,<sup>8</sup> 목분,<sup>9</sup> 셀룰로오스,<sup>10</sup> 키토산<sup>11</sup> 등의 다양한 환경친화적인 충전제 개발에 관한 연구가 많이 진행되고 있다. 그 중 전분은 지구상에

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: urcho@koreatech.ac.kr

©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

풍부하게 존재하고 생분해성을 가지는 천연고분자로 미국, 중국, 유럽 등의 나라에서 많은 연구가 진행 중이다.<sup>12-14</sup> 그러나 전분은 큰 입자 크기와 강한 응집에너지, 화학 구조적으로 많은 수산화기를 가지고 있어 친수성이 강하기 때문에 소수성을 띠고 있는 고무와 상호작용이 떨어져 분산이 안 되어 충전제로서 상용성이 떨어진다.<sup>15-18</sup>

기존의 연구에서는 전분가루를 직접 가공할 때보다 LCM (latex compounding method)를 이용하였을 때 분산성이 증가하였지만 낮은 계면력으로 기계적 물성 상승이 작았으며,<sup>19</sup> 전분을 PBA[poly(butyl acrylate)]로 그래프트하여 소수성으로 변환시켜 물리적 성질 증가를 확인하였지만 개질된 전분으로는 경도가 상승하지 못하였다.<sup>20</sup> 이에 따라 전분 단독으로는 상용성이 떨어져 전분과 SBR 계면에 중간 결합 역할을 하는 커플링제 연구와<sup>21</sup> 기존에 고무의 충전제로 사용되는 클레이,<sup>22</sup> 카본블랙을<sup>23</sup> 전분과 함께 사용하는 연구가 진행되어 왔다. 한편, 대나무 숲은 높은 밀도, 다공성 구조, 큰 표면적으로 인해 높은 흡착력으로 오염물질을 제거하기 위한 연구가 진행되어왔지만<sup>24</sup> 고무의 충전제에 관한 연구는 많이 진행되지 않았다.

본 연구는 가격이 친환경 소재임에도 불구하고 전분 단독으로는 상용성이 떨어져 기존의 많은 연구가 되지 않은 새로운 친환경 충전제인 대나무 숲을 혼합하여 SBR에 충전제로 사용하였다. 전분과 대나무 숲의 비율에 따라 SBR 복합체의 모폴로지, 열적 특성, 기계적 물성을 조사하였다.

## 실 험

**재료.** SBR은 금호석유화학의 styrene-butadiene rubber latex 1502(styrene content 23.5 wt%)를 사용하였고 충전제로는 옥수수 전분으로 덕산사의 제품을, 대나무 숲은 Quzhou Minxing Charcoal Company(중국)의 제품을 사용하였다. 가황제로는 sulfur powder(sulfur, Daejung), 배합제로 stearic acid(SA, 대정), zinc oxide(ZnO, 대정), 가황촉진제로는 dibenzothiazole disulfide(DD, TCI), *n*-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfonamide(CBS, TCI)를 사용하였다.

**배합 및 제조.** 교반기와 환류냉각기가 장착된 500 mL 사구 반응기에 전분, 대나무 숲, 증류수를 넣고 80 °C의 water bath 안에서 1시간 동안 120 rpm의 속도로 교반하여 전분을 호화하였다. 그 후에 충분히 상온에서 냉각 후에 SBR 라텍스에 25 °C에서 냉각시킨 전분/대나무 숲을 투입하고 1000 rpm으로 30분 동안 교반하고 증류수를 이용하여 CaCl<sub>2</sub>(0.5 wt%)를 만들어 라텍스를 응고시켰다. 그 후, 3일 동안 60 °C로 건조기에 넣어 건조시킨 후에 two-roll mixing mill에 ZnO, SA를 먼저 넣고 10분간 혼련한 후 가황제와 가황촉진제를 넣고 5분간 혼련하여 배합고무를 제조하였다. 고무의 배합비는 Table 1에 나타내었다. 고무의 가황은 two-roll

**Table 1. Compound Formulations for SBR/Starch/BC Composite (unit: phr)**

	Neat	St20	St15/ BC5	St10/ BC10	St5/ BC15	BC20
SBR	100	100	100	100	100	100
St	0	20	15	10	5	0
BC	0	0	5	10	15	20
Stearic acid	2	2	2	2	2	2
ZnO	3	3	3	3	3	3
Sulfur	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
CBS	2	2	2	2	2	2
DD	1	1	1	1	1	1

St=Starch, BC=Bamboo charcoal.

mixing mill로 제작된 배합고무를 RPA(rubber process analyzer)를 이용하여 최적 가황시간( $t_{90}$ )을 측정 후 2 mm 두께를 가지는 mold를 이용하여 온도조절이 가능한 압축프레스로 150 °C, 10 MPa, 최적 가황시간 동안 가황하였다.

**입자크기 측정.** 전분과 대나무 숲의 입자크기를 분석하기 위하여 PSA(particle size analyzer, AccuSizer 780SI, USA)를 사용하였다.

**가교거동 분석.** ASTM 6204에 따른 배합된 고무의 유변학적 성질 및 적정가교 시간을 측정하기 위하여 RPA-V1(U-can inc, Taiwan)를 이용하여 150 °C, 30분 동안 측정하였다. 가교속도 CRI(cure rate index)는 식 (1)로 계산하였다.

$$CRI = \frac{100}{t_{90} - t_{s2}} \quad (1)$$

**모폴로지 관찰.** 전분/대나무 숲/SBR 복합체의 조성변화에 따른 모폴로지를 알아보기 위해 인장강도 시험 후에 나온 파단면 시편을 2분간 백금 코팅 후 SEM(scanning electron microscopy, CX-200TA)을 이용하여 파단면을 관찰하였다.

**팽윤 시험.** ASTM D471에 따라 25.0 mm(길이)×5.0 mm(너비)×2.0 mm(두께)의 가황된 시편을 톨루엔에 침윤시킨 후 30 °C에서 1, 2, 3, 6, 9, 12, 24시간이 되었을 때, 각 시료의 팽윤된 무게( $w$ )와 팽윤 전 무게( $w_0$ ),  $d_1$ (톨루엔의 밀도),  $d_2$ (SBR의 밀도)을 측정하여 식 (2)을 이용해 팽윤도를 계산하였다.

$$Q(\%) = \frac{(w - w_0/d_2)}{w_0/d_1} \times 100 \quad (2)$$

**저장탄성을 측정.** 변형률에 따른 저장탄성을 측정하기 위하여 RPA-V1(U-can inc, Taiwan)을 이용하여 미가황 고무를 60 °C, frequency 1.67 Hz로 측정하였다.

**기계적 물성.** 인장시험은 ASTM D-412의 규격에 맞추어

아령형 시편을 제작하여 만능재료시험기(H5KT, Yinius Olsen)를 이용하여 인장속도 500 mm/min으로 각 시편당 5개의 시편을 측정하여 최대값 및 최소값을 제외한 나머지 값들의 평균값을 구하였다. 경도는 ASTM D2240에 따른 고무의 경도를 측정하기 위하여 Shore A 경도계(Teclock, GS-709N)를 이용하여 가황공정 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 계산하였다.

**열적 특성 측정.** SBR/전분/대나무 숯 복합체의 조성에 따른 열적 특성을 TGA(Perkin Elmer사, TGA 4000)를 사용하여 측정하였다. 측정조건은 질소 분위기 하에 30부터 600 °C 까지 20 °C/min으로 승온하며 열분해 거동을 관찰하였다.

## 결과 및 토론

**입자크기.** 고무 보강을 위한 충전제의 조건으로는 충전제의 구조, 고무 매트릭스와의 상호반응, 입자크기 등이 있다.<sup>25</sup> 그 중 입자크기는 고분자 매트릭스와 충전제 사이에 효과적인 접촉을 결정하기 때문에 가장 중요하다.<sup>26</sup> 전분과 대나무 숯의 입자크기는 Figure 1에 나타내었고, 전분의 경우 평균 11.44 μm, 대나무 숯의 경우 평균 6.93 μm이었다.

**가교거동.** SBR 복합체의 조성에 따른 가황특성을 확인하기 위하여 RPA를 사용하여 실험하였다. 그 결과는 Table 2에 정리되어 있다.  $\Delta M$ 은 최대 토크( $M_H$ )와 최소토크( $M_L$ ) 차이를 나타내는 수치로 가교도를 의미한다. 전분과 대나무 숯이 들어가면서 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 전분과 대나무 숯이 고무 분자 사슬에 엉킴이 발생하여 가교도 증가를 가져오면서 토크 값을 증가시키는 것으로 판단되며, 전분만 들어간 복합체(St20)는 전분끼리의 미끄러짐(slip) 현상이 발생하여 초기점도가 낮아지기 때문에  $M_L$ 이 낮은 값을 보인다.<sup>27</sup>  $t_{90}$ 는 scorch time으로 가교가 시작되는 시간을 의미하고  $t_{90}$ 은 미가황 고무를 가황하는데 필요한 최적 가황시간을 의미한다. 전분의 함량이 증가할수록 가교속도가 빨라지는 것을 알았다. 이는 전분의 히드록시기와 고무 첨가제들의 상호작용으로 속도가 빨라졌기 때문이다.<sup>28</sup>

**모폴로지.** 일반적으로 SEM은 충전제의 분산도를 보기 위해서 널리 사용된다.<sup>29</sup> Figure 2는 조성별로 제조된 SBR 복합체의 인장판단 시편의 SEM 이미지이다. Figure 2(a)의 SBR의 경우 모폴로지가 매끈하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 충전제로 전분만 사용한 경우 Figure 2(b)에서 보이는 것처럼 전분끼리의 응집현상이 발생하게 되어 분산성이 낮아지는 것을 관찰하였다. Figure 2(f)의 대나무 숯의 경우 전분보다 분산이 좋은 모습을 관찰하였지만, 표면이 거칠고 일부 대나무 숯 입자들이 고무 매트릭스와 떨어져 있는 모습을 관찰하였다. 이에 반해 Figure 2(c)의 St15/BC5와 Figure

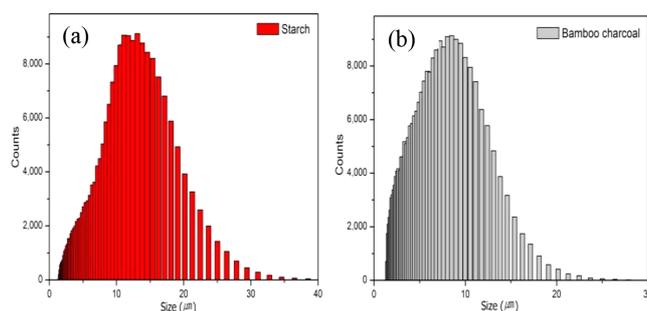


Figure 1. Particle size of (a) starch; (b) bamboo charcoal.

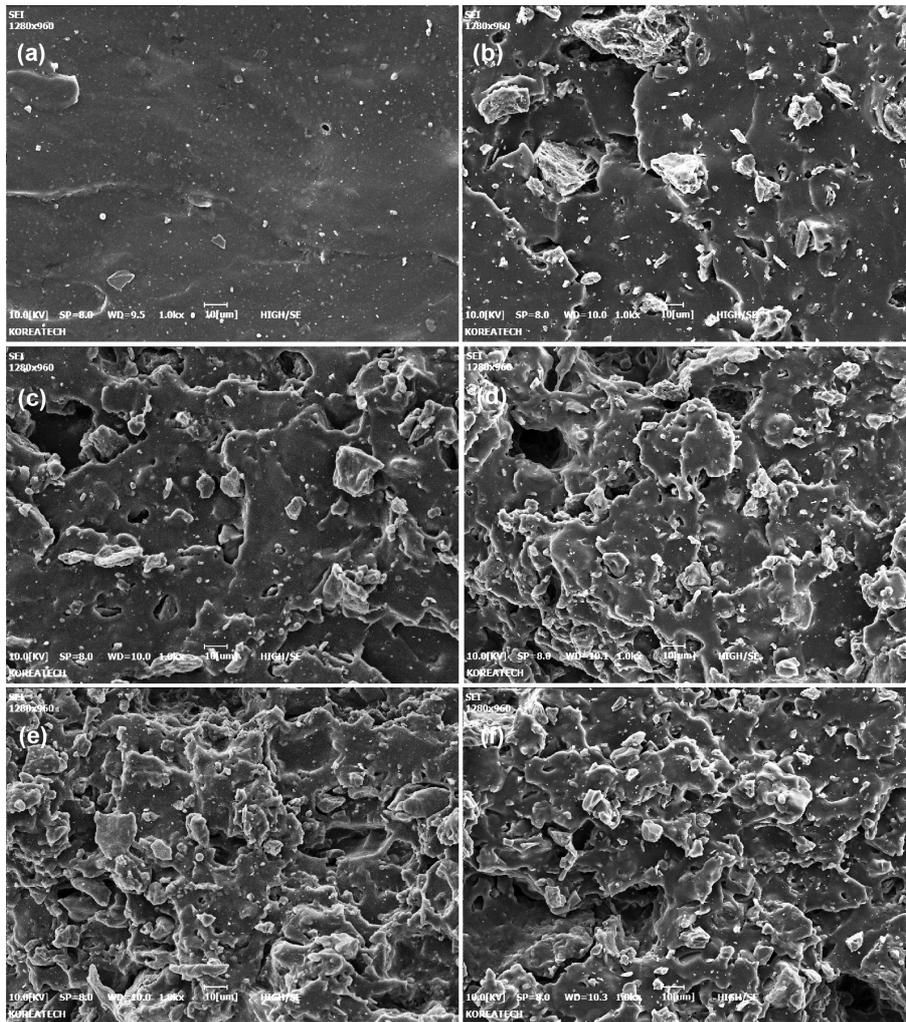
Table 2. Vulcanization Properties of SBR/Starch/BC Composite

Sample	$M_L$ (dNm)	$M_H$ (dNm)	$\Delta M$ (dNm)	$t_{90}$ (min)	$t_{90}$ (min)	CRI (min <sup>-1</sup> )
Neat	0.24	5.63	5.39	1.5	9.13	13.1
St20	0.67	11.25	10.58	1.56	6.18	21.66
St15/BC5	2.35	12.29	9.94	1.76	7.65	17.00
St10/BC10	2.29	12.18	9.89	1.7	10.67	11.15
St5/BC15	2.34	12.83	10.49	1.52	12.22	10.93
BC20	2.62	11.92	9.3	1.5	13.28	8.48

2(d)의 St10/BC10의 경우 표면이 매끄러운 모습과 전분/대나무 숯 충전제가 응집되지 않고 균일하게 고무 매트릭스에 분산되어 있음을 확인하였다.

**팽윤 시험.** 가황된 SBR 복합체의 팽윤시험 결과를 Figure 3에 나타내었다. BC20이 300%로 무게 변화율이 가장 작았고, 전분의 함량이 증가할수록 팽윤이 많이 되는 결과를 보였다. 그 이유는 앞서 분석한 입자크기 분석에서 전분의 경우 상대적으로 입자크기가 크고 친수성이기 때문에 소수성인 고무와 상대적으로 상호작용이 작아서 툴루엔이 고무 매트릭스 내에 팽윤시킬 수 있는 공간이 큰 걸로 생각된다. 이에 반해 대나무 숯은 입자가 작고 소수성이기 때문에<sup>30</sup> 고무 분자와 상대적으로 상호작용이 커서 툴루엔이 고무 매트릭스 내에 침투하여 팽윤시킬 수 있는 공간이 줄어들었기 때문으로 생각된다.

**저장탄성률.** Figure 4는 변형률에 따른 저장탄성률의 변화를 분석한 그래프이다. 저장탄성률은 재료의 강성을 나타내며 하중이 가해지는 곳에 사용될 때 중요한 기준이 된다.<sup>31</sup> 또한 충전제 입자간 상호관계를 관찰하기 위한 방법 중의 하나로 Payne effect가 있다. Payne effect는 보강제의 상호 결합력, 보강제의 분산상태 및 보강제와 고무 사슬간의 상호 인력을 간접적으로 제시한다. 낮은 변형률에서는 충전제-충전제 네트워크가 에너지 변화에 기여하며 변형률이 증가할수록 충전제-충전제 상호반응보다는 충전제-폴리머 상호반응이 중요하게 작용한다.<sup>32</sup> 낮은 변형률에서는 전분의 경우 많



**Figure 2.** SEM image of SBR/starch/BC composites: (a) neat; (b) St20; (c) St15/BC5; (d) St10/BC10; (e) St5/BC15; (f) BC20.

은 수산화기의 수소결합에 의해서 충전제-충전제 상호작용이 증가하였고, 대나무 숯이 들어가면서 충전제-충전제 네트워크가 더욱 증가함을 알았다. 이는 대나무 숯의 작은 입자 크기로 인해서 충전제 간격이 줄어들어 충전제들의 네트워크 형성이 더 잘 일어난 것으로 판단된다.<sup>33</sup> 변형률이 증가할수록 전분의 경우 값이 감소하였는데 이는 전분의 친수성이 강하여 고무의 소수성과 충전제-폴리머 상호작용이 감소하였고 대나무 숯은 다공성이 많은 구조로 미세한 공극이 많아<sup>34</sup> 물리적 흡착이 증가하였고 소수성으로 인해 충전제-폴리머 상호작용이 강해진 것으로 판단된다.

**기계적 물성.** SBR 복합체의 기계적 물성을 측정된 결과를 Figure 5와 Table 3에 각각 나타내었다. 대나무 숯의 함량이 증가할수록 전반적으로 인장강도, 탄성률, 경도가 향상되었다. 이는 충전제-폴리머의 상호작용 증가와 입자크기가 작기 때문으로 생각된다. 또한 전분, 대나무 숯이 함께 들어

간 경우 앞서 모폴로지를 통해 고르게 분산되는 것을 관찰하였고, 이런 이유에서 St15/BC5에서 가장 높은 인장 강도를 보이는 것으로 생각된다. BC20의 경우 신장률이 급격하게 감소하는 결과를 보였다. 이는 대나무 숯이 고무사슬에 유동성을 제한하여 취성이 증가하고 신장률이 감소하는 것으로 생각된다.

**열적 성질.** SBR 복합체의 열적 성질을 측정된 결과를 Figure 6에 나타내었다. TGA는 온도 변화에 따른 시료의 무게 변화를 측정하여 분석하는 방법으로 결과로 나타난 온도-무게 변화량의 곡선으로부터 시료의 열안정성을 알 수 있다.<sup>35</sup> TGA 그래프를 보면 전분이 들어가지 않은 BC20은 one-step으로 열분해가 일어나는 것이 관찰되었지만, 전분이 들어간 SBR 복합체의 경우에는 초기 분해가 시작되는 250~350 °C 부근과 대부분의 성분이 분해되면서 열적 저항이 높은 400~500 °C 2단계가 관찰되었다.<sup>36</sup> 이는 전분에 존재하는 에

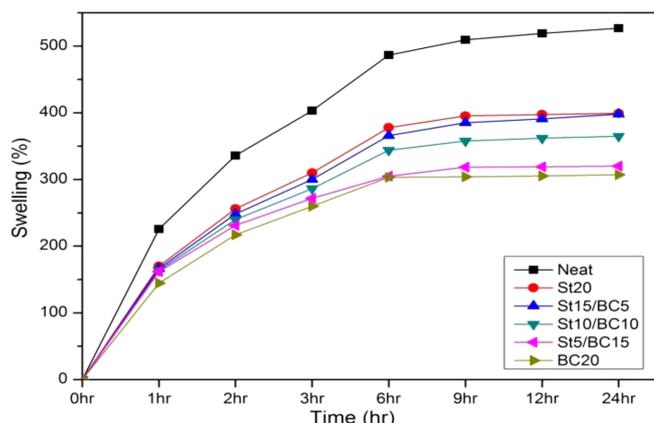


Figure 3. Swelling ratio of SBR/starch/BC composites in toluene.

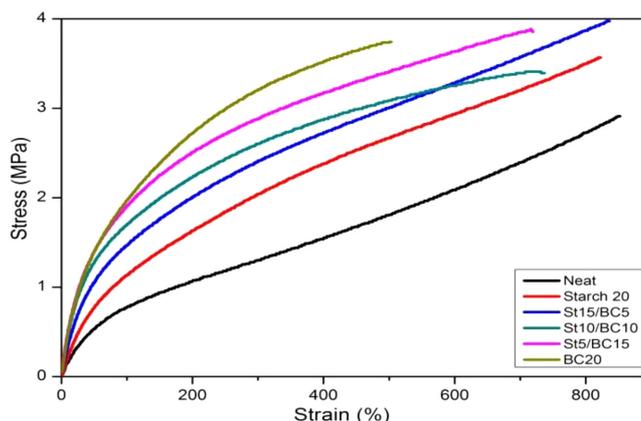


Figure 5. Stress-strain curves of vulcanized SBR/starch/BC composites.

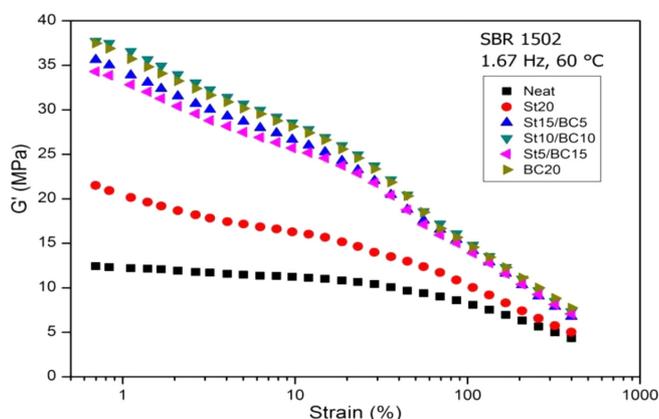


Figure 4. Storage modulus versus strain for SBR/starch/BC composites.

Table 3. Mechanical Properties of SBR/Starch/BC Composites

Sample	Neat	St20	St15 /BC5	St10 /BC10	St5 /BC15	BC20
Tensile strength (MPa)	2.91	3.57	3.97	3.39	3.85	3.74
Elongation at break (%)	851	822	835	736	719	503
Modulus 100% (MPa)	0.78	1.14	1.49	1.72	1.90	1.98
Modulus 300% (MPa)	1.3	2.04	2.41	2.6	2.89	3.2
Hardness (Shore A)	55	58	64	65	68	72

테르 그룹들이 초기 내열성을 떨어뜨리는 결과를 보였다. 대나무 숯이 증가함에 따라 그래프가 오른쪽으로 이동하여 내열성의 상승을 보였는데 이는 대나무 숯이 낮은 열전도 계수와 높은 열 안정성을 갖고 있어서 고무의 사슬 사이에서 열전달을 효과적으로 제한하여 내열성이 증가하였다.<sup>37</sup>

### 결론

본 연구는 전분 단독으로는 상용성이 떨어져 새로운 친환경 충전제인 대나무 숯을 혼합하여 SBR/전분/대나무 숯 복합체를 제조하였고 조성에 따라 모폴로지, 기계적 물성, 열적 특성을 평가하였다. PSA를 통해 전분과 대나무 숯의 입자 크기를 확인하였고, SEM을 통한 모폴로지 관찰 결과 전분과 대나무 숯을 단독으로 사용한 경우보다 두 충전제를 함께 사용할 경우 분산성이 향상되는 것을 확인하였다. RPA를 통해 확인한 가황특성에서는 전분의 함량이 증가할수록 가교속도가 빨라지는 모습이 관찰되었고, 저장 탄성률에서는 대나무 숯이 들어가면서 충전제-충전제, 충전제-폴리머 상호

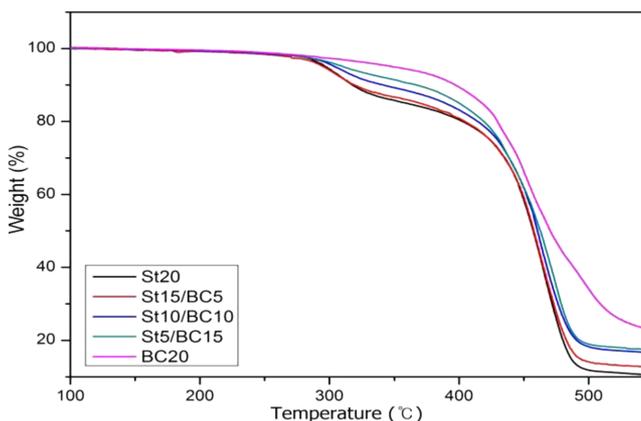


Figure 6. TGA curve of SBR/starch/BC composites.

작용지 대나무 숯은 고무의 충전제에 관한 연구가 거의 진행되지 않았지만 높은 밀도, 다공성 구조, 큰 표면적으로 인해 높은 흡착력을 갖고 있어 이번 연구를 통해 대나무 숯이 고무의 충전제로 높은 잠재력이 있는 것으로 판단된다.

**감사의 글:** 이 논문은 한국기술교육대학교 대학원 연구프로젝트(2017)의 지원에 의하여 수행되었음.

## 참 고 문 헌

1. G. Burrowes, *Rubber compounding chemistry and applications*, Dekker, New York, 2004.
2. B. J. Lee, K. W. Lim, S. C. Ji, K. Y. Kim, and T. J. Kim, *Elastom. Compos.*, **44**, 232 (2009).
3. E. Papier, R. Lacroix, and J. Donnet, *Carbon*, **34**, 1521 (1996).
4. M. E. Semaan, C. A. Quarles, and L. Nikiel, *Polym. Degrad. Stabil.*, **75**, 259 (2002).
5. Y. Mao, S. Wen, Y. Chen, Y. Chen, F. Zhang, P. Panine, T. Chan, L. Zhang, Y. Liang, and L. Liu, *J. Mater. Chem.*, **3**, 5140 (2013).
6. G. F. Elizabeth, P. Matteo, and C. Emo, *Biomarcocomolecules*, **5**, 1200 (2004).
7. L. Yu, K. Dean, and L. Li, *Progr. Polym. Sci.*, **31**, 576 (2006).
8. L. Bokobza and J. P. Chauvin, *Polym. Sci.*, **31**, 576, (2006).
9. S. G. Choi and W. D. Syh, *Elastom. Compos.*, **29**, 436, (1994).
10. J. Bras, M. L. Hassan, C. Bruzesse, E. A. Hassan, N. A. El-Wakil, and A. Dufresne, *Ind. Crops Prod.*, **32**, 627 (2010).
11. X. X. Li, X. Ge, and U. R. Cho, *Polym. Korea*, **40**, 933 (2016).
12. Z. Yang and M. Bhattacharya, *Polymer*, **37**, 2137 (1996).
13. H. Liu, F. Xie, L. Yu, L. Chen, and L. Li, *Progr. Polym. Sci.*, **34**, 1348 (2009).
14. O. N. Campas-Baypoli, E. C. Rosas-Burgos, P. L. Torres-Chávez, B. Ramírez-Wong, and S. O. Serna-Saldivar, *Starch/Starke*, **54**, 358 (2002).
15. Q. Qi, Y. Wu, M. Tian, G. Liang, L. Zhang, and J. Ma, *Polymer*, **47**, 3896 (2006).
16. J. L. Leblanc, *Progr. Polym. Sci.*, **27**, 627 (2002).
17. H. Tang, Q. Qi, Y. Wu, and J. Ma, *Marcromol. Mater. Eng.*, **291**, 629 (2006).
18. H. Yang, Q. Zhang, M. Guo, C. Wang, R. Du, and Q. Fu, *Polymer*, **47**, 2106 (2006).
19. Y. P. Wu, M. Q. Ji, Q. Qi, Y. Q. Wang, and L. Q. Zhang, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 565 (2004).
20. C. Liu, Y. Shao, and D. Jia, *Polymer*, **49**, 2194 (2008).
21. M. C. Li and U. R. Cho, *Elastom. Compos.*, **49**, 117 (2014).
22. M. Mondragóna, E. M. Hernández, J. L. Rivera-Armenta, and F. J. Rodríguez-González, *Carbohydr. Polym.*, **77**, 80 (2009).
23. Y. P. Wu, Q. H. Liang, and Li Q. Zhang, *Appl. Polym. Sci.*, **114**, 2254 (2009).
24. K. Mizuta, T. Matsumoto, Y. Hatate, K. Nishihara, and T. Nakanishi, *Bioresour. Technol.*, **95**, 255 (2004).
25. G. R. Hamed, *Rubber Chem. Technol.*, **73**, 524 (2000).
26. J. J. Brennan, T. E. Jermyn, and B. B. Boonstra, *Appl. Polym. Sci.*, **8**, 2687 (1964).
27. M. S. Kim and U. R. Cho, *Polym. Korea*, **37**, 764 (2013).
28. H. Ismail, S. M. Shaari, and N. Othman, *Polym. Test.*, **30**, 784 (2011).
29. Z. Peng, L. X. Kong, S. D. Li, Y. Chen, and M. F. Huang, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 3130, (2007).
30. W. Nitayaphat, N. Jiratumnukul, S. Charuchinda, and S. Kittinaovarat, *Carbohydr. Polym.*, **78**, 444 (2009).
31. R. K. Mattan, *Rubber Engineering*, McGraw-Hill, New York, 1998.
32. A. R. Payne and R. E. Whittaker, *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 440 (1971).
33. J. Frohlich, W. Niedermeier, and H. D. Luginsland, *Composites*, **36**, 449 (2005).
34. R. S. Zhao, X. Wang, J. M. Lin, J. P. Yuan, and L. Z. Chen, *Anal. Bioanal. Chem.*, **390**, 1671 (2008).
35. Y. S. Kim, and H. M. Jung, *Polym. Sci. Technol.*, **22**, 4 (2011).
36. G. Hollonger, L. Kuniak, and R. H. Marchessault, *Biopolymer*, **13**, 890 (1974).
37. X. Meng, Y. Zhang, J. Lu, Z. Zhang, L. Liu, and P. Chu, *Appl. Polym. Sci.*, **130**, 4534 (2013).