

열노화가 EPDM/실리콘 고무 블렌드의 물성에 미치는 영향

정유경 · 이성구 · 조봉래* · 최길영†

한국화학연구원 신뢰성평가센터, *고려대학교 화학과

(2004년 11월 25일 접수, 2005년 2월 28일 채택)

Influence of Thermal Aging on the Properties of EPDM/Silicone Rubber Blends

Yu-Kyoung Chung, Sung-Goo Lee, Bong Rae Cho*, and Kil-Yeong Choi†

Reliability Assessment Center, Korea Research Institute of

Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received November 25, 2004; accepted February 28, 2005)

초록 : EPDM(ethylene propylene diene monomer)/실리콘 고무 블렌드를 제조하고, 상용화제와 열노화 시간에 따른 물성 변화를 살펴보았다. EPDM과 실리콘 고무(SR)의 조성비는 90/10에서 10/90 wt% 사이로 조절하였으며, Brabender사의 Plasticoder를 사용하여 용융 혼합하고, 열프레스로 가교하였다. 가교된 EPDM/SR 블렌드의 모폴로지를 주사전자현미경으로 관찰하였다. 또한, 블렌드를 100 °C에서 24, 48, 96시간 동안 열노화시켜 경도, 인장 강도, 신장률 및 접촉각을 측정하였다. 모폴로지를 조사한 결과 상용화제를 첨가한 블렌드의 분산상의 크기가 감소하였다. 열노화 시간이 증가함에 따라, 블렌드의 경도와 인장 강도는 감소하였으며, 신장률과 접촉각은 증가하였다.

Abstract: EPDM (ethylene propylene diene monomer)/silicone rubber blends were prepared and the influence of a compatibilizer and thermal aging on the properties of the blends was investigated. The blends of which the compositions were varied in the range of 90/10 through 10/90 wt% were melt mixed by using a Brabender Plasticoder (internal mixer) and were vulcanized by a hot press. The morphology of the vulcanized EPDM/SR blends was examined by scanning electron microscopy (SEM). After the thermal Aging for 24, 48, 96 hrs at 100 °C in an air oven, hardness, tensile strength, elongation and contact angle of the blends were investigated. From the result of the morphology, it was confirmed that the domain size of the blends containing the compatibilizer was reduced. As the increase of the thermal aging time, hardness and tensile strength of the blends decreased but elongation and contact angle increased.

Keywords: EPDM, silicone rubber, compatibilizer, thermal aging, MAH-g-EPDM.

1. 서론

옥외절연물은 기계적, 전기적 스트레스를 항상 받고 있을 뿐만 아니라 사용 환경에 따라 각종 오염물질에 항상 노출되어 있다. 또한 산업의 대규모화로 인하여 매연과 분진에 의한 오염이 증가하고 있으며, 전력부하가 밀집된 공간지역은 대부분이 염해가 있는 해안지역에 위치하고 있기 때문에 절연물의 오염에 의한 사고가 늘어나고 있는 추세이다. 이와 같은 문제를 해결하기 위해 최근에는 절연재료의 신뢰성 향상 기술이 주된 연구 분야가 되고 있다. 즉, 절연열화, 가속열화 및 수명 예측 기술 등과 같은 절연 진단 기술 확립과 내환경성 절연재료에 부합되는 난연 무독성 절연 시스템의 개발 등이며 이에 따른 새로운 절연재료의 개발이 활발하게 진행되고 있다.^{1,2}

고전압 절연용 고분자 재료로는 EPDM과 실리콘 고무(silicone rubber, SR) 등이 주로 사용된다. EPDM은 에틸렌과 프로필렌과 디엔이

불규칙적으로 결합한 삼원중합체로서 기계적 물성, 내수성, 내열성 등이 다른 유기 고무들보다 우수하고, 화학 구조에 극성기가 없어서 높은 유전력 및 코로나 방전 저항성을 갖지만, 외부에서 장기간 사용하였을 경우 쉽게 열화되어 유전파괴가 일어난다.³ 실리콘 고무는 분자 구조가 실록산(Si-O) 결합인 무기물로 이루어져 있기 때문에 다른 유기계 고무에 비교하여 기후, 오존, 산소 등에 의한 산화 안정성, 내열성과 전기적 특성이 매우 우수하다. 또한 낮은 표면에너지는 발수성을 향상시켜 트랙킹을 억제하거나 발생 빈도를 낮추므로⁴ 옥외 환경에서 장시간 노출되어도 표면의 발수성이 지속적으로 유지된다. 그러나, 가격이 고가이며 기계적 물성이 나쁜 단점이 있다.

이와 같은 EPDM과 실리콘 고무의 단점을 보완하여 고전압 하에서 사용이 가능한 절연재료를 얻기 위해 EPDM/SR 블렌드에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. Kole 등은^{5,7} 대표적인 비상용성 블렌드인 EPDM/SR 블렌드의 상용성을 향상시켜 우수한 기계적 물성을 얻기 위한 기초 연구로 무수말레인산이 그래프트된 EPDM(MAH-g-EPDM)과 아크릴아미드가 그래프트된 실리콘(acrylamide-g-silicone)의

† To whom correspondence should be addressed. E-mail: kychoi@kriict.re.kr

블렌드 제조와 물성 측정에 관한 연구를 수행하였다. 또한, Kim 등은⁸ EPDM/SR 블렌드의 조성 변화와 첨가제의 함량에 따른 물성 변화에 관한 연구를 수행한 바 있으며, Kang 등은⁹ 상용화제로 MAH-g-EPDM-polydimethylsiloxane을 제조하였으며, 제조된 상용화제가 EPDM/SR 블렌드의 기계적 물성과 전기적 특성 등에 미치는 영향을 관찰한 바 있다.

본 연구에서는 비상용성인 EPDM/SR 블렌드의 조성에 따른 모폴로지와 물성의 변화를 조사하기 위해 전 조성에 걸쳐 용융 상태로 블렌드를 제조하였으며, 상용화제의 첨가 유무와 열노화 조건에 따른 모폴로지, 기계적 물성과 접촉각의 변화를 살펴보았다.

2. 실험

2.1 재료

EPDM은 5-ethylene-2-norbornene(ENB)을 함유한 Du Pont사의 Nordel IP NDR4640(ethylene/propylene/ENB = 55/40/5 wt%; 비중=0.86; Mooney viscosity ML_{1+4} , 125 °C=40)을 사용하였으며, SR은 Dow Corning사의 Silastic GP437(vinyl methyl based silicone; 비중=1.1; 가스도 190)을 사용하였다. 상용화제(compatibilizer : C)는 무수말레인산이 그래프트된 EPDM인 Crompton사의 Royaltuf 498(maleic anhydride 1.0 wt%; 비중=0.89; Mooney viscosity ML_{1+4} , 125 °C=30; T_g =46 °C)을 사용하였고, 가교제로는 di(tert-butylperoxy-isopropyl)benzene의 함량이 40 wt%인 Akzo Nobel사의 Perkadox 14-40MB를 사용하였다.

2.2 블렌드의 배합 및 제조방법

본 실험에서 사용된 EPDM/SR 블렌드의 배합비를 Table 1에 나타내었다. 블렌드는 Brabender사의 Plasticorder를 이용하여 50 °C, 60 rpm으로 다음과 같이 제조하였다. Table 1에 주어진 배합비율에 따라 먼저 EPDM과 상용화제를 투입하여 3분간 혼합한 다음 주어진 양의 SR을 첨가하여, 동일한 조건에서 5분 동안 혼합한 후, 가교제를 첨가하여 5분 동안 혼합해 EPDM/SR 블렌드를 완성하였다. 제조한 미가교 블렌드는 hot press를 이용하여 170 °C에서 2000 psi의 압력으로 10분간 가압하여 두께가 1 mm인 시트상의 가교시편을 제조하였다. 시트상의 가교시편은 충분한 가교를 위해 150 °C로 온도가 조절된 가열 오븐에 2시간 동안 후가교시켰다.

2.3 경화 거동

미가교 고무 블렌드의 경화 거동을 살펴 보기 위해 Alpha Technology사의 oscillating disk rheometer(ODR, ODR-2000)를 이용하여 ASTM D 2502에 따라 온도를 170 °C로 진폭각을 3°로 유지하여 토

Table 1. Formulation of EPDM/SR Blends

Sample	EPDM	SR	(unit : phr)	
			Compatibilizer	Perkadox
Pure EPDM	100	0	0	6
EP90/SR10	90	10	0	6
EP70/SR30	70	30	0	6
EP50/SR50	50	50	0	6
EP30/SR70	30	70	0	6
EP10/SR90	10	90	0	6
Pure SR	0	100	0	6
EP90/SR10/C5	90	10	5	6
EP70/SR30/C5	70	30	5	6
EP50/SR50/C5	50	50	5	6
EP30/SR70/C5	30	70	5	6
EP10/SR90/C5	10	90	5	6

크변화와 가교 시간 등을 측정하였다.

2.4 모폴로지

시료의 모폴로지는 JEOL사의 scanning electron microscope(SEM, JSM-6700F)를 이용하여 관찰하였다. 액체질소를 이용하여 시편을 파단하고, 그 파단 면을 질산과 물의 부피 비가 1 : 1인 용액으로 2시간 동안 끓이면서 EPDM을 에칭한 후, 백금으로 코팅하여 측정하였다. 측정 배율은 500 배이고 가속전압은 5 kV 이상이였다.

2.5 가열노화

EPDM/SR 블렌드의 열노화에 따른 물성 변화를 살펴보기 위해 KS M 6518의 방법으로 공기 가열식 노화 시험기를 사용하여 100 °C에서 24, 48, 96시간 노화시켰다.

2.6 기계적 물성

상용화제 및 열노화 조건이 블렌드의 기계적 물성에 미치는 영향을 살펴보기 위해 경도, 인장 강도 및 신장률을 측정하였다.

경도는 KS M 6518의 중 스프링 방식인 Shore Instrument사의 Shore A-2를 이용하여 시료 당 5번씩 측정하여 평균값으로 결정하였다.

인장 강도와 신장률은 Instron사의 만능시험기(UTM, 5567)를 사용하여 KS M 6518의 아령형 3호 시편으로 측정하였다. 시험기의 하중 보정은 시험시마다 실시하였으며, crosshead speed는 500 mm/min, grip 간격은 20 mm로 측정하였다.

2.7 접촉각

시료 표면의 젖음성을 측정하기 위하여 SEO사의 contact angle (300A)을 이용하여 적하법(sessile drop)으로 측정하였다. 측정은 화학분석용 증류수 방울의 부피가 평균 10 μ L가 되도록 만들어 사용하였으며 측정치는 5회 이상 반복 시험하여 평균값을 사용하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 경화 거동

고무 제품의 올바른 성형과 우수한 품질을 얻기 위해서는 고무의 유동성과 관련된 스코치 시간과 적정 가교 시간을 파악하는 것이 매우 중요하다. 고무의 스코치 시간(t_{c2})과 적정 가교 시간(t_{c90})이 짧으면 조기 경화가 일어나므로 성형기기에 무리가 가며 제품의 열안정성을 떨어뜨린다. 반대로 가교 시간이 길면 생산성이 떨어지기 때문에 제품의 특성에 맞도록 스코치 시간과 가교 시간을 조절하는 것이 중요하다. 일반적으로 EPDM 및 실리콘 고무 제품은 8~15분 정도의 성형 시간을 갖도록 설계된다.^{10,11}

EPDM/SR 블렌드의 조성과 상용화제의 첨가 유무에 따른 ODR 실험 결과를 Figure 1과 2에 나타내었으며, 경화 특성을 Table 2와 3에 정리하였다. SR의 함량이 증가함에 따라 스코치 시간과 적정 가교 시간이 동시에 짧아지는 것으로부터 가교 반응이 빨리 일어남을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 일반적으로 실리콘의 스코치 시간과 적정 가교 시간이 EPDM보다 빠르기 때문이다.

상용화제가 첨가된 경우에는 적정 가교 시간이 첨가하지 않은 경우보다 늘어났다. 이는 상용화제로 사용된 MAH-g-EPDM이 이중결합을 포함하고 있기 때문에 가교 반응에 참여함으로써 가교 시간을 증가시키는 것으로 생각된다.

3.2 모폴로지

일반적으로 두 고분자를 혼합하면 두 고분자 사이의 계면장력과 점도 차이에 의해, 조성이 많은 쪽이 연속상을 형성하고 적은 쪽이 분산상이 된다. 용융 블렌드의 경우에는 전단 응력이 작용한 방향

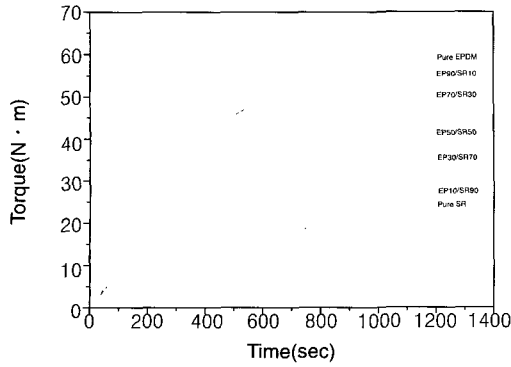


Figure 1. Rheographs of EPDM/SR blends.

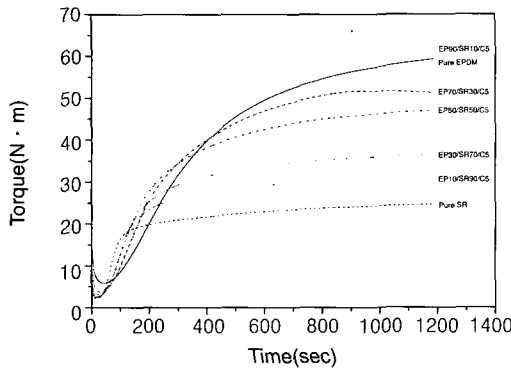


Figure 2. Rheographs of EPDM/SR blends with 5 phr compatibilizer.

Table 2. Curing Characteristics of EPDM/SR Blends

Sample	ODR(170 °C)			
	$M_H(N \cdot m)$	$M_L(N \cdot m)$	$t_{s2}(sec)$	$t_{c90}(sec)$
Pure EPDM	59.28	5.86	78	750
Pure SR	24.59	2.29	40	502
EP90/SR10	55.74	4.15	64	576
EP70/SR30	50.47	3.63	57	502
EP50/SR50	41.70	2.97	48	512
EP30/SR70	35.70	2.69	47	487
EP10/SR90	27.52	2.45	40	416

*scorch time(t_{s2}), 90% curing time(t_{c90}), maximum torque(M_H), minimum torque(M_L).

으로 변형이 일어나서 분산상의 모양이 입자 상태에서 타원형으로 변형을 하며, 더욱 가늘고 긴 섬유상을 형성하기도 한다.¹²

EPDM/SR 블렌드를 액체질소에서 파단을 내고, 질산과 물의 1 : 1 부피 비로 제조한 용액으로 EPDM을 에칭한 후 SEM으로 모폴로지를 관찰하여 Figure 3에 나타내었다. 상용화제가 첨가되지 않은 경우에 EPDM이 90~50 wt%인 블렌드는 파단면의 에칭에 의해 EPDM은 빠져나가고 구형의 SR 입자가 나타나는, EPDM이 연속상이고 SR이 분산상인 모폴로지를 나타내었다. EPDM의 함량이 30~10 wt%인 경우에는 구형의 EPDM이 빠져나간 자리가 관찰되는 것으로부터 SR이 연속상이고 EPDM이 분산상을 이루는 전형적인 연속상-분산상 모폴로지를 나타내었다. 본 연구에서 제조한 블렌드에서는 co-continuous 모폴로지는 관찰되지 않았지만, 위의 결과로부터 EPDM의 함량이 31에서 49 wt% 사이의 블렌드에서 상전이가 일어났을 것으로 추정된다.

Table 3. Curing Characteristics of EPDM/SR Blends with 5 phr of Compatibilizer

Sample	ODR (170 °C)			
	$M_H(N \cdot m)$	$M_L(N \cdot m)$	$t_{s2}(sec)$	$t_{c90}(sec)$
EP90/SR10/C5	60.59	4.62	53	611
EP70/SR30/C5	51.71	3.79	58	599
EP50/SR50/C5	45.89	3.07	49	572
EP30/SR70/C5	36.51	2.86	47	525
EP10/SR90/C5	27.72	2.58	47	493

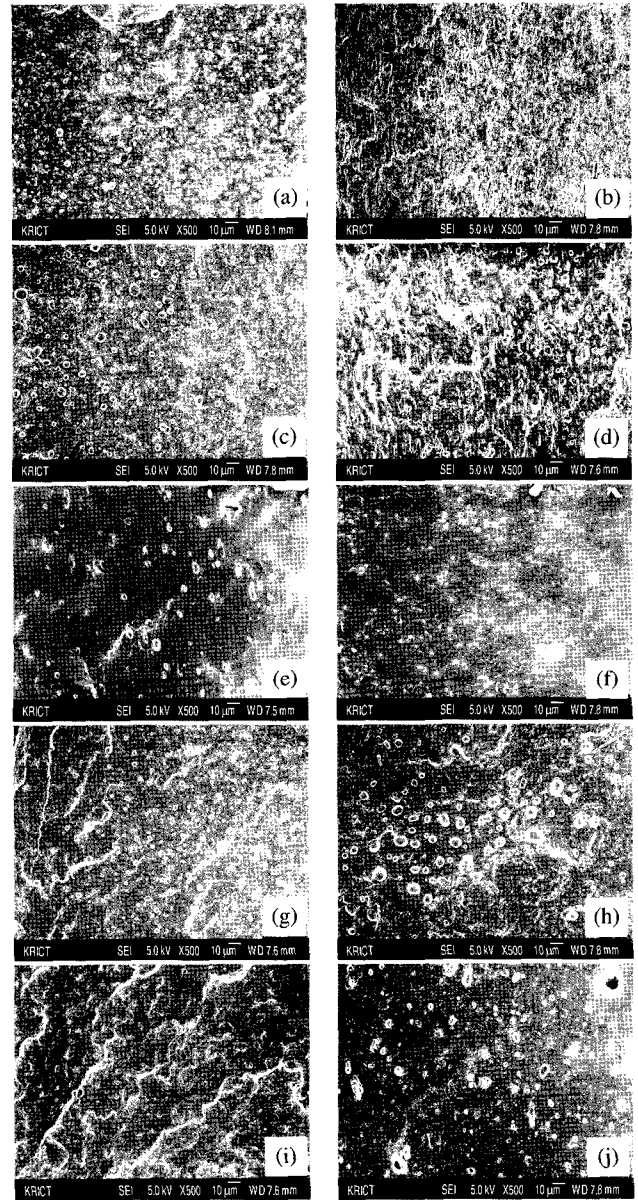


Figure 3. SEM photographs for EPDM/SR blends; (a) EP90/SR10, (b) EP70/SR30, (c) EP50/SR50, (d) EP30/SR70, (e) EP10/SR90, (f) EP90/SR10/C5, (g) EP70/SR30/C5, (h) EP50/SR50/C5, (i) EP30/SR70/C5, and (j) EP10/SR90/C5.

상용화제를 첨가한 경우에도 블렌드의 모폴로지는 상용화제를 첨가하지 않은 경우와 동일한 경향을 나타내었다. 다만 분산상의 크

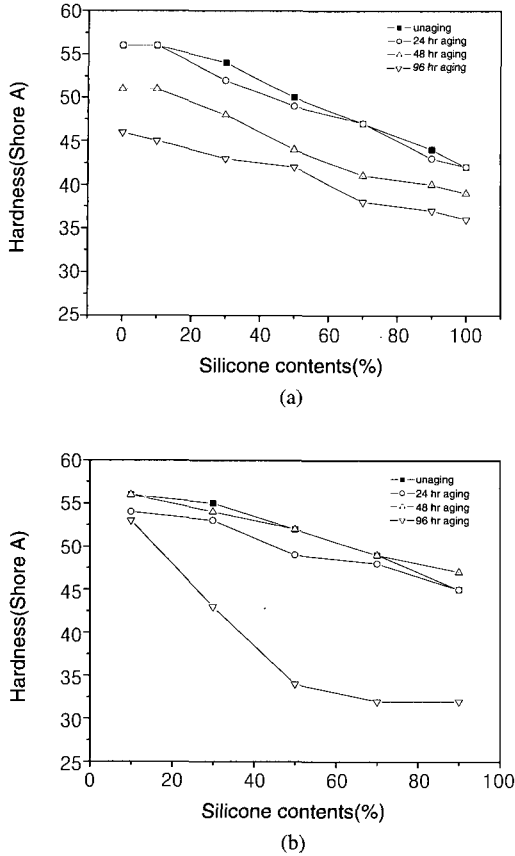


Figure 4. Hardness of (a) EPDM/SR blends and (b) EPDM/SR blends with 5 phr of compatibilizer.

기는 상용화제를 첨가하지 않은 경우보다 작아졌다. 예를 들면, EPDM이 90 wt%일 때 상용화제의 첨가에 따라 분산상인 SR의 크기가 약 4에서 1 μm 이하로 작아진 것이 관찰되었다. 이와 같이 분산상의 크기가 작아지는 것으로부터 상용화제인 MAH-g-EPDM이 EPDM과 SR의 계면 장력을 감소시켜 상용성이 증가되었다는 것을 알 수 있었다.

3.3 기계적 물성

Figure 4에 EPDM/SR 블렌드의 열노화에 따른 경도 변화를 나타내었다. 상용화제를 첨가하지 않은 단순 블렌드에서는 실리콘 고무의 함량이 증가함에 따라 경도가 선형으로 낮아지는 경향을 보이는데, 이는 실리콘 고무의 경도가 EPDM보다 낮기 때문이다. 열노화의 경우 시간이 증가함에 따라 경도가 감소하였다. 일반적으로 고무는 어느 정도 고온에서는 추가적인 가교 반응이 진행되어 고무가 딱딱해지며, 조금 더 높은 온도에서는 사슬의 절단이 일어나서 분자량과 점도가 낮아진다. 고무의 사슬이 절단되면 경도가 감소하며 끈적이는 현상을 보인다고 알려져 있다.¹³ 본 실험에서도 열노화 후 끈적이는 현상과 경도의 감소가 일어났으며, 이와 같은 결과는 사슬절단에 의한 영향이라고 판단된다.

상용화제를 첨가한 경우에도 실리콘 고무의 함량이 증가함에 따라 경도가 선형으로 감소하는 경향을 보였다. 열노화 시간이 96시간일 때 실리콘 고무의 함량이 50%까지 급격한 경도의 감소를 보이지만 50% 이상에서는 감소의 폭이 줄어들었다. 이는 시료의 표면에 분포되어 있는 EPDM이 열화되어 사슬절단이 일어났기 때문

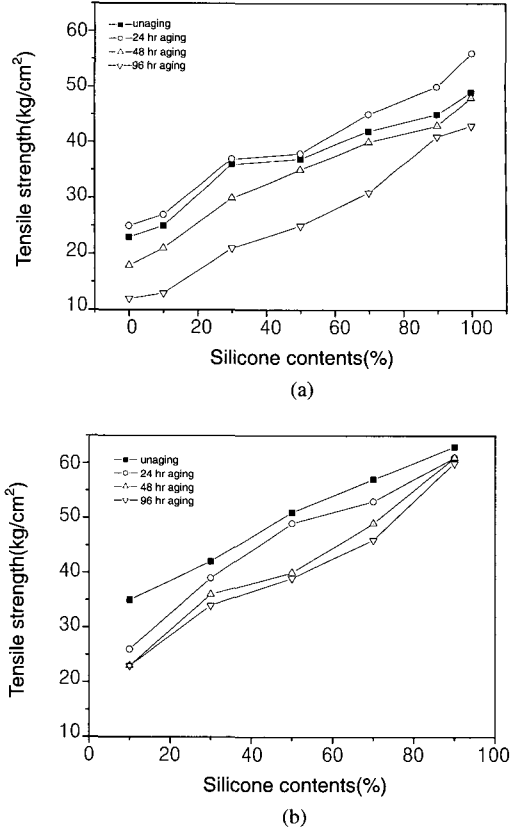


Figure 5. Tensile strength of (a) EPDM/SR blends and (b) EPDM/SR blends with 5 phr of compatibilizer.

이라고 생각된다.

EPDM/SR 블렌드의 상용화제와 열노화 조건에 따른 인장 강도와 신장률의 측정 결과를 Figure 5와 6에 나타내었다. 상용화제를 첨가하지 않은 경우, 실리콘 고무의 함량이 증가함에 따라 인장 강도가 선형적으로 증가하였다. 열노화 시간이 24시간일 때는 인장 강도가 약간 증가하였으나, 48시간과 96시간의 경우에는 인장 강도가 감소하였다. 24시간 열노화한 경우 열에너지에 의한 자유 라디칼이 생성되어 EPDM/SR 블렌드의 가교 반응을 진행시켜 가교도를 높임으로써 인장 강도가 증가하는 것으로 Kole 등의⁷ 연구와 잘 일치하는 결과이다. 그러나, 열노화 시간이 길어질수록 전 조성에서 인장 강도는 감소하고 신장률은 증가하는데, 이는 앞에서 설명한 바와 같이 블렌드가 계속해서 열을 받음으로써 주사슬과 가교점이 절단되기 때문이라고 판단된다. 또한, 실리콘 고무의 함량이 증가할수록 열노화 인장 강도 보존율이 열노화 전보다 높아지는 현상을 보였다. 이는 EPDM보다 열안정성이 높은 실리콘이 블렌드에 영향을 주었기 때문이다.⁵ 상용화제를 첨가한 경우 Figure 5(a)보다 인장 강도가 증가하는데, 이는 상용화제가 EPDM과 실리콘 고무의 계면에너지를 낮추어 상용성을 증가시켰기 때문이라고 판단된다. 열노화 시간에 따라서는 상용화제를 사용하지 않은 경우와 동일하게 열노화 시간이 증가함에 따라 주사슬의 절단이 일어나므로 인장 강도는 점차 감소하고 신장률은 증가하였다.

3.4 접촉각

EPDM과 실리콘 고무는 낮은 표면에너지로 인하여 고분자 표면

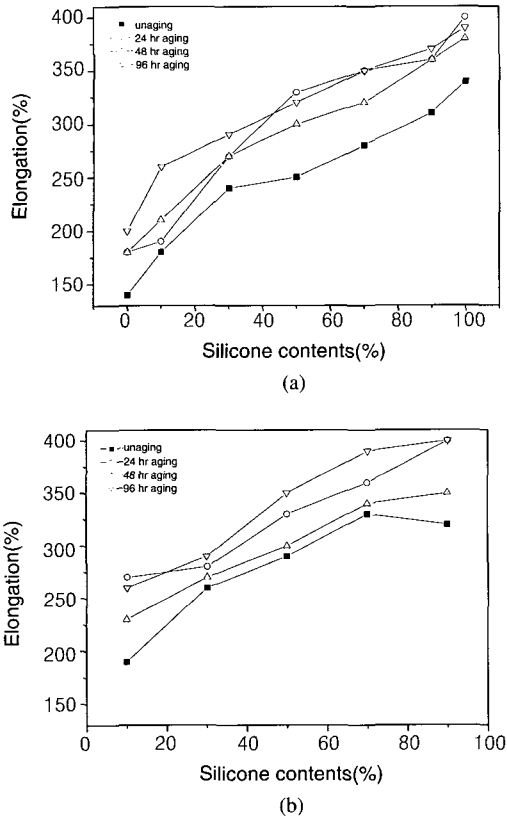


Figure 6. Elongation of (a) EPDM/SR blends, (b) EPDM/SR blends with 5 phr of compatibilizer.

이 물에 쉽게 젖지 않으므로 우수한 절연 특성을 나타낸다. 물방울은 절연재료의 표면에 접촉하여 일정한 각을 형성하는데 이를 접촉각이라 하며, 접촉각이 90° 보다 큰 각을 이루는 경우를 소수성 또는 발수성이라고 한다.

EPDM/SR 블렌드의 접촉각을 측정하여 결과를 Figure 7에 나타내었다. EPDM/SR 블렌드의 물에 대한 접촉각은 약 105°로 순수 EPDM의 접촉각인 82° 보다 증가하였다. 그러나 상용화제를 사용하지 않은 경우 실리콘 고무의 함량이 10 wt% 이상 되면 접촉각은 크게 증가하지 않았다. 이는 실리콘 고무를 10 wt% 정도의 소량을 사용하여도 EPDM의 접촉각을 크게 향상시킬 수 있다는 것을 의미한다.

Figure 7(a)의 열노화의 경우 Bhowmick 등에¹⁴ 의하면 열노화 초기에는 접촉각이 감소하다가 일정시간이 지나면 다시 증가한다고 보고하고 있다. 본 실험에서도 열노화 초기(24시간)에는 접촉각이 떨어지고 일정시간(48시간)이 지나면 열노화하기 전의 접촉각보다 높아지는 현상을 보였다. 이는 24시간 열노화시킨 경우 블렌드의 표면은 열화에 의한 산화가 발생하는데 이런 산화는 표면의 극성 성분의 증가를 유발하여 표면에너지가 증가시키고 궁극적으로 접촉각의 감소를 초래한다. 그러나, 열노화 시간을 계속 증가시키면 극성기와 주사슬 절단에 의해 생성된 저분자량체들이 감소하므로 표면 에너지가 감소하여 접촉각은 증가한다.

Figure 7(b)에서 상용화제가 첨가된 경우 접촉각이 낮아지는데 이 현상은 EPDM/SR 블렌드에서 상용화제의 첨가로 표면에 불균질하게 존재하던 실리콘이 내부로 침투한 영향으로 판단된다. Konar 등

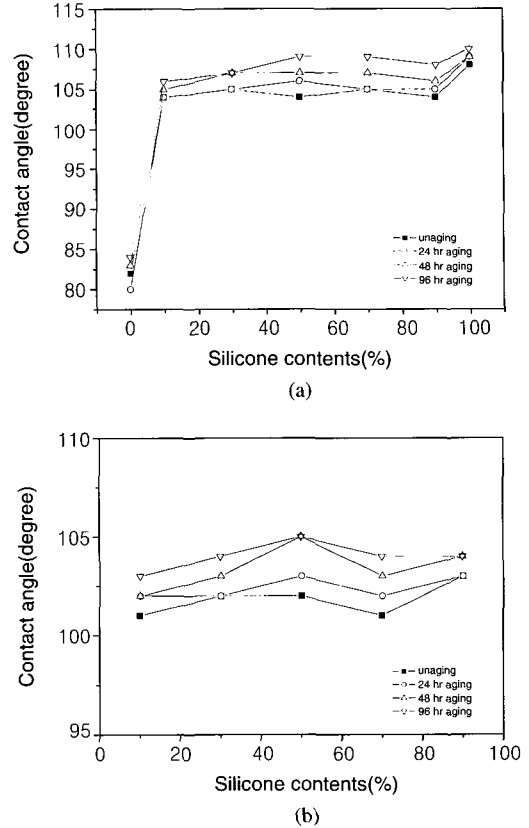


Figure 7. Contact angle of (a) EPDM/SR blends and (b) EPDM/SR blends with 5 phr of compatibilizer.

도⁶ 상용화제인 MAH-g-EPDM을 첨가하면 단순 블렌드보다 극성이 증가하고 표면에너지가 커짐으로 접촉각이 감소한다는 결과를 발표하였다. 열노화한 경우 노화시간이 지남에 따라 상용화제를 첨가하지 않은 EPDM/SR 블렌드와 동일하게 표면의 극성기가 감소하여 접촉각은 증가하는 것으로 생각된다.

4. 결론

EPDM/SR 블렌드의 상용화제 첨가와 열노화에 따른 모폴로지와 물성을 살펴 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) EPDM/SR 블렌드의 경화 거동은 실리콘 고무의 함량이 증가함에 따라 가교 속도는 빨라졌으며, 상용화제를 첨가한 경우에는 스코치 시간과 적정 가교 시간이 증가하였지만 8~10분 정도로 성형 가공의 용이함을 보였다.
- 2) EPDM/SR 블렌드는 본 연구에서 제조한 모든 조성에서 전형적인 연속상-분산상의 모폴로지를 나타내었다. 또한, 상용화제를 사용한 경우에는 EPDM과 SR의 계면장력을 감소시켜 단순 블렌드의 경우보다 분산상의 크기가 감소하였다.
- 3) EPDM/SR 블렌드에 상용화제를 첨가함으로써 경도, 인장 강도와 신장률이 증가하였다. 열노화 시간이 증가함에 따라, 블렌드의 경도와 인장 강도는 감소하였으며, 신장률은 증가하였다.
- 4) 표면 발수성의 척도인 접촉각을 측정한 결과 실리콘 고무의 함량이 증가할수록 블렌드의 접촉각은 증가하였다. 상용화제를 첨가하면 극성이 증가하여 접촉각은 떨어지지만 절연재료에서 요구되는

발수성에는 적합한 값을 나타내었다. 열노화 시간이 증가함에 따라, 블렌드의 접촉각은 모두 증가하였다.

감사의 글 : 본 연구는 부품소재통합연구단과 화인폴리머(주)의 중소기업신뢰성장지원사업 연구비 지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. M. I. Aranguren, *Polymer*, **39**, 4897 (1998).
2. S. L. Abd-El-Messieh, S. El-Sabbagh, and I. F. Abadir, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1509 (1999).
3. R. S. Gorur, J. Mishra, R. Tay, and R. McAfee, *IEEE T. Dielect. El. In.*, **3**, 299 (1996).
4. R. S. Gorur, E. A. Cherney, R. Hackam, and T. Orbeck, *IEEE T. Power Deliver.*, **3**, 1157 (1988).
5. S. Kole, S. Roy, and A. K. Bhowmick, *Polymer*, **36**, 3273 (1995).
6. J. Konar, S. Kole, N. Avasthi, and A. K. Bhowmick, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 501 (1996).
7. S. Kole, A. Bhattacharya, D. K. Tripathy, and A. K. Bhowmick, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 529 (1993).
8. J. K. Kim and H. K. Lee, *Polymer(Korea)*, **25**, 406 (2001).
9. D. W. Kang, B. J. Kim, and D. S. Shim, *J. Korean Ind. and Eng. Chem.*, **12**, 277 (2001).
10. M. R. Kamal, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 231 (1974).
11. M. R. Kamal and M. E. Ryan, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 859 (1980).
12. S. G. Lee, J. H. Lee, K. Y. Choi, and J. M. Rhee, *Polymer(Korea)*, **22**, 258 (1998).
13. S. Kole, R. Santra, and A. K. Bhowmick, *Rubber Chem. Tech.*, **67**, 119 (1994).
14. A. K. Bhowmick, J. Konar, S. Kole, and S. Narayanan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 631 (1995).