



엘라스토머 나노복합체(I)

방 대 석·계 형 산*·조 을 룡**·민 병 각***·신 경 철***†

금오공과대학교 고분자공학과, *목원대학교 디자인소재학과,
한국기술교육대학교 응용화학공학과, *충주대학교 고분자공학과
(2009년 1월 20일 접수, 2009년 2월 3일 수정 및 채택)

Elastomer Nanocomposites(I)

Dae-Suk Bang, Hyoung-San Kye*, Ur-Ryong Cho** ,
Byung-Gak Min***, and Kyung-Chul Shin***†

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh Institute of Technology,
Yangho-dong, Gumi, Gyeongbuk 730-701, Korea

*Department of Design & Materials, Mokwon University, Mokwon Gil 21,
Seo-gu, Daejeon, 302-318, Korea

**Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology & Education,
Chungjeollo, Byeongcheon-Myeon, Cheonan-City, Chungnam, 330-807, Korea

***Department of Polymer Science & Engineering, Chungju National University,
72 Daehak-ro, Chungju-si, Chungbuk 380-702, Korea

E-mail : m8000390@naver.com

(Received January 20, 2009, Revised & Accepted February 3, 2009)

요약 : 최근에 나노충전제를 낮은 부피 분율로 보강한 엘라스토머-나노복합체는 흥미 있는 물성 때문에 관심을 크게 불러 일으켰다. 특히 층화 규산염 클레이(clay), 카본 나노튜브(carbon nanotube), 나노섬유, 탄산칼슘, 금속 산화물 또는 실리카 나노입자 등과 같은 나노충전제를 탄성체에 혼입하면 기계적 물성, 내열성, 동적 기계적 물성, 화염 지연성, 차단성 등이 크게 향상된다. 나노복합체의 물성은 크게 고분자 기질, 나노충전제의 성질과 이들의 혼입 방법에 좌우한다. 탄성체 기질 내에 나노충전제들의 균일한 분산은 원하는 물리적 특성과 기계적 특성을 얻기 위한 일반적 필수조건이다. 본 논문은 층화 규산염, 실리카(silica), 카본 나노튜브(carbon nanotube), 나노섬유와 여러 가지 다른 나노입자로 보강된 탄성체 나노복합체의 현재 개발 현황을 소개하였다.

ABSTRACT : Recently, elastomer-nanocomposites reinforced with low volume fraction of nanofillers have attracted great interest due to their fascinating properties. The incorporation of nanofillers, such as, layered silicate clays, carbon nanotubes, nanofibers, calcium carbonate, metal oxides or silica nanoparticles into elastomers improves significantly their mechanical, thermal, dynamic mechanical, barrier properties, flame retardancy, etc. The properties of nanocomposites depend greatly on the chemistry of polymer matrices, nature of nanofillers, and the method in which they are prepared. The uniform dispersion of nanofillers in elastomer matrices is a general prerequisite for achieving desired mechanical and physical characteristics. In this paper, current developments in the field of elastomer nanocomposites reinforced with layered silicates, silica, carbon nanotubes, nanofibers and various other nanoparticles have been addressed.

Keywords : nanocomposite, nanofiller, organoclay, NR-nanocomposite, BR-organoclay nanocomposite, montmorillonite-SBR nanocomposite, carboxylated acrylonitrile butadiene-clay (XNBR) nanocomposite, EPDM-organoclay nanocomposite

I. 서 론

나노기술은 21세기의 연구기술에서 가장 전도유망한 분야 중에 하나이다. 나노기술과 나노과학의 연구는 약 40여 년 전 부터 시작되었지만 지난 10년 전에는 이런 기술들의 큰 주류가 화학분야에서 생물분야로, 재료과학분야에서 전기공학분

야로 다양하게 전개되었고, 여러 가지 제조 방법들이 새로 만들어지고, 전문적 기술은 연구실험실로부터 나노기술을 인도하여 실용화된 시장으로까지 확대되었다.

“나노기술”이라는 용어는 적어도 일차원적으로 나노미터 크기의 모든 형태의 충전제를 말한다. 조금 더 자세하게 말하면, 경질형 무기/유기 입자로 보강되어 있는 고분자인 경우,

적어도 한쪽 길이가 나노미터 크기로 되어 있으면 이것은 고분자 나노복합체라고 부른다. 이러한 유기-무기 혼성 재료는 구조 복합체로서 중요한 역할을 할 뿐만 아니라 매트릭스(matrix)와 충전제 입자간의 계면 상호작용을 최적화할 수 있는 가장 좋은 예로 표현할 수 있다.

이와 같은 강력한 고분자-충전제 계면은 혼성(Hybrid) 재료의 제작에 매우 중요한 방법으로 여겨진다. 이런 유기-무기 혼성 재료에 대한 관심의 증가로부터 초기 준비 단계에서 나노 구조로 된 재료를 조절할 수 있는 능력을 가지게 되었고 이것이 분자 수준, 즉 10억분의 1의 길이까지 이어질 수 있었다. 이런 유기-무기상간의 상호 작용의 수준에 의존하여 혼성 재료들은 약한 반 데어 발스 결합(van der Waals), 수소 결합 또는 정전기 상호작용을 가질 수도 있고, 강한 화학 결합으로 이루어 질 수도 있다. 충전제가 나노복합체에 물성에 미치는 영향을 결정하는 매개 변수들은 충전제 크기, 모양, 종횡비와 충전제-매트릭스(matrix) 상호작용 들이다.

나노충전제는 나노수준이고 비표면적이 매우 크다. 나노충전제의 보강 특성이 나노복합체에 따라 다르고, 심지어는 무게 분율이 10% 미만인 경우처럼 매우 낮은 분율에서도 뚜렷하게 나타나는 이유가 바로 비표면적 때문이다. 대표적인 나노복합체의 물성은 matrix와 충전제 간의 벌크 물성에 의하여 표현된다. 복합체 물성과 충전제 물성간의 관계는 저 신장율과 강성도를 이끌어낸다. 특히 나노복합체에서는 재료의 물성과 계면은 서로 관계가 있다. “결합 고분자”와 “상계계”라는 전문용어는 모두 계면에 관련된 고분자를 표현하는 데 사용했다. 극히 높은 비표면적을 가진 나노충전제로 보강된 고분자 내에서의 계면구조와 벌크구조는 다르다고 알려져 있다. 만약 계면에서 상호작용이 강한 고분자이면, 또는 계면에서의 고분자 구조가 벌크(bulk) 상태와 매우 다르다면 대개 이런 경우의 재료는 다른 물성들이 측정되어진다. 이런 변화들은 기본적으로 거시적 또는 미시적인 복합체 내에서 발견되는 변화와는 다르다. 왜냐하면 계면에서의 부피는 전체 부피의 일부분이기 때문이다. 또한 이런 차이들은 기존 충전제와 나노충전제 사이에서 그들의 충전제의 종횡비와 입자경에서 나타난다.

본 총론에서는 엘라스토머 나노복합체에 관한 최근 연구에서 사용되는 여러 가지의 나노충전제와 여러 탄성체와 결합한 나노복합체의 성질과 구조에 초점을 맞추어 논의하고자한다.

II. Elastomer Nanocomposites

1. Natural Rubber(NR), Polyisoprene(IR) and Epoxidized Natural Rubber(ENR)

Varghese¹는 나노복합체 제조를 위하여 향후 효과적으로 이용되는 용융체 삽입법(melt intercalation method)을 사용하였으며, 또한 천연고무(NR)와 에폭시화(epoxidized) 천연고무(NR)

을 블랜드(blend)한 나노복합체의 물성을 연구하였다. 또한 몬토릴로나이트(montmorillonite) 클레이(clay) 나노복합체의 기계적 성질에 상용화제의 효과를 연구하였다. 이 결과에서 Si-69로 표면 처리된 클레이(clay)는 엘라스토머 콤파운드(elastomer compound)에 우수한 인장 강도를 제공한다. 또한 Jia²와 그의 연구자들은 나노클레이(clay)-나노카본블랙(carbon black)가 혼합된 충전제가 NR복합체에 미치는 영향에서는 충전제의 상승효과가 있음을 밝혔다.

천연고무 라텍스(latex)에 층화된 규산염(layered silicate)을 혼입한 나노복합체³는 전단력을 이용한 분산 블렌딩(Blending) 기법을 사용하여 시료를 제조하고 현미경과 XRD(X-ray Diffraction)를 통하여 얻은 결과, 클레이(clay) 입자가 건조된 라텍스에 잘 분산됨을 알 수 있고, 판상형으로 된 입자들이 편향적 배향을 갖고 있기 때문에 반투명한 나노복합체를 형성한다. 또한 가교 고무에서 얻을 수 있는 기계적 물성과 비슷한 수준을 나타내며 내용제성도 향상되었다. 이런 현상들은 클레이(clay) 라멜라(lamellae)와 고무간의 접착력 향상에 기인한다고 판단된다.^{4,5,6}

4 wt%의 SiO₂를 첨가한 새로운 천연고무/실리카(NR/SiO₂) 나노복합체⁷ 자가 조립 기술을 이용하여 라텍스 콤파운딩(latex compounding)하여 개발되었다. 산화규소 나노입자(SiO₂ nanoparticle)는 천연고무 매트릭스(NR matrix)내에 균일하게 분산이 되었고 평균 사이즈(size)가 75 nm이고 구형 나노클러스터(nano-cluster) 형태이다. 산화규소(SiO₂)를 첨가하지 않은 천연고무(NR)와 비교하면 나노복합체의 내열성이 크게 증가되었다.

Ansarifar와 그의 연구자⁸들은 bis(3-triethoxysilylpropyl-) tetrasulphide (TESPT)로 사전 처리된 침전된 비정형 실리카 나노충전제(silica nanofiller)를 약간의 양을 사용하여 천연고무 보강용과 가교용으로 사용되었다. 실리카 입자는 고무상에 완전히 분산되고 사전 처리된 TESPT에 존재하는 황을 이용하여 1차 가교가 되었다. 따라서 충전된 고무가 1차적으로 TESPT 내에 존재하는 황이 가교에 사용되었기 때문에 물성도 역시 향상되었다.

카본(carbon) 나노입자, 나노튜브(nanotube)와 흑연 나노입자가 천연고무 나노복합체(NR nanocomposites)의 물리적 성질과 기계적 성질에 미치는 영향이 연구되었다.^{9,10,11,12} Knite¹¹는 카본블랙 고분자형 나노복합체(Carbon black polymeric nanocomposites)를 거대크기와 나노크기로 폴리이소프렌(polyisoprene) 나노복합체에 활용하여 연구하였다. 충전제는 입자경이 약 30 nm인 초전도 카본블랙(Printex XE₂, Degussa)이 사용되었으며 폴리이소프렌(polyisoprene)에 10 phr의 카본블랙을 포함한 복합체에서 텐소리지스티브(tensoresistive) 전기저항 의존성이 일축 인장 변형에 어떻게 영향을 주는 지를 연구하였다. 전도성 Atomic Force Microscope(AFM)이 카본블랙 전도성 네트워크(network)가 절연 매트릭스(matrix)에 맵핑(map-

ping)하는 데 사용되었다. 반면에 복합체의 나노화학적 특성을 연구하기 위해서 tapping형 Atomic Force Microscope(AFM)가 사용되었다.

나노 산화아연(ZnO)과 콤파운드된 천연고무의 가교 매개변수를 Table 1⁴에 열거하였다. 최대 토크(Torque)값은 고무에 사용하는 범용 산화아연 콤파운드 (ZnO compound)와 비교하여 나노입자로 된 산화아연의 함량이 3 phr과 5 phr인 콤파운드가 약 12%의 증가를 보였다. 이는 산화아연 입자크기의 감

소로 인한 표면적의 증가로 천연고무 매트릭스(NR matrix)와 산화아연(ZnO) 나노입자와의 향상된 상호작용으로 인하여 좋은 가교 상태를 보여주고 있다. 탄성율을 나타내는 최대토크(Torque) 값과 최소 토크(Torque)O 값의 차이도 약 12%의 증가를 가져왔다. 최적 가교 시간과 스코치(Scorch) 시간은 거의 영향을 미치지 않았다. Reversion time(가역 시간)은 NR-RG에 비하여 NR-N5가 약 25% 정도 향상되었다. 산화아연(ZnO)을 탄성체에 가하면 열안정성을 향상시키기 때문에 나노입자로

Table 1. Formulation and Properties of NR Compounded with ZnO Nanocomposites

Compound Designation	NR-RG	NR-N5	NR-N3
Formulation	NR-100 ZnO-5 Stearic Acid-2 Antioxidant(TQ)-2 CBS-0.8 TMTD-0.2 Sulphur-2.5	NR-100 ZnO-5 Stearic Acid-2 Antioxidant(TQ)-2 CBS-0.8 TMTD-0.2 Sulphur-2.5	NR-100 ZnO-3 Stearic Acid-2 Antioxidant(TQ)-2 CBS-0.8 TMTD-0.2 Sulphur-2.5
ZnO used Maximum Torque, (M _h), lb/in	Rubber grade 66.4	ZnO nanoparticles 74.3	ZnO nanoparticles 74.5
M _h -M _l lb.in	65.3	73.5	73.0
Scorch time (min)	5.0	4.6	4.5
Cure time (min)	6.8	6.7	6.6
Reversion time (min)	15.7	19.4	13.8
Cure rate index (% min ⁻¹)	54.6	46.2	50.0

CBS: N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfenamide; TMTD: Tetramethylthiuram disulfide; TQ; Polymerized 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline.

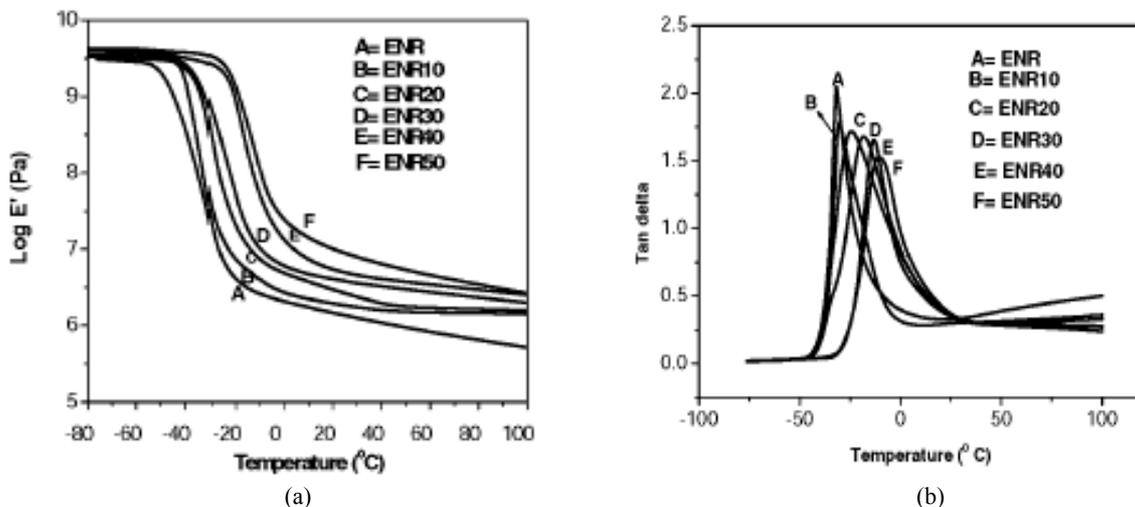


Figure 1. Plots of (a) storage modulus versus temperature; and (b) tan delta versus temperature for ENR-silica hybrid nanocomposites (ENR10 = ENR + 10 wt.% TEOS, number = TEOS wt. %).

된 산화아연을 일반 고무용 ZnO 대신 사용하면 엘라스토머 컴파운드(elastomer compound)의 열 저항성이 향상되고, 열 안정성이 증가되어 열에 의한 분해를 방지해 준다.

탄산칼슘-천연고무 라텍스 나노복합체(Calcium-Carbonate-NR latex nanocomposites)¹⁵는 표면 처리된 나노탄산칼슘(nano-CaCO₃)과 천연고무 라텍스(NR latex)에 실온화반응 이전에 가하여 제조했다. 이로부터 물리적 물성, 열적 산화 노화물성, 열적 분해물성과 초미세구조 등이 분석되었다. 탄산칼슘-천연고무 라텍스 나노복합체(Calcium-Carbonate-NR latex nanocomposites)의 구조와 물성은 분명히 천연고무 라텍스에 혼합된 표면 처리된 나노탄산칼슘에 의하여 향상되었다.

Bandyopadhyay 연구팀¹⁶에 의하여 에폭시 천연고무-실리카 나노복합체 (silica nanocomposites)에 대한 합성과 구조-물성 연구가 행해졌다. Figure 1-a은 온도에 따른 저장탄성율의 그래프이며, Figure 1-b에서는 온도에 따라서 손실 탄젠트(tangent)를 보여준다. 이들 그림에서 TEOS 농도가 증가함에 따라 탄성율의 변화는 모두 유리 영역 뿐만 아니라 고무 영역으로 증가함을 보여주고 이는 고무-실리카 상호작용으로 기인된다고 밝혔다. 이러한 현상은 에폭시 천연고무 주쇄 주변에 있는 수소결합으로 인한 상호작용과 성장한 실리카 입자의 실라놀 그룹(silanol group) 때문이다.(Figure 2)

Figure 3에서는 에폭시 천연고무-실리카(ENR-silica) 혼성 나노복합체에 대해서 TEOS 농도의 증가에 따른 DTG

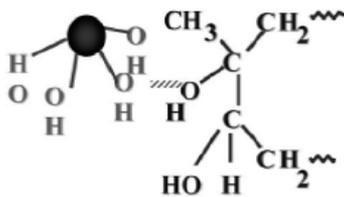


Figure 2. Hydrogen bonded ENR-silica interactions.

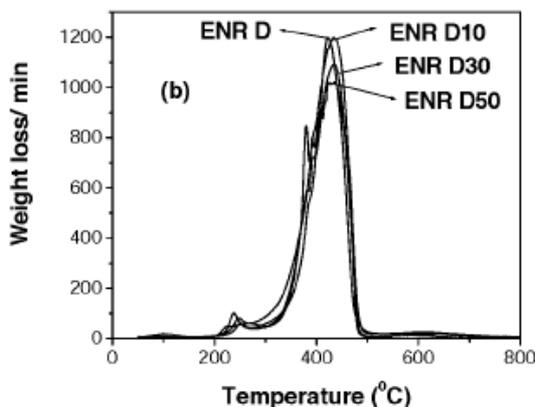


Figure 3. ENR-silica hybrid nanocomposites (letter 'D' in legends indicates dicumyl peroxide (DCP) crosslinked samples, and number = TEOS wt. %).

(Differential Thermogravimetry) 분석을 보여준다. 천연고무-실리카(ENR-silica)계에서 나타나는 강력한 고무-실리카(silica) 상호작용은 DTG 차트(chart)에서도 반영되었다. 천연고무-실리카계(ENR-silica system)에서 최대토크(Tmax)값이 23 °C 차이만큼 이동했다. 또한 강력한 에폭시 천연고무-실리카(ENR-silica) 결합으로 인하여 열에너지는 충전제로 이동되고 따라서 최대 분해온도는 고온 쪽으로 이동된다.

2. Polybutadiene Rubber (BR)

Sadhu and Bhowmick^{17,18,19}은 폴리부타디엔-유기클레이 나노복합체(BR-organoclay nanocomposites)의 유변학적 성질과 기계적 성질을 연구하였다. 특히 die-swell에 미치는 영향은 유기클레이로 충전된 시료(BROC4)보다는 montmorillonite (MMT)로 충전된 시료(BRN4)에서 낮게 나타났다. (Figure 4). Song²⁰은 친유기성 클레이의 개질제 농도 변화가 폴리부타디엔/유기클레이 혼성물(BR/organoclay hybrid)²¹의 가교 거동과 기계적 물성에 미치는 영향을 분석한 결과 가교 토크(torque) 값의 크기 순서는 BR/Cloisite 15A > BR/Cloisite 10A > BR/Cloisite 20A > BR/Cloisite 25A > BR/Cloisite 30B > BR/Cloisite Na⁺이고, 가교 속도 역시 같은 추세를 보였다. 가장 많은 양의 개질제를 포함하는 유기클레이는 폴리부타디엔-친유기성 클레이 나노복합체(BR/organoclay nanocomposites)에서 토크(torque) 차이도 크게 나타나고, 가교 속도 또한 빠르다. 아연염 형성은 황과 긴 사슬을 가진 암모늄 개질제의 참여로 가능성을 높여주고 가교의 형성을 촉진시킨다.

액체폴리부타디엔 고무 / 친유기성 클레이 나노복합체 겔 (Liquid polybutadiene rubber/organo-clay nanocomposite gel)²²의 유변학적 성질이 연구되었다. 이 연구는 고분자-클레이의 상호작용과 온도 뿐만 아니라 배향성 - 비배향성, clay exfoliation

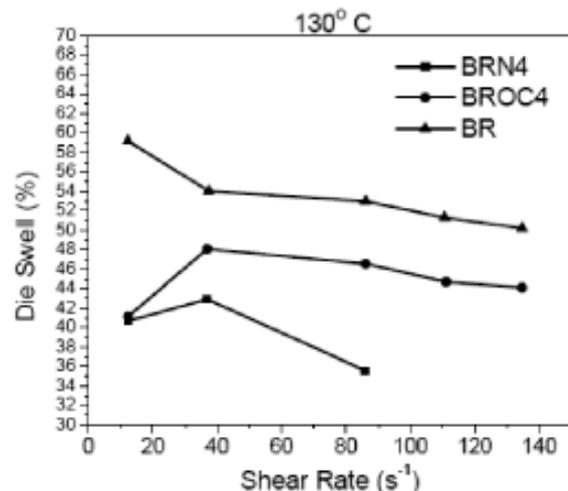


Figure 4. Die-swell versus log shear rate of BR and its nanocomposites.

의 영향을 살펴보았다. 클레이 나노복합체(Clay nanocomposites)에 정상 전단 시험을 온도 26 °C~136 °C의 범위에서 비가역-가역 점도 전이 영역을 측정하였다. 이 전이는 전단 장(shear field), 액체 고무의 분자량과 end group에 크게 좌우되며, 비가역 전이는 clay의 exfoliation에 기인하고, 가역 전이는 clay sheet의 전단유도 배향-비배향 전이로 이해된다. 고분자-클레이 상호작용이 배향-비배향을 조절할 수 있는 주요인이고 반면에 전단 장은 이런 전이 유도에 중요한 역할을 한다.

Liao²³는 폴리부타디엔(BR)/개질형 몬토릴로나이트 나노복합체(organically modified montmorillonite nanocomposites)에서 폴리이소프렌 나노복합체(polyisoprene nanocomposites)와 스티렌-부타디엔 고무 나노복합체(styrene-butadiene rubber nanocomposites)를 *in situ* anionic intercalation polymerization을 이용하여 준비하였다. 이 결과 어느 정도의 exfoliated nanocomposites를 *in situ* anionic polymerization으로 준비할 수 있었다. 폴리부타디엔(BR)의 미세구조를 분명히 변화시킬 수 있는 것은 나노클레이의 혼입으로 가능하다. 즉, BR의 미세구조 중에서 1,2-unit, 3,4-unit, trans-1,4-unit 등은 유기클레이의 농도의 증가와 함께 크게 증가하지만, 시스-1,4 구조는 감소하였다. 또한 유기클레이는 분명하게 고무 매트릭스를 튼튼하게 만든다. 다시 말하면 나노복합체의 경도와 인장강도는 크게 증가하지만 영구 변형율은 크게 변하지 않는다.

BR에 혼입된 나노사이즈 탄산칼슘이 재래식 탄산칼슘과 비산회(fly ash)와 비교하여 물리적, 기계적, 열적, 화염지연 물성에 미치는 영향을 연구하였다.²⁴ 이러한 물성들의 향상은 9 nm크기의 탄산칼슘에서 가장 뚜렷하게 보였다.

3. Styrene-Butadiene Rubber (SBR)

SBR은 합성 고무 중에서 가장 수요가 많은 고무이다. 그래서 SBR에 관한 많은 연구가 진행되어져 왔다. 여러 연구자들은 nanoclay가 SBR에 미치는 영향을 여러 물성을 통하여 연구하였다.^{20,25-31} Sadhu와 Bhowmick²⁵은 여러 종류의 clay개질체가 나노복합체에 미치는 영향을 연구하였다. Figure 5에서는 SBR-클레이 나노복합체의 기계적 물성의 변화를 보여주고 있다. 이는 아민(amine) 개질체의 사슬길이의 변화에 기인한다고 판단된다. 분명히 개질된 클레이의 인장강도의 증가를 나타내고 있다.

Figure 6²⁹에서는 인장 강도의 증가는 사용한 고무의 고유 성질에 의하여 좌우됨을 보여준다. SBR의 styrene % 함량에 따라 기계적 성질의 변화를 나타내었다.

SBR-클레이 나노복합체의 형태학적인 관찰이 Sadhu와 Bhowmick³²에 의해 연구되었다. AFM을 통해서 SBR-클레이 나노복합체를 두 가지 다른 배율로 관찰한 결과 clay 입자는 exfoliate되었고, 균일하게 분산되었음을 밝혔다(Figure 7-a, 7-b). 평균 입자 두께는 약 15~20 nm이고 종횡비는 약 100 정도이다.

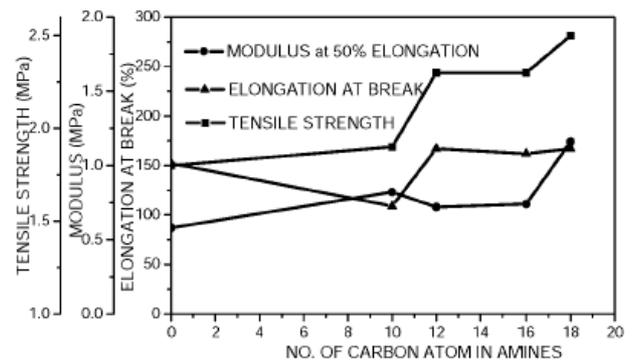


Figure 5. Variation of mechanical properties with variation in carbon atoms in the amine chains for MMT-SBR composites.

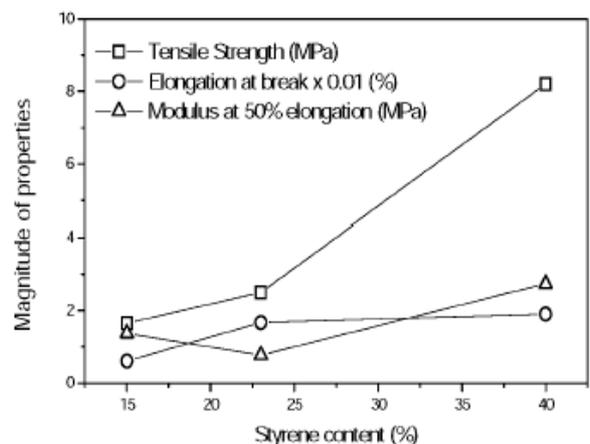


Figure 6. Variation in mechanical properties with styrene content in SBR based nanocomposites.

Montmorillonite-SBR nanocomposite의 성공적인 합성은 노말-부틸리튬 개시체를 사용하여 *in situ* 음이온 합성(anionic polymerization)³²에 의하여 행하여졌다. 속도론적 연구와 ¹H NMR 결과로부터 친유기성 montmorillonite(OMMT)의 첨가, 즉 OMMT 함량이 3 wt%이내일 때 전체적으로 리빙 고분자합성(living polymerization)의 변화와 동중합체의 성분에 영향을 미치지 못했다. 그러나 Gel Permeation Chromatograph(GPC)의 결과는 OMMT를 첨가로 인하여 복합체내에서 소량의 고분자인 SBR이 생성되어 중량평균분자량이 증가하고 다분산지수 또한 커졌지만 수평균분자량은 변하지 않았다. Transmission Electron Microscopy(TEM)과 X-ray 회절 시험 결과를 통하여 25 wt% styrene과 OMMT 1~4 wt%로 이루어진 나노복합체내에는 완전한 exfoliated structure가 존재하고, styrene은 OMMT 층의 확산에 커다란 역할을 하였다. 게다가 이 나노복합체는 OMMT가 약 2.5~4 wt%일 때 기존의 SBR보다 높은 유리전이 온도, 열안정성, 인장강도와 파단 신장율을 소유하였다.

분말형 카본 나노튜브 스티렌-부타디엔 엘라스토머 복합체(Carbon nanotubes (CNTs) powder styrene-butadiene rubber

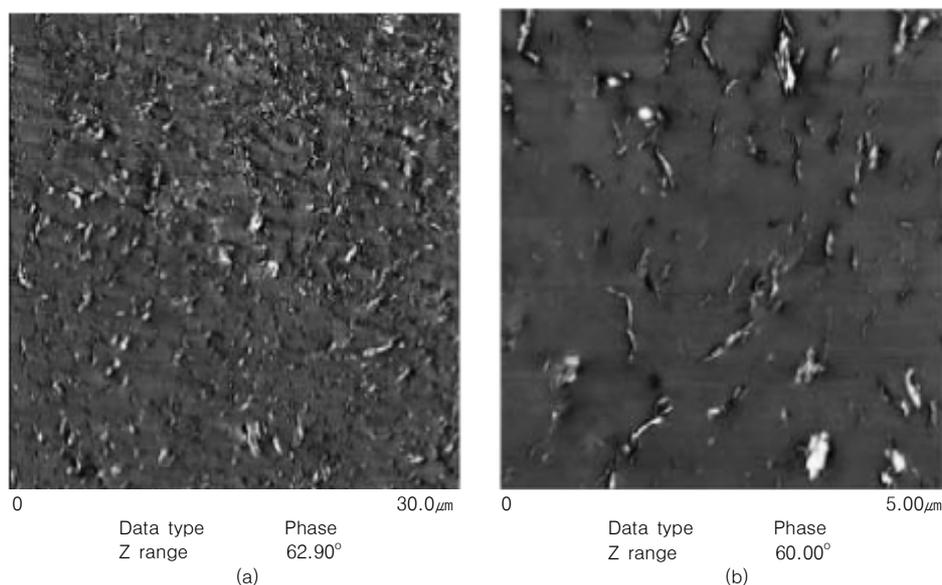


Figure 7. AFM photographs of SBR-organoclay at (a) low and (b) high magnifications.

(SBR) composites)³³ SBR latex에 CNT 현탁액을 분사 건조 (spray drying)하여 제조하였다. 이 분말은 평균 직경이 10 nm 이고 균일한 구 모양을 하고 있다. 엘라스토머 매트릭스 내 카본 나노튜브(CNT)의 분산은 기존의 기계적인 혼합 방법에 의하여 행하여진 엘라스토머 복합체와 비교하여 훨씬 향상되었다. 따라서 SBR 복합체에 CNT가 미치는 영향은 이 SBR powder의 가교 공정, 열적 기계적 물성에 의하여 자세하게 연구되었다. 또한 Differential Scanning Calorimeter(DSC) 분석에 의하면 SBR 복합체의 유리전이온도는 CNT의 증량에 따라 높아진다. 가교 공정에서는 CNT에 의한 SBR 복합체의 가교 지연을 보여준다. 동적 기계적 분석을 통하여 composites의 저장 탄성율은 CNT의 증가에 따라 향상되고 특히 CNT의 함량이 30 phr이상일 경우 뚜렷하게 나타난다. 순수 SBR 복합체와 비교하면 60 phr 함유된 composites의 경도, 인장강도, 인열강도는 각각 73.9%, 327.7%, 191.1% 정도 향상되었다. 이는 엘라스토머 복합체내의 CNT의 균일한 분산과 CNT의 우수한 기계적 성질에 기인함을 알 수 있다.

전도성 나노복합체³⁴는 나노 크기의 Cu-Ni 분말 형태 충전제와 고분자 매트릭스로서 스티렌-부타디엔 고무(styrene-butadiene rubber)를 사용하여 제조하고 충전제의 함량은 무침가에서 40 phr까지 변량되었다. 이 고분자 복합체내의 연속성 전도 가교 결합의 형성에 기인하여 전기 전도성을 나타낸다. 나노충전제의 함량에 대한 DC전압 저항 측정은 침트 제한성을 체크(check)하기 위하여 행하여졌다. 일정한 압축 응력 적용 하에 온도, 압력, 시간의 효과가 DC저항과 AC저항에 충전제 함량에 따라 어떻게 작용되는 지를 연구하였다. 이 복합체의 온도에 대한 AC 저항과 DC 저항의 변화는 증가로 나타나고, 가해진 압력과 견디는 시간의 변화는 DC 저항이 지수함수

적 감소를 나타낸다.

4. Acrylonitrile-Butadiene Rubber(NBR)

여러 종류의 NBR과 carboxylated acrylonitrile butadiene rubber (XNBR)-clay nanocomposites을 제조하기 위하여 용융 블렌딩, 용액 블렌딩, latex 블렌딩 기술을 사용하였고 이 composites의 물성을 측정하였다. 다른 아크릴로니트릴(acrylonitrile) 함량이 나노복합체의 기계적,³⁷ 동적 기계적, 유변학적 성질에 미치는 영향을 Sadhu와 Bhowmick^{26,29,32}과 Mahaling과 연구자³⁶들이 연구하였다. 아크릴로니트릴 함량의 가장 많은 고분자

Table 2. Mechanical Properties with Varying Degrees of Polarity of Rubber

Sample Designation	Tensile Strength (MPa)	Elongation at Break (%)	Modulus at 50% Elongation (MPa)	Volume Fraction of Rubber in Swollen Gel (Vr)
19NBR	3.00	362	0.66	0.332
19NBRN4 ^{a)}	2.73	147	1.00	0.359
19NBROC4 ^{a)}	3.60	154	1.23	0.436
34NBR	2.10	399	0.53	0.215
34NBRN4	2.00	279	0.68	0.219
34NBROC4	4.85	923	0.52	0.150
50NBR	2.75	553	0.55	0.178
50NBRN4	2.10	414	0.57	0.224
50NBROC4	5.60	679	0.65	0.264

a) 19NBROC4=nitrile rubber with 19% acrylonitrile+4phr octadecyl amine modified MMT, 19NBRN4=nitrile rubber with 19% acrylonitrile+4phr MMT.

에서 가장 큰 물성의 향상을 보였다.(Table 2) 나노클레이는 가장 적은 4phr 함량에서부터 그 이상의 함량에서 고무의 동적 기계적 성질에 영향을 주었다(Figure 8). 저장 탄성율, 손실 탄성율과 탄젠트 델타(tangent delta)들도 상호작용과 intercalation(삽입) 정도에 따라 변화되었다. 이런 물성의 변화는 intercalation(삽입)과 interaction(상호작용)의 정도가 변하면 기저고무의 극성과 성질에 의하여 영향을 미친다. 예를 들면, 저장 탄성율은 NBR의 친유기성 클레이 유기성의 함량의 증가에 따라 증가되고, 증가 정도는 50 NBR system에서 최대로 나타난다.

34 NBR과 그의 나노복합체의 전단 점도를 130 °C에서 전단 속도에 대하여 실험한 결과를 Figure 9에서 표현하였다. 모든 시스템에서 전단 속도가 증가함에 따라 연속적인 전단 점도의 증가 즉, power-law 방정식이 적용되는 전단 담화(shear thin-

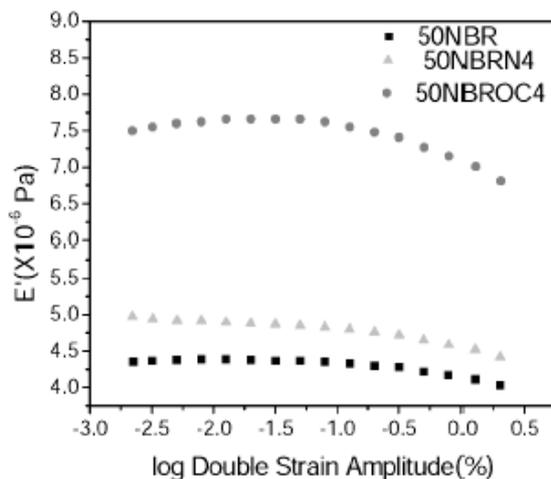


Figure 8. log E' vs log strain plot of 50NBR and its nanocomposites.

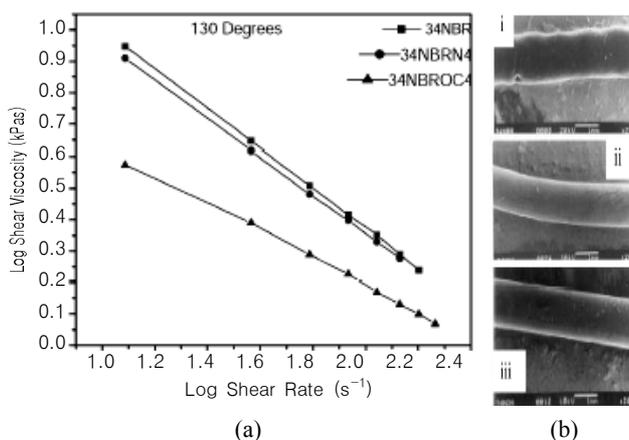


Figure 9. (a) The log Shear Viscosity vs log Shear Rate of 34NBR and its nanocomposites at 130°C; and (b) SEM photographs depicting die-swell behavior of extrudate of (i) 34NBR; (ii) 34NBRN4; and (iii) 34NBROC4.

ning) 효과를 보여주었고, 놀라운 것은 34NBROC4 복합체의 전단 점도가 34NBRN4보다 낮았다. 또한 34NBRN4는 34NBR의 점도보다도 더 낮았다. 이와 비슷한 경향이 110 °C와 120 °C에서도 나타났다.

이 결과는 개질된 나노충전제와 개질되지 않은 나노충전제의 혼입에 의한 가공성의 개선으로 설명했다. 이것이 나노복합체만이 가지는 특성이다. 고무의 극성은 역시 나노복합체의 가공 거동에 영향을 끼쳤다. 극성이 높을수록 나노클레이의 혼입에 따른 전단점도의 감소가 더욱 커졌다.

두 가지 종류의 노화방지제인 파라 페닐렌 디아민(p-phenylene diamine, IPPD)과 2,2,4-tri-methyl-1,2-dihydroquinoline(TMQ)가 SiO₂가 보강된 NBR 매트릭스 나노복합체에 혼입되었을 때의 분해 공정에 대한 영향을 분석하였다.³⁵ 실리카 나노충전제가 가교된 카르복실화된 니트릴 고무(carboxylated Nitrile rubber)의 열적, 기계적 물성과 가교 매개변수에 대한 영향도 연구되었다. 아연이온이 코팅(coating)된 나노크기의 실리카, 코팅되지 않은 나노크기의 실리카와 범용 실리카 충전제를 각각 5 phr을 사용하여 가류 특성과 강도를 측정된 결과 아연이온이 코팅된 실리카가 향상된 보강효과와 가교특성을 보였다. 이는 분자적 입장에서 이오노머 고무(ionomer rubber)의 형성에서의 상호작용으로 설명할 수 있다. 황(sulfur)/메캅토벤조티아졸(mercaptobenzothiazole) 가교 시스템이 메틸렌디아닐린(methylenedianiline)/디페닐구아니딘(diphenylguanidine) 가교 시스템(system)에 비하여 가교물의 열안정성, 기계적 성질과 계면 접착력이 월등히 우수한 것으로 나타났다.

Yue³⁸와 그의 연구팀은 수소 결합된 니트릴 고무(hydrogenated nitrile rubber, HNBR)/카본 나노튜브(carbon nanotube, CNT) 나노복합체를 제조하는 두 가지 방법을 제시하였다. CNT가 복합체의 가교에 미치는 영향을 연구하기 위하여 두 가지 종류의 가교제 즉, 디큐밀 과산화물(dicumyl peroxide)과 2,5-dimethyl-2,5-ditert-butyl peroxy hexane을 사용하여 HNBR에 첨가하여 가교시켜 가교 공정과 기계적 성질을 측정하였다.

Sahoo와 Bhowmick³⁹은 카르복실화된 니트릴 고무(carboxylated nitrile rubber, XNBR)에 가교제로서 나노입자로 된 ZnO와의 합성과 그의 응용을 발표하였다. 산화아연 나노입자는 표면적 대 부피의 비가 크다. XNBR의 가교제로서 산화아연 나노입자를 사용하였을 때 기계적 물성과 동적 기계적 물성을 보였다. 특히 최종 인장강도는 공히 신장율의 감소 없이 나노크기의 ZnO-XNBR이 14.9 MPa로 나타나고, 보통 크기의 ZnO-XNBR의 인장강도는 6.8 MPa로 나타났다.

5. Ethylene-Propylene Diene Methylene Linkage Rubber (EPDM)

Acharya^{40,41,42}의 연구에서는 EPDM-클레이(clay) 나노복합체의 구조-물성과의 관계를 확립하였다. Table 3에서 순수 EPDM와 비교하여 기계적, 열적 성질을 표시하였다. 이 결과

Table 3. Thermal Degradation Results of EPDM and Its Nanocomposites

Sample	Initial Thermal Decomposition, T_i (°C)	Final Decomposition Temperature, T_f (°C)	Weight Loss (%)
Pure EPDM	325	460	96.4
EPDM+2wt% 16Me-MMT ^{a)}	341	459	95.2
EPDM+3wt% 16Me-MMT	355	460	92.2
EPDM+4wt% 16Me-MMT	372	461	92.1
EPDM+5wt% 16Me-MMT	372	460	92.0
EPDM+6wt% 16Me-MMT	374	462	91.8

^{a)} 16Me-MMT=hexadecyl amine modified MMT.

에서 나노클레이(nanoclay) 6 phr까지 충전량이 증가할수록 열적 안정성은 향상되고, 이러한 향상은 삽입된 나노클레이 입자와 박리된 나노클레이 입자의 차단 효과에 기인한다고 판단한다.

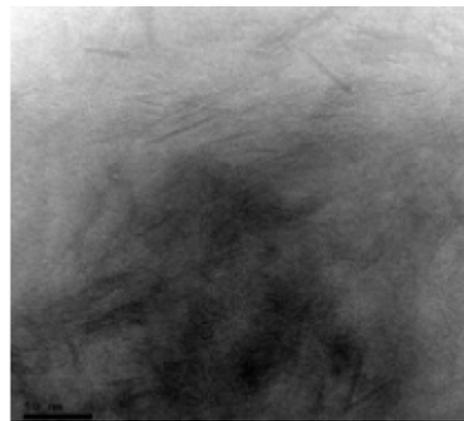
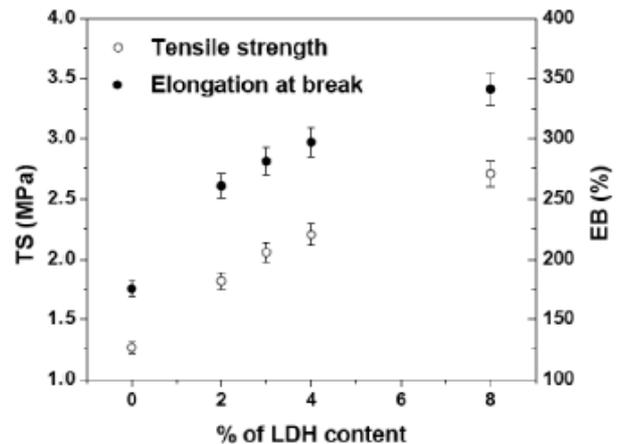
EPDM-유기클레이 나노복합체(organoclay nanocomposites)에 상용화제로서 그래프티드 글리시딜 메스아크릴레이트(grafted glycidyl methacrylate, GMA)를 사용하여 상용화제의 영향을 Gatos⁴²가 행하였다. GMA와 가교제의 연결된 작용으로 삽입(intercalation)이 좋아지고 엘라스토머 복합체의 기계적 성질이 향상되었다. EPDM-montmorillonite nanocomposites의 가교 시스템간의 비교 연구가 행해졌다.⁴³ 이 결과 클레이는 황으로 가교된 EPDM 복합체내에 균일하게 분산되고 박리(exfoliated)되었다. 반면에 clay는 과산화물로 가교된 복합체내 삽입 구조 안에 존재하고 여러 층으로 쌓여 있었다.

Chang⁴⁴은 sodium montmorillonite를 옥타데실 암모늄 이온(octadecyl ammonium ion)으로 개질시키고, 이것을 EPDM 올리고머(oligomer)와 혼합한 후 기계적 물성을 측정할 결과 인장강도, 인열강도, 동적 저장 탄성율과 기체 투과율에서 큰 개선을 보였다.

EPDM-재래식 황 가교 시스템의 가교 특성에 친유기성 클레이가 미치는 영향 측면에서는 가교 특성의 향상이 충전제 입자경의 감소와 친유기성 클레이 구조에서 아민작용기의 영향으로 판단하였다.

Kang⁴⁵은 여러 가지 상용화제의 역할에 대한 연구를 하였다. 특히 maleic anhydride 개질 EPDM(EPDM-g-MA)과 친유기성 클레이를 개질한 maleic anhydride-grafted liquid vinyl polybutadiene (LVPB-g-MA)이다. LVPB-g-MA-modified organoclay는 X-ray 회절 시험으로 측정할 결과 분산도가 향상되었고, 열적 안정성과 탄성율이 향상되었으며 팽윤도는 저하되었다. 그러나 내화성은 개질되지 않은 EPDM/친유기성 컴퍼운드(organoclay compound)에 비하여 EPDM/LVPB-g-MA-modified organoclay system에서 더욱 저하되었다.

Acharya⁴⁶는 EPDM-LDH(Layered Double Hydroxide) nanocomposites에 대한 구조-물성 관계를 정립하였다. 부분적으로

**Figure 10.** TEM image of EPDM/LDH nanocomposites.**Figure 11.** Tensile Strength (TS) and Elongation at break (EB) of EPDM/LDH nanocomposites.

박리된(exfoliated) EPDM-modified LDH의 모폴로지(morphology)를 Figure 10에서 보여주었다. 또한 Figure 11의 인장강도 측정은 EPDM 매트릭스내의 충전제로서의 LDH의 보강효과를 나타내고 있다. 최종 연신율(EB)도 개질된 LDH 함량이 증가함에 따라 증가했다. 이는 사슬의 미끄럼, 가소화 또는

Table 4. Effect of Nano MgO on Thermal Properties of CR

Sample	T _i (°C)	T _{max} (°C)	Residue (%)	Maximum rate of degradation (%/°C)
CR+ZnO+MgO (conventional)	352	353	28	6.3
CR+ZnO+MgO (nanoparticles)	367	381	27	1.7

Table 5. Mechanical Properties of Different EVA-extended Graphite Nanocomposites

Sample	Tensile Strength (MPa)	Elongation at Break (%)	Modulus(MPa) at		
			50%	100%	200%
EVA	5.54±0.10	310±10	0.72±0.08	1.10±0.10	2.70±0.07
EVA+1EG	6.03±0.14	350±10	0.76±0.10	1.18±0.12	2.82±0.11
EVA+2EG	6.58±0.15	360±10	0.95±0.08	1.54±0.09	3.44±0.07
EVA+4EG	7.51±0.12	320±10	1.26±0.12	2.05±0.10	4.14±0.10
EVA+8EG	4.86±0.10	210±10	1.74±0.10	2.74±0.11	4.67±0.10
EVA+4NG	4.59±0.20	310±10	0.66±0.05	0.94±0.05	1.68±0.10

관상 배향에 기인한다.

6. Chloroprene Rubber (CR)

산화마그네슘(MgO) 나노입자를 개발하고 할로젠 고무용으로 가교 활성화제로서의 효과를 보기 위하여 연구하였다. 산화마그네슘(MgO) 나노입자는 클로로프렌 고무(Chloroprene Rubber)의 열안정성을 향상시킬 수 있었다(Table 4). 또한 산화아연 나노입자는 폴리클로로프렌 고무(polychloroprene rubber)에서 가교 활성화제와 가교제로서 효과적이었다.⁴⁷

7. Poly(ethylene-co-vinylacetate) (EVA)

EVA-층화 실리케이트 나노복합체의 형태학적인 영향이 기계적 물성, 결정성, 전단과 신장 유변학에 미치는 영향이 연구

되었다.⁴⁸ 또한 확장형 흑연(expanded graphite, EG)을 이용하여 EVA-나노복합체를 합성하였다.⁴⁹ Table 5는 가교된 EVA-EG 나노복합체의 기계적 성질을 인장 탄성율(50, 100, 200% 신율에서), 인장 강도, 최종 신장을 등을 자세하게 표시하였다. EG의 농도가 증가함에 따라 EVA의 탄성율은 증가하였다. 순수 EVA와 비교하여 인장 강도는 약 35%의 증가를 가져왔다. 그러나 인장강도와 탄성율의 증가에도 불구하고 이 시스템에서는 신장율의 감소는 8 phr의 EG를 사용한 복합체만 제외하고 나타나지 않았다. Figure 11a-c는 EVA-EG 나노복합체에서 4 phr의 EG, 8 phr의 EG와 더불어 4 phr의 NG(natural graphite)를 사용한 시료의 TEM 사진들이다. Figure 11a로부터 분명한 것은 판상형 흑연은 고무 매트릭스에 균일하게 분산되어 매트릭스와 충전제간의 높은 상호 작용을 이끌어 결과적으로 향상된 인장 강도를 가져왔다. 판상의 두께는 20~30 nm 정도에서 측정되었고, EVA-8EG 나노복합체에서는 흑연 입자가 덩어리로

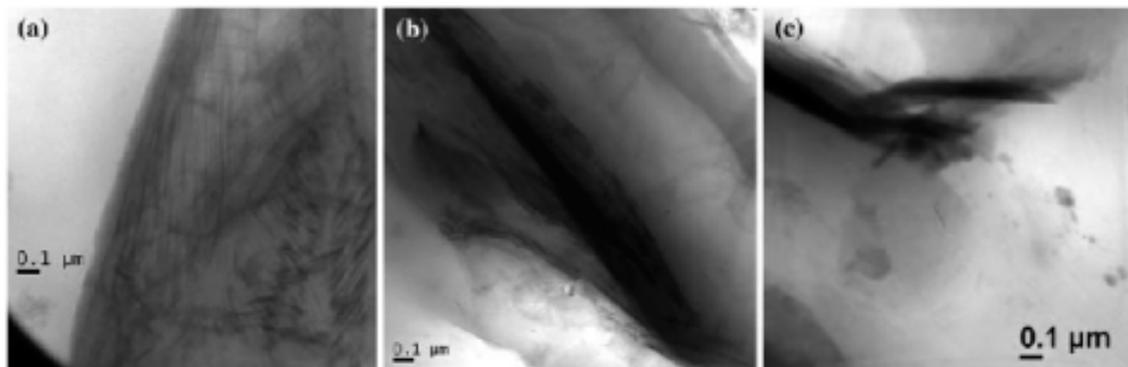


Figure 12. TEM pictures of (a) EVA+4EG; (b) EVA+8EG; and (c) EVA+4NG.

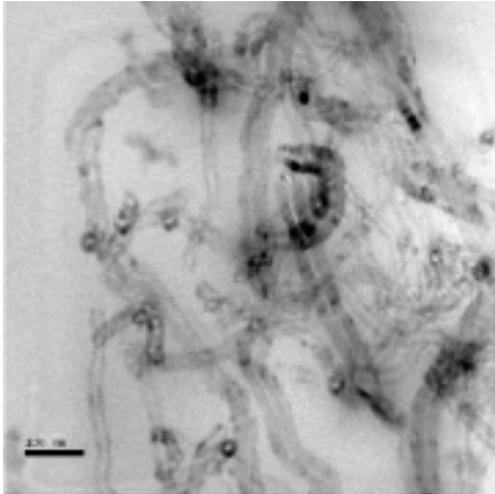


Figure 13. TEM image of amine modified nanotube reinforced EVA nanocomposites.

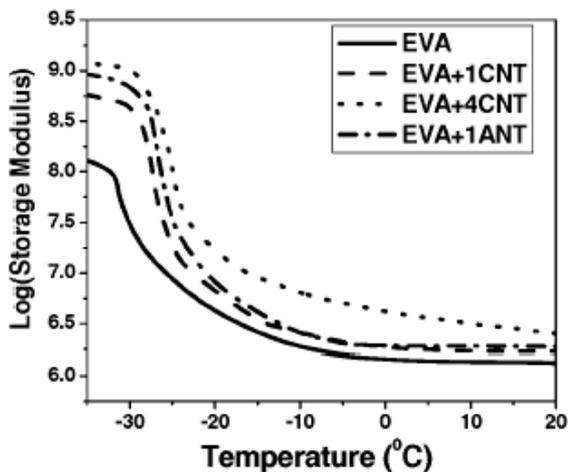


Figure 14. Variation of storage modulus against temperature for EVA nanocomposites having different loadings of CNT and amine modified nanotube (ANT) [Numbering preceding CNT/ANT indicated their loading].

되는 형상을 보여주고 있으며(Figure 11b) 따라서 전체적으로 낮은 물성을 나타냈다. 또한 80~120 nm 정도의 두께 내에서 이 흑연 입자 덩어리가 존재한다. 비슷한 경향으로 EVA-4NG 나노복합체는 판상 평균 두께가 100 nm 이상이었고 흑연 입자 덩어리가 분명하게 보였다.

George⁵⁰는 작용기를 가진 MWNT(mono wall nanotube)와 작용기가 없는 MWNT들이 vinyl acetate가 50%정도 함유된 EVA-MWNT 복합체의 여러 가지 물성에서 어떤 효과를 미치는 가를 연구하였다. Figure 12은 작용기를 가진 MWNT를 보강한 EVA 나노복합체의 TEM사진을 보여주고 있다. 이 나노복합체에 동적 기계적 물성을 Figure 13에 보여주고 있다. 이 그래프에서 4 wt%의 나노튜브를 혼입하여 약 20 °C에서 측정

한 결과 저장 탄성율이 약 10% 향상되었음을 보여주고 있다.

III. 결 론

여러 가지 나노충전재(nanofiller)들을 혼입한 엘라스토머 나노복합체(elastomer nanocomposites)를 소개하였다. 요약하여 여태까지 보여드린 나노복합체가 가지고 있는 여러 장점을 정리하면

- 1) 기존의 복합체와 비교하여 전반적으로 향상된 기계적 물성을 보여주고 있다.
- 2) 두드러진 열 안정성과 자가 소화성 내화특성을 나타내고 있다.
- 3) 나노복합체내 비침투성 충전제의 높은 종횡비가 존재함에 따라 뒤뜰린 경로가 형성되어 수십 배의 기체투과저항성을 보여주고 있다.

이런 향상된 물성은 기존 충전제 시스템의 물성에 비하여 충전제의 함량이 비교적 낮은 10 wt%에서도 얻어진다. 이러한 이유로 나노복합체는 기존 복합체보다도 경량이고 특수한 응용 측면에서도 경쟁적이라고 하겠다.

참 고 문 헌

1. S. Varghese, J. Karger-Kocsis, and K. G. Gatos, "Melt Compounded Epoxidized Natural Rubber/Layered Silicate Nanocomposites: Structure Properties Relationships", *Polymer*, **44**, 3977 (2003).
2. Q. Jia, Y. Wu, X. Ping, Y. Min, Y. Wang, and L. Zhang, "Combined Effect of Nano-clay and Nano-carbon black on Properties of NR Nanocomposites", *Polym., Polym. Compst.*, **13**, 709 (2005).
3. L. F. Valadares, C. A. P. Leite, and F. Galembeck, "Preparation of Natural Rubber-montmorillonitr Nanocomposite in Aqueous Medium: Evidence for Polymer-platelet Adhesion", *Polymer*, **47**, 672 (2006).
4. Y. Wang, H. Zhang, Y. Wu, J. Yang, and L. Zhang, "Structure and Properties of Strain-induced Crystallization Rubber-clay Nanocomposites by Coagulated the Rubber Latex and Clay Aqueous Suspension", *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 318 (2005).
5. A. S. Aprem, A. Jacob, and S. N. Pal, "Natural Latex-Layered Silicate Nanocomposites with Excellent Permeation Resistance and Mechanical Properties" in Latex 2006, International Conferences on Latex and Latex Based Products, 4th, Frankfurt, Germany, Jan. 24-26, 2006, paper #21.
6. J. H. Kang, B. S. Kang, W. H. Kim, and U. R. Cho, "Natural Rubber Clay Nanocomposites by Latex Method: Morphology and Mechanical Properties", *Elastomer*, **41**, 27 (2006).
7. S. D. Li, Z. Peng, L. X. Kong, and J. P. Zhong, "Thermal Degradation Kinetics and Morphology of Natural Rubber/Silica Nanocomposites", *J. Nanosc. Nanotech.*, **6**, 541 (2006).
8. A. Ansarifar, S. F. Shiah, N. Ibrahim, and A. Azhar, "Rubberchem

- 2004”, 4th International Rubber Chemicals, Compounding and Mixing Conference, Birmingham, United Kingdom, Nov., 2004.
9. M. A. Atieh, N. Girun, E. S. Madhi, and H. Tahir, C. T. Guan, M. F. Alkhatib, F. R. Ahmadun, and D. R. Baik, “Effect of Multi-Wall Carbon Nanotubes on the Mechanical Properties of Natural Rubber”, *Fullerences, Nanotubes, Carbon Nanostructures*, **14**, 641 (2006).
 10. J. D. Wang, Y. F. Zhu, X. W. Zhou, G. Siu, and J. Liang, “Preparation and Mechanical Properties of Natural Rubber Powder Modified by Carbon Nanotubes”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 4697 (2006).
 11. J. S. Woo, D. S. Bang, G. W. Lee, H. S. Kye, and K. C. Shin, “Characterization of PMMA/MWNT Composites Fabricated by a Twin Screw Extruder”, *Elastomer*, **42**, 151 (2007).
 12. M. Knite, V. Teteris, and A. Kiploka, “The Effect of Plasticizing Agent on Strain-Induced Change of Electric Resistivity of Carbon-Polyisoprene Nanocomposites”, *Mater. Sci. Eng., C: Biomimetic Supramolecular System*, **C23**, 787 (2003).
 13. M. Knite, V. Teteris, B. Polyakov, and D. Erts, “Electric and Elastic Properties of Conductive Polymeric Nanocomposites on Macro- and Nanoscale”, *Mater. Sci. Eng., C: Biomimetic Supramolecular System*, **C19**, 15 (2002).
 14. S. Sahoo, M. Maiti, A. Ganguly, J. J. George, and A. K. Bhowmick, “Effect of Zinc Oxide Nanoparticles as Cure Activator on the Properties of Natural Rubber and Nitrile Rubber”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 2407 (2007).
 15. C. M. Deng, M. Chen, N. J. Ao, D. Yan, and Z. Q. Zheng, “CaCO₃/Natural Rubber Latex Nanometer Composite and its Properties”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 3442 (2006).
 16. A. Bandyopadhyay, M. De Sarkar, and A. K. Bhowmick, “Polymer-Filler Interactions in Sol-Gel Derived Polymer/Silica Hybrid Nanocomposites”, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **43**, 2399 (2005).
 17. S. Wang, Y. Zhang, W. Ben, Y. Zhang, and H. Lin, “Morphology, Mechanical and Optical Properties of Transparent BR/Clay Nanocomposites”, *Polym. Testing*, **24**, 766 (2005).
 18. S. Wang, Z. Peng, Y. Zhang, and Y. Zhang, “Structure and Properties of BR Nanocomposites Reinforced with Organoclay”, *Polym. Polym. Compst.*, **13**, 371 (2005).
 19. S. Wang, Y. Zhang, Z. Peng, and Y. Zhang, “Morphology and Thermal Stability of BR/Clay Composites Prepared by a New Method”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 905 (2006).
 20. M. Song, C. W. Wong, J. Jin, A. Ansarifar, Z. Y. Zhang, and M. Richardson, “Preparation and Characterization of Poly(styrene-co-butadiene) and Polybutadiene Rubber/Clay Nanocomposites”, *Polym. Int.*, **54**, 560 (2005).
 21. M. S. Kim, G. H. Kim, and S. R. Chowdhury, “Polybutadiene Rubber/Organoclay Nanocomposites: Effect of Organoclay with Various Modifier Concentration on the Vulcanization Behavior and MEchanical Properties”, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 308 (2007).
 22. X. Wang, Y. Gao, K. Mao, G. Xue, T. Chen, J. Zhu, B. Li, P. Sun, Q. Jin, D. Ding, and A. C. Shi, “Unusual Rheological Behavior of Liquid Polybutadiene Rubber/Clay Nanocomposite Gels: The Role of Polymer-Clay Interaction, Clay Exfoliation, and Clay Orientation and Disorientation”, *Macromolecules*, **39**, 6653, (2006).
 23. M. Lao, W. Shan, J. Zhu, Y. Li, and H. Xu, “Structure and Properties of Rubber/Organic Montmorillonite Nanocomposite Prepared by Insitu Anionic Intercalation Polymerization”, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **43**, 1344 (2005).
 24. M. Mishra, and N. G. Shimpi, “Studies on Mechanical, Thermal, and Flame Retarding Properties of Polybutadiene Rubber Nanocomposites”, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, **47**, 72 (2008).
 25. S. Sadhu and A. K. Bhowmick, “Effect of Chain Length of Amine and Nature and Loading of Clay on Styrene-Butadiene Rubber-Clay Nanocomposite”, *Rubber Chem. Technol.*, **76**, 860 (2003).
 26. S. Sadhu and A. K. Bhowmick, “Preparation and Properties of Nanocomposites Based on Acrylonitrile-Butadiene Rubber, Styrene-Butadiene Rubber, and Polybutadiene Rubber”, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **42**, 1573 (2004).
 27. J. Ma, P. Xiang, Y. W. Mai, and L. Q. Zhang, “A Novel Approach to High Performance Elastomer by Using Clay”, *Macromol. Rapid Comm.*, **25**, 1692 (2004).
 28. Y. P. Wu., Y. Ma, Y. Q. Wang, and L. Q. Zhang, “Effects of Characteristics of Rubber, Mixing and Vulcanization on the Structure and Properties of Rubber-Clay Nanocomposites by Melt Blending”, *Macromol. Mater. Eng.*, **289**, 890 (2004).
 29. S. Sadhu and A. K. Bhowmick, “Unique Rheological Behavior of Rubber-Based Nanocomposites”, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **43**, 1854 (2005).
 30. S. Sadhu and A. K. Bhowmick, “Effect of Nanoclay on the Dynamic Mechanical Properties of Styrene Butadiene and Acrylonitrile Butadiene Rubber Vulcanizates”, *Rubber Chem. Technol.*, **78**, 321 (2005).
 31. A. Mousa and J. Karger-Kocsis, “Rheological and Thermodynamic Behavior of Dtyrene/Butadiene Rubber-Organoclay Nanocomposites”, *Macromol. Mater. Eng.*, **286**, 260 (2001).
 32. S. Sadhu and A. K. Bhowmick, “Morphological Study of Rubber Based Nanocomposites by Transmission Electron Microscopy and Atomic Force Microscopy”, *J. Mater. Sci.*, **40**, 1633 (2005).
 33. Z. Zheng, L. Zhang, Y. Li, and H. Xu, “New Fabricate of Styrene-Butadiene Rubber/Montmorillonite Nanocomposites by Anionic Polymerization”, *Polymer*, **46**, 129 (2005).
 34. Z. Zhou, Y. Zhu, Q. Gong, and J. Liang, “Preparation and Properties of the Powder SBR Composites Filled with CNTs by Spray Drying Process”, *Mater. Lett.*, **60**, 3769 (2006).
 35. M. A. Kadar, K. Kim, Y. S. Lee, and C. Nah, “Preparation and Properties of Nitrile Rubber/Momtmorillonite Nanocomposites via Latex Blending”, *J. Mater. Sci.*, **41**, 7341 (2006).
 36. R. N. Mahaling, G. K. Jana, C. K. Das, H. Heong, and C. S. Ha, “Carboxylated Nitrile Elastomer/Filler Nanocomposites: Effect of Silica Nanofiller in Thermal, Dynamic Mechanical Behavior, and Interfacial Adhesion”, *Macromol. Res.*, **13**, 306 (2005).
 37. V. L. C. Lapa, J. C. M. Suarez, L. L. Y. Visconte, and R. C.

- R. Nunes, "Fracture Behavior of Nitrile Rubber-Cellulose II Nanocomposites", *J. Mater. sci.*, **42**, 9934 (2005).
38. D. Yue, Y. Liu, Z. Shen, and L. Zhang, "Study on Preparation and Properties of Carbon Nanotubes/Rubber Composites", *J. Mater. Sci.*, **41**, 2541 (2006).
39. S. Sahoo and A. K. Bhowmick, "Influence of ZnO nanoparticles on the Cure Characteristics and Mechanical Properties of Carboxylated Nitrile Rubber", *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 3077 (2007).
40. H. Acharya, M. Pramanik, S. K. Srivastava, and A. K. Bhowmick, "Synthesis and Evaluation of High Performance EPDM/Organoclay Nanoscale Composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 2429 (2004).
41. H. Acharya and S. K. Srivastava, "Influence of Nanodispersed Organoclay on Rheological and Swelling Properties of Ethylene Propylene Diene Terpolymer", *Macromol. Res.*, **14**, 132 (2006).
42. H. Acharya, S. K. Srivastava, and A. K. Bhowmick, "Ethylene Propylene Diene Terpolymer/Ethylene Vinyl Acetate/Layered Silicate Ternary Nanocomposites by Solution Method", *Polym. Eng. Sci.*, **46**, 837 (2006).
43. S. Morlat-Therias, B. Mailhot, J. Gardette, C. Da Silva, B. Haidar, and A. Vidal, "Photoxidation of Ethylene-Propylene-Diene/Montmorillonite Nanocomposites", *Polym. Degrad. Stab.*, **90**, 78 (2005).
44. H. Zhang, Y. Zhang, Z. Peng, and Y. Zhang, "The Preparation of Self-Reinforced Sisal Fiber Composites", *Polym. Polym. Comps.*, **12**, 197 (2004).
45. D. Kang, D. Kim, S. H. Yoon, D. Kim, C. Barry, and J. Mead, "Properties and Dispersion of EPDM/Modified-Organoclay Nanocomposites", *Macromol. Mater. Eng.*, **292**, 329 (2007).
46. H. Acharya, S. K. Srivastava, and A. K. Bhowmick, "A Solution Blending Route to Ethylene Propylene Diene Terpolymer/Layered Double Hydroxide Nanocomposites", *Nanoscale, Res. Lett.*, **2**, 1 (2007).
47. S. Sahoo, S. Kar, A. Ganguly, M. Maiti, and A. K. Bhowmick, "Synthetic Zinc Oxide Nanoparticles as a Curing Agent for Polychloroprene", *Polym. Polym. Comp.*, **16**, 193 (2008).
48. D. S. Chaudhary, R. Prasad, R. K. Gupta, and S. N. Bhattacharya, "Clay Intercalation and Influence on Crystallinity of EVA-Based Nanocomposites", *Thermochimica Acta*, **433**, 187 (2005).
49. J. J. George and A. K. Bhowmick, "Ethylene Vinyl Acetate/Expanded Graphite Nanocomposites by Solution Intercalation: Preparation, Characterization, and Properties", *J. Mater. Sci.*, **43**, 702 (2008).
50. J. J. George, R. Sengupta, and A. K. Bhowmick, "Influence of Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes on the Properties of Ethylene Vinyl Acetate Nanocomposites", *J. Nanosci. Nanotech.*, **8**, 1913 (2007).