



## 무기 충전제가 EPDM 배합물의 특성에 미치는 영향

최성신<sup>†</sup> · 김옥배

세종대학교 화학과

접수일(2011년 3월 21일), 수정일(2011년 4월 6일), 게재확정일(2011년 5월 25일)

### Influence of Inorganic Filler on Properties of EPDM Compounds

Sung-Seen Choi<sup>†</sup> and Ok-Bae Kim

Department of Chemistry, Sejong University, 98 Gunja-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-747, Korea

(Received March 21, 2011, Revised April 6, 2011, Accepted May 25, 2011)

**요약** : EPDM에 카본블랙과 더불어 무기 충전제인 탈크, 탄산칼슘, 혹은 클레이를 함께 혼합하여 EPDM 배합물과 가황물을 제조하여, 무기 충전제가 EPDM 배합물과 가황물의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 무기 충전제를 추가해도 결합 고무 함량(bound rubber content)에는 큰 차이가 없었다. 무기 충전제 함량이 높을수록 큰 입자로 존재함을 확인하였다. 무기 충전제를 추가하면 가교 시간은 전반적으로 증가하는 경향을 보였으며, 델타 토크(delta torque)는 감소하였다. 무기 충전제를 추가하면 모듈러스는 전반적으로 감소하였으나, 신율과 인장강도 그리고 인열강도는 증가하였다. 모듈러스의 감소와 신율의 증가는 가교밀도의 감소로 설명하였으며, 인장강도와 인열강도의 증가는 신율의 증가로 설명하였다. 무기 충전제의 첨가에 의해 보강성은 증가하지 않았고 가교밀도는 감소하였다.

**ABSTRACT** : EPDM compounds and vulcanizates containing inorganic filler such as talc, calcium carbonate, or clay as well as carbon black were prepared, and the influence of inorganic filler on properties of the EPDM compounds and vulcanizates were investigated. The bound rubber contents did not significantly increase even though the inorganic filler was added. There were big aggregates in the EPDM samples with high loading inorganic filler. By adding the inorganic filler, the cure times tended to increase and the delta torque decreased. The modulus were on the whole decreased, whereas the elongation at break, tensile strength, and tear strength were increased by adding the inorganic filler. The decreased modulus and increased elongation at break can be explained with the decreased delta torque, the increases of tensile strength and tear strength can be explained with the increased elongation at break. By adding the inorganic filler, level of reinforcing in the EPDM compounds did not increase and the crosslink density decreased.

**Keywords** : EPDM, inorganic filler, talc, calcium carbonate, clay

## I. 서 론

고무 소재는 고무, 충전제, 가교제, 노화방지제, 그리고 공정 조제로 이루어져 있다. 충전제에는 카본블랙과 실리카를 주로 사용하고 있으나, 탈크, 탄산칼슘, 클레이와 같은 무기 충전제를 혼용하여 사용하기도 한다. 무기 충전제는 일부 고무 소재의 화학적·물리적 특성을 높이는 역할을 하나 주로 공정 효율성 향상, 비중의 증가, 배합물 형상의 안정성 등의 목적으로 사용하고 있다. EPDM (ethylene propylene diene rubber)은 주쇄가 탄소-탄소 단일 결합으로 이루어져 있어서 산화나 오존에 대한 저항성이 매우 강하고 고온에서도 안정한 절연 특성을 갖고 있다. EPDM의 이러한 우수한 특성은 내후성, 내열성, 내열성이 요구되는 다양한 분야에 적용되고 있다. EPDM은 에틸렌과 프로필렌에 탄소-탄소 이중 결합( $\sim C=C\sim$ )을 갖는 다

이엔(diene)이 도입된 것으로, 다이엔은 고무 가교의 가장 일반적인 방법인 황에 의한 가교점을 제공한다.<sup>1,5</sup> EPDM은 에틸렌과 프로필렌의 함량비는 물론이고 다이엔의 종류와 함량에 따라 그 특성이 좌우된다. 상업적으로 사용되는 다이엔은 5-ethylidene-2-norbornene (ENB), dicyclopentadiene (DCPD), 1,4-hexadiene (HD) 등을 들 수 있으며, 이 중 ENB가 가장 광범위하게 적용되고 있다.

본 연구에서는 탈크, 탄산칼슘, 클레이와 같은 무기 충전제가 EPDM 배합물의 가교 특성과 가황물의 물성 등에 미치는 영향을 조사하였다. 대부분의 EPDM 소재는 카본블랙을 보강성 충전제로 사용하고 있으므로, 본 연구에서도 일정량의 카본블랙이 함유된 EPDM 배합물을 기본으로 하고, 여기에 비보강성 충전제인 탈크, 탄산칼슘, 혹은 클레이를 추가하여 EPDM 배합물을 제조하였다. EPDM 배합물의 가교 시간( $t_2$ ,  $t_{50}$ ,  $t_{90}$ )과 가교밀도의 척도인 델타 토크(delta torque), 그리고 보강성의 척도인 결합 고무 함량(bound rubber content)과 결합

<sup>†</sup> 대표저자 E-mail: sschoi@sejong.ac.kr

기 가교밀도를 측정하여 비교하였다. 또한, EPDM 가황물의 인장물성과 인열강도 등을 비교하였으며, 무기 충전제의 분산성을 관찰하였다.

일반적으로 주로 사용하는 보강성 충전제인 카본블랙과 실리카가 고무 배합물과 가황물에 미치는 영향은 많이 연구되어 왔다. 카본블랙 배합물의 경우, 카본블랙 함량이 증가할수록 델타 토크가 증가한다.<sup>6,7</sup> 실리카 배합물의 경우에도 실리카 함량이 증가할수록 델타 토크가 증가한다.<sup>7</sup> 카본블랙과 실리카가 혼합된 고무 배합물의 경우, 전체 충전제 함량이 일정한 상태에서 실리카 함량이 증가할수록 결합 고무 함량이 증가하는 경향을 보였다.<sup>8</sup> 또한, 실리카 함량이 증가하면 가교 시간이 길어졌으며, 실리카 사용에 따른 실란 커플링제((silane coupling agent)의 사용으로 실리카 함량이 증가하면 델타 토크가 증가하였다.<sup>9,10</sup>

## II. 실험

EPDM (KEP 960, 금호폴리켄), 카본블랙(N550), 무기 충전제(탈크, 탄산칼슘, 혹은 클레이), 가교활성제(스테아린산과 산화아연), 그리고 가교제(TBBS와 황)이 포함된 7가지 EPDM 배합물을 준비하였다. 7가지 EPDM 배합물은 충전 시스템을 제외하고는 모두 동일한 조성을 갖는다. 상세한 배합표는 Table 1에 제시하였다. 기본이 되는 배합물(배합물 Control)은 단지 카본블랙 20 phr이 포함된 것이고, 나머지 6개 배합물은 각각 탈크, 탄산칼슘, 혹은 클레이 10 phr 혹은 40 phr이 카본블랙 20 phr과 더불어 혼합된 것이다. 배합은 니더 배합기(Kneader mixer)와 밀(two-roll mill)을 이용하여 제조하였다. 가황물은 160 °C 압축 몰드(140 mm×140 mm×2 mm)에서 20분간 가교하여 제조하였다.

배합물의 가교 특성은 160 °C에서 레오미터로 측정하였다. 결합 고무 함량은 비결합 성분(유기물과 비결합 고무 등)을 톨루엔에서 7일간, 노말 헥세인에서 1일간 추출한 후 상온에서 2일간 건조한 후 추출 전후 시험편의 질량을 측정하여 식 (1)로 구하였다.

Table 1. Formulations

Compound No.	Control	TalL	TalH	CaL	CaH	Clal	Clah
KEP960	150.0	150.0	150.0	150.0	150.0	150.0	150.0
N550	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
Talc	0.0	10.0	40.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CaCO <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	10.0	40.0	0.0	0.0
Clay	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	10.0	40.0
ZnO	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Stearic acid	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
TBBS*	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
Sulfur	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6

\*TBBS: *N-tert-butylbenzothiazole sulfenamide*

$$R_b(\%) = 100 \times \{ [W_{fg} - W_i \{m_f / (m_f + m_r)\}] / \{W_i [m_r / (m_f + m_r)]\} \} \quad (1)$$

여기서  $R_b$ 는 결합 고무 함량이고,  $W_{fg}$ 는 충전제와 젤의 질량이고,  $W_i$ 는 시험편의 질량이며,  $m_f$ 는 배합물에서 충전제 분율이고,  $m_r$ 은 배합물에서 고무 분율이다. 겔보기 가교밀도( $I/Q$ )는 다음과 같은 과정으로 측정하였다. 먼저, 시험편에 잔류하는 유기물을 THF에 3일간 담그고 다시 노말 헥세인에 2일간 담가 제거한 후 상온에서 2일간 건조시킨다. 유기물이 추출된 시험편의 질량( $W_u$ )를 측정한다. 건조된 시험편을 팽윤 용매인 톨루엔에 2일간 담근 후 팽윤된 시험편의 질량( $W_s$ )를 측정한다. 팽윤비( $Q$ )는 식 (2)로 구하였다. 팽윤비의 역수인  $I/Q$ 를 겔보기 가교밀도로 사용한다.

$$Q = (W_s - W_u) / W_u \quad (2)$$

3 가지 무기 충전제의 형상은 전자 현미경(FE-SEM, 히타치사의 S-4700)로 분석하였으며, 시험편의 단면을 영상 분석기(EG Tech video microscope IT Plus 4.0)로 확대하여 관찰하였다. EPDM 가황물의 물성은 만능시험기(Instron 6021)로 측정하였다.

## III. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용한 3가지 무기 충전제인 탈크, 탄산칼슘,

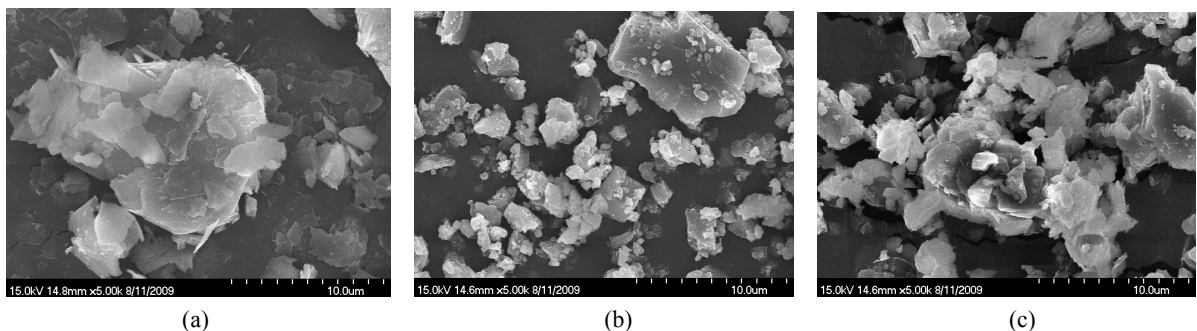


Figure 1. SEM images of talc (a), calcium carbonate (b), and clay (c).

클레이의 형상을 전자 현미경으로 분석한 결과를 Figure 1에 실었다. 탈크와 클레이는 덩어리 구조 이외에 판상 구조를 갖는다. 또한 탈크, 탄산칼슘, 클레이는 수산화기(-OH)를 갖고 있다. 탈크의 화학식은  $Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$ 이며, 실리카층 사이에 실리카나 수산화마그네슘 층이 적층된 구조로 되어 있다. 클레이(카올리나이트)의 화학식은  $Al_2Si_2O_5(OH)$ 이며, 탄산칼슘의 화학식은  $CaCO_3$ 이다.

무기 충전제의 종류와 함량이 다른 EPDM 배합물들의 가교 특성을 조사하였으며, 그 결과로 가교 시간과 델타 토크에 대한 것을 각각 Figure 2와 Figure 3에 정리하였다. 가교 시간  $t_2$ ,  $t_{50}$ ,  $t_{90}$ 는 각각 가교 반응이 시작되는 스코치 시간, 순간 가교 반응 속도가 가장 빠른 지점, 가교 반응이 거의 마무리 되는 시간을 의미한다. 무기 충전제를 첨가하면 대부분 가교 시간은 길어지는 경향을 보였다. 이러한 경향은 카본블랙 배합물과는 다른 경향이다. 카본블랙 배합물의 경우, 카본블랙 함량이 증가할수록 가교 시간이 빨라진다.<sup>6</sup> 이는 카본블랙 함량이 증가할수록 결합 고무 함량이 증가하여 비결합 고무에 존재하는 가교제의 상대 함량이 증가하기 때문이다. 본 연구에서 사용한 7가지 EPDM 배합물의 결합 고무 함량을 측정하였으며, 그 결과를 Table 2에 정리하였다. 무기 충전제를 추가하여도 결합 고무 함량에는 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 무기 충전제가 없는 배합물과 비교하면 탄산칼슘이나 클레이를 10 phr 더한 배합물 CaL과 ClaL은 오히려 결합 고무 함량이 조금 감소하였다. 결합 고무 함량이 증가한 경우에도 증가분은 4%를 넘지 않았다. 결합 고무 함량 측정 결과로 보아 탈크, 탄산칼슘, 클레이는 모두 보강성 효과가 전혀 혹은 거의 없다고 할 수 있다.

델타 토크는 레오 커브에서 최대 토크와 최소 토크의 차이로 가교밀도와 비례한다. 무기 충전제를 첨가하면, 델타 토크가 최대 약 12% 정도 감소하였다 (Figure 3). 델타 토크 감소 정도는 탄산칼슘을 첨가한 경우에 가장 컸으며, 클레이 배합물이 가장 작았다. 탄산칼슘을 10 phr 더한 배합물 CaL의 델타 토크가 가장 작았는데, 배합물 CaL의 결합 고무 함량도 가장 작았다. 하지만 나머지 배합물의 델타 토크 변화는 결합 고무 함량으로 설명되지 않는다. 보강성 충전제인 카본블랙이나 실리카 배합물의 경우에는 충전제 함량이 증가할수록 델타 토크는 증가하는 경향을 보인다.<sup>6,7</sup> 이는 충전제 함량이 증가할수록

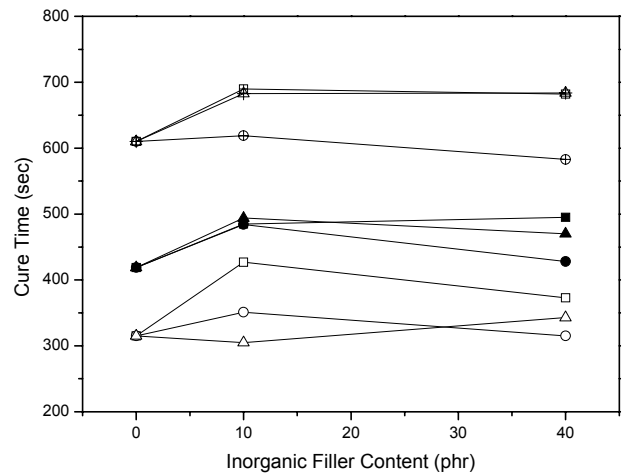


Figure 2. Variations of the cure times of the EPDM compounds with the inorganic filler content. Squares, circles, and triangles indicate the EPDM compounds containing talc, calcium carbonate, and clay, respectively. Open, solid, and crossed symbols stand for the  $t_2$ ,  $t_{50}$ , and  $t_{90}$ , respectively.

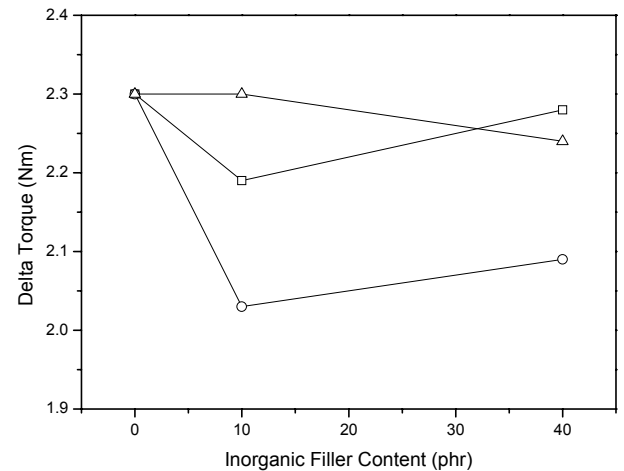


Figure 3. Variations of the delta torques of the EPDM compounds with the inorganic filler content. Squares, circles, and triangles indicate the EPDM compounds containing talc, calcium carbonate, and clay, respectively.

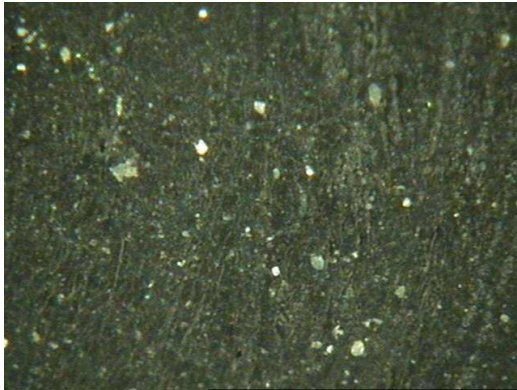
Table 2. Bound Rubber Contents and Apparent Crosslink Densities

Compound No.	Control	TalL	TalH	CaL	CaH	ClaL	ClaH
Bound rubber content (%)	30.0	31.1	30.4	29.2	31.1	29.5	31.1
Apparent crosslink density ( $I/Q$ )	0.443	0.453	0.594	0.450	0.528	0.449	0.541
Rubber fraction	0.820	0.758	0.617	0.758	0.617	0.758	0.617
Corrected apparent crosslink density ( $I/Q_c$ )	0.363	0.343	0.367	0.341	0.326	0.340	0.334

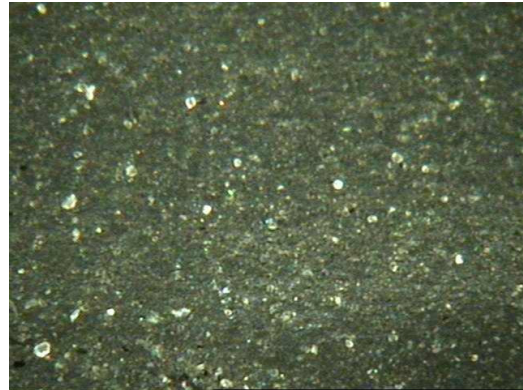
결합 고무 함량이 증가하여 비결합 고무에 존재하는 가교제의 상대 함량이 증가하기 때문이다. 하지만, Table 2에서 보는 바와 같이 결합 고무 함량에는 큰 차이가 없다. 델타 토크의 감소는 무기 충전제에 의한 가교제의 흡착이 그 원인일 것으로 여겨진다. 가교촉진제인 TBBS는 아민기를 갖고 있고 가교활성제인 스테아린산은 수산화기를 갖고 있으므로, 수산화기

가 있는 무기 충전제에 어느 정도 흡착될 것으로 보인다.

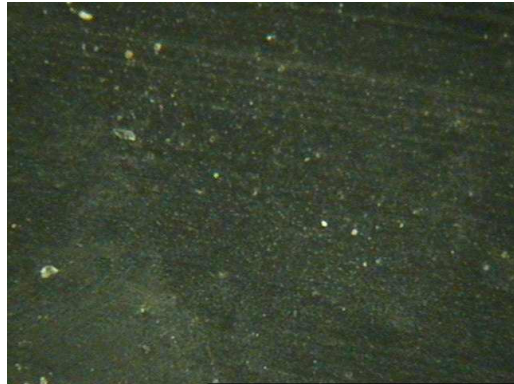
델타 토크를 가교밀도와 비교하기 위해 겔보기 가교밀도 ( $I/Q$ )를 측정하였다. 그 결과를 Table 2에 정리하였다. 팽윤 용매가 고무 가황물에 침투하여 팽윤되는 정도로 겔보기 가교밀도를 측정하는데, 팽윤 정도는 가교밀도에 따라 달라진다. 즉, 가교밀도가 클수록 팽윤 정도가 작아진다. 팽윤 정도는



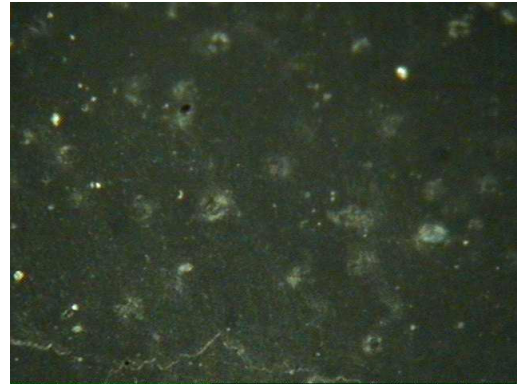
(a)



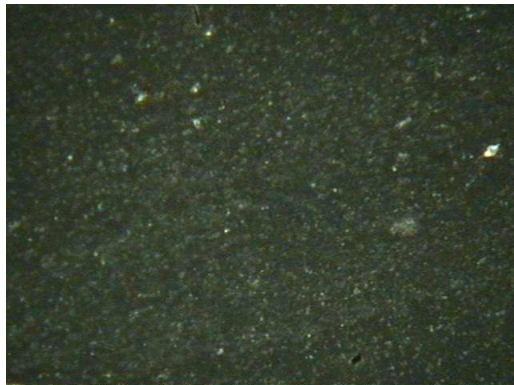
(b)



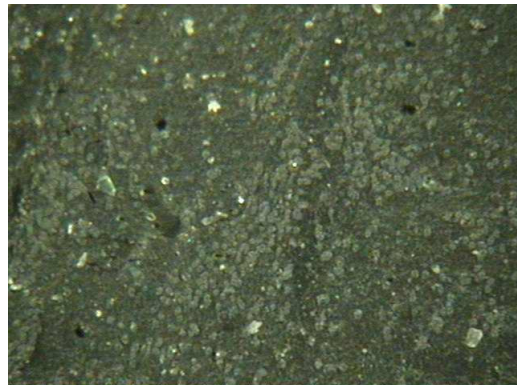
(c)



(d)



(e)



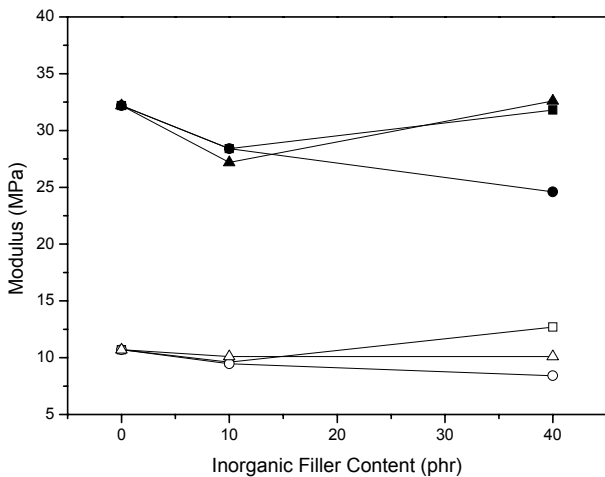
(f)

**Figure 4.** Magnified images ( $\times 300$ ) of the cross sections of the vulcanizates TaL (a), TaH (b), CaL (c), CaH (d), ClaL (e), and ClaH (f).

고무의 종류와 함량에 따라서도 달라진다. 팽윤 용매와의 용해도가 좋을수록 팽윤이 잘 된다. 또한, 팽윤 정도는 충전제의 종류와 함량에 따라서도 달라진다. 본 연구에서 사용한 EPDM 배합물들은 모두 충전제의 종류와 함량이 다르므로 이를 보정하기 위해 순수한 고무만에 의한 팽윤을 계산하여 보정 겉보기 가교밀도( $I/Q_0$ )를 구하였다. 그 결과를 Table 2에 정리하였다. 보정 전 겉보기 가교밀도( $I/Q$ )는 충전제 함량이 높을수록 증가하였다. 이는 무기 충전제 함량이 증가할수록 시험편 초기 질량이 크기 때문에 나타난 현상이다. 고무와 충전제 질량의 합에서 고무가 차지하는 질량 분율을 구하여 보정 전 겉보기 가교밀도( $I/Q$ )에 곱하여 보정 겉보기 가교밀도( $I/Q_0$ )를 구하였다. 보정 후 겉보기 가교밀도( $I/Q_0$ )는 델타토크와 유사한 경향을 보였다. 즉, 무기 충전제가 첨가된 가황물의 가교밀도가 낮았다.

무기 충전제의 분산 정도를 비교하기 위해 가황 시험편을 잘라 그 단면을 영상 분석기로 확대하여 분석하였다. 그 결과를 Figure 4에 실었다. 무기 충전제 입자를 볼 수 있으며, 무기 충전제 함량이 높은 경우에 입자 수가 증가한 것을 볼 수 있다. 특히 탄산칼슘에서 충전제 입자가 잘 보이며, 탄산칼슘 함량이 높은 경우에는 덩어리로 나타났다. 무기 충전제 함량이 증가할수록 입자 수가 많아지고 입자 크기도 커진다는 것은 그만큼 분산이 나빠진다는 것을 의미한다. 이러한 현상은 물성에 반영되어 나타난다.

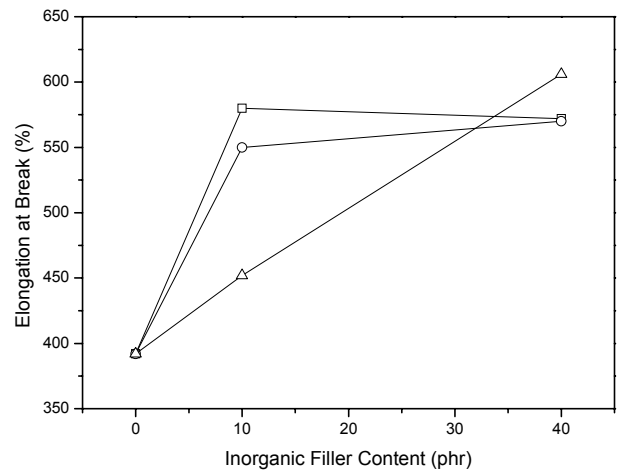
Figure 5는 100% 모듈러스와 300% 모듈러스 측정 결과로, 무기 충전제를 첨가하면 전반적으로 모듈러스가 하락하였다. 탈크를 40 phr 첨가한 경우(배합물 TalH)에만 100% 모듈러스가 약간 증가하였는데, 이는 델타 토크는 거의 변화가 없고 결합 고무 함량이 약간 증가하였기 때문으로 여겨진다. 탄산



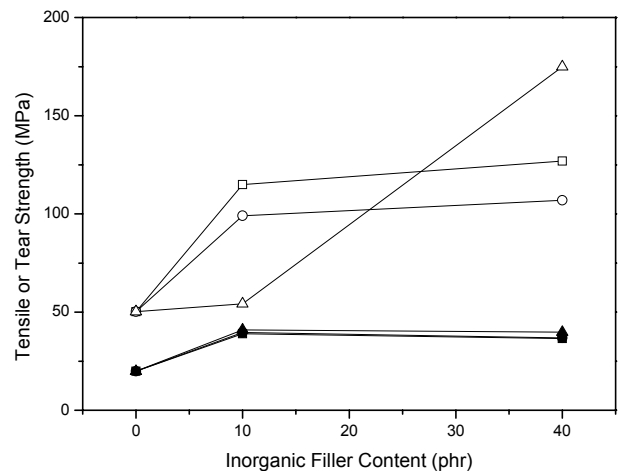
**Figure 5.** Variations of the moduli of the EPDM compounds with the inorganic filler content. Squares, circles, and triangles indicate the EPDM compounds containing talc, calcium carbonate, and clay, respectively. Open and solid symbols stand for the 100% and 300% moduli, respectively.

칼슘을 40 phr 첨가한 경우(배합물 CaH)에는 100% 모듈러스와 300% 모듈러스 모두 크게 감소하였다. 이는 델타 토크의 감소 이외에 분산이 좋지 않기 때문으로 여겨진다. Figure 4에서 보는 바와 같이 탄산칼슘 40 phr을 첨가한 시험편(배합물 TalH)의 분산이 가장 좋지 않았다.

신율은 무기 충전제 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 보였다 (Figure 6). 신율의 증가는 가교밀도의 감소가 가장 큰 요인으로 보인다. Figure 3과 Table 2에서 보는 바와 같이 무기 충전제를 추가하면 델타토크와 가교밀도는 감소하였다. 클레이 배합물(배합물 ClaL과 ClaH)과 탄산칼슘 배합물(배합물



**Figure 6.** Variations of the elongations at break of the EPDM compounds with the inorganic filler content. Squares, circles, and triangles indicate the EPDM compounds containing talc, calcium carbonate, and clay, respectively.



**Figure 7.** Variations of the tensile and tear strengths of the EPDM compounds with the inorganic filler content. Squares, circles, and triangles indicate the EPDM compounds containing talc, calcium carbonate, and clay, respectively. Open and solid symbols stand for the tensile and tear strengths, respectively.

CaL과 CaH)의 경우, 클레이나 탄산칼슘 함량이 증가할수록 가교밀도는 감소하고 이와는 반대로 신율은 증가하고 있다. 탈크 배합물(배합물 TaL과 TaH)의 경우, 탈크 함량이 증가할수록 가교밀도는 감소하다 다시 거의 원상태로 회복하였고 신율은 증가한 후 조금 감소하였다.

인장강도는 Figure 7에서 보는 바와 같이 무기 충전제의 함량이 증가할수록 증가하였다. 이는 신율의 증가로 설명할 수 있다. 신율이 증가하면 인장강도는 증가하는 경향을 보인다.<sup>11,12</sup> 인열강도는 무기 충전제를 10 phr 첨가하였을 때는 크게 증가하였으나 40 phr 첨가하였을 때는 오히려 약간 감소하였다. 무기 충전제를 10 phr 첨가하였을 때의 인열강도 증가는 신율의 증가로 설명할 수 있다. 신율이 증가하면 인열강도도 증가하는 경향을 보인다.<sup>11,13,14</sup> 하지만 무기 충전제를 40 phr 첨가하였을 때의 거동은 무기 충전제의 입자 크기가 커지고 그 수도 많아져 인열에 대한 저항이 감소하였기 때문으로 여겨진다.

#### IV. 결 론

카본블랙으로 보강된 EPDM 배합물에 탈크, 탄산칼슘, 혹은 클레이와 같은 무기 충전제를 추가하면 가교 시간은 길어지고 가교밀도는 감소하였다. 이러한 경향은 보강성 충전제인 카본블랙이나 실리카와는 반대 경향이다. 무기 충전제를 첨가하여 전체 충전제 함량이 증가하여도 결합 고무 함량에는 거의 변화가 없었다. 이는 무기 충전제가 보강성 역할을 하지 못한다는 것을 의미한다. 무기 충전제의 함량이 높으면 분산이 완전히 이루어지지 않아 입자의 크기가 커지는 경향을 보였으며, 이러한 현상은 탈크, 탄산칼슘, 클레이 중에서 탄산칼슘이 가장 두드러지게 나타났다. 따라서 무기 충전제를 카본블랙과 같은 보강성 충전제와 함께 사용할 때는 함량을 너무 높이면 가교밀도를 낮추고 물성을 악화시킬 수 있음을 유의해야 한다.

#### 감사의 글

이 연구는 지식경제부 지원 소재원천기술개발사업 (10037176)의 연구지원으로 수행되었기에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. R. J. Hopper, "Improved cocure of EPDM-polydiene blends by conversion of EPDM into macromolecular cure retarder", *Rubber Chem. Chem.*, **49**, 341 (1976).
2. G. Stella, "EPDM cure systems for continuous vulcanisation", *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **34**, 357 (1981).
3. A. Mitra, W. Millins, and C. K. Das, "Effect of ethylene propylene ratio in the peroxide cure of NBR/EPDM blends in the presence of sulfur", *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **37**, 862 (1984).
4. M. G. Markovic, N. R. Choudhury, M. Dimopoulos, J. G. Matison, and D. R. Williams, "Cure behaviour of EPDM compounds, Influence of different accelerated sulfur systems", *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **52**, 170 (1999).
5. J. Su, S. Chen, J. Zhang, and Z. Xu, "Comparison of cure, mechanical, electric properties of EPDM filled with Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> treated by different coupling agents", *Polym. Test.*, **28**, 235 (2009).
6. S.-S. Choi, K.-J. Hwang, and B.-T. Kim, "Influence of bound polymer on cure characteristics of natural rubber compounds reinforced with different types of carbon blacks", *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 2282 (2005).
7. S.-S. Choi, B.-H. Park, and H. Song, "Influence of filler type and content on properties of styrene-butadiene rubber (SBR) compound reinforced with carbon black or silica", *Polym. Adv. Technol.*, **15**, 122 (2004).
8. S.-S. Choi, "Difference in bound rubber formation of silica and carbon black with styrene-butadiene rubber", *Polym. Adv. Technol.*, **13**, 466 (2002).
9. S.-S. Choi, "Influence of filler composition ratio on properties of both silica and carbon black-filled styrene-butadiene rubber compounds", *Elastomer*, **36**, 37 (2001).
10. S.-S. Choi, C. Nah, S. G. Lee, and C. W. Joo, "Effect of filler-filler interaction on rheological behaviors of natural rubber compounds filled with both carbon black and silica", *Polym. Int.*, **52**, 23 (2003).
11. N. J. Morrison and M. Porter, "Temperature effects on the stability of intermediates and crosslinks in sulfur vulcanization", *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 63 (1984).
12. S.-S. Choi, "Influence of mastication on properties of carbon black-filled NR compounds", *Kor. Polym. J.*, **8**, 73 (2000).
13. S.-S. Choi, K.-C. Nam, S. W. Ko, and J. M. Kim, "Properties of butyl rubber vulcanizates cured by different type resoles", *Kor. Polym. J.*, **7**, 172 (1999).
14. S.-S. Choi, "Influence of mixing procedure on properties of carbon black-filled natural rubber compounds", *Kor. Polym. J.*, **8**, 192 (2000).