Elastomers and Composites
Vol. 47, No. 3, pp. 216~222 (September 2012)
doi: http://dx.doi.org/10.7473/EC.2012.47.3.216

EPDM에 방향족 카르복시산을 함유하는 아크릴 단량체의 그라프트 공중합과 기계적 특성

박현주 · 박종혁 · 배종우 · 김구니 · 오상택†
한국신발피혁연구소
접수일(2012년 5월 29일), 수정일(1차 : 2012년 7월 31일, 2차 : 8월 13일), 게재확정일(2012년 8월 27일)

Graft Copolymerization of Acrylic Monomer Containing Aromatic Carboxylic Acid Group onto EPDM and Their Mechanical Properties

Hyun Ju Park, Jong Hyuk Park, Jong Woo Bae, Guni Kim, and Sang Taek Oh†
Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Busan 614-100, Korea
(Received May 29, 2012, Revised July 31, 2012, August 13, Accepted August 27, 2012)

요 약 : 본 연구에서는 *p*-hydroxybenzoic acid(HBA)와 acryloyl chloride(AC)의 반응에 의해 방향족 카르복실기를 가지는 아크릴 단량체 *p*-acryloyloxybenzoic acid(ABA)를 합성하였으며, 합성된 ABA 단량체와 benzoyl peroxide(BPO) 개시제를 이용하여 톨루엔 용매 하에서 에틸렌-프로필렌-디엔 고무(EPDM)에 그라프트 공중합 시켰다. 합성된 단량체 ABA와 그라프트 공중합체 EPDM-*g*-ABA의 구조는 FT-IR, ^{1}H-NMR 및 ^{13}C-NMR 분광기로 분석하였으며, 개시제 함량과 단량체의 농도가 증가할수록 그라프트율이 높아지는 것을 확인하였다. 그라프트율이 증가할수록 인장강도와 영구압축줄음율과 같은 기계적 특성은 향상되었다. 또한 유리전이온도(T_g)와 초기 열분해 온도는 약간씩 상승하였다.

ABSTRACT : In this study, *p*-acryloyloxybenzoic acid(ABA) was synthesized with *p*-hydroxybenzoic acid(HBA) and acryloyl chloride(AC). The synthesized ABA monomer was grafted onto ethylene-propylene-diene rubber(EPDM) in toluene using benzoyl peroxide(BPO) as an initiator. The structures of ABA and EPDM-*g*-ABA were characterized by FT-IR, ^{1}H-NMR, and ^{13}C-NMR spectrometer. The graft ratio of EPDM-g-ABA increased with increasing the concentration of the initiator and the monomer. Mechanical properties such as tensile strength and compression set of the EPDM-*g*-ABA were improved with increasing the graft ratio. The T_g and initial decomposition temperature were also increased with increasing the graft ratio.

Keywords : graft copolymerization, EPDM, graft ratio, p-acryloyloxybenzoic acid, thermoplastic elastomer

Ⅰ. 서 론

에틸렌-프로필렌-디엔 고무(EPDM)은 에틸렌과 프로필렌으로 이루어진 랜덤 공중합체에 제3성분으로 디엔 단량체를 도입한 올레핀계 열가소성 탄성체로 주 사슬에 소량의 이중결합을 지니는 디엔 단량체가 결합되어 있으며 이들 이중결합은 가교에 의하여 포화되기 때문에 내후성, 내오존성, 내산화성 및 내열성이 뛰어나 자동차 에어백 커버, 인테리어 스킨, 인스트루먼트 패널, 튜브, 파이프, 필름 PVC 대체재로서 사용되고 있으나 낮은 탄성 및 내스크래치성, 취약한 내열성, 낮은 점착성 및 도장성, 실온에서의 플라스틱 거동 등의 단점이 있다.

합성 고무로 대표되는 열경화성 탄성체가 화학적 공유결합 즉 비가역적인 가교결합을 가지는 반면에 EPDM의 연질상은 열가소성 탄성체 특유의 고무 탄성을 발현하고, 경질상이 용융/가소화하여 독특한 성형 가공성을 발현한 후 다시 경화함으로써 소성 변형을 방지하는 기능을 나타낸다.[1-3]

EPDM의 물성을 조절하기 위하여 메틸 메타아크릴레이트(MMA)와 스티렌을 그라프트하거나,[4,5] MMA와 비닐 나프탈렌을 그라프트 하여 내열성을 향상시키고자한 연구[6]가 보고된바 있다. Fu 등은 EPDM에 용액중합법으로 MMA와 스티렌을 반응 조건별로 그라프트 시키고 그라프트율에 따른 물성을 조사하였으며 그라프트율이 증가함에 따라 다른 물질과의 상용성이 좋아지고 물성도 향상된다는 연구결과를 보고하였다.[4]

최근 환경적인 문제와 맞물려 재가공이 불가능한 열경화성 탄성체를 대체할 수 있는 재료 개발의 필요성이 대두되고 있는 가운데 열경화성 탄성체의 물성을 가지면서 동시에 열이나 용매를 통하여 쉽게 가공 및 재가공을 할 수 있는 장점을 지닌 열가소성 탄성체 개발을 위한 연구가 많이 진행되고 있다.[7]

† Corresponding Author. E-mail: *stoh@kiflt.re.kr*

또한 2~6 mol% 정도의 이온 그룹을 도입한 이오노머 열가소성 탄성체(ionomeric thermoplastic elastomer, i-TPE)의 경우 적절한 외부 자극(열)에 의하여 열가역적인 특징을 부여할 수 있는 특성이 있다. 유사 가교 특성은 수소결합과 이온결합에 의해 생성되며 탄성체의 온도에 의해 결합과 해리가 일어나는 열 가역 성질의 부여가 가능하다.[8,9]

EPDM에 용액중합 또는 용융중합법으로 무수말레인산(MA)을 그라프트 시킨 경우 용융중합법의 그라프트율은 일반적으로 1.6 wt%이하이지만 용액중합법은 그라프트율이 7 wt%까지 높아지고 gel 형성을 방지할 수 있다는 연구 결과가 발표되었고,[10,11] 아크릴아마이드계 단량체를 그라프트하여[12] 기계적 특성을 향상시키고자 하였다. Xie 등은 개시제로 BPO를, 용매로 자일렌을 사용하여 MA를 고무에 공중합 시키는 연구를 하였으며 고무에 그라프트된 MA가 물성 향상에 기여한다고 설명하였다.[13] Chino는 EPDM에 3-아미노-1,2,4-트리아졸을 측쇄에 도입하고 수소 결합부의 함량이 증가함에 따라 인장강도와 모듈러스와 같은 기계적 강도가 우수한 특성을 나타낸다고 보고하였다.[14]

하지만, 이러한 단량체를 사용한 이온그룹의 도입은 열 가역 성질의 부여와 일부 기계적 물성을 향상 시킬 수는 있으나 기존의 가황고무를 대체할 만큼의 물성 향상을 기대할 수 는 없다. 이러한 점을 보안하기 위해서 maleated EPDM (MA-EPDM)과 결정성 고분자인 Polyamide-6를 블랜드하여 이온결합을 통한 유사 가교 효과 및 PA-6의 결정화를 통한 물리적 가교 결합 효과가 함께 나타나 내열성 및 기계적 물성이 향상되었다는 연구 결과가 최근 발표되었다.[15] 용액중합법으로 EPDM에 결정성 단량체를 그라프트시켜 수소결합력을 부여하는 연구는 현재까지 거의 보고된 바 없으며 방향족 카르복실기를 함유하는 단량체를 그라프트 시킨다면 기존의 EPDM보다 우수한 인장강도 및 영구압축줄음율 특성을 지니는 탄성체 제조가 가능할 것으로 판단되어 본 연구에서는 수소결합력을 부여하는 동시에 hard segment를 도입하는 방법으로 결정성 단량체인 *p*-acryloyloxybenzoic acid를 선정하였고 이를 자유라디칼 중합법을 이용하여 EPDM에 직접 그라프트 시켜 이온 결합 및 결정화를 통한 물리적 가교현상을 동시에 나타낼 수 있는 방안을 연구하였다. 결정성 단량체인 방향족 카르복실기를 함유하는 단량체 ABA를 합성하고 이를 EPDM에 용액중합법으로 그라프트 공중합시키고 개시제 및 단량체의 농도에 따른 그라프트율, 기계적, 열적 특성을 확인하였다.

Ⅱ. 실 험

1. 재료 및 시약

EPDM570P(ENB; 4.5 wt%, Mooney ML(1+4), 125 ℃; 53) (Kumho Polychem 사), *p*-hydroxybenzoic acid(HBA) (Aldrich 사) 및 acryloyl chloride(AC) (TCI)는 별도의 정제 없이 사용하였다. 톨루엔, 아세톤 및 1,4-dioxane은 Junsei사의 특급 시약을 별도의 정제없이 사용하였다.

Benzoyl peroxide(BPO)(Aldrich 사)는 chloroform으로 재결정하여 사용하였다. 1N HCl은 OCI사의 표준용액을 사용하였다.

2. *p*-Acryloyloxybenzoic acid(ABA)의 합성

250 mL의 3구 플라스크에 수산화나트륨 수용액과 HBA를 첨가하고 교반하면서 용해시킨 후 1,4-dioxane을 첨가하였다. 반응온도를 8~12 ℃로 유지하면서, AC를 일정한 속도로 적가하고 상온에서 1N HCl 수용액을 가하여 중화하였다. 생성된 침전물을 여과하고 연속적으로 따뜻한 증류수, 묽은 농도의 HCl용액, 증류수로 세척한 후 진공오븐 속에서 무게가 더 이상 변하지 않을 때 까지 건조시켰다. 에탄올로 재결정한 단량체는 순수한 투명 결정이었으며 수득율은 80%이고 녹는점은 202-205 ℃이었다.

3. 그라프트 공중합

500 mL의 4구 분리형 플라스크에 EPDM, 톨루엔을 Table 1과 같은 조성으로 첨가하고 질소분위기하에서 EPDM이 톨루엔에 완전히 용해될 때 까지 교반을 계속하였다. EPDM을 완전히 용해시킨 후 100 ℃까지 승온시키고 톨루엔에 용해시킨 BPO와 ABA를 첨가한 후 6시간 동안 반응시켜서 단량체가 그라프트된 중합체를 합성하였다.

4. 구조 분석

ABA 및 EPDM-g-ABA의 분광학적 특성은 FT-IR(JASCO, model 430), ^{1}H-NMR 및 ^{13}C-NMR (600MHz Agilent NMR System)을 사용하여 확인하였다. ^{1}H-NMR 분석 용매로는 DMSO-d_6를 사용하였고, ^{13}C-NMR의 분석 용매로는 Acetone-d_6를 사용하였다.

Table 1. Reaction conditions of EPDM-*g*-ABAs graft copolymerization

Sample designation	EPDM	ABA	BPO
I1	100	5	0.1
I2	100	5	0.25
I3	100	5	0.5
M1	100	1.0	0.25
M2	100	2.5	0.25
M3	100	10.0	0.25

5. 분리 및 그라프트율

반응 종료 후 생성물을 톨루엔으로 희석한 후 과량의 아세톤에 침전·여과한 후 미 반응물을 제거하였다. 그라프트물은 80 ℃의 진공오븐 속에서 무게가 더 이상 변하지 않을 때 까지 건조한 후 그라프트율을 계산하였다.

얻어진 EPDM-*g*-ABA의 무게를 측정하여 다음 식 (1)을 사용하여 계산하였다.

$$\text{그라프트율}(\%) = (W_g - W_o) / W_o \times 100 \quad (1)$$

여기에서 W_o : 그라프트 전 EPDM 중량
W_g : 그라프트 중합된 EPDM의 중량

6. 기계적 특성 측정

시료의 인장강도 및 파단시의 연신율은 만능인장시험기(UTM, Zwick-1435, Zwick)를 사용하여 측정하였으며 cross-head 속도는 500 mm/min으로 하고 3회 반복 측정한 후 평균값을 각 시편의 인장강도 및 연신율로 하였다. 이때 시편은 그라프트 공중합된 EPDM을 톨루엔에 용해시킨 후 petri dish에 부은 후 건조과정을 거쳐 1.0 mm 두께의 시편으로 제조한 것을 사용하였다. 영구압축줄음율(compression set, Cs)은 150～160 ℃의 twin roll에서 산화방지제를 0.3 phr 첨가하고 혼합한 다음 150 ℃의 몰드에서 30분 동안 프레스한 후 냉각과정을 거쳐 두께 약 12.5 mm ± 0.15 mm, 지름 30 mm의 직원주형 시험편을 제조하고 ASTM D-3754에 준하여 측정하였다. 압축비율은 25%로 하고 시험조건은 70 ℃에서 22시간 오븐에서 열처리한 후 시편을 압축장치에서 꺼내어 실온에서 30분간 방치한 후 최종 두께를 측정하였다. 동일한 시험에 사용된 시험편은 3개로 하였으며, 식 (2)에 의하여 영구압축줄음율을 구하였다.

$$Cs = (T_o - T_1) / (T_o - T_2) \times 100 \quad (2)$$

Cs : 영구압축줄음율(%)
T_o : 시험편의 원두께(mm)
T_1 : 압축장치에서 꺼내고 30분 후 시험편의 두께(mm)
T_2 : 스페이서의 두께(10mm)

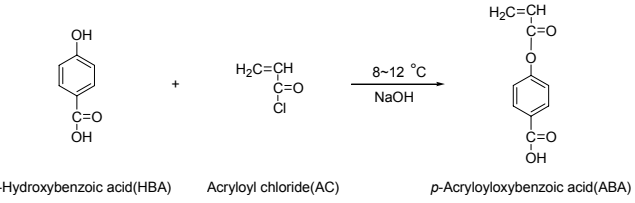
7. 열적 특성 측정

그라프트 공중합체의 온도에 따른 열적 거동을 조사하기 위하여 DSC(differential scanning calorimetry, Q20, TA) 및 TGA(thermal gravimetric analyzer, Q500, TA)를 사용하였다. DSC의 측정온도 범위는 -90 ℃～300 ℃이고 승온속도는 10 ℃/min이었다. 열분해 온도는 질소분위기 하에서 측정온도 범위 30 ℃～800 ℃, 승온속도는 10 ℃/min으로 하여 측정하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. ABA 구조 분석

그라프트 공중합에 사용된 단량체인 ABA는 HBA와 AC의 반응에 의해 합성하였으며 반응과정을 Scheme 1에 나타내었다. 합성된 단량체 ABA의 구조는 FT-IR, ^{1}H-NMR 및 ^{13}C-NMR 분석으로 확인하였다. 합성 단량체 ABA는 1741 cm^{-1}에서 ester의 carbonyl stretching에 의한 강한 흡수피크, 1634 cm^{-1}에서 vinylic C=C stretching 흡수 피크, 1603 cm^{-1} 및 1508 cm^{-1}에서 aromatic C=C stretching 흡수 피크, 1205 cm^{-1}에서 -C-O-C stretching에 의한 강한 흡수 피크를 나타내었다. ^{1}H-NMR 결과 CH_2=CH- 결합의 수소 피크가 6.2-6.6 ppm에서, 방향족 고리의 수소피크가 7.3-8.1 ppm에서, -OH 결합의 수소피크가 12.8-13.2 ppm에서 넓게 관찰되었고, 2.5 ppm에서 DMSO 용매 특성 피크가 나타났다. 적분비는 이론치와 동일한 것으로 확인되었다. ^{13}C-NMR 결과 C=C의 탄소 피크가 134, 129 ppm에



Scheme 1. Reaction scheme for synthesis of *p*-acryloyloxybenzoic acid.

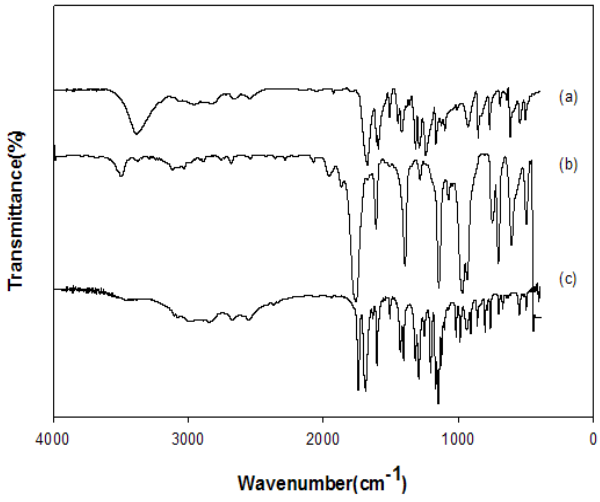


Figure 1. FT-IR spectra of HBA(a), AC(b), ABA(c).

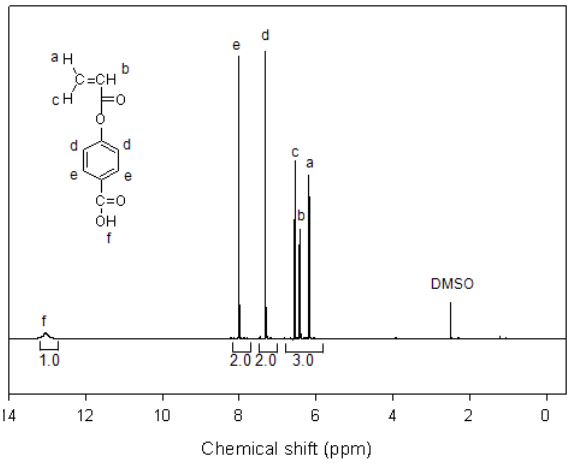


Figure 2. ^{1}H-NMR spectrum of ABA in DMSO-d_6.

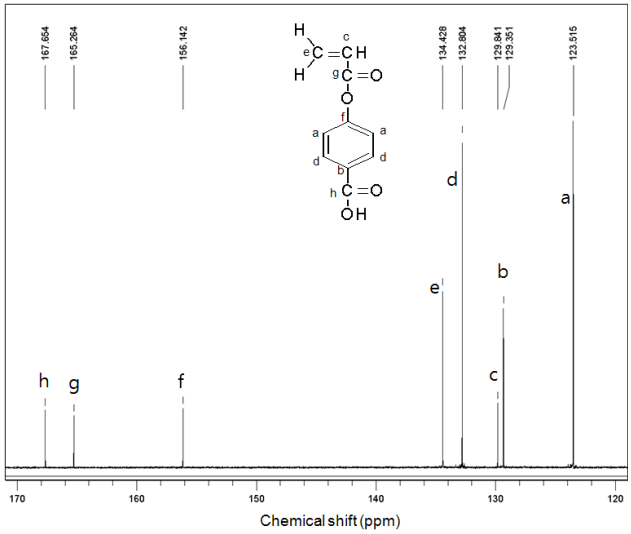


Figure 3. ^{13}C-NMR spectrum of ABA in Acetone-d_6.

서, C=O의 탄소 피크가 165 ppm에서, 방향족 고리의 탄소 피크가 156, 132, 129, 123 ppm에서 나타났고, COOH의 탄소 피크가 167 ppm에서 나타나 이론치와 동일한 것으로 확인되어

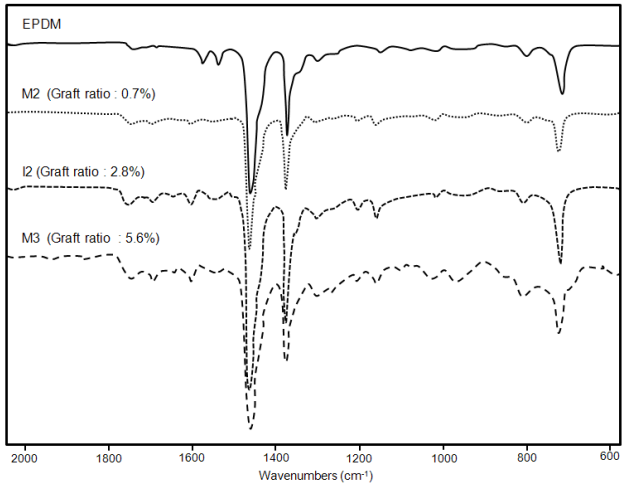


Figure 4. FT-IR spectra of EPDM and EPDM-*g*-ABA (Graft ratio: 0.7%, 2.8%, 5.6%).

원하는 구조의 생성물이 합성된 것으로 판단된다.

Figure 1～3에 FT-IR, ^{1}H-NMR 및 ^{13}C-NMR 측정결과를 나타내었다.

2. EPDM-g-ABA의 특성 분석

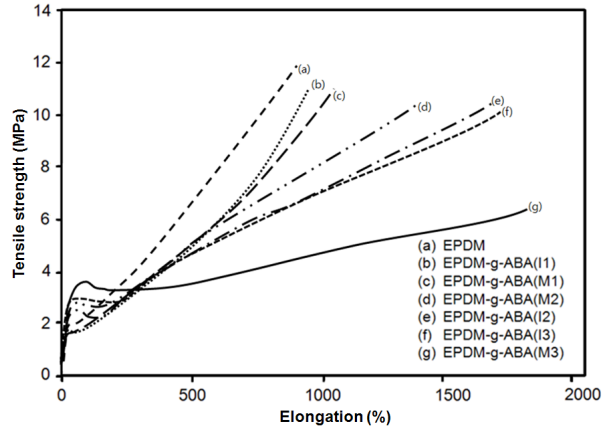
Figure 4에 EPDM과 EPDM-*g*-ABA의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. EPDM에 대한 ABA의 그라프팅 결과 1750 cm^{-1}에서 ester의 carbonyl stretching 피크가 나타나고, carboxyl group의 C=O stretching 피크가 1695 cm^{-1}에서 나타났으며 1604 cm^{-1}에서 aromatic ring stretching에 의한 피크의 생성으로 미루어 EPDM과 ABA의 반응이 잘 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

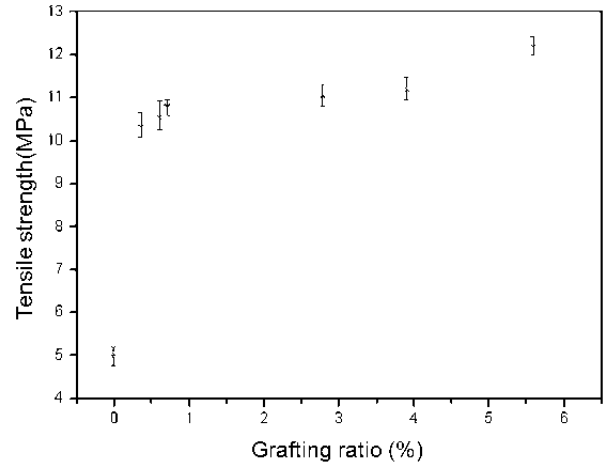
3. 그라프트 공중합체의 기계적 특성

개시제와 단량체의 농도에 따른 그라프트율 및 기계적 특성을 Table 2에 나타내었다. EPDM 대비 5 wt%의 단량체를 사용하고 개시제 농도를 0.1 wt%에서 0.5 wt%까지 증가시킨 결과

Table 2. Graft ratio and properties of EPDM and EPDM-*g*-ABAs

Sample designation	Graft ratio (%)	Tensile Strength (MPa)	Elongation (%)	Cs (%)	Decomposition temp.	T_g (℃)
EPDM	-	4.90	1800	90	403	-45.0
I1	0.4	10.02	1700	90	411	-45.0
I2	2.8	10.67	1050	72	425	-42.5
I3	3.9	10.82	950	68	426	-42.2
M1	0.6	10.21	1650	88	415	-44.8
M2	0.7	10.46	1350	87	416	-43.5
M3	5.6	11.76	900	61	437	-42.6





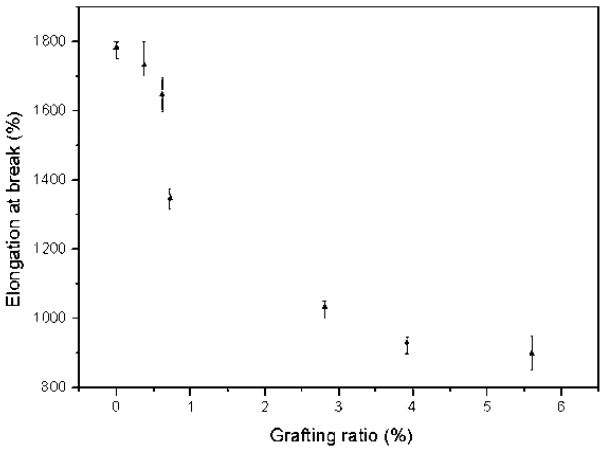


Figure 5. Tensile strength and elongation at break of EPDM and EPDM-*g*-ABAs.

그라프트율은 0.4%에서 3.9%까지 증가하였고, 개시제를 0.25 wt% 사용하고 단량체 농도를 1 wt%에서 10 wt%까지 증가시킨 결과 10 wt%의 단량체 농도에서 5.6%의 그라프트율을 나타내었다. 각각의 그라프트중합체에 대한 기계적 물성을 측정하여 EPDM에 그라프트된 ABA의 함량이 물성에 미치는 영향

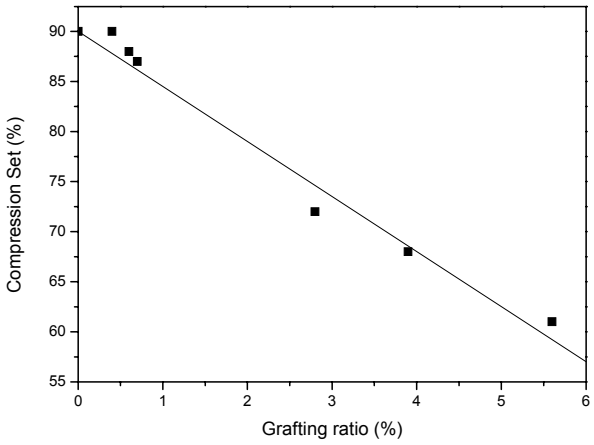


Figure 6. Compression set(%) of EPDM and EPDM-*g*-ABAs.

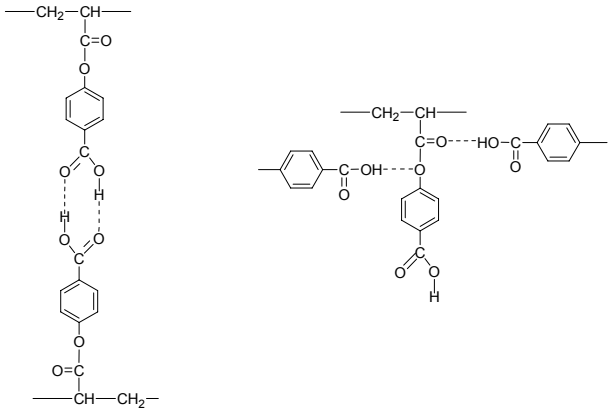


Figure 7. Schematic diagram of the possible hydrogen bonding.

을 확인하였다. EPDM과 그라프트율에 따른 EPDM-*g*-ABA의 인장강도와 연신율을 Figure 5에 나타내었다. EPDM의 인장강도가 4.9 MPa 인 것에 비해 그라프트율이 0.7%일 때 10.3 MPa의 나타내었고, 실험범위내의 최고 그라프트율인 5.6%에서 EPDM 보다 2.4배 증가한 11.7 MPa의 인장강도를 나타내었다. 연신율 또한 EPDM이 1800%인 것에 비해 그라프트율이 0.7%일 때 1350%로 급격한 감소를 나타내었고, 5.6%의 그라프트율에서 900%까지 연신율이 감소하였다. 이러한 결과는 ABA 단량체가 EPDM의 기계적 특성에 큰 영향을 끼치고 있으며 낮은 그라프트율임에도 그 효과가 크다는 것을 알 수 있다. 영구 압축줄음은 EPDM이 90%를 나타내었고, 그라프트율이 증가할수록 일정하게 감소하여 실험범위 내 최고 그라프트율인 5.6%에서 영구압축줄음율은 가교를 시키지 않았음에도 불구하고 Figure 6에서와 같이 61%이었다. 이러한 결과는 Figure 7에서와 같이 그라프트율의 증가에 따라 EPDM-*g*-ABA 중합체 내에 수소결합의 정도와 hard segment의 양이 많아져 기계적 특성이 현저히 증가하는 것으로 판단된다.

이는 EPDM에 methacrylic acid를 그라프트 시킨 Kim등의

연구 결과에서도 그라프트율이 높아질수록 수소결합력이 많아져 인장강도가 현저히 증가했다는 보고와 잘 부합되고, methacrylic acid의 그라프트율이 15% 일 때 80.6%의 높은 영구압축 줄음율을 보인 것과 비교하여 비교적 적은 수소결합의 도입으로도 낮은 영구압축 줄음율을 보인 것은 hard segment인 ABA가 결정성 단량체로써 탄성력에 큰 기여를 하는 것으로 판단된다.[16]

4. 그라프트 공중합체의 열적 성질

Figure 8에 EPDM과 EPDM-*g*-ABA의 DSC thermogram을 나타내었다. EPDM의 T_g는 약 -45 ℃로 확인되었으며 EPDM에 그라프트된 ABA 단량체양이 증가함에 따라 DSC thermogram이 높은 온도 쪽으로 약간씩 이동하는 것을 확인하였다. 이것은 EPDM에 그라프된 ABA 단량체의 수소결합이 EPDM의 segment 운동을 방해하여 mobility를 감소시켜 Tg를 증가시키는 것으로 추정된다. 그라프트 중합체의 열적 안정성을 확인

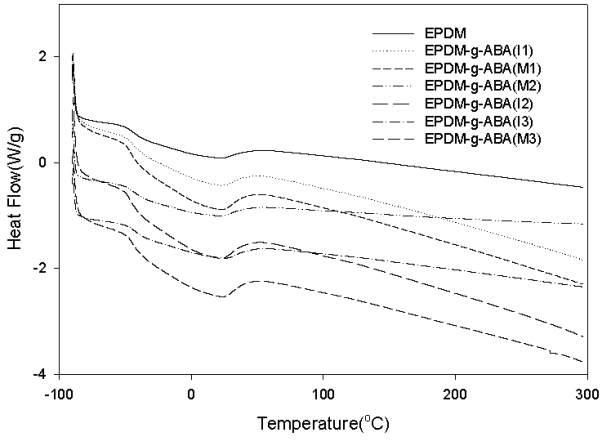


Figure 8. DSC thermograms of EPDM and EPDM-*g*-ABAs.

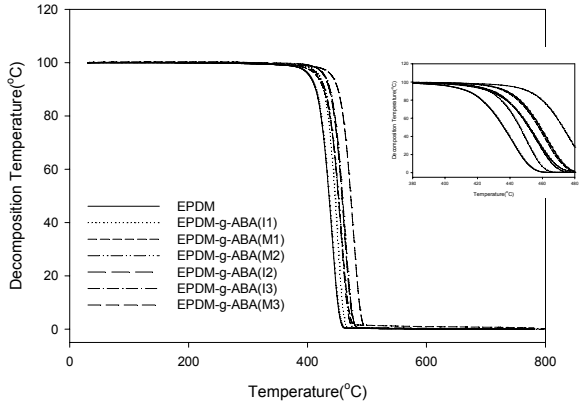


Figure 9. TGA thermograms of EPDM and EPDM-*g*-ABAs.

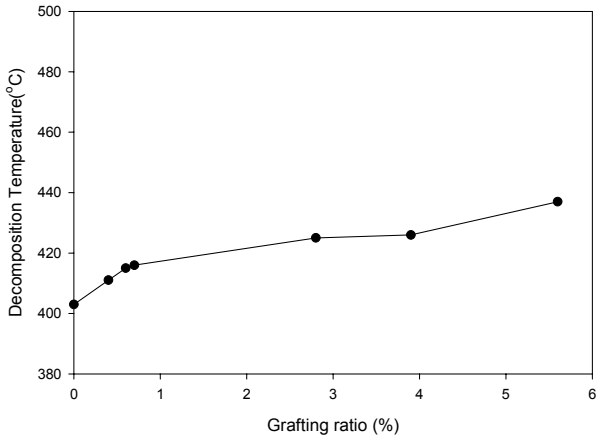


Figure 10. Decomposition temperatures(℃, Weight residue; 95wt%) of EPDM and EPDM-*g*-ABAs.

하기 위해 TGA를 이용하여 EPDM과 그라프트율에 따른 EPDM-*g*-ABA의 열분해 온도를 측정하고 초기 분해 온도 측정값을 Table 2에 요약하였다. Figure 9와 Figure 10에서 알 수 있는 바와 같이 그라프트율이 증가 할수록 최초 분해온도(5 wt%/total)가 약간씩 증가하였다.

Ⅳ. 결 론

HBA와 AC를 반응시켜 ABA를 합성하였고 이를 단량체로 사용하여 EPDM에 대한 용액중합을 수행함으로써 그라프트 공중합체를 합성하였다. 개시제 농도가 EPDM 대비 0.5 wt%일 때 3.9%의 그라프트율을 나타내었고, 투입 단량체 농도가 10.0 wt% 일 때 실험범위내 최고 그라프트율인 5.6%를 나타내었다. 인장강도는 그라프트율이 증가함에 따라 2배 이상 증가하였고, 연신율은 감소하였다. 영구압축줄음율은 그라프트율이 증가함에 따라 감소하여 그라프율이 5.6%일 때 61%의 영구압축줄음율을 나타내었다. T_g와 열분해 온도 또한 그라프트율이 증가함에 따라 약간씩 증가하였다.

감사의 글

이 연구는 지식경제부 지원 소재원천기술개발사업(10037160)의 연구지원으로 수행되었기에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. D. Allen, “Fundamentals of Compounding EPDM for Cost/Performance”, *J. Elast. Plast*., **15**, 19, (1983).
2. D. H. Park, H. J. Kim, and B. J. Lee, “Olefinic thermoplastic elastomer and Styrenic hermoplastic Elastomer”, *Elast. Comp*., **45**, 152 (2010).

3. C. J. Min, "Polyolefin Block Copolymer Thermoplastic Elastomer", *Korean Chem. Eng. Res*., **46**, 15 (2008).
4. J. Fu, L. Wang, and A. Zhang, "Synthesis of EPDM-graft-methyl methacrylate and styrene and its toughening effect on MS resin", *Polym. Bull*., **60**, 405 (2008).
5. A. Siewing, J. Schierholz, D. Barun, G. Hellmann, and H. Pasch, "Two-Dimensional Chromatography of Complex Polymers, 2. Analysis of the Grafting Reaction of Methyl Methacrylate onto EPDM", *Macromol. Chem. Phys*., **202**, 2890 (2001).
6. J. Y. Park, H. H. Son, S. W. Lee, B. D. Seo, D. J. Park, C. H. Ha, and W. J. Cho, "Synthesis and Properties high Heat and Radiation Resistant Compound, Methylmethacrylate-EPDM-2-Vinylnaphthalene and Their Blends", *Polymer*(*Korea*), **17**, 720 (1993).
7. E. J. Choi, J. H. Yoon, J. K. Jo, S. E. Shim, J. H. Yun, and I. Kim, "Present and Future of Thermoplastic Elastomers As Environmentally Friendly Organic Materials", *Elast. Comp*., **45**, 170 (2010).
8. J. W. Bae, S. T. Oh, G. N. Kim, H. J. Baik, W. H. Kim, and S. S. Choi, "Thermo-reversible Crosslinking Elastomer through Supramolecular Networks", *Elast. Comp*., **45**, 165 (2010).
9. J. A. Kim, J. C. Cho, S. J. Kwak, and K. U. Kim, "Recent Trends in the Development of Thermoplastic Elastomers", *Polym. Sci. Tech*., **8**, 700 (1997).
10. A. J. Oostenbrink and R. J. Gaymans, "Maleic anhydride grafting on EPDM rubber in the melt", *Polymer*, **33**, 3086 (1992).
11. G. Teissedre, J. F. Pilichowski, S. Chmela, and J. Lacoste, "Ageing of EPDM--I: Photo and thermal stability of EPDM hydroperoxides", *Polym. degrad. stab*., **53**, 207 (1996).
12. K. G. Park, J. G. Park, C. S. Ha, and W. J. Cho, "Syntheses and properties of graft polymers of N-substituted acrylamides onto EPDM", *J. Appl. Polym. Sci*., **74**, 3259 (1999).
13. H. Q. Xie, D. S. Feng, and J. S. Guo, "Solution Maleation of EPDM and Blending of Acetal Copolymer with Rubber Using Maleated EPDM as Compatibilizer", *J. Appl. Polym. Sci*., **64**, 329 (1997).
14. K. Chino, "Development of Thermoreversible Crosslinking Rubber using Supramolecular Hydrogen Bonding Networks", *Jap. rub. soc*., **78**, 106 (2005).
15. S. H. Jin, G. S. Song, and D. S. Lee, "Thermal Properies of the Themoplastic Elstomers Based on EPDM Ionomer/Polyamide-6 Blends", *Korean Chem. Eng. Res*., **50**, 167 (2012).
16. D. H. Kim, Y. M. Yoon, I. D. Chung, C. Y. Park, J. W. Bae, S. T. Oh, and G. N. Kim, "Studies on Adhesion Properties of Grafted EPDM Containing Carboxylic Acid Group", *J. Adhes. Interf*., **13**, 1 (2012).