



MIF (Molded-In Foaming) 공정에 적합한 고분자 기재의 유변학적 특성 연구

김민근 · 송형용 · 김동건* · 김효준* · 박건욱* · 유재근* · 현 규†

부산대학교 화공생명공학부

*한국신발피혁연구원

접수일(2014년 10월 31일), 수정일(2014년 12월 2일), 게재확정일(2014년 12월 3일)

The Study on the Rheological Properties of Polymer Matrix for MIF (Molded-In Foaming) Process

Mingeun Kim, Hyeong Yong Song, Dong Gun Kim*, Hyo Jun Kim*,
Geon Uk Park*, Jae Keun Yu*, and Kyu Hyun†

School of Chemical and Biomolecular Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

*Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Busan, 614-100, Korea

(Received October 31, 2014, Revised December 2, 2014, Accepted December 3, 2014)

요약 : MIF (Molded-In Foaming) 공법의 발포 거동에 적합한 고분자 기재를 선정하기 위해 SBC (K-resin KK38) 와 SBS (KTR 101와 KTR 301)의 유변물성을 측정하였다. SBS의 유변물성 (G' , G'' , η^*)은 155 °C와 170 °C의 경우 시간에 따라 유변물성 값의 변화가 거의 없으나, 185 °C와 200 °C의 경우에는 시간에 따라 증가하는 것을 볼 수 있었다. 특히, KTR 301의 유변물성 값이 시간에 따라 큰 폭으로 증가하였다. 시간에 따른 유변물성 상승의 정확한 원인을 확인하기 위해 155 °C와 200 °C에서 1800 s 이후의 KTR 301의 비선형 유변물성을 진폭에 대해 측정하였다. 155 °C에서는 일반적인 수지와 같은 한 번의 박화(thinning)현상이 관찰되나 200 °C에서는 두 번의 박화현상이 관찰되었고 (Payne effect), 이는 고온에서 SBS가 겔화에 의한 경화가 일어난다고 볼 수 있다. 따라서 이러한 유변물성으로부터 MIF 공법에 요구되는 특성(발포 초기 낮은 점도와 발포 완료 이후 높은 점도)에 적합한 고분자 기재는 SBS KTR 301임을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT : In order to select polymer matrix for MIF (Molded-In Foaming) process, in this study, we investigated rheological properties of commercial polymers, SBC (Styrene-Butadiene Copolymers, K-resin KK38) and SBS (Styrene-Butadiene-Styrene, KTR 101 and KTR 301). In time sweep test, the rheological properties (G' , G'' , η^*) of SBS at 155 and 170 °C display almost constant value as a function of time from 0 s to 1800 s. On contrast, the rheological properties of SBS at 185 and 200 °C exponentially increase as a function of time. It could be due to gelation of SBS at high temperature conditions. These increment of rheological properties are not observed in SBC. From LAOS (large amplitude oscillatory shear) test, the nonlinear rheological properties of SBS at 155 and 200 °C after 1800 s are compared. The nonlinear rheological properties at 155 °C show simple strain thinning behavior such as linear homopolymer, however, the nonlinear rheological properties at 200 °C show 2 times strain thinning behavior (Payne effect). It well match with the gelation of SBS at 200 °C. From rheological studies, it is confirmed that the proper polymer matrix for MIF process (low rheological properties at initial time and high rheological properties after process) is SBS KTR 301.

Keywords : MIF (Molded-In Foaming), SBC, SBS, rheological properties, time sweep test, LAOS test

I. 서론

신발은 크게 갑피(upper)와 창(sole)으로 분류될 수 있으며, 신발용 창(sole)은 다시 밑창(outsole), 중창(midsole), 안창(insole) 등의 부품으로 구분된다. 각 부품은 각각의 다른 제조공정을

통해 제조된 후 접착제에 의해 조립된다. 신발용 창(sole)은 신발 완제품에 경량성 및 탄성을 부여하기 위하여 발포체(foam)로 제조된다.¹ 이러한 발포체는 고분자 또는 고무 기재(polymer or elastomer matrix)에 무수히 많은 기체로 충전된 단위 셀(cell)이 분산되어 있는 구조를 가지며, 셀의 외부는 셀벽(cell wall)으로 둘러싸여 있고, 셀벽은 고분자 소재가 주재를 이루고 있다.² 발포체를 기반으로 제조되는 안창, 중창 및 유니솔

† Corresponding Author. E-mail: kyuhyun@pusan.ac.kr

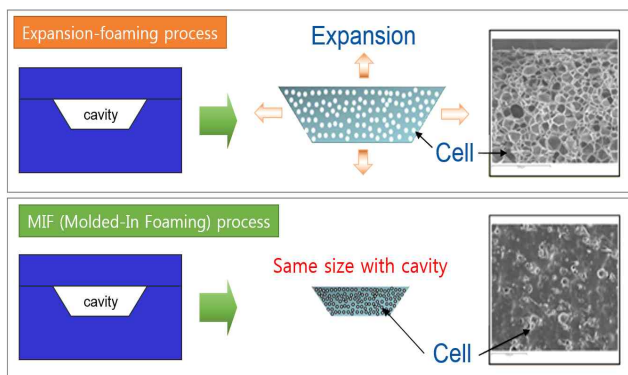


Figure 1. Schematic view of two processes; Expansion-foaming process and MIF (Molded-In Foaming) process.

(unisol)과 같은 발포창(foaming sole)은 압축(compression molding) 또는 사출성형(injection molding)에 의한 팽창발포(expansion-foaming)공법으로 제조되고 있다. 팽창발포공법에 의해 제조되는 창(sole)은 발포체 성형 후 다단계의 후공정을 거쳐 제조되므로 복잡한 제조공정으로 인해 시간 및 공간 개념의 생산 효율성이 낮고, 금형 캐비티(cavity) 보다 팽창된 크기의 발포체로 제조되기 때문에 치수안정성 문제로 불량률이 큰 단점을 내포하고 있다.¹ 하지만, 다이렉트몰딩 기반 MIF(Molded-In foaming) 공법은 금형 내에서 발포반응의 모든 공정 단계가 완료되고, 금형 캐비티(cavity)와 동일한 규격의 제품이 직접 제조되기 때문에 MIF 공법으로 제조되는 발포창(foaming sole)은 공정의 단순화가 가능하고, 치수안정성이 우수하여 팽창발포공법이 가지는 한계를 극복할 수 있는 차세대 신발 창(sole) 제조 기술이다(Figure 1).

또한 다이렉트몰딩 기반 MIF공법은 기존의 팽창발포공법에 적용되고 있는 압축 및 사출성형과 더불어 사출이송성형(injection transfer molding)과 같은 다양한 형태의 성형공법의 적용이 가능하며, 숙성공정이 필요치 않아 사이클타임을 최소화하여 공정혁신형 신발창 제조가 가능한 기술이다. 신발용 발포체는 다양한 고분자(또는 엘라스토머), 가교제, 발포제, 첨가제 등으로 구성되어 있다. 특히 발포체의 주재료인 고분자는 MIF공정을 제어하는데 아주 중요한 역할을 한다. MIF공법 이후에 금형과 같은 형태로 발포체가 유지되기 위해서는 고분자의 기계적 또는 유연학적 물성이 중요하다. 따라서 이를 위해서는 고분자의 유연학적 물성인 점도나 탄성률에 대한 연구가 꼭 필요하다.

본 연구에서는 신발용 창을 제작하는 데 사용되는 다양한 상업용 고분자 기재에 대해 유연학적(또는 기계적) 물성에 대해서 살펴보았다. 이를 측정하기 위해 동적 진동유동(dynamic oscillatory shear flow) 측정방법을 이용하였다. 또한 새롭게 연구되는 MIF공법의 공정조건은 다양한 온도와 시간에서 결정되므로, 온도와 시간의 변화에 따른 고분자 재료의 유연물성을

Table 1. Lists of the Samples used in This Study

Sample type	Product name	T_m or T_s [°C]	MI (200 °C, 5 kg)	Provider
SBS	KTR 101	150 ^a	1	Kumho Petrochemical
	KTR 301	150 ^a	6	
SBC	K-resin KK38	76 ^b	9	Chevron Phillips Chemical Company

^a. T_m (Melting temperature)

^b. T_s (Softening temperature)

같이 살펴보고 이를 통해 MIF공법에 적합한 고분자 기재에 대해 살펴보았다.

II. 실험

1. 재료

MIF 공정에 적합한 고분자 기재를 선정하기 위해 본 연구에서는 두 가지의 상업용 SB공중합체(styrene butadiene block-copolymer)인 SBC(Styrene-Butadiene Copolymers, Chevron Phillips Chemical Company)와 SBS(Styrene-Butadiene-Styrene block-copolymer, Kumho petrochemical)를 선택하였다(Table 1). 본 연구에서 사용한 K-resin SBC는 스티렌 함량이 70% 수준이므로 공중합체보다는 수지류로 분류되고 있으며, 폴리스티렌 상이 연속 상으로 존재하고 폴리부타디엔 상이 그 내부에 충전제(filler)와 같이 분포하게 되는 형태를 취하게 된다. 고분자의 구조는 그 고유의 특성인 투명성과 내충격성을 동시에 나타내기 위해서 폴리스티렌 블록의 크기가 여러 가지를 갖는 복잡한 블록구조를 취할 필요가 있으며 이에 따라 중합 공정이 SBS의 경우에 비해 매우 복잡하다.³

SBS의 경우에는 연속적인 고무상 내에 잘 분산된 수지상 도메인을 통하여 고분자 간의 비공유 결합적 가교가 형성되어 마치 가황된 고무와 같은 정도의 기계적 물성을 나타내게 된다. 그러나 가교구조가 물리적 결합으로 이루어지므로 가황고무와는 달리 온도가 상승함에 따라 강도가 저하되며, 궁극적으로는 일반 가소성수지와 같이 흐름성을 갖게 되어 재가공이 가능하게 된다.³ SBS는 고무의 성질을 가지면서 동시에 열가소성 및 용해성을 나타내므로 열가소성 엘라스토머(Thermoplastic elastomer, TPE)로 알려져 있고 일반적인 수지와 다르다.⁶ 그렇기 때문에 고온이나 용액 상에서 여러 가지

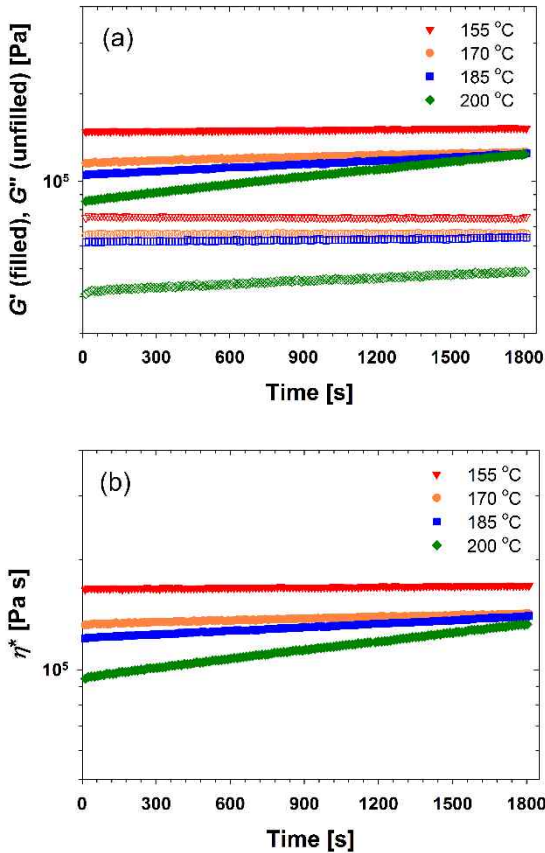


Figure 2. Rheological properties of SBS KTR 101 at various temperatures (155, 170, 185, and 200 °C) according to time; (a) storage modulus (G'), loss modulus (G''), and (b) complex viscosity (η^*).

용도로 응용될 수 있는 성질을 가지고 있다. 특히 SBS의 열가소성은 신발 밑창 등을 사출공정에 의해 손쉽게 제조할 수 있게 하여 신발산업에서 많이 사용되는 열가소성 엘라스토머이다.³

2. 유변물성 측정

유변물성은 상업용 회전형 레오미터인 ARES-G2(TA Instruments, USA)를 이용하여 측정하였다. 이를 위해 Hot press를 이용하여 200 °C에서 20 MPa의 압력을 주어 원형 디스크(지름 = 25 mm, 두께 = 1 mm) 형태의 시편을 제조하였다. SAOS(Small Amplitude Oscillatory Shear, 진폭이 작은 진동유동) 측정방법을 이용하여 저장 탄성률(storage modulus, G'), 손실 탄성률(loss modulus, G'')과 복소 점도(complex viscosity, η^*)을 진동수에 대해 측정하였다. 또한, LAOS(Large Amplitude Oscillatory Shear, 진폭이 큰 진동유동) 측정방법을 이용하여 진동수를 고정한 상태에서 비선형 유변물성을 진폭에 대해 측정하였다. 그리고 시간에 따른 유변물성의 변화를 다양한 온도(155, 170,

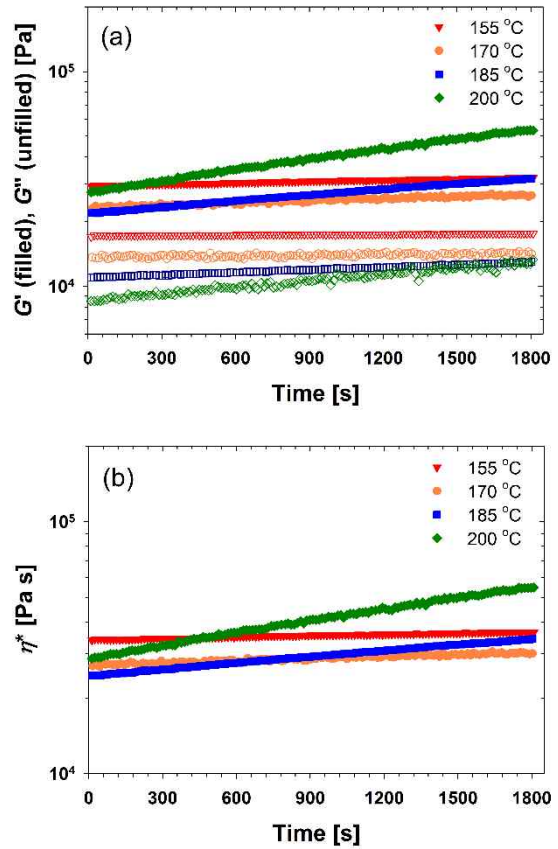


Figure 3. Rheological properties of SBS KTR 301 at various temperatures (155, 170, 185, and 200 °C) according to time; (a) storage modulus (G'), loss modulus (G''), and (b) complex viscosity (η^*).

185, 및 200 °C)에서 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 시간에 따른 선형 유변물성의 변화

일반적인 고분자 수지(예를 들면 HDPE, LDPE, PP, PS 등)는 시간에 따라 유변물성을 측정하면 큰 변화가 없다고 알려져 있다. 마찬가지로 수지로 분류되는 SBC K-Resin 역시 시간에 따른 변화가 관찰되지 않았다. 하지만 본 연구에서 사용한 열가소성 엘라스토머(TPE)인 SBS의 경우 온도에 따라서, 그리고 시간이 지나면서 유변물성이 변하는 것이 관찰되었다. Figure 2에서는 SBS KTR 101을 진동수 1 rad/s, 진폭 0.1%로 고정하여 저장 탄성률(G'), 손실 탄성률(G''), 및 복소 점도(η^*)를 시간의 함수로 측정한 결과 155 °C와 170 °C에서는 시간에 따라 일반적인 고분자 수지와 같이 유변물성이 크게 변하지 않았다(170 °C에서 약간의 증가 현상이 관찰되었지만 그 폭은 크지 않았다). 하지만 185 °C와 200 °C에서는 시간에

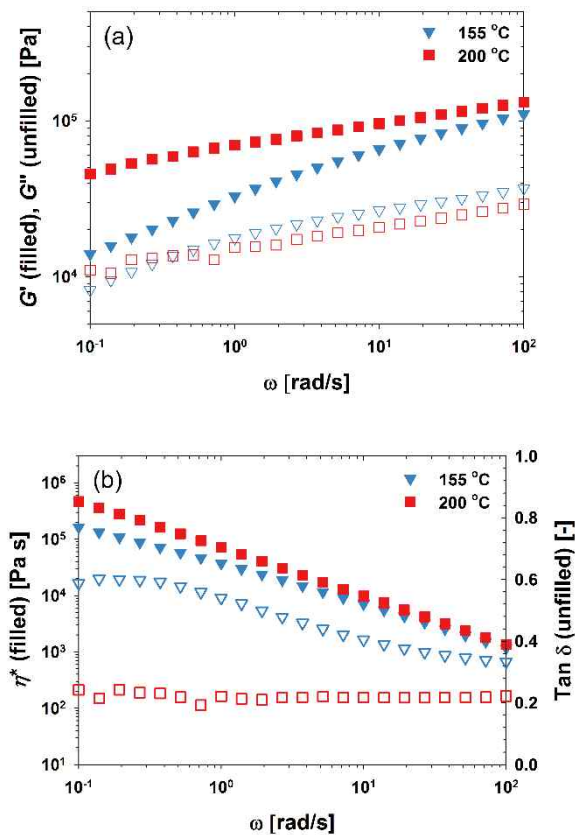


Figure 4. Linear rheological properties of SBS KTR 301 after 1800 s as a function of frequency from SAOS test; (a) storage modulus (G'), loss modulus (G''), and (b) complex viscosity (η^*), $\tan \delta$.

따라 유변물성이 증가하는 것이 확인되었다. SBS KTR 301도 같은 경향을 나타내었다(Figure 3). 하지만, SBS KTR 301의 경우 특이하게도 30분이 경과한 후 155 °C에서의 유변물성보다 200 °C에서의 유변물성이 훨씬 더 큰 것으로 관찰되었다. 이를 좀더 자세히 살펴보기 위하여 Figure 4에 SAOS 측정 결과를 나타내었다. Figure 4(a)에서 200 °C에서 저장 탄성률(G')이 155 °C에서 보다 크게 나타나고, 또한 200 °C에서 $\tan \delta$ ($=G''/G'$)가 155 °C보다 낮게 나타나는 것이 관찰되었다. 이를 통해서 200 °C에서 탄성이 155 °C에서 보다 더 큰 것을 확인할 수 있었다. 이러한 경향은 온도가 올라가면서 유변물성이 감소하는 일반적인 고분자 수치에서는 전혀 관찰되지 않는 현상이다. 이는 고온조건에서 나타나는 SBS의 경화(gelation)로 알려져 있다.³ 하지만 이러한 유변물성 역전현상은 MIF 공정에서 유리하게 작용할 수 있다. 금형 내에서 발포가 이루어지면 생성되는 기포로 인해 고분자의 유변물성이 감소하게 되고, 이로 인해 고분자의 형태 유지 안정성과 기포 포획 측면에서 불리하게 작용할 수 있다. 하지만 SBS의 경우 초기에는 유변물성이 낮아 발포가 원활하게 진행될 수 있고, 시간이 지남에

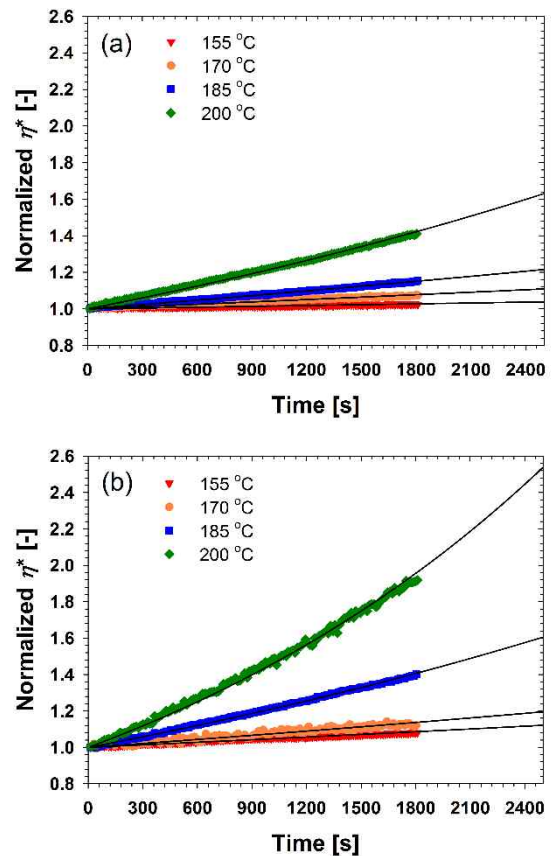


Figure 5. Normalized complex viscosity (Normalized η^*) at various temperatures (155, 170, 185, and 200 °C) according to time. (a) SBS KTR 101, (b) SBS KTR 301.

따라 경화에 의해서 유변물성(특히 탄성)이 커지게 되어 발포 후의 발포체가 일정한 형태를 유지할 수 있고 기포가 빠져나가는 현상을 억제할 수 있다. 이러한 점이 MIF 공정에서는 장점이 될 수 있다.

본 연구에서 사용한 두 가지 Grade인 SBS KTR 101과 SBS KTR 301 중에서 특히 KTR 301의 경우 200 °C에서 시간이 30분 경과한 후의 유변물성이 150 °C에서의 유변물성보다 훨씬 크게 나타나기 때문에 MIF 공정에 아주 적합한 고분자 기재라고 할 수 있다. 시간에 따라 일어나는 경화현상을 좀더 자세히 살펴보기 위해서 표준화된 복소 점도(Normalized $\eta^*(t) = \eta^*(t) / \eta^*(0)$, $t =$ 시간, 0 s - 1800 s)를 다양한 온도(155, 170, 185, 및 200 °C)에서 시간에 대해 Figure 5에 도시하였다. Figure 5에서 알 수 있듯이, 155 °C에서는 시간에 따른 유변물성 변화가 관찰되지 않았다. 하지만 155 °C 이상(170, 185, 및 200 °C)에서는 시간에 따라 유변물성의 변화가 관찰되었다. 이러한 시간에 따른 유변물성의 변화는 다음과 같은 식으로 근사할 수 있었다.

Table 2. Fitting Parameters of Two Types of SBS Obtained from Equation (1)

Fitting parameter, $a \times 10^5$	SBS	Temperature [°C]			
		155	170	185	200
KTR 101	1.512	4.1543	7.8069	19.55	
KTR 301	4.5911	7.1412	18.94	37.26	

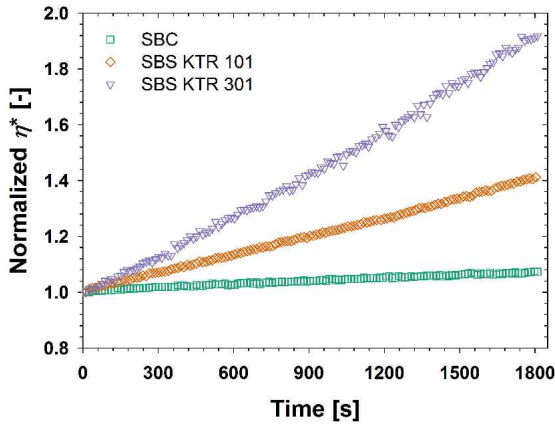


Figure 6. Normalized complex viscosity (η^*) of the three types of samples (SBC, SBS KTR 101, and SBS KTR 301) at 200 °C according to time.

$$\text{Normalized } \eta^* = \exp(at) \quad (1)$$

여기서 $\text{Normalized } \eta^*(t) = \eta^*(t) / \eta^*(0)$, $t = \text{시간(s)}$ 이다. 근사식에서 구한 값을 Table 2에 나타내었다. 그 결과 KTR 301의 200 °C에서 유변물성 값이 가장 급격하게 변하는 것을 관찰할 수 있었다(식 (1)에서 a 가 경화속도를 결정한다).

그리고 200 °C에서 SBS와 SBC의 시간에 따른 표준화된 복소 점도를 비교하여 보았다(Figure 6). Figure 6에서 알 수 있듯이, 공중합체이지만 스티렌 함량이 높아 일반적인 수지로 분리되는 SBC의 경우 시간이 흘러도 유변물성의 변화는 거의 관찰 되지 않았다. 하지만 열가소성 엘라스토머인 SBS의 경우 시간이 지나면서 겔화(gelation)에 의한 경화가 일어나는 것을 확인 할 수 있었다. 특히 SBS KTR 301의 경우 30분 경과 후에는 유변물성이 초기보다 2배 가까이 커지는 현상이 발견되었다. 따라서 MIF 공정에 사용하기에 적합한 물질은 SBS이고 특히 KTR 301이 KTR 101보다 더 적합하다는 것을 확인 할 수 있었다.

2. SBS KTR 301의 유변물성

이번에는 SBS KTR 301에 대해 보다 중점적으로 살펴보았다. 155 °C와 200 °C에서 30분의 시간이 흐른 후 유변물성의

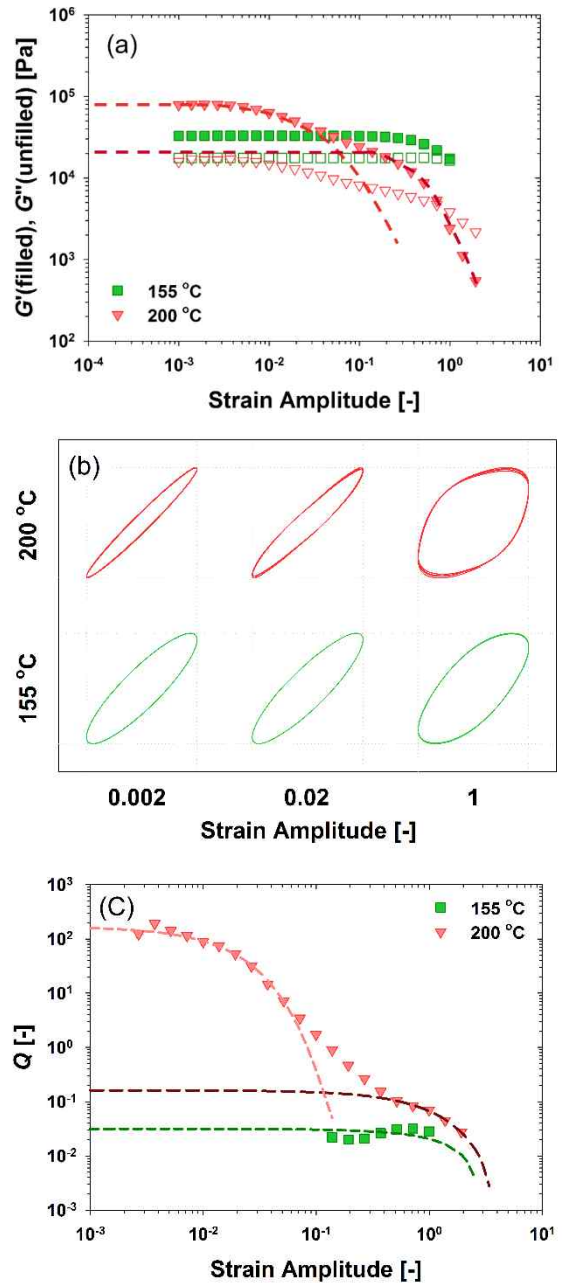


Figure 7. Nonlinear rheological properties of SBS KTR 301 at 155 °C and 200 °C after 1800 s; (a) storage modulus (G') and loss modulus (G'') as a function of strain amplitude. (b) Lissajous curve (stress versus strain amplitude). (c) nonlinearity (Q) versus strain amplitude. The dot lines represent individual rheological property showing two thinning phenomena.

역전현상이 나타났기 때문에 1800 s가 지난 후 두 가지 온도 (155 °C와 200 °C)에서의 유변물성을 측정하여 보았다. 특히 155 °C에서는 시간에 따른 경화반응이 관찰 되지 않았고, 200 °C에서는 시간에 따른 경화반응이 관찰 되었기 때문에 내부에서의 구조적 변화가 있을 것으로 추정된다. 이를 확인하기 위

해서 LAOS 측정방법을 이용하였다. 고분자의 내부구조는 LAOS 유동 하에서 보다 더 민감하게 반응한다는 것이 잘 알려져 있다.^{5,6} 특히 LAOS 유동을 통해서 고분자의 구조형태(topology), 또한 고분자 복합체나 고분자 블렌드의 분산도에 대한 연구가 많이 이루어져 있다.^{5,9} SAOS 유동 하에서 나타나는 응력곡선(stress curve)은 변형곡선(deformation curve)과 동일하게 사인과 형태(sinusoidal shape)의 주기함수로 나타난다. 그러나 LAOS 유동에서는 진폭을 크게 했을 때, 나타나는 응력곡선이 변형된 주기함수로 나타난다. 이는 고분자 물질의 복합성에서 기인한다. 예를 들면, 고분자의 구조형태라든지, 아니면 미세구조 때문에 다양한 응력곡선이 LAOS 실험 방법에서 관찰된다. 따라서 이러한 응력곡선을 이용하면 다양한 고분자 물질의 구조를 분석하는데 유용하게 사용될 수 있다.^{5,6}

LAOS 실험을 통해 얻은 비선형 유변물성인 저장 탄성률(G')과 손실 탄성률(G'') 측정결과를 Figure 7에 나타내었다. Figure 7(a)에서 보면 오히려 200 °C의 저장 탄성률이 155 °C에서 보다 더 크다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 200 °C에서의 저장 탄성률과 손실 탄성률은 진폭이 커지면서 전단박화(strain thinning)가 두 번 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 이를 좀더 자세히 확인하기 위해서 LAOS에서 유용하게 사용되는 비선형도(Q)를 살펴보았다(Figure 7(c)). 비선형도, Q 는 LAOS 유동하에서 응력곡선이 얼마나 변형되었는지를 나타내주는 변수이다. 이러한 비선형도, Q 역시 155 °C의 경우 한 번의 전단박화가 일어나지만 200 °C에서는 두 번의 전단박화가 일어나는 것이 확인되었다. 이러한 현상은 고분자(또는 고무) 블렌드나 복합체와 같이 두 가지 상이 존재할 때 나타나는 현상이다. 두 가지 상이 존재하는 경우, 유변물성은 두 가지의 대표적 완화시간이 나타나고 그 결과 두 가지의 유변물성이 섞여있는 것처럼 나타난다. 그리고 이러한 현상은 고무의 응력-변형 곡선에서 Payne 효과로 잘 알려져 있다. 특히 충전제(filler)로 카본블랙(carbon black)이 들어간 고무 컴파운드에서 많이 발견된다.^{10,11} 실리카 고무 컴파운드에서도 실리카 간에 2차 구조가 형성될 때 이러한 Payne 효과가 잘 관찰된다. 그래서 고무 컴파운드에서 Payne 효과는 filler-filler interaction 때문이라고 잘 알려져 있다.¹² 이러한 현상은 고온조건에서 겔화(gelation)에 의해 경화가 일어난다고 알려져 있는 SBS의 내부 구조와 관계가 있을 것이다. 즉 겔화가 이루어지면서 SBS 내부에 2차구조가 형성되기 때문에 경화가 이루어진 부분과 그렇지 않은 부분에서 점탄성 정도가 차이가 나서 변형(진폭)에 대해 두 번의 박화(thinning)가 관찰되는 것이다. 특히 고온(200 °C)에서 이러한 2차구조가 형성되는 것을 알 수 있다.

IV. 결론

본 연구에서는 MIF 공법의 발포 거동에 적합한 고분자 기재를 선정하기 위해 상업적으로 판매하고 있는 수지(SBC K-resin KK38)와 열가소성 엘라스토머(SBS KTR 101 및 KTR 301)의 유변학적 거동을 분석하였다.

SBS의 유변물성(G' , G'' , η^*)은 다양한 온도에서 시간에 따라 두 가지 거동을 보였다. 낮은 온도조건(155 °C와 170 °C)에서는 거의 일정한 값을 보였으나, 높은 온도조건(185 °C와 200 °C)에서는 시간에 따라 증가하는 것을 볼 수 있었다. 특히 KTR 301의 경우 200 °C에서의 유변물성이 KTR 101의 경우보다 훨씬 큰 폭으로 상승하였다. SBC의 경우 온도에 상관없이 시간에 따라 항상 일정한 값을 가지는 것을 확인할 수 있었다. MIF 공법에 요구되는 특성(발포 초기 낮은 점도와 발포 완료 이후 높은 점도)을 고려해볼 때, SBS KTR 101과 KTR 301 모두 적합하나 유변물성 변화가 더 크게 일어나는 KTR 301이 보다 더 적합하다고 볼 수 있다.

그리고 KTR 301의 시간에 따른 점도 상승 효과의 원인을 알아보기 위해 1800 s가 지난 후 비선형 유변물성을 측정하였다. 155 °C에서의 유변물성과는 다르게 200 °C의 유변물성에서는 박화(thinning)현상이 두 번 일어난 것(Payne effect)을 관찰하였다. 또한 비선형도(Q)에서도 두 번의 뚜렷한 박화현상이 관찰되었다. 이는 고온에서 SBS가 겔화에 의한 경화가 일어난다는 사실과 일치한다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 산업융합원천기술개발사업(과제번호 10047652)의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

References

1. A. J. Harvey, "Footwear Materials and Process Technology", LASRA publication, 1992.
2. K. C. Frisch, and J. H. Saunders, "Plastic Foams", Marcel Dekker Incorporated, 1973.
3. 이호설, 고영훈, 신현철, "음이온 중합 반응의 공업적 이용" *Chem. Ind. Technol.*, **15**, 334 (1997).
4. 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. Compos.*, **45**, 170 (2010).
5. K. Hyun, "Analysis and Application of Nonlinear Rheological Properties by Large Amplitude Oscillatory Shear (LAOS) Test", *Polym. Sci. Technol.*, **24**, 183 (2013).

6. K. Hyun, M. Wilhelm, C. O. Klein, K. S. Cho, J. G. Nam, K. H. Ahn, S. J. Lee, R. H. Ewoldt, and G. H. McKinley, "A review of nonlinear oscillatory shear tests: Analysis and application of large amplitude oscillatory shear (LAOS)", *Prog. Polym. Sci.*, **36**, 1697 (2011).
7. K. Hyun, and M. Wilhelm, "Establishing a new mechanical nonlinear coefficient Q from FT-rheology: First investigation of entangled linear and comb polymer model systems", *Macromolecules*, **42**, 411 (2009).
8. R. Salehiyan, Y. Yoo, W. J. Choi, and K. Hyun, "Characterization of morphologies of compatibilized Polypropylene /Polystyrene blends with nanoparticles via nonlinear rheological properties from FT-rheology", *Macromolecules*, **47**, 4066 (2014).
9. H. T. Lim, K. H. Ahn, J. S. Hong, and K. Hyun, "Nonlinear viscoelasticity of polymer nanocomposites under large amplitude oscillatory shear flow", *J. Rheol.*, **57**, 767 (2013).
10. A. R. Payne., "The Dynamic Properties of Carbon Black-Loaded Natural Rubber Vulcanizates. Part I", *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 57 (1962).
11. B. C. Lee, and K. S. Yoo, "A Study of Dynamic Viscoelastic Properties on Temperatures of Natural Rubber", *J. Kor. Inst. Rubber Ind.*, **32**, 29 (1997).
12. S. M. Kim, M. K. Jang, C. Y. Choi, J. W. Nah, and K. J. Kim, "Effects of Silane Concentration on the Silica-Silica Interaction Parameter (α_F) of the Silica / Natural Rubber Compound", *Elast. Compos.*, **47**, 23 (2012).