

## Influence of Amino Acidic Additives on Properties of EPDM-g-MAH/ZnO Composites

Sung-Seen Choi<sup>†</sup>, Yeowool Kim, Yu Yeon Chung, Jong Woo Bae\*, and Jung-Soo Kim\*

Department of Chemistry, Sejong University, 209 Neungdong-ro, Gwangjin-gu, Seoul 143-747, Korea

\*Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Danggam-dong, Busanjin-gu, Busan 614-100, Korea

(Received June 8, 2016, Revised June 10, 2016, Accepted June 15, 2016)

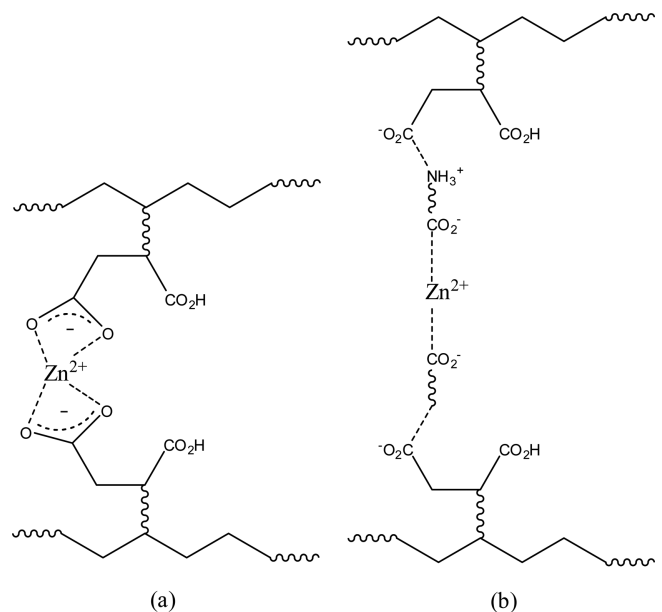
**Abstract:** Influence of amino acidic chemical on properties of maleic anhydride-grafted ethylene-propylene-diene terpolymer/zinc oxide (EPDM-g-MAH/ZnO) composites was investigated. 4-Aminosalicylic acid (ASA), 4-amino-2-methoxybenzoic acid (AMBA), 12-aminolauric acid (ALA), and glutamine (Gln) were employed as the amino acidic chemicals. Though small quantity (0.5 phr) of the amino acidic chemical was added to the EPDM-g-MAH/ZnO composite, the properties were notably changed. By adding the amino acidic chemical, the percent crystallinity and apparent crosslink density were reduced. Order of the percent crystallinity was related to that of the  $pK_a$  values of amino acidic chemicals. By adding the amino acidic chemical, the basic tensile properties were on the whole improved. The experimental results were explained by the  $pK_a$  values of amino acidic chemicals, change of zinc ionomer formation, and interactions between the additive and EPDM-g-MAH chain.

**Keywords:** EPDM-g-MAH, amino acidic additive, crystallinity, crosslink density, tensile property

### Introduction

Ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM)은 산소나 오존, 열, 자외선 등에 대한 저항성이 매우 우수하여 내후성과 내열연성, 내연성이 요구되는 다양한 소재에 적용되고 있다.<sup>1-4</sup> 무수말레인산(maleic anhydride, MAH)으로 그래프트된 EPDM (EPDM-g-MAH)은 상온에서는 고무의 탄성을 가지며 고온에서는 소성 변형이 가능하여 성형할 수 있는 재료이다.<sup>5-9</sup> EPDM-g-MAH의 카르복실기(-CO<sub>2</sub>H)는 극성/비극성 수지 혼합에 상용성을 증가시키고 충전제와의 상호작용을 높이는 역할을 하며, 카르복실기 간의 수소결합 등에 의해 가교점을 형성하며 산화금속이나 금속 이온이 있는 경우에는 이들과 이오노머(ionomer)를 형성하여 가교 형성이 이루어진다.<sup>10-15</sup>

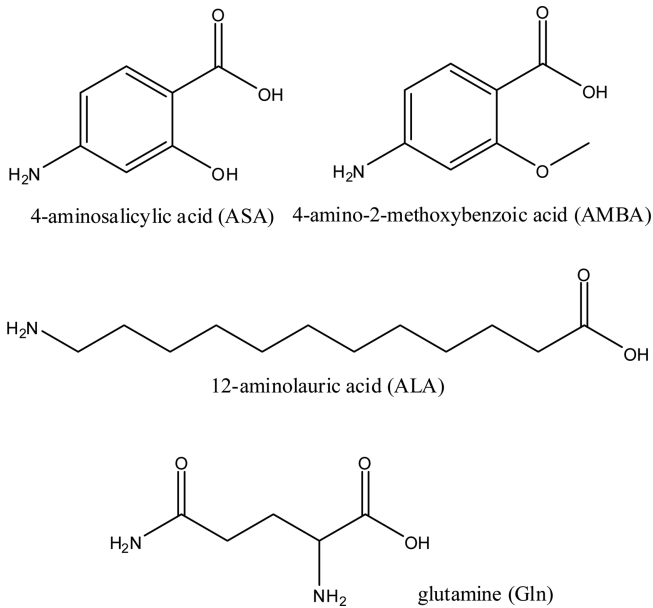
EPDM-g-MAH에 산화아연을 혼합한 EPDM-g-MAH/ZnO 복합체에서 형성될 수 있는 가교 형태는 카르복실기 간의 수소결합, 아연 이온(Zn<sup>2+</sup>)에 의한 이오노머 형성, 그리고 산화아연 입자 표면과 카르복실기 간의 이오노머 등을 들 수 있다.<sup>16</sup> 한 분자 내에 양이온과 음이온이 함께 있는 화합물인 쯔비티이온(zwitter ion)을 EPDM-g-MAH/ZnO 복합체에 첨가하면, Scheme 1과 같이 이오노머의 길이를 변화시킬 수 있으



**Scheme 1.** Plausible zinc ionomer structures between EPDM-g-MAH and Zn<sup>2+</sup> (a) and between EPDM-g-MAH/amino acidic additive and Zn<sup>2+</sup> (b).

며 이로 인해 여러 가지 특성을 변화시킬 수 있을 것으로 예상된다. 쯔비티이온의 대표적 화합물로는 한 분자 내 염기성인 아민기(-NH<sub>2</sub>)와 산성인 카르복실기를 함께 가지고 있는 아미노산이다. 본 연구에서는 아미노산 계 화합물을 EPDM-g-

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



**Scheme 2.** Chemical structures of amino acidic additives used in this study.

MAH/ZnO 복합체에 소량 첨가하여 그 복합체의 특성 변화를 조사하였다. 아미노산 계 화합물로 4-aminosalicylic acid (ASA), 4-amino-2-methoxybenzoic acid (AMBA), 12-aminolauric acid (ALA), glutamine (Gln) 등 4가지를 사용하였다 (Scheme 2). EPDM 주쇄의 결정화에 미치는 영향을 조사하기 위해 X-선 회절 분석법(XRD)을 사용하여 고분자의 결정화도 변화를 분석하였고, 이오노머 형성에 의한 가교밀도 변화를 조사하기 위해 팽윤법을 사용하여 겔보기가교밀도를 측정하였다. 이외에 기본 인장 물성을 측정하여 비교하였다.

## Experimental

EPDM-g-MAH/ZnO 복합체는 EPDM-g-MAH, 산화아연, zinc stearate, 산화방지제, 아미노산 계 화합물로 이루어졌다. Table 1에 배합표를 제시하였다. 아미노산 계 화합물 함량은 0.5 phr로 미량 사용하였다. EPDM-g-MAH/ZnO 복합체는 Technovel사의 twin extruder를 사용하여 제조하였다. Screw speed는 250 rpm, 압출 온도는 110~170°C, feeding speed는 20 kg/h이다. 인장 시험편은 몰딩 프레스를 이용하여 2 mm 두께의 시험편을 KS M 6518 기준으로 아령형 2호로 제조하였으며, 만능재료시험기(Instron 3345)를 사용하여 인장 물성을 측정하였다.

XRD는 D-max 2500/PC diffractometer (Rigaku Co.)를 사용하여 실행하였으며 Cu-K $\alpha$  선을 사용하였다. 가속 전압은 40 kV이고, 전류는 100 mA이다. 시료를 2°/min의 scan speed로 5°부터 40°까지 측정하였다. 겔보기가교밀도 측정 과정은 다음과 같다. (1) 두께 2 mm 시험편을 0.5 × 0.5 cm<sup>2</sup> 정도의 크

**Table 1.** Formulation (phr).

Composite No.	1	2	3	4	5
EPDM-g-MAH <sup>a)</sup>	100	100	100	100	100
Antioxidant <sup>b)</sup>	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Zinc oxide	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Zinc stearate	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ASA <sup>c)</sup>	–	0.5	–	–	–
AMBA <sup>d)</sup>	–	–	0.5	–	–
ALA <sup>e)</sup>	–	–	–	0.5	–
Gln <sup>f)</sup>	–	–	–	–	0.5

<sup>a)</sup>Royaltuf 498 of Chemtura Co.

<sup>b)</sup>Songnox 1074 (octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate) of Songwon Co.

<sup>c)</sup>4-aminosalicylic acid

<sup>d)</sup>4-amino-2-methoxybenzoic acid

<sup>e)</sup>12-aminolauric acid

<sup>f)</sup>glutamine

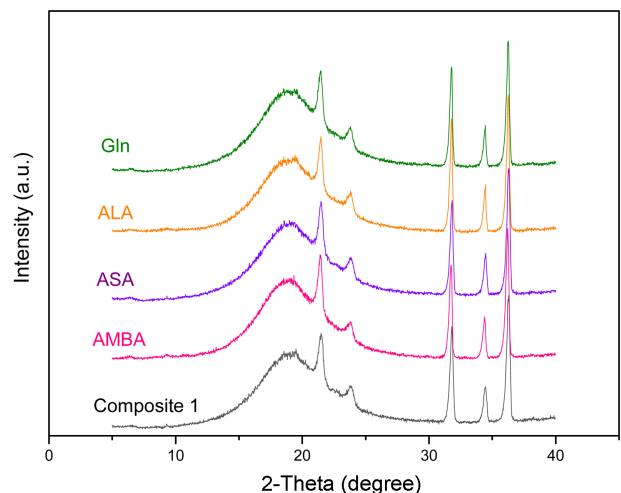
기로 자른다. (2) 상온에서 THF에 2일간 그리고 *n*-hexane에 1일간 담가 잔류 유기물을 제거한다. (3) 실온에서 2일간 건조하고 팽윤전 건조 시험편 무게를 측정한다. (4) 팽윤 용매인 toluene에 2일간 담근 후 팽윤 시험료 무게를 측정한다. (5) 팽윤비(swelling ratio, Q)를 식 (1)에 의해 계산한다.

$$Q (\%) = 100 \times (W_s - W_u) / W_u \quad (1)$$

여기서  $W_s$ 와  $W_u$ 는 각각 팽윤 후와 팽윤 전 시험편의 무게이다. 팽윤비의 역수(1/Q)를 겔보기가교밀도로 사용하였다.

## Results and Discussion

Figure 1은 5가지 EPDM-g-MAH/ZnO 복합체들의 XRD patterns이다. 결정화도는 소프트웨어 Mdi Jade 6.0를 이용하



**Figure 1.** XRD patterns of the EPDM-g-MAH/ZnO composites. ASA, AMBA, ALA, and Gln denote 4-aminosalicylic acid, 4-amino-2-methoxybenzoic acid, 12-aminolauric acid, and glutamine, respectively.

여 XRD pattern으로부터 구하였다. 백분율 결정화도(percentage crystallinity,  $X_c$ )는 식 (2)를 이용하여 구하였다.<sup>17</sup>

$$X_c (\%) = I_c / (I_c + I_a) \quad (2)$$

여기서  $I_c$ 와  $I_a$ 는 각각 결정 영역과 비결정 영역의 세기이다. 고분자 영역의 결정화도 측정 결과를 Table 2에 요약하였다. ALA가 함유된 EPDM-g-MAH/ZnO 복합체를 제외하곤 EPDM의 결정화도가 감소하였다. 이는 아미노산이 EPDM의 결정화를 방해한다는 것을 의미한다. Scheme 1에서 보는 바와 같이 아미노산 계 화합물을 첨가하면 EPDM 사슬 간의 길이가 멀어지는 효과를 가져올 것이고, 이에 따라 결정화도가 감소할 것으로 예상할 수 있다.

아미노산 계 화합물이 EPDM-g-MAH의 MAH 부분과 아연 이온을 연결하는 정도는 이들의 산성도( $pK_a$ )와 연관성이 있을 것이다. EPDM-g-MAH에 있는 MAH 부분은 이중 결합이 풀려 무수숙신산(succinic anhydride)되고 수분 등에 의해 숙신산(succinic acid)으로 변한다. 본 연구에서 사용한 아미노산 계 화합물들을 비롯하여 말레인산과 숙신산의  $pK_a$  값을 Table 3에 정리하였다. AMBA에 대한  $pK_a$  값은 문헌에서 찾을 수 없어서 다음과 같은 방법으로 근사값을 결정하였다. AMBA 구조는 ASA의 수산화기(-OH)가 메톡시기(-OCH<sub>3</sub>)로 치환된

**Table 2.** Percent Crystallinities of the EPDM-g-MAH/ZnO Composites (%).

Composite No.	Amino acidic additive	Crystallinity (%)
1	-	15.0
2	ASA	14.1
3	AMBA	13.6
4	ALA	15.0
5	Gln	12.7

**Table 3.**  $pK_a$  Values of Chemicals Related to the EPDM-g-MAH/ZnO Composites.

Chemical	$pK_a$
4-Aminosalicylic acid (ASA)	3.63 <sup>a)</sup>
4-amino-2-methoxybenzoic acid (AMBA)	4.6~4.8 <sup>b)</sup>
12-Aminolauric acid (ALA)	4.65 <sup>c)</sup>
Glutamine (Gln)	9.13 <sup>d)</sup>
2-Methoxybenzoic acid	4.08 <sup>e)</sup>
2-Hydroxybenzoic acid	2.98 <sup>f)</sup>
Maleic acid	$pK_{a1} = 1.91, pK_{a2} = 6.33$ <sup>g)</sup>
Succinic acid	$pK_{a1} = 4.21, pK_{a2} = 5.64$ <sup>g)</sup>

<sup>a)</sup>Reference 18

<sup>b)</sup>Expected value considering relation between  $pK_a$  values of 2-methoxybenzoic acid and 2-hydroxybenzoic acid

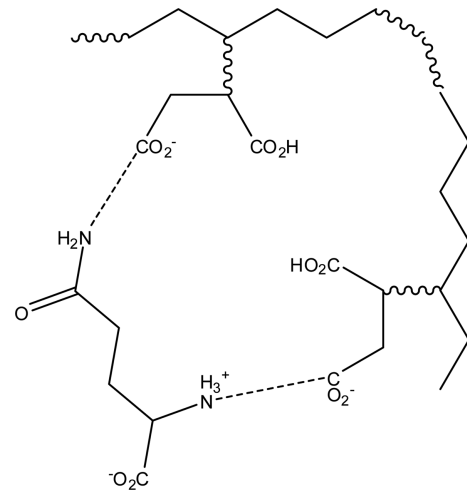
<sup>c)</sup>Reference 19

<sup>d)</sup>Reference 20

<sup>e)</sup>Reference 21

<sup>f)</sup>Reference 22

<sup>g)</sup>Reference 23



**Scheme 3.** Interaction of EPDM-g-MAH with Gln.

것이다. 2-Methoxybenzoic acid와 2-hydroxybenzoic acid도 AMBA와 ASA의 관계와 유사하다. 2-Methoxybenzoic acid ( $pK_a = 4.08$ )가 2-hydroxybenzoic acid ( $pK_a = 2.98$ )보다 덜 산성이므로, AMBA도 ASA보다 덜 산성일 것이다. 2-Methoxybenzoic acid가 2-hydroxybenzoic acid보다  $pK_a$  값이 1.1 크므로 AMBA의  $pK_a$  값은 ASA의  $pK_a$  값(3.63)보다 1.0 정도 큰 4.6~4.8 정도를 가질 것으로 예상된다. 숙신산의  $pK_a$  값을  $pK_{a1}$ 으로 하였을 때,  $pK_a$  값 순서는 ASA > succinic acid > ALA ~ AMBA >> Gln 이다. 결정화도 순서는 Control ~ ALA > ASA > AMBA > Gln 이다. ALA를 제외하면 결정화도 순서와  $pK_a$  값 순서가 어느 정도 일치하는 것을 알 수 있다.

사용한 첨가제 중 ALA가 가장 긴 구조를 가지고 있으나, ALA가 포함된 EPDM-g-MAH/ZnO 복합체는 결정화도가 감소하지 않았다. 이는 ALA의 긴 메틸렌 부분(-(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-)이 또 다른 결정 구조 조성에 기여하여 결정화도 감소를 상쇄시키는 것으로 해석할 수 있다. Gln이 포함된 EPDM-g-MAH/ZnO 복합체의 결정화도가 가장 크게 감소하였는데, 이는 단지 산성도가 낮다는 것 이외에 다른 요인도 작용하였을 것으로 예상할 수 있다. Gln은 2개의 아민기를 가지고 있으므로 2개의 카르복실기와 반응할 수 있다. Gln 한 분자가 동일 EPDM-g-MAH 분자에 있는 2개의 카르복실기와 연결되면(Scheme 3), EPDM 사슬은 동그렇게 말려 결정을 형성하기 곤란한 구조를 갖게 된다. 이와 같은 현상은 결정화도를 감소시키는 결과로 이어질 것이다.

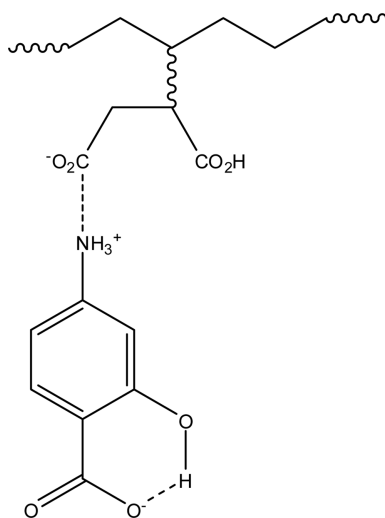
겉보기가교밀도(1/Q) 측정 결과를 Table 4에 정리하였다. AMBA가 포함된 EPDM-g-MAH/ZnO 복합체를 제외하곤, 아미노산 계 화합물의 첨가에 의해 모두 가교밀도가 감소하였다. 이는 이들 첨가제에 의해 아연 이오노머의 길이가 길어지거나(Scheme 1) 이들 첨가제가 아연 이오노머의 형성을 방해한다는 것을 의미한다. AMBA가 포함된 EPDM-g-MAH/ZnO 복합체의 가교밀도는 아미노산 계 첨가제가 없는 경우와 거

**Table 4.** Apparent Crosslink Densities of the EPDM-g-MAH//ZnO Composites (1/Q).

Composite No.	Amino acidic additive	Apparent crosslink density (1/Q)
1	–	0.441 ± 0.010
2	ASA	0.310 ± 0.003
3	AMBA	0.441 ± 0.041
4	ALA	0.381 ± 0.059
5	Gln	0.408 ± 0.003

의 유사한데, 이는 AMBA가 그다지 크지 않고 아연 이오노머 형성에 특이한 방해를 하지 않는다는 것으로 해석할 수 있다. ASA가 포함된 EPDM-g-MAH/ZnO 복합체의 가교밀도가 가장 크게 감소하였는데, 이는 ASA가 아연 이오노머 형성을 방해하기 때문이다. 그 이유는 Scheme 4와 같이 ASA의 카르복실레이트기(-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>)와 이웃한 수산화기 간의 분자 내 상호작용에 의해 카르복실레이트기가 아연 이온과 결합하는 것을 방해하기 때문이다. Gln이 포함된 EPDM-g-MAH/ZnO 복합체의 가교밀도 감소 원인 중 하나는 Gln에 있는 2개의 아민기에 의한 EPDM-g-MAH의 카르복실기와의 결합 때문으로 여겨진다. ALA가 포함된 EPDM-g-MAH/ZnO 복합체의 가교밀도 감소 원인은 가교 길이가 길어 팽윤비가 증가했기 때문으로 해석할 수 있다. 실험 오차가 가장 큰 것은 AMBA와 ALA를 사용했을 때인데, 이는 아연 이오노머의 종류가 다양해져 시험편 채취 부위마다 약간 다른 팽윤비를 나타냈기 때문으로 해석할 수 있다. 즉, EPDM-g-MAH와 바로 연결된 가교점보다 AMBA나 ALA를 거쳐 연결된 가교점이 상대적으로 길어 가교점 길이가 다른 것들이 존재하게 되기 때문이다. ASA와 Gln을 사용했을 때의 측정 오차는 오히려 줄어들었다.

Table 5에 인장 물성 측정 결과를 제시하였다. 첨가제를 사

**Scheme 4.** Blocking of carboxylate group by ortho-hydroxyl group of ASA.**Table 5.** Tensile Properties of the EPDM-g-MAH//ZnO Composites.

Composite No.	1	2	3	4	5
100% Modulus (kgf/cm <sup>2</sup> )	20	23	22	21	21
300% Modulus (kgf/cm <sup>2</sup> )	34	38	34	31	37
Elongation at break (%)	835	845	940	885	825
Tensile strength (kgf/cm <sup>2</sup> )	151	161	174	137	160

용하면 첨가제 종류에 상관없이 100% 모듈러스는 모두 증가하였다. 일반적으로 모듈러스와 가교밀도와의 관계는 비례적인데, 이를 고려하면 이례적인 결과라 할 수 있다. 이는 첨가제에 의해 이온 결합보다는 약하지만 고무 사슬 간 새로운 상호작용이 형성되었기 때문으로 여겨진다. 아미노산 계 화합물은 즘비터이온이기 때문에 이들과 결합한 고무 사슬이나 산화아연 입자가 존재할 것이고, 이들의 역할에 의해 100% 모듈러스가 증가한 것으로 여겨진다. 특히, ASA가 포함된 EPDM-g-MAH/ZnO 복합체의 가교밀도는 가장 낮으나 100% 모듈러스는 다른 것에 비해 우수하다. ASA는 다른 첨가제보다 더 산성이므로 프로톤을 다른 화학종에게 주어 양이온을 만들고 자신은 음이온이 되는 반응이 가장 활발히 일어날 것이다. 따라서 새로운 약한 이온 결합의 형성이 다른 첨가제에 비해 활발히 일어날 것이다. 300% 모듈러스는 Composite No. 5를 제외하고 모두 증가하였다. 이 결과도 이례적이라 할 수 있다. ASA가 포함된 EPDM-g-MAH/ZnO 복합체의 300% 모듈러스가 가장 우수하였는데, 이도 역시 100% 모듈러스의 결과에서 설명하였듯이 ASA의 높은 산성으로 인해 약한 이온 결합의 형성이 상대적으로 활발히 일어나기 때문으로 해석할 수 있다. 두번째로 300% 모듈러스가 높은 것은 Gln이 포함된 EPDM-g-MAH/ZnO 복합체인데, 이는 Gln에 있는 2개의 아민기와 EPDM-g-MAH의 카르복실기의 상호작용에 기인한 것으로 볼 수 있다.

신율은 Composite No. 5를 제외하고 모두 증가하였다. 일반적으로 신율은 가교밀도에 반비례하는 특성인데, 가교밀도만으로 신율 결과를 설명할 수는 없었다. Gln이 포함된 EPDM-g-MAH/ZnO 복합체의 신율이 가장 작은 이유는 상대적으로 낮은 가교밀도와 Scheme 3과 같은 Gln과 EPDM-g-MAH의 결합에 의한 고무 사슬의 접힘 때문이라고 할 수 있다. AMSA가 포함된 EPDM-g-MAH/ZnO 복합체인 Composite No. 3의 가교밀도는 다른 첨가제를 사용한 것의 가교밀도보다 높는데, 첨가제를 사용한 복합체 중에서 AMSA가 포함된 복합체의 신율이 가장 크다. 이를 설명하기 위한 가능한 요소 중 하나는 AMSA의 메톡시기이다. 이 메톡시기가 EPDM-g-MAH 사슬간 윤활 역할을 하여 신율이 증가하였을 가능성이 있다. 일반적으로 인장강도는 모듈러스와 신율이 우수할수록 커지는 경향이 있다. 실험 결과는 이러한 일반적 경향을 대체적으로 따르고 있다. 신율이 가장 크고 모듈러스가 중간 정도인 AMSA가 포함된 복합체(Composite No. 3)의 인장강도가 가장 우수

하다. 그 뒤를 이어 모듈러스가 우수한 ASA가 포함된 복합체(Composite No. 2)와 Gln이 포함된 복합체(Composite No. 5)의 인장강도가 우수하다.

## Conclusion

ALA가 함유된 EPDM-g-MAH/ZnO 복합체를 제외하곤 EPDM의 결정화도가 감소하였는데, 이는 아미노산 계 첨가제에 의해 EPDM 사슬 간의 길이가 멀어지기 때문이다.  $pK_a$  값 순서(ASA > succinic acid > ALA ~ AMBA >> Gln)와 결정화도 순서(Control ~ ALA > ASA > AMBA > Gln)는 ALA를 제외하면 어느 정도 일치한다. ALA가 포함된 복합체의 결정화도가 감소하지 않은 이유는 ALA의 긴 메틸렌 부분( $-(CH_2)_{11}-$ )이 또 다른 결정 구조 조성에 기여하기 때문으로 여겨진다. Gln이 포함된 복합체의 결정화도가 가장 크게 감소한 이유는 낮은 산성도와 Gln에 의한 EPDM 사슬의 접힘 현상 때문으로 설명할 수 있다. AMBA가 포함된 복합체를 제외하곤, 아미노산 계 화합물의 첨가에 의해 모두 겔보기 가교 밀도(1/Q)가 감소하였다. 이는 이들 첨가제에 의해 아연 이온 노머의 길이가 길어지거나 아연 이온노머의 형성이 방해 받았기 때문이다. ASA가 포함된 복합체의 가교밀도가 가장 크게 감소하였는데, 이는 ASA의 카르복실레이트와 이웃한 수산화기 간의 분자 내 상호작용에 의해 카르복실레이트기가 아연 이온과 결합하는 것을 방해하기 때문이다. 첨가제를 사용하면 모듈러스는 대체적으로 증가하였는데, 이는 첨가제에 의해 이온 결합보다는 약하지만 고무 사슬 간 새로운 상호작용이 형성되었기 때문으로 여겨진다. 신율과 인장강도도 첨가제에 의해 대체적으로 증가하였는데, 이는 첨가제에 의해 다른 상호작용이 일어났기 때문으로 해석할 수 있다.

## Acknowledgments

본 연구는 산업기술혁신사업[산업핵심기술개발사업](과제 번호: 10048308)의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## References

1. S.-S. Choi and H.-S. Chung, "Influence of Filler and Cure Systems on Whitening of EPDM Composites by Formation of Metal Salt", *Elast. Compos.*, **47**, 210 (2012).
2. Q. Zhao, X. Li, and J. Gao, "Aging Behavior and Mechanism of Ethylene-Propylene-Diene Monomer (EPDM) Rubber in Fluorescent UV/Condensation Weathering Environment", *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 339 (2009).
3. Q. Zhao, X. Li, J. Gao, and Z. Jia, "Evaluation of Ethylene-Propylene-Diene Monomer (EPDM) Aging in UV/Condensation Environment by Principal Component Analysis (PCA)", *Mater. Lett.*, **63**, 1647 (2009).
4. H. Yu, G. Xu, X. Shen, X. Yan, C. Hu, and Y. Wang, "Corrosion Resistance and Infrared Emissivity Properties of EPDM (EPDM-g-MAH) Film on Low Infrared Emissivity PU/Cu Coating", *Electrochim. Acta.*, **55**, 1843 (2010).
5. Y.-W. Chang, J. K. Mishra, S.-K. Kim, and D.-K. Kim, "Effect of Supramolecular Hydrogen Bonded Network on the Properties of Maleated Ethylene Propylene Diene Rubber/Maleated High Density Polyethylene Blend Based Thermoplastic-elastomer", *Mater. Lett.*, **60**, 3118 (2006).
6. S. Saikrasun and T. Amornsakchai, "Self-Reinforcing Elastomer Composites Based on Polyolefinic Thermoplastic Elastomer and Thermotropic Liquid Crystalline Polymer", *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 2375 (2008).
7. C. Yi, Z. Peng, H. Wang, M. Li, and C. Wang, "Synthesis and Characteristics of Thermoplastic Elastomer Based on Polyamide-6", *Polym. Int.*, **60**, 1728 (2011).
8. J. Markarian, "Thermoplastic Elastomer Compounds Continue Upward Trend", *Plast. Addit. Comp.*, **10**, 38 (2008).
9. D. Yamaguchi, M. Cloitre, P. Panine, and L. Leibler, "Phase Behavior and Viscoelastic Properties of Thermoplastic Elastomer Gels Based on ABC Triblock Copolymers", *Macromolecules*, **38**, 7798 (2005).
10. P. Pasbakhsh, H. Ismail, M. N. Ahmad Fauzi, and A. Abu Bakar, "Influence of Maleic Anhydride Grafted Ethylene Propylene Diene Monomer (MAH-g-EPDM) on the Properties of EPDM Nanocomposites Reinforced by Halloysite Nanotubes", *Polym. Test.*, **28**, 548 (2009).
11. G. M. O. Barra, J. S. Crespo, J. R. Bertolino, V. Soldi, and A. T. Nunes Pires, "Maleic Anhydride Grafting on EPDM: Qualitative and Quantitative Determination", *J. Braz. Chem. Soc.*, **10**, 31 (1999).
12. C. Shao, G. Xu, X. Shen, H. Yu, and X. Yan, "Infrared Emissivity and Corrosion-Resistant Property of Maleic Anhydride Grafted Ethylene-Propylene-Diene Terpolymer (EPDM-g-MAH)/Cu coatings", *Surf. Coat. Technol.*, **204**, 4075 (2010).
13. W. S. Chow, A. A. Bakar, Z. A. Mohd Ishak, J. Karger-Kocsis, and U. S. Ishiaku, "Effect of Maleic Anhydride-Grafted Ethylene-Propylene Rubber on the Mechanical, Rheological and Morphological Properties of Organoclay Reinforced Polyamide 6/Polypropylene Nanocomposites", *Eur. Polym. J.*, **41**, 687 (2005).
14. O. Grigoryeva and J. Karger-Kocsis, "Melt Grafting of Maleic Anhydride onto an Ethylene-Propylene-Diene Terpolymer (EPDM)", *Eur. Polym. J.*, **36**, 1419 (2000).
15. C. D. Silva, B. Haidar, A. Vidal, J. M. Brendle, R. L. Dred, and L. Vidal, "Preparation of EPDM/Synthetic Montmorillonite"

- lonite Nanocomposites by Direct Compounding”, *J. Mater. Sci.*, **40**, 1813 (2005).
16. H.-M. Kwon and S.-S. Choi, “Characterization of Crosslinks of Maleic Anhydride-Grafted EPDM/Zinc Oxide Composite using Dichloroacetic Acid/Toluene Cosolvent and Extraction Temperature”, *Elast. Compos.*, **48**, 288 (2013).
17. Y. Kim, H.-M. Kwon, S.-S. Choi, J. W. Bae, and J.-S. Kim, “X-Ray Diffraction and X-ray Photoelectron Spectroscopy Characterization of Maleic Anhydride-Grafted Ethylene-Propylene-Diene Terpolymer Based Thermoplastic Elastomers”, *Asian J. Chem.*, **25**, 5277 (2013).
18. S. Cherukuvada, G. Bolla, K. Sikligar, and A. Nangia, “4-Aminosalicylic Acid Adducts”, *Cryst. Growth Des.*, **13**, 1551 (2013).
19. <http://www.stenutz.eu/chem/pka.php?s=1&p=1>.
20. <http://academics.keene.edu/rblatchly/Chem220/hand/npaa/aawpka.htm>.
21. [http://sites.chem.colostate.edu/diverdi/all\\_courses/CRC%20reference%20data/dissociation%20constants%20of%20organic%20acids%20and%20bases.pdf](http://sites.chem.colostate.edu/diverdi/all_courses/CRC%20reference%20data/dissociation%20constants%20of%20organic%20acids%20and%20bases.pdf).
22. [http://sites.chem.colostate.edu/diverdi/all\\_courses/CRC%20reference%20data/dissociation%20constants%20of%20organic%20acids%20and%20bases.pdf](http://sites.chem.colostate.edu/diverdi/all_courses/CRC%20reference%20data/dissociation%20constants%20of%20organic%20acids%20and%20bases.pdf).
23. [http://acad.depauw.edu/harvey\\_web/Chem%20260/pdf%20files/DataTables/AcidDissConstants.PDF](http://acad.depauw.edu/harvey_web/Chem%20260/pdf%20files/DataTables/AcidDissConstants.PDF).