



# Study on the Oil Resistance, Morphological and Dynamic Mechanical Properties, Flame Retardance of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer and Ethylene Propylene Rubber Compounds

Il Kyung Sung, Won Ki Lee, and Chan Young Park<sup>†</sup>

*Dept. of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Korea*

(Received February 13, 2017, Revised February 23, 2017, Accepted February 28, 2017)

**Abstract:** In this experiment, blends of ethylene vinyl acetate rubber (EVM) with a vinyl acetate (VA) content greater than 40 wt% and ethylene propylene rubber (EPM) were prepared by mechanical mixing; a number of parameters of the blends, including oil resistance, morphological and dynamic mechanical properties and flame retardancy, were subsequently measured. In the 100°C oil resistance test, both the ammonium polyphosphate/dipentaerythritol/expandable graphite (APP/DPER/EG) and aluminum hydroxide (ATH) flame retardant systems showed an increase in volume change with increasing EPM content. For the ATH system, the dispersion shape was coarse and aggregation was observed. The results of a dynamic mechanical test showed slightly higher  $E'$  and  $E''$  for the APP/DPER/EG flame retardant system when compared to the single ATH system. For both the APP/DPER/EG and ATH systems, the limited oxygen index (LOI) tests performed at increasing content of EPM showed a LOI value higher than 30, indicating excellent flame resistance.

**Keywords:** EVM, EPM, ATH, EG, flame retardant, limited oxygen index

## Introduction

최근 탄성체 블렌드의 생산은 균형을 이룬 물리적·기계적 성질, 용이한 가공성 및 비교적 저렴한 가격 때문에 현저히 증가하고 있다. 두 가지 이상의 고분자의 블렌딩은 각각의 재료들의 성질보다 우수한 성질을 갖는 재료의 제조와 개발을 위한 매우 유용한 기술이다. 그리고 고분자 재료는 지난 수십년간 널리 사용되어져 왔으며 이들 대부분은 지속적인 열을 가하면 쉽게 점화되고, 연소 중 약간의 독성기체 및 연기를 방출하고 화재의 위험을 증가시키므로 난연·비부식성 중합체 재료에 대한 연구가 전 세계적으로 큰 관심을 끌고 있다.<sup>1-3</sup> 할로젠화 난연제와 비교하여 수산화 마그네슘(magnesium hydroxide: MDH)과 수산화 알루미늄(aluminum hydroxide: ATH) 같은 무기 수산화 충전제는 우수한 비독성 및 연기 억제 첨가제로서 점점 더 중요한 역할을 하고 있다.<sup>4,5</sup> 이러한 수산화 충전제는 열적 열화 동안 결정수를 방출하며, 그 후 흡열 반응을 통해서 온도를 감소시키고, 재료 표면에 산화물층을 형성하고 인화성 기체를 희석시킴으로써 재료의 난연성을 개선하는 데 도움이 된다.<sup>6,7</sup> 그러나 이러한 난연제들은 효율성이 낮기 때문에 만족스러운 난연성을 얻기 위해서는 매우 많은 양을 가해야 할 필요가 있으며, 이로 인하여 분산불량 및

재료의 기계적 성질이 손상되는 결과로 이어진다.<sup>8</sup> 게다가 난연제의 입자 크기와 형태 또한 난연 거동에 있어서 매우 중요하다. 예를 들어 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체의 경우에 난연제의 형태와 입자 크기가 비슷하다면 ATH의 난연 효과는 MDH의 난연 효과보다 더 뛰어나다는 연구결과가 알려져 있다.<sup>9</sup> 비닐아세테이트 함량이 높은 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체는 내열성/내유성/내후성이 우수하며, 물리적 성질이 양호하고 난연제와 상용성이 좋아 최근에 각광받는 고무 가운데 하나이다.<sup>10,11</sup> EPM은 에틸렌과 프로필렌의 공중합체이고, EPDM은 에틸렌과 프로필렌 및 약간의 디엔(diene) 성분과의 삼원 공중합체이다. 또한 EPM은 분자 중에 이중결합이 없으므로 내노화성, 내오존성, 내열성 등이 우수하나 가황제로 유기 과산화물을 사용하여야 하며 일반 유황을 사용할 수 없다. 한편 난연제는 첨가형과 반응형으로 구분되며, 구성성분에 따라 인계, 할로젠계 등의 유기계 난연제 및 수산화 알루미늄, 수산화 마그네슘, 산화안티몬 등의 무기계 난연제로 분류된다.<sup>12</sup> 또한 난연제의 역할은 연소하기 쉬운 재료에 할로젠, 인, 질소, 수산화 금속화합물 등의 난연성부여 효과가 큰 난연제를 첨가하여 발화의 지연 및 연소의 확대를 억제할 수 있다. 비 할로젠 난연시스템(HFFR)에서 발포 난연제(IFR)의 도입을 연구하였으며, 전형적인 IFR 시스템은 APP/멜라민/펜타에리트리톨(DPER)의 혼합 병용한다.<sup>13,14</sup> 최근 새로운 발포 첨가제인 팽창 그래파이트(EG)를 사용하여 APP/DPER/

<sup>†</sup>Corresponding author E-mail: parkcy@pknu.ac.kr



화를 측정하는 것은 불완전하므로 반드시 팽윤평형에 도달한 후의 부피변화를 측정하는 것이 바람직하다. 시판유료써 시험할 경우에는 재현성이 낮기 때문에 사용된 오일의 아닐린 점과 점도를 측정하여 함께 기록하는 것이 좋다. 점도에 대한 영향은 작지만 아닐린점에는 상당히 예민하다. 아닐린점이란 탄화수소계 오일의 아닐린에 대한 임계용해온도로서 방향족계 오일은 아닐린점이 낮다. 본 실험에서의 내유 특성 시험은 No. 3번 오일을 사용하여 100°C에서 48, 72, 96시간 동안 침지 시킨 후 변화율을 구하였다.

### 3.2. 형태학적 성질

주사전자현미경(scanning electron microscope: SEM)은 시편자체를 별다른 준비 과정없이 그대로 관찰할 수 있으며 시료가 전도성물질이면 특별한 전처리 요구되지 않으나 고분자 재료와 같은 비전도성물질이면 전자빔이 시편에 입사될 때 발생하는 흡수전자들이 ground로 전도되지 못하고 시편 주위에 모여 전하 부위를 형성한다. 이러한 전하 부위는 실제 입사전자빔을 불규칙적으로 방해하고, 또 2차 전자의 방출을 방해해서 결과적으로 이미지 변형을 가져오게 된다. 이러한 하전효과를 없애기 위해서는 일반적으로 금, 탄소와 같은 전도성물질을 고온 증발 혹은 플라즈마 방전을 이용하여 시료표면 위에 2차 전자상 형성에 영향을 주지 않는 두께로 코팅한다. 즉 이 코팅층은 연속성을 유지하는 한도 내에서 가능한 얇게 하여 관찰하고자 하는 시편 표면 형태의 미세구조를 살리면서 전도가 되게 한다. 본 실험에서는 가황체의 몰폴리지를 관찰을 위하여 HITACHI사의 SEM(SU3500)을 이용하여 시료를 ion sputter로 gold 코팅한 후 배율 X2000으로 하여 관찰하였다.

### 3.3. 동적-기계적 성질

동적 점탄성 분석은 시료에 주기적인, 대개의 경우 sine 형태(sinusoidal)의 변형을 주고 시료가 나타내는 응력-변형 관계를 측정하는 것이다. 동적 점탄성 측정의 원리는 고분자 물질이 지니는 특징인 점탄성에 기초를 두고 있다. 점탄성이란 한 물질이 점성과 탄성을 동시에 지니고 있다는 의미이며, 외부적인 에너지가 물질에 가해졌을 때 점성에 의해서는 에너지가 열에너지로 바뀌어 소멸되며 탄성에 의해서는 일시적으로 저장되었다가 다시 외부로 유출되게 된다. 분자적 관점에서 말하면 가해진 에너지 중의 일부는 고분자사슬들이 이에 반응하여 운동함에 따라 소모되며 나머지는 마치 고무줄을 당겼다가 놓아주면 제자리로 돌아오는 것처럼 그대로 복원되는 것과 마찬가지로이다. 특정 고분자 물질에 있어서 이렇게 소모된 에너지와 저장되었다가 다시 유출되는 에너지의 상대적 비는 온도가 가해지는 외부변형의 성질, 특히 주파수에 의존하게 된다. 특히 에너지손실은 본격적인 분자운동의 시작점인 유리전이온도를 전후하여 최대값을 보이게 되며, 이를 근거

로 하여 유리전이온도 등을 결정하게 된다. 이상고체(ideal solids)에서 응력은 가해진 변형의 amplitude에 비례하며 응력과 변형 사이의 위상차  $\delta=0^\circ$  이다. 이상적 액체(ideal liquids)에서 응력은 가해진 변형속도(strain rate)에 비례하며 응력과 변형 사이의 위상차  $\delta=90^\circ$  이다. 고분자 물질에서 응력과 변형 사이의 위상차는  $0 < \delta < 90^\circ$  이며 탄성응력(elastic stress)은 변형과 같은 위상(in phase with strain), 점성응력(viscous stress)은 변형 속도와 같은 위상(out of phase with strain)을 갖는다. 본 실험에서는 동적 점탄성 특성을 관찰하기 위해 독일 GABO사의 Dynamic mechanical analyzer (Eplexor-150)를 이용하였고, 승온속도는 5°C/min로, 온도 범위는 -60°C에서 60°C, 주파수는 1 Hertz로 실험을 진행하였다.

## 4. 난연성 시험

### 4.1. 산소 지수법

산소 지수법에 의한 난연성 평가는 ASTM D 2863 및 ISO 4589-2<sup>18</sup>의 시험방법에 따라 FT-LOI-404 (Festec사)의 산소지수 측정기로 시험하였다. 투명한 통 안에 산소의 농도를 설정하여 산소와 질소의 혼합가스를 일정하게 유지한 다음 수직으로 시험편(6.5×150×3 mm)을 장착하여 2 mm 지름의 버너를 사용하여 점화시켜 연소를 계속 유지시킬 때의 산소의 농도를 측정하여 최저 농도를 계산하였다. 연소할 때 불꽃이 사라지는 산소의 부피 퍼센트를 말하며, 산소지수가 클수록 난연성이 우수함을 의미한다.

### 4.2. 난연 등급 시험

본 연구에서 난연 등급 시험은 UL 94에서 수직법을 이용하여 나노 복합체의 자기 소화성을 평가하였다. 시험 방법은 시험편 크기(12.7×127 mm)로 하여 10초간 점화 한 후 불은 불이 꺼지기까지의 시간을 측정하며, 10초, 30초 등의 시간과 연소 시 녹아 떨어지는 불똥에 의해 탈지면 발화 여부 등을 기준으로 하여 UL 94 V-0, 1, 2 등급으로 판정한다.

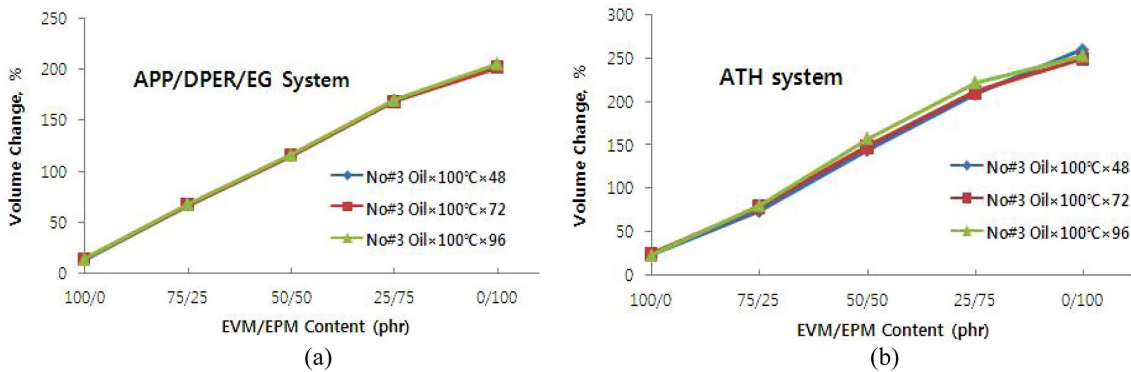
## Results and Discussion

### 1. 내유성

내유성 시험에서 시험 시편 치수의 크기는 팽윤도와는 특정한 관계가 없는 것으로 알려지고 있다. 다만 최대팽윤은 시험 시편의 치수에 관계없이 거의 일정하며 시험 시편의 두께가 얇을수록 평형에 도달하는 시간이 짧다. Table 2와 Figure 1에는 100°C의 일정 온도에서 48, 72, 96시간에 따른 내유성의 영향으로 침전 전과 침전 후의 무게 변화를 나타내었다. APP/DPER/EG 난연 시스템의 경우는 상대적으로 적은 양을 첨가하므로 EPM/EVM 블렌드계와 상용성이 좋고 분산이 용

**Table 2.** Swelling Ratio of EVM/EPM/APP/DPER/EG and EVM/EPM/ATH Composites Determined from ASTM No.3, 100°C×48 hrs, 72 hrs, 96 hrs.

		T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
Swelling ratio(%) (ASTM No.3, 100°C)	48 hrs	13.9	67.3	115.2	169.7	204.3
	72 hrs	14.6	67.6	116.1	168.6	202
	96 hrs	14.6	68.7	116.5	170.5	206
		T-6	T-7	T-8	T-9	T-10
Swelling ratio(%) (ASTM No.3, 100°C)	48 hrs	14.7	63.9	124.3	189	230.2
	72 hrs	15	69	128	191	229
	96 hrs	13.8	71	128	192	233

**Figure 1.** Hot-oil aging resistance of EVM/EPM with different kind of flame retardants (a), swelling ratio determined from different measuring time at 100°C (b).

이하여 가황체의 가교도가 높게 되고 결과적으로 ATH 시스템에 비하여 팽윤도의 감소를 초래한 반면에 비극성인 EPM의 경우는 함량이 증가할수록 내유성이 감소하여 팽윤도가 증가한 것으로 판단된다. 내유성은 중합체의 극성과 밀접한 연관성이 있으며 EVM의 극성은 VA 함량으로 결정되며, 비극성 고분자인 EPM의 경우 상대적으로 내유성이 약한 것으로 알려져 있다.<sup>19,20</sup>

## 2. 형태학적 성질 측정

Figure 2에는 미세 구조를 확인하기 위해 주사전자현미경(SEM)사진에서 나타내었다. EPM함량의 영향보다는 난연 시스템에 따라 표면 형상이 다르게 관찰되었고, ATH 난연 시스템의 경우 무기계 난연제의 분산 형상이 거칠고 뭉침 현상을 확인할 수 있으며 기계적 특성저하를 예측할 수 있다.

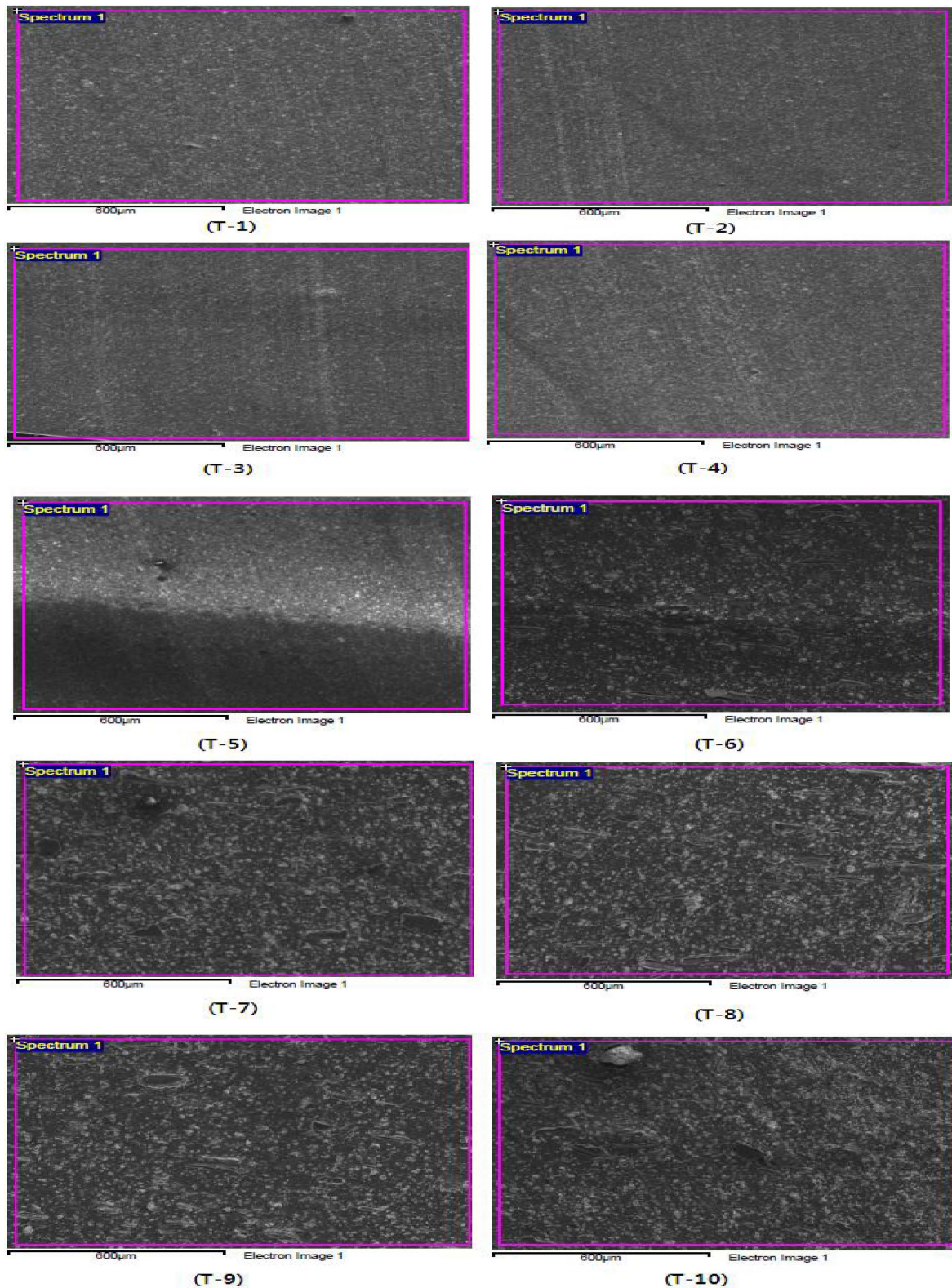
## 3. 동적-기계적 성질 측정

동적 점탄성은 재료에서 주기적인 힘을 가할 때 나타나는 중요한 기계적 성질 중의 하나이다.<sup>21</sup> 난연 시스템별 EVM/EPM 가황체의 저장 탄성률( $E'$ ), 손실 탄성률( $E''$ ) 그리고 손실 계수( $\tan \delta$ )의 온도 의존성을 Figures 3~5에 나타내었다. 난연

시스템에서는 APP/DPER/EG 난연시스템의 경우 ATH 난연 시스템보다  $E'$ 와  $E''$ 의 값이 약간 높게 나타나며, 유리전이온도( $T_g$ )는 약간 높음을 확인할 수 있었다. 난연제의 함량이 많아질수록 저장 탄성률이 약간 상승하는 것은 첨가된 충전제와 고무 간의 상호작용에 의한 것으로 충전제의 표면적에 의존하거나 또는 충전제의 분산 상태에 따라 고무 혼련물의 망상구조가 다소 견고해진 것에 기인한 것으로 판단된다.<sup>22</sup> EPM 함량이 증가할수록 온도의 변화에 따른 저장탄성률( $E'$ )과 손실탄성률( $E''$ )은 낮아지고, 손실계수( $\tan \delta$ )는 높게 나타났다. 고분자 유체에 있어서  $\tan \delta$  값이 작을수록 탄성이 크며 고무를 포함하는 고분자 재료는 일반적으로 온도와 주파수에 따라 탄성률이 변한다.  $E'$ 은 온도가 증가함에 따라 감소하다가 유리전이온도 전후에서 급격히 감소하여 재료의 기계적 특성이 크게 변한다.  $E''$  및 손실계수( $\tan \delta$ ) 값은 유리전이온도 부근에서 최대값을 나타낸다.  $-20^\circ\text{C}$  부근에서 damping이 크게 나타나며 이것이 각 고무의 유리전이온도( $T_g$ )에 해당된다. EPM 함량 증가할수록 유리전이온도는  $5^\circ\text{C}$  정도 낮아짐을 알 수 있었다.

## 4. 난연성 시험

EVM/EPM 함량별 APP/DPER/EG 난연 시스템과 수산화 알루미늄(ATH)을 첨가한 가황체의 산소 지수값과 난연등급



**Figure 2.** SEM images of EVM/EPM with different kind of flame retardants.

을 Table 3과 Figures 6에 나타내었다. APP/DPER/EG 난연 시스템에서 EPM 함량별(T1~T5) 산소지수를 보면 40.5, 39.4, 38.5, 37.2, 35.7로 EPM 함량이 증가하면서 LOI 값은 점차적

으로 감소하였지만, 30이상의 높은 값으로 뛰어난 난연성을 가지고 있음을 보여준다. ATH 난연 시스템의 경우 EPM 함량별(T6~T10) 경향은 유사하지만, APP/DPER/EG 난연 시스

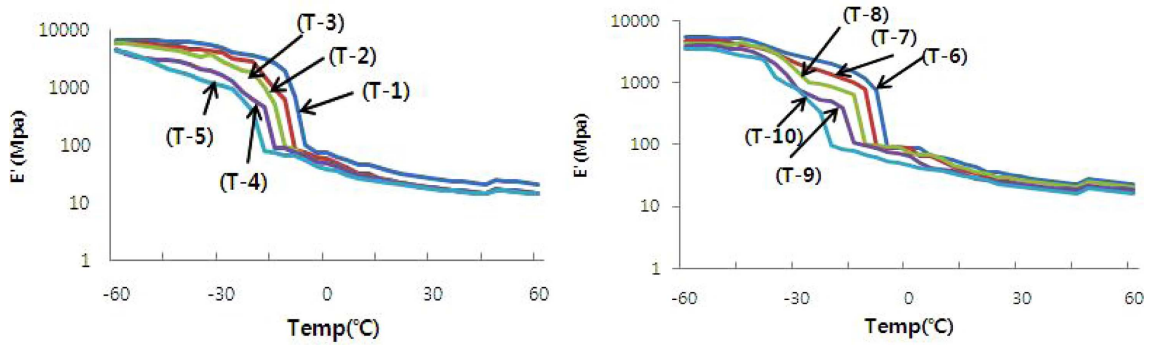


Figure 3. Storage modulus (E') of EVM/EPM with different kind of flame retardants.

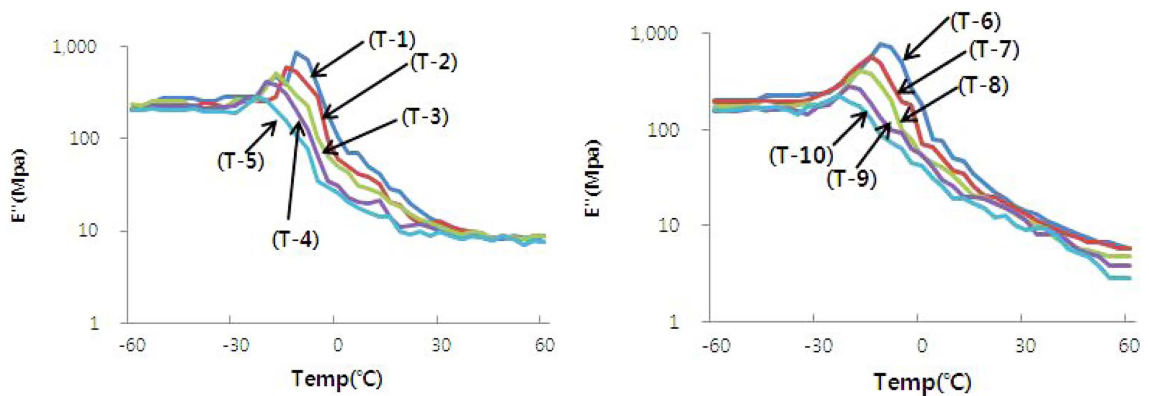


Figure 4. Loss modulus (E'') of EVM/EPM with different kind of flame retardants.

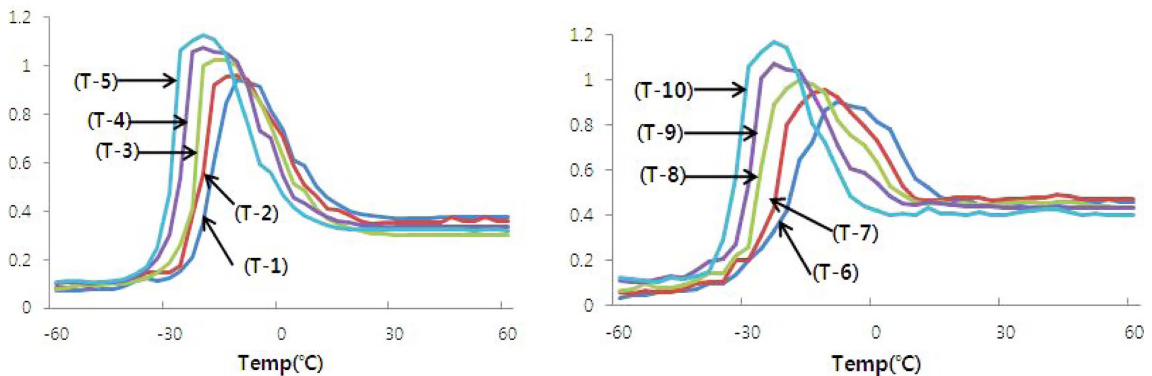


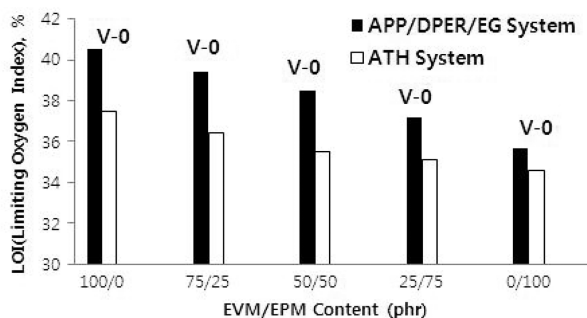
Figure 5. Tanδ of EVM/EPM with different kind of flame retardants.

Table 3. LOI Values, Burning Class of EVM/EPM/APP/DPER/EG and EVM/EPM/ATH Composites.

		T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6	T-7	T-8	T-9	T-10
LOI test	LOI (%)	40.5	39.4	38.5	37.2	35.7	37.5	36.4	35.5	35.1	34.6
	Burning test (UL 94)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

템보다는 다소 낮은 난연 특성을 보였다. 이는 연소 시 탈수 반응이 발생하는 단독 무기계 난연제(ATH)에 비하여 APP/DPER/EG 난연 시스템의 경우는 char층의 형성이 빨라져 연소속도가 낮아진 결과 우수한 난연성을 얻을 수 있다고 판단

된다.<sup>23</sup> UL 94 수직 연소 측정 결과 난연시스템과 EPM 함량에 관계없이 UL 94 V-0등급의 우수한 난연성을 나타내었다. EVM/EPM의 가황체에서 난연제 시너지 효과가 존재하며, 첨가량의 비율이 중요하다고 판단된다.



**Figure 6.** LOI and UL-94 of EVM/EPM with different kind of flame retardants.

## Conclusion

본 연구에서는 EVM/EPM 함량별 APP/DPER/EG 난연 시스템과 수산화 알루미늄(ATH) 난연시스템의 내구성, 형태학적 성질, 동적·기계적 성질 및 난연 특성을 측정함으로써 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 100°C에서 내유시험의 결과에서는 EPM 함량이 증가할수록 높은 팽윤도를 보였다.

2. 동특성 시험 결과 APP/DPER/EG 난연시스템의 경우 단독 ATH 난연제 첨가보다 저장탄성률(E')과 손실탄성률(E'')의 값이 약간 높게 나타나며, 유리전이온도(Tg)는 약간 높음을 확인할 수 있었다. EPM 함량이 증가할수록 온도의 변화에 따른 E'과 E''은 낮아지고, 손실계수(tan δ)는 높게 나타났다. -20°C 부근에서 damping이 크게 나타나며 이것이 각 고무의 유리전이온도(Tg)에 해당되며, EPM 함량이 증가할수록 유리전이온도는 5°C 정도의 차이가 났다.

3. 산소지수 시험 결과 EPM 함량이 증가함에 따라 LOI 값은 점차적으로 감소하였지만, 30 이상의 높은 값으로 뛰어난 난연성능을 보였다. EVM/EPM/APP/DPER/EG 시스템이 EVM/EPM/ATH보다 다소 높은 난연성을 확인할 수 있었으며, UL 94 수직연소 측정 결과 난연시스템과 EPM 함량에 관계없이 UL 94 V-0등급의 우수한 난연성을 나타내었다. 또한 APP/DPER/EG 난연 시스템이 단독 수산화 알루미늄(ATH)을 첨가한 가황체보다 동적 특성이 우수하며, 난연성이 향상되었다.

## Acknowledgments

“이 논문은 2016학년도 부경대학교 연구년[III] 교수 지원사업에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다(C-D-2016-0842)”.

## References

1. L. Song, Y. Hu, Y. Tang, R. Zhang, Z. Chen, and W. Fan,

“Study on the properties of flame retardant polyurethane/organoclay nanocomposite”, *Polym. Degrad. Stab.*, **87**, 111 (2005).

- W. Y. Chen, Y. Z. Wang, and F. C. Chang, “Thermal and Flame Retardation Properties of Melamine Phosphate-Modified Epoxy Resins”, *J. Polym. Res.*, **11**, 109 (2004).
- U. Braun, B. Schartel, M. A. Fichera, and C. Jager, “Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fibre reinforced polyamide 6,6”, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 1528 (2007).
- C. M. Liauw, G. C. Lees, S. J. Hurst, R. N. Rothon, and S. Ali, “Effect of silane-based filler surface treatment formulation on the interfacial properties of impact modified polypropylene/magnesium hydroxide composites”, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **29**, 1313 (1998).
- L. Clerc, L. Ferry, E. Leroy, and J. M. Lopez-Cuesta, “Influence of talc physical properties on the fire retarding behavior of (ethylene vinyl acetate copolymer/magnesium hydroxide/talc) composites”, *Polym. Degrad. Stab.*, **88**, 504 (2005).
- P. R. Hornsby and C. L. Watson, “A study of the mechanism of flame retardance and smoke suppression in polymers filled with magnesium hydroxide”, *Polym. Degrad. Stab.*, **30**, 73 (1990).
- P. R. Hornsby and C. L. Watson, “Mechanism of smoke suppression and fire retardancy in polymers containing magnesium hydroxide filler”, *Plast. Rubber Process Appl.*, **11**, 45 (1989).
- M. A. Pradeep, N. Vasudev, P. V. Reddy, and D. Khastgir, “Effect of ATH content on electrical and aging properties of EVA and silicone rubber blends for high voltage insulator compound”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 3505 (2007).
- H. X. Li, H. H. Huang, and M. Tian, “Flame retardancy of EVA filled by Mg(OH)<sub>2</sub> and Al(OH)<sub>3</sub>”, *China Plastics*, **20**, 67 (2006).
- A. Riva, G. Camino, L. Fomperie, and P. Amigouet, “Fire retardant mechanism in intumescent ethylene vinyl acetate composition”, *Polym. Degrad. Stab.*, **82**, 341 (2003).
- S. Chen, Y. Zhang, R. Wang, H. Yu, M. Hoch, and S. Guo, “Mechanical properties, flame retardancy, hot-air aging, and hot-oil aging resistance of ethylene vinyl acetate rubber/hydrogenated nitrile butadiene rubber/magnesium hydroxide composites”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, 3310 (2009).
- H. Horacek and R. Grabner, “Advantages of flame retardants based on nitrogen compounds”, *Polym. Degrad. Stab.*, **54**, 205, (1996).
- M. Le Bras, S. Bourbigot, C. Delporte, C. Siat, and Y. Le Tallec, “New Intumescent formulations of fire-retardant polypropylene—discussion of the free radical mechanism of the

- formation of carbonaceous protective material during the thermo-oxidative treatment of the additives”, *Fire & Mat.*, **20**, 191 (1996).
14. X. Almeras, M. Le Bras, P. Hornsby, S. Bourbigot, G. Marosi, S. Keszei, and F. Poutch, “Effect of fillers on the fire retardancy of intumescent polypropylene compounds”, *Polym. Degrad. Stab.*, **82**, 325 (2003).
  15. Z. Z. Li, B., and J. Qu, “Flammability characterization and synergistics of expandable graphite with magnesium hydrozide in halogen-free flame-retardant EVA blends”, *Polym. Degrad. Stab.*, **81**, 401 (2003).
  16. S. Duquesnel, M. LeBras, S. Bourbigot, R. Delobel, H. Vezin, G. Camino, E. Berend, C. Lindasay, and T. Roels, “Expandable graphite: A fire retardant additive for polyurethane coatings”, *Fire Mater.*, **27**, 103 (2003).
  17. ASTM Designation, *D 2084 76T* (1972).
  18. ISO 4589-2, “Plastics Determination of burning behaviour by oxygen index”, (2011).
  19. M. He, Polymer Physics; Fudan University Press: Shanghai, 2005.
  20. K. H. Seo and D. G. Kang, “The effect of fillers on rubber characteristics for gasket to lithium ion battery”, *Polymer (Korea)*, **34**, 5 (2010).
  21. X. Xu, C. Gao, and Q. Zheng, “Rheological characterization of room temperature vulcanized silicone sealant: Effect of filler particle size”, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 656 (2008).
  22. Y. Tang, Y. Hu, R. Zang, Z. Gui, Z. Wang, Z. Chen, and W. Fan, “Investigation on polypropylene and polyamide-6 alloys/montmorillonite nanocomposites”, *Polymer*, **45**, 5317 (2004).
  23. B. T. Poh and E. K. Tan, “Mooney scorch time and cure index of epoxidized natural rubber in presence of sodium carbonate”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 6 (2001).