



Effect of Co-agent on Cure, Mechanical Properties of NBR Compounds in Peroxide System

Eun Ho Seo, Gi Hong Kim, Do Young Kim, Dong Won Lee*, and Kwan Ho Seo†

School of Applied Chemical Engineering, Kyungpook National University, Sankyuk-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea

*Research & Development Institute, PolyChem Korea Co., LTD, Galsan-dong, Dalseo-gu, Daegu 400-134, Korea

(Received August 28, 2017, Revised September 18, 2017, Accepted September 19, 2017)

Abstract: In this study, the effect of the cure, mechanical properties, and oil resistance of NBR (acrylonitrile-butadiene rubber)/peroxide compounds were investigated for various co-agents. NBR compounds were characterized using a swelling test, a rheometer (MDR), and a compression set test. Mechanical properties were tested with original compounds, heated in air and exposed to the ASTM No.1, IRM 903 oil. NBR compounds were prepared using peroxide as the crosslinking agent. Trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA), triallyl isocyanurate (TAIC), and 1,2-polybutadiene (HVPBD) were used as co-agents. The NBR compounds containing TMPTMA and HVPBD lowered the scorch time, while the addition of TAIC did not significantly change the scorch time. NBR compounds containing TMPTMA increased the crosslinking density, while the addition of TAIC and HVPBD lowered the crosslinking density. Moreover, the addition of TMPTMA improved the oil resistance of the NBR compound.

Keywords: NBR, Co-agent, crosslinking density, rheometer, mechanical properties

Introduction

NBR (acrylonitrile-butadiene rubber)고무는 부타디엔과 아크릴로니트릴의 공중합고분자이며 내유성이 뛰어나 오일과 접촉하는 소재에 많이 사용된다. Acrylonitrile (ACN)의 함량에 따라 NBR고무의 물성이 변하는데 ACN 함량이 높을수록 오일에 대한 저항성이 높아지나 고무의 탄성과 영구압축축음율, 내한성이 저하된다. 또한, nitrile group의 극성으로 인하여 가교시간이 길어지는 단점이 있다.¹ NBR고무는 오일씰, 오링, 가스켓 등 유체에 접하는 소재에 많이 사용된다. 제품에 적용되는 NBR의 오일에 대한 저항성은 우수하지만 장기간 열을 받은 상태에서 오일에 대한 노출은 NBR 고무의 물성이 저하되어 최종 제품에 대해 악영향을 끼친다. NBR 고무의 장기 물성을 향상시키려면 가교 시 가교구조 및 가교밀도를 높일 필요가 있다.

NBR고무를 가교시키는 방법은 황을 이용하거나 peroxide를 이용하는 방법이 있는데, 그 중 peroxide 가교 시스템은 황 가교와 다르게 포화, 불포화 고무를 가교 시킬 수 있고 높은 내열성, 낮은 영구압축축음률(compression set, CS)를 형성할 수 있지만 가교시간이 길어지고 가교밀도가 떨어지며 peroxide 특유의 냄새가 나는 단점이 있다.²

한편 peroxide에 의한 가교는 효과적인 가교 결합과 비 효과적인 가교 결합을 하는 반응이 경쟁적으로 일어난다. 효과적인 가교 결합은 peroxide에 의해 고분자에서 생성된 라디칼이 다른 고분자 사슬과 결합하여 가교가 되거나 side chain에 있는 이중결합을 가진 고분자와 결합하여 가교가 되는 것이다. 비 효과적인 가교 결합은 peroxide에서 생성된 라디칼이 고분자 사슬을 절단하거나 분해반응이 일어나는 것이다. 이러한 효과적인 반응과 비 효과적인 반응은 고분자의 미세구조, 복합체 내의 hydrogen donors의 존재 등 다양한 원인이 있다. 대부분 비 효과적인 반응이 동역학적으로 더 선호되며 backbone에 높은 농도의 반응기를 가진 고분자만이 생산적 경쟁반응이 선호된다.³ 또한 Peroxide 단독 가교시스템에서는 가교시간이 길고 가교 밀도가 떨어진다. 따라서 효과적인 가교 결합을 형성하기 위해서는 peroxide 가교제와 함께 공가교제(co-agent)의 선택적 사용이 필수적이다.¹

공가교제는 peroxide 가교 시 peroxide에 의해 라디칼이 생성되어 고무 주쇄와 공유결합으로 그래프트(graft)나 다리(bridge)역할이 되어 가교반응에 참여하고 이로 인하여 가교 밀도 및 가교효율을 높여주어 기계적 물성, 내유성 향상에 효과를 주는 첨가제이다. 고무의 가교밀도를 높여주면 모듈러스와 경도는 증가하는 반면에 파단신율과 영구압축축음률은 감소한다. 공가교제는 화학적 반응성에 따라 두가지 타입인 Type 1과 Type 2로 나뉜다. Type1은 가교 속도와 형성에 영

†Corresponding author E-mail: khseo@knu.ac.kr

향을 끼치며 극성을 띠고 부가 반응을 통해 반응성이 높은 라디칼을 형성하는 화합물이다. 이러한 Type 1의 공가교제는 homopolymerization이나 고분자사슬과 graft 될 수 있다. Type 2는 가교 형성에만 기여하는 반응성이 낮은 라디칼을 형성한다. Allyl-containing cyanurates, isocyanurates, high vinyl 1,2-polybutadiene 등이 있다. Allylic hydrogens를 포함하는 Type 2 공가교제는 intermolecular propagation 뿐만 아니라 고분자사슬간의 intramolecular cyclization reactions에 참여한다.⁴⁻⁶

본 연구에서는 NBR고무 peroxide 가교시스템에서 공가교제 종류에 따라 NBR 복합체에 미치는 영향을 알아보았다. 공가교제로는 trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA), triallyl isocyanurate (TAIC), 1,2-polybutadiene (HVPBD)을 사용하였다. 레오미터를 통한 NBR 복합체의 가교 특성을 알아 보았고 톨루엔에서의 팽윤도를 측정하여 가교밀도를 확인하였다. 기계적 물성인 경도, 인장강도, 파단신율과 장기 내구성을 확인하기 위하여 내열 및 내유시험 후의 기계적 물성을 측정하였다.

Experimental

1. 원료 및 배합

1.1. 원료

NBR고무는 LG화학의 ACN함량이 33.4%인 B6280을 사용하였고 충전제는 카본블랙인 OCI사 SRF (particle size: 106 nm)를 사용하였다. 가교조제는 DMCHEM사 zinc oxide (ZnO), 가공조제는 Struktol사 WB-222를 사용하였다. 가교제는 과산화물계열인 Di(tert-butylperoxyisopropyl)benzene인 Akzo Nobel사의 PERKADOX 14-40을 사용하였다. 공가교제는 Type 1인 trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA)을 사용하였고 Type 2인 triallylisocyanurate (TAIC), 1,2-polybutadiene (HVPBD)을 각각 사용하였다. 공가교제에 대한 화학적 구조와 내용은 아래표에 나타났다.

1.2. 배합

NBR 복합체를 제조하기 위하여, 밀폐식혼합기(kneader, KN3-30, Kansai Roll)를 사용하였다. Rotor 속도 30 rpm, 챔버 초기 온도 30°C, 최종온도 90°C로 적용하였으며 원료고무를 투입하여 1분간 혼합하였고 그 후에 가교조제, 가공조제,

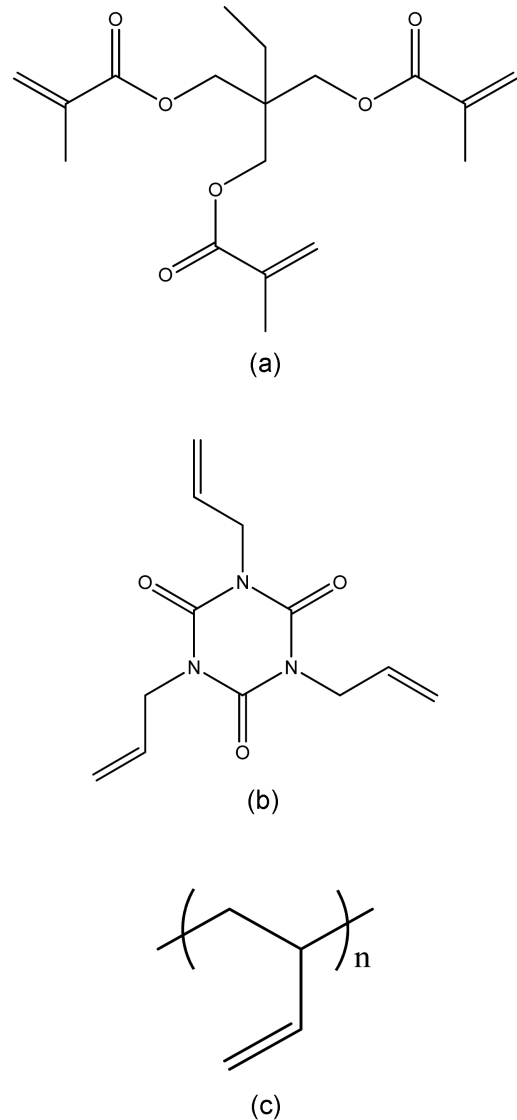


Figure 1. Chemical structure of co-agents; (a) trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA), (b) triallyl isocyanurate (TAIC), (c) 1,2-polybutadiene (HVPBD).

카본블랙을 투입하여 6분간 혼합하였다. 가교제와 공가교제는 8인치 open mill (two-roll mill, 봉신기계)을 통하여 투입하여 8분 동안 가교제와 공가교제를 분산시켰다. NBR복합체에 대한 공가교제의 영향을 검토하기 위해서 Table 2와 같이 배합 조성을 설정하였다. 공가교제의 함량은 1.5 phr로 고정하여 투입하였다.

Table 1. Information of Co-agents

Co-agent description	Type	Functionality	Molecular weight (g/mol)	Assay (%)
Trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA)	multifunctional acrylate	3	338	99
Triallyl isocyanurate (TAIC)	isocyanurate	3	249	99
1,2-polybutadiene (HVPBD)	homopolymers of dienes	multi	3140	99

Table 2. Formulation of NBR Compounds for Various Co-agent

	NBR	NBR/ TMPTMA	NBR/ TAIC	NBR/ HVPBD
NBR	100	100	100	100
TMPTMA	-	1.5	-	-
TAIC	-	-	1.5	-
HVPBD	-	-	-	1.5
SRF	80	80	80	80
ZnO	5	5	5	5
MgO	3	3	3	3
WB-222	1.5	1.5	1.5	1.5
Perkadox 14-40	7	7	7	7

(unit: phr)

2. 물성 측정

2.1. 가교고무 특성

배합물의 가교특성은 MDR (Kunhwa engineering, Model: KHR-2000)을 이용하여 180°C에서 최대 토크(M_H), 최저 토크(M_L), $\Delta M(M_H - M_L)$, 스킵 시간(t_{s2}) 및 적정가교시간(t_{c90})을 측정하였고 cure rate index (CRI)를 다음의 식에 따라 계산하였다.

$$CRI = 100 / (t_{c90} - t_{s2})$$

또한 가교고무의 가교밀도를 알아보기 위하여 Swelling test (ASTM D471)을 하였다. $30 \times 5 \times 2$ mm 크기의 가교고무 시료를 제작하여 톨루엔에 상온에서 72시간 침지시킨 후 꺼내어 시료의 무게를 측정하였다. 측정된 시료의 시험 전 후 무게를 이용하여 다음의 식으로 팽윤도(%)를 측정하였다.

$$\text{팽윤도}(\%) = 100 \times (W_1 - W_0) / W_0$$

여기서 W_0 은 고무시편의 톨루엔 침지 전 무게이며 W_1 은 톨루엔 침지 후 무게이다.

2.2. 고무시편제조 및 가교고무의 물리적 특성

각각의 고무배합물을 일정온도로 유지되는 평판식 유압프레스(80 Ton, 평화ENG)를 이용하여 moving die rheometer로부터 구해진 최적가교시간에 따라 190°C에서 4분간 가교시켰다.

가교고무의 경도는 스프링식 경도계(Shore A, CL-150, Asker)로 측정하였으며, 인장강도 및 파단신율은 KS M6518의 시험편 규격에 준하여 아령형 3호의 인장시험편을 제작하여 인장시험기(STROGRAPH V10-C, Toyoseiki)를 사용하여 상온에서 500 mm/min의 속도로 측정하였다. 5개의 시험편을 이용하여 측정하였으며, 최대치와 최소치를 제외한 3개의 평균값을 표시하였다.

2.3. 내유성 시험

가교고무의 내유특성을 알아보기 위하여 고무시편을 100°C 70시간 동안 테스트오일에 침지시켰다. 그 후 고무시편에서 테스트오일을 제거하고 상온에서 한시간 뒤에 기계적물성을 측정하였고 아래의 식에 따라 체적변화율을 측정하였다.

$$\Delta V = \frac{(W_3 - W_4) - (W_1 - W_2)}{W_1 - W_2} \times 100$$

여기서 ΔV 는 고무시편의 체적변화율을 나타내며 W_1, W_2 는 고무시편의 오일테스트 전의 공기 중, 수중 무게이며 W_3, W_4 는 고무시편의 오일테스트 후의 공기 중, 수중 무게이다. 테스트오일은 ASTM No.1, IRM 903를 사용하였다.

2.4. 열노화 특성

가교고무의 열노화 특성을 확인하기 위하여 geer oven을 사용하였다. Geer oven내 회전판에 시편을 걸고 회전시키면서 가열공기와 접촉시켰다. 100°C에서 70시간 동안 열 노화를 시켰다. 주어진 시간이 경과된 후 시험편의 경도, 인장강도 및 파단 연신율을 측정하였다.

2.5. 영구 압축줄음률(Compression set, CS)

가교고무의 영구 압축줄음률을 확인하기 위하여 시험편을 mold에 압축 성형하여 지름 28.7 ± 0.05 mm와 두께 12.7 ± 0.05 mm로 제조하였다. 시험편 두께의 25%를 압축시키는 spacer에 제작된 시험편은 시험결과 신뢰도를 위하여 3개씩 한 세트를 동일한 조건에서 시험하였다. 노화시험기인 geer oven을 사용하여 100°C에서 70시간 경과된 후 시험편을 geer oven에서 꺼내어 압축 장치로부터 분리한 후 상온에서 30분간 방치 후 두께를 측정하였다. 시편의 초기 두께와 노화시킨 후의 두께를 이용하여 다음의 식과 같이 영구 압축 줄음률을 계산하였다.

$$\text{Compression set}(\%) = ((t_0 - t_1) / (t_0 - t_2))$$

여기서 t_0 는 시험편의 시험 전 두께(mm)이고 t_1 은 시험 후의 두께(mm), t_2 는 spacer의 두께이다.

Results and Discussion

1. 가교고무 특성

공가교제 종류에 따른 NBR 복합체의 가교특성 결과를 Table 3에 나타냈다. NBR/TMPTMA 복합체는 스킵시간이 단축되었고 ΔM 값이 가장 높았다. ΔM 는 화학적 가교밀도를 나타내는 것이며 높을수록 가교밀도가 높다는 것을 의미한다.⁷ 반면에, NBR/TAIC 복합체는 스킵시간이 짧아지지 않았고 공가교제를 첨가하지 않은 NBR복합체보다 낮은 가교밀

도를 보였다. 그리고 NBR/HVPBD의 경우 가장 낮은 가교밀도를 보였다. 이는 Peroxide에 의해 생성된 라디칼의 반응성은 allylic group이 vinyl group보다 높다. TMPTMA 경우 작용기는 allylic group으로 되어 있어서 NBR의 allylic group과 같은 반응성을 가지므로 공가교제의 역할을 할 수 있을 것으로 예상된다. 반면에, TAIC와 HVPBD 공가교제는 라디칼이 생성되는 작용기가 모두 vinyl group인데 peroxide에 의해 라디칼이 생성될 때 NBR의 allylic 수소가 우선적으로 추출되어 가교가 일어나고 TAIC, HVPBD에서는 수소추출이 일어나지 않아서 라디칼이 발생하지 않으므로 NBR복합체에서 공가교제로서의 역할을 하지 못하는 것으로 보인다.² 즉, NBR 주사슬에서 allylic 그룹에서의 수소 추출이 Type 2인 공가교제의 vinylic group의 수소 추출보다 쉬워서 NBR/Peroxide 시스템에서 공가교에 도움을 주지 못한다. TMPTMA 공가교제는 극성을 띠며 극성 고무인 NBR과의 상용성이 좋고 3개의 작용기로 인하여 NBR고무 사슬을 가지화(grafting)시켜 가교밀도를 높인다.^{4,8,9} 반면에, NBR/HVPBD의 경우 가장 낮은 토크값(ΔM , M_L , M_H)을 가지며 가소제 역할을 하는 것으로 보인다. M_L 은 고분자 사슬의 얽힘(entanglement)을 나타내는 물리적 가교를 의미하며⁷ 고분자-고분자사슬이나 고분자-카본블랙 결합에 의해 영향을 받는데, 결합력이 낮을수록 M_L 의 값도 낮아진다. HVPBD의 첨가는 고무 매트릭스에서 고분자-고분자 사슬 사이의 결합을 느슨하게 하고 고분자 사슬과 카본블랙사이의 결합을 저해하는 것으로 보인다.

NBR복합체의 가교밀도를 확인하기 위하여 툴루엔 팽윤도 값을 측정하여 Figure 1에 나타내었다. 레오미터로 측정한 $\Delta M(M_H - M_L)$ 값과 비슷한 결과가 나왔는데 NBR/TMPTMA 복합체의 팽윤도는 146.42%로 가장 낮았으며 팽윤도가 150.87%인 NBR복합체보다 낮은 값을 보였다. 그렇지만 TAIC, HVPBD가 첨가된 NBR복합체는 오히려 팽윤도가 높아졌고 가교밀도가 더 낮아진 것을 확인할 수 있었다. 이는 TAIC, HVPBD는 NBR 복합체 내에서 반응하지 않고 미반응 상태로 남아 있어서 NBR복합체의 가교를 방해하여 가교밀도를 낮추는 것으로 보인다.

Table 3. Curing Characteristics of the NBR Compounds with Co-agent Type

NBR compounds	t_{s2} ^{a)}	t_{c90} ^{b)}	CRI ^{c)}	M_H ^{d)}	M_L ^{e)}	ΔM ^{f)}
NBR	0:39	2:24	0.95	4.78	0.79	35.3
NBR/TMPTMA	0:36	1:39	1.53	4.87	0.70	36.9
NBR/TAIC	0:40	1:57	1.29	4.53	0.61	34.7
NBR/HVPBD	0:35	1:46	1.40	4.09	0.51	31.6

^{a)}scorch time (min:sec)

^{b)}optimum cure time (min:sec)

^{c)}cure rate index (sec^{-1})

^{d)}maximum torque value (N·m)

^{e)}minimum torque value (N·m)

^{f)}the difference of maximum torque and minimum torque ($M_H - M_L$)

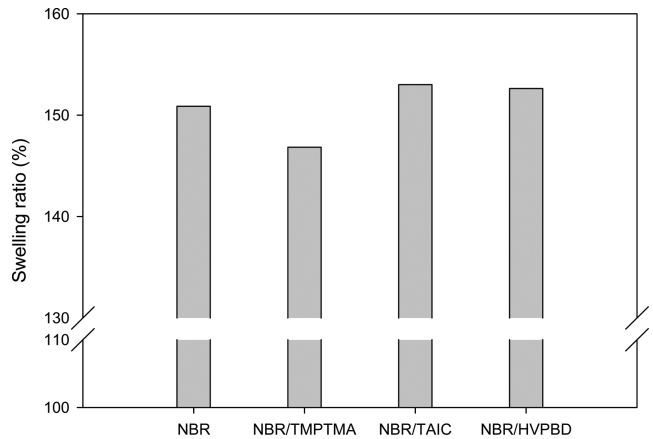


Figure 2. Swelling ratio of NBR compounds used with various co-agents.

2. 물리적 특성 및 내열, 내유 특성

2.1. 경도

NBR 복합체의 기본물성, 내열시험과 ASTM No.1, IRM 903 내유시험 후의 경도 값을 Figure 3에 나타내었다. 고무복합소재는 노출된 환경에 따라 가교고무의 기계적 물성이 변한다. 가교고무는 고온에서 새로운 가교 구조를 형성하여 가교밀도가 변하고¹¹ 오일에 노출된 환경에서는 오일이 가교고무의 고분자 사슬에 침투하여 가교고무의 기계적 물성이 저하된다.¹¹

초기 경도 값은 80Hs로 비슷했지만, 내열 시험 후의 경도 값은 NBR/TMPTMA 복합체를 제외하고는 2Hs 정도 상승하였고 ASTM No.1과 IRM 903 내유시험 후 경도 값 또한 NBR/TMPTMA 복합체의 변화율이 가장 낮았다. 이는 NBR/TMPTMA의 TMPTMA 공가교제의 추가적인 가교로 인하여 가교밀도가 증가하여 NBR복합체의 내열성 및 내유성이 향상된 것으로 보인다. 내열시험 후 NBR/TMPTMA 복합체를 제외하면 경도가 높아졌다. 고무 배합물 내 가교 반응에 참여하

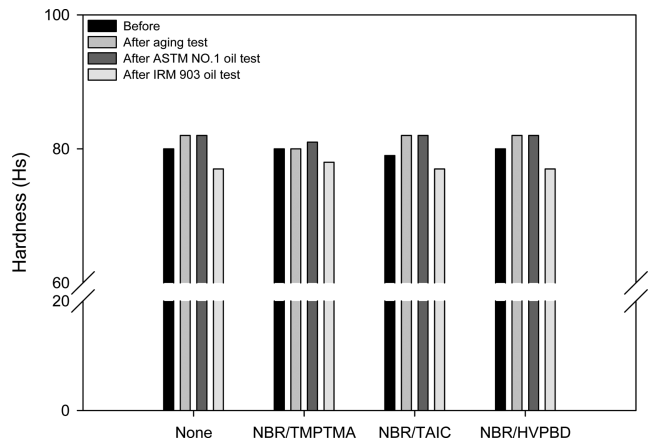


Figure 3. Hardness of NBR compounds used with various co-agents.

지 않은 작용기가 온도가 증가함에 따라 가교반응이 진행되어 가교가 이루어짐에 따라 경도가 증가한 것으로 보인다.

2.2. 인장강도 및 파단 연신율

NBR 복합체의 기본물성, 내열시험과 ASTM No.1 oil, ASTM No.3 oil 내유시험 후의 인장강도와 파단신율값을 Figure 4, Figure 5에 나타내었다. 열노화 시험 전 인장강도는 NBR/TMPTMA 복합체가 21.47 MPa로 미세하게 제일 높았으며 다른 NBR복합체는 비슷하였다. 열노화 후 TAIC와 HVPBD를 첨가한 NBR복합체는 인장강도의 상승을 보였는데 고무 배합물 내 가교 반응에 참여하지 않은 작용기가 온도가 증가함에 따라 가교반응이 진행되었고 가교가 이루어짐에 따라 인장강도는 증가하였지만 파단신율은 감소하였다. 이는 TAIC와 HVPBD를 첨가한 NBR복합체는 190°C에서 4분 동안 1차 가교 시 충분한 가교 network를 형성하지 못했다는 것으로 판단된다. 파단신율의 경우 NBR/HVPBD 복합체가 130%로 가장 높았으며 이는 HVPBD가 NBR 매트릭스내에서 결정 구조와 고분자 사슬의 얽힘을 저해하는 가소제 역할을 한 것으로 보인다. HVPBD는 NBR 고무의 단량체인 butadiene 과 화학적구조가 유사하여 상용성이 뛰어나기 때문이다. 내유노화 시험 중 IRM 903 oil test 후의 인장강도와 파단신율이 저하되고 체적변화율이 증가하는 것을 확인하였다. 이는 고무와 오일간의 solubility parameter값의 차가 작으면 오일이 고무의 고분자사슬로 침투하여 고무복합체의 팽윤이 되지만 solubility parameter값의 차가 크면 팽윤이 적게 일어난다.¹³ NBR의 solubility parameter 값은 ACN함량에 따라 18.4~21.5 MPa^{1/2} 값을 가지며¹⁴ ASTM No.1은 13.9 MPa^{1/2}, IRM 903은 18 MPa^{1/2} 값을 가진다.^{15,16} 따라서 ASTM No.1 보다 IRM 903이 NBR복합체의 고분자 사슬로의 침투가 더 쉬워 가교고무의 팽윤 현상으로 인해 분자간의 거리가 멀어지고 추가 가교를 하지 못하여 인장강도와 파단신율 값이 급격히 변하는 것

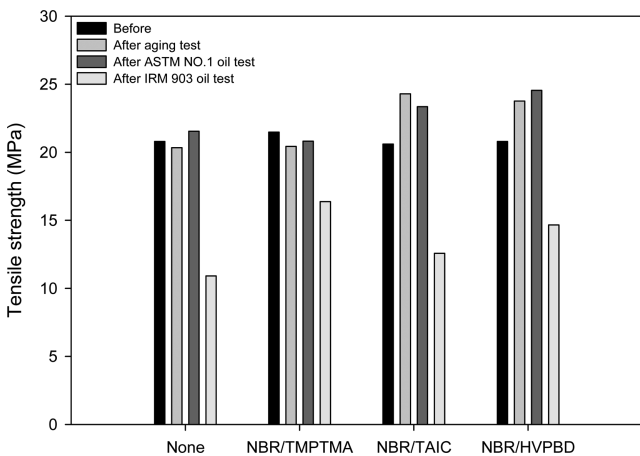


Figure 4. Tensile strength of NBR compounds used with various co-agents.

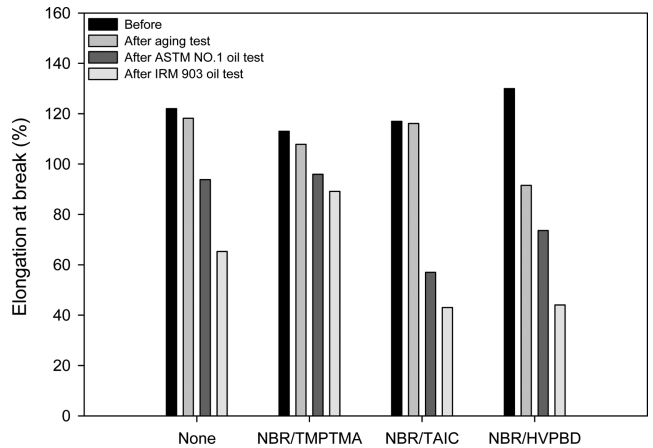


Figure 5. Elongation at break of NBR compounds used with various co-agents.

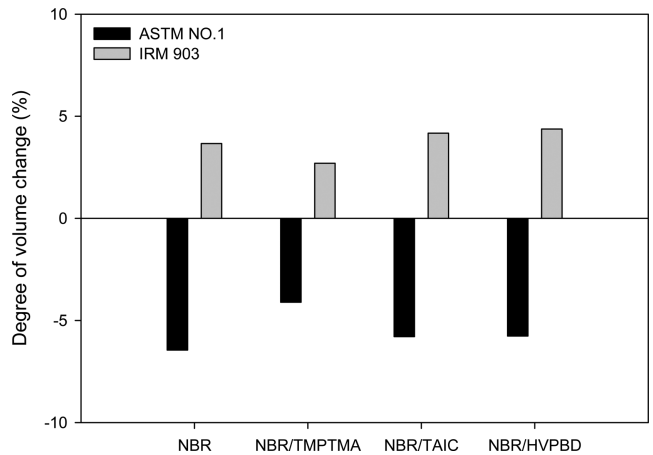


Figure 6. Degree of volume change of NBR compounds used with various co-agents.

을 확인할 수 있다. NBR/TMPTMA복합체의 경우 내열 노화 및 내유 노화 시험후 인장강도 및 파단신율변화가 가장 낮았다. TMPTMA는 NBR복합체 내에서 사슬 간 grafting하여 오일의 침투를 저지하는 것으로 보인다.

3. 영구압축줄임률(compression set)

고무가 특정 조건하에서 압축을 받고 압축력을 완전히 제거한 후 남아 있는 두께의 감소를 영구 압축 줄임률(compression set)이라고 한다. 영구 압축 줄임률이 우수한 고무는 탄성이 우수하여 외부에서의 응력이 제거되었을 때 복원하는 특성이 뛰어나다. 특히 오일씰, 가스켓, 오링 등 씰용 재료의 경우 사용 온도에서 영구 압축 줄임률이 낮아야 하며 장시간이 경과하더라도 복원력이 유지되어야 한다.

공가교제 종류에 따른 영구 압축 줄임률을 측정하여 Figure 7에 나타내었다. NBR/TMPTMA 복합체가 12.52%로 가장 낮

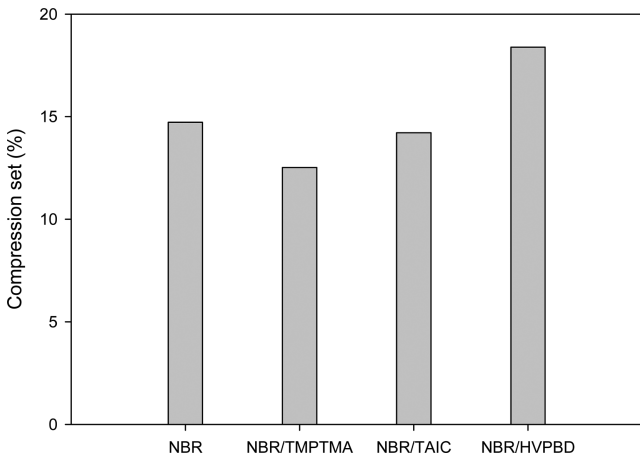


Figure 7. Compression set of NBR compounds used with various co-agents.

은 압축 줄음률을 보였다. 이는 NBR 매트릭스내에서 TMPTMA와 그래프된 NBR고분자 사슬은 충전제와 같은 역할을 한 것으로 예상된다.

Conclusion

본 연구에서는 NBR/Peroxide 가교시스템에서 공가교제의 종류에 따라 NBR/Peroxide/Co-agent 복합체를 제조하여 NBR복합체에 미치는 영향을 확인하였다. 공가교제는 Type 1인 trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA)을 사용하였고 Type 2인 triallyl isocyanurate (TAIC), 1,2-polybutadiene (HVPBD)을 사용하였다. TMPTMA와 HVPBD 공가교제를 첨가한 NBR 복합체는 스코치시간이 단축되었고 TAIC 공가교제는 스코치시간에 영향을 주지 않았다. 또한 톨루엔에서의 팽윤도를 측정하였을 때 TMPTMA 공가교제가 가장 낮은 팽윤도를 보였고 이는 NBR 복합체내에서 추가적인 가교와 고분자 사슬내의 graft화와 bridge역할을 하여 NBR복합체의 가교밀도를 높여주었다. 가교밀도의 향상으로 인하여 NBR/TMPTMA 복합체는 내열성 및 내유성이 향상되었고 특히 ASTM No.1, IRM 903 오일에서의 체적변화율이 가장 낮은 것을 확인하였다. 따라서 NBR/Peroxide 가교시스템에서 TMPTMA의 공가교제를 선택하는 것이 가장 적절하다는 것을 확인하였다.

Acknowledgments

이 연구는 지역혁신창의인력양성사업(NRF-2015H1C1A 1035909)의 연구지원으로 수행되었기에 감사드립니다.

이 연구는 신양장학금의 연구지원으로 수행되었기에 감사드립니다.

References

1. Fred W. Barlow, "Rubber compounding", ed. By Fred W. Barlow, 2nd Ed, 61, CRC Press, New York, 1993.
2. R. Rajan, S. Varghese, and K. E. George, "Role of coagent in peroxide vulcanization of natural rubber", *Rubber Chem Technol*, **86**, 3 (2013).
3. P. R. Dluzeski, "The Science and Technology of Rubber", *Rubber Chem. Technol.*, **74**, 451 (2001).
4. R. C. Keller, "The Science and Technology of Rubber", *Rubber Chem. Technol.*, **61**, 238, (1988).
5. R. K. Hill and M. Rabinovitz, J, "Stereochemistry of Nomenclature Reactions: Transfer of Asymmetry in the Reaction of Olefins with Dienophiles", *Journal of the American Chemical Society*, **86**, 965 (1964).
6. H. G. Dikland, "Coagents in Peroxide Vulcanizations of EP(D)M Rubber", Gegevens Koninklijke Bibliotheek, Netherlands, (1965).
7. Z. H. Li, J. Zhang, and S. J. Chen, "Effects of carbon blacks with various structures on vulcanization and reinforcement of filled ethylene-propylene-diene rubber", *EXPRESS Polymer Letters*, **2**, 10 (2008).
8. J. C. Garcia-Quesada and M. Gilbert, "Peroxide crosslinking of unplasticized poly(vinyl chloride)", *Appl. Polym. Sci.*, **77**, 2657 (2000).
9. A. Busci and F. Szocs, "Kinetics of radical generation in PVC with dibenzoyl peroxide utilizing high-pressure technique", *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 435 (2000).
10. A. B. Glazyrin, M. I. Abdullin, and B. U. Salikhov, "Effect of 1,2-Polybutadienes on Properties of Plasticized Polyvinyl Chloride", *Macromolecular Compounds and Polymeric Materials*, **84**, 7 (2011).
11. N. Rattanasom and S. Prasertsri, "Relationship among mechanical properties, heat aging resistance, cut growth behaviour and morphology in natural rubber: partial replacement of clay with various types of carbon black at similar hardness level", *Poly Test*, **28**, 3 (2009).
12. Y. S. Lee, K. S. Hwang, J. C. Lee, T. G. Kim, and K. R. Ha, "Effect of TESPT silane Coupling Agent on Mechanical Properties of Precipitated Silica Filled NBR Compound for Oil Seal", *Elast. Compos.*, **46**, 45 (2011).
13. J. Hanley, N. Murphy, H. Ali, and S. Jerrams, "The Effect of Oil Swelling on the Fatigue Life of Elastomers subjected to Cyclic Bubble Inflation", 11th International Seminars on Elastomers, Sept, Freiburg, (2007).
14. R. Guo, A. G. Talma, R. N. Datta, W. K. Dierkes, and J. W. M. Noordermeer, "Solubility study of curatives in various rubbers", *Eur. Polym. J.*, **44**, 11 (2008).

-
15. G. Liu, M. Hoch, S. Liu, K. Kulbaba, and G. Qiu, "Quantitative exploration of the swelling response for carbon black filled hydrogenated nitrile rubber with three-dimensional solubility parameters", *Polym. Bull.*, **72**, 8 (2015).
 16. A. F. M. Barton, "Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters" 2nd, CRC Press, Boca Raton, Florida (1991).