

실리콘/EPDM 고무 블렌드의 제조와 특성에 관한 연구

김진국[†] · 이형규

경상대학교 고분자공학과, 첨단소재연구소
(2001년 1월 17일 접수)

Study on Manufacturing and Characteristics of Silicone/EPDM Rubber Blend

Jin Kuk Kim[†] and Hyung Kyu Lee

Department of Polymer Science & Engineering, Advanced Materials Research Institute,
Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

[†]e-mail : rubber@nongae.gsnu.ac.kr

(Received January 17, 2001)

요약: 고분자의 블렌드는 새로운 성질을 가지는 재료의 제조를 위한 하나의 방법으로 제시되고 있다. 그러나 대부분의 재료는 재료사이의 점탄성, 표면에너지 그리고 상호결합력의 차이로 인하여 비상용성을 지니며, 이로 인하여 블렌드물은 예상되는 물성을 나타내지 못하는 경우가 있다. 실리콘 고무는 우수한 내열성과 전기적 성질을 가지며, ethylene propylene diene monomer (EPDM) 고무는 우수한 기계적 물성을 지니고 있다. 본 실험에서는 실리콘과 EPDM 고무를 블렌드를 통한 전기적 성질과 기계적 물성이 우수한 새로운 기능성 재료의 개발에 목적을 두었다.

ABSTRACT: Blending has become an interesting way for preparing new materials with tailored properties. Unfortunately, many materials are incompatible due to the difference in their viscoelastic properties, surface energy and interaction. Therefore, the properties of polymer blends are not obtained as expected levels. Silicone rubber has an excellent heat-resistance and electrical characteristics, and ethylene propylene diene monomer (EPDM) rubber also has good mechanical properties. The purpose of this study is to develop a new engineering material which has excellent electrical and mechanical properties through blending of silicone with EPDM rubber.

Keywords: silicone rubber, EPDM rubber, blend.

서 론

원 (virgin) 고분자의 물성을 향상시키거나, 가공성의 향상을 위해서 그리고 배합물의 가격을 낮추기 위해서 고분자 블렌딩을 행하는데 두 가지 이상 다른 종류의 재료를 혼합하는데 가장 큰 문제점은 각 재료사이의 상용성이며, 또한 용해도 상수 (solubility parameter)와도 관련이 있다.¹ 두 고분자 사이의 열역학적 비상용성은 분산상 고분자 입자의 분산성을 저하시킬 뿐만 아니라 가공과정에서 입자의 모양을 변

화시켜 물성의 저하를 초래할 수도 있다. 고분자 블렌드에서 상용성은 아주 중요한 요소로서 여기에는 thermodynamic compatibility와 technological compatibility의 두 가지 방법이 있다.² Thermodynamic compatibility에서 고분자 블렌드는 방법적인 면에서도 그 수가 적을 뿐만 아니라 기술적 적용에도 많은 문제점이 있다. 그러나 후자의 technological compatibility에서는 블렌드물의 물성을 향상시킬 수 있으며, 산업적 고분자 블렌드에서는 대부분 이 방법을 많이 사용하고 있다.³ 일반적으로 상용성의 증가를

위해서는 상용화제를 첨가하여 구성성분간의 친화성을 유도하여 적절한 모폴로지를 가지도록 하여야 한다.⁴⁻⁷ 또한 비상용성을 지니는 고분자의 블렌드를 위하여 화학적, 광화학적, 물리적 방법에 의한 표면개질에 관한 방법도 많은 연구가 진행이 되고 있다.⁸ 최근들어 고기능화에 대한 요구가 중요시되면서 이에 대한 연구가 많이 이루어지고 있으며, 본 실험에서와 같이 silicone 고무와 EPDM 고무처럼 비상용성을 지니는 두 물질간의 블렌드를 통하여 가격면에서 유리하면서 물성이 우수한 재료의 개발에 많은 관심이 집중되고 있다. 일반적으로 silicone 고무는 -50~250 °C의 온도범위에서 견딜 수 있는 내열성과 내한성을 가지고 있으며, 주쇄에 이중결합이 없으므로 인해서 내후성, 내산화성, 전기적 특성 등이 우수하다.⁹⁻¹¹ 단점으로는 원재료의 가격이 높고 다른 폴리올레핀계 고분자에 비해 높은 수증기 투과율을 가지며, 상대적으로 낮은 기계적 강도를 갖는다는 것이다. 그러나 이런 단점에도 불구하고 현재 산업 전반에 걸쳐 silicone 고무의 사용은 점점 늘어나고 있는 추세에 있다. 최근에 silicone 고무와 EPDM 고무를 alloy를 통한 제품이 제조되고 있으나 아직까지 상업화에 어려운 점이 많은 실정이다.

본 실험에서는 silicone 고무에 EPDM 고무와 기타 첨가제를 첨가함으로써 silicone 고무가 가지는 장점을 유지하면서도 내오존성, 내치수성, 절연특성이 우수하고 기계적 강도가 우수한 새로운 고기능성 재료의 개발에 목적을 두었다.

실 험

재 료. 본 실험에 사용된 기본 silicone 고무는 GE Toshiba사의 상품명 GS-620을 사용하였으며, silicone 고무의 난연성, 내트래킹성 그리고 기계적 강도 향상을 위하여 aluminium trihydrate (ATH)를 첨가하였다.

실험에 사용된 EPDM 고무는 DuPont사의 상품명 NDR-3720P를 사용하였으며, Table 1에 본 실험에 사용된 EPDM 고무를 기본 물성을 나타내었다.

실험방법 및 배합. Table 2에 silicone 고무의 배합비율을 나타내었다. Silicone 고무의 1차 배합은 동양실리콘(주)에서 실시하였다.

Table 1. Polymer Properties of EPDM Used in This Study

Mooney viscosity	
M _{LI+4} 125 °C	20
composition	
wt% ethylene	69
wt% propylene	30.5
wt% ENB	0.5
molecular weight distribution	medium
specipic gravity	0.88
residual transition metal, ppm	<10
ash content, wt%	<0.1
total volatiles, wt%	<0.4
product form	1/8 free flowing pellets

Table 2. Recipe for Silicone Rubber Compound

silicone gum (phr)	curing agent (phr)	ATH (phr)
100	0.6	130

EPDM 고무의 배합은 내부온도 80±5 °C, 30 rpm의 internal mixer에서 행하였다. 배합순서는 먼저 EPDM 고무 자체가 충분한 열을 받도록 하기 위하여 EPDM을 투입하여 1분간 혼합한 후 ZnO를 첨가하여 2분간 혼합하였으며, 70%의 trimethylpropane trimethacrylate와 30% silica로 구성된 TRIM/S를 첨가하여 2분간 혼합하였다. 사용된 TRIM/S는 peroxide 가교에서 가교 촉진제로 사용하였으며, 비중은 1.27이었다. 다음으로 ATH를 첨가하여 5분간 internal mixer를 통하여 혼합하였으며, 마지막으로 가교제로 사용하기 위하여 40% dicumyl peroxide와 60%의 filler로 구성되어 있는 dicumyl peroxide (DCP, C₁₈H₂₂O₂)를 첨가하여 2분간 혼합하여 전체 혼합물을 동일한 조건하에서 internal mixer에서 3분간 혼합하여 EPDM 고무의 총 배합시간은 15분으로 하였다. Table 3에 EPDM 고무의 배합비율을 나타내었다.

Silicone과 EPDM 고무의 배합은 로터 회전속도 30 rpm, 내부온도 80±5 °C의 internal mixer에서 5분간 실시하였으며, 배합물의 경화는 160 °C의 hot press (FREDS. CARVER Inc.)기에서 가로, 세로 15 cm와 두께 2 mm의 mold를 사용하여 스위트 형태로 제조하였다. 배합물의 경화 시간은 10분으로 하였다. Silicone/EPDM 고무 블렌드물의 배합비율은

Table 3. Recipe for EPDM Rubber Compound

EPDM (phr)	ZnO (phr)	Al(OH) ₃ (phr)	TRIM/S (phr)	DCP-40% (phr)
100	5	130	1.5	5

Table 4. Blend Ratio of Silicone/EPDM Rubber

rubber	A	B	C	D	E
silicone	10	7	5	3	0
EPDM	0	3	5	7	10

Table 4에 나타난 바와 같이 실험을 수행하였다.

시험방법. Silicone/EPDM 고무를 블렌드할 때 두 물질간의 결합반응과 재료내부에 존재하는 반응성기의 존재를 조사하기 위하여 FT-IR을 이용하여 분석하였으며, 가교밀도는 팽윤실험을 통한 화학적 방법으로 시료를 용매 (n-heptane)에 24시간 동안 담구어 둔 후, 60 °C의 진공오븐에 3시간 동안 건조시켜 무게를 측정하는 방식으로 Flory-Huggins식에 의해 가교밀도를 측정하였다.¹²

$$v_e = \frac{-[\ln(1-V_R) + V_R + \chi_1 V_R^2]}{V_1 (V_R^{\frac{1}{3}} - V_R/2)}$$

: 단위체적당 가교분자의 몰수 (mole/m³)

$$V_1 = \frac{M_w \text{ solvent}}{\rho_{\text{solvent}} \times N_A}$$

: 용매 1 mole의 부피 (m³/mole)

$$V_R = \frac{\frac{\text{wt. polymer dry}}{\rho_{\text{polymer}}}}{\frac{\text{wt. polymer dry}}{\rho_{\text{polymer}}} + \frac{\text{wt. solvent}}{\rho_{\text{solvent}}}}$$

: 팽윤시료중의 고분자부피분율

$$\chi_1 = 0.5^{13}$$

(Flory-Huggins 고분자-용매 상호작용계수)

constant : $M_w \text{ solvent} = 100.21$ (g/mole)

$\rho_{\text{solvent}} = 0.6838$ (g/cm³)

$N_A = 6.023 \times 10^{23}$ molecules/mole

시료의 모폴로지는 SEM (JEOL 6400)을 통하여 관찰하였다. 또한 기계적 물성은 universal test machine (UTM, Lloyd Instruments, LR10K)을 사용하였으며, 아령형 3호 (KSM 6518) 형태로 시편을 제조하여 load cell 10 KN, 인장속도 500 mm/min의 속도로 인장을 가하여 기계적 물성을 측정하였다. 시편의 열적 성질을 알아보기 위하여 TGA (DuPont TA2100)를 이용하였으며, 실험시 온도 범위는 30 °C에서 700 °C, 승온속도 30 °C/min으로 질소분위기 하에서 측정하였다. Silicone/EPDM 고무 블랜드물을 옥외절연재료로서의 사용여부를 조사하기 위하여 접촉각과 저항을 측정하였다. 접촉각은 160 °C의 hot press에서 mold를 이용하여 두께 약 2 mm의 시편을 제조한 후 접촉각 측정기 (DCA-VZ)를 이용하여 각 시편마다 2회씩 측정하였고, 저항은 160 °C의 hot press에서 mold를 이용하여 가로, 세로 10 cm, 두께 2 mm의 시편을 제조하여 분당 1000 V의 전압으로 체적저항과 부피저항을 상온에서 저항 측정기 (HM-500)를 이용하여 각 시편마다 1회씩 측정하였다.

결과 및 고찰

화학적 성질. Figure 1에 silicone/EPDM 고무 블랜드물 시편의 FT-IR 그래프를 나타내었다. 그래프에서 살펴보면, 먼저 모든 그래프에서 동일하게 나타나는 3300~3500 cm⁻¹ 부근의 피크는 본 실험에서 난연성과 기계적 물성의 향상을 위하여 첨가한 ATH의 OH group에 의한 피크이며, 2900~3000 cm⁻¹ 부근의 피크는 CH₃ group의 C-H에 의한 피크이다. Silicone만 함유한 그래프 (a)에서 1400 cm⁻¹ 부근에 나타나는 피크는 Si-CH₃ group의 CH₃에 의한 피크이며, 1000~1100 cm⁻¹ 부근의 피크는 Si-O-Si의 Si-O기의 피크를 나타내는 것으로 생각한다. 그리고 EPDM만 함유한 그래프 (c)에서 1400 cm⁻¹ 부근의 피크는 EPDM에 존재하는 CH₃ group에 의한 피크로 판단된다. Silicone과 EPDM 고무 블랜드물의 FT-IR 그래프를 살펴보면, 두 재료간의 상호 결합반응을 나타내는 특정 피크는 나타나지 않았으며, 단지 1400 cm⁻¹ 부근에서 silicone 고무의 Si-CH₃에서 CH₃ group과 EPDM 고무에 존재하는

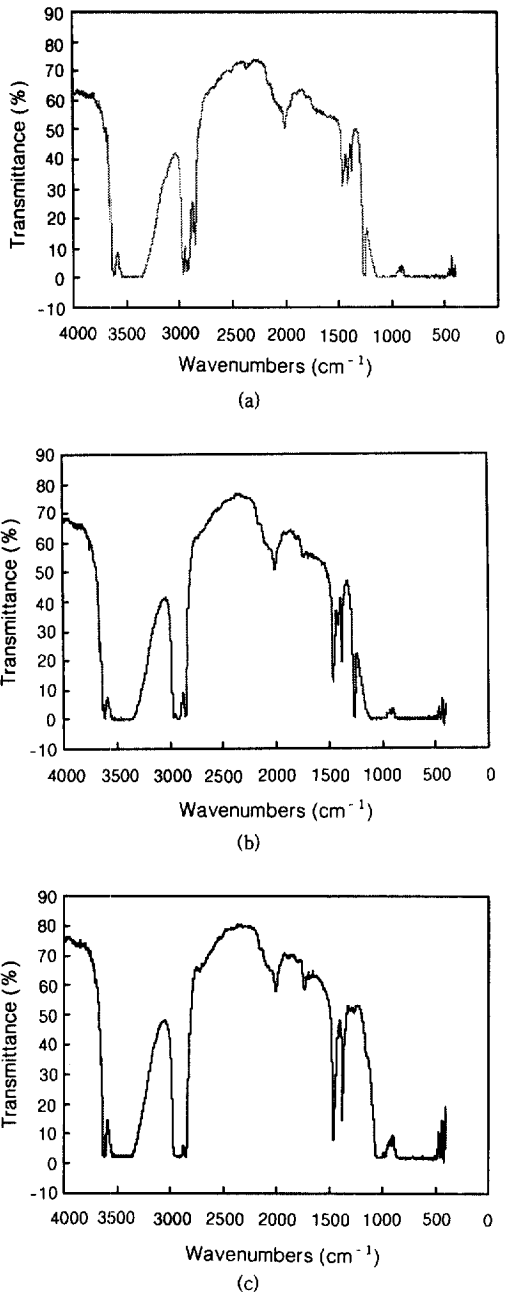


Figure 1. FT-IR graphs of silicone, EPDM and silicone/EPDM rubber blends. (a)silicone, EPDM (10:0), (b) silicone:EPDM (5:5), and (c) silicone : EPDM (0:10).

CH₃ group이 동시에 나타나는 것을 알 수 있었다. FT-IR 분석 결과 두 재료사이에 결합반응이 일어나

Table 5. Characteristic Peak of Silicone/EPDM Rubber Blend on FT-IR

wavenumber (cm ⁻¹)	bond
3300~3500	OH from the ATH
2900~3000	CH in CH ₃
2280~2380	CO ₂
1410~1440	CH ₃ in Si-CH ₃ and EPDM
1000~1100	Si-O-Si

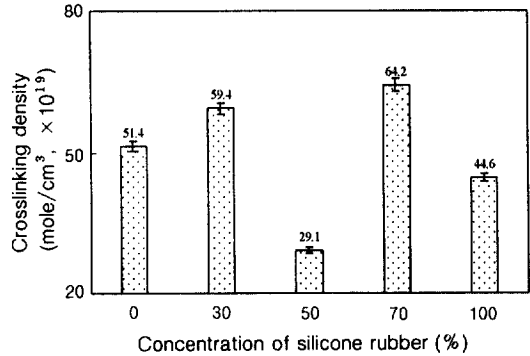


Figure 2. Crosslinking density of silicone, EPDM and silicone/EPDM rubber blends.

지 않아 블렌드를 제조하더라도 두 물질간의 반응이 일어나지 않았음을 알 수 있었다.

가교된 고무의 물성은 가교된 정도에 의해 많이 결정되므로 가교밀도를 계산함으로써 가교의 정도를 알 수 있다. Figure 2의 가교밀도 그래프에서 나타난 바와 전시편에서 가교밀도가 10¹⁹ mole/cm³의 비슷한 크기로 나타났다. 실험결과로 미루어보아 가교밀도가 온도나 경화시간 등의 실험적인 오차에 의한 시료마다 조금씩의 차이를 보이지만 가교는 잘 이루어진 것으로 판단되었다.

모폴로지. SEM을 통한 시편의 모폴로지는 Figure 3에 나타내었다. 모폴로지 관찰결과, 첨가제로 가장 많이 첨가한 ATH가 알갱이 형태로 재료의 표면과 내부에 분산되어 있는 것을 알 수 있었으며, EPDM의 비율이 증가할수록 사진상으로 나타난 바와 같이 시편단면이 알갱이 모양으로 분산되어 점점 거칠어지는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 silicone과 EPDM 고무의 혼합에서 EPDM 고무가 silicone 고무보다 점도가 낮기 때문에 점도가 낮은 silicone 고무가 EPDM 고무와 첨가제를 둘러싸고 있는 형태로

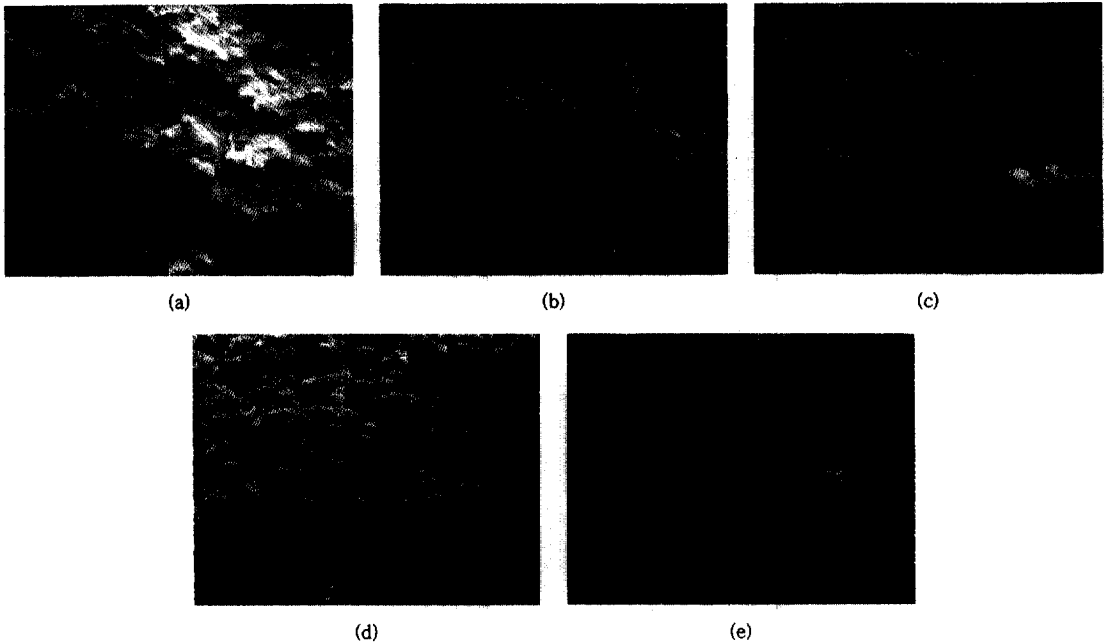


Figure 3. SEM photographs of silicone, EPDM and silicone/EPDM rubber blends, (a)silicone:EPDM(10:0), (b)silicone:EPDM(7:3), (c) silicone:EPDM(5:5), (d) silicone:EPDM(3:7), and (e) silicone:EPDM(0:10).

존재한다. 따라서 silicone 고무의 양이 줄어들수록 점도가 높은 EPDM 고무입자의 증가로 점점 시편단면이 거칠어지는 것으로 생각된다.

물리적 성질. Silicone/EPDM 고무 블렌드물의 기계적 물성은 Figure 4, 5에 각각 나타내었다. Figure 4에서 각 시편의 인장강도와 인열강도를 살펴보면, silicone으로만 제조한 시편의 인장강도는 3.95 MPa, 인열강도는 1.19 MPa로 나타났으며, EPDM 고무만 함유한 시편은 12.33, 3.29 MPa로 silicone 고무보다 훨씬 높게 나타나는 것을 알 수 있었다. Silicone 고무와 EPDM 고무 블렌드물에서 EPDM 고무를의 비율이 증가할수록 인장강도는 4.59, 5.51, 7.26 MPa로 인열강도는 1.31, 1.69, 2.4 MPa로 인장, 인열강도는 점점 증가하는 것을 알 수 있었다. 이것은 이 두 물질간의 실질적인 상호 결합반응은 일어나지 않았지만, EPDM 고무를의 비율이 증가할수록 기계적 물성이 증가하는 것은 silicone 고무에 비해 EPDM 고무가 기계적 강도면에서 훨씬 우수하기 때문인 것으로 여겨진다. 일부 문헌에서¹⁰ EPDM 고무를의 비율이 증가할수록 블렌드물의 domain이 silicone

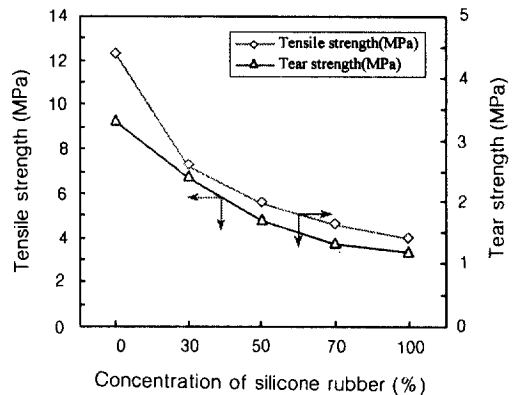


Figure 4. Tensile and tear strength of silicone, EPDM and silicone/EPDM rubber blends.

고무에서 EPDM 고무로 변화되어 물성의 저하를 방지한다고 보고하였다.

각 시편의 신율과 모듈러스는 Figure 5에 나타내었다. 신율의 경우, silicone 고무만으로 되어있는 시편은 189.5%로 나타났고, EPDM 고무는 677.3%로 EPDM 고무를의 신율이 silicone 고무보다 훨씬 높

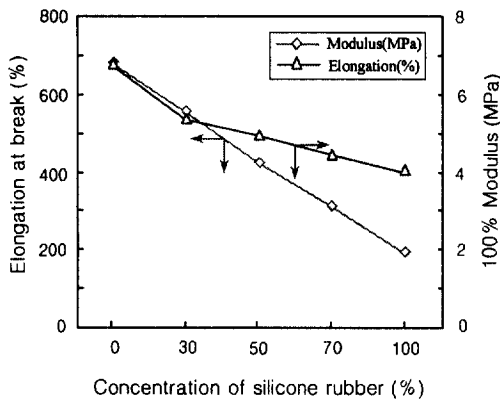


Figure 5. Elongation and modulus of silicone, EPDM and silicone/EPDM rubber blends.

게 나타났다. Silicone/EPDM 고무 블렌드물에서는 EPDM 고무의 비율이 증가할수록 신율은 증가하는 경향을 나타내었다. 모듈러스에서 silicone 고무는 3.95 MPa, EPDM 고무는 6.79 MPa의 값을 보였으며, 블렌드물은 신율과 마찬가지로 EPDM 고무의 비율이 증가할수록 모듈러스는 증가하는 것을 알 수 있었다. 이러한 신율과 모듈러스의 증가는 앞에서 설명한 인장, 인열강도의 증가원인과 같은 결과로 인한 것으로 생각된다.

열적 성질. 본 실험에서 열적 성질은 TGA를 이용하여 분석하였으며, Figure 6에 각 시편의 TGA 곡선을 나타내었다. 모든 그래프에서 동일하게 나타나는 250~350 °C에서 나타나는 중량감소는 첨가제 ATH에 존재하는 OH group과 재료의 내부에 존재하는 소량의 저분자량 물질의 분해에 의한 것으로 생각된다. Silicone 고무만을 함유한 시편의 TGA 그래프에서는 먼저 ATH에 존재하는 OH group과 저분자량 물질에 의한 분해가 먼저 일어나고 350~580 °C까지 silicone 고무에 의한 분해가 일어났다. EPDM 고무만으로 되어 있는 시편은 실리콘과 비슷하게 250~350 °C에서 ATH에 존재하는 OH group과 저분자량 물질에 의한 분해가 일어난 다음, 350~500 °C까지 EPDM 고무에 의한 분해가 일어나는 것을 알 수 있었다. Silicone/EPDM 고무 블렌드물은 250~350 °C에서 첨가제 ATH에 존재하는 OH group과 저분자량 물질에 의한 분해가 일어나고, 350~500 °C에서 silicone과 EPDM 고무가 동

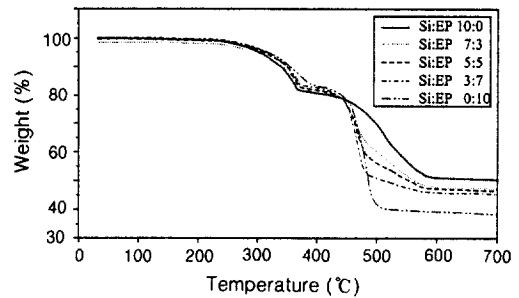


Figure 6. TGA curves of silicone, EPDM and silicone/EPDM rubber blends.

시에 분해가 되면서 먼저 EPDM 고무가 분해될 수 있는 한도(약 500 °C)까지 분해가 일어나고, 계속적으로 580 °C까지 silicone 고무의 분해가 일어나는 것을 알 수 있었으며, EPDM 고무의 첨가에 의해 열적 성질은 다소 떨어지는 경향을 나타낼 수 있었다.

전기적 성질. 일반적으로 고무의 저항 측정시 많은 요소들에 의해 영향을 받기 때문에 실험시 많은 주의가 필요하다. 본 실험에서는 silicone/EPDM 고무 블렌드물을 전기절연재료로서의 사용여부를 살펴보기 위하여 체적 저항과 표면저항을 측정하여 Figure 7에 각각 나타내었다. 체적저항과 표면저항 측정 장치는 유사하지만, 두 시스템의 차이는 전극의 연결상태가 다르다. 체적저항은 magnitude, 적용되는 전압의 시간, electrode의 geometry, 온도 그리고 습도 등과 같은 많은 요소에 의해 영향을 받고, 표면저항은 측정시 시편의 오염이나 습기, 온도 등에 많은 영향을 받는다. Figure 7에서 체적저항은 silicone 고무만 함유한 경우에 $6.44 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 가장 높은 체적저항값을 보였으며, 다음으로 EPDM만을 함유한 시편에서 $0.65 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 가장 낮은 값을 나타내었다. Silicone/EPDM 블렌드물은 EPDM의 비율이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 표면저항 그래프에서는 실리콘만 함유한 시편에서 $5.63 \times 10^{15} \Omega$ 로 가장 높은 값을 보였으며, EPDM 고무만을 함유한 경우는 $5.5 \times 10^{14} \Omega$ 의 값을 보였고, silicone/EPDM 고무 블렌드물 또한 EPDM의 비율이 증가할수록 부피저항의 값이 떨어지는 경향을 나타내었다. 일반적으로 고무를 절연재료로 사용하는데 있어서 저항은 $10^8 \Omega$ 이상의 값을 보이면 절연재료로 사용 가

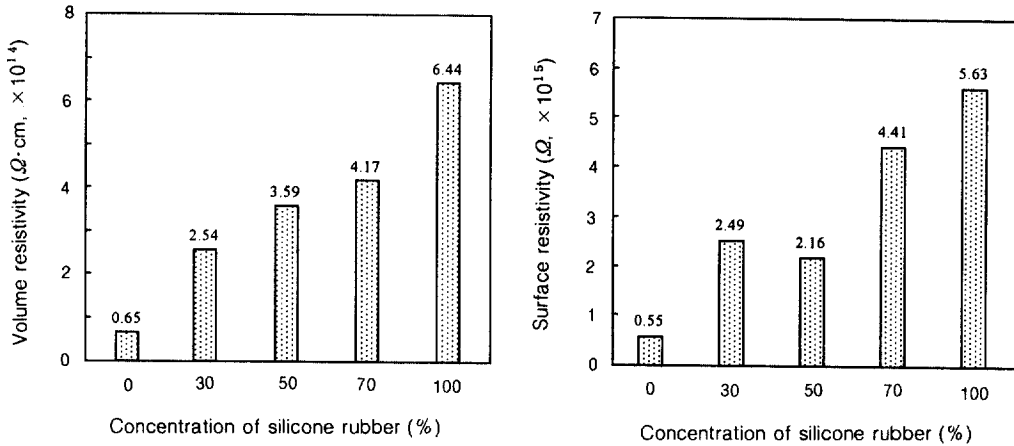


Figure 7. Volume and surface resistivity of silicone, EPDM and silicone/EPDM rubber blends.

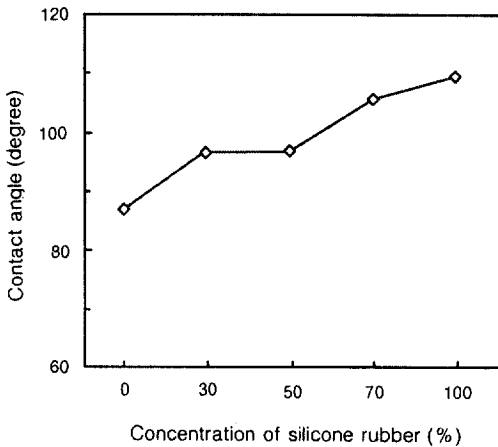


Figure 8. Contact angle of silicone, EPDM and silicone/EPDM rubber blends.

능하다. 본 실험에서는 모든 시편에서 $10^8 \Omega$ 이상의 저항값을 보였으며, 그 중에서도 순수실리콘으로 제조한 시편이 가장 우수한 절연성능을 보였다. 실리콘/EPDM 블렌드물은 저항값이 낮아지기는 하였지만 본 실험에서 사용하고자 하는 초절연재료로 사용하는 데는 문제가 없을 것으로 생각된다.

절연재료물이 옥외에서 사용될 경우 이 절연물은 비, 안개, 이슬 등과 같은 수분에 많이 노출이 된다. 그래서 절연물의 옥외 사용 가능 여부는 절연물의 표면 발수성 즉, 접촉각을 측정함으로써 어느 정도 알 수 있다. 만약 표면 발수성이 좋지 않을 경우 절연 재료물의 표면은 쉽게 오염이 되어 절연물 자체의 수

명을 단축시키는 결과를 초래할 수도 있다.

본 실험에서 각 시편의 접촉각은 Figure 8에 나타내었다. 그래프에서, 대부분의 실리콘 고무자체는 표면에너지가 낮기 때문에 표면은 우수한 발수성을 갖는다. 순수한 실리콘으로 제조한 시편의 접촉각은 110° 정도로 우수한 소수성을 보임을 알 수 있었다. 그러나 순수 EPDM으로 된 시편은 86° 로 실리콘보다 많이 낮은 값을 보였다. 실리콘/EPDM 고무 블렌드물은 EPDM의 비율이 증가할수록 접촉각은 작아지는 경향을 보였다. EPDM의 비율이 증가할수록 접촉각이 작아지는 것은 EPDM의 접촉각이 실리콘보다 훨씬 작기 때문에 이러한 EPDM 첨가의 영향에 의한 것으로 생각된다.

결론

비 상용성을 지니는 silicone 고무와 EPDM 고무는 블렌드 제조가 어렵다고 알려져있으나 본 실험에서는 블렌딩의 제조공법과 여러 종류의 첨가제의 첨가에 따른 두 고무의 블렌드 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. FT-IR 분석 결과 두 재료사이에 반응이 일어나지 않고 자체적인 경화반응만 일어나는 것을 확인할 수 있었으며, SEM을 통한 모폴로지 관찰 결과, EPDM보다는 silicone 고무를 점도가 낮기 때문에 silicone 고무가 EPDM 고무와 첨가제를 둘러싸고 있는 형태로 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

2. Silicone/EPDM 고무 블렌드물에서 기계적 강도가 우수한 EPDM 고무를의 비율이 증가할수록 기계적 강도(인장 및 인열강도, 신율, 모듈러스)는 증가하는 것을 알 수 있었으며, 열적 성질은 EPDM 고무를의 비율이 증가할수록 다소 떨어지는 경향을 나타내었다.

3. Silicone/EPDM 고무 블렌드물의 전기저항 측정결과 체적저항과 부피저항이 절연물로 사용 가능한 $10^{13} \Omega$ 이상을 값을 나타내므로 인해 초절연물의 재료로서 사용이 가능함을 알 수 있었다.

4. Silicone/EPDM 고무 블렌드물의 표면 발수성은 접촉각 측정결과로부터 우수한 발수 표면을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

이상과 같은 결과로부터 비상용성을 지니는 두 재료 silicone과 EPDM 고무 블렌드물은 silicone 고무가 가지는 단점을 보완할 수 있는 silicone 고무의 대체물로서 충분한 역할을 할 수 있을 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. C. M. Roland, *Macromolecules*, **20**, 2557 (1987).
2. C. M. Roland, "New Developments and Technology", in "Handbook of Elastomers", eds. by A.K. Bhowmick and H. L. Stephens, p. 683, Marcel Dekker, New York, 1980.
3. S. Karus, "Polymer Blends", eds. by D.R. Paul and S. Newman, vol. 1, ch. 2, p. 15, Academic Press, New York, 1978.
4. N. Roychoudhury and A. K. Bhowmick, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1091 (1991).
5. A. K. Bhowmick, T. Chiba, and T. Inoue, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 2055 (1993).
6. D. K. Setua, K. N. Pandey, A. K. Saxena, and G. N. Mathur, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 480 (1999).
7. S. Kole, A. Bhattacharya, D. K. Tripathy, and A. K. Bhowmick, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 529 (1993).
8. W. H. Waddall, L. R. Evans, J. G. Gillick, and D. Shuttleworth, *Rubber Chem. Tech.*, **65**, 687 (1992).
9. M. G. Oliveira, B. G. Soares, C. M. F. Santos, M. F. Diniz, and R. C. L. Dutra, *Macromol. Rapid Commun.*, **20**, 526 (1999).
10. R. N. Santra, B. K. Samantaray, A. K. Bhowmick, and G. B. Nando, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1145 (1993).
11. K. E. Polmanteer, "New Developments and Technology", in "Handbook of Elastomers", eds. by A. K. Bhowmick and H. L. Stephens, p. 551, Marcel Dekker, New York, 1988.
12. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", p. 576, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
13. J. Bandrup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook", 3rd Ed., p. 180, John Wiley & Sons Inc., 1989.