

Intermeshing Rotor의 구조가 SBR/BR 합성고무 복합소재의 실리카 분산에 미치는 영향의 비교

김성민 · 김광제[†]

동아타이어공업(주)

(2012년 3월 13일 접수, 2012년 4월 20일 수정, 2012년 4월 27일 채택)

Effects of Intermeshing Rotor for Dispersion of Silica Agglomerates in SBR/BR Compound

Sung Min Kim and Kwang Jea Kim[†]

Dong Ah Tire & Rubber Co., Ltd., Gyeongnam, Yangsan 626-110, Korea

(Received March 13, 2012; Revised April 20, 2012; Accepted April 27, 2012)

초록: 실리카로 충전된 SBR(styrene butadiene rubber)/BR(butadiene rubber) 합성고무 복합소재에 대해서 가공기기의 구조가 실리카 분산에 미치는 영향을 파악하기 위해 주사전자 현미경(SEM-scanning electron microscope)을 이용하여 컴파운드의 모폴로지를 관찰하였다. Internal mixer 내에서 intermeshing rotor와 tangential rotor에 의해 배합된 컴파운드를 비교한 결과, intermeshing rotor에 의해 가공되었을 경우 실리카 입자가 더 고르게 분산 및 분포되었음을 관찰하였다. Rotor의 geometry 차이에 의해 intermeshing rotor가 tangential rotor보다 더 큰 전단력(shear)을 컴파운드에 전달하여 실리카 입자를 효과적으로 분산 및 분배시킨 것으로 판단된다.

Abstract: The effects of mixing geometry (intermeshing vs. tangential rotor) for the dispersion and distribution of silica agglomerates in SBR/BR compound were investigated. Silica dispersion and distribution were found to be better with the intermeshing rotor compared to the tangential rotor. It was concluded that the intermeshing rotor compared to the tangential rotor delivered a higher shear stress due to interlocked rotor geometry to silica agglomerates leading to better dispersity and distribution of silica in the agglomerates.

Keywords: tangential rotor, intermeshing rotor, silica dispersion, SEM(scanning electron microscope), synthetic rubber (SBR/BR).

서 론

폴리머 블렌드를 위한 batch mixer인 Hancock의 masticator (1820-1838)와¹ Chaffee의 two roll mill(1836)이² 소개된 이후로, 다양한 산업분야에서 용도에 적합한 여러 종류의 mixing machine이 개발되었다.^{3,4} 자동차 산업의 발달과 더불어 타이어에 대한 수요가 증대됨에 따라, 고무 제품 생산업체는 자동차용 타이어 생산에 노력을 기울였다. 초기 대부분의 mixing에는 two roll mill이⁵ 사용되었다. Kempter에⁶ 의해 internal mixer가 개발된 이후, Banbury는 램, 챔버(chamber), 원료 투입 및 냉각 시스템을 도입하여 tangential rotor가 장착된 internal mixer의 성능을 향상시켰다.⁷ 1930년대 intermeshing rotor를 사용하는 internal mixer가⁸ 발명되었고 여러 mixer 제조 회사

의 노력은 intermeshing rotor를 적용한 internal mixer의 상업화로 이어졌다.⁹ 또한 효율적인 mixing을 위한 최적화된 조건을 찾기 위해 각 mixer 제조 업체들은 tangential rotor와¹⁰ intermeshing rotor의¹¹ 디자인을 수정하고 개선해왔다. 그 밖에 continuous mixer인 single-screw extruder, co-rotating twin-screw extruder, tangential counter-rotating twin-screw extruder, modular intermeshing counter-rotating twin-screw mixer, modular buss kokneter 등이 개발되었다.¹²

Rotor geometry에 기인하여 tangential과 intermeshing rotor는 다음과 같은 차이점을 나타낸다. Tangential rotor 형태의 internal mixer는 원료 투입과 혼합된 컴파운드의 배출이 빨라 생산성이 우수하나 batch당 첨가물의 분산 상태가 떨어지고 온도 조절이 용이하지 못한 단점이 있다. 반면, intermeshing rotor 형태의 internal mixer는 컴파운드에 상당히 큰 전단력을 가하여 우수한 분산 수준의 제품을 기대할 수 있으며, 온도 조절에 유리하여 컴파운드의 스코치 발생을 억제하고

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kkim@dongahire.co.kr

single-pass mixing에 적용할 수 있다. 하지만, tangential rotor에 비해 chamber 내에서 로터가 차지하는 부피가 커서 상대적으로 생산성이 떨어지는 단점을 보인다.^{4,13} 이런 단점을 보완하여 생산성을 향상시키고 특히, silanisation 반응의 컨트롤에 용이한 single pass mixing 타입의 tandem mixer가 개발되었다.^{14,15}

한편, 최근 경제성과 환경 안정성이 소비자 구매의 주요한 척도로 자리매김함에 따라 타이어업계에서는 연비효율 향상과 이산화탄소 배출 감소에 기여하는 친환경 타이어를 개발하고 그 성능을 더욱 향상시키고 있다. 구조 및 제조 설계 기술과 적합한 원재료를 사용하여 회전저항(rolling resistance)을 줄이고 우천시 혹은 눈 위에서의 노면접지력(wet & snow traction) 성능을 향상시키고 있는데, 실리카 컴파운드가 가공 재료로서 주로 사용되고 있다. 이와 같은 장점에 주목하여 실리카에 대한 많은 연구(실리카의 보강효과,¹⁶ 실리카-실란의 반응,¹⁷⁻²¹ 실란-고무의 반응,²¹ 촉진제의 영향,²² 실리카의 구조²³⁻²⁵)들이 진행되었다. 실리카의 표면은 hydroxyl기(-OH)로 이루어져 있어 극성과 친수성을 나타내며, 필러-필러간 상호작용이 강하고 고무 매트릭스와의 상용성은 떨어진다. 배합 과정에서 충전제로 실리카를 사용할 경우, 이와 같은 실리카 표면의 화학적 특성으로 인해 결합력이 강한 응집체(agglomerate)를 형성하여 고른 분산 상태를 얻기 힘들다. 몇몇 연구자들은 가공기 측면에서 실리카의 분산 수준을 향상시키기 위해 컴파운드에 강한 전단력을 가할 수 있는 intermeshing rotor를 이용하는 연구를 진행하였다. Intermeshing rotor를 사용했을 시 비교대상인 tangential rotor에 비해 실리카 또는 카본블랙의 분산이 향상되었다는 결과가 White 등에 의해 보고되었다.^{26,27} 이들 연구는 SBR 컴파운드 내에서 실리카 응집체의 분산을 관찰하였지만, 실제 승용차용 타이어에 적용되는 SBR/BR 컴파운드에 대한 실리카 응집체의 분산에 대해 발표된 연구는 찾아보기 드물다.

본 연구에서는 실리카 분산을 관찰하기 위하여 SBR/BR 컴파운드에서 intermeshing과 tangential rotor를 사용하여 실리카로 충전된 합성고무 컴파운드를 가공하고 주사 전자 현미경을 통해 실리카 입자 응집체의 크기 및 분배도를 관찰하였고, 가황 특성 및 기계적 물성을 비교 평가하였다.

실 험

실험 재료. SBR(styrene butadiene rubber)은 Kumho Petrochemical사에서 제조한 무늬점도(Mooney viscosity)가 ML 1+4(100 °C)에서 52인 SBR 1502 grade를 사용하였다. BR(butadiene rubber)은 Kumho Petrochemical사에서 제조한 무늬점도가 ML 1+4 (100 °C)에서 45, cis-1, 4 함량이 94% 이상인 KBR 01 grade를 사용하였다. 충전제인 실리카는 Evonik(Germany)에서 제조한 BET surface area가 170 m²/g인

ULTRASIL® 7000 GR을 사용하였고 카본블랙은 C.C.K (Columbian Chemicals Korea Co., Ltd.)(Korea)에서 제조한 BET surface area가 82 m²/g인 HAF (N-330)을 사용하였다. 커플링제는 Evonik에서 제조한 TESPT(bis(3-triethoxy silyl propyl) tetrasulfane, Si-69)를 사용하였고, 활성제는 PJ Chemtek(주)(Korea)에서 제조한 zinc oxide와 Suriachem (Malaysia)사에서 제조한 stearic acid를 사용하였다. 노화방지제는 Qingdao Duote사(China)의 6PPD(*N*-(1,3-dimethylbutyl)-*N'*-phenyl-*p*-phenylenediamine), 오일은 극동유화(주)(Korea)의 아로마틱계 오일인 KD A 30을 사용하였다.

또한 가교제로 미원상사(주)(Korea)의 유허(MIDAS SP 325)을 사용하였다. 촉진제는 Qingdao Duote사의 CBS(*N*-cyclohexylbenzothiazyl-2-sulfenamide)와 Sumitomo Chemical (Japan)의 SOXINOL DG(DPG, diphenyl guanidine)를 사용하였다. 실험에 사용한 실험 재료는 Table 1에 요약하였다.

배합. 본 실험에는 intermeshing rotor 형태의 internal mixer(tip clearance: 0.2 mm, volume: 5 L, manufacturer: Bongshin Casting & Machinery Co., Ltd.)와 tangential rotor 형태의 internal mixer(tip clearance: 0.2 mm, volume: 1.6 L, manufacturer: Bongshin Casting & Machinery Co., Ltd.)를 사용하였다. 두 경우 모두 fill factor : 0.6, rpm : 43의 가공조건을 적용했으며, 작업시간과 순서는 다음과 같이 진행하였다. 먼저 1단계는 SBR, BR을 투입하고 1분 동안 소련시켜 가소성을 부여하였으며, 그 후 실리카/실란/카본블랙/오일(1/

Table 1. Formulation Used in This Study

Materials	T1	Product name	Supplier
SBR ^a	75	SBR 1502	Kumho Petrochemical
BR ^b	25	KBR 01	Kumho Petrochemical
Silica	80	Ultrasil 7000GR	Evonik
Silane	7	Si-69 ^c	Evonik
Carbon black	1	HAF ^d	C.C.K.(Columbian Chemicals Korea)
ZnO	2.5	ZnO#S	PJ Chemtek
Stearic Acid	1	Stearic Acid	Suriachem
Anti-degradant	2	6PPD ^e	Qingdao Duote
Oil	25	KD A 30 ^f	Kukdong Oil & Chemicals
Sulfur	1.4	MIDAS SP 325	Miwon Commercial
CBS ^g	1.7	CZ	Qingdao Duote
DPG ^h	2	SOXINOL DG	Sumitomo Chemical

^aStyrene butadiene rubber. ^bButadiene rubber. ^cTESPT(bis(3-triethoxy silyl propyl) tetrasulfane). ^dN330 grade. ^e*N*-(1,3-dimethylbutyl)-*N'*-phenyl-*p*-phenylenediamine. ^fAromatic oil. ^g*N*-Cyclohexylbenzothiazyl-2-sulfenamide. ^hDiphenyl guanidine.

Table 2. Mixing Procedure

Step 1:	
Time(min.sec.)	Action
0.00	open ram; add rubber
0.10	close ram
1.00	open ram; add silica, silane, carbon black, and oil(1/2) + additives
1.10	close ram
3.00	open ram; add silica, silane, carbon black, and oil(1/2)
3.10	close ram
5.00	open ram; sweep
6.00	close ram
7.00	Dump
Step 2:	
Time(min.)	Action
0.00	load compound; add sulfur and accelerator (CBS, DPG)
1.00	Dump

2)과 가공조제(zinc oxide, stearic acid, 6PPD)를 넣고, 2분 간격을 두고 나머지 실리카/실란/카본블랙/오일을 투입한 후 4분간 혼련공정을 실시하여 master batch1(MB1)를 제조하였다. 2단계는 MB1과 황 및 가황촉진제(CBS, DPG)를 1분내에 배합하여 master batch2(MB2)를 제조하였다. 두 배합단계 모두 해당 가공기기로만 작업을 진행하였다. Table 2에 각 배합 단계를 나타내었다. 또한 Table 1에 실험에 사용한 컴파운드의 배합비를 나타냈다.

모폴로지 관찰. 주사 전자 현미경(SEM-scanning electron microscope, S-3400N, Hitachi, Japan)을 사용하여 실리카가 충전된 합성고무의 모폴로지를 관찰하였다. 시편은 액체 질소에 침지시킨 후 파단시켰고 주사 전자 현미경으로 촬영하기 전에 ion sputter(E-1010, Hitachi, Japan)를 이용하여 팔라듐(Pd)/금(Au)으로 코팅시켰다.

실리카 입자의 분산 및 분배에 관한 입도분석을 정량적으로 분석하기 위하여 image analyzer를 사용하였다. 사용한 software는 Image-Pro Plus 6.0(MediaCybernetics)이다. 입도 분석에 다음과 같은 조건들을 적용하였다. - 필터 범위(filter ranges): 15~10000000, 강도 범위(intensity range selection): automatic bright objects, 디스플레이 선택(display options-outline style): filled.

기계적 물성. 가압 회전 방식의 레오미터(pressurized rotational rheometer, Daekyung Engineering Co., Ltd., model DRM-100)를 사용하여 가황특성을 측정하였다. ASTM D 2084를 참고하여 160 °C에서 20분 동안 biconical 로터(진

동 주파수: 100회/min(1.66 Hz))를 이용하여 t_{s2} , t_{90} , T_{min} , T_{max} 를 측정하였다. 각 컴파운드의 인장강도와 모듈러스 또한 측정하였다. 인장테스트는 시트형태의 최종 가황물을 아령 3호 시편으로 제작하고, 만능재료시험기(universal testing machine, Instron 3365)의 속도는 500 mm/min로 측정하였다.

결과 및 토론

가황특성. Figure 1은 가공기기에 따른 각 컴파운드의 가황 특성(160 °C에서 20분 경과)을 나타낸 그림이다. Intermeshing rotor(IM)와 tangential rotor(TM)로 배합된 컴파운드의 t_{s2} (최저 토크값에서 Mooney 단위가 2포인트 위로 올라갔을 때의 시간), t_{90} (최저 토크값에서 최대와 최저 토크값 차이의 90% 지점에 도달한 경우 이에 해당하는 시간), $T_{max-min}$ (최대와 최저 토크값의 차이, 가교밀도에 비례)는 다음과 같이 나타났다.

$$t_{s2} | TM (205) < IM (287) \text{ [단위: sec]}$$

$$t_{90} | TM (686) < IM (705) \text{ [단위: sec]}$$

$$T_{max-min} | TM (3.39) < IM (3.77) \text{ [단위: N} \cdot \text{m]}$$

측정한 t_{s2} 와 t_{90} 값들을 비교하면 IM이 TM에 비해 모두 느린 경향을 보였다. $T_{max-min}$ 또한 IM이 TM에 비해 큰 값을 나타냈다. $T_{max-min}$ 은 컴파운드의 가교밀도에 비례한다고 알려져 있다.²⁸ 이는 IM의 기계적 물성값이 TM보다 우수하다는 본 실험의 결과와 일치한다(기계적 물성 단락 참조). 배합과정에서 IM은 TM에 비해서 더 큰 전단력을 컴파운드에 가한다.²⁸ 큰 전단력은 실리카 입자 응집체들을 더 잘게 분쇄시켜 고른 분산 작용에 기여한다고 추측된다. 또한 고르게 분산된 실리카는 고무 및 실란과의 접촉가능면적이 증가하고, 따라서 상호작용의 증가로 인해 컴파운드의 가교밀도($T_{max-min}$)가 증가하였다고 판단된다.

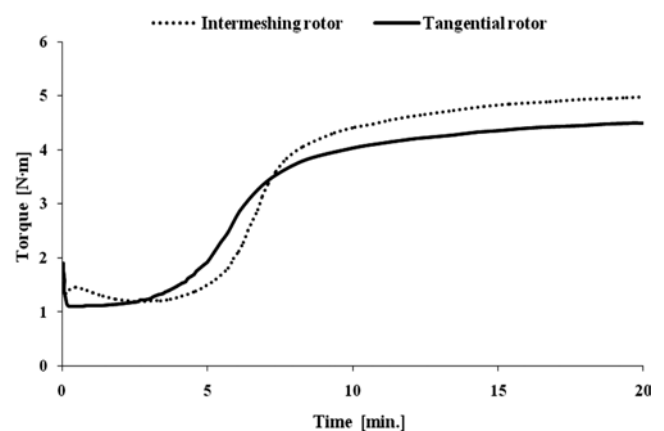


Figure 1. Cure characteristics of the silica-filled natural rubbers vulcanizates processed through an intermeshing rotor and a tangential rotor.

모폴로지 관찰. Figure 2(a), (b)는 SEM을 사용하여 각각 IM과 TM에 의해 배합된 가황 전 master batch2(MB2)에서 실리카 응집체들을 저배율(700배)로 관찰한 사진이다. Figure 2(b)에서 관찰할 수 있는 실리카 입자의 크기가 Figure 2(a)에 비해 전반적으로 더 작다는 것을 확인할 수 있었다. Figure 2(c), (d)는 가황된 컴파운드의 실리카 응집체들을 고배율(20000배)로 관찰한 사진이다. IM을 사용한 경우(Figure 2(d))가 TM을 사용한 경우(Figure 2(c))에 비해 더 작은 크기의 실리카 응집체들을 쉽게 관찰할 수 있었다. 또한 IM을 사용한 경우에는 일정 면적 안에 실리카 입자 응집체가 고루 분포되어 있으나 TM을 사용한 경우에는 고루 분포되지 않고 몰려있는 현상을 관찰하였다. 이와 같은 현상이 발생한 원인은 IM의 기어와 같이 맞물리는 geometry에 의해 실리카 응집체에 강한 전단력이 전달되어 실리카 분산이 효과적으로 이루어진 것으로 판단된다. Table 3에 Figure 2(c), (d)를 image analyzer software로 분석하여 입자 크기(길이, 너비)의 평균치와 표준편차를 나타내었다.

IM을 이용한 경우, TM의 경우와 비교했을 시에 너비의 평균값, 표준편차 수치 모두 작은 값을 나타냈다. IM의 표준편

Table 3. Measurement of Mean Particle Size (Length, Width)

	Length		Width	
	Intermeshing	Tangential	Intermeshing	Tangential
Mean average (μm)	0.08	0.11	0.06	0.08
Std. Dev.	0.030	0.038	0.018	0.032

차 값이 TM에 비해 작은 값을 나타낸다는 것은 실리카 입자가 비슷한 크기로 분산이 잘 되었다는 상태를 의미한다.

기계적 물성. 300% 모듈러스와 인장강도는 다음과 같이 나타났다.

300% modulus | TM (6.86) < IM (7.45) [단위: MPa]

Tensile strength | TM (19.42) < IM (20.50) [단위: MPa]

300% 모듈러스와 인장강도 값은 모두 IM이 TM에 비해 큰 경향을 보였다. 이와 같은 현상의 원인은 고르게 분산된 실리카와 실란, 고무 매트릭스의 상호작용의 증가가 가교밀도를 향상시킨 것으로 추측된다.

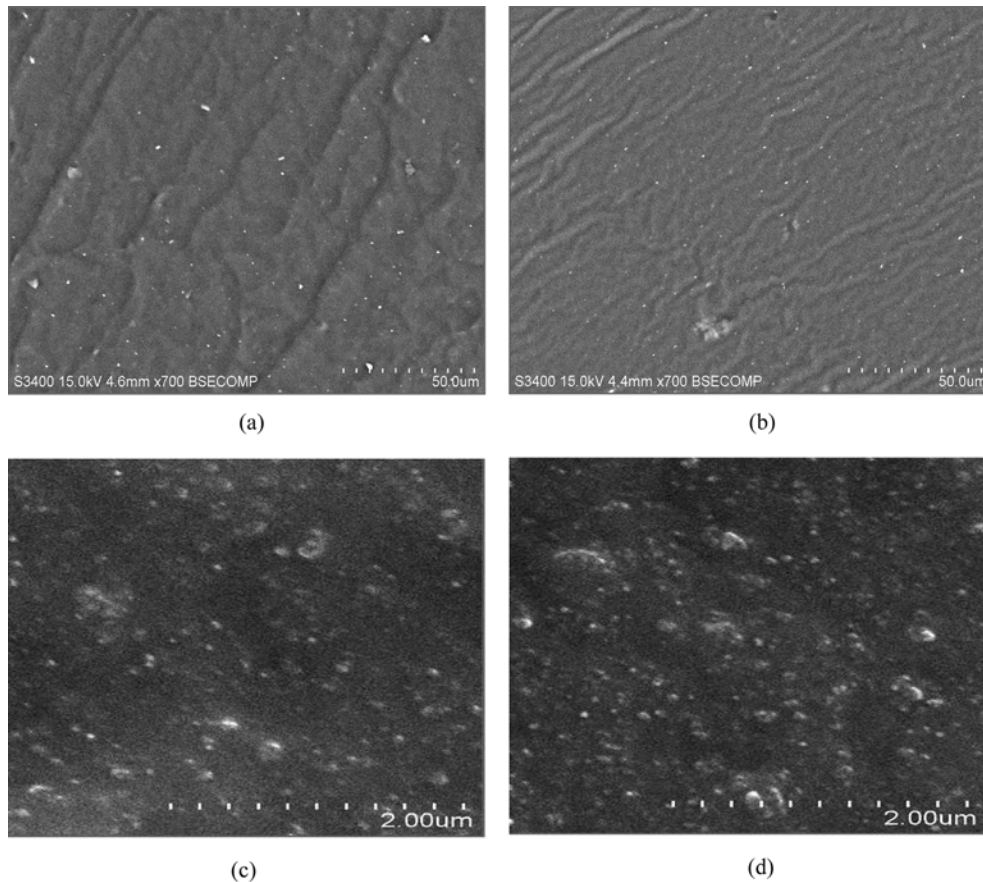


Figure 2. Dispersion state of silica: (a) tangential rotor (magnification at 700); (b) intermeshing rotor (magnification at 700); (c) tangential rotor (magnification at 20000); (d) intermeshing rotor (magnification at 20000).

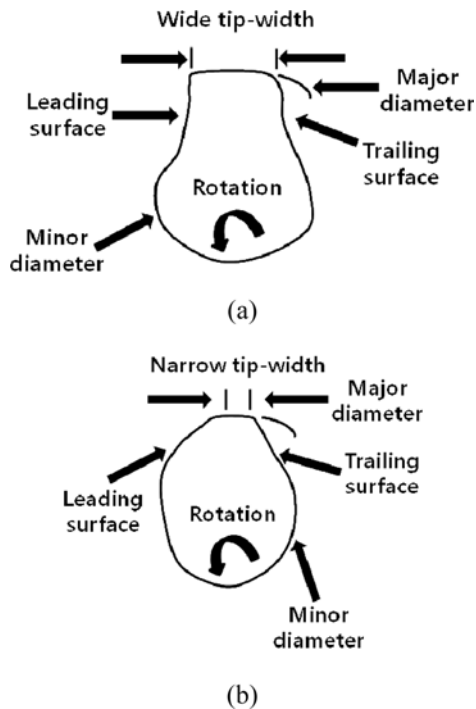


Figure 3. Schematic presentation of profiles of (a) intermeshing rotor; (b) tangential (non-intermeshing) rotor.

토의. IM과 TM은 mixing 작용에 대한 서로 다른 주안점을 바탕으로 개발되었다.²⁹ 두 가공기기의 차이점 중 가장 큰 핵심은 rotor의 geometry이다. Intermeshing mixer의 rotor lobe는 기어 배열처럼 정확하게 서로가 맞물린다. Mixing 작용은 한 rotor의 major diameter와 나머지 rotor의 minor diameter 사이의 중심지점, 또는 한 rotor의 leading surface와 이에 마주하는 다른 rotor의 trailing surface 사이에서 발생한다. 이에 반해 tangential mixer의 rotor lobe는 서로 분리되어 들어 맞지 않는다. 그러므로 mixing 작용이 mixer의 중심 지점에서 발생하지 않는다. Figure 3은 IM과 TM의 개요, Figure 4는 두 가공기기의 대략적인 구조를 그림으로 나타내었다.

이 중 rotor lobe는 chamber의 내벽에 대해서 폴리머 및 다른 첨가제에 큰 전단력을 가함으로써 mixing 역할을 수행한다. Intermeshing mixer의 경우 두 rotor 사이에서도 전단력이 발생한다. 또한 lobe는 컴파운드를 한 쪽 챔버에서 다른 쪽 챔버로 이동시킨다.

두 가공기기에서 일어나는 mixing 과정은 fracturing, stretching, distribution, dispersion 등으로 분류할 수 있다.²⁹

IM은 rotor와 rotor 사이에서 mixing 작용이 주로 일어나는데 반해 TM에서 지배적인 mixing 작용은 로터의 팁(tip)이 챔버의 내벽에 맞대어 그 사이에 위치하는 컴파운드에 전단력을 가하는 것이다. TM이 서로 분리되어 회전하는 것과 달리 IM은 틈나바퀴와 유사하게 서로 맞물려 회전함으로써 배

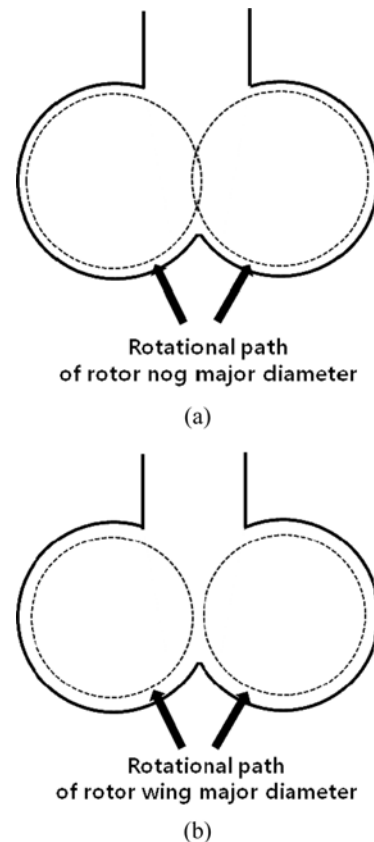


Figure 4. Schematic presentation of internal mixer with (a) intermeshing rotor; (b) tangential (non-intermeshing) rotor.

합되는 컴파운드에 더 강력한 전단력을 전달한다. IM에서 크기가 큰 전단력을 전달받아 배합된 컴파운드는 TM에 의해 배합된 경우보다 높은 수준의 필러 및 첨가제 분산과 배합 재료들간 혼합이 효과적으로 이루어지는 것으로 알려져 있다.²⁷ Koolhiraan과 White는 두 가공기기를 비교한 연구에서 IM이 TM에 비해 분산 및 분배 작용에 더 효율적인 것을 보여 주었다.²⁷ 위 연구는 SBR 합성고무와 여러 종류의 보강제(실리카, 카본블랙, 탈크)에 대해서 진행되었다. 반면, 본 연구의 SBR/BR 합성고무 블렌드 내에서 실리카 응집체의 분산에 관하여 가황 전·후의 컴파운드를 주사 전자 현미경을 통해 관찰한 결과, IM에 의해 가공된 경우 큰 실리카 입자 응집체들의 수가 TM에 비해 더 적었으며 실리카 응집체들의 크기가 보다 일정하게 분포되어 있는 것을 정량 및 정성적으로 관찰하였는데, 이는 위 연구의²⁷ IM을 사용하여 얻은 실리카 응집체의 분산거동과 동일한 경향을 보여 주었다.

결론

실리카로 충전된 SBR/BR 합성고무 복합소재에 대해서 가공기기가 실리카 분산에 미치는 영향을 파악하기 위해 internal

mixer의 intermeshing rotor와 tangential rotor에 의해 배합된 컴파운드의 모폴로지, 기계적 물성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 주사 전자 현미경을 통해 컴파운드의 모폴로지를 관찰한 결과, intermeshing rotor에 의해 배합된 경우 tangential rotor에 비해 실리카 입자가 더 고르게 분산 및 분포 되었다. 또한 intermeshing rotor에 의해 배합된 컴파운드의 기계적 물성 값들, 즉 300% 모듈러스, 인장강도가 우수하였다.

참 고 문 헌

1. T. Hancock, English Patent 7, 344 (1837).
2. E. M. Chaffee, US Patent 16 (1836).
3. A. Muir, *The History of Baker Perkins*, W. Heffer & Sons, Cambridge, 1968.
4. J. L. White, *Rubber Chem. Technol.*, **65**, 527 (1992).
5. D. H. Killheffer, *Banbury the Master Mixer*, Palmerton, New York, 1962.
6. F. Kempter, German Patent 279,649 (1914); 295,431 (1916).
7. F. H. Banbury, US Patent 1,200,070 (1916); 1,227,522 (1917); 1,279,220 (1918); 1,370,398 (1921); 1,449,930 (1923).
8. R. T. Cooke, British Patent 431, 012 (1935).
9. A. Lasch and E. Stromer, German Patent 641,685 (1937); C. Millauer, German Offenlegung schrift 2,321,854 (1974).
10. K. Inoue, T. Fukui, T. Asai, K. Nakagima, and A. Kuriyama, US Patent 4,456,381 (1984).
11. F. Johnson, H. Hormann, H. Rother, and G. Weckerle, European Patent 0170,397 (1990).
12. J. L. White, *Twin Screw Extrusion: Technology and Principles*, Carl Hanser, Munich, 1990.
13. J. L. White and K. J. Kim, *Thermoplastic and rubber compounds: technology and physical chemistry*, Hanser Verlag, Munich, 2008.
14. J. Peter, British Patent 2,201,680 (1988).
15. J. Peter and G. Weckerle, *Kautsch. Gummi. Kunstst.*, **43**, 607 (1990); **43**, 896 (1990); **44**, 758 (1991).
16. M. P. Wagner, *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 703 (1976).
17. S. H. Jin, J. H. Hong, I. Kim, J. H. Yoon, and S. E. Shim, *Polymer(Korea)*, **35**, 342 (2011).
18. S. Wolff, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 967 (1982).
19. E. P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York, 1982.
20. K. J. Kim and J. Vanderkooi, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **55**, 518 (2002).
21. R. K. Gupta, E. Kennal, and K. J. Kim, *Polymer Nanocomposites Handbook*, CRC Press, Boca Raton, 2009.
22. S. M. Kim and K. J. Kim, *Polymer(Korea)*, **36**, 235 (2012).
23. S. Wolff, *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 325 (1996).
24. S. M. Kim, C. Y. Choi, M. K. Jang, J. W. Nah, and K. J. Kim, *Elastomers and Composites*, **47**, 18 (2012).
25. S. M. Kim, M. K. Jang, C. Y. Choi, J. W. Nah, and K. J. Kim, *Elastomers and Composites*, **47**, 23 (2012).
26. P. S. Kim and J. L. White, *Rubber Chem. Technol.*, **67**, 871 (1994).
27. C. Koolihiran and J. L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1551 (2000).
28. A. N. Gent, *Engineering with Rubber: how to design rubber components*, Hanser, Munich, 2001.
29. N. Nortey, *Rubber World*, **237**, 23 (2008).