지방산으로 개질된 글리세라이드가 실리카 충전 배합고무의 가황과 기계적 물성에 미치는 영향

김동욱[†] · 김창환 · 정호균 · 강용구

(주)넥센타이어 기술연구소

접수일(2013년 5월 3일), 수정일(2013년 5월 14일), 게재확정일(2013년 5월 21일)

The Effect of Glyceride Modified by Fatty Acid on Mechanical Properties of Silica filled Rubber Compounds

Dong-wook Kim[†], Chang-hwan Kim, Ho-kyun Jung, and Yong-gu Kang

R&D Center of Nexen Tire Company, Kyungnam 626-230, Korea

(Received May 3, 2013, Revised May 14, 2013, Accepted May 21, 2013)

요약 : 글리세라이드의 지방산 사슬길이 및 구조적 차이에 따른 영향을 평가하기 위하여 팜오일에서 추출된 글리세롤과 palmitic acid, stearic acid 등 사슬길이 $C_{12} \sim C_{18}$ 인 지방산을 이용하여, mono, di, tri 등 다양한 글리세라이드 구조를 가진 신규 분산제를 합성하였고, 이를 실리카 충전배합물에 적용하여 기존의 금속염 분산제와 비교평가 하였다. 실험결과, 글리세라이드 분산제는 기존의 금속염 지방산 분산제 대비 혼합고무 내 윤활효과가 낮아서 혼합고무의 점도는 높으나, 실리카 분산이 크게 향상됨을 확인하였다. 이는 기계적 물성과 마모성능, Payne effect로 확인되었다. 또한 글리세라이드의 지방산 사슬길이 길수록, 글리세롤에 중합된 지방산 수가 적을수록(tri- < di- < mono-glyceride) 혼합고무 내 실리카 분산특성은 향상되었다.

ABSTRACT : To study the effects of structural difference and fatty acid chain length of glyceride, new dispersion agents having various glyceride structures such as mono-, di-, and tri-, were prepared using glycerol extracted from palm oil and fatty acid having various chain length ranges from 12 to 18. These dispersion agents were mixed with the rubber compounds and compared with conventional metal salt dispersion agents. Glyceride dispersion agent provided remarkable improvement in silica dispersion, compared to metal salt fatty acidic one, even though the viscosity of mixtures was relatively high due to low lubricating effect, and this was approved by mechanical properties, wear properties, and Payne effect. Also, the longer in chain length of fatty acid and the smaller in numbers of fatty acid, the dispersity of silica was improved

Keywords : Processing aid, Metal-free silica dispersion agent, Glyceride

I. 서 론

실리카를 보강제로 타이어 고무 조성물에 사용할 경우, 젖은 노면에서의 마찰력을 향상시키고 회전 저항이 감소하는 이점이 있지만, 실라놀(-OH)기와 같은 강한 친수성기 때문에 비극성 고무와의 혼화성이 나쁘고, 실리카 사이의 응집력이 강해서 가공 측면에서 아주 불리한 단점이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해, 실란 커플링제 이외에 실리카 분산제를 추가로 첨가하여 실리카의 분산성을 개선하고 있다.¹⁻¹⁰

기존 실리카 분산제는 주로 아연 및 칼륨 등 금속염 지방산 유도체로 친수성기 및 소수성기를 동시에 갖는 양친화성으로

원료고무와 실리카의 친화성을 높이는데 사용되고 있다. 분산제 성분 중 금속 이온은 실리카 표면의 실란올기(silanol group)들과 반응하여, 수소 결합 또는 쌍극자(dipolar) 결합에 의해서로 강하게 결합되어 있는 실리카 응집(agglomerating)에 대해 분자간 표면 에너지를 감소시킴으로써 혼합 공정 중 실리카끼리의 비응집화(de-agglomerating)를 유도한다. 또한 지방산의 탄화수소 사슬은 고무 사슬과의 우수한 상용성을 가지고 있어 유동성을 증가시켜 고무 사슬들의 강도를 약화시키고 점도를 낮추는 역할을 한다.¹¹ 그러나 기존 금속염 분산제는 저분자 물질로 이루어져 혼합 후 백화현상(blooming)을 야기하며, 금속 이온으로 사용되고 있는 아연이 최근 환경적인 측면에서 생태계의 독성 유발 중금속으로 규정 및 분류되어 타이어 시장에서 고무 조성물 중의 아연 함량을 낮추려는 추세

[†]Corresponding Author. E-mail: dw.kim@nexentire.co.kr

Figure 1. Manufacturing method of Fatty Glyceride.

에 있다.^{12,13} 또한 최근 고성능 타이어 등에 혼합고무 내 실리카 사용량이 80phr 이상 적용되면서, 기존 금속염 분산제 대비 더욱 성능이 우수한 가공조제의 개발 필요성이 대두되고 있다.

따라서 본 연구에서는 혼합 고무의 실리카 분산특성을 향상시킬 수 있는 친환경 고성능 분산제를 개발하기 위해서 팜오일에서 추출된 글리세롤(glycerol)과 지방산(fatty acid)을 가지고 다양한 양친화성의 글리세라이드 구조를 합성하여 실리카 충전 혼합고무에 적용 비교 평가하였다. 최적 실리카 분산제 개발을 위하여 palmitic acid, stearic acid 등 지방산 사슬길이를 C₁₂~C₁₈로 다양하게 적용하였고, 그 중 C₁₈인 stearic acid의 중합 정도에 따라 mono-, di-, tri- 3가지 글리세라이드 구조로 변형하여 혼합고무 내 최적의 실리카 분산제를 개발하고자 하였다.

II. 실험

1. 재료 및 시편 준비

Figure 1은 제조된 다양한 구조의 공정조제들의 합성 과정을 개략적으로 도식화하였다. 이렇게 만들어진 서로 다른 구조로 합성된 6종류의 공정조제들을 Table 1에 정리하였다. 기타 배합고무에 사용된 원료고무와 첨가제들은 상용 제품들을 별도의 정제나 처리 없이 그대로 사용하였다. 실험에 사용된 재료들과 혼합고무의 조성은 Table 2에 정리하였다.

배합고무 혼합은 내부 혼합기의 초기온도 90℃, 로터(rotor) 속도는 70 rpm으로 유지하면서 고무와 실리카, 산화아연, 스테아린산, 공정조제를 동시에 투입하고 온도가 150℃를 넘지 않도록 조절하면서 210초 동안 혼합하였다. 이는 충분한 혼합 시간으로 배합고무를 혼합할 경우 가공조제와 상관없이 모두 충분한 분산상태가 되므로 가공조제의 분산효과를 확인하기 위해서 210초 동안 혼합하였다. 내부 혼합기를 이용하여 1차

Table 2. The Compound Formulations of S- SBR Compounds Investigated

Ingredients	Loading (phr)	Maker	Condition
T-3835*	137.5	Asahi Kasei Chemical Ind Co., Ltd.	TCU: 90℃ RAM PRESSURE: 2.8 Mpa RPM: 70rpm CP1: 110℃ CP2: 125℃ Dump: 210sec
Zinc oxide	3	Hanil Chemical Ind Co., Ltd.	
Stearic acid	2	PT Sinar Olecochemical Ind Co., Ltd.	
Silica(7000GR)	80	Evonik korea Ltd.	
X-50S	12.8	Evonik korea Ltd.	
Process aids**	1 / 3 / 4.5	UNS Chemical	
Sulfur	1.5	Miwon Commercial Co.,Ltd.	TCU: 50℃ RAM PRESSURE: 2.0 Mpa RPM: 50rpm CP1: 70℃ / Dump: 120sec
CBS	1.5	Kemai Chemical Co.,Ltd	
DPG	1	Kemai Chemical Co.,Ltd	

*Oil Extended Rubber(Oil: 37.5%, Styrene: 36%, Vinyl: 40%)

**See Table 1

Table 1. The Composition of Fatty glycerides

Type	Composition	Carbon Number*
Zn/K Soap	Zinc soaps (80 wt%) Potassium soaps (20 wt%)	18
Mono.-12	Mono-Glyceride	12
Mono.-14	Mono-Glyceride	14
Mono.-16	Mono-Glyceride	16
Mono.-18	Mono-Glyceride	18
Di.-18	Di-Glyceride	18
Tri.-18	Tri-Glyceride	18

*Number of carbon in fatty acids.

혼합된 고무에 다시 가황제와 촉진제를 첨가하고 로터속도를 50 rpm으로 하고, 온도는 100℃가 넘지 않도록 TCU를 조절하면서 120초 동안 혼합한 후 롤밀에서 2 mm 고무시트로 가공하여 24시간 방치한 후 제반 가공성 및 물성시험에 사용하였다.

2. 가공성 및 기계적 물성

배합고무의 점도는 Mooney 점도계 (Model SMV-201, Shimadzu)를 이용하여 조사하였고, 100℃에서 1분간의 예열을 거쳐 4분 후에 측정된 무너점도($ML_{1+4}@100^{\circ}C$)를 얻었다. 압출특성은 Haake torque rheometer (Polylab System RC3009, Haake)를 이용하여 측정하였다. 측정 시 모세관의 직경은 2 mm이고 길이와 직경비 (L/D)는 10인 것을 사용하였다. 또한 가황특성은 레오미터 (ODR R-2000E, Monsanto)를 이용하여 160℃에서 조사하였고, 인장시험용 시편은 $T_{90} \times 1.1$ 되는 시간

을 최적 가황시간으로 정하였으며, 기계적 물성측정에 필요한 고무 시험편을 가압프레스로 제조하였다.

혼합고무의 인장시험은 ASTM D 3182에 따라 실시하였다. 인장시험기 (Instron-3366, Instron)를 이용하여 응력-변형 곡선을 조사하였고, 이로부터 탄성율, 인장강도 및 파단신장률을 측정하였다. 실리카의 분산특성을 확인하기 위해서 SEM (JSM-6494L)을 통하여 확인하였고, 동적 점탄성 시험 중 Strain Sweep 테스트를 통하여 Payne effect (VA4000, Metrvi)를 확인하였다. 그리고 동적 거동을 확인하기 위해서 점탄성기 (Gabo meter)를 이용하여 Frequency 10Hz, Static strain 3%, Dynamic strain을 0.2%로 80℃부터 70℃까지 분당 5℃로 승온하면서 $\tan \delta$ 값을 측정하였다. 마모시험의 경우, 인장시편보다 두꺼우므로 $T_{90} \times 1.1$ 에 5분을 더하여 가교했으며, 혼합고무의 마모특성은 William Abrasion Tester를 이용하여 ISO-4649 방법으로 마모율을 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. Mono-glyceride에서 지방산 사슬길이에 따른 영향

Figure 2는 모노 글리세라이드의 사슬길이가 C_{12} ~ C_{18} 인 지방산을 적용한 최종 배합고무의 Mooney Viscosity를 나타내었다. Klaus는 일반적으로 가공조제의 지방산 사슬길이가 증가하면 고무와 실리카 사이에서 Lamella micelle 구조를 형성하면서 전단력이 주어질 때 형태가 변화될 수 있는 계면활성력이 증가하면서 혼합고무 내 실리카 분산이 향상된다고 주장한

Figure 2. Mooney viscosity ($ML_{1+4} @ 100^{\circ}C$) versus process aids content of the silica-filled compounds with the various fatty acid chain length.

바 있다.¹¹ 이는 신규 분산제의 지방산 사슬길이가 증가하면 점도가 감소하는 경향을 보이는 Figure 2의 결과와 일치한다. 그러나 신규 분산제의 경우, 기존 금속염 분산제에 비해 점도 감소 효과가 현저히 낮았다.

Figure 3에서 실리카 분산정도를 확인하기 위하여 가공조제 3phr이 적용된 혼합고무의 단면을 나타내었다. 점도의 결과와 다르게 기존 금속염 분산제를 적용할 때보다 지방산 사슬길이에 상관없이 글리세라이드로 개질된 신규 분산제를 적용할

Figure 3. SEM images of silica filled compounds with different silica dispersing agent for various fatty acid chain length.

Figure 4. The cure time (t_{40}) for 40% vulcanization at 160°C as functions of process aids contents with the various fatty acid chain length.

때 혼합고무 내 실리카 분산상태가 더욱 우수하다는 것을 보여준다. 이러한 결과로 보아 금속염 분산제는 실리카 분산의 향상보다는 윤활작용에 의한 분자간 미끄러짐 효과가 커서 상대적으로 점도 저하가 큰 것으로 보여진다. 이는 이후에 살펴볼 기계적 물성의 결과에서도 확인할 수 있다.

Figure 4는 다양한 가공조제들을 적용한 혼합고무의 40% 가교시간(T40)을 나타낸 그림이다. 일반적으로 혼합고무 내 실리카는 실리카 끼리 재 응집하면서 촉진제 등을 흡착하고 이 결과 가교시간을 매우 지연시키는 것으로 알려져 있다.^{9,10}

분석 시험결과를 분산제 사용시 실리카 분산효과가 향상되었음에도 불구하고 가교시간이 모두 지연되었으며, 분산제 사용량을 증가할수록 지연 정도는 증가하였다. 그러나 신규 분산제의 경우 기존의 금속염 분산제 대비 가교시간 지연이 현저히 개선되었다. 분산제가 가교시간을 지연하는 메커니즘에 대해서는 추가적인 검토가 필요할 것으로 보인다.

Figure 5의 300% 모듈러스는 각 공정조제의 함량이 증가할수록 가공조제의 윤활작용에 의해 전체적으로 하락하는 경향을 보였다. 그러나 글리세라이드 구조로 개질된 신규 분산제

Figure 5. 300% modulus versus process aids content of the silica-filled compound with the various fatty acid chain length.

Figure 6. Tensile strength at break versus process aids content of the silica-filled compound with the various fatty acid chain length.

를 적용할 경우 기존 금속염 분산제 대비 현저히 낮은 하락율을 확인할 수 있었다. 이는 신규 분산제 적용 시 실리카의 분산성이 향상되어 상대적으로 충전제와 고무간 물리-화학적 결합이 높아져서 유기물의 추가와 분자간 미끄러짐에 의한 모듈러스 저하를 최소화 한 것으로 사료된다.

인장강도는 Figure 6에서 보는 바와 같이 가공조제를 변량 시 3phr까지는 증가하다가 4.5phr 적용할 때는 감소하는 특성을 보였다. 이는 가공조제를 3phr까지 적용할 때는 실리카 분산성이 증가하여 물성 보강효과가 나타나지만, 4.5phr 이상

적용할 때는 가공조제의 연화효과가 크게 작용하여 가교밀도가 떨어지고 가교점간의 사슬길이가 증가하여 인장강도가 약해지는 것으로 판단된다.^{4,14} 전체적으로 신규 분산제 적용 시 인장강도는 기존 금속염 분산제 대비 동등이상의 특성을 보이며 300% 모듈러스와는 다르게 인장강도에서는 지방산 사슬 길이에 큰 영향을 받지 않음을 Figure 6에서 확인 할 수 있었다. Figure 7은 William Abrasion Tester기를 이용한 마모특성을 나타내었다. 가공조제의 증량 시 금속염 분산제의 경우에는 3phr부터 마모성능이 크게 저하되는 현상을 보이거나 이와 반대로

Figure 7. Abrasion property versus process aids content for various fatty acid chain length.

Figure 8. Payne effect of silica filled compounds with different silica dispersing agent.

글리세라이드 구조로 개질된 신규 분산제의 경우에는 마모 저하율이 크지 않으며, 지방산 사슬의 길이가 C_{14} 이상에서는 4.5phr까지 마모성능을 유지함을 확인하였다. 또한 적용된 지방산의 사슬길이가 증가할수록 실리카의 분산효과가 우수해져 마모성능 역시 우수해짐을 확인할 수 있었다. 가공조제의 적용량이 증가할수록 기존 금속염 분산제보다 신규분산제의 우수성이 확연히 나타났다.

Figure 8에서 Payne effect 를 나타내었다. Figure 2와 3의 점도와 SEM사진에서 확인한 것처럼 기존 금속염 분산제 적용대비 신규 분산제에서 충전제의 응집에 의해서 발생하는 Payne effect가 크게 감소하는 것을 통해 새로운 분산제가 혼합고무 내 실리카 분산상태가 더욱 우수함을 확인 할 수 있었다.^{16,17}

2. Glyceride 구조변화에 따른 영향

앞에서 지방산 사슬길이에 따른 가공조제 효과를 검토한 결과 지방산 사슬길이가 C_{18} 일 때 가장 우수한 분산효과를 보이는 것을 토대로 글리세라이드의 구조변화에 따른 영향을 확인하기 위해서 글리세라이드에 중합된 지방산 수를 변화시켜 mono-, di-, tri- 세 종류의 글리세라이드를 준비하였고, 3phr 적용 후 구조적 변화에 따른 특성을 비교 하였다. Figure 9는 기존 금속염 분산제와 세 종류의 신규 실리카 분산제를 적용한 최종 혼합고무의 무늬점도를 비교하였다. Figure 9에서도 앞서 설명한 바와 같이 혼합고무 내 윤활작용에 의한 분자간 미끄러짐 효과 때문에 기존 금속염 분산제의 무늬점도가 신규

Figure 9. Mooney viscosity of silica filled compounds with different silica dispersing agent.

Figure 10. The cure time for 40% vulcanization at 160°C of silica filled compounds with different silica dispersing agent.

Figure 11. SEM image of silica filled compounds with different silica dispersing agent.

Figure 12. 300% Modulus of silica filled Compounds with different silica dispersing agent

분산제보다 낮음을 확인하였다. 또한 신규 분산제의 구조 변화는 mono-에서 tri-로 복잡해질수록 혼합고무의 무늬점도가 소폭 상승하는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 mono-에서 tri-로 글리세라이드 구조가 변형되면서 기존에 가지고 있던 친수기가 적어져 실리카의 분산효과가 줄어든 것으로 판단된다. 이

를 뒷받침하기 위해서 Figure 11에서 실리카 분산정도를 확인하기 위해 가공조제 3phr이 적용된 혼합고무의 단면을 SEM 이미지로 나타내었다. 기존 금속염 분산제 대비 mono- 글리세라이드로 개질된 신규 분산제에서 실리카 분산이 월등히 우수함을 확인하였다. 또한 mono-에서 tri-로 구조가 복잡해질수록

실리카 분산이 저하됨을 확인할 수 있었다. 이런 현상은 이후 살펴볼 기계적 물성에서도 살펴볼 수 있다.

Figure 10에서는 각각의 가공조제의 변화에 따른 가교 시간을 측정하였다. 기존 분산제 대비 가교시간이 빨라졌으나, mono-에서 tri-로 갈수록 가교시간이 소폭 지연되었다. 이는 mono-에서 tri-로 갈수록 실리카와 반응할 수 있는 친수기가 적어지면서 실리카의 분산 효과가 줄어들고 2차 응집이 발생하게 되어 촉진제 흡수가 많아지게 되기 때문으로 판단된다.^{9,10}

Figure 12는 300% 모듈러스를 나타내었다. 실험결과 실리카

의 분산성이 향상되어 상대적으로 충전제와 고무간 물리-화학적 결합이 높아지기 때문에 신규 분산제 적용 시 기존 금속염 분산제 대비 증가한 것을 확인하였다. 또한 신규 분산제의 중합도가 커짐에 따라 모듈러스가 저하되는 것을 확인 할 수 있었는데 이는 Figure 11에서처럼 구조가 다양해짐에 따라 실리카 분산 효과가 줄어들기 때문으로 판단된다. 이는 Figure 15와 같은 Payne effect를 통해서 추가적인 확인이 가능하다. 측정결과, 기존 분산제 대비 충전제간 filler-filler interaction이 크게 감소했으며, 구조가 다양해짐에 따라 이 효과가 감소함

Figure 13. Tensile strength at break of silica filled compounds with different silica dispersing agent.

Figure 14. Abrasion property of silica filled Compounds with different silica dispersing agent.

을 확인하였다.

Figure 14에서 마모성능은 신규 분산제 적용 시 기존 분산제 대비 크게 향상되었으며, 구조변화에 따른 차이는 크지 않음을 볼 수 있었고, Figure 13에선 극한물성인 인장강도는 이전 기계적 물성들과 다르게 실리카 분산이 극대화된 mono-글리세라이드를 제외하곤 거의 유사한 특성을 보였다.

손실계수 ($\tan \delta$)는 저장 탄성율에 대한 손실 탄성율의 비로 정의한다.

$$\tan \delta = E'' / E'$$

동적 저장 탄성율(E')은 주기적인 변형 하에서 축적된 탄성 에너지와 관련이 있고, 손실 탄성율 (E'')은 변형의 주기당 에너지 손실 또는 열로 발산된 에너지와 관련이 있어 손실계수가 클수록 고무재료의 감쇄능은 커지게 된다. 보고된 바에 의하면 0℃와 60℃에서 측정된 컴파운드의 손실계수 값이 실제 노면상에서 주행하는 완제품 타이어의 젖은 노면 구동력이나 회전저항 특성과 어느 정도 상관관계를 갖는다고 하며, 따라서 타이어의 이러한 특성을 예측하는데 이들 온도에서 측정된

손실계수 값을 이용하여 특성을 고찰하였다. 일반적으로 0℃에서의 손실계수 값이 크면 젖은 노면에서의 타이어 구동이나 제동 특성이 좋아지고 60℃에서의 손실계수 값이 감소하면 고무의 히스테리시스 감소로 인하여 타이어의 회전저항이 감소하게 된다.^{24,10,17} 측정결과 Table 3과 같이 신규 분산제 적용 시 $\tan \delta$ 60℃ 값이 소폭 하락함을 확인하였다.

IV. 결 론

평가 결과, 글리세라이드 구조를 가진 분산제의 경우 기존의 금속계 지방산염 분산제에 비해 혼합고무의 점도가 높으며, 극한 물성인 인장물성에서는 큰 차이를 보이지 않지만, 충전고무 내 실리카 분산성은 향상되었고, 이런 결과로 모듈러스와 마모성능 등 동특성이 향상됨을 확인 할 수 있었다.

글리세라이드의 지방산 사슬길이가 길수록 실리카 분산을 향상시켰고 이로 인해 모듈러스를 비롯하여 마모성능을 향상시켰으며 filler-filler interaction 을 나타내는 Payne effect 를 감소시켰다. 이는 지방산의 사슬길이가 길수록 고무와 실리카 사이에서 계면 활성력을 증가시켜 실리카의 분산을 향상시키기 때문으로 판단된다.

신규 분산제의 구조적 차이는 mono-에서 tri-로 중합될수록 분산제 내에 존재하는 친수기가 줄어들기 때문에 혼합고무 내 실리카 분산을 저해하고 점도를 높이며, filler-filler interaction 을 나타내는 Payne effect 도 감소시킴을 알 수 있었다. 본 실험을 통해 팜오일에서 개질된 친환경 분산제의 경우, 개질된 지방산의 사슬길이가 증가 할수록 계면활성력이 크고, 실리카와 친화성이 높은 hydroxyl 기가 많이 존재할수록 혼합

Table 3. Variation of the Tg & $\tan \delta$ of silica filled compounds with different silica dispersing agent.

	Zn/K Soap	Mono.-18	Di.-18	Tri.-18
Tg	-11.4	-11.4	-11.3	-11.2
0 °C $\tan \delta$	0.5656	0.5457	0.5414	0.5325
60 °C $\tan \delta$	0.1468	0.1417	0.1432	0.1457

Figure 15. Payne effect of silica filled compounds with different silica dispersing agent.

고무 내 실리카 분산을 최적화시킬 수 있다는 것을 확인 할 수 있었다.

Reference

1. S. Padula, Paper presented at the Tire Industry Conference, Hilton Head, SC, March 9-10, (1995).
2. G. Kraus, "Science and Technology of Rubber", ed. by F. T. Erich, Chapter 8, Marcel Dekker, New York, 1976.
3. W. H. Wadde and L. R. Evans, *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 377 (1996).
4. S. k. Kim, "아민계 분산제가 실리카 고무배합물의 물성에 미치는 영향", *Polymer(Korea)* Vol. 25, No. 4, pp 503-511, (2001).
5. A. Ansarifar, *International Journal of Adhesion & Adhesives* **25**, pp 77-86, 2005.
6. Siegfried Wolff, "Chemical Aspects of Runner Reinforcement by Fillers", *Rubber Chem. Technol.*, **69** (1996).
7. K. A. Grosch, *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 496 (1996).
8. Malia Cestellano, *Polymer*, **46**, (2005).
9. S. C. Oh, J. H. Go, S. Lee, and N. C. Park, *J. Korea Institute of Rubber Industry*, **30**, 115 (1995).
10. S. S. Park, "Influence of Silica and Ingredients on Properties of Natural Rubber Compounds", Chonnam National University, 2000.
11. Sandip Roj, *Appl. Clay Sci.*, **67-68**, pp50-56(2012)
12. John Byer, "Zinc Oxide Reduction Becoming a Necessity", *Rubber World*, **8**, (2007).
13. G. Heideman, *Macromol. Symp.*, **657**, (2006).
14. Y. G. Kang, *Elastomer*, **37**, 170, (2002).
15. Struktol, "Process aids handbook"
16. F. Clement, *Rubber Chem. Technol.*, **74**, 846, (2001).
17. C. Gauthier, *Polymer*, **45**, 2761, (2004).