

## 충전된 고무재료의 열변화에 따른 수축력/팽창력 측정

박 상 민 · 홍 창 국 · 조 동 린 · 강 신 영<sup>†</sup>

전남대학교 응용화학공학부

(2006년 5월 16일 접수, 2007년 8월 17일 수정 및 채택)

### Measurement of Thermal Shrinkage/Expansion Force of Filled Rubber

Sang Min Park, Chang Kook Hong, Dong Lyun Cho,  
and Shinyoung Kaang<sup>†</sup>

Center for Functional Nano Fine Chemicals (BK 21)

School of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University

(Received May 16, 2007, Revised & Accepted August 17, 2007)

**요약**: 본 연구에서는 충전된 고무재료의 온도 변화에 대한 치수 안정성을 고찰하기 위해 카본블랙 또는 실리카가 충전된 NR과 SBR의 열변화시 발생하는 수축력과 팽창력을 측정하였다. 일정 길이로 인장된 시편의 온도를 올렸을 때 고무사슬의 엔트로피적 변화에 의해 수축력이 발생하였다. 카본블랙이나 실리카가 첨가된 NR의 경우 충전제 함량이 증가함에 따라 최대 열수축력 값이 감소하였으나, SBR의 경우는 30 phr 함량에서 미충전 고무보다 높은 열수축력 값을 보였다. 압축된 시편의 열팽창력 측정의 경우, 카본블랙을 첨가한 NR의 열팽창력은 거의 변화가 없었으나, SBR은 카본블랙 양의 증가와 함께 최대 팽창력 값이 증가하였다. 실리카를 첨가했을 경우 NR, SBR시편 모두 첨가량이 증가할수록 최대 열팽창력 값이 증가하였다.

**ABSTRACT**: In this study, the thermal shrinkage and expansion stresses of filled NR and SBR vulcanizates were measured to investigate the dimensional stability at an elevated temperature. When a rubber sample was held at constant pre-strain, a thermal stress developed upon heating due to the entropic consideration. The peak shrinkage stress of carbon black or silica filled NR decreased with increasing filler content. In SBR compounds, however, the peak shrinkage stress of SBR with 30 phr filler content was higher than that of unfilled compounds. The expansion stress of carbon black filled NR was changed little, but that of filled SBR increased with increasing the filler content. The peak expansion stress of silica filled NR and SBR vulcanizates increased with increasing silica content.

*Keywords*: thermal, filled rubber, dimensional stability, shrinkage, expansion

### I. 서 론

고무 재료는 독특한 특성인 탄성거동으로 인하여 자동차 부품, 우주산업, 의료용품 그리고 전자 부품 등에 광범위하게 사용되고 있다. 그러나, 고

무제품은 사용중에 온도변화나 화학적, 기계적인 영향에 의해 체적 또는 길이변화가 수반되어 성능이나 효율이 저하될 수 있다.<sup>1</sup> 그리고 고무 제품의 변형이 일어나지 못하게 제한되어질 경우 열수축이나 열팽창에 의해 압력이 발생하게 된다. 이러한 고무제품의 치수안정성은 고무 재료의 열적 거동에 직접적인 영향을 받으며, 전자부품의 절연고무

<sup>†</sup> 대표저자(e-mail : kaang@chonnam.ac.kr)

나 방진고무, 씰링고무 등의 정밀성과 성능 유지에 매우 중요하다.

가교된 고무는 가역적인 높은 신장률과 낮은 탄성계수를 보이는데 이는 분자사슬의 엔트로피적 탄성거동으로부터 기인되며, 고무 탄성체의 변형에너지 저장능력이 우수함을 보여주는 중요한 물성이다.<sup>2</sup> 고무 탄성체가 외부의 힘을 받아 변형한 후 원상으로 복귀하는 현상은 분자사슬이 랜덤 코일, 즉 낮은 열역학적 에너지 상태로 복귀하려는 엔트로피적 힘에 의한 것이며, 가교공정은 사슬의 분자운동을 제한하는 구조적 요소를 도입 함으로서 물리적 성질의 결정에 중요한 역할을 한다. 고분자 사슬에 외부응력이 가해지면 망상사슬은 응력방향으로 신장과 더불어 배향하게 된다. 그 결과 망상사슬의 엔트로피는 현저하게 감소하게 되고 여기에 열을 가하면 사슬분자의 운동성이 증가하여 엔트로피가 증가하는 방향, 즉 무질서한 사슬형태로 복귀하게 된다. 이러한 열역학적 엔트로피 변화에 의해 고무시편의 치수가 수축(또는 팽창)하게 된다. 엔트로피적 탄성거동이 연신 시편의 온도 상승시 열수축 현상에 결정적 원인을 제공하고 있으며 변형이 제한될 경우 열 수축력이 상승하게 된다.<sup>3,4</sup>

대부분의 고무 제품은 다양한 배합제와 함께 혼합되어 제조된다. 천연 또는 합성 고무를 먼저 혼합하고, 여기에 첨가하는 배합제로 카본블랙 또는 실리카 등의 충전제와 가황 촉진제, 가황 활성화제, 그리고 노화 방지제 등 다양한 화학약품들을 첨가하여 배합한다. 이러한 배합 첨가제들 중, 충전제인 카본블랙과 실리카는 다양한 산업분야에서 가장 많이 사용되고 있고, 물성 보강효과와 원가절감 그리고 공정 향상을 위해 매우 중요하다. 충전제에 의한 고무재료의 보강효과는 주로 인장강도와 내마모성, 경도와 모듈러스를 향상시키는 것으로 알려져 있다.<sup>5,6</sup> 카본블랙으로 충전된 고무재료의 물성은 카본블랙의 특징이나 함유량에 의해 의존한다. 그리고 카본블랙의 특징은 입자 크기 또는 비표면적이나 입자구조라 불리는 카본블랙 단위의 기하학적 배치에 의해 결정된다.<sup>7</sup> 실리카의 경우 분산력을 높이기 위하여 실란 커플링제를 사용하기도 하며 이는 고무와 충전제 사이의 상호작용

과 고무 가황물의 분자사슬의 운동성에도 영향을 미친다.<sup>8</sup> 이들 충전제들은 배합과정에서 고무재료 내에 공동(cavity or voids)를 생성시킬수 있으며<sup>9</sup> 시편이 가열될 경우 열팽창을 초래하여 치수변화가 생기거나 내부응력이 발생할 수 있다.

본 연구에서는 새로 제작한 측정기기를 사용하여, 카본블랙과 실리카 충전제가 고무재료의 수치 안정성에 미치는 영향을 고찰하였다. 여러가지 예 비변형률(pre-strain) 조건에서 온도 변화에 따른 NR, SBR 충전고무의 열 수축력 또는 열 팽창력을 측정하여 카본블랙과 실리카가 고무재료의 열변화에 미치는 영향을 측정하였다.

## II. 실험

### 1. 실험 시편 준비

본 실험에서는 천연고무(NR, STR-CV60 AJ2)와 합성고무인 SBR(SBR 1500H, LG Co. Ltd.)을 사용하였으며, 충전제로는 카본블랙(N330)과 실리카(Ultrasil 7000GR)를 사용하였다. NR은 ASTM D3184 그리고 SBR은 ASTM D3186에 맞추어 배합하였으며 배합물의 조성을 Table 1에 나타내었다. 가교시간은 Oscillatory Disk Rheometer(Benz, Model #674)

Table 1. Formulations of NR and SBR Compounds.

Materials	Composition(phr) <sup>a</sup>	
	100(NR <sup>b</sup> )	100(SBR <sup>c</sup> )
Rubber	100(NR <sup>b</sup> )	100(SBR <sup>c</sup> )
Stearic Acid <sup>d</sup>	0.50	1.50
ZnO	6.00	3.00
TBBS <sup>e</sup>	0.70	1.0
Sulfur	3.50	1.50
Carbon Black <sup>f</sup>	0/30/50	0/30/50
Silica <sup>g</sup>	0/30/50	0/30/50
Si-69	0/24/40	0/24/40
Total	110.70	107

<sup>a</sup> Part per hundred parts of rubber, by weight

<sup>b</sup> STR CV60

<sup>c</sup> SBR 1500H (LG Co. Ltd.)

<sup>d</sup> Stearic acid N-tert-butyl-2-benzothiazolic sulfenamide

<sup>e</sup> N330

<sup>f</sup> Ultrasil 7000GR (Daegussa, Korea)

를 이용하여 가온도 160°C에서 최대 토크 (torque)로부터 결정하였으며, 가교프레스(Dake, model #44-251)를 이용하여 압축성형 하였다. 준비된 시편은 열 수축 실험에 사용되는 덩벨형태와 열 팽창 실험에 사용되는 실린더 형태 시편들이 있으며 Figure 1에 나타내었다. 덩벨형 시편의 측정길이는 100 mm였고, 실린더 형태의 시편의 길이는 15 mm 였다.

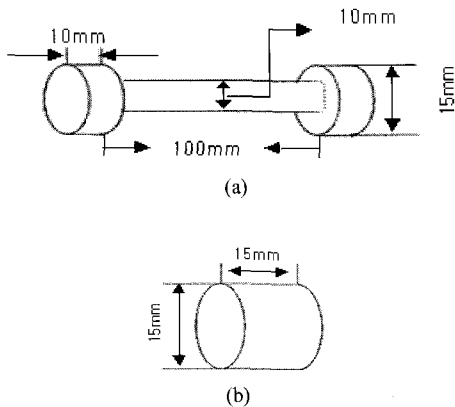


Figure 1. Test specimens for measuring dimensional stability: (a) elongated pre-deformation and (b) compressed pre-deformation.

## 2. 열수축력 또는 열팽창력 측정

충전제의 함량을 달리하여 준비된 고무시편의 온도변화에 따른 열수축력 또는 열팽창력을 제작된 측정기기(Figure 2)를 사용하여 측정하였다.<sup>16</sup> Figure 3에 보이는 바와 같이 열수축력 측정의 경우 인장 예비변형률을 주고 열 팽창력 측정의 경우 압축 예비변형률을 준 다음, 평형에 도달한 다음 온도의 변화에 의해 발생된 응력을 측정했다. 시험

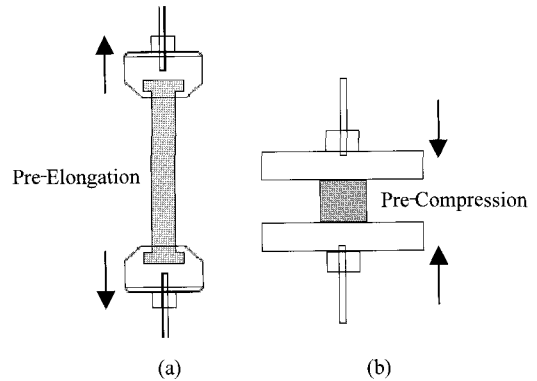


Figure 3. Schematic diagram of the samples with clamps: (a) elongated pre-deformation and (b) compressed pre-deformation.

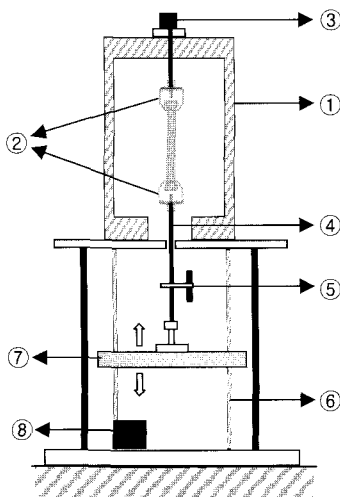


Figure 2. A schematic diagram and a picture of a newly developed test machine measuring the dimensional stability of rubbery materials upon temperature change: ① chamber, ② clamps, ③ load cell, ④ rod, ⑤ LVDT, ⑥ screw, ⑦ crosshead and ⑧ motor.



편을 상하 클램프 사이에 고정시키고 하측 클램프에 연결된 크로스 헤드를 사전 설정된 예비변형률에 따라 이동시킨다. 이때 예비변형률에 의해 발생하는 응력을 항온조 위에 위치한 로드셀에서 측정한다. 예비변형률에 의해 발생한 응력이 일정한 평형값에 도달하면 그값을 영점으로 셋팅한 후, 항온조의 온도를 변화시켜 수축력 또는 압축력의 발생과 응력완화를 시간에 따라 기록했다. 이때 항온조는 약 2분안에 설정된 온도에 도달한다. 온도의 변화에 따라 고무시편에 발생하는 수축력은 로드셀이 당겨지는 힘으로 양의 값으로 표현되며 시편이 늘어나는 팽창력은 음의 값으로 표현된다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 충전제가 열 수축력에 미치는 영향

예비 인장변형된 고무 시편을 변형이 일어나지 못하게 일정길이로 유지하면서 온도를 올리면 열 수축력이 발생하며, 이때 발생하는 수축력은 열에 의한 고무사슬들의 운동성에 의해 발생한다. 미 충전된 NR의 여러가지 온도에서 발생하는 열 수축력과 응력완화 결과를 시간의 함수로서 Figure 4에 나타내었다. 이 실험은 예비 인장변형률 0.2에서 측정된 값이다. 온도가 증가함에 따라 짧은 시간 내에 수축력이 발생하고 계속 증가하여 최대치에 도달한다. 이러한 수축력은 예비변형된 고무사슬의 엔트로피적 변화에 의해 발생하는 힘으로 온도가 높을수록 발생하는 수축력도 증가하게 된다.<sup>10</sup> 열 수축력이 최대치에 도달한 후에 수축력은 시간에 따라 완화되며 그 완화 속도는 온도에 좌우된다. 즉 높은 온도에서 응력완화 속도가 더 커짐을 보이고 있다. 이러한 응력의 감소는 보통 점탄성적 응력완화와 열팽창에 기인한다. 점탄성적 응력완화는 가교나 사슬의 절단보다는 얽혀있는 사슬들의 풀림이나 미끄러짐에 의해 발생한다.<sup>1</sup> 즉 고무시편에 가해진 외부 힘이 제거되면 충분한 시간이 지난뒤에 원상으로 복구될 수 있다는 것을 의미한다. 그러나 높은온도에서 응력의 감소는 사슬의 절단에 의해 일어날 수도 있다고 보고된 바 있다.<sup>11</sup> 그리고, 고무재료의 열팽창은 주로 배합과정에서 생

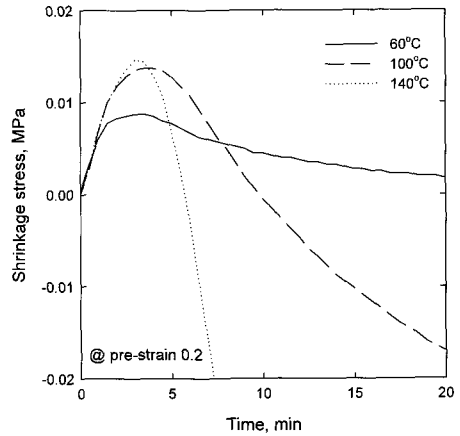


Figure 4. Thermal shrinkage stresses of an unfilled NR specimen as a function of time at pre-strain of 0.2 and various temperatures.

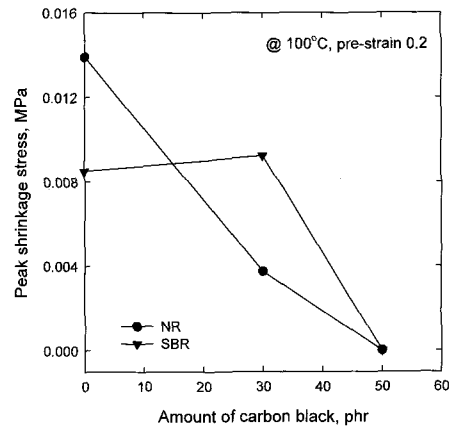


Figure 5. Peak shrinkage stresses of NR and SBR specimens as a function of carbon black content at 100°C and pre-strain of 0.2.

성된 공동들의 팽창에 의해 발생된다.

Figure 5는 예비변형률 0.2와 100°C에서 카본블랙이 첨가된 NR과 SBR의 최대 열수축력 값을 나타낸 그래프이다. NR의 경우 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 최대 열수축력 값이 감소함을 보였으나, SBR의 경우는 30 phr 카본블랙 함량에서 미 충전 고무보다 높은 열수축력 값을 보였다. 카본블랙 충전제를 고무와 배합하면 입자들이 고무사슬 사이에 분산되고 결합되게 된다. 이러한 고무사슬

과 충전제 사이의 상호작용은 약한 van der Waals 힘으로부터 강한 공유결합에 이르기까지 여러가지 물리적 또는 화학적 결합이 존재한다.<sup>12</sup> 이러한 여러가지 상호작용과 결합들이 정확하게 알려져 있지 않지만, NR의 경우 이러한 충전제의 보강효과가 고무사슬의 운동성을 방해함으로써 카본블랙의 함량이 증가할수록 최대 열수축력이 감소한 것으로 보여진다. 그러나 SBR의 경우, 카본블랙을 배합하였을 때 보강효과에 의해 고무의 탄성적 특성이 향상된 것으로 생각된다. 미충전상태에서 기계적 물성이 낮은 SBR의 경우 충전제의 보강효과에 의해 물성의 향상과 더불어 사슬의 엔트로피적 탄성도 증가되었다고 해석할 수 있다. 또한 충전제의 함량이 50 phr일 경우 최대 열수축력이 거의 없어지는데 이는 고무사슬의 운동성이 충전제에 의해 제한되고 또한 충전제의 부피효과(volume effect) 등에 기인한다고 생각되어진다. 미충전 고무의 경우, NR의 최대 열수축력 값이 SBR의 최대 열수축력 값보다 큰 값을 보였다. 이는 NR과 SBR의 분자구조 차이와 사슬의 운동성 또는 기계적 물성차이 때문으로 보여진다. NR은 *cis*-1,4-polyisoprene 구조를 가지고 서로 뒤섞여 있는 긴 사슬로 이루어져 있으며, 사슬의 입체 규칙성으로 인하여 연신시에 결정화가 일어나고 높은 인장강도를 갖는다. 그러나, SBR은 불규칙적인 미세구조와 사슬에 phenyl이나 vinyl그룹이 존재하여 결정화가 일어나지 않으며 낮은 강도를 가지고 있다.<sup>13</sup> 또한, 충전된 고무의 엔트로피적 열수축력에 영향을 줄 수 있는 인자는 고무사슬과 충전제 사이의 물리적 화학적결합, 고무사슬의 운동성 또는 가교점사이의 분자량 등 여러가지가 있을 수 있다.

Figure 6은 예비변형 0.2와 100°C에서 실리카 첨가가 NR과 SBR의 최대 열 수축력 값에 미치는 영향을 나타낸 그래프이다. 카본블랙이 충전되었을 때와 마찬가지로 NR의 경우 실리카의 함량이 증가함에 따라 최대 열수축력 값이 감소하였으나, SBR의 경우는 30 phr 실리카 함량에서 미충전 고무보다 높은 열수축력 값을 보였다. 정확한 결과의 해석을 위해서는 좀 더 많은 실험이 필요하지만, 충전제를 배합하였을 때 천연고무보다는 합성고무인

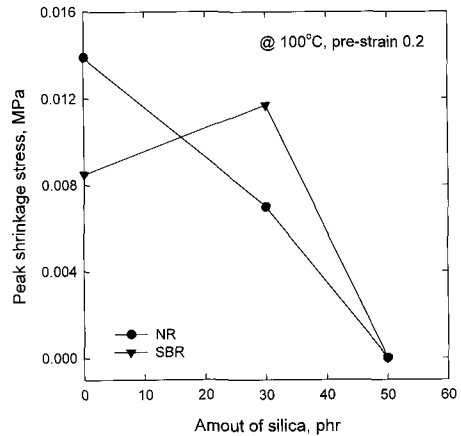


Figure 6. Peak shrinkage stresses of NR and SBR specimens as a function of silica content at 100°C and pre-strain of 0.2.

SBR경우에 보강효과가 더 잘 나타난다고 생각되어진다. 또한, 30 phr 충전제가 배합된 SBR의 경우 카본블랙(Figure 5) 보다 실리카가 배합되었을 경우(Figure 6) 최대 수축력 값이 더 높게 측정되었다. 그리고 실리카의 경우 실란 커플링제를 사용하는데 이는 고무 매트릭스에서 실리카의 분산을 돕고 고무와 실리카 사이의 접촉과 결합을 증가시키기 위해 사용된다.<sup>13</sup>

## 2. 충전제가 열 팽창력에 미치는 영향

미충전된 NR의 여러가지 온도에서 발생하는 열 팽창력 결과를 시간의 함수로서 Figure 7에 나타내었다. 이 실험은 예비 압축변형률 -0.13에서 측정된 값이다. 본 실험에서 예비변형이 양의 값인 경우는 인장변형률을 의미하고 음의 값을 갖는 경우는 압축변형률을 의미한다. 그리고, 로드셀에 작용하는 힘의 방향이 수축의 경우와는 반대이기 때문에 열팽창력이 클수록 로드셀이 음의 작은 값을 갖게 되며, 절대값이 클수록 열팽창력이 커짐을 의미한다. Figure 7에서 보여진 바와 같이 온도가 증가할수록 고무시편에 발생하는 열팽창력과 발생속도가 증가한다. 고무시편이 가열되었을 때 곧바로 열팽창력이 발생하고, 높은 온도에서는 일정시간 이후에 응력이 감소하는 경향을 보이게 된다.<sup>10</sup> 이는 온도가 증가함에 따라 엔트로피적 거동과 열팽

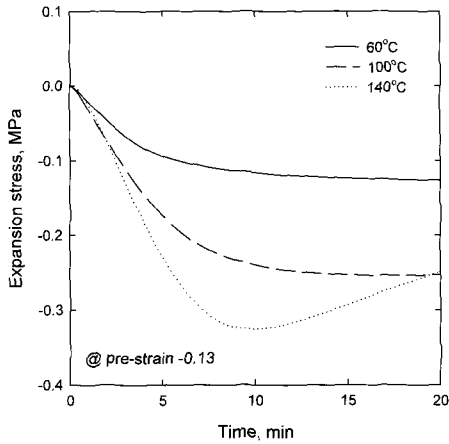


Figure 7. Thermal expansion stresses of an unfilled NR specimen as a function of time at pre strain of -0.13 and various temperatures.

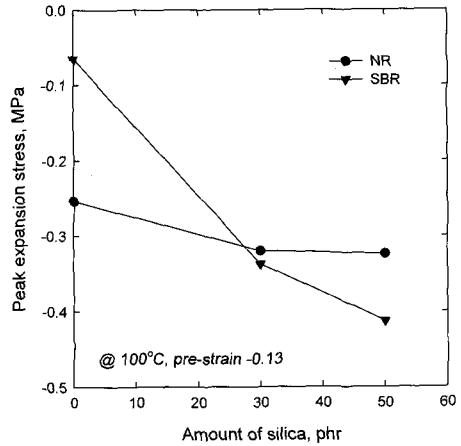


Figure 9. Peak expansion stresses of NR and SBR specimens as a function of silica content at 100°C and pre-strain of -0.13.

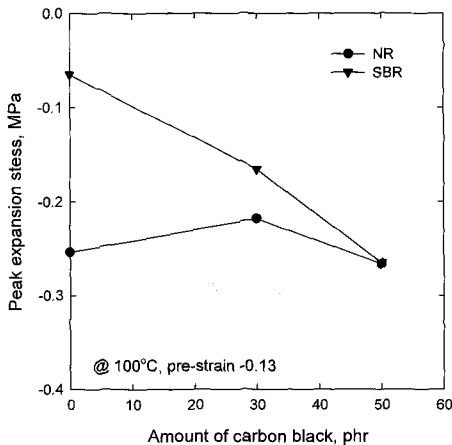


Figure 8. Peak expansion stresses of NR and SBR specimens as a function of carbon black content at 100°C and pre-strain of -0.13.

창에 의해 팽창력이 증가하며, 일정시간 이후에는 사슬의 점탄성적 흐름에 의한 응력완화에 의해 감소함을 의미한다.<sup>14</sup> 낮은 온도에서는 열팽창력이 느리게 발생하고 응력완화 현상이 관찰되지 않았다.

Figure 8은 카본블랙의 첨가에 따른 NR과 SBR의 최대 열팽창력을 측정된 그래프이다. 예비변형 -0.13과 100°C에서 실험한 결과, NR의 카본블랙의 함량에 따른 팽창력의 변화는 30 phr에서 최대 열팽창력의 절대값이 미충전된 고무의 열 팽창력에

비해 약간 감소하였으나 50 phr에서 다시 약간 증가하였다. 30 phr의 경우 충전제의 의한 사슬의 운동성이 제한되어 엔트로피적 힘 발생이 약화되었으며, 50 phr의 경우 충전제 사이의 공소의 팽창으로 인해 팽창력이 다시 증가하였다고 생각되어진다. 그러나, SBR은 카본블랙의 양의 증가와 함께 팽창력, 즉 최대 팽창력 값의 절대값이 증가하였다. 이는 앞에서 설명했던 바와 같이 미충전 상태에서 기계적 물성이 낮은 SBR에 카본블랙을 배합하였을 때 보강효과에 의해 SBR의 탄성적 특성이 향상된 것으로 해석 할 수 있다.

실리카의 함량이 NR과 SBR시편의 최대 열 팽창력에 미치는 영향을 알아보기 위하여, Figure 9에 측정된 최대 열팽창력 결과를 실리카 함량에 대해 나타내었다. 그래프에서 보이는 바와 같이 NR과 SBR시편 모두 실리카의 함량이 증가할수록 열팽창력 값, 즉 최대 열팽창력의 절대값이 증가함을 알 수 있었다. 카본블랙 충전제를 첨가했을 때와는 다른 결과를 보이고 있는데, 이는 실리카의 분산을 돕고 고무사슬과 실리카 사이의 접촉과 결합을 증가시키기 위해 사용된 실란 커플링제의 영향으로 보여진다. 실란 커플링제는 실리카의 표면을 개질시키고 실리카와 고무사이에 접촉과 가교결합을 증가 시킴으로서 고무사슬의 운동성에 영향을 미

친다.<sup>8</sup> 또한, 가교결합은 고무의 분자사슬들을 서로 잡아주고 소성변형을 억제하는 구조적 구성요소를 도입하여 고무의 탄성력을 높여주며, 가교된 고무의 높은 탄성은 주로 엔트로피에 의해 해석되어진다. 본 실험에서 실란 커플링제의 배합량은 실리카의 함량을 기준으로 정했으며, 실리카의 양이 증가함에 따라 실란의 양도 증가하였다. 그리고, 실리카가 충전된 경우도 NR보다는 SBR의 최대 열팽창력의 절대값이 더 커짐을 볼 수 있었으며, 이는 합성고무의 보강효과에 의한 것으로 해석할 수 있다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 카본블랙과 실리카가 충전된 NR, SBR의 온도 변화에 따른 치수 안정성을 고찰하기 위하여, 온도 변화 시에 예비변형된 고무시편에 발생하는 열 수축력과 열팽창력을 시간에 따라 측정하였다. 인장된 고무시편을 일정길이로 유지하고 온도를 올렸을 때 분자사슬의 엔트로피적 변화에 의해 수축력이 발생하고, 열 수축력이 최대치에 도달한 후에 시간에 따라 완화되며, 수축력과 완화속도는 온도에 좌우된다. 이러한 응력완화는 보통 점탄성적 흐름과 열팽창에 기인한다. 카본블랙과 실리카가 첨가된 NR의 경우 충전제 함량이 증가함에 따라 최대 열수축력 값이 감소하였으나, SBR의 경우는 30 phr 함량에서 미충전 고무보다 높은 열수축력 값을 보였다. 열팽창의 경우 온도가 증가할수록 고무시편에 발생하는 열팽창력과 발생속도가 증가하였으며, 높은 온도에서는 일정시간 이후에 응력이 감소하는 경향을 보였다. 카본블랙을 첨가한 NR의 경우의 최대 열팽창력의 절대값이 30 phr에서 약간 감소하였으나 50 phr에서 다시 증가하였으며, SBR은 카본블랙 양의 증가와 함께 팽창력이 증가하였다. 실리카를 첨가했을 경우 NR, SBR시편 모두 첨가량이 증가할수록 열팽창력 값이 증가했다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부 한국산업기술평가원에서

시행한 표준화기술개발사업 (2005) 지원으로 이루어졌으며 이에 감사를 드립니다.

#### 참고 문헌

1. J. A. Shaw, A. S. Jones, and A. S. Wiliam, "Chemorheological Response of Elastomers at Elevated Temperature: Experiment and Simulations", *J. Mech. Phys. Solids*, **53**, 2758 (2005).
2. K. Urayama, "An Experimentalist's View of the Physics of Rubber Elasticity", *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Physics*, **44**, 3440 (2006).
3. D. J. Hitt and M. Gilbert, "Dimensional Stability of Oriented, Rigid Poly(vinyl chloride)", *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 3859 (2003).
4. S. D. Long and I. M. Ward, "Shrinkage Force Studies of Oriented Polyethylene Terephthalate", *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1921 (1991).
5. N. Rattanasom, T. Saowapark, and C. Deeprasertkul, "Reinforcement of Natural Rubber with Silica/Carbon Black Hybrid Filler", *Polym. Test.*, **26**, 369 (2007).
6. S.-S. Choi, C. Nah, S. G. Lee, and C. W. Joo, "Effect of Filler-Filler Interaction on Rheological Behavior of Natural Rubber Compounds Filled with Both Carbon Black and Silica", *Polym. Int.*, **52**, 23 (2003).
7. C. K. Hong, H. Kim, C. Ryu, C. Nah, Y. Huh, and S. Kaang, "Effects of Particle Size and Structure of Carbon Black on the Abrasion of Filled Elastomer Compounds", *J. Materials Sci.*, (accepted).
8. S.-S. Choi, "Influence of Polymer-Filler Interactions on Retraction Behaviors of Natural Rubber Vulcanizates Reinforced with Silica and Carbon Black", *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 691 (2006).
9. A. Kasner and E. Meinecke, "Porosity in Rubber, a Review", *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 424 (1996).
10. G. A. J. Orchard, G. R. Davies, and I. M. Ward, "The Thermal Expansion Behavior of Highly Oriented Polyethylene", *Polymer*, **25**, 1203 (1984).
11. A. V. Tobolsky, "Properties and Structure of Polymers", Wiley, NY, 1960.
12. G. R. Hamed and S. Hatfield, "On the Role of

- Bound Rubber in Carbon Black Reinforcement”, *Rubber Chem. Technol.*, **62**, 143 (1989).
13. I. Franta, “Elastomers and Rubber Compounding Materials”, Elsevier, NY, 1989.
  14. L. Bokobza and N. Nugay, “Orientation Effect of Mica in Fumed Silica Reinforced Composites”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 215 (2001).
  15. A. S. Khan and O. Lopez-Pamies, “Time and Temperature Dependent Response and Relaxation of a Soft Polymer”, *International J. Plasticity*, **18**, 1359 (2002).
  16. H. M. James and E. Guth, “Simple Presentation of Network Theory of Rubber, with a Discussion of Other Theories”, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **34**, 7 (1996).
  17. C. K. Hong, S. Park, and S. Kaang, “A Test Method for Measuring the Dimensional Stability of Elastomeric Materials upon Heating”, *Polym. Test.*, accepted (2007).