

천연고무 배합물 카본블랙 첨가량이 스코치 시간, 열전도도 및 결합고무 함량에 미치는 영향

손 봉 영[†] · 박 찬 영^{*}

금호 기술연구소, *전남대학교 공과대학 고분자 · 정밀화학공학과
(1996년 3월 14일 접수)

Effect of Carbon Black Loading in NR Compounds on Their Scorch Time, Thermal Conductivity and Bound Rubber Content

Bongyoung Sohn[†] and Chanyoung Park^{*}

Kumho Technical R&D Center, Kumho & Co. Inc., Kwangju 506-040, Korea

^{*}Department of Polymer and Fine Chemicals Engineering,
Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received March 14, 1996)

요 약: 고무배합물에 존재하는 카본블랙과 결합된 결합고무는 열 흡수가 커져서 국부가교가 가속화되어 스코칭 현상을 나타낸다. 본 연구에서는 카본블랙 첨가량에 따라 변하는 천연고무 배합물의 열전도도와 결합고무 함량을 측정하여 스코칭 현상의 원인을 분석하였고, 스코치 시간이 카본블랙 함량에 따라 감소하는 상태를 정량적으로 예측할 수 있는 실험식을 제안하였다.

ABSTRACT: Bound rubber combined with carbon blacks in rubber compounds gives rise to the scorching phenomenon because of its large thermal adsorption accelerating the partial cure. In this study, we found the reasons of the scorching by measuring the thermal conductivity and the bound rubber in NR compounds as the various carbon black loading, and proposed a experimental equation which can estimate the scorch time reduction with carbon black loading quantitatively.

Keywords: scorching, scorch time, carbon black, thermal conductivity, bound rubber.

서 론

카본블랙이 고무제품의 보강 충전제로 사용되면서 제품의 수명은 길어지고 기능은 우수해져 고무제품의 적용 범위는 단순한 신발산업에서 최첨단 기기의 패키징제까지 매우 다양한 산업분야로 확대되었다. 특히 타이어 산업은 자동차의 발달과 그 실용성 때문에 타이어의 수요가 급속도로 증대되어 대량 생산 체제로 급변하였다. 그러나 타이어용 고무배합물은 기능향상을 위해 카본블랙을 과량 첨가하게 되면, 제품제조에 사용될 부분품을 가공하는 과정에서 부분적인 가교고무 (scorching, 이하 스코칭이라 함)가 발생하여 제

품제조에 사용할 수 없는 고무 가공물이 많아지고 생산성이 하락하기 때문에 요구되는 강도에 부합하는 적절한 카본블랙량을 첨가하는 것과 가공조건의 설정이 필수적인 요건이 되었다. 이렇듯 스코칭은 고무배합물을 대량 가공하는 시스템에서 풀어야 할 최대의 과제이고, 카본블랙을 과도하게 첨가하는 것이 주된 요인으로 알려졌다. 가공시간과 온도에도 의존적이다.^{1,2} 고무배합물을 가공할 때 카본블랙에 의해 나타날 수 있는 현상은 카본블랙이 고무사슬 내의 수소원자와 반응하여 고무사슬을 활성화시켜서 황과 쉽게 결합할 수 있도록 촉매작용을 하는 화학적인 면과 카본블랙 응집체의 공극부피에 고무사슬이 침투하여 결

실 험

합고무 (bound rubber)를 이름으로써 가교를 할 수 있는 고무량이 줄어들어 가교가 빨라지는 물리적 면으로 설명할 수 있다.^{1,3~7} 스코칭은 고무배합물에서 부분적으로 가교가 시작되는 시간(scorch time, 이하 스코치 시간이라 함)으로 정의되며 첨가된 카본블랙량이 많아지면 이 시간이 짧아지게 되어 스코칭이 쉽게 일어날 수 있고, 입자가 작거나 응집성이 큰 카본블랙이 첨가되면 스코치 시간이 짧아지게 된다는 것이 통념이다.^{1~3} 스코칭을 측정하는 방법은 1950년대 이후에 여러 종류의 장치들이 소개되었으나, 1930년대 Mooney에 의해 개발된 무니점도계(Mooney viscometer)를 사용하는 것이 지금까지도 일반적이다.^{8~10} 또한 고무배합물의 가교정도와 스코칭을 동시에 측정할 수 있는 레오메타(ODR: oscillating disk rheometer)가 소개되었으나 스코칭을 정확하게 측정하는 것에는 논란이 많다.^{10~12} 최근에는 rotor가 없는 레오메타(MDR: moving die rheometer)를 사용하여 점성 토오크(viscous torque, S'')가 최대가 되는 시간을 스코치 시간으로 설정하는 방법을 제시하기도 하였으나 개념에서는 무니점도계를 벗어나지 못하고 무니점도계로 측정한 스코치 시간과 잘 일치한다고 결론을 내리고 있다.¹² 이렇듯 수많은 연구자들에 의해 카본블랙 첨가에 따라 가교 시간이 짧아진다는 것은 밝혀졌으나, 어느 정도 영향을 받고 그 이유가 무엇인지에 대해서는 구체적으로 밝혀진 바가 없다.

본 연구에서는 무니점도계를 이용하여 카본블랙이 천연고무 배합물의 스코치 시간에 미치는 영향을 결합고무와 열전도도에 의한 것으로 구분하여 조사하였으며 카본블랙을 과량 첨가하게 되면 무니점도계상의 무니단위(MU: mooney unit)가 200을 넘어 측정이 불가능하므로 rotor의 크기를 작은 것(직경: 30.48mm)으로 변경하여 기준(카본블랙을 함유하지 않은)시편부터 재 측정해야 하는 번거로움을 제거하고자 기준시편의 스코치 시간을 알면 카본블랙 첨가량이 달라질 때마다 스코치 시간을 알 수 있고 200 MU가 넘는 시편에 대해서도 스코치 시간을 예측할 수 있는 수식을 제안하였다.

고무배합물의 조성. 시료용 고무는 천연고무 중에서 비교적 점도가 균일한 Madec사 제 SMRCV를 선택하였다. 공정 보조제나 노화 방지제, 활성화제, 가황조제, 가황 촉진제 등은 고무 무게 100에 대해 한 일화학의 산화아연 10, 천미광유의 방향유 6, 유니로알 화학사의 수지(resorcinol formaldehyde resin 2, octyl-phenol fromaldehyde resin 2) 4, 몬산토사의 산화 방지제(2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline 및 N-(1,3-dimethylbutyl), N'-phenyl-p-phenylenediamine) 3, 미원상사의 유허 4.7 및 몬산토사의 촉진제(benzothiazyl sulfenamide) 0.8을 시료의 조성으로 하였다. 카본블랙은 구조의 지표인 DBP(dibutylphthalate)에 대한 흡수가가 70~125 cc/100 g 범위이고 비표면적의 지표인 요오드가 35~120 mg/g인 범위의 것들로서, 비표면적별로 3가지(요오드가 40, 80 및 120)를 택하여 단위체 구성능(응집성)이 서로 다른 카본블랙 두 가지씩을 선정하여 서로 대조되는 6종의 카본블랙(럭키카본사, Table 1 참조)을 고무 무게 100에 대하여 15부터 90까지 15씩 증량해서 조성비를 정하였으나 비표면적이 적어 다량의 카본블랙 첨가가 가능한 카본블랙(N326, N550, N660) 종류인 경우에는 120까지 확대하여 시험하였다.

배합물 각 성분의 혼련. 40 rpm으로 회전하는 내용적이 1.5 L인 내부혼합기(Farrel BR Banbury mixer)에 천연고무 600~800 g을 동시에 투입하여 20초간 혼련시킨 후에 카본블랙과 방향유를 투입하고, 혼련 개시 1분이 경과한 후 유허과 촉진제를 제외한 다른 첨가제들을 일시에 넣어 1단계 혼련시간을 4분으로 마감하였으며, 혼련중의 온도가 160 °C를 넘지 않도록 조절하였다. 카본블랙의 함량이 75 phr이 넘는 시료의 경우에는 카본블랙의 균일한 혼합을 위해 두 차례로 나누어 투입하되 그 시차가 15~20초 이내에 이루어지도록 하였고, 이 지연 시간에 해당하는 만큼의 혼련시간을 4분에서 추가로 연장하였다. 2단계 혼합을 위해 이 1단계 배합물을 상온에서 6시간 정도 방치하였으며, 2단계 과정은 실내에 노출되어 100 °C로 표면이 유지되면서 맞물려 도는 twin mill로 옮겨 넣어 나오는 배합물을 접

Table 1. The Properties of Carbon Blacks

Carbon black grade	Iodine No. (mg/g)	DBP Absorp. (cc/100g)	Tint
N220	120.8	113.7	117.2
N234	118.4	125.0	120.1
N330	82.0	102.1	103.0
N326	82.0	71.2	112.1
N550	42.0	121.9	58.0
N660	36.0	91.0	56.0

어서 넣기를 5분간 반복하였다. 마지막 단계는 98℃로 설정된 1단계 혼합시 사용하였던 내부혼합기로 2단계 혼합물을 옮겨서 40 rpm으로 회전시키면서 유황, 촉진제와 동시에 투입한 후 3분간 혼합하였다. 이 배합물을 틸새가 1.2 mm로 조정된 twin mill에 넣고 말아 넣기를 20회 정도 반복시켜 판형의 시편용 원판을 만들의 사용하였다.

시험용 시편 제조. 위의 원 시편을 2번 겹접어 두께 4.8 mm, 1변이 약 30 mm가 되도록 잘라서 ODR용으로 1개의 시편을 사용하였고, 무니점도계용으로는 2개를 사용하였다. 열전도도 시편은 깊이가 2 mm이고 가로, 세로가 100 mm인 물드를 145℃로 가열하여 고무배합물을 넣고 압착프레스에서 14 kg/cm²로 압착하여 30분간 가교한 뒤에 직경 50 mm의 원판으로 절단하여 준비하였다.

측정장치 및 방법.

스코치 시간과 점도 측정: ASTM D1646에 소개된 무니점도계를 이용하여 125℃에서 점도(ML1+4)와 스코치 시간을 측정하였다. 이때 무니단위 지표인 1 MU는 0.735 lb_f-in이다.

ODR 측정: ASTM D2084에 의거하여 145℃에서 고무배합물의 가교정도를 가교되어 가는 시간에 따라 점탄성 변화로 60분간 측정하였다. 이때 주어진 온도에서의 스코치 시간을 T_2 (min), 가교되는 과정에서 미가교 고무가 부분적으로 나타날 수 있는 시간인 블로우 시간(blow time)을 T_{40} (min), 거의 완전히 가교되는 시간에 이르는 평형가교 시간을 T_{90} (min)으로 나타냈다. 여기서 T_2 는 완전 가교도에서 2%가 가교되었음을 의미하고, T_{40} 은 40%, T_{90} 은 90%가 가교되었음을 의미한다.

열전도도 측정: Fig. 1에 나타낸 C-Matic (C-Matic heat flow meter thermal conductance test-

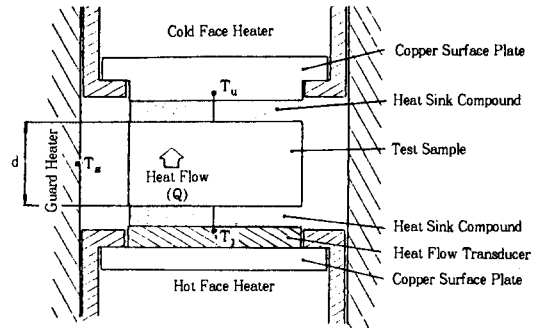


Figure 1. Schematic diagram of the C-Matic (guarded heat flow meter).

er, model TCHM-LT, Dynatech Corporation 제조)을 이용하여 60℃부터 140℃까지 20℃ 간격으로 상승하면서 준비된 각 고무배합물의 시편의 열전저항을 측정된 후에 다음 식으로 열전도도를 계산하였다. 이때 일단 정해진 온도로 온도가 조정되면 이때의 균일화된 온도에서 열 저항을 얻기 위하여 60분 후의 온도와 열 저항이 측정되도록 하였다.

$$R_s = N \times (T_l - T_u) / Q - R_0 \quad (1)$$

$$R_s = d / \lambda \quad (2)$$

여기서 R_s = 시편의 열 저항(m²K/W)

N = 비례상수

T_l = 낮은 표면 온도(℃)

T_u = 높은 표면 온도(℃)

Q = 변환기로 흐르는 열 플럭스(mV)

R_0 = 접촉부위의 열 저항(m²K/W)

d = 시편 두께(mm)

λ = 열전도도(W/mK)

N 과 R_0 는 온도의존 상수로 열전도도를 이미 알고 있는 물질로 주어진 온도 범위에서 측정하여 결정하였다. 이때 사용된 물질로는 고무의 성질과 유사한 Vespel과 Pyrex7740, Pyrocera9606 (Dupont사제)을 선정하였다. Fig. 1에서 좌, 우에 설치된 가드(guard) 열 발생기는 시편의 평균온도로 계속 가열이 되도록 하였으며 경계면에서 열전달 영향을 고려하여 얇은 히트 싱크 고무 혼합물(heat sink com-

pound)을 시편의 표면 양쪽에 설치하여 항상 적용이 되도록 하였다.

결합고무 측정: 원 시편을 대략 1 mm³ 크기로 잘라서 약 0.2 g을 무게를 알고있는 유리필터 용기에 넣어 25 mL의 톨루엔 용매에 담가 자유 고무를 추출하기 위한 준비를 하였다. 이렇게 준비된 용기는 50 °C의 항온조에 넣어 3일에 1번씩 2회에 걸쳐 교환한 다음, 7일간 추출한 후에 유리 필터 용기를 꺼내 105 °C 오븐에서 3시간 동안 건조시켜 무게를 잰 후 다음 식으로 결합고무량을 결정하였다.

$$X_{BR} = (W_{TA} - W_{TB} \times F_C) / (W_{TB} \times F_R) \times 100 \quad (3)$$

여기서 X_{BR} = 결합고무의 무게분율(%)

W_{TB} = 추출 전 시편의 무게(g)

W_{TA} = 추출 후 시편의 무게(g)

F_C = 카본블랙의 무게분율(%)

F_R = 고무의 무게분율(%)

결과 및 고찰

스코치 시간에 미치는 카본블랙의 영향. 카본블랙량이 많아지면 스코치 시간이 짧아진다는 것은 일반적이거나 그 영향이 명확하지 않아 천연고무에 카본블랙이 첨가되어 나타나는 스코치 시간 변화를 무니점도계로 측정한 뒤 기준시편(카본블랙을 첨가하지 않은 고무 배합물)의 스코치 시간으로 표준화하여 Fig. 2에 표기하였다. 즉 카본블랙량이 많아지면 지수함수로 하락함을 나타내주고 있으며 입자가 작고 응집성이 큰 카본블랙(■ : N220, ● : N234)은 더욱 그 영향이 크다. 이와 같이 카본블랙의 종류와 첨가량에 따라 스코치 시간이 달라지기 때문에 이에 대한 명확한 구분이 필요하여 다음 식으로 간결하게 표현하였으며, 이에 대한 상수 값들은 Table 2에 정리하였다.

$$T_s = T_{s0} \times A \times \exp(-X_C/B) \quad (4)$$

여기서 T_s = 알고자하는 스코치 시간(min)

T_{s0} = 기준 시편의 스코치 시간(min)

X_C = 카본블랙의 첨가량(phr)

A, B = 비례상수

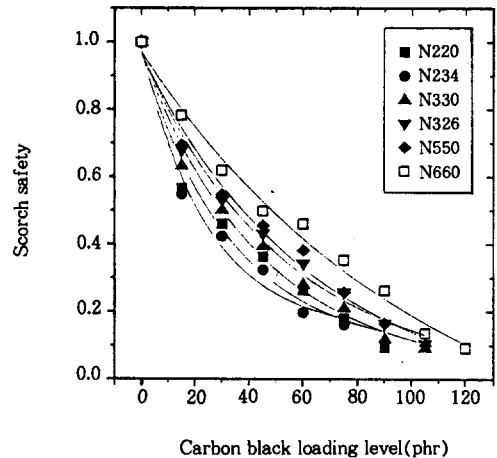


Figure 2. Scorch safety of compounds filled with carbon blacks from Mooney viscometer at 125 °C.

Table 2. Coefficients of Equation (4) from Scorch Safety Versus Carbon Black Loading for Natural Rubber Compounds Filled With Carbon Blacks

Type of carbon black	A of Equation (4)	B of Equation (4)
N220	0.88819	33.8451
N234	0.84522	24.8833
N330	0.95419	44.2414
N326	0.96917	52.3262
N550	1.04434	63.8775
N660	1.277121	104.5215

따라서 많은 카본블랙 첨가량으로 인하여 초기 용력이 200 MU를 넘어서 무니점도계로 측정이 불가능한 시편에 대한 스코치 시간도 예측이 가능하다. Fig. 3은 ODR(145 °C)을 이용하여 얻은 스코치 시간(T_2 , min)을 카본블랙량에 따라 나타낸 것이다. 이 그림에서 T_2 는 무니점도계로 측정한 스코치 시간(T_s , min) 변화와 유사한 모양을 나타내고 있으나 카본블랙 첨가량이 많아지면 카본블랙 종류간 편차가 적어지는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 온도에 따른 영향으로만 볼 수 없고, ODR 특성에 따른 영향이 크게 작용한 것으로 설명이 가능하다. 따라서 ODR로 스코치 시간을 측정한다는 것은 온도를 가공 조건으로 보정한다 하더라도 많은 양의 카본블랙을 첨가하는 고무배합물에는 불합리하다고 할 수 있다.

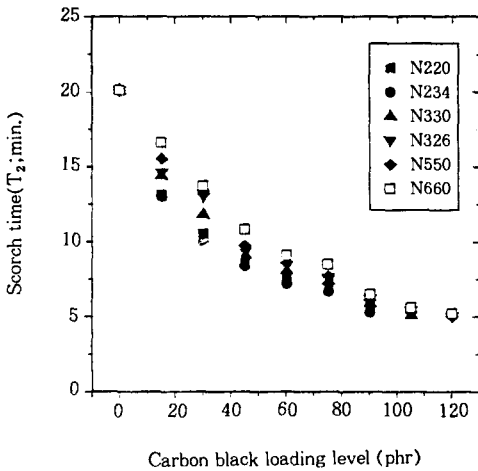


Figure 3. Scorch time of carbon-filled compounds measured by ODR at 145 °C.

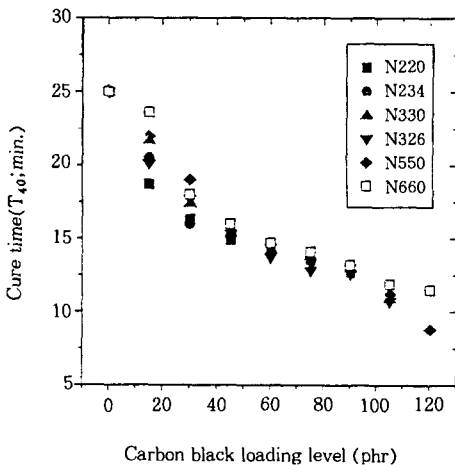


Figure 4. Blow time (T_{40}) of carbon-filled compounds measured by ODR at 145 °C.

가교시간에 미치는 카본블랙의 영향. Figs. 4, 5는 일정온도에서 시간에 따른 고무배합물의 가교정도를 나타내주는 ODR의 결과를 가교정도 별로 구분하여 표현한 것이다. Fig. 4는 아직은 가교를 진행하고 있어서 부분적으로는 미가교 고무배합물이 존재하는 시간 (T_{40} , blow time)의 변화를 카본블랙 첨가량에 따라 나타냈으며 첨가량이 많아지면 T_{40} 이 짧아지는 모양을 보이니 카본블랙 종류간 구분이 명확하지 않

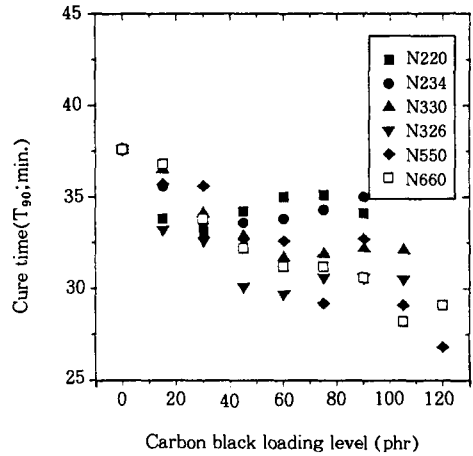


Figure 5. Equilibrium time (T_{90}) of carbon-filled compounds measured by ODR at 145 °C.

다. Fig. 5는 최종 평형가교의 90%에 이르는 시간을 첨가량에 따라 변화하는 정도를 나타낸 것으로 카본블랙의 종류와 첨가량에 뚜렷한 경향성을 나타내지는 않는다.

카본블랙에 의한 고무배합물의 열전도도 변화. 고무배합물의 열전도도는 미가교 상태로는 두께가 균일하지 않아 측정이 불가능하기 때문에 145 °C로 30분간 가교한 시편을 사용하였다. Fig. 1에 나타난 C-Matic을 사용하여 60 °C에서 140 °C까지 온도범위에서 측정하였다. Fig. 6은 대표적으로 N330에 대해 온도증가에 따라 변하는 열전도도를 첨가량 별로 구분하여 나타낸 그림이다. 즉, 이 범위의 온도에서 온도가 증가하면 카본블랙이 첨가되지 않은 시편은 온도증가에 둔감하여 거의 변화가 없는 것으로 나타나고, 카본블랙이 첨가된 시편의 열전도도는 직선으로 하락하며 첨가량이 많아짐에 따라 그 기울기가 커지고 열전도도도 크게 상승함을 일목요연하게 보여주고 있다. 그 이유는 고무 배합물의 열전도도가 카본블랙에 의존하기 때문에 온도가 상승함에 따라 카본블랙의 열전도도가 하락하는 특성을 대변한 것이라 할 수 있다.¹³ 카본블랙의 종류에 대한 영향을 알아보고자 첨가량이 45 phr과 90 phr일 때 온도에 따라 변화하는 열전도도를 Fig. 7에 표현하였다. 입자가 작은 N220 (■)과 N234 (●)의 열전도도가 온도에 따라 변화가 크고 높은 값을 갖음을 알 수 있다. Fig. 8은

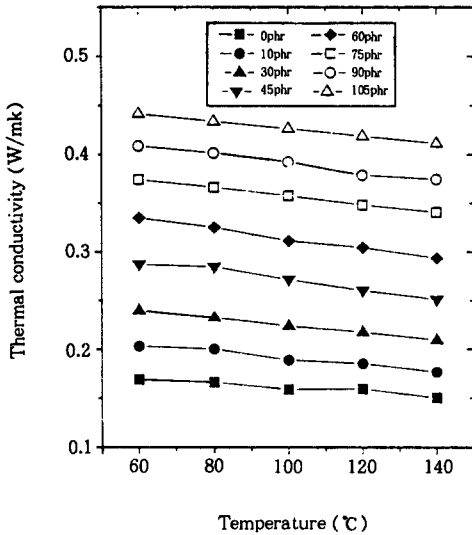


Figure 6. Thermal conductivities of compound filled with N330 as a function of temperature at various loading.

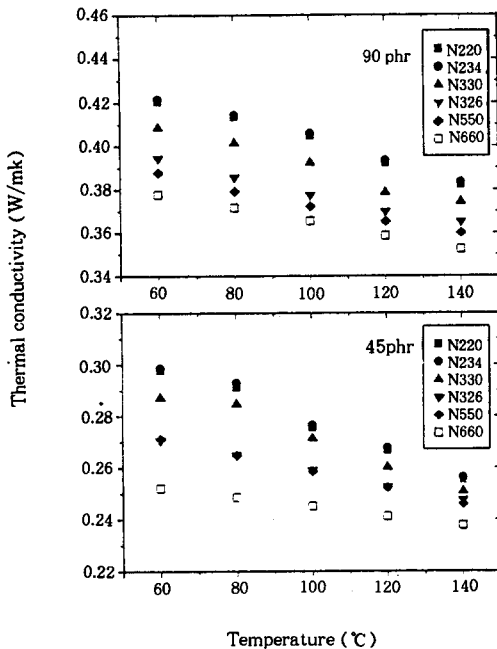


Figure 7. Thermal conductivities of compounds filled with carbon blacks at 45 phr and 90 phr with respect to temperature rise.

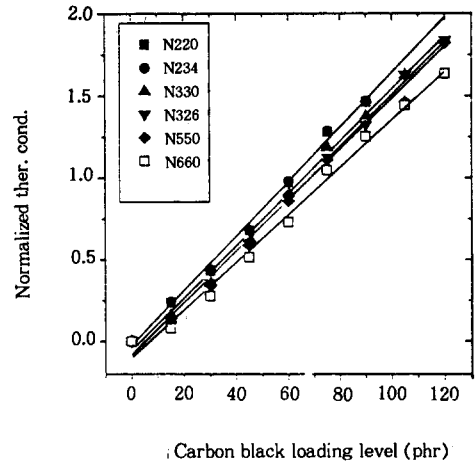


Figure 8. Normalized thermal conductivities of compounds filled with carbon blacks at 120 °C.

Table 3. Coefficients of Correlative Equation between Thermal Conductivity and Carbon Black Loading for Various Carbon Blacks at 120 °C. That is, $y = a + bx$ (y : Thermal Conductivity, x : Carbon Black Loading, and b : Constants)

Type of carbon black	Coefficient a	Coefficient b
N220	0.02823	0.0167
N234	0.02658	0.01676
N330	0.05885	0.01604
N326	0.08367	0.01592
N550	0.07857	0.01568
N660	0.09929	0.01457

카본블랙 종류별로 열전도도가 온도에 의존하는 정도를 알아보고자 표준화하여 상관식을 찾아본 결과 카본블랙 첨가량에 일차 식으로 잘 맞았으며, 이 계수들은 Table 3에 나열하였다. 이와 같이 카본블랙의 종류와 첨가량에 따라 열전도도가 변하기 때문에 열전도도 증가만큼 스코치 시간도 단축됨을 알 수 있다.

카본블랙에 의해 형성된 결합고무. 카본블랙이 고무배합물에 첨가되면 고무사슬과 물리화학적으로 결합하여 용매에도 분리되지 않는 결합고무를 만들게 되는데, 주로 물리적인 결합을 이루게된다.^{2,3} 이런 현상은 카본블랙의 종류와 첨가량에 크게 영향을 받으며 추출하는 용매의 종류와 온도에도 꽤 민감하다.³ Fig. 9는



Figure 9. TEM photo of bound rubber for compound filled with N330 ($\times 600000$).

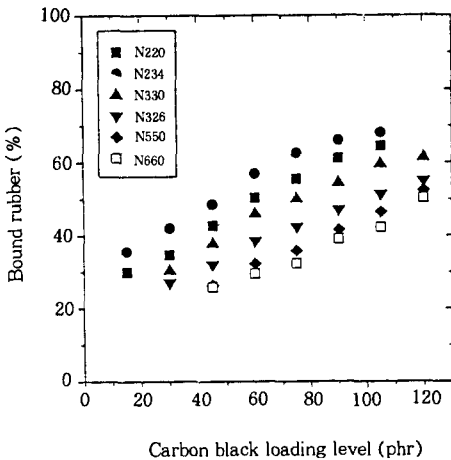


Figure 10. Bound rubber contents combined with carbon blacks after extraction for 7days.

N330 카본블랙을 천연고무에 첨가했을 때 나타난 결합고무 형태를 TEM으로 확대 촬영한 그림이다. 이 그림에서 볼 수 있는 것처럼 카본블랙의 입자 표면에 결합된 고무는 구분하기 어려우나 입자와 입자 사이의 골에 침투되어 결합된 고무는 확실히 확인이 가능하여 물리적 결합이 지배적임을 확인할 수 있다. Fig. 10은 카본블랙 종류별로 첨가량에 따라 나타난 결합고무량을 전체 고무에 대한 비율로 나타낸 것으로 입자가 작고 응집성이 큰 카본인 N234 (●)와 N220 (■)은 첨가량에 따라 결합고무 비율이 점차

증가하다 90 phr 이상에서 완만해지는 곡선을 나타내주는 반면에 입자가 크고 응집성이 적은 N550 (◆)과 N660 (□)은 처음에는 증가하는 정도가 완만하다 많은 첨가량(120 phr)에서도 계속 증가하는 곡선을 나타내준다. 이러한 현상은 N234와 N220의 경우 적은 첨가량에도 고무사슬이 카본블랙 공극부피에 잘 침투하여 단단히 결합하고 많은 양에서는 카본블랙 입자간의 접촉 빈도가 많아져 상대적으로 결합하는 고무량이 적어지기 때문인 것으로 설명이 가능하다. 반면에 N550과 N660의 경우는 적은 양에서 카본블랙의 입자간 골이 깊지 못해 고무사슬과 카본블랙의 결속이 단단하지 못해 용매의 작용으로 쉽게 풀리는 것으로 보이며 상대적인 결합고무량이 적기 때문에 계속 첨가량이 많아지더라도 결합고무량은 계속 증가하는 것으로 여겨진다. 따라서 활성화된 고무사슬이 카본블랙과 결합하여 외부의 응력에 움직이기 어려운 결합고무량이 많아짐에 따라 스코치 시간이 단축된다는 것은 자명한 일이다. 역으로 용매에 추출된 자유 고무사슬량으로 환산한다면 스코치 시간과 유사한 그래프를 나타내며 열전도도의 변화는 이 정도를 가중시켜주는 비례 상수로 작용한다고 할 수 있다.

결 론

1. 카본블랙 종류와 첨가량에 따라 달라지는 스코치 시간을 기준시편 (카본블랙 미함유 고무배합물)의 스코치 시간 측정만으로 알 수 있고, 무니점도계로 측정이 불가능한 시편에 대해서도 스코치 시간 예측이 가능한 수식을 제안하였다. 즉,

$$T_s = T_{s0} \times A \times \exp(-X_c/B)$$

2. 열전도도는 카본블랙 첨가량이 많을수록 직선적으로 증가하며 온도에 의해서는 온도 증가에 직선적으로 하락한다. 카본블랙 특성에 따른 영향은 입자가 작고 응집성이 큰 카본블랙은 동일한 첨가량에서 열전도도가 높음을 확인하였다. 따라서 고무의 열전도도가 매우 낮기 때문에 시편의 열전도도는 카본블랙에 주로 의존한다고 할 수 있다.

3. 결합고무는 카본블랙 첨가량이 많아지면 증가하

나 카본블랙 입자간의 직접접촉 빈도가 급속하게 많아지는 첨가량에서는 증가속도가 낮아지면서 완만해지고, 카본블랙의 입자가 작고 응집성이 큰 카본블랙에서는 이런 현상이 두드러진다. 반면에 입자가 크고 응집성이 낮은 카본블랙의 경우 적은 첨가량에서는 결합고무가 카본블랙과 쉽게 분리되고, 첨가량이 많아지더라도 계속해서 증가하는 것으로 보이나 어느 첨가량 이상에서는 그 증가속도가 하락하리라 예상할 수 있다. 따라서 결합고무는 고무사슬과 주로 물리적인 결합을 하고 있음을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. M. L. Studebaker, "Reinforcement of Elastomers", ed. by G. Kraus, p. 343, John Wiley and Sons, New York, 1965.
2. R. W. Wise, "Rubber Technology", ed. by M. Morton, p. 87, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1983.
3. G. R. Hamed and S. Hatfield, *Rubber Chem. Technol.*, **62**, 146 (1989).
4. L. L. Ban, W. M. Hess, and L. A. Papazian, *Rubber Chem. Technol.*, **47**, 858 (1974).
5. E. M. Dannenberg, *Rubber Chem. Technol.*, **59**, 512 (1986).
6. N. Nakajima and R. A. Miller, *Rubber Chem. Technol.*, **61**, 362 (1988).
7. D. Rivin, J. Aron, and A. I. Medalia, *Rubber Chem. Technol.*, **41**, 330 (1968).
8. M. Mooney, *Ind. Eng. Chem. Analyt. Edn.*, **6**, 147 (1934).
9. R. Shearer, A. E. Juve, and J. H. Musch, *Rubber Chem. Technol.*, **21**, 496 (1968).
10. J. L. White and I. Soos, *Rubber Chem. Technol.*, **66**, 435 (1993).
11. W. A. Wampler, M. Gerspacher, and H. H. Yang, *Rubber World*, **209**(4), 39 (1994).
12. S. D. John, "Alternate Instrumental Methods of Measuring Scorch and CurCharacteristics", Meeting of the ACS Rubber Division, No. 98, October 26~29 (1993).
13. D. Hands and F. Horsfall, *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 253 (1977).