

원적외선에 의한 EPDM의 가교 특성 연구

김 정 수 · 이 진 혁 · 정 우 선 · 배 종 우[†] · 박 희 창* · 강 동 필**

한국신발·피혁연구소 고무재료연구부,

*한국기계연구원 지능형정밀기계연구본부, **한국전기연구원 재료응용연구단
(2007년 11월 5일 접수, 2007년 12월 7일 수정 및 채택)

A Study on Vulcanization of EPDM by Far-infrared

J. S. Kim, J. H. Lee, W. S. Jung, J. W. Bae[†],
H. C. Park*, and D. P. Kang**

Rubber Material Research Division, Korea Institute of Footwear & Leather Technology,
P.O. Box 786-50 Danggam-Dong, Jin-Gu, Busan 614-100, Korea

*Intelligent & Precision Machinery Research Division, Korea Institute of Machinery & Materials,
P.O. Box 20 171 Jang-dong, Yuseong-gu, Deajeon 305-343, Korea

**Nano Composite Materials Research Group, Korea Electrotechnology Research Institute,
P.O. Box 20, Changwon, 641-600, Korea

(Received November 15, 2007, Revised & Accepted December 7, 2007)

요 약 : DSC 및 컴파운드 온도 측정을 통해 원적외선에 의한 EPDM의 가교 반응을 연구하였으며, 특히 동일 조건에서의 열풍에 의한 가교 시험을 통해 원적외선 가교시의 효율성을 평가하였다. 원적외선 및 열풍에 의한 EPDM 컴파운드의 가교도를 분석한 결과, 동일 조건에서 원적외선가교 시료의 가교도가 열풍가교에 비해 높게 나타남을 확인할 수 있었으며, 특히 3 mm 두께 시편의 경우 약 2배가량 높은 가교도를 나타내었다. EPDM 컴파운드의 열전도도의 증가는 원적외선에 의한 가교도를 크게 증가시켰으나, 열풍에 의한 가교도의 변화에는 거의 영향을 주지 못하였다.

ABSTRACT : Far-infrared vulcanization of ethylene-propylene-diene terpolymer(EPDM) compounds has been studied in comparison with hot air vulcanization. Vulcanization characteristics of EPDM compounds were measured by degree of curing and temperature of specimens in vulcanization process. As a result, degree of curing by far-infrared of EPDM compounds was shown to be higher value than that by hot air at the same vulcanization temperature. Especially, degree of curing by far-infrared on 3 mm thickness of EPDM compounds was increased by two times compared to that by hot air. While the increase of thermal conductivity of EPDM compounds highly improved degree of curing by far-infrared, that hardly improved degree of curing by hot air.

Keywords : far-infrared, vulcanization, EPDM, DSC, thermal conductivity

[†] 대표저자(e-mail : jwbae@kiflt.re.kr)

I. 서 론

생산성 향상 및 고효율 가공 기술에 대한 산업체의 요구가 증가함에 따라 고무 제품의 생산 방식 역시 기존의 배치(batch)식에서 연속(continuous) 식으로 옮겨가는 추세이며, 이러한 연속식 고무 제품 성형을 위한 효율적인 고무 가교 기술의 중요성이 지속적으로 높아지고 있다. 특히 고품질이 요구되는 자동차용 고무 부품을 중심으로 호스, 벨트, 웨더스트립(weather strip) 등의 압출 고무 제품의 성형을 위해 고무와 직접적으로 접촉하지 않으면서 균일하게 가교할 수 있는 연속가교 기술에 대한 수요가 급증하고 있다.

연속가교 공정은 압출기에 단일 혹은 복합 가교 장치를 채용하여 라인을 구성하는데, 열전달 매체 및 가교 방식에 따라 열풍가교(HAV, hot air vulcanization), 고주파가교(UHF, ultra high frequency vulcanization) 등의 방법이 사용되어 진다.^{1,2} 가교 효율 향상을 위해 고주파가교 장치를 적용한 연속가교 공정이 일부 사용되어지고는 있으나, 사용에 제약(카본 배합, 금속 사용이 어려움 등)이 따르므로 대부분의 연속 가교 공정에는 열풍가교 방식이 사용된다. 그러나 열풍가교 방식 역시 상대적으로 가교효율이 낮기 때문에 가교 라인의 길이가 50 m 정도에 이르고 250℃에서 18 m/분 정도의 낮은 생산속도를 가지는 단점을 가지므로, 다양한 고효율의 연속가교 방법을 적용하려는 시도가 진행되고 있다.

적외선은 영국의 천문학자 William Herschel이 발견한 이래 많은 연구와 다양한 측정 장치의 개발에 힘입어 현재에는 각 분야에서 다양하게 활용되고 있으며 점차 응용범위가 확산되고 있다.³ 적외선은 측정상 0.76-4 μm 까지를 근적외선(near-infrared), 4-400 μm 까지를 원적외선(far-infrared)이라고 하며, 특히 원적외선은 원적외선 에너지를 흡수한 대상 물질의 내부 분자가 공명에 의한 격렬한 진동운동을 일어나게 하며, 이때 발생하는 진동에너지는 대부분 열로 변화되어 물질의 발열을 촉진하게 된다. 또한 원적외선은 빛과 같은 성질을 갖고 있기 때문에 굴절, 반사, 직진 등의 작용을 하

며 특정한 매개체 없이 대상 물질에 직접 복사될 뿐만 아니라, 가시광선이나 근적외선과는 달리 표면 깊숙이 침투되는 물리적 특성을 가진다.⁴

원적외선을 고무 배합물의 가교 공정에 이용하기 위해서는 원적외선에 의한 고무 배합물의 가열 특성을 비롯하여 가교 반응 등의 상호 작용에 대한 연구가 요구되나, 현재 원적외선에 의한 가교 반응에 대한 연구는 전무한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 기존의 열풍가교 방식에 비해 효율성이 우수하며, 고주파 가교 방식에 비해 사용 제약이 없고 장비비가 비교적 저렴하여 연속가교 공정에 적용 가능성이 높은 원적외선을 이용한 가교 방식을 개발하기 위하여 EPDM 고무에서 원적외선의 가교효율을 평가하고자 하였다.

II. 실험

1. 실험 재료

EPDM(KEP510, 금호석유화학)에 보강성 충전제인 카본블랙 FEF(N-550, 코리아카본블랙)을 사용하였으며 배합에 따른 가교 특성을 평가하기 위하여 카본블랙의 함량을 조정하여 혼합하였으며, 이에 따른 컴파운드의 경도 및 작업성을 일정하게 유지하기 위하여 프로세스오일의 함량을 적절히 조정하였다. 첨가제로서 산화아연(ZnO), 스테아린산을 사용하였고, 가소제로 파라핀계 프로세스오일(P-3, 미창석유)을 사용하였다. 가교제로는 황, 가교촉진제로는 티우람계(TT, Tetramethylthiuram disulfide), 벤조티아졸계(M, 2-Mercaptobenzothiazole)를 사용하였다. 실험에 사용된 재료의 종류와 배합비율 구성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Formulation of EPDM Compounds

Component	EPDM	FEF	ZnO	St/A	P-3	S ₈	TT	M
Composition [phr]	100	20	5	1	20	1	1.5	1
	100	40	5	1	30	1	1.5	1
	100	60	5	1	40	1	1.5	1
	100	80	5	1	50	1	1.5	1
	100	140	5	1	75	1	1.5	1

2. 혼합

고무 컴파운드는 Table 1의 배합에 따라서 인터널 믹서(Moriyama Co., Model D3-10 Dispersion mixer, 2.0L)에서 10분간 혼합(배출 온도: 120℃)하여 CMB를 제조하고 오픈 밀(Yasuda Seiki Co., Model 191-TM, 6")에서 5분간 혼합하여 FMB를 제조하였다.

3. 가 교

고무 컴파운드를 가교시키기 위하여 Figure 1과 같은 가교 장치를 제작하여 사용하였다. 실험에 사용된 가교 장치는 열풍가교(hot air vulcanization) 대비 원적외선가교(far-infrared vulcanization)의 효율성을 평가하기 위하여 가교 방식에 따라 각각 대

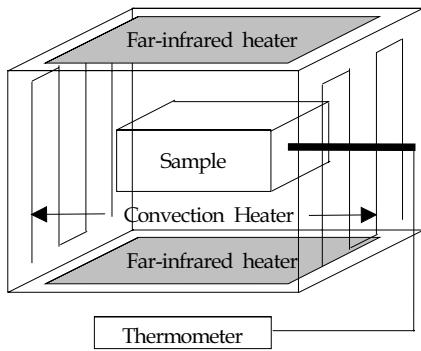


Figure 1. Schematic diagram of vulcanization equipment.

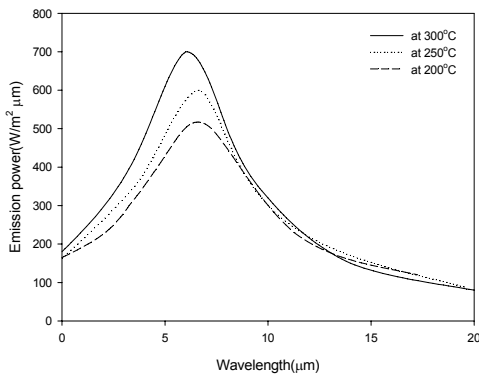


Figure 2. Temperature dependency of far-infrared emission power.

류 히터(convection heater) 및 원적외선 히터(far-infrared heater)를 채용하여 원적외선 및 열풍에 의한 가교 반응이 각각 가능하도록 설계하였다. 원적외선 히터는 니크롬선에 250℃, 6~8 μm 영역에서 최대 600 W/m²·μm 방사 출력(emission power)을 가지는 원적외선 방사 코팅제를 도포하여 제작하였다. Figure 2는 본 연구에 사용된 원적외선 히터의 300℃의 방사율과 플랑크 법칙에 의거하여 계산한 250℃ 및 200℃의 방사율을 나타낸 것이다. Figure 2에 나타난 바와 같이 본 연구의 가교조건인 250℃에서 약 6~8 μm 파장 영역에서 원적외선이 최대 방사율을 나타내고 있다.⁵ 가교 실험은 카본블랙 함량에 따라 제작된 컴파운드를 크기가 90 mm×90 mm가 되도록 시료로 제작하여 챔버 내부 온도 250℃에서 반응시간을 1~15분, 시료 두께를 1, 3, 5 및 7 mm로 변화시켜 수행하였으며, 가교된 시료들은 잔열에 의한 추가 가교를 예방하기 위해 반응 종료 즉시 냉각하였다.

4. 적외선 분광 분석 및 열전도도 측정

미가교된 EPDM 컴파운드의 적외선 흡수 특성을 조사하기 위하여 적외선 분광 분석을 수행하였다. 미가교 EPDM 컴파운드의 적외선 흡수 스펙트럼 측정을 위해 고무 컴파운드는 상온에서 용매에 용해시켜 추출과정을 거쳐 시료로 제작하였으며, 적외선 분광분석기는 Jasco사의 Model FT/IR-6200 분광기에 ATR을 채용하여 사용하였다. 또한, 카본블랙 함량에 따른 고무 배합물의 특성을 평가하기 위하여 EPDM 블렌드의 열전도도를 측정하였으며 열전도도 분석 장치는 Netzsch사의 TCA200-LT/A를 사용하였다.

5. 컴파운드 온도 측정 및 가교도 분석

원적외선 및 열풍에 의한 고무 컴파운드의 가교 반응 및 상대적인 가교효율을 분석하기 위하여 DSC를 이용한 가교도 및 컴파운드 온도를 측정하였다. 컴파운드 온도 측정을 위하여 디지털 온도계(Center Co., model 309)를 사용하였으며, 1 mm 두께로 균일하게 가공된 컴파운드를 두께에 따라 적층하고 적층된 컴파운드 사이에 온도 센서를 삽입

하여 시험을 수행하였다. 이때 내부 기포 등에 의한 열손실을 줄이기 위하여 공극을 최소화하였다. 가교도(degree of curing)는 DSC를 측정하여 얻어진 미가교 및 가교 고무 컴파운드의 열분석도(thermogram)을 비교하여 분석하였으며, DSC는 TA사의 열분석기인 DSC Q-100을 사용하여 질소기류 하에서 온도범위 50~300 °C, 시편량 10 mg 조건으로 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

고무의 가교 특성은 다양한 연구 방법을 통해 이루어지고 있으나 현재까지도 최종 제품의 물성과 배합 및 공정 조건과의 관계를 정량적인 방법으로 예측하는 것은 매우 어려운 것으로 알려져 있다.^{6,7} 가교도 해석 방법에는 용매 팽윤(solvent swelling) 방법, Mooney-Rivlin 방법⁸과 물성 비교 방법⁹이 일반적이며 DSC 방법¹⁰⁻¹¹도 보고되고 있다. DSC는 고분자의 중요한 열적 성질들인 유리전이온도(Tg), 결정화온도(Tc), 용융온도(Tm) 뿐만 아니라 산화 반응이나 가교 반응 및 열화(degradation) 등의 다양한 정보에 대한 기본적인 분석이 가능하며,¹² 특히 고무 반응에서와 같은 복잡한 반응 메커니즘에 대해서도 상대적으로 간단한 실험을 통하여 고무의 반응을 정량적으로 해석이 가능하다는 점에서 많은 주목을 받고 있는 연구 방법이다. DSC는 별도로 제어되는 가열시스템에 의해 기준시료와 분석시료가 가열되면서 두 시료의 온도를 같게 하기 위해 필요한 전력이 기록되면서 DSC 열분석도를 얻을 수 있는데, 공급되는 가열기의 승온속도가 대단히 중요한 실험 변수가 된다.

Figure 3은 EPDM에 카본블랙을 80 phr 배합한 미가교 고무 배합물의 열분석도이다. 이에 DSC의 승온속도를 3, 5, 10, 15 °C/min으로 각각 달리하여 열분석도를 분석하였다. 승온속도가 빨라질수록 발열 피크 온도는 더 높은 온도로 이동하였으며, 이는 승온속도가 빨라짐에 따라 열적 평형에 걸리는 시간이 짧아지기 때문으로 판단된다. Table 2는 승온속도에 따른 발열량(enthalpy)을 정리한 것이며, 승온속도가 10 °C/min 일 때 최대 발열량 (ΔH_0)인

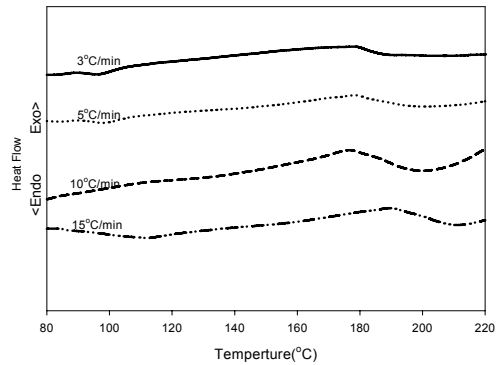


Figure 3. DSC thermograms of unvulcanized EPDM compound(CB 80phr) with various heating rate of 3, 5, 10 and 15 °C/min under N₂.

Table 2. Analytical Data Based on the DSC Thermogram of unvulcanized EPDM Compound(CB 80phr) with Various Heating Rate

Heating rate (°C/min)	3	5	10	15
Initiate temp. (°C)	135	139	140	143
Terminated temp.(°C)	191	197	198	209
ΔH_0 (J/g)	0.891	1.024	1.149	1.037

1.149 J/g을 얻었다. 3~10 °C/min 범위에서는 승온속도가 빨라질수록 발열량 면적이 넓어지는 경향을 나타내었으나 15 °C/min에서는 발열량 면적이 감소하였는데, 이는 고온으로 인한 발열 분해 반응으로 판단된다.¹³ 따라서 각 시료의 가교도(degree of curing)는 식(1)로부터 10 °C/min 승온속도로 측정된 미가교 고무 배합물 및 가교반응을 거친 고무 배합물의 열분석도를 통해 각각의 피크 면적을 측정하여 구할 수 있었다. ΔH_0 은 미가교 시료의 피크 면적, ΔH 는 가교 공정을 거친 시료의 피크 면적이다.

$$(\text{Degree of curing}) = \frac{\Delta H_0 - \Delta H}{\Delta H_0} \times 100 (\%) \quad (1)$$

앞서 서술한 바와 같이 원적외선의 흡수는 원적외선 고유의 진동수와 대상물질의 진동수가 같을 때 일어나며, 진동수가 같지 않을 경우에는 에너지

가 흡수되지 않고 그대로 통과하기 때문에 공명현상 및 이에 따른 발열 현상은 나타나지 않는다. 특히, 공명현상은 대상물질의 적외선 흡수영역에 따라 달라지는데, 1.3~2.5 μm 의 영역에서는 대상물질의 기본 분자 진동에 의해 적외선이 흡수되나 2.5~25 μm 의 영역에서의 적외선 흡수는 분자의 진동상태 변화에 의하여 일어나게 되며, 25~1000 μm 까지의 회전영역은 분자의 회전에너지 변화에 의하여 입사된 적외선이 흡수된다. 따라서 본 연구에서 사용되는 미가교 EPDM 블렌드의 적외선 분광 분석을 통하여 원적외선 조사 시의 흡수 스펙트럼을 분석하고자 하였으며 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 원적외선 조사 대상 물질인 미가교 EPDM 블렌드는 원적외선 파장영역에서 특성 피크를 나타내었으며, 배합 시료의 적외선 흡수 스펙트럼을 통해 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 원적외선 조사 영역 6~8 μm 영역에서 가교 반응이 효과적인 것으로 판단하였다.

Figure 5에서 열풍 및 원적외선 가교 공정에서 카본블랙을 80 phr 충전한 EPDM 컴파운드의 두께별 온도 측정 결과를 나타내었다. 250 $^{\circ}\text{C}$ 시험 조건에서 1 mm 두께 시편의 시간에 따른 온도 변화를 비교해 보면 원적외선에 의한 가교 공정에서는 열풍 방식에 비해 초기의 온도 상승이 빠르게 일어나며 챔버 내부 온도보다도 높은 온도를 나타내고 이후 안정화되는 거동을 보이는데, 이러한 현상은 가열된 챔버 내부의 공기와 더불어 원적외선

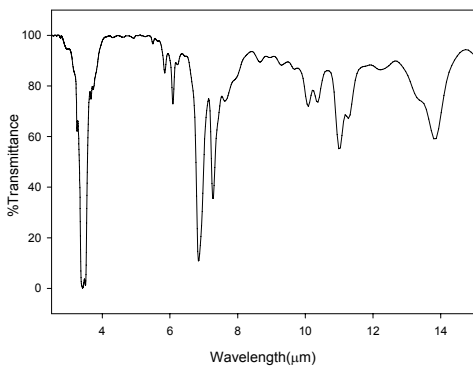
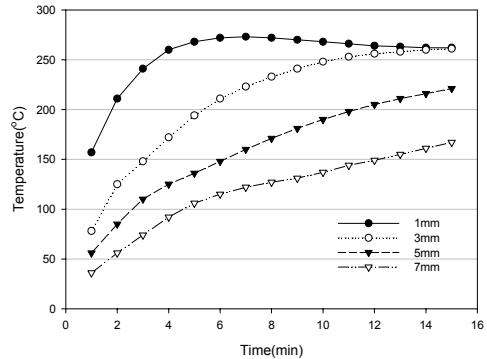
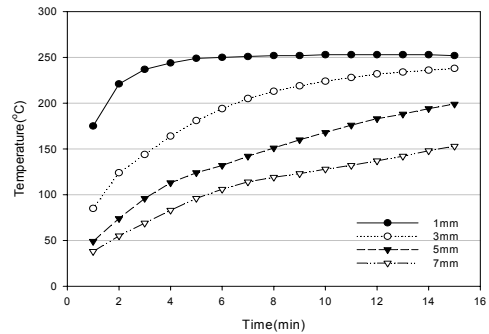


Figure 4. FT-IR spectra of unvulcanized EPDM compounds(CB 80phr).



(a) far-infrared vulcanization



(b) hot air vulcanization

Figure 5. Temperature on various thickness of EPDM compounds(CB 80phr) by different vulcanization method at 250 $^{\circ}\text{C}$.

히터에서 발생한 원적외선이 직접 시료의 가열효과를 나타내기 때문으로 판단되며 4~6분대의 높은 온도의 증가는 급격한 온도 상승에 의해, 가교시 발생하는 발열에너지가 포함된 것으로 판단된다. 또한, 열풍 및 원적외선가교 방식에 관계없이 컴파운드 두께가 증가할수록 온도 증가가 더디게 일어나고 이에 따른 두께별 온도 편차가 발생하는 현상이 관찰되었으나, 열풍 가교 공정에 비해 원적외선 가교 공정에서는 시간이 경과함에 따라 두께별 온도 편차가 줄어드는 경향을 나타내었다. 특히 열풍 가교시 1 mm와 3 mm 두께 시편의 온도 편차가 지속적으로 유지되는데 반해 원적외선 가교에서는 12분 이상 가교할 경우 1 mm 및 3 mm 시료가 동일한 온도 분포를 나타내었다. 이는 조사 대상 물질에 대한 침투 깊이가 깊은 원적외선의 특

Table 3. Analytical Data Based on DSC Thermogram of Vulcanized EPDM Compounds(CB 80phr) with Various Thickness by Different Vulcanization Method

Thickness (mm)		1	3	5	7
ΔH (J/g)	Far-infrared vulcanization	0.00	0.33	0.78	0.94
	Hot air vulcanization	0.05	0.71	0.90	0.98

* ΔH_0 : 1.149 J/g

* Vulcanization condition: 250°C×3min

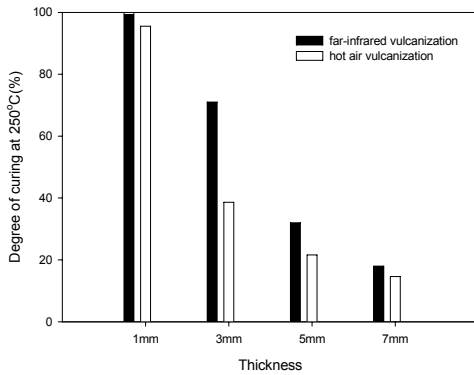


Figure 6. Degree of curing on various thickness of EPDM compounds(CB 80phr) by different vulcanization method at 250°C for 3min.

성에 기인하는 것으로 판단된다.

Table 3은 250 °C에서 원적외선 및 열풍에 의해 가교된 EPDM 배합물을 DSC로 분석하여 측정된 발열량 결과이며, 각각의 발열량을 미가교 시료의 발열량과 비교하여 상기 식(1)로부터 가교도를 분석하였다. Figure 6에서는 원적외선 및 열풍에 의한 EPDM 컴파운드의 두께별 가교도 결과를 나타내었다. 고무 두께별 가교도 평가를 통해 원적외선 및 열풍에 의한 가교 방법에 관계없이 가교 시료의 두께가 증가할수록 가교도가 급격하게 감소하는 경향을 관찰할 수 있으나, 원적외선가교의 경우 열풍가교에 비해 두께에 따른 편차가 상당히 감소되었다. 이는 3 mm 시료의 가열에 유효한 선형 온도 측정 실험과 동일한 결과로, 열풍에 의한 가교와는 달리 원적외선의 높은 침투성에 기인하는 원적외선가교의 특성 때문으로 판단된다. 동일 반응 조건에서 원적외선 및 열풍의 가교 방법에 따른

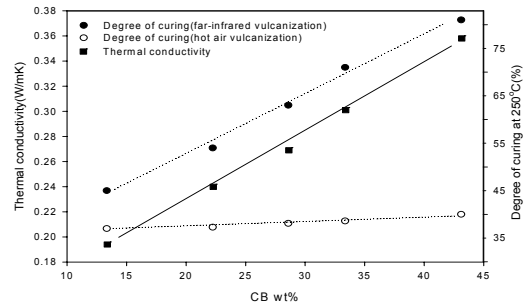


Figure 7. Degree of curing vs. thermal conductivity of EPDM compounds(thickness: 3mm; vulcanization condition: 250°C×3min) with various carbon black content.

가교도를 비교해 보면 원적외선에 의한 가교 시료들의 가교도가 열풍 공정에 비해 높게 나타났으며, 5 mm 두께까지의 가교도 역시 상대적으로 높게 나타났다. 특히, 3 mm 두께에서는 원적외선 가교 시료가 열풍 가교 시료에 비해 약 2배 이상 증가됨을 확인할 수 있었다.

Figure 7에서는 20, 40, 60, 80 및 140 phr의 카본블랙 함량별 원적외선 및 열풍에 의한 가교도 측정 결과를 wt%로 전환하여 카본블랙 함량별 열전도도 측정 결과와 비교하여 나타내었다. Figure 7에 나타난 바와 같이, EPDM 컴파운드의 카본블랙 wt%가 증가할수록 열전도도는 선형적으로 증가하며, 원적외선에 의한 EPDM의 가교도는 열전도도의 측정 결과와 유사한 경향을 나타낸 반면, 열풍에 의한 가교 시료의 가교도는 열전도도 증가율에 비해 매우 낮은 증가율을 나타내었다. 이는 주로 컴파운드 표면 가열을 통해 열에너지를 전달시키는 열풍가교와는 달리 원적외선가교는 전자선 형태의 가열로 컴파운드 내부(최대 3 mm)까지 열에너지가 침투하기 때문에 열전도도 상승효과에 민감하게 영향을 받는 것으로 판단된다. 또한, 이러한 현상은 마이크로파에 의한 고무 가열 현상과 마찬가지로 원적외선 가교 공정에서도 전자 분극 (electronic polarization), 이온 변형(ion deformation), 계면 분극(interfacial polarization) 등에 의한 에너지 손실이 시료의 열전도 특성과 복합적으로 작용하며 따라서 원적외선 가교 공정이 열풍에 비해 카본블랙 배합 고무의 가열에 보다 유효하게 작용하

는 것으로 판단된다.¹⁴

IV. 결 론

원적외선에 의한 EPDM 가교 특성에 대한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 적외선 분광 분석을 통해 EPDM 컴파운드의 적외선 흡수 스펙트럼을 측정하였으며, 적외선 흡수 스펙트럼 결과를 통해서 EPDM 컴파운드는 본 연구의 가교 시험을 위해 제작된 원적외선 히터의 방사 영역인 6~8 μm 에서 원적외선에 의한 가교가 효과적인 것으로 판단되었다.

(2) 250 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서 EPDM 컴파운드의 두께 및 시간에 따른 온도 변화를 원적외선 및 열풍에 의한 가교 공정에 따라 측정한 결과, 원적외선 방식에서는 열풍 방식에 비해 초기의 온도 상승이 빠르게 일어나며 챔버 내부 온도보다 높은 온도를 나타내고 이후 안정화되는 현상을 나타내었다. 또한 원적외선가교 공정에서는 열풍가교에 비해 시간이 경과함에 따라 두께별 온도 편차가 줄어드는 경향을 확인하였다.

(3) 원적외선에 의해 가교된 컴파운드의 가교도 분석 결과, 열풍 가교에 의한 컴파운드에 비해 동일 조건에서 가교도가 증가하였으며, 특히 3 mm 이상 두께의 시료의 경우 약 2배가량 가교도가 증가하는 결과를 나타내었다. 또한, 원적외선에 의한 EPDM의 가교도는 EPDM 컴파운드의 카본블랙 함량에 따른 열전도도의 측정 결과와 유사한 경향을 나타낸 반면 열풍에 의한 가교 시료의 가교도는 열전도도 증가율에 비해 매우 낮은 증가율을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 에너지관리공단이 시행하는 에너지·자원기술개발사업(과제코드: 2006-E-ID11-P-41-3-010)의 연구 결과의 일부이며 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. W. Hofmann, "Rubber Technology Handbook", ed. by W. Hofmann, p. 399, Oxford University Press, USA, 1989.
2. 조원제, 최세영, 유종선, 하창식, 윤정식 譯, "고무 기술의 기초", p. 197, 한국신발·피혁연구소, 2000.
3. 박래준, "광선치료학", p. 10, 대학서림, 2005.
4. 방인수, 이광익, "원적외선에 관한 고찰", *대한물리치료사협회지*, 7(1), 41 (1986).
5. 특허청, "원적외선 원료 및 응용제품", *신기술동향조사보고서*, 472, 2004.
6. V. J. Duchacek, "Effect of temperature on the course of thiuram-accelerated sulfur vulcanization", *J. Appl. Polm. Sci.*, 19, 1617 (1975).
7. D. S. Campbell, "Structural Characterization of Vulcanizates XI. Network-Bound Accelerator Residues", *Rubber Chem. Technol.*, 44, 771 (1971).
8. M. Mooney, "A Theory of Large Elastic Deformation", *J. Appl. Phys.*, 11, 582 (1940).
9. G. Gee and S. H. Morrel, "Quantitative Characterization of Cure IV. Definition and Measurement of Rate of Cure for Pure-Gum Natural-Rubber Compounds", *Rubber Chem. & Technol. J.*, 25, 254, (1952).
10. D. W. Brazier, C. H. Nickel, "Thermoanalytical Methods in Vulcanizate Analysis I. Differential Scanning Calorimetry and the Heat of Vulcanization", *Rubber Chem. Technol.*, 48, 26 (1975).
11. M. L. Bhaumik, D. Banerjee, and A. K. Sircar, "Studies in hard rubber reaction. Part II. Effect of organic accelerators", *J. Appl. Polm. Sci.*, 9, 1367 (1965).
12. J. K. Rabek, "Experimental Methods in Polymer Chemistry", John Wiley & Sons, New York, 1984.
13. 하창식, 조원제, "Dynamic DSC에 의한 고무의 가교 반응 해석", *엘라스토머*, 28(2), 134 (1993).
14. C. Y. Park, J. K. Kim, and S. K. Min, "Microwave Application to the Vulcanization of Rubber Compound (I) The Heating Characteristics of White Carbon by Microwave", *Elastomer*, 32(5), 318 (1997).