



원형 변형 시험을 이용한 고무 가황물의 수명 예측

최 성 신

세종대학교 화학과

(2009년 1월 14일 접수, 2009년 2월 10일 수정, 2009년 3월 2일 수정 및 채택)

Service Lifetime Prediction of Rubber Vulcanizate Using Circular Deformation Test

Sung-Seen Choi

Department of Chemistry, Sejong University, 98 Gunja-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-747, Korea

E-mail : sschoi@sejong.ac.kr

(Received January 14, 2009, Revised February 10, 2009, Revised & Accepted March 2, 2009)

I. 서 론

다른 소재가 갖지 못하는 고무 소재만의 독특한 특성은 변형 후 원상태로 회복하는 능력이다. 고무 소재는 유리전이온도가 낮아 일반 사용 조건에서 진동을 흡수하거나 실링을 필요로 하는 부품으로 널리 사용되고 있다.¹⁻⁵ 충격 흡수, 방진, 실링 등의 우수한 특성을 갖는 고무 소재의 약점 중의 하나는 산소, 오존, 라디칼, 혹은 열에 의해 노화가 빠르게 진행되는 것이다. 방진 고무 소재의 경우, 대부분 압축 상태에서 진동을 흡수하는데, 열화 후 나타나는 현상으로는 형상의 파괴, 방진 성능의 저하, 소음 발생 등을 들 수 있으며 결국에는 방진 기능을 상실하여 제품 손상을 유발시킨다. 실링 고무 소재의 경우에도 열화에 의해 형상의 변형, 실링 성능의 저하가 나타나며 열화가 심하게 진행된 경우에는 실링 기능을 상실하여 제품 손상 및 심각한 인적, 물적 피해를 일으킬 수 있다. 따라서 고무 소재의 노화에 의한 특성의 저하 및 수명 예측에 대한 연구가 필요하다.

고무 부품은 대부분 변형된 형태로 사용되기 때문에 영구 변형이 심하게 일어나면 고무 소재가 갖는 본래의 특성을 잃게 된다. 고무 가황물이 변형되었어도 가교 밀도, 가교 형태, 고분자 사슬의 배열 등 초기 상태가 그대로 유지되면, 변형에 가해졌던 힘을 제거하면 쉽게 원상태로 완전히 회복될 것이다. 하지만 그렇지 않은 경우에는 원상태로 회복되지 않고 어느정도 영구 변형이 일어나게 된다. 고무 가황물의 영구 변형은 고온에서 장기간 방치한 경우에 잘 나타난다. 고무 가황물의 영구 변형 원인 중의 하나로 가교 밀도의 변화를 들 수 있다.⁶ 고무 가황물의 가교 밀도는 열노화에 의해 변한다.⁷⁻¹¹ 고무 소재는 가교에 의해 비로소 원하는 물리적/화학적 특성을 구현할 수 있으며, 가교 방법으로는 황에 의한 가교,¹²⁻¹⁴

과산화물에 의한 가교,¹⁵ 레졸에 의한 가교¹⁶ 등을 들 수 있다. 황에 의한 가교가 이들 중 가장 널리 사용되고 있다. 가교제의 종류와 함량은 가교 특성과 가교 밀도에 영향을 준다.¹⁷⁻²⁵ 황 가교는 우수한 물성을 보이거나 황 결합 에너지가 비교적 약해 열 노화에 약하다는 단점이 있다. 황 가교, 특히 다황 가교는 열에 의해 쉽게 분해되어^{6,13,24} 가교 밀도의 하락을 유발한다. 고무 가황물에 남아 있는 가교제는 새로운 가교를 형성할 수 있으며^{6,13} 이는 가교 밀도 증가로 나타난다. 노화에 의한 가교 밀도와 가교 형태의 변화는 영구 변형을 일으키는 주요 요인 뿐만 아니라 물성을 변화시키는 주요 원인이기도 하다. 가교 밀도와 형태는 고무 가황물의 모듈러스, 경도, 신장률, 인장 강도 등의 물성을 결정한다.¹³

고무 소재의 노화에 의한 특성을 측정하는 표준시험법으로는 대표적으로 KSM 6788, ISO 188 (가황 고무의 노화 시험 방법), KSM ISO 3384 (가황 또는 열가소성 고무-상온 및 고온 압축에서 응력 완화 측정 방법), KSM 6518 (가황 고무 물리 시험 방법), 그리고 KSM ISO 815 (가황 또는 열가소성 고무-상온, 고온 또는 저온에서의 영구 압축률 측정 방법)를 들 수 있다. KSM 6788, ISO 188 (가황 고무의 노화 시험 방법)에는 노화 온도와 노화 기간 등이 제시되어 있으며 노화 전과 후의 가황물의 물성 변화를 측정하는 방법이 소개되어 있다. KSM ISO 3384 (가황 또는 열가소성 고무-상온 및 고온 압축에서 응력 완화 측정 방법)은 압축 장치와 반향력 측정 장치를 이용하여 고무 시험편을 일정 비율로 압축시켜 초기 반향력과 노화 후 반향력을 측정하여 그 차이를 응력 완화로 나타내는 방법을 소개하고 있다. KSM ISO 815 (가황 또는 열가소성 고무-상온, 고온 또는 저온에서의 영구 압축률 측정 방법)는 영구압축률율을 측정하는 방법으로, 지름 29.0 mm, 두께 12.70 ± 0.13 mm 인 원기둥 시험편을 사용하여 압축 시험 장치

에서 15% 혹은 25% 압축시켜 일정 온도에서 일정 기간 동안 방치한 후 압축 장치에서 제거하여 30분 후에 줄어든 길이를 측정하여 영구 압축 줄음률을 측정하는 방법이 기술되어 있다.

방진이나 실링 고무 소재를 비롯한 대부분의 고무 제품에 요구되는 공통적인 특성으로는 변형에 대한 회복력을 들 수 있다. 특히, 이러한 부품은 외부 변형에 대한 대응이 신속히 이루어져야 하므로 1초 이내의 매우 짧은 시간에 대응하는 순간회복률을 측정하는 방법이 필요하다. 하지만 위에 소개된 표준 시험법으로는 순간회복률을 측정하기 곤란하다. 직접 순간회복률을 측정하는 것은 곤란하지만 측정 시간에 따른 회복률의 변화가 우수한 직선 관계식을 보이면 이를 이용하여 순간회복률을 측정할 수 있다. Gillen 등²⁵은 고무 가황물을 압축한 후 지그를 풀고 시험편을 꺼내 측정 시간에 따른 압축률 변화를 측정하였다.

본 논문에서는 고무 소재의 변형을 시각적으로 잘 보여주는 원형 변형 시험법에 대해 소개하였다. 원형 변형 시험법^{6,26,27}은 직선 시험편을 둥글게 말아 원으로 변형시켜 노화 후 회복률을 측정하는 방법으로 다음과 같은 여러가지 장점을 갖고 있다. 먼저 인장 시험편을 사용하기 때문에 별도의 시험편 몰드가 필요하지 않고, 요구하는 시험편의 크기가 작기 때문에 한 장의 인장 시험편에서 10개 이상의 시험편을 얻을 수 있어서 시험편간 오차를 크게 줄일 수 있다. 또한 직선 시험편이 원형으로 변형된 것을 시각적으로 확인할 수 있으며, 시험편이 작아 다량의 노화 시험에도 적합하고 별도의 지그를 사용하지 않으므로 노화 매질을 공기 이외에 액체를 사용할 수 있다. 원형 변형 시험법은 효율적으로 회복률과 순간 회복률을 측정할 수 있으므로 고무 소재의 변형 및 회복률 측정에 유용하게 사용할 수 있을 것으로 기대되며, 특히 순간회복률이 중요한 특성으로 요구되는 방진과 실링 고무 부품의 평가에 더욱 요긴하게 사용될 수 있을 것이다.

II. 원형 변형 시험 방법

원형 변형 시험 과정은 Figure 1과 같이 간단히 표현할 수 있다. 시험편은 인장 시험편을 사용하면 된다. 인장 시험편이 아니어도 편평한 가황된 고무 시험편이면 모두 사용 가능하다. 시험편을 일정한 폭과 길이로 자른 후 양 끝을 편으로 고정하여 진원을 만든다. 시험편의 폭은 시험편의 두께보다 2배 이상 (인장 시험편의 경우 폭은 4 mm 이상) 되게 하고 시험편의 길이는 시험편의 폭보다 최소 5배 이상 (인장 시험편의 경우 길이는 40 mm 이상) 길게 한다. 두께 2 mm인 인장 시험편을 사용하는 경우에는 폭은 5~10 mm, 길이는 80~140 mm를 추천한다.

시험편은 충전제-충전제 간의 상호작용(Mullins effect)이 미치는 영향을 없애기 위해 50% 이상 잡아 늘렸다가 놓는 것을 5회 이상 반복한 후 사용한다. 직선 시험편을 원형으로 변형시

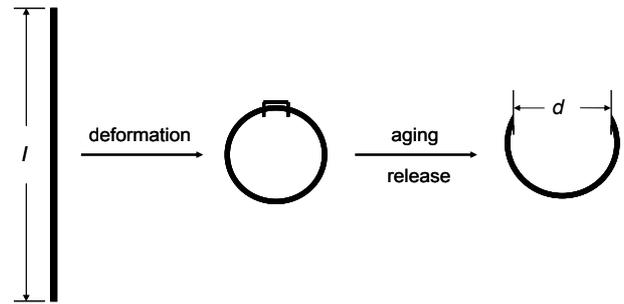


Figure 1. Process of circular deformation test.

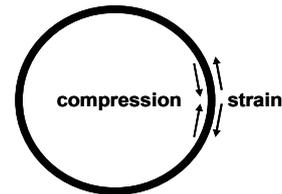


Figure 2. Strain application to circularly deformed sample.



Figure 3. Picture of circularly deformed rubber sample.

키면 바깥쪽은 인장되고 안쪽은 압축되어 인장과 압축이 동시에 적용되는 변형 형태를 이루게 된다 (Figure 2). 인장과 압축 정도는 시험편의 두께 중심에서 밖으로 나가면서 인장률이 증가하고 중심에서 안으로 들어오면서 압축률이 증가하게 된다. Figure 3은 직선 시험편을 원형으로 변형시킨 모습이다.

시험편의 길이가 짧아지거나 두께가 두꺼워지면 시험편에 가해지는 변형과 스트레스 양이 증가한다. 예를 들면, 시험편의 길이가 반으로 줄어드는 경우 가해지는 변형은 2배로 증가한다. 변형이 2배 증가하면 스트레스도 2배 정도 증가하게 된다. Table 1에는 시험편의 두께를 인장 시험편인 2 mm로 가정하였을 때 시험편 중심부의 직경과 최대 인장을 나타내었다. 시험편의 바깥 부분이 인장이 된 만큼 안쪽 부분은 압축된다. 시험편의 길이가 120 mm에서 60 mm로 2배 줄어들면, 최대

Table 1. Diameters and Maximum Strain of the Circularly Deformed Samples with 2 mm Thickness

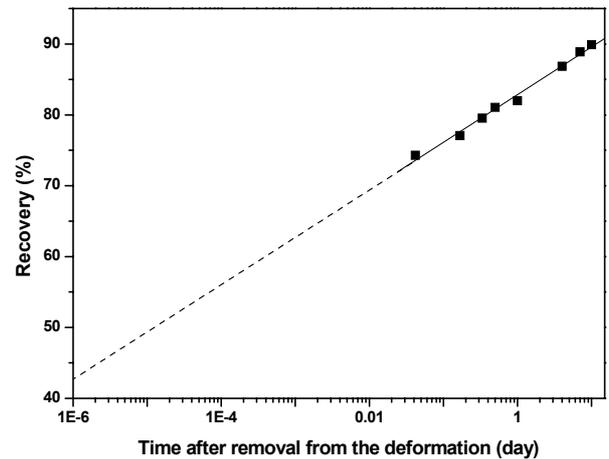
Length (mm)	60	80	100	120
Center Diameter (mm)	19.1	25.5	31.8	38.2
Maximum Strain (%)	10.5	7.8	6.3	5.2

**Figure 4.** Picture of the deformed rubber sample after release following thermal aging under circular deformation.**Figure 5.** Apparatus for circular deformation.

인장은 비례해서 5.2%에서 10.5%로 2배 증가한다. 이와 같이 원형 변형 시험 방법은 시험편의 길이만을 조정하여 변형률과 스트레스트 정도를 쉽게 조절할 있는 효율적인 시험 방법이라 할 수 있다.

원형 변형된 시험편을 노화시키고, 노화 후 시험편을 고정시킨 핀을 제거하여 회복률을 측정한다. Figure 4는 노화 후 양 끝을 고정시킨 핀을 제거하였을 때의 모습이다. 노화 후 변형되어 직선으로 돌아가지 못하고 타원으로 된 시험편을 볼 수 있다. 보다 정확한 진원을 만들기 위해서는 Figure 5와 같은 원형 치구를 사용하면 된다. 회복률은 노화된 시험편의 양 끝 거리를 직선 시험편의 길이로 나누어 백분율로 표시한다, $R(\%) = 100 \times (d/l)$.

물이나 오일 등 액체 매질에서 노화시키는 경우에는 원형

**Figure 6.** Typical plot for the recovery variation of a rubber composite after removal from the circular deformation with the measurement time.

변형시킨 시험편을 액체 매질에 넣은 상태로 노화시키면 된다. 액체 매질을 사용하는 경우에는 시험편의 뒤틀림을 막기 위해 핀으로 고정시키는 방법보다 원형 치구를 사용하는 것이 바람직하다.

노화 후 시험편을 꺼내 핀을 제거하거나 치구에서 꺼내 양 끝의 거리를 정확히 측정한다. Figure 6은 측정 시간에 따른 회복률의 변화를 도식한 것이다. y-축을 회복률(%)로 하고 x-축을 측정 시간으로 하되 척도를 로그로 하면 우수한 직선식을 얻을 수 있다. 직선식의 상관계수가 높기 때문에 1초 이하의 순간회복률을 직선식을 이용하여 구할 수 있다.

원형 변형 시험 과정을 요약하면 다음과 같다.

(1) 인장 시험편을 준비하고 시험편의 두께를 측정한다. 필요에 따라 시험편의 두께를 조절할 수 있다. 두께 2 mm인 인장 시험편을 사용하는 경우에는 폭은 5~10 mm, 길이는 80~140 mm를 추천한다.

(2) 시험편을 계획한 크기로 절단하고 10회 정도 50% 이상 잡아늘렸다 놓는 동작을 반복한 후, 시험편을 둥글게 말아 양 끝을 핀으로 고정시켜 진원이 되게 한다. 혹은 원형 치구를 사용하여 원형으로 변형시킨다.

(3) 원형으로 변형된 시험편을 온도가 정해진 대류 오븐에 넣어 일정 기간 동안 노화시킨다. 물과 같은 액체 매질에서 노화시키는 경우에는 원형으로 변형된 시험편을 온도가 맞추어진 액체 매질에 넣고 밀봉한 후 노화시킨다.

(4) 노화 후 핀을 제거하거나 원형 치구에서 꺼내 상온에 방치하면서 양 끝 단의 거리를 측정한다. 측정 시간은 임의로 결정할 수 있으나 1시간~30일 사이에서 측정한다.

(5) 회복률은 $R(\%) = 100 \times (\text{양 끝 단 거리} / \text{초기 시험편 길이})$ 로 계산한다. 순간 회복률은 x-축을 $\log t$ (t: 측정 시간), y-축을 회복률로 도식한 그래프의 최적 직선식에 순간 (0.1 초 이하)의 시간 값을 대입하여 구한다.

III. 압축 시험과 원형 변형 시험의 비교

KSM ISO 3384 (가황 또는 열가소성 고무-상온 및 고온 압축에서 응력 완화 측정 방법)는 영구 압축 줄음률을 측정하는 방법으로 고무 소재의 변형을 측정하는 가장 일반적인 시험 방법이다. 이 방법은 지름 29.0 mm, 두께 12.70 ± 0.13 mm 인 원기둥 시험편을 사용하여 압축 시험 장치에서 15% 혹은 25% 압축시켜 노화시킨 후 압축 장치에서 제거하여 30분 후에 줄어든 길이를 측정하여 영구 압축 줄음률을 측정하는 방법이다. Figure 7과 8은 동일한 고무 배합물을 사용하여 동일 조건에서 노화시킨 후 30분부터 100일까지 측정 시간에 따른 회복률 거동을 나타낸 것이다. 압축 시험의 경우에는 전반적으로 회복률이 증가하는 경향을 보이거나 초기에 오히려 회복률이 감소하는 현상을 볼 수 있다. Figure 7의 직선식에 대한 상관계수는 $r = 0.87$ 로 이 직선식을 이용하여 순간회복률을 구하는 것은 신뢰성이 매우 낮다고 할 수 있다. 반면에 원형 변형 시험의 결과는 Figure 8에서 보아 알 수 있듯이 매우 우수한 직선성($r = 0.99$)을 보이고 있다. Figure 8의 직선식은 $y = 7.59 \log x + 77.46$ 로 이 식에 $x = 10^6$ 일을 대입하면 0.09초에서의 순간회복률 31.92%를 구할 수 있다.

위의 실험 결과는 동일한 시험편 3개를 사용해서 실시하여 평균값을 도식한 것이다. 압축 시험이 우수한 직선성을 보이지 못하는 이유 중의 하나는 시험편의 균일성에 있다. 고무는 점탄성 특성을 가지고 있고 고무 가황물의 특성은 가교 밀도와 형태 등에 좌우되기 때문에 몰드에서 가황되어 나오는 고무 시험편의 형상은 몰드와 정확히 일치하지는 않고 몰드의 크기가 크면 그 차이는 더 크게 벌어지는 경향이 있다. 고무 가황물의 물성을 좌우하는 가교 밀도와 형태는 가교 온도와 시간 그리고 냉각 조건 등에 따라 다소 차이가 날 수 있다.

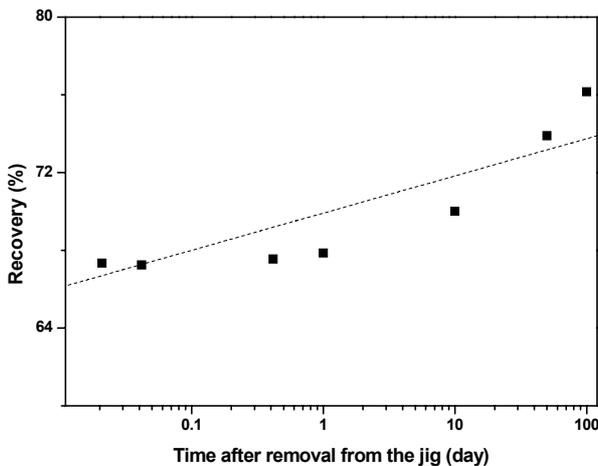


Figure 7. Variation of the recovery of a carbon black-filled rubber composite after removal from the compression jig with the measurement time.

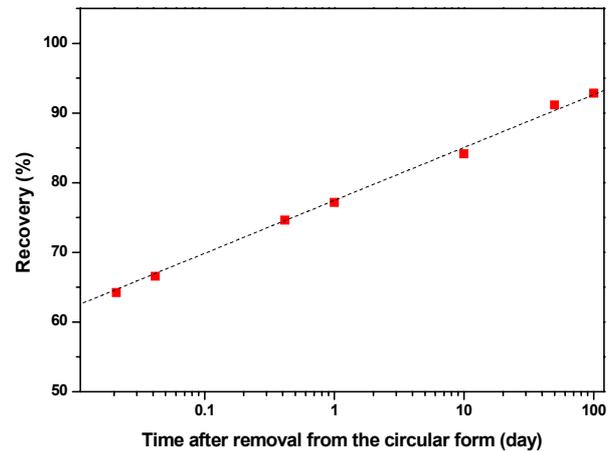


Figure 8. Variation of the recovery of a carbon black-filled rubber composite after removal from the circular deformation with the measurement time.

압축 시험편은 지름 29.0 mm, 두께 12.70 mm 인 원기둥 시험편으로 하나하나 따로 시험편을 제작해야 하기 때문에 시험편의 크기나 가교 밀도와 형태 등 초기 상태는 어느 정도 제각각 다를 수 밖에 없을 것이다. 하지만 원형 변형 시험은 동일한 인장 시험편에서 10여개의 시험편을 얻을 수 있으므로 시험편 간 초기 상태의 차이는 거의 무시할 수 있을 정도여서 시험 오차 요인을 그 만큼 줄일 수 있는 장점이 있다.

압축 시험과 원형 변형 시험 간의 차이는 참고문헌 28에 상세히 나와 있다. 간단히 그 내용을 소개하면 다음과 같다. SBR 배합물로 압축 시험편과 인장 시험편을 제조하였다. 압축 시험은 25% 압축한 후 대류 오븐에서 70 °C, 80 °C, 90 °C, 그리고 100 °C에서 6일, 15일, 그리고 30일간 노화시켰다. 노화 후 압축 지그에서 시험편을 꺼내 10분, 30분, 1시간, 10시간, 1일, 10일, 50일, 100일째 시험편의 높이를 측정하여 회복률을 구하였다. 원형 변형 시험은 두께 2 mm의 인장 시험편을 $5 \times 120 \text{ mm}^2$ 크기로 잘라 사용하였다. 노화 조건과 노화 후 측정 시간은 압축 시험과 동일하게 하였다. 압축 시험의 경우, 시간에 따른 회복률이 오히려 감소한 경우도 나타났다. 측정 시간과 회복률간의 직선식에 대한 상관 계수는 $r = -0.877 \sim +0.899$ 로 매우 낮았다. 반면에 원형 변형 시험 결과는 시간에 따른 회복률이 모두 직선적으로 증가하였으며, 상관 계수는 $r = 0.971 \sim +0.998$ 로 매우 높았다.

IV. 상온에서의 수명 예측 방법

원형 변형 시험법을 이용하여 상온에서 수명을 예측하는 방법은 기본적으로 고온 가속 시험한 결과를 아레니우스 식에 맞게 도식하여 얻은 직선식을 이용하는 것이다. 상온에서의 수명을 예측하기 위해서는 먼저 관리치를 설정하여야 한다. 예를 들면, 실링 고무 소재의 실제 특성과 원형 변형 시험과의

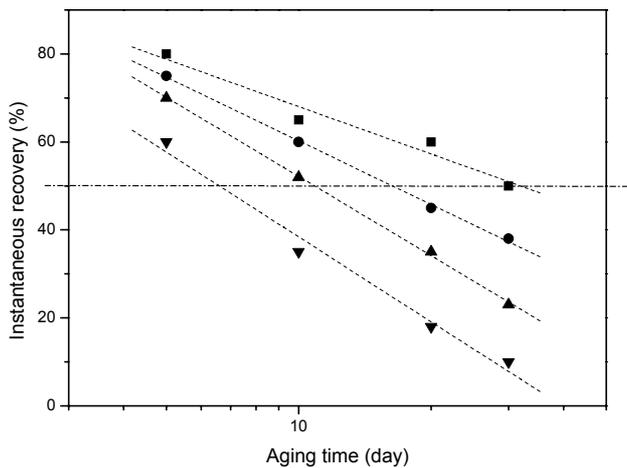


Figure 9. Variation of the instantaneous recovery at 0.9 sec after removal from the circular deformation of a rubber composite with the aging time. The squares, circles, up-triangles, and down-triangles indicate the aging temperatures of 60, 70, 80, and 90 °C, respectively.

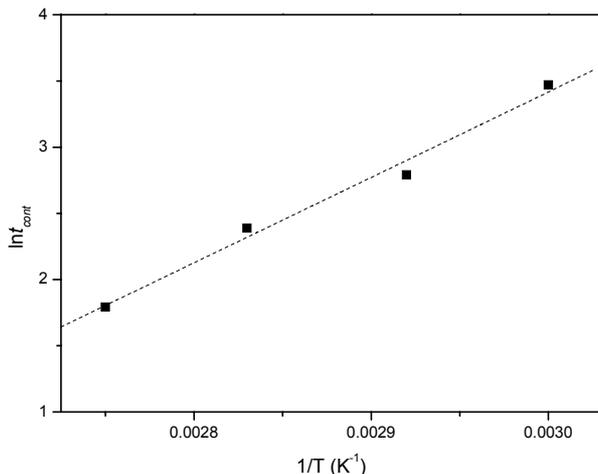


Figure 10. Variation of the controlled instantaneous recovery time (t_{cont}) as a function of the reciprocal temperature ($1/T$).

관계를 고려하여 관리치를 0.9초에서의 순간회복률이 50% 이하로 되는데 걸리는 기간으로 설정할 수 있다. 이러한 관리치를 설정하면 측정 시간-회복률 간의 우수한 직선 상관식으로부터 0.9초에서의 순간회복률을 각 온도에서 구한다. 0.9초 순간회복률을 Figure 9와 같이 얻게 되고 각 최적 직선식의 상관계수가 높으면, 여기서 얻은 직선식의 y-축 값에 50%를 대입하여 각 온도에서 0.9초 순간회복률에 걸리는 시간을 구할 수 있다. Figure 9의 직선식에 대입하여 얻은 관리치, t_{cont} (0.9초 순간회복률 50%)는 노화 온도 60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C에서 각각 32.1, 16.3, 10.9, 6.6일이다. 이 값을 아레니우스 도식으로 나타내면 Figure 10과 같다. Figure 10의 직선식은 $\ln t_{cont} = 6451(1/T) - 15.94$ ($r = 0.993$)이다. 이 식에 상온 20 °C를 대입하

면 436일을 얻게 된다. 이 값이 예측한 수명이 된다. 참고문헌 27은 원형으로 변형된 CR 가황물 시험편을 고온에서 가속 노화 시킨 결과를 이용하여 상온에서 수명을 예측한 결과를 소개하고 있다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 세종대학교 교내연구비 지원에 의한 논문임.

참고 문헌

1. 이종철, 김태근, 황기섭, 하기룡, “EPDM 함량 변화에 따른 SBR/EPDM 블렌드 혼합물의 내오존성과 물리적 성질에 관한 연구”, *Elastomer*, **43**, 8 (2008).
2. 김완두, 김완수, 우창수, 최성신, “저온환경에서 NR/BR 블렌드 조성비 및 오일함량이 방진고무재료의 기계적 특성에 미치는 영향”, *Elastomer*, **39**, 95 (2004).
3. 허병기, 강동국, 김혜영, 서관호, 박이순, “연료전지 스택 가스켓용 고무재료의 제조와 평가”, *Elastomer*, **42**, 232 (2007).
4. 유명호, 이택성, 도제성, 권종호, “Nitrile butadiene rubber의 비선형성에 대한 실험적 연구”, *Elastomer*, **42**, 159 (2007).
5. 김도현, 김현목, 이창섭, 안원술, 김준형, “NR 발포를 사용한 자기 밀폐형 고무 재료의 연구”, *Elastomer*, **41**, 88 (2006).
6. S.-S. Choi, “Influence of thermal aging on change of crosslink density and deformation of natural rubber vulcanizates”, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **21**, 628 (2000).
7. S.-S. Choi, “Change of crosslink density of sulfur-cured NR vulcanizates by thermal aging”, *Kor. Polym. J.*, **7**, 108 (1999).
8. S.-S. Choi, “Influence of rubber composition on change of crosslink density of rubber vulcanizates with EV cure system by thermal aging”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 1378 (2000).
9. S.-S. Choi, “Influence of internal strain on change of crosslink density in rubber vulcanizates”, *Polym. Int.*, **50**, 107 (2001).
10. S.-S. Choi, D.-H. Han, S.-W. Ko, and H. S. Lee, “Thermal aging behaviors of elemental sulfur-free polyisoprene vulcanizates”, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **26**, 1853 (2005).
11. S.-S. Choi, S.-H. Ha, and C.-S. Woo, “Thermal aging behaviors of rubber vulcanizates cured with single and binary cure systems”, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **27**, 429 (2006).
12. N. J. Morrison and M. Porter, “Temperature effects on the stability of intermediates and crosslinks in sulfur vulcanization”, *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 63 (1984).
13. R. W. Layer, “Recurring vulcanizates. I. A novel way to study the mechanism of vulcanization”, *Rubber Chem. Technol.*, **65**, 211 (1992).
14. M. R. Krejsa and J. L. Koenig, “Review of sulfur crosslinking fundamentals for accelerated and unaccelerated vulcanization”, *Rubber Chem. Technol.*, **66**, 376 (1993).
15. S. K. Chakraborty, A. K. Bhowmick, and S. K. De, “Mixed crosslink systems in elastomers”, *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol.*

- Chem.*, **C21**, 313 (1981-82).
16. M. van Duin and A. Souphanthong, "The chemistry of phenol formaldehyde resin vulcanization of EPDM: Part I. Evidence for methylene crosslinks", *Rubber Chem. Technol.*, **68**, 717 (1995).
 17. C. J. Hann, A. B. Sullivan, B. C. Host, and G. H. Kuhls, Jr., "Vulcanization chemistry, comparison of the new accelerator *N-t*-butyl-2-benzothiazole sulfenimide (TBSI) with *N-t*-butyl-2-benzothiazole sulfenamide (TBBS)", *Rubber Chem. Technol.*, **67**, 76 (1994).
 18. R. N. Datta, "Dual function curative for NR", *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 443 (1989).
 19. E. Morita, "Correlation analysis of curing agents", *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 744 (1984).
 20. D. S. Campbell, "Structural characterization of vulcanizates 12. Efficient vulcanization using a sulfenamide-thiuram disulfide accelerator system", *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 1366 (1972).
 21. M. S. Feldshtein, I. G. Chernomorskaya, E. N. Guryanova, and I. I. Eitingon, "Accelerator activity of 2-benzothiazole sulfenamide derivatives and the exchange of benzyl thiyl radicals with radioactive 2-benzothiazyl disulfide", *Rubber Chem. Technol.*, **35**, 562 (1962).
 22. S.-S. Choi, "Cure characteristics of carbon black-filled rubber compounds composed of NR, SBR, and BR", *Elastomer*, **35**, 215 (2000).
 23. S.-H. Chough and D.-H. Chang, "Kinetics of sulfur vulcanization of NR, BR, SBR, and their blends using a rheometer and DSC", *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 449 (1996).
 24. S.-S. Choi, "Bond dissociation of sulfur crosslinks in IR and BR vulcanizates using semi-empirical calculations", *Kor. Polym. J.*, **5**, 39 (1997).
 25. K. T. Gillen, R. Bernstein, and M. H. Wilson, "Predicting and confirming the lifetime of o-rings", *Polym. Deg. Stab.*, **87**, 257 (2005).
 26. S.-S. Choi, Hye-Min Lee, Ji-Eun Ko, and Min-Chul Kim, "Recovery behaviors of silica-reinforced SBR vulcanizates using circular deformation test", *J. Ind. Eng. Chem.*, **13**, 1169 (2007).
 27. S.-S. Choi and D.-H. Han, "Recovery prediction of thermally aged CR composite using deformation test", *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 3560 (2008).
 28. S.-S. Choi and D.-H. Han, "Comparison of recovery behaviors of thermally aged SBR composite from compressed and circular deformations", *Thermochimica Acta*, in press.