



## Analytical Techniques for Measurement of Crosslink Densities of Rubber Vulcanizates

Chae Eun Son and Sung-Seen Choi<sup>†</sup>

Department of Chemistry, Sejong University, 209 Neungdong-ro, Gwangjin-gu, Seoul 05006, Republic of Korea

(Received July 11, 2019, Revised July 22, 2019, Accepted August 1, 2019)

**Abstract:** It is important to analyze crosslink densities of rubber articles because the physical properties are dependent on the crosslink densities. In this paper, analytical techniques for the measurement of crosslink densities of rubber vulcanizates are described. The most widely used method to measure the crosslink density is a swelling method combined with the Flory–Rehner equation. Application of the interaction parameter ( $\chi$ ) of rubber and swelling solvent is critical because the crosslink density is absolutely dependent on the  $\chi$  value. Methods for obtaining  $\chi$  employ not only solubility parameters of the polymer and swelling solvent but also inverse gas chromatography (IGC). The solubilities of rubbers can be obtained using micro differential scanning calorimetry ( $\mu$ DSC), intrinsic viscosity measurement, and UV–visible spectroscopy. Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy has been also used for the measurement of the crosslink density using the  $T_2$  relaxation time, which is determined by spin–spin relaxation in solid-state NMR. For sulfur-cured rubber vulcanizates, crosslink densities according to the crosslink types of mono-, di-, and polysulfides are measured by treating the rubber samples with a chemical probe composed of thiol and amine compounds. Measurement methods of physical crosslinking by filler, crystallization, and ionic bonding have also been introduced.

**Keywords:** crosslink density, swelling method, interaction parameter, NMR

### Introduction

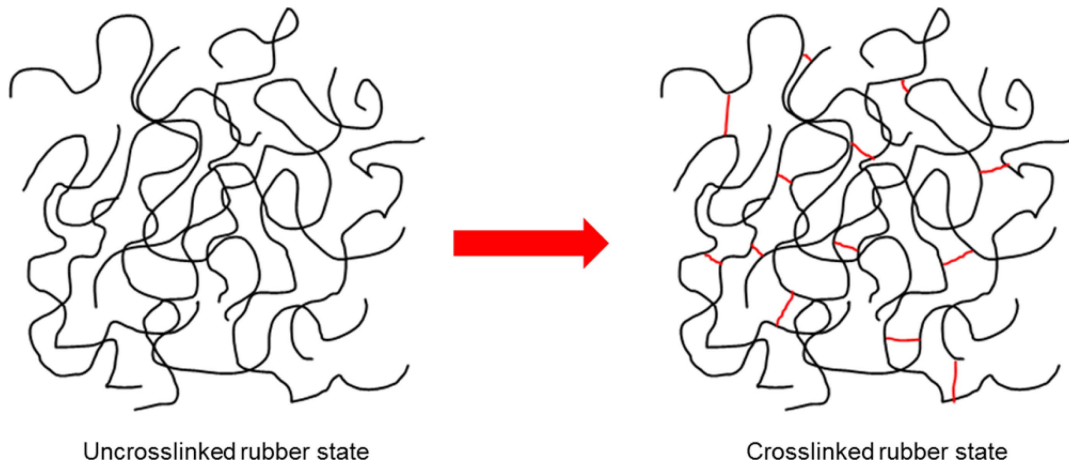
가교는 고분자 사슬간의 물리적 혹은 화학적 상호작용에 의한 연결이다. 물리적 가교는 사슬의 엉킴이나 사슬간의 이온 결합과 같은 상호작용에 의한 것이고, 화학적 가교는 분자 사슬간의 화학 결합에 의한 것이다. 고무를 가교시킬 경우 고무 사슬간에 3차원 망상 구조가 이루어진다(Figure 1). 망상 구조를 이룰 경우 고무 사슬을 신장시켜도 본래의 상태로 돌아가는 탄성을 갖는다. 가교된 고무는 우수한 물성과 화학적 특성을 갖기 때문에 가교되지 않은 고무보다 제품으로 활용하기에 적절하다. 이 때문에 고무를 가교하는 과정이 요구된다.

20세기 초 황에 의한 고무의 가교가 발견되면서 아민계 촉진제와 같은 다양한 물질을 사용하는 가교 기술이 발전하였다.<sup>1</sup> 황에 의한 가교뿐만 아니라 과산화물이나 레진 등에 의한 가교가 개발되었다.<sup>2</sup> 더불어 촉진제나 충전제 등 다양한 물질을 첨가하였는데, 이에 따라 가교밀도가 달라질 수 있다. Figure 2에 가교밀도에 따른 물성의 변화를 나타내었다.<sup>3</sup> 가교밀도가 증가할수록 경도와 모듈러스는 증가하고 신율은 감소한다. 인장강도는 일정수준 이상 증가하다 감소하는 경향을 보인다. 인장강도는 신장된 고무사슬의 배향에 의해 결정

화가 일어난 이후에 사슬이 끊어지면서 결정된다.<sup>3,4</sup> 가교밀도가 일정수준 이상 증가하면 가교점이 많아져 고무사슬의 배향이 제한되기 때문에 인장강도가 감소한다.<sup>3,5</sup> 고무에 황을 첨가하여 가교밀도가 물성에 미치는 영향을 확인하는 연구가 다수 진행되었다.<sup>6–10</sup> 과산화물에 의한 가교는 고분자의 탄소-탄소 화학결합에 의해 이루어지기 때문에 황에 의한 가교보다 가교길이가 짧다. 따라서 가교밀도가 동일할 경우, 황에 의한 가교물은 과산화물에 의한 가교물보다 상대적으로 낮은 유리전이온도를 가진다.<sup>11</sup> 황의 다황가교와 고리형 황화물 구조가 유리전이온도에서 사슬의 배향에 영향을 미친다.<sup>11</sup>

황에 의한 가교는 황과 가교촉진제, 산화아연(ZnO), 스테아린산(stearic acid)를 첨가하여 고무사슬에 단황( $\sim$ C-S-C $\sim$ ), 이황( $\sim$ C-S<sub>2</sub>-C $\sim$ ), 혹은 다황( $\sim$ C-S<sub>n</sub>-C $\sim$ ,  $n \geq 3$ )의 결합을 이루게 하는 가교이다. 황이나 가황촉진제의 황 결합은 열에 의해 잘 분해되어 라디칼을 생성한다. 결합이 깨진 황은 고무사슬에 황 결합을 도입한다.<sup>2</sup> 황 가교를 속도를 조절하기 위해 가해지는 가교촉진제에는 guanidine, thiazole, sulfenamide, dithiocarbamate, thiuram, thiourea 계 등이 있으며, 그 종류에 따라 가교 특성에 미치는 영향이 다르게 나타난다. 황과 가교촉진제의 비율을 다르게 하였을 경우 황 가교의 종류가 달라지기 때문에 가교촉진제/황(A/S) 비율에 따라 conventional (< 0.7), semi-EV (0.7–2.5), EV (> 2.5) 가교시스템으로 나눌 수 있다.<sup>2</sup>

<sup>†</sup>Corresponding author E-mail: [sschoi@sejong.ac.kr](mailto:sschoi@sejong.ac.kr)



**Figure 1.** Description of uncrosslinked and crosslinked rubber chains.

일반적으로 A/S 비가 증가함에 따라 단황 가교는 증가하고 다황 가교는 감소한다. 단황과 다황 가교의 비율은 고무의 물성에 큰 영향을 주기 때문에 이들을 분석하는 연구가 진행되고 있다.<sup>12-18</sup>

과산화물은 산소-산소(O-O) 결합이 열이나 자외선에 의해 분해되어 라디칼을 이루고, 사슬 내 수소를 제거하여 사슬간 탄소-탄소 결합을 이루게 한다. 포화 탄화수소로 이루어져 있는 고분자에서도 가교가 잘 일어나기 때문에 PE나 실리콘 고무, EPR의 가교에도 이용된다.<sup>2</sup> 탄소-탄소 간의 결합이 이루어지기 때문에 가황 가교보다 상대적으로 열노화 저항성이 좋지만, 배합물 내 다른 성분과 결합하여 가교효율이 낮아질 수 있는 제약이 있다. 이외에도 알킬페놀-포름알데히드 레졸 수지를 가해 Diels-Alder 반응을 이용한 가교,<sup>2</sup> 실리콘 고무의 백금촉매를 이용한 가교,<sup>19</sup> 아미노산, 수분을 이용한 가교<sup>2</sup> 등이 있다. 전자 빔을 이용해 라디칼을 생성하여 탄소-탄소 결합을 만드는 가교, 고무에 자외선 흡수제를 가하여 자외선을 조사하여 가교를 시키는 방법 또한 이용되고 있다.<sup>2</sup> Table 1에 주요 가교 시스템의 종류와 응용 고무 종류를 정리하였다.

가교제의 종류와 함량 그리고 가교조건에 따라 가교밀도가 달라져 물성이 달라지기 때문에 가교밀도를 분석하는 것이 중요하다. 본 논문에서는 고무 가교물의 가교밀도를 구하는 방법을 서술하였다. 가교밀도를 분석하는 방법은 고무와 상호작용이 좋은 용매(good solvent)에 담가 팽윤시켜 무게를 측정하는 팽윤법,<sup>37,38</sup> NMR을 이용한 방법,<sup>20</sup> 가교 중 운동상수 분석 방법,<sup>39</sup> DSC를 이용한 방법<sup>21</sup> 등이 개발되었다. 그 중에서도 가장 널리 이용되는 팽윤법과 NMR을 이용하여 가교밀

도를 분석하는 방법을 서술하였다.

### Measurement of Crosslink Density Using Swelling Method

가교된 고무는 좋은 용매에 담그면, 용매 분자가 고무사슬 내로 침투 한다. 가교밀도가 높을수록 가교된 고무 사슬 사이로 용매 분자가 침투할 수 있는 양이 적어지기 때문에 상대적으로 덜 팽윤된다. 이러한 현상을 이용하여 팽윤비(Q)를 구하고, 이를 역수로 하였을 경우 겔보기 가교밀도(1/Q)로 사용한다. 겔보기 가교밀도를 구하는 식은 다음과 같다.<sup>40-43</sup>

$$\frac{1}{Q} = \frac{W_u}{W_s - W_u} = \frac{W_u}{W_{sol}} \quad (1)$$

여기서  $W_s$ 는 팽윤된 가교물의 무게,  $W_u$ 는 팽윤되지 않은 가교물의 무게,  $W_{sol}$ 은 팽윤 용매의 무게이다. 팽윤되지 않은 가교물은 잔류 유기물을 제거한 것을 말한다. 겔보기 가교밀도를 정량적으로 나타내기 위하여 많은 연구가 진행되어왔다. 식 (2)의 Flory-Rehner 식을 이용하면 가교밀도( $X_c$ )를 구할 수 있다.<sup>44-46</sup>

$$X_c = -\frac{\ln(1-v_2)+v_2+\chi v_2^2}{V_1\left(v_2^{\frac{1}{3}}-\frac{v_2}{2}\right)} \quad (2)$$

여기서  $v_2$ 는 고분자의 부피분율,  $\chi$ 는 고분자-용매간 상호작용상수,  $V_1$ 는 용매의 몰부피( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )이다. 고분자의 부피분율은 앞서 서술한 팽윤비를 이용하여 식 (3)으로부터 구할 수

**Table 1.** Principal Cure Systems

Cure System	Rubber	Reference
Sulfur	NR, BR, SBR, EPDM, NBR	2-4, 6, 7, 9, 12, 17, 20-24
Peroxide	NR, BR, SBR, CR, PE, PP, EPR, silicon rubber	1, 2, 25-30
Resin	NR, EPDM, PE, PP	31-36

있다.

$$v_2 = \frac{\frac{W_r}{\rho_r}}{\frac{W_r + W_{sol}}{\rho_r + \rho_{sol}}} \quad (3)$$

여기서  $W_r$ 은 팽윤되지 않은 가교물 중 고무의 무게,  $W_{sol}$ 은 팽윤용매의 무게,  $\rho_r$ 은 고무의 밀도,  $\rho_{sol}$ 은 팽윤용매의 밀도이다. 팽윤비에서 고무와 팽윤용매의 밀도를 이용하면 Flory-Rehner식에서 고분자의 부피 분율을 구할 수 있다. Flory-Rehner 식은 격자 용액 이론을 기반으로 하기 때문에 몰분율이나 무게분율이 아닌 부피분율을 이용한다.

## Interaction Parameter

Flory-Rehner 식에서의 상호작용 상수(interaction parameter,  $\chi$ )는 고무와 팽윤용매 간의 상호작용의 차이에 의한 팽윤 정도의 차이를 보정하기 위해 필요한 값이다. 고무와 용매간의 상호작용에 따라 고무를 팽윤도가 달라지기 때문에 올바른 상호작용 상수를 이용하는 것이 매우 중요하다. Table 2에 주요 고분자와 용매간의 상호작용 상수를 정리하였다.<sup>47-65</sup>  $\chi$  값을 구하는 방법으로는 용해도상수를 이용하는 방법과 역기체크로마토그래피(inverse gas chromatography)를 이용하는 방법 등이 있다.

### 1. Calculation of interaction parameter using solubility parameter

$\chi$  값은 엔트로피와 엔탈피의 항으로 나눌 수 있으며, 엔탈피 기여를  $\chi_H$ 로 엔트로피 기여를  $\chi_S$ 라고 하였을 때,  $\chi$ 는 식 (4)로 표현할 수 있다.<sup>46</sup>

$$\chi = \chi_S + \chi_H = \chi_S + \frac{V_1}{RT}(\delta_S - \delta_P)^2 = \chi_S + \frac{V_1}{RT}(\delta_S - \delta_P)^2 \quad (4)$$

여기서  $\delta_S$ 와  $\delta_P$ 는 각각 용매와 고분자의 Hildebrand 용해도 상수(MPa<sup>1/2</sup>)이다. 이에 따라 식 (4)를 이용하여  $\chi$  값을 도출

하기 위해서는 고무와 팽윤용매의 용해도상수가 필요하다. 일반적으로 용해도상수가 유사한 물질일수록 상호작용이 좋다. 그룹기여방법(group contribution method)를 이용하여 Hildebrand와 Hansen에 의해 결정된 팽윤용매의 용해도상수를 Table 3에 정리하였다.<sup>66-69</sup> 용해도상수의 개념을 최초로 정의한 Hildebrand<sup>66</sup>는 액체상에서 분자들이 응집 되어있는 상태를 유지하기 위한 힘을 응집에너지(cohesive energy)를 이용하였다. 응집에너지와 간의 관계는 식 (5)와 같다.

$$\delta_S = \left(\frac{\Delta E_v}{V_m}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\Delta U_{vap}}{V_m}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\Delta H_{vap} - RT}{V_m}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

**Table 3.** Solubility Parameters of Solvents and Polymers Obtained Using Various Methods

Materials	Solubility parameter (MPa <sup>1/2</sup> )	Method	References
n-Octane	15.3, 15.5	GCM <sup>a</sup>	70
Cyclohexane	16.0, 16.80	GCM <sup>a</sup>	70
Toluene	18.2, 18.16	GCM <sup>a</sup>	70
m-Xylene	18.0, 18.72	GCM <sup>a</sup>	70
Chloroform	19.0, 18.95	GCM <sup>a</sup>	70
THF	19.4, 19.46	GCM <sup>a</sup>	70
Methanol	29.6, 29.61	GCM <sup>a</sup>	70
Ethanol	26.50, 26.52	GCM <sup>a</sup>	70
Isopropyl alcohol	23.5, 23.58	GCM <sup>a</sup>	70
NR	17.0	GCM <sup>a</sup>	70
BR	17.0	GCM <sup>a</sup>	70
PE	17.0	GCM <sup>a</sup>	70
PP	16.5, 14.74	GCM <sup>a</sup> , IGC	71, 72
PIP	16.34	IGC	71
EPR	14.74	IGC	71
PDMS	14.1-13.6	IGC	72
PS	18.5, 18.99, 18.73	GCM <sup>a</sup> , $\mu$ DSC, $[\eta]^b$	73
PVA	20, 20.73	GCM <sup>a</sup> , IGC	70, 74

a: Group contribution method

b: Intrinsic viscosity measurement

**Table 2.** Interaction Parameters between Solvents and Polymers

Solvent	Polymer				Reference
	NR	BR	SBR	EPDM	
n-Heptane	0.5	-	-	0.417-0.430	47, 48
n-Decane	0.43	0.463	-	-	49, 50
Cyclohexane	0.310	0.426	0.489	0.369-0.387	48, 51, 52
m-Xylene	0.4106	-	0.3908	0.406-0.419	48, 53, 54
Toluene	0.393	0.34, 0.47	0.446	0.477-0.481 0.49	48, 55, 56, 57, 58, 59
Benzene	0.451	0.21, 0.265, 0.325, 0.36	0.343	0.550-0.561	48, 51, 60, 61, 62, 63, 64
THF	0.446	-	-	0.503-0.503	48, 65

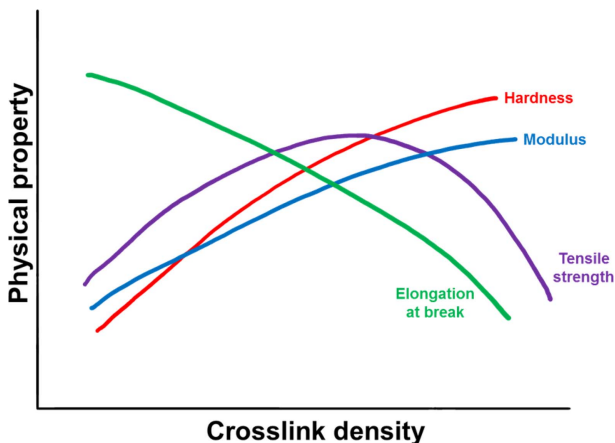
위 식에서  $\delta_S$ 는 용해도상수,  $\Delta E_v$ 는 응집에너지,  $V_m$ 은 액체 상에서 물질의 몰부피,  $\Delta U_{vap}$ 는 액체상에서 이상기체상으로 휘발되기 위한 에너지,  $\Delta H_{vap}$ 는 기화엔탈피,  $R$ 은 기체상수이다. 용매분자간에 작용하는 반데르발스 힘을 기화엔탈피를 통해 측정하여 이를 용해도상수에 도입한다. 하지만 이러한 방법은 용매분자간에 반데르발스 힘만이 작용한다는 것을 가정하였기 때문에 분산력, 쌍극자 상호작용, 수소결합이 작용하는 극성용매에는 적용이 불가하다는 한계가 있다. 이를 극복하기 위하여 Hansen<sup>67</sup>은 다음 식으로 분산력, 쌍극자 상호작용, 수소결합이 포함된 식으로 확장하였다.

$$\delta_{S,HSP} = (\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

여기서  $\delta_{S,HSP}$ 는 Hansen 용해도 상수,  $\delta_D$ 는 분산력,  $\delta_P$ 는 쌍극자 상호작용,  $\delta_H$ 는 수소결합에 대한 항이다. 위 세 가지 요소를 종합하여 나타낼 경우 극성용매까지 적용할 수 있다. 이러한 방법은 휘발성을 가지는 물질에 국한된 방법이기 때문에 고분자의 용해도상수를 결정하기엔 제한이 있다. 고분자의 용해도상수는 미세시차주사열량법(micro differential scanning calorimetry,  $\mu$ DSC), 고유점도법(intrinsic viscosity measurement), 그리고 자외선-가시선 분광법(UV-Visible spectroscopy)을 이용하여 구할 수 있다(Table 3).<sup>71-74</sup>

### 1.1. Measurement of solubility parameter using $\mu$ DSC

저분자량 물질은 DSC를 이용하여 휘발할 때의 엔탈피 값을 구하여 식 (5)에 대입하여 용해도상수를 구할 수 있지만, 고분자 물질은 휘발되기 전에 열분해가 되어 휘발에 의한 엔탈피 값을 측정할 수 없다. 이러한 문제를 해결하기 위해 Carvalho<sup>48</sup>는  $\mu$ DSC를 이용하였다.  $\mu$ DSC를 이용할 경우 DSC보다 더 높은 분자량 물질의 용해도상수를 측정할 수 있다.  $\mu$ DSC 내 두 부위로 나뉜 측정부에서 고분자에 용매를 두 번으로 나눠 첨가하여 용매의 용해도 엔탈피를 측정한다. 첫 번



**Figure 2.** Typical variation of physical properties with the crosslink density.

째 첨가 시에는 고분자의 용해가 일어나는 온도의 변화를, 두 번째 첨가 시에는 용매가 첨가되었을 때 일어나는 온도변화만을 측정한다. 이후 첫 번째 용매가 첨가된 엔탈피에서 두 번째 용매가 첨가된 엔탈피의 차이가 고분자 용해 엔탈피이다. 용매의 조성을 다르게 할 경우 용해 엔탈피가 가장 클 때, 그 용매의 혼합물의 용해도 상수가 고분자의 용해도 상수라고 할 수 있다.

### 1.2. Measurement of solubility parameter using intrinsic viscosity measurement

고무와 용매의 상호작용이 강할수록 고분자 사슬이 잘 풀어져 고유점도가 증가한다. 이에 따라 고분자의 용해도 상수는 고유점도가 가장 높은 용매 조성으로 유사하다. 점도 측정계를 이용하여 다양한 용매 비율을 가진 고분자 용액의 고유점도를 측정한다.<sup>48</sup> 일반적으로 Ostwald 점도계를 이용하여 일정 온도에서 고분자 용액의 흐름시간을 측정하며 고유점도를 구한다. 이후 두 가지 용매를 혼합하여 다음 식으로부터 용해도 상수를 구한다.

$$\delta_m = \delta_1\phi_1 + \delta_2\phi_2 \quad (7)$$

여기서  $\delta_m$ 은 고분자의 용해도상수,  $\delta_1$ 과  $\delta_2$ 는 서로 다른 순수한 용매의 고분자상수,  $\phi_1$ 과  $\phi_2$ 는 혼합 용매에서 각 용매의 부피비이다. 고유점도가 가장 높은 용매의 부피비에서 식 (7)로부터 고분자의 용해도상수를 구할 수 있다.

### 1.3. Measurement of solubility parameter using UV-Vis spectroscopy

고분자 용액에서 고분자와 용매 간의 상호작용이 강하면 용액에서 더 많은 분자가 빛을 흡수할 수 있는 것을 이용하여 용해도상수를 구할 수 있다.<sup>48</sup> 고분자가 좋은 용매에 녹으면 고분자 사슬이 용액 내에서 잘 풀어진 상태로 분포한다. 용매가 고분자와 잘 상호작용 할수록 고분자 사슬은 더 잘 풀어진 상태로 분포하기 때문에 자외선-가시선 분광기로 측정하였을 경우 투과되는 광량이 낮다. 이에 따라 고분자의 용해도상수와 가장 유사한 용매의 부피 조성에서 강한 흡광도를 보인다. 이러한 용매의 부피 조성으로부터 식 (7)에 따라 고분자의 용해도상수를 구한다. 반면 위 방법을 이용할 경우 고분자가 용액에 충분히 녹지 않아 용액의 혼탁도가 높으면 흡광도가 높게 측정될 수 있기 때문에 적절한 용매의 선정이 중요하다.

### 2. Measurement of interaction parameter using inverse gas chromatography (IGC)

IGC는 고분자와 용매가 상호작용을 잘 할수록 늦게 용리하여 머무름 부피가 증가하는 원리를 이용한다.<sup>48</sup> 컬럼 고정상에

대상 고분자를 도포하고 기체 상태의 용매를 용리시킨다. 컬럼 입구와 출구의 압력강하를 보정하기 위한 James-Martin 압력 보정인자( $j$ ), 운반기체의 흐름속도 보정인자( $F$ ), 용리 시간과 컬럼 내에 포함된 고분자의 양( $W_s$ )을 식 (8)에 대입하여 머무름 부피( $V_g$ )를 구할 수 있다. 식 (8)에서  $t_r$  과  $t_{rm}$  은 각각 주입한 용매 시료와 마커 (marker)의 머무름 시간이다.

$$V_g = \frac{j \times (t_r - t_m) \times F}{W_s} \quad (8)$$

머무름 부피를 식 (9)에 대입하여 무한 희박 활동도상수  $\ln(\Omega^\infty)$ 로 계산한 후 상호작용상수를 구할 수 있다.

$$\ln(\Omega^\infty) = \ln\left(\frac{RT}{V_g \times M_1 \times p^0}\right) - \frac{(B_{11} - V_1) \times p^0}{RT} \quad (9)$$

$$\chi = \ln(\Omega^\infty) - \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) + \ln\left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right) \approx \ln(\Omega^\infty) - 1 + \ln\left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right) \quad (10)$$

식 (9)에서  $R$ 은 기체상수,  $T$ 는 IGC 측정 온도,  $M_1$ 은 용매의 분자량,  $p^0$ 은 측정 온도에서의 용매의 증기압,  $B_{11}$ 은 제 2 차 비리얼상수,  $V_1$ 은 용매의 몰 부피이다. 식 (10)에서  $V_1$ 과  $V_2$ 는 각각 용매와 고분자의 몰부피이고,  $r_1$ 과  $r_2$ 는 각각 용매와 고분자의 밀도이다. 용매의 몰부피는 고분자의 몰부피보다 현저하게 낮기 때문에  $V_1/V_2$ 는 0에 가깝다. 이러한 방법을 통해 고분자나 용매의 용해도 상수의 계산 없이 고분자와 용매의

상호작용 상수를 구할 수 있다.

### Measurement of Crosslink Density Using NMR

자기장 하에 놓인 화합물의 짝을 이루지 않은 원자 핵의 스핀은 바닥 상태와 들뜬 상태로 분리되며, 이들의 에너지 차이는 라디오파(RF)에 해당된다. 공명 RF를 조사하면 흡수가 일어난다(Figure 3). 들뜬 상태의 스핀이 원래 상태로 돌아가는 것을 이완(relaxation)이라고 하는데, 스핀-격자 이완(spin-lattice relaxation,  $T_1$ )과 스핀-스핀 이완(spin-spin relaxation,  $T_2$ )이 있다. 스핀-격자 이완은 스핀과 주변 격자들의 열적 평형이 이루어지면서 에너지가 교환되는 것에 기인한다. 스핀이 높은 에너지 상태에서 낮은 에너지 상태로 갈 경우 RF 에너지는 주변 격자들로 이동하면서 스핀 이완이 일어난다. 스핀-스핀 이완은 같은 종류인 두 개의 이웃한 핵이 서로 다른 자기양자수를 갖지만 동일한 세차운동 속도를 갖고 있을 때, 양자 상태의 상호교환에 기인한다(Figure 4). 이러한 스핀-스핀 이완을 이용하여 가교밀도를 구하는 방법이 연구되었다.<sup>71-80</sup> Table 4에 고무 종류와 가교 시스템이 다른 경우에 NMR을 이용하여 가교밀도를 측정한 문헌을 정리하였다. 가교된 고무의 분자구조에 따른  $T_2$ 시간의 변화를 Figure 5에 나타내었다. 가교된 사슬은 가교되지 않은 사슬보다  $T_2$ 시간이 빠르기 때문에 이를 이용하여 가교밀도를 구할 수 있다.

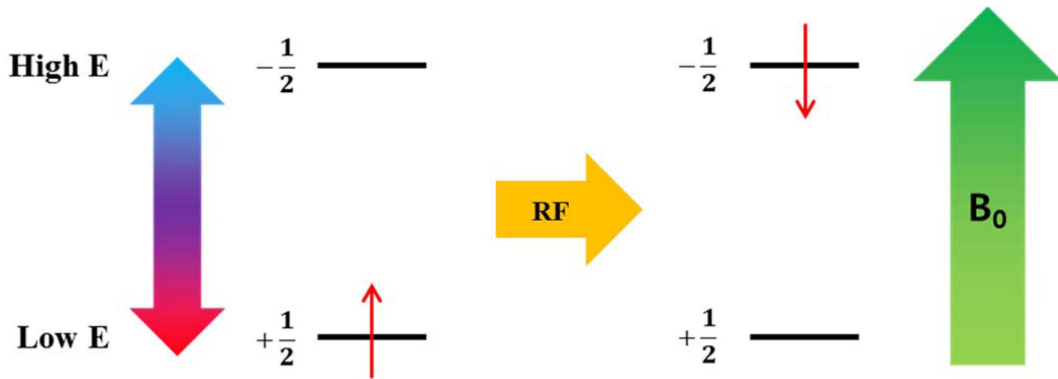


Figure 3. Absorption of resonance frequency by ground state nuclear spin.

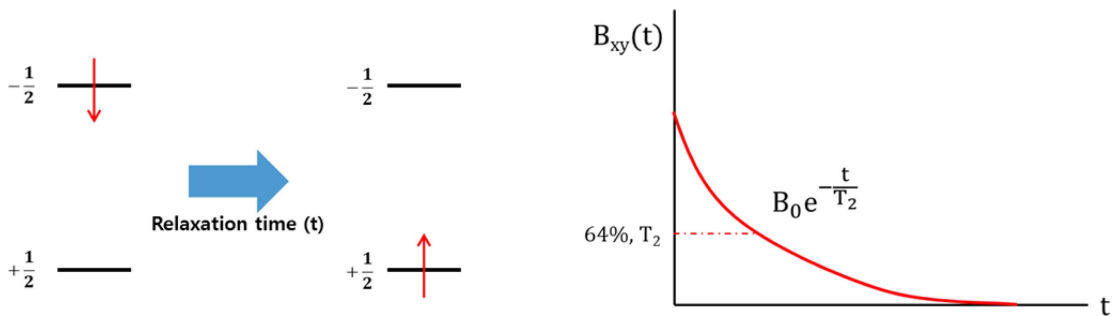


Figure 4. Description of  $T_2$  time due to spin-spin relaxation.

**Table 4.** NMR Techniques for Measurement of Crosslink Density

Method	Polymer	Filler	Cure system	References
Solid <sup>1</sup> H-NMR	PE/PP	-	Peroxide	72
	EPDM	-	Peroxide	73
	NR	-	Sulfur	74
	BR	Carbon black	Sulfur	75
	EPDM/PP	-	Peroxide	76
	NR	Carbon black	Sulfur	77
	NR	Carbon black	Sulfur	78
Solid <sup>13</sup> C-NMR	NR	-	Sulfur	74
	NR	Carbon black	Sulfur	78
Liquid <sup>1</sup> H-NMR	NR	Carbon black	Sulfur	79

고체NMR을 이용하여 가교물을 분석할 경우, 온도를 증가시키며 가교물의 T<sub>2</sub>시간을 측정할 때, T<sub>2</sub>시간이 일정하게 유지되는 값(high temperature plateau T<sub>2</sub> relaxation, T<sub>2</sub><sup>p</sup>)을 통해 가교 세그먼트의 정량적 분석이 가능하다.<sup>72</sup> 가교물의 T<sub>g</sub>로부터 100~150 K 이상에서 T<sub>2</sub> 시간을 측정하여 화학적, 물리적 결합의 평균 위치를 계산할 수 있다. T<sub>2</sub><sup>p</sup>를 이용하여 가교밀도를 구하는 식은 다음과 같다.

$$Z = T_2^p / aT_2^{r1} \tag{11}$$

$$M_w = ZC_{\infty}M_u/n \tag{12}$$

여기서, Z는 가교점의 개수를 뜻하고, a는 사슬의 주축에서 가장 가까운 핵스핀에 대한 세그먼트 축과 내부핵 벡터 사이의 각에 의존하는 이론적인 계수이다. 지방족 양성자를 가지

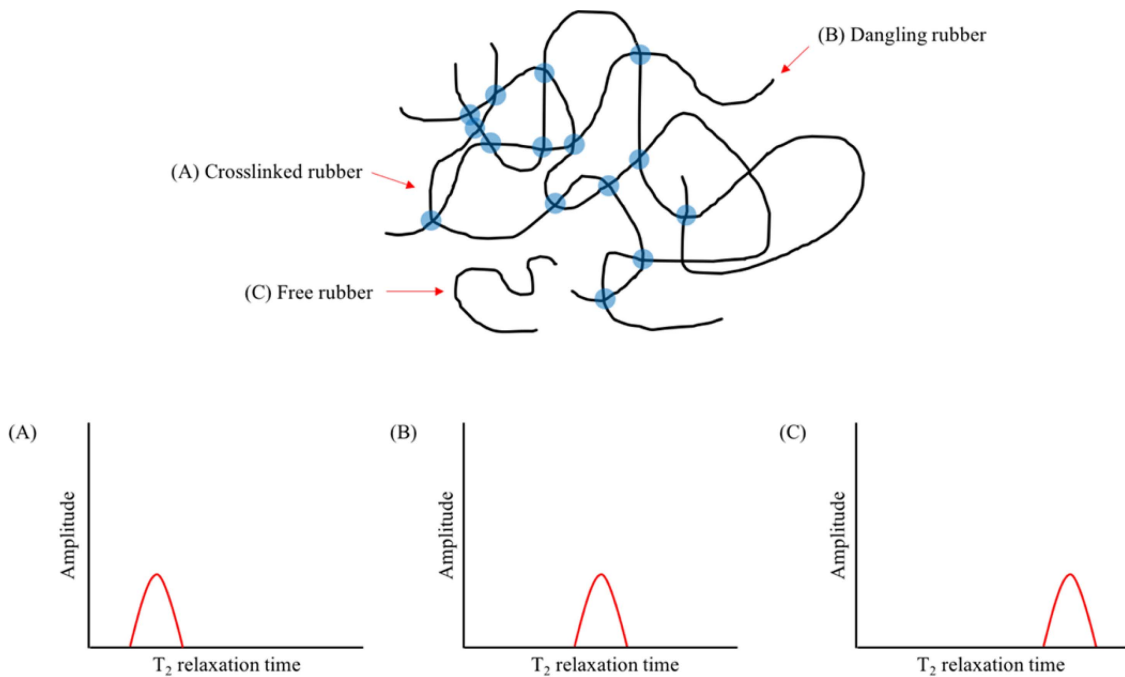
는 고분자의 경우 a값은 6.2에 근사한다. T<sub>2</sub><sup>r1</sup> 값은 T<sub>g</sub> 이하에서 고무사슬에 의해 이루어진 단단한 격자(rigid lattice) 내 수소-수소 간 상호교환에 기인한 T<sub>2</sub> 시간이다. 이로부터 네트워크 내 가교점의 물질량(M<sub>w</sub>)은 식 (12)과 같이 나타낸다. 앞서 언급한 Z값과 공중합체의 기본사슬의 수평균물질량(M<sub>u</sub>), n은 기본 사슬 내 탄소간의 결합 수, C<sub>∞</sub>은 시편 내 사슬의 통계적 개수이다.

들뜬 스핀이 이완하면서 방출하는 전자기복사선이 자유 유도 감쇠(free induction decay, FID) 신호이다. 이러한 FID 신호를 이용하여 황 가교의 길이를 측정할 수 있는 방법 또한 고안되었다.<sup>71</sup> 황에 의한 가교결합은 단황, 이황, 다황 결합으로 다양하게 구성되어있는데, <sup>13</sup>C-NMR을 이용하여 가교결합의 종류와 평균적인 황의 길이를 분석할 수 있다. 황 가교의 결합 길이는 다음 식으로 나타낸다

$$L_c = 2 \times \left( \frac{M_S}{A_R} \right) \times \left( \frac{A_{ST}}{n_{CST} \times M_{ST}} \right) \tag{13}$$

여기서, L<sub>c</sub>는 가황고무 내 황 가교 결합의 길이, M<sub>S</sub>는 가황고무 내 황 원자의 몰수, A<sub>R</sub>는 가황 고무의 FID 증폭 값, A<sub>ST</sub>는 표준물질의 FID 증폭 값, n<sub>CST</sub>는 표준물질의 특징 피크에 해당하는 원자의 표준 물질의 분자 내 개수, M<sub>ST</sub>는 표준물질의 몰수이다. 톨루엔을 표준 물질로 이용하여 천연고무의 chemical shift 를 통해 고무 내 cavity size를 측정하여 위 방법의 재현성을 나타낸다.<sup>71</sup>

NMR을 이용하여 얻은 가교밀도는 팽윤법을 이용하여 얻은 가교밀도와 다소 차이가 있을 수 있다. Litvinov는 T<sub>2</sub><sup>p</sup>값을



**Figure 5.** Typical T<sub>2</sub> relaxation of (A) crosslinked, (B) dangling, (C) free rubber chains.

이용하여 가교밀도를 나타낼 경우,  $a$ 값과  $C_{\infty}$ 의 값이 정확하지 않기 때문에 15~25%의 오차가 존재할 수 있음을 보고하였다.<sup>72</sup> 또한 Dibbanti는 팽윤법보다 고체NMR로 측정하였을 때 가교밀도가 상대적으로 크게 나타날 수 있음을 보고하였다.<sup>80</sup> 이는 팽윤된 고무의 상태보다 팽윤되지 않은 고무의 상태에서 얽힘이 더 심하고, 고체NMR에서 이러한 얽힘까지 고려하여  $T_2$  값을 나타내기 때문이다.

## Measurement of Mono-, Di-, and Polysulfidic Crosslink Densities

가황 과정에서는 고무사슬 간에 단황, 이황, 다황 결합이 이루어져 가교를 이룬다. 황 결합들의 비율은 고무 소재의 물성에 영향을 주기 때문에 이를 분석하는 연구가 이루어졌다.<sup>81-89</sup> 이황과 다황 가교 결합을 끊는 과정과 다황 결합만을 끊는 과정을 통해서 세 가지 황 가교 결합의 비율을 알 수 있다. Thiol과 amine 화합물을 이용하여 이황과 다황 가교 결합을 끊는 방법이 연구되었다.<sup>85-89</sup> Propane-2-thiol과 piperidine을 이용하여 다황 가교 결합을, hexanethiol과 piperidine을 이용하여 이황과 다황 가교 결합을 끊는 방법이 먼저 연구되었다.<sup>85-86</sup> Kiroski는 앞서 이용된 용매인 n-heptane 대신 toluene을 이용하여 이황과 다황 가교 결합을 hexane-1-thiol과 piperidine을 chemical probe로 사용하여 끊고, propane-2-thiol과 piperidine을 chemical probe로 사용하여 다황 가교 결합을 끊어내는 실험방법을 고안하였다.<sup>88</sup> 하지만 piperidine은 유전독성이나 생식독성 등의 인체에 유해한 영향을 주기 때문에 대체할 수 있

는 아민계열 물질이 필요하였다. Choi 등은 n-hexylamine을 piperidine을 대체할 수 있는 아민계열로 이용하여 2% 미만의 낮은 오차율을 갖는 실험결과를 도출하였다.<sup>89</sup>

단황, 이황, 다황 가교의 가교밀도를 구하는 과정을 Figure 6에 나타내었다. 고무 내 유기물을 THF, n-hexane 을 이용하여 추출/제거한 후 고무를 건조시킨다. 이후 모든 황 가교에 의한 가교밀도를 toluene을 이용한 팽윤법을 이용하여 구한다. 단황과 이황 가교에 의한 가교밀도를 구하기 위해서 고무를 미리 팽윤시키고, chemical probe로 propane-2-thiol과 n-hexylamine을 사용한 toluene 용액에 담가 다황 가교 결합을 끊는다. 다황 가교 결합이 끊어진 후에는 시료를 팽윤 용매인 톨루엔에 담가 잔류 chemical probe를 제거하고 팽윤시킨다. 톨루엔을 한번 교체하는 것이 바람직하다. 이후 팽윤된 고무의 무게를 측정한다. 다중 황 가교를 끊기 위하여 chemical probe로 propane-2-thiol 대신 hexanethiol을 이용하고 이후 과정은 동일하다. 팽윤 전후의 무게를 비교하여 Flory-Rehner 식을 이용하여 가교밀도를 구한다.

다황 가교를 끊은 가교밀도는 이황과 단황의 가교밀도, 이황과 다황 가교를 끊은 가교밀도는 단황의 가교밀도이다. 이를 기반으로 각 황 가교 길이에 의한 가교밀도의 비율은 다음과 같이 결정한다.

$$PS(\%) = 100 \times (TS - (MS + DS))/TS \quad (10)$$

$$DS(\%) = 100 \times (MS, PS - PS/S) \quad (11)$$

$$MS(\%) = 100 \times MS/TS \quad (12)$$

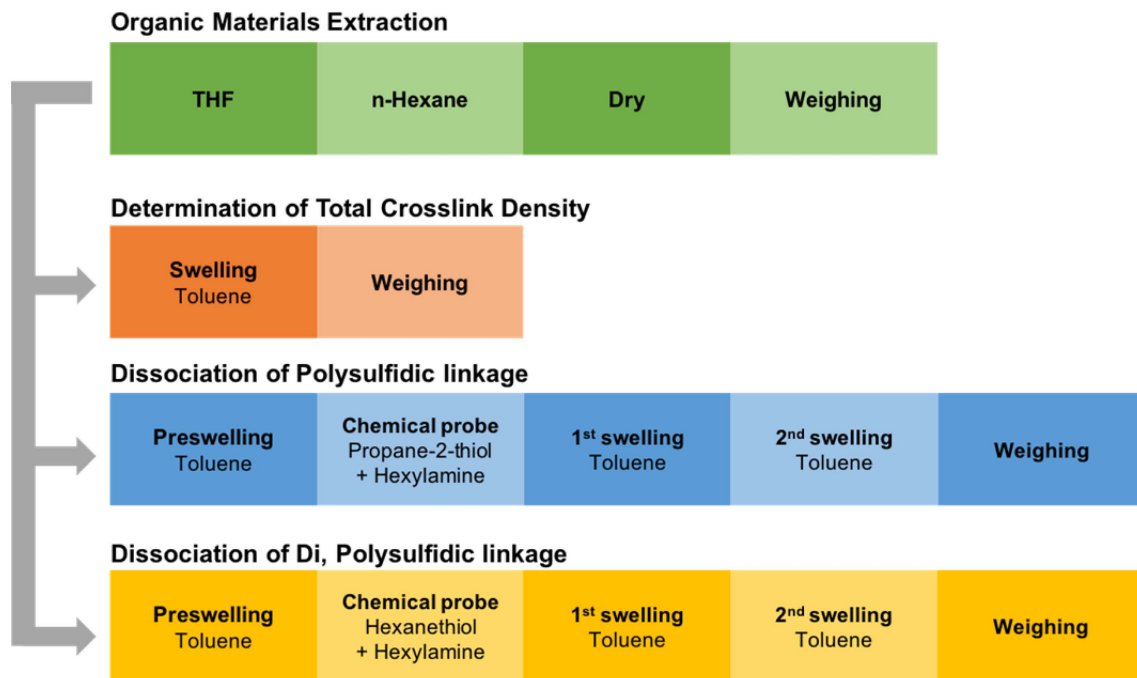


Figure 6. Process of different type of sulfidic crosslink densities.

여기서 TS는 추가교밀도, MS는 단황의 가교밀도, DS는 이황의 가교밀도, PS는 다황의 가교밀도를 의미한다.

## Measurement of Physical Crosslink Density

공유결합에 의한 화학적 가교 이외의 결합을 물리적 가교 결합이라 한다. 고분자는 충전제와의 상호작용에 의해 결합 고무를 생성하며 물리적 상호작용을 한다. Fei는 같은 가교시스템에서 카본블랙을 가했을 때, 카본블랙의 표면과 고분자 간의 접촉에 의해 결합고무가 생성되어 가교밀도가 상대적으로 높음을 보고하였다.<sup>89</sup> 고분자 내 결정에 의해서도 PE이나 EVA와 같이 결정을 생성하는 고분자는 좋은 용매 내에서도 결정이 충분히 풀어지지 않아 상대적으로 가교밀도가 높게 측정된다.<sup>90</sup>

Flory-Rehner 식은 충전제가 포함되지 않은 고무에 대한 가교밀도 식이기 때문에, 충전제를 고려한 가교밀도는 Kraus 식을 이용하여 나타낼 수 있다.<sup>91,92</sup>

$$\frac{V_{r0}}{V_r} = 1 - m \frac{F}{1-F} \quad (13)$$

여기서  $V_{r0}$ 은 충전제가 가해지지 않은 고무의 팽윤된 부피분율,  $V_r$ 은 충전제가 가해진 고무의 팽윤된 부피분율,  $F$ 는 충전제의 부피분율이다. 충전제가 가해지지 않은 고무의 부피분율은 오로지 고무의 화학결합을 통한 가교밀도를 나타내고, 충전제가 가해지면 화학결합과 더불어 충전제와 고무사슬의 상호작용이 포함한 가교밀도를 나타낸다.  $V_{r0}$ 와  $V_r$ 값을 Flory-Rehner 식에 대입하여 총 가교밀도에서 화학적 가교밀도의 차이로부터 충전제에 의한 고무의 물리적 가교밀도를 구할 수 있다. Hwang은 실리카와 카본블랙을 SBR에 가하여 Kraus plot을 하였을 때 총 가교밀도와 화학적 가교밀도를 파악하여 충전제의 보강역할을 하는 물질들의 영향을 연구하였다.<sup>92</sup> 충전제가 다르게 첨가된 고무의 팽윤된 부피분율은 충전제의 양에 따라 달라진다.  $V_{r0}/V_r$ 을 y축으로,  $F/(1-F)$ 를 x축으로 하여 도식하였을 때 기울기를 구하여 충전제와 고무사이의 상호작용 정도를 파악하였다.

## References

1. A. S. Aprem, K. Joseph, and S. Thomas, "Recent developments in crosslinking of elastomers", *Rubber Chem. Technol.*, **78**, 458 (2005).
2. M. Akiba, "Vulcanization and crosslinking in elastomers", *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 475 (1997).
3. F. Zhao, W. Bi, and S. Zhao, "Influence of crosslink density on mechanical properties of natural rubber vulcanizates", *J. Macromol. Sci. B*, **50**, 1460 (2011).
4. M. Nasir and G. K. Teh, "The effects of various types of crosslinks on the physical properties of natural rubber", *Eur. Polym. J.*, **24**, 733 (1988).
5. M. Tosaka, S. Murakami, S. Poompradub, and S. Kohjiya, "Orientation and crystallization of natural rubber network as revealed by WAXD using synchrotron radiation", *Macromolecules*, **37**, 3299 (2004).
6. J. Lal, "Effect of crosslink structure on properties of natural rubber", *Rubber Chem. Technol.*, **43**, 664 (1970).
7. R. Fan, Y. Zhang, C. Huang, Y. Zhang, Y. Fan, and K. Sun, "Effect of crosslink structures on dynamic mechanical properties of natural rubber vulcanizates under different aging conditions", *J. Appl. Polym. Sci.*, **710**, 81 (2001).
8. D. Balladares, S. Toki, T. Z. Sen, B. Yalcin, and M. Cakmak, "The effect of natural rubber crosslink density on real time birefringence, true stress and true strain behavior", *Macromol. Symp.*, **185**, 149 (2002).
9. C. M. Kok and V. H. Yee, "The effects of crosslink density and crosslink type on the tensile and tear strengths of NR, SBR and EPDM gum vulcanizates", *Euro. Polym. J.*, **22**, 341 (1986).
10. Y. Minoura, S. Yamashita, H. Okamoto, T. Matsuo, M. Izawa, and S. Kohmoto, "Crosslinking and mechanical property of liquid rubber. II. Curative effect of aromatic diols", *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 3101 (1978).
11. R. Hagen, L. Salmen, and B. Stengerg, "Effects of the type of crosslink on viscoelastic properties of natural rubber", *J. Polym. Sci. B.*, **34**, 1997 (1996).
12. S.-S. Choi and E. Kim, "A Novel system for measurement of types and densities of sulfur crosslinks of a filled rubber vulcanizate", *Polym. Test.*, **42**, 62 (2015).
13. R. W. Layer, "A postcrosslinking accelerator system for natural rubber based on thiocarbonyl sulfonamides", *Rubber Chem. Technol.*, **60**, 89 (1987).
14. W. Salgueiro, A. Marzocca, A. Somoza, G. Consolati, S. Cerveney, F. Quasso, and S. Goyanes, "Dependence of the network structure of cured styrene butadiene rubber on the sulphur content", *Polymer*, **45**, 6037 (2004).
15. J. I. Cunneen and R. M. Russell, "Occurrence and prevention of changes in the chemical structure of natural rubber tire tread vulcanizates during service", *Rubber Chem. Technol.*, **43**, 1215 (1970).
16. B. Saville and A. A. Watson, "Structural characterization of sulfur vulcanized rubber networks", *Rubber Chem. Technol.*, **40**, 100 (1967).
17. D. S. Campbell, "Structural characterization of vulcanizates part X. Thiol-disulfide interchange for cleaving disulfide crosslinks in natural rubber vulcanizates", *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1201 (1969).



18. D. Kiroski, J. Sims, A. L. Gregory, and D. E. Packham, "The use of thiolamine chemical probes in network characterisation of NBR vulcanizates", *Kautsch. Gummi Kunst.*, **50**, 716 (1997).
19. L. M. Lopez, A. B. Cosgrove, J. P. Hernandez-Ortiz, and T. A. Osswald, "Modeling the vulcanization reaction of silicon rubber", *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 675 (2007).
20. A. M. Zaper and J. L. Koenig, "Solid state carbon-13 NMR studies of vulcanized elastomers. II, Sulfur vulcanization of natural rubber", *Rubber Chem. Technol.*, **60**, 252 (1987).
21. V. Ouehacek and A. Kuta, "A study of sulfur-free thiuram vulcanization using differential scanning calorimeter", *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **27**, 1089 (1989).
22. 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).
23. A. J. Tinker, "Crosslink distribution and interfacial adhesion in vulcanized blends of NR and NBR", *Rubber Chem. Technol.*, **63**, 503 (1990).
24. W. Salgueiro, A. Somoza, A. J. Marzocca, G. Consolati, and F. Quasso, "Evolution of the crosslink structure in the elastomers NR and SBR", *Rad. Phys. Chem.*, **76**, 142 (2007).
25. L. D. Loan, "Peroxide crosslinking of ethylene-propylene rubber", *J. Polym. Sci. A*, **2**, 3053 (1964).
26. J. P. Berry and W. F. Watson, "Stress relaxation of peroxide and sulfur vulcanizates of natural rubber", *J. Polym. Sci.*, **18**, 201 (1955).
27. Y. Ikeda, Y. Yasuda, S. Makino, S. Yamamoto, M. Tosaka, K. Senoo, and S. Kohjiya, "Strain-induced crystallization of peroxide-crosslinked natural rubber", *Polymer*, **48**, 1171 (2007).
28. L. Gonzalez, A. Rodrigues, A. Marcos, and C. Chamorro, "Crosslink reaction mechanism of diene rubber with dicumyl peroxide", *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 203 (1996).
29. Q. Yu and S. Zhu, "Peroxide crosslinking of isotactic and syndiotactic polypropylene", *Polymer*, **40**, 2961 (1999).
30. E. Borsig, A. Fiedlerova, L. Rychla, M. Lazer, M. Ratzsch, and G. Haudel, "Crosslinking of polypropylene-polyethylene blends by peroxide and the effect of pentaerythritol tetraallyl ether", *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 467 (1989).
31. R. P. Lattimer, R. A. Kinsey, R. W. Layer, and C. K. Rhee, "The mechanism of phenolic resin vulcanization of unsaturated elastomers", *Rubber Chem. Technol.*, **62**, 107 (1989).
32. V. Tanrattanakul, K. Kosonmetee, and P. Laokicharoen, "Polypropylene/natural rubber thermoplastic elastomer: Effect of phenolic resin as a vulcanizing agent on mechanical properties and morphology", *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 3267 (2009).
33. M. 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).
34. A. Masa, S. Limori, R. Saito, T. Sakai, A. Kaesaman, and N. Lopattananon, "Strain-induced crystallization behavior of phenolic resin crosslinked natural rubber/clay nanocomposites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 42580 (2015).
35. W. Pechurai, K. Sahakaro, and C. Nakason, "Influence of phenolic curative on crosslink density and other related properties of dynamically cured NR/HDPE blends", *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 1232 (2009).
36. S.-S. Choi and O.-B. Kim, "Mass spectrometric monitoring of change of resole structures by compounding and curing of EPDM compound", *Polym. Test.*, **58**, 181 (2017).
37. Z. Y. Ding, J. J. Aklonis, and R. Salovey, "Model filled polymers. VI. Determination of the crosslink density of polymeric beads by swelling", *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **29**, 1035 (1991).
38. O. Kraus, "Swelling of filler-reinforced vulcanizates", *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 861 (1963).
39. H. Kato and H. Fujita, "Development of synergistic curing systems for polychloroprene", *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 949 (1982).
40. H. Inomata, N. Wada, Y. Yagi, S. Goto, and S. Saito, "Swelling behaviours of N-alkylacrylamide gels in water: effects of copolymerization and crosslinking density", *Polymer*, **36**, 875 (1995).
41. K. Y. Lee, J. A. Rowley, P. Eiselt, E. M. Moy, K. H. Bouhadir, and D. J. Mooney, "Controlling mechanical and swelling properties of alginate hydrogels independently by cross-linker type and cross-linking density", *Macromolecules*, **33**, 4291 (2000).
42. G. M. Eichnbaum, P. F. Kiser, A. V. Dobrynin, S. A. Simon, and D. Needham, "Investigation of the swelling response and loading of ionic microgels with drugs and proteins: the dependence on cross-link density", *Macromolecules*, **32**, 4867 (1999).
43. N. A. Peppas and E. W. Merrill, "Crosslinked poly(vinyl alcohol) hydrogels as swollen elastic networks", *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 1763 (1977).
44. M. Amin, G. M. Nasr, G. Attia, and A. S. Gomaa, "Determination of the crosslink density of conductive ternary rubber vulcanizates by solvent penetration", *Mater. Lett.*, **28**, 207 (1996).
45. B. Guo, F. Chen, Y. Lei, X. Liu, J. Wang, and D. Jia, "Styrene-butadiene rubber/halloysite nanotubes nanocomposites modified by sorbic acid", *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 7329 (2009).
46. 정유연, "에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체의 상호작용 상수와 용해도 상수에 대한 고찰", 세종대학교 대학원 석사학위논문, 2018.

47. J. K. Kim and M. A. Paglicawan, "Effect of devulcanizer on the properties of natural rubber vulcanizates", *Philippine J. Sci.*, **133**, 87 (2004).
48. Z. Hrnjak-Murgic, J. Jelencic, M. Bravar, and M. Marovic, "Influence of the network on the interaction parameter in system EPDM vulcanizate-solvent", *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 991 (1997).
49. W. Salgueiro, A. Somoza, I. L. Torriani, and A. J. Marzocca, "Cure temperature influence on natural rubber-a small angle X-ray scattering study", *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **45**, 2966 (2007).
50. R. W. Brotzman and P. J. Flory, "Elastic behavior of cis-1,4-polybutadiene", *Macromolecules*, **20**, 351 (1987).
51. R. M. Masegosa, M. G. Prolongo, and A. Horta, "g interaction parameter of polymer – solvent systems", *Macromolecules*, **19**, 1478 (1986).
52. S. Seghar, N. Ait Hocine, V. Mittal, S. Azem, A. F. Al-Zohbi, B. Schmaltz, and N. Poirot, "Devulcanization of styrene butadiene rubber by microwave energy: Effect of the presence of ionic liquid", *eXPRESS Polym. Lett.*, **9**, 1076 (2015).
53. J. Kruzalak, R. Dosoudil, and I. Hudec, "Thermo-oxidative aging of rubber composites based on NR and NBR with incorporated strontium ferrite", *J. Elast. Plast.*, **50**, 71 (2017).
54. J. Kruzalak, M. Matvejova, R. Dosoudil, and I. Hudec, "Barium and strontium ferrite-filled composites based on NBR and SBR", *J. Elast. Plast.*, **51**, 421 (2019).
55. W. L. Hergenrother, "Characterization of networks from the peroxide cure of polybutadiene", *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 2611 (1972).
56. W. O. Parker, A. Ferrando, D. Ferri, and V. Canepari, "Crosslink density of a dispersed rubber measured by  $^{129}\text{Xe}$  chemical shift", *Macromolecules*, **40**, 5787 (2007).
57. F. Guom, J. W. Andreasen, M. E. Vigild, and S. Ndoni, "Influence of 1,2-PB matrix cross-linking on structure and properties of selectively etched 1,2-PB- b-PDMS block copolymers", *Macromolecules*, **40**, 3669 (2007).
58. N. Z. Noriman, H. Ismail, and A. A. Rashid, "Characterization of styrene butadiene rubber/recycled acrylonitrile-butadiene rubber (SBR/NBRr) blends: The effects of epoxidized natural rubber (ENR-50) as a compatibilizer", *Polym. Test.*, **29**, 200 (2010).
59. M. I. Avadanei, "Photocrosslinking of 1,2-polybutadiene and characteristics of the crosslinked system", *J. Macromol. Sci. B*, **51**, 313 (2011).
60. S. Saeki, J. C. Holste, and D. C. Bonner, "Vapor-liquid equilibria for polybutadiene and polyisoprene solutions", *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **20**, 793 (1982).
61. R. S. Jessup, "Thermodynamic properties of the systems polybutadiene – benzene and polyisobutene – benzene", *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **60**, 47 (1958).
62. E. C. Gregg and S. E. Katrenick, "Chemical structure in cis-1,4-polybutadiene vulcanizates. Model compound approach", *Rubber Chem. Technol.*, **43**, 549 (1970).
63. H. Nabil, H. Ismail, and A. R. Azura, "Effects of virgin ethylene-propylene-diene-monomer and its preheating time on the properties of natural rubber/recycled ethylene-propylene-diene-monomer blends", *Mater. Design*, **50**, 27 (2013).
64. J. Diez, R. M. Bellas, J. Lopez, and G. Santoro, "Study of the crosslink density, dynamo-mechanical behaviour and microstructure of hot and cold SBR vulcanizates", *J. Polym. Res.*, **17**, 99 (2010).
65. S. Rolere, C. Bottier, L. Vaysse, J. Sainte-ABeuve, and F. Bonfils, "Characterisation of macrogel composition from industrial natural rubber samples: Influence of proteins on the macrogel crosslink density", *eXPRESS Polym. Lett.*, **10**, 408 (2016).
66. J. H. Hildebrand and R. L. Scott, "The solubility of nonelectrolytes", Rheinhold Publishing Corporation, New York, 1950.
67. C. M. Hansen, "The universality of the solubility parameter", *Ind. Eng. Chem. Pro. Res. Develop.*, **8**, 2 (1969).
68. E. Stefanis and C. Panayiotou, "Prediction of Hansen solubility parameters with a new group-contribution method", *Int. J. Thermophys.*, **29**, 568 (2008).
69. F. Gharagheizi, A. Eslamimanesh, A. H. Mohammadi, and D. Richon, "Group contribution-based method for determination of solubility parameter of nonelectrolyte organic compounds", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 10344 (2011).
70. A. F. M. Barton, "Solubility parameters", *Chem. Rev.*, **75**, 731 (1975).
71. K. Ito and J. E. Guillet, "Estimation of Solubility Parameters for Some Olefin polymers and copolymers by inverse gas chromatography", *Macromolecules*, **1163**, 12 (1979).
72. G. J. Price and I. M. Shillcock, "Inverse gas chromatographic measurement of solubility parameters in liquid crystalline systems", *J. Chrom. A*, **964**, 199 (2002).
73. S. P. Carvalho, E. F. Lucas, G. Gonzalez, and L. S. Spinelli, "Determining Hildebrand solubility parameter by ultraviolet spectroscopy and microcalorimetry", *J. Braz. Chem. Soc.*, **24**, 1998 (2013).
74. G. DiPaola-Baranyi and J. E. Guillet, "Estimation of solubility parameters for poly(vinyl acetate) by inverse gas chromatography", *J. Chrom. A*, **166**, 349 (1978).
71. 박희용, 이유라, 조혜성. 가황 고무 내 황 가교 결합 길이의 분석 방법. 특허출원 제10-2017-0124354, 2017.
72. V. M. Litvinov, W. Barendswaard, and M. van Duin, "The density of chemical crosslinks and chain entanglements in unfilled EPDM vulcanizates as studied with low resolution, solid state  $^1\text{H}$  NMR", *Rubber Chem. Technol.*, **71**, 105 (1998).

73. T. Saleesung, D. Reichert, K. Saalwachter, and C. Sirisinha, "Correlation of crosslink densities using solid state NMR and conventional techniques in peroxide-crosslinked EPDM rubber", *Polymer*, **56**, 309 (2015).
74. W. Gronski, U. Hoffmann, G. Simon, A. Wutzler, and E. Staraupe, "Structure and density of crosslink in natural-rubber vulcanizates. A combined analysis by NMR spectroscopy, mechanical measurement, and rubber-elastic theory", *Rubber Chem. Technol.*, **65**, 63 (1992).
75. G. Simon, K. Baumann, and W. Gronski, "MC determination and molecular dynamics in crosslinked 1,4-cis-polybutadiene: a comparison of transversal proton and deuterium NMR relaxation", *Macromolecules*, **25**, 3624 (1992).
76. M. D. Ellul, A. H. Tsou, and W. Hu, "Crosslink densities and phase morphologies in thermoplastic vulcanizates", *Polymer*, **45**, 3351 (2004).
77. M. Garbarczyk, F. Grinberg, N. Nestle, and W. Kuhn, "A novel approach to the determination of the crosslink density in rubber materials with the dipolar correlation effect in low magnetic fields", *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.*, **39**, 2207 (2001).
78. W. Kuhn, P. Barth, P. Denner, and R. Muller, "Characterization of elastomeric materials by NMR-microscopy", *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **6**, 295 (1996).
79. Y. K. Chae, W. Y. Kang, J.-H. Jang, and S.-S. Choi, "A simple NMR method to measure crosslink density of natural rubber composite", *Polym. Test.*, **29**, 953 (2010).
80. M. K. Dibbanti, "Study of polymer crosslink density by time domain NMR spectroscopy", University of Milano-Bicocca, 2015.
81. R. W. Layer, "A postcrosslinking accelerator system for natural rubber based on thiocarbonyl sulfonamides", *Rubber Chem. Technol.*, **60**, 89 (1987).
82. W. Salgueiro, A. Marzocca, A. Somoza, G. Consolati, S. Cervený, F. Quasso, and S. Goyanes, "Dependence of the network structure of cured styrene butadiene rubber on the sulphur content", *Polymer*, **45**, 6037 (2004).
83. S.-S. Choi, I.-S. Kim, and C.-S. Woo, "Influence of TESPT content on crosslink types and rheological behaviors of natural rubber compounds reinforced with silica", *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 2753 (2007).
84. J. I. Cunneen and R. M. Russell, "Occurrence and prevention of changes in the chemical structure of natural rubber tire tread vulcanizates during service", *Rubber Chem. Technol.*, **43**, 1215 (1970).
85. B. Saville and A. A. Watson, "Structural characterization of sulfur-vulcanized rubber networks", *Rubber Chem. Technol.*, **40**, 100 (1967).
86. D. S. Campbell, "Structural characterization of vulcanizates part X. Thiol-disulfide interchange for cleaving disulfide crosslinks in natural rubber vulcanizates", *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1201 (1969).
87. D. Kiroski, J. Sims, A. L. Gregory, and D. E. Packham, "The use of thiol-amine chemical probes in network characterization of NBR vulcanizates", *Kautsch. Gummi Kunst.*, **50**, 716 (1997).
88. S.-S. Choi and E. Kim, "A novel system for measurement of types and densities of sulfur crosslinks of a filled rubber vulcanizate", *Polym. Test.*, **42**, 62 (2015).
89. Z. Fei, C. Long, P. Qingyan, and Z. Shugao, "Influence of carbon black on crosslinking density of natural rubber", *J. Macromol. Sci. B*, **51**, 1208 (2012).
90. J. Maitra and V. K. Shukla, "Cross-linking in hydrogels - A review", *Am. J. Polym. Sci.*, **4**, 25 (2014).
91. G. Kraus, "Swelling of filler reinforced vulcanizates", *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 3 (1963).
92. K. Hwang, W. Kim, B. Ahn, H. Mun, E. Yu, D. Kim, G. Ryu, and W. Kim, "Effect of surfactant of the physical properties and crosslink density of silica filled ESBR compounds and carbon black filled compounds", *Elast. Compos.*, **53**, 39 (2018).