

FKM Elastomer의 물리적 및 화학적 성질에 미치는 산화마그네슘의 영향

최 한 활[†] · 이 창 섭 · 최 기 태*

계명대학교 화학과, [†]평화산업(주) 기술연구소

(2003년 1월 6일 2003년 접수, 2003년 3월 5일 수정, 2003년 3월 12일 채택)

Effect of Magnesium Oxide on Physical and Chemical Properties of FKM Elastomer

Han-Hwal Choi[†], Chang-Seop Lee, Gi-Tae Choi*

Department of Chemistry, Keimyung University

[†]Pyung-Hwa Industrial CO.,LTD. R&D Center

(Received January 6, 2003, Revised March 5, 2003, Accepted March 12, 2003)

요 약 : 극한 조건에서도 탄성체의 특성을 발휘할 수 있는 자동차용 연료호스의 개발을 목적으로, FKM 불소고무에 금속산화물인 MgO를 첨가하여 함량에 따른 불소고무의 가황 특성, 물리적 성질, 내열성, 내연료성 및 열적 특성의 변화를 조사하였다. MgO는 0~20 phr 범위에서 혼련하였으며, 유동특성과 Mooney 점도를 측정한 결과, 미가황 고무의 가황 특성은 MgO의 양이 증가할수록 t_{52} 및 T_{90} 의 시간이 빨라지는 경향을 나타내었다. MgO의 함량이 증가함에 따라 경도 및 모듈러스 값은 조금씩 증가하였고, 인장강도 및 신장율은 조금씩 감소하는 경향을 나타내었다. 내열성 실험은 130°C, 150°C, 170°C에서 70시간동안 각각 수행한 결과, 기본물성의 변화율은 온도차에 따라 변화폭이 상대적으로 적었다. 내연료유성 실험은 40°C에서 70시간 동안 ASTM FUEL A, B, C, D에 대하여 각각 수행하였으며, FUEL A에 비하여 FUEL D로 갈수록 기본물성의 변화율 폭이 증가하는 것으로 나타났다. 또한 TGA/DSC를 이용하여 산화마그네슘의 첨가에 따른 배합고무재료의 열적 특성도 연구하였다. FKM 고무재료에 대한 MgO의 최적배합비는 기본물성, 내열성, 내연료성 및 열분석 결과를 고려할 때 6 phr이 첨가된 시료가 고무재료의 규격 범위 내에서 가장 적합하였다.

ABSTRACT : Metal oxide(MgO) was added to FKM rubber in order to develop automotive fuel hose which can show elastic characteristics under extreme condition. Cure characteristics, physical properties, thermal resistance and fuel resistance of FKM compounded rubber with MgO were investigated. MgO was mixed to FKM rubber materials within the range of 0~20 phr. From the test results of rheological properties and Mooney viscosity, the t_{52} , T_{90} values increased as the MgO contents increased in FKM rubber compounding. Hardness and 100% modulus of FKM compounded rubber slightly increased, but tensile strength and elongations at break slightly decreased. From the test results of thermal resistance of rubber specimens at 130, 150, and 170°C for 70 hrs, the changing rate of physical properties was found to be relatively small. Fuel resistance tests were carried out for fuel A, B, C and D at 40°C for 70hr and the results showed that the changing rate in physical properties was found to increase from

[†]대표저자(e-mail : haakaa@empal.com)

Fuel A to D, Furthermore thermal properties of FKM compounded rubber containing MgO were also investigated by using TGA/DSC. The optimum mixing ratio of additive to FKM rubber to get the maximum effect on thermal resistance and fuel resistance, within the range of desirable specification for rubber material, was determined to be 6 phr for MgO.

Keywords : FKM Elastomer, Magnesium Oxide, thermal resistance, fuel resistance

I. 서 론

현재 산업계에서 사용되고 있는 고무의 종류는 열가소성 고무를 제외하고도 17종이 넘는다. 최근 이러한 고무들은 물성치의 수정, 유동성 또는 가공 방법의 개선 등 다양한 연구개발을 통해 기존에 사용되고 있던 고무재료에 비해 물리적 특성, 유동학적 특성, 내열 및 내화학적 특성들이 매우 향상되었으며, 종전보다 기능이 개선된 형태로 사용되고 있다. 또한 블렌딩(blending) 기술개발로 내열이나 난연재료, 절연재료 또는 전기 및 전자장치에 응용되는 등 여러 산업분야에 널리 사용되고 있다.^{1,3}

고무재료는 자동차 부품을 구성하는 화학재료 중에서 가장 대표적인 것으로서 낮은 생산원가와 고무재료가 가지는 특유의 유연성, 가공성, 탄성 등의 장점으로 다른 금속재료나 무기 재료가 가지지 못하는 기능을 가지고 있다.^{4,8} 따라서 고무재료는 자동차에서 사용되고 있는 대부분의 호스류나 방진, 오일 쉴 등의 부품에 내연료성, 내후성, 내열성, 화학적 내식성 및 난연성 등을 보유한 기능성 재료로 사용되고 있다. 특히 엔진의 방사열과 같은 고온의 환경에 노출되는 고무제품의 경우에는 높은 수준의 내열성이 요구되며, 혹한기에도 외형을 유지할 수 있는 내한성, 각종 유체압력에 대하여 물리적으로 안정한 내압성, 내구성, 화학적 부식에 견딜 수 있는 내화학성, 및 내후성이 요구되면서, 각 부품에 적용되는 고유의 재료규격을 만족시켜야 한다. 이러한 요구조건을 충족시키기 위하여 개발되는 고기능성 고무분야에서는 불소고무(FKM)를 바탕으로 한 특수고무의 개발이 주목할 만하다. 불소고무는 비결정구조의 합성고분자 물질로서 가황 시에 고무의 특성을 가지도록 고안되었으며, 폭

넓은 사용온도와 산업용 오일 및 연료에 대한 직접적인 접촉 등 극히 열악한 주변환경 조건에서 사용하기 위하여 개발되었다.

오늘날 자동차부품 제조회사가 직면한 최대 과제 중 하나는 갈수록 엄격해지는 환경 규제에 대응하는 부품 및 소재의 개발이다. 특히 2004년부터 북미, 유럽 자동차 업체가 적용하기로 한 유기물을 포함하는 유체의 증발가스규제(Low Evaporated Emission)에 대응하기 위하여 내연료성 및 내연료투과성이 우수한 연료호스의 개발이 시급한 상태에 있다. 연료호스는 차량내 연료 탱크와 기화기 또는 인젝터를 연결하는 유연성이 필요한 부품으로서, 증발성 유체를 밀봉하고 수송하는 기능을 가진다. 현재 국내에서 사용되는 연료호스는 연료 탱크, 연료 라인 등에서 발생하는 증발성 가스와, 연료호스를 통한 투과 또는 배기 호스 및 연결 부위에서 발생하는 휘발성 증기의 투과로 인하여, 북미 자동차 시장에서 연료호스 부품의 수출이 어려운 상태이다. 따라서 북미지역으로의 수출을 위해서는 반드시 법적 규제를 만족하는 새로운 내연료성 및 내연료투과성 연료호스를 개발하거나, 연료투과성 개선을 위한 다른 기술 개발이 요구되고 있는 실정이다.

본 연구에서는 금속산화물인 MgO의 함량에 따른 FKM 고무재료의 가황 특성, 물리적 성질, 내열성, 내연료성, 및 열적 특성의 변화를 조사하였다. 배합한 고무재료의 각종 물성 및 특성의 측정치를 바탕으로 자동차용 연료호스의 구성 재료로서의 기본물성과, 고무재료 규격에서 벗어나지 않는 범위 내에서 최대한의 내열성 및 내연료성을 부여할 수 있는 MgO의 적정 첨가량 및 적용성을 조사하였다.

II. 실험

1. 시편 제조

1.1 재료 및 시약

본 실험에서 고무시편의 제조에 사용한 FKM polymer(G557-P)는 DAIKIN INDUSTRIES, LTD.에서 Fluorine 함량 68%인 제품을 구입하여 사용하였으며, 카본블랙은 Semi Reinforcement Furnace(SRF) 등급의 국내 Korea Carbon 제품을 사용하였다. 첨가제로 사용한 Magnesium oxide(Maglite D)는 Merck 사 제품을, Calcium hydroxide (Ca(OH)₂)는 Rhein chemical사 제품을 그대로 사용하였으며, Canaba wax는 국내 대홍상사 제품을 구입하여 사용하였다.

1.2 배합표

본 실험에서 적용한 고무재료 및 각종 첨가제의 배합비율은 Table 1에 나타낸 바와 같다.

Table 1. Compound Recipe for MgO-filled FKM.

Recipe No.	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6	T-7	T-8	비고
FKM(68%)	100	100	100	100	100	100	100	100	
C/B(SRF)	20	20	20	20	20	20	20	20	
MgO-D	0	2	4	6	8	10	15	20	
Ca(OH) ₂	6	6	6	6	6	6	6	6	
Canaba wax	1	1	1	1	1	1	1	1	

1.3 소련, 혼련 및 가황

소련작업은 FKM 폴리머 만을 Banbury Mixer (KOBE, Japan)에서 50초 동안 수행하였으며, 이 때 온도는 100~110℃를 유지하였다. 혼련작업은 위의 소련작업 후 배합재료를 Banbury Mixer에 투입 후 140초 동안 수행하였으며, 이 때 Banbury Mixer의 충전율은 70%로 하였다.

혼련작업 후 내림작업은 지름 8", 길이 20", 회전비 1:1.25의 고무용 roll mill(DAEJUNG, Korea)을 사용하였고, 회전속도 18 rpm, 온도 60~70℃를 유지하였다. 이 때 로울러 간격은 2.5~3 mm로 조정하였다. 이 배합물을 시트로 뽑아서 24시간 숙성시켰다. 1회 배합하는 데 걸리는 소요시간은 20분

으로 통일하였으며, Oscillating Disk Rheometer (ODR, 명지산업)로 측정할 적정 가황 시간에 따라 1차 가황을 160℃에서 수행 후 물성 실험을 위한 시험편을 140×120×2 mm로 제조하였다. 2차 가황은 150℃에서 3시간 동안 수행하였다.

2. 고무시편의 물성 및 특성 분석

2.1 가황 특성

배합된 고무재료의 가황 특성을 조사하기 위하여 Rheometer(Myung Ji, Korea)를 사용하여 가황 온도를 160℃로 설정하고 최대토크, 최저토크, 가황개시시간(t_{50}), 최적가황시간(T_{90}) 값들을 측정하였다.

2.2 물리적 성질

가황고무의 경도 시험은 스프링식 경도계(Kobunshi Keiki Co., LTD, Japan)로 측정하였으며, 인장시험, 신장율 및 모듈러스 값은 KS M 6518(가황고무의 물리 시험방법)에 따라 25℃에서 500 mm/min의 조건으로 시험하였다.

2.3 내열성 측정

가황고무를 고무노화 시험기(Chunsoo Machinery & Electronic Co., LTD, Korea)에 넣고 내열온도를 130, 150, 170℃로 각각 설정하여 70시간 방치한 후, 경도, 인장강도, 모듈러스 및 신장율을 측정하여 기본 물성과 비교함으로써 내열성을 평가하였다.

2.4 열분석

배합고무의 열무게 분석은 Thermogravimetric Analyzer(Shimadzu Instruments Inc., Japan)로 N₂ 분위기에서 승온속도를 20℃/min로 하여 600℃까지, O₂ 분위기에서 900℃까지 측정하였다. 시차주사열량분석은 Differential scanning calorimeter(Shimadzu Instruments Inc., Japan)로 N₂분위기에서 수행하였고, 승온 속도는 10℃/min으로 하여 -50℃에서 200℃까지 측정하였다.

2.5 내연료성

배합고무의 내연료성은 ASTM Fuel A, B, C, D에 대하여 각각 40℃에서 70시간 동안 방치한 후 경도, 인장강도, 모듈러스 및 신장율을 측정하여 기본 물성과 비교하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 가황 특성

본 실험에서는 무기화합물계 염인 MgO를 0~20 phr 범위에서 FKM 원료고무에 첨가 시 나타나는 배합고무의 가황 특성을 Rheometer(Myung Ji, Korea)와 Mooney Viscometer(Dae Kyung, Korea)를 이용하여 측정하였으며, 그 측정값을 Table 2, 3에 정리하였다.

Table 2에서 볼 수 있듯이, 최저 토오크와 최고 토오크는 MgO 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내고 있으며, t_{22} 는 현장에서 이용되는 조기 가황을 의미하는 스코치 시간으로 사용되는 값으로 MgO 첨가량이 증가할수록 t_{22} 가 빨라지는 경향을 보였다. 이것으로 보아 MgO 첨가제는 가공 개시 시간에 영향을 주는 것으로 판단되며, 이는 MgO가 수산화칼슘과 함께 FKM에 대하여 가황개시제로 작용하기 때문으로 생각된다.³ 스코치 시간은 고무공예에 소요되는 작업성과 밀접한 관계가 있기 때문에, 스코치 시간이 너무 늦으면 작업소요 시간이 길어져 생산성이 저하되는 문제점이 있고, 반대로 너무 빠르면 작업 도중에 가황이 일어나 물성에 변화를 일으키는 원인이 된다. 따라서 적절한 스코치 시간을 가지는 온도에서 가공을 하는 것이 고무공예에서는 필수적인 작업이다. 한편 적정 가공시간을 나타내는 T_{90} 값은 첨가제를 배합할수록 t_{22} 와 동일한 현상을 보이고 있다. 이 결과로 보아 MgO를 FKM 고무재료에 첨가하면 가황 촉진 효과를 볼 수 있음을 알 수 있었으며, 이는 Jana와 De⁹가 보고한 충전제의 배합량에 따라서 가황 속도가 영향을 받는다고 한 내용과 일치하였다.

Table 3에서 알 수 있듯이, 최소 Mooney 점도값은 MgO 함량이 증가함에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 또한 고무재료의 유동성이 불규칙하게 나타났는데, 이것은 혼련 과정에서 첨가제의 균일한 분포가 이루어지지 않았거나, 고무분자간에 화학반응이 일어났기 때문이라고 생각된다. 또한 가황 공정에서 온도의 불균일성으로 인하여 제품의 성능에 불균형이 야기될 수도 있는데,¹⁰ 이는 고무

Table 2. Cure characteristics for MgO-filled FKM at 190°C.

Recipe No. / Ingredients	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6	T-7	T-8
Tmax(lb·in)	20.63	21.65	22.11	22.05	21.95	22.03	22.62	23.21
Tmin(lb·in)	9.91	9.89	10.23	10.34	10.91	10.91	12.30	14.05
t_{22} (min)	6.23	4.40	4.08	3.48	3.41	3.26	3.31	2.26
T_{90} (min)	19.10	16.18	15.40	12.88	11.95	11.00	10.61	7.40

t_{22} : 스코치 시간, T_{90} : 적정가교시간

Table 3. Mooney viscometer properties for MgO-filled FKM at 160°C.

Recipe No. / Ingredients	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6	T-7	T-8
Initial Mooney	119.1	116.3	114.4	117.9	112.0	129.7	130.4	144.1
ML1+4@121 Minium / Mooney	55.9	57.3	59.5	61.0	64.0	64.3	71.8	78.8
Scorch (T5) / Time	63.54	28.18	41.38	31.37	26.17	63.52	63.06	35.04

재료의 표면부위는 가황이 지나쳐 원상복원률이 현저히 저하되나, 내부에서는 미가황으로 인하여 기본적인 물성이 얻어지지 않는 경우이다.

2. 기본 물성

Figure 1에는 MgO의 함량에 따른 배합고무의 인장강도, 신장율, 100% 모듈러스 및 경도를 측정된 결과를 나타내었다. Figure 1에 나타난 것과 같이, MgO의 첨가량이 증가할수록 인장강도 및 파단신율은 점차로 감소하였으며, MgO의 첨가량이 10 phr 이상의 범위에서는 급격하게 감소하였다. 이것은 MgO가 배합물에 첨가되면서 가황이 진행되는 동안 고무의 주사슬과 반응이 일어나지 않는다는 것을 의미하며, MgO의 화합물이 FKM 고무와 결합을 이루지 못하고 충전제 역할을 하면서 외부 열에 저항하는 기능을 하는 것으로 생각된다.

한편 경도 및 100% 모듈러스 값은 MgO 함량이 증가할수록 조금씩 증가하는 경향을 나타내었다. 경도 값은 비교적 일정하게 증가하였으나, 100%

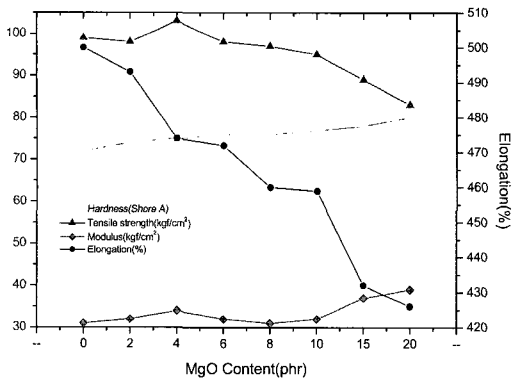


Figure 1. Hardness, Tensile Strength, 100% Modulus and Elongation of MgO-filled FKM compounds as a function of MgO Content.

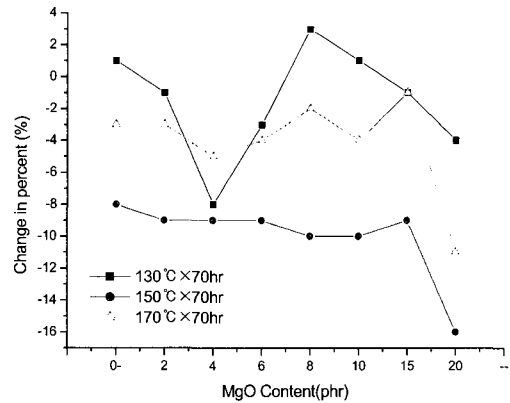


Figure 3. Elongation of MgO-filled FKM. Heating temperature ; 130, 150, 170°C for 70hr as a function of MgO Content.

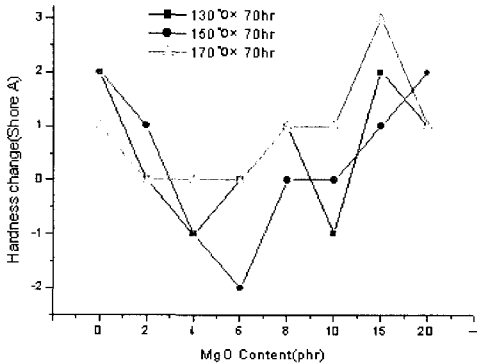


Figure 2. Hardness Changes of MgO-filled FKM. Heating temperature ; 130, 150, 170°C for 70hr as a function of MgO Content.

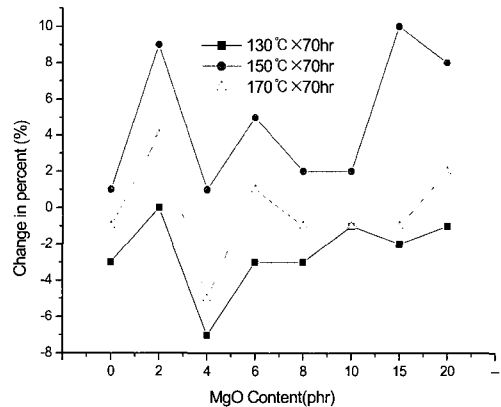


Figure 4. Tensile strength of MgO-filled FKM. Heating temperature ; 130, 150, 170°C for 70hr as a function of MgO Content.

모듈러스 값은 MgO의 함량이 10 phr 배합구성까지는 비교적 일정하였으나 그 이상의 배합구성에서는 급격하게 측정치가 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 MgO가 망상구조 내에서 충전재로 작용하여 고분자의 사슬 운동을 방해하기 때문이라고 볼 수 있다.

3. 내열 특성

MgO를 첨가한 FKM 고무시편의 내열특성을 시험하기 위하여 고무시편을 130°C, 150°C, 170°C에서 70시간 동안 노화시킨 후, 고무재료의 인장강도, 신장율, 100% 모듈러스, 경도의 변화율을 측정

하여 그 결과를 Figure 2~5에 나타내었다. 온도차에 따른 기본 물성의 변화율은 비교적 안정하였는데, Figure 2에서 볼 수 있듯이 경도 변화율은 ±2도 정도였으며, Figure 3, 4에서 나타난 신장강도와 인장강도는 ±10% 내의 변화율을 나타내었다. 100% 모듈러스 값은 Figure 5에 나타난대로 ±4% 내의 변화율을 나타내었다. 또한 열에 의한 최소 기본 물성의 변화는 MgO 함량이 6 phr인 T-4 배합구성에서 나타났다.

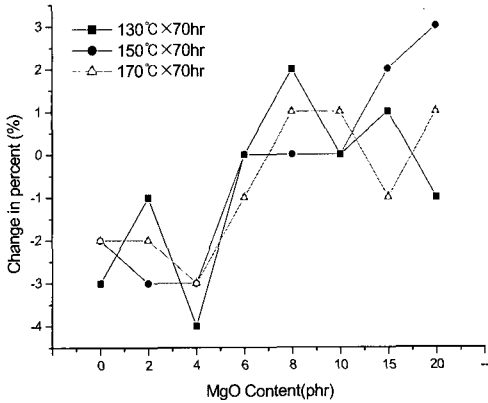


Figure 5. 100% modulus of MgO-filled FKM. Heating temperature ; 130, 150, 170°C for 70hr as a function of MgO Content.

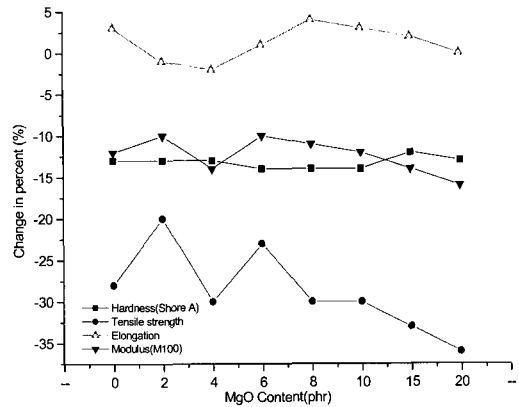


Figure 7. Fuel resistance of MgO-filled FKM compounds to ASTM Fuel B.

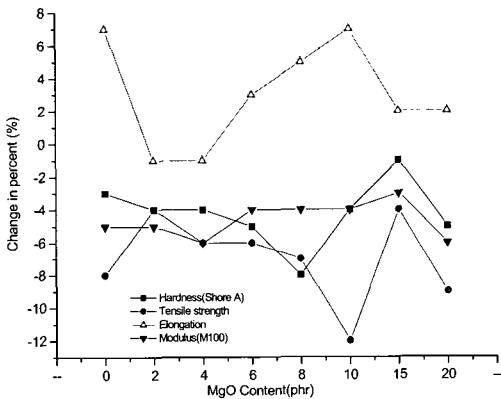


Figure 6. Fuel resistance of MgO-filled FKM compounds to ASTM Fuel A.

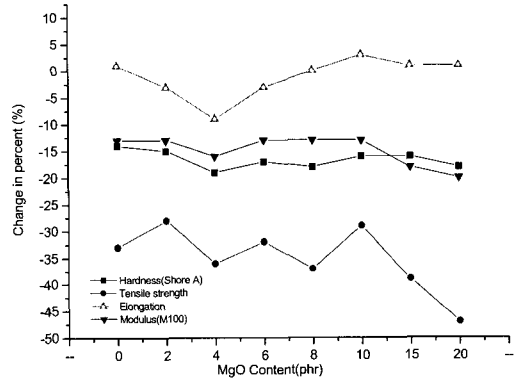


Figure 8. Fuel resistance of MgO-filled FKM compounds to ASTM Fuel C.

4. 내연료 특성

본 논문에서는 배합고무의 내연료성 실험을 ASTM Fuel A, B, C, D에 대하여 각각 40°C에서 70시간동안 침적 후 경도, 인장강도, 100% 모듈러스 및 신장율을 측정하여 시험하였으며, 측정된 기본 물성의 변화율을 ASTM Fuel 종류에 따라 Figure 6~9에 나타내었다. FKM 배합고무의 내연료성은 Fuel A에 비하여 Fuel D로 연료를 변화시킴에 따라 기본 물성의 변화율 값이 증가하는 것으로 나타났다. 인장강도의 경우, Fuel A에서는 -12% 정도의 변화율을 나타내었으나, Fuel D의 경

우 40% 이상의 변화율을 나타내었는데, 이것은 Fuel D에서 다른 연료에 비하여 구성 성분인 톨루엔의 함량이 증가함에 따라 용제매개변수 값이 비슷한 불소고무와 상호작용하여 물성 변화율이 증가하게 된 것으로 생각된다. 또한 FKM 고무재료가 연료유에 대하여 가지는 최소의 기본 물성 변화율은 MgO 함량이 6 phr인 T-4의 배합구성에서 나타났다.

5. 열분석 결과

Figure 10에는 MgO 함량을 0~20 phr 범위에서 변량하여 제조한 고무시편의 열무게분석 결과 및 시차주사열량분석 결과를 비교하여 나타내었다.

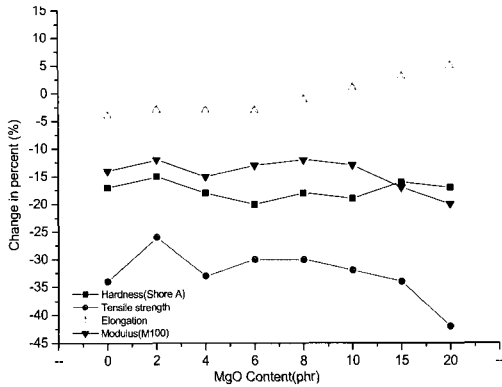


Figure 9. Fuel resistance of MgO-filled FKM compounds to ASTM Fuel D.

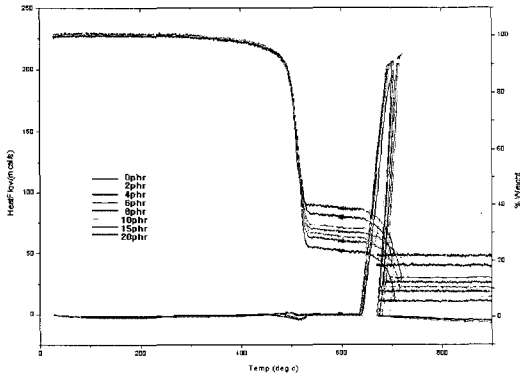


Figure 10. Thermal decomposition temperature and weight loss % of FKM compounds with different Contents of MgO.

Figure 10에서 볼 수 있듯이, FKM의 열분해 개시 온도는 450°C 근처에서 시작되고 500°C에서 급격한 열분해가 나타나며, 각종 물성 측정에 사용한 FKM 기본배합고무 8개의 시료 모두 열분해 개시 온도에는 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 따라서 실험 범위 내에서 열에 의한 FKM 기본재료의 열적 특성의 변화는 없는 것으로 보인다. Figure 10에서 알 수 있듯이, 열무게분석곡선의 640°C 부근에서 큰 감량이 나타났는데, 이는 충전재로 사용한 SRF Carbon Black의 산화에 의한 것으로 보이며, 이 때 DSC curve에서도 같은 온도에서 산화에 의한 발열 피크가 나타났다. 또한 MgO 함량이 증가할수록 회분의 양이 일정하게 증가하는 것을 볼

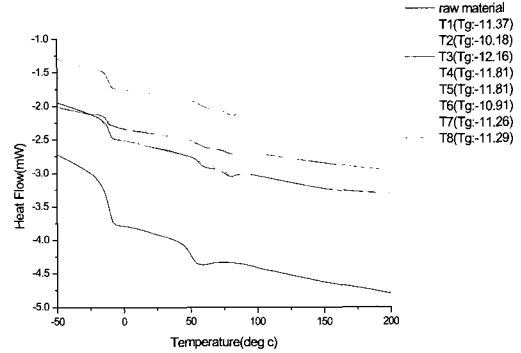


Figure 11. DSC curves of FKM compounds with different contents of MgO.

수 있다.

Figure 11에는 FKM 원재료 및 MgO 함량에 따른 배합고무의 유리전이온도(Tg)를 조사하기 위해 10°C/min의 승온속도로 측정된 DSC curve을 나타내었다. 유리전이온도는 모두 -11~-10°C 부근에서 나타났으며, MgO 함량에 따른 유리전이온도의 변화는 없었다. 이것으로 보아 MgO의 배합량이 FKM의 유리전이온도에는 영향을 주지 않는 것을 알 수 있으며, 또한 가교밀도도 비슷한 것으로 생각된다.

IV. 결 론

금속산화물인 MgO를 FKM 고무재료에 혼련하고, 자동차 부품용 연료호스를 제작하는데 사용되는 구성재료로서 기본 물성을 조사하고 배합고무에 필요한 내열성 및 내연료성을 향상시키는 데 적합한 조건을 조사하였으며, 이를 바탕으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. MgO에 따른 FKM 고무의 가황특성은 MgO 함량이 증가할수록 Scorch time(t_2)이 빨라졌으며, 적정 가황 시간을 나타내는 T_{c90} 값은 첨가제의 배합량이 증가할수록 감소하였다.

2. FKM 배합고무의 기본물성은 MgO의 첨가량이 증가할수록 경도와 100% 모듈러스 값은 증가하고 인장강도와 신장율은 감소하였다. MgO 함량이 10 phr 이상의 범위에서는 기본물성 값이 크게 변화하였으며, 이것은 MgO가 충전재의 역할을 하

기 때문이라 생각된다.

3. MgO 함량에 따른 FKM 배합고무의 내열성을 측정한 결과, FKM 배합고무는 온도에 따라 기본 물성의 변화폭이 상대적으로 적었으며, 200℃ 범위 내에서는 온도의 영향에 비교적 안정한 것으로 나타났다. 또한 열에 의한 최소의 물성 변화는 MgO가 6 phr 첨가된 T-4 배합구성에서 나타났다.

4. FKM 배합고무의 내연료성을 측정한 결과, ASTM Fuel A에 비하여 Fuel D로 갈수록 기본물성의 변화폭이 증가하는 것으로 나타났으며, 또한 FKM 고무재료는 MgO 함량이 6 phr인 T-4 배합구성에서 연료에 대한 최소의 물성 변화율을 나타내었다.

5. 열분석 결과, 450℃에서 열분해가 시작되었으며, 500℃ 정도에서 급격한 열분해 감소가 일어났다. 그러나 MgO의 배합량에 따른 FKM 고무재료의 열분해 개시온도의 변화는 보이지 않았으며, 유리전이온도(Tg) 또한 변화가 나타나지 않았다.

6. MgO의 FKM에 대한 최적 배합비는 기본물성, 내열성, 내연료성 및 열분석 결과를 고려할 때 6 phr이 첨가된 시료가 고무재료의 규격 범위 내에서 가장 적합하였다.

감사의 글

본 연구는 한국고무학회 신장장학금의 지원으로 수행된 것이며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. D. K. Kim, S. D. Seul, and J. E. Sohn, "내열 및 난연성 Polymethyl Methacrylate의 최적 반응속도 모델에 관한 연구", *J. Kor. Ins. of Rubb. Ind.*, **22**, 324 (1987).
2. D. J. Moon, D. K. Kim, and S. D. Seul, "Poly (methyl Methacrylate)와 Poly(acrylonitrile Butadiene Styrene)와의 혼합에 의한 열분해속도에 관한 연구", *J. Kor. Ins. of Rubb. Ind.*, **24**, 11 (1989).
3. B. Ameduri; B. Boutevin; G. Kostov, "Fluoroelastomer", *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 105.
4. J. U. Lee, W. K. Kim, and B. H. Kim, "A Study on the electrical property of polypropylene thin film", *J. Kor. Ins. of Rubb. Ind.*, **21**, 121 (1986).
5. Ssrille, B; Watson, A. A. "Structural Characterization of Sulfur-vulcanized Rubber networks", *Rubber Chemistry and Technology* **1967**, 40, 100.
6. Trelonr, L. R. G. "The Elasticity and Related Properties of Rubbers", *Rubber Chemistry and Technology* **1974**, 47, 625.
7. Wood, L. A. "Molecular interpretations of modulus and Swelling Relations in Natural Rubber Cross-Linked by Dicumyl Peroxide", *Rubber Chemistry and Technology* **1980**, 53, 116.
8. Medalia, A. I. "The Effect of Chain Length Distribution on Elastomeric Properties. III. Non-Randon Networks Prepared with a Partially Vinyl-selective Bis(alkylperoxy)Diisopropylbenzene", *Rubber Chemistry and Technology* **1980**, 53, 988.
9. Jana, P. B; De, S. K. *Polym. Comm.* **1991**, 32, 376.
10. K. H. Lee, S. J. Kim, B. K. Kim, I. S. Park, and C. Y. Park, "가황도의 예측", *J. Kor. Ins. of Rubb. Ind.*, **29**(5), (1994).