

## NR과 SBR 가황물의 경도와 강성도에 대한 온도의 영향

진 현 호\*\*\*\* · 흥 창 국\*\*\* · 조 동 련\*\*\*\*\* · 강 신 영\*\*\*\*†

\*전남대학교 응용화학공학부, \*\*전남대학교 신화학소재공학과,

\*\*\*기능성 나노 신화학소재 사업단(BK21)

(2007년 6월 15일 접수, 2007년 9월 13일 수정 및 채택)

### Effects of temperature on Hardness and Stiffness of NR and SBR Vulcanizates

Hyunho Jin\*\*\*\*, Chang Kook Hong\*\*\*,

Dong Lyun Cho\*\*\*\*\*, and Shinyoung Kaang\*\*\*\*†

\*School of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University

\*\*Department of Advanced Chemicals, Chonnam National University

\*\*\*Center for Functional Nano Fine Chemicals (BK21)

(Received June 15, 2007, Revised & Accepted September 13, 2007)

요 약 : 본 연구에서는 고무제품의 수치 안정성과 성능유지에 직접적으로 영향을 미치는 중요한 특성 중 하나인 온도변화에 따른 고무재료의 경도변화를 고찰하였다. 새롭게 제작된 International Rubber Hardness Degree(IRHD, Normal type) 경도측정 시험기를 사용하여 미충전된 NR과 SBR시편의 여러 온도에서 경도변화를 측정하였으며 Young's modulus 값과 비교하였다. NR과 SBR 모두 유리전이온도 근처에서 경도와 Young's modulus의 급격한 변화를 보였다. 온도가 증가함에 따라 경도와 Young's modulus 값이 증가하는 경향을 보였으며 이는 분자의 운동성과 엔트로피 영향으로 해석할 수 있다. 카본블랙과 실리카가 충전된 NR과 SBR의 경우 충전제의 함량이 증가함에 따라 경도에 미치는 온도의 영향이 감소함을 관찰하였다.

**ABSTRACT** : Hardness of rubbery materials, which is important for dimensional stability and product performance, was investigated upon temperature change in this study. A newly developed IRHD (International Rubber Hardness Degree) tester was used to measure the hardness changes of NR and SBR specimens at various temperatures and the hardness values were compared with the Young's modulus. The hardness and Young's modulus of NR and SBR showed an abrupt change near the glass transition temperatures. The hardness and Young's modulus were increased by increasing temperature due to the increased random chain conformation of molecules. The effect of temperature on hardness and Young's modulus of NR and SBR specimens filled with carbon black and silica was decreased by increasing filler content.

*Keywords* : Hardness, Young's modulus, temperature, NR, SBR, filler

† 대표저자(e-mail : kaang@chonnam.ac.kr)

## I. 서 론

전자부품, 자동차 부품, 에너지, 우주산업 그리고 의료용품 등에 광범위하게 사용되는 고무재료는 사용 중에 온도변화에 의해 체적 또는 길이 변화가 수반되거나 물리적 성질이 변하여 제품의 성능이나 효율이 저하될 수 있다.<sup>1</sup> 다양한 온도에서 사용되는 고무제품의 수치안정성은 고무 재료의 열적 거동에 직접적인 영향을 받으며, 전자부품의 절연고무나 방진고무, 씰링고무 그리고 자동차에 적용되는 각종 고무부품 등의 정밀성과 성능 유지에 매우 중요하다. 고무 탄성체의 열적 거동에 대한 연구는 고분자 사슬의 입체형태와 관련 그 거동을 해석코자 하는 기초연구뿐만 아니라 응용연구 분야에서도 관심의 대상이 되어 왔다.<sup>2,3</sup> 온도에 따른 경도의 변화는 고무제품의 수치 안정성에 직접적으로 영향을 미치는 중요한 특성중의 하나이며 제품의 성능향상을 위해 연구되어야 할 대상이다.

지금까지 열적 거동에 관한 연구는 고무 탄성 이론(rubber elasticity theory)을 바탕으로 고분자 형태학과 관련 지어 해석함으로써 많은 발전을 거듭해 왔다. 가교 전의 고무는 기본적으로 약간의 탄성이 있으면서 점성이 매우 높은 액체와 같지만 가교 후는 탄성이 높은 고체가 된다.<sup>4</sup> 고무 탄성체의 열적 거동은 망상사슬에 있는 분절들이 온도의 상승과 더불어 입체형태의 변화를 반영한 것으로 여겨진다. 고분자 사슬에 외부응력이 가해지면 망상사슬은 응력 방향으로 신장과 더불어 배향하게 되어 이 망상사슬의 엔트로피는 현저하게 감소하게 된다. 여기에 열을 가하면 엔트로피가 증가하여 무질서한 코일 형태를 지향하게 된다.<sup>5-7</sup> 이러한 엔트로피적 탄성거동이 온도의 변화에 따른 고무재료의 경도와 탄성을 변화에 결정적 원인을 제공하고 있다. 그리고 고무재료는 온도의 증가에 따라 미 가교된 황에 의한 추가적인 가교반응<sup>8</sup>과 polysulfide 사슬의 낮은 차수로의 교환으로 인한 가교밀도의 증가로 경도와 탄성율의 증가가 일어난다.<sup>9</sup> 또한 고무재료의 경도와 Young's modulus 사이에는 Scott과 Gent에 의해 실험적, 이론적으로 Young's modulus의 증가에 따라 경도도 일정한 증

가를 보이는 상호관계가 있다고 알려져 있다.<sup>4,6</sup>

대부분의 고무 제품은 충전제와 가황 촉진제, 가황 활성화제, 그리고 노화 방지제 등 다양한 배합제와 함께 혼합되어 사용된다. 이러한 배합 첨가제들 중 대표적인 충전제인 카본블랙과 실리카는 다양한 산업분야에서 가장 많이 사용되고 있고, 물성 보강효과와 원가절감 그리고 공정 향상을 위해 매우 중요하다. 충전제에 의한 고무재료의 보강효과는 주로 인장강도와 내마모성, 경도와 모듈러스를 향상시키는 것으로 알려져 있다.<sup>10,11</sup> 카본블랙으로 충전된 고무재료의 물성은 카본블랙의 특징이나 함유량에 의해 의존한다. 그리고 카본블랙의 특징은 입자 사이즈 또는 비표면적이나 입자구조라 불리우는 카본블랙 단위의 기하학적 배치에 의해 결정된다.<sup>12</sup> 실리카의 경우 소수성인 silanol 그룹을 가지고 있어 강한 필러간의 상호작용으로 분산이 잘 되지 않는다.<sup>17,18</sup> 따라서 분산력을 높이기 위하여 실란 커플링제를 사용하기도 하며 이는 고무와 충전제 사이의 상호작용과 고무 가황물의 분자사슬의 운동성에도 영향을 미친다.<sup>13</sup> 이들 충전제들은 배합과정에서 고무재료 내부에 공소(void)를 생성시킬수 있으며<sup>14</sup> 온도가 상승될 경우 열팽창을 초래할 수 있다.

본 연구에서는 온도 변화에 따른 경도의 변화를 측정하였다. 고분자 재료의 경우 경도의 증가에 따라 압축력, 압축회복력, 반발탄성율의 값이 높게 나타난다. 고무시편의 온도 변화에 따른 경도측정을 위해서 온도챔버가 설치된 새로운 IRHD 경도 측정 시험기를 제작하였다. 또한 인장 영탄성율을 구하여 경도와와의 상호관계를 확인하였으며, 카본블랙과 실리카가 충전된 NR과 SBR의 온도에 따른 경도의 변화를 측정하여 충전제가 고무재료의 열적 거동에 미치는 영향을 조사하였다.

## II. 실험

### 1. 실험 시편 준비

본 실험에서는 천연고무(NR, STR-CV60)와 SBR(SBR 1500S, KUMHO Co. Ltd.)을 사용하였으며, 충전제로는 카본블랙(N330)과 실리카(Ultrasil

Table 1. Formulations of NR and SBR Compounds.

Rubber	ZnO	S/A	TBBS <sup>1</sup>	Sulfur	CBS	DPG	Carbon black	Silica	Si69	Total
100(NR)	6.00	0.50	0.70	3.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	110.70
	5.00	3.00	0.60	2.50	0.00	0.00	10.00			118.50
							30.00			138.50
							50.00			158.50
	5.00	3.00	0.00	2.50	1.50	1.00		10.00	0.80	119.80
100(SBR)								30.00	2.40	141.40
								50.00	4.00	163.00
	3.00	1.50	1.25	1.75	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	107.50
	3.00	1.00	1.00	1.75	0.00	0.00	10.00			116.75
							30.00			136.75
						50.00			156.75	
	3.00	1.00	0.00	1.75	1.50	1.00		10.00	0.80	119.80
								30.00	2.40	141.40
								50.00	4.00	163.00

<sup>1</sup> Tetramethylthiuram disulfide

7600GR, Degussa)를 사용하였다. 실험시편 준비에 사용된 고무배합물 조성은 Table 1에 나타내었다. NR과 SBR 배합물은 ASTM D3184, D3186에 따라 각각 배합되었다. 배합된 천연고무의 가교특성 평가는 Oscillatory Disk Rheometer(Benz, Model #674)를 이용하였으며 가교시간은 160°C로 설정된 온도에서 최대 토오크(torque)로부터 결정하였으며, 가교 프레스(Dake, Model #44-251)를 이용하여 압축 성형하였다. 경도측정 실험시편은 KS M 6784 규격에 맞게 제작하였고 Figure 1에 나타내었다. 인장시편은 시편 절단기를 사용하여 KS M 6782 규격 아령3호 모양으로 절단하여 사용하였다. 실험에 사용한 시편은 각각의 실험 당 4개의 시편을 측정하여 가장 큰 오차를 보인 값은 제외하고 나머지 3개의 평균값을 구하였다. 이때 오차는 경도 측정 경우에 상온이상의 고온 측정 시에는  $\pm 1$  IRHD 정도의 오차가 있었고, 저온 측정 시 특히 -50°C,

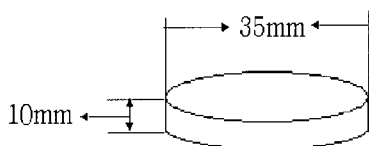
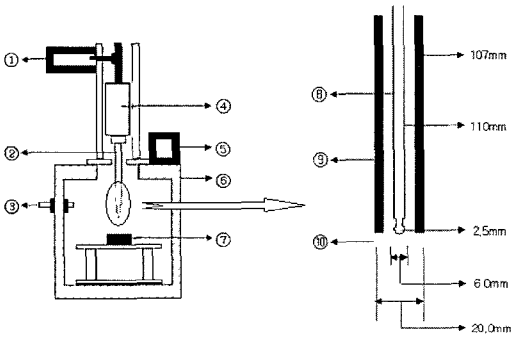
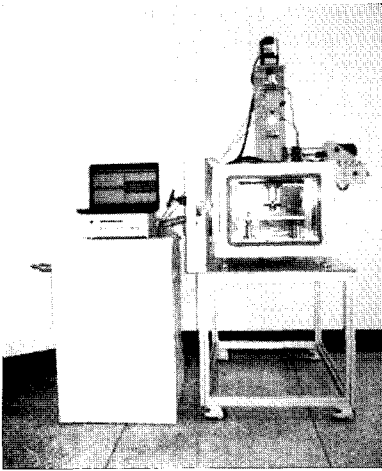


Figure 1. Test specimen for measuring hardness.

-70°C에서는 액체질소를 사용한 챔버 내부의 온도 유지가 매우 힘들어  $\pm 5$  IRHD 정도의 오차를 보였다.

## 2. 경도 측정 실험

고무시편의 온도에 따른 경도측정을 위해서 항온조가 설치된 새로운 경도측정 실험기를 제작하였다. 새로 제작한 실험기는 Figure 2에 나타내었으며 International Rubber Hardness Degree(IRHD, Normal type) 경도계를 개조하여 제작하였다. IRHD 경도계는 제작사인 독일의 Bareiss에 의뢰하여 국제표준규격에 맞게 개조하였다. 경도계의 중간 부분에 온도 조절용 챔버를 설치하였으며, 온도가 조절된 챔버내에서 시편의 경도측정을 진행하였다. 챔버 내부 온도 조절시에는 좌우 조절 모터에 의해서 자동으로 상부 통로가 닫혀서 보온이 되며, 온도가 설정온도에 도달한 후에 상부통로를 열고 경도계를 내려서 챔버내의 받침대 위에 놓여있는 시편의 경도를 측정한다. 경도계의 상하이동은 자동모터에 의해 일정하게 조절된다. 저온 실험에서는 액체질소를 사용하여 온도 조절을 하였다. 경도 실험은 고무시편이 설정온도에 도달하도록 챔버내에 30분정도 방치하여 평형에 도달한 후 실험을 진행하였다.



**Figure 2.** A picture and schematic diagram of the newly developed hardness tester of rubbery materials upon temperature change: ① Motor (up-down), ② Plunger, ③ Valve, ④ IRHD(International Rubber Hardness Degree) Normal hardness tester, ⑤ Motor (left-right), ⑥ Temperature control chamber, ⑦ Specimen, ⑧ Inner plunger, ⑨ Cylinder, ⑩ Flat annular foot.

### 3. 인장실험

만능 인장시험기(Shimadzu Autograph AGS 550D)를 이용하여 배합고무 시편의 Young's modulus를 측정하였다. 고무재료는 일반적으로 Young's modulus에 대한 정확한 기준이 없는 실정이다. 따라서 본 실험에서는 응력 변형 곡선에서의 초기 5% 변형에서의 기울기를 Young's modulus로 하였다. 실험에 사용된 만능 인장시험기는 온도에 따른 인장특성의 조사를 위해서 온도설정이 가능한 챔버를 설치하여 실험을 하였다. 항온조의 온도설정 범위

는  $-70^{\circ}\text{C}$ ~ $150^{\circ}\text{C}$ 였으며 저온 설정을 위해 액체질소를 사용하였다. 측정시 시편의 온도가 설정한 온도에 도달하도록 약 15분간 시편을 챔버내에 노출시킨 후 실험을 행하였다. 만능인장시험기의 변형속도는  $100\text{ mm/min}$ 이었고 로드셀 용량은  $500\text{ kgf}$ 였다.

### III. 결과 및 고찰

경도측정을 위해 실험에서 사용한 온도는  $-70^{\circ}\text{C}$ ,  $-50^{\circ}\text{C}$ ,  $-30^{\circ}\text{C}$ ,  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $20^{\circ}\text{C}$ ,  $60^{\circ}\text{C}$ ,  $100^{\circ}\text{C}$ ,  $150^{\circ}\text{C}$ 이다. 미충전된 NR과 SBR시편의 저온과 고온영역에서 온도의 변화에 따른 경도측정 결과를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3 (a)의 저온 영역에서 보이는 바와 같이 NR과 SBR의 경도는 유리전이온도 근처에서 급격한변화를 보였다. 이러한 경도의 변화는 고무분자 사슬들의 운동성과 관계가 있다. 유리전이온도 이하에서 고무사슬은 분자의 운동이 정지되어 탄성을 잃고 유리상태로 되어 딱딱한 상태가 된다. 이러한 유리상태에서는 더 이상 탄성특성을 보이지 못하게 된다. 유리전이상태를 보이는 온도는 고분자마다 다르며 주로 분자구조에 크게 의존한다.<sup>4</sup> 실험에 사용된 NR과 SBR의 유리전이온도는 각각  $-72^{\circ}\text{C}$ ,  $-60^{\circ}\text{C}$ 이었으며,<sup>4</sup> 유리전이온도가 높은 SBR이 NR보다 더 높은 온도에서 경도의 급격한 변화가 있었다. 그리고 실험 결과에서는 NR과 SBR의 이론적인 유리전이온도인  $-72^{\circ}\text{C}$ ,  $-60^{\circ}\text{C}$ 보다 약  $5\sim 10^{\circ}\text{C}$  정도 높은 온도에서 경도의 급격한 변화를 보였다. Figure 3 (b)는 상온이상에서의 그래프로 NR은 온도증가에 따라 경도가 증가하였으며 SBR은 온도가 증가함에 따라 약간 감소하다가 고온에서 경도가 증가하였다. 또한 NR은 SBR에 비해 전체적으로 높은 경도 값을 보이고 있다. 이러한 현상은 NR과 SBR의 분자구조 차이와 사슬의 운동성 또는 기계적 물성차이 때문으로 해석된다. NR은 cis-1,4-polyisoprene 구조를 가지고 서로 뒤섞여 있는 긴 사슬로 이루어져 있다.<sup>15</sup> 이러한 사슬구조로 인하여 NR은 유리전이온도 이상에서 온도가 증가함에 따라 분자의 운동성 증가에 따른 엔트로피 증가의 영향으로 NR의 경도 또는

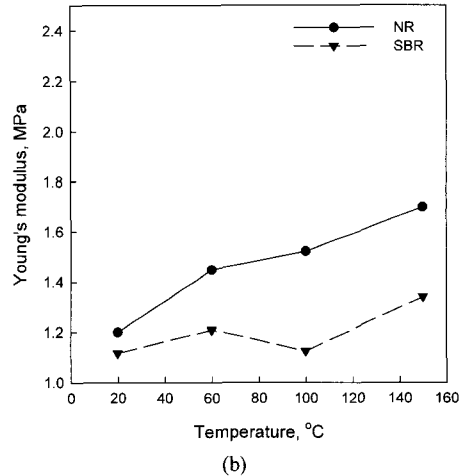
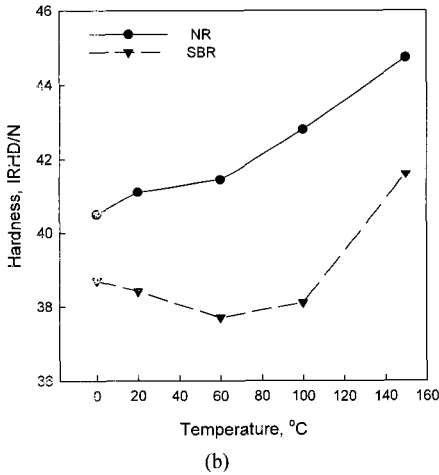
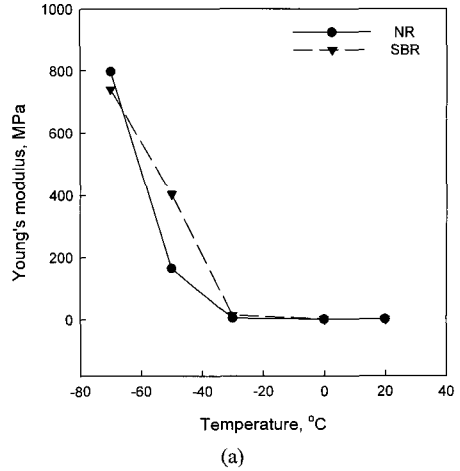
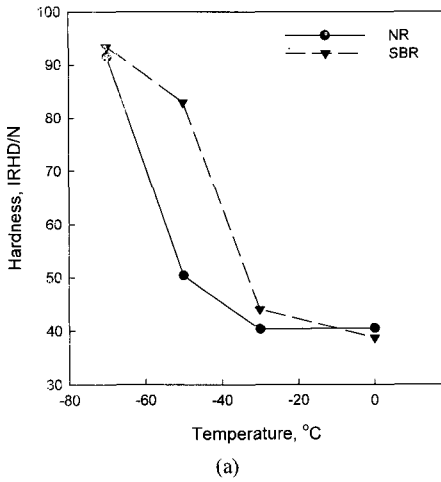


Figure 3. Hardness of unfilled NR and SBR specimen: (a) at low temperature and (b) at high temperature.

Figure 4. Young's modulus of unfilled NR and SBR specimen: (a) at low temperature and (b) at high temperature.

모듈러스가 증가하게 된다. 그러나 SBR은 불규칙적인 미세구조와 사슬에 phenyl이나 vinyl그룹이 존재하여 결정화가 일어나지 않으며 낮은 경도를 보인다.<sup>15</sup> 경도는 물질 고유의 특성으로 NR과 SBR의 유리전이온도나 분자구조 차이로 경도의 차이를 보인다. 고온에서는 NR과는 다르게 100°C 까지는 온도의 영향이 적었고 150°C에서 경도가 크게 증가하였다. 이는 NR과 SBR의 분자구조의 차이로 인하여 엔트로피의 영향이 다르다고 해석할 수 있다.<sup>15</sup> 또한, 완전히 가교가 끝난 시편이라 하여도

온도가 증가하게 되면 가교된 황 결합의 낮은 차수로의 교환을 야기한다. 일반적으로 황으로 가교된 고무시편은 polysulfide, disulfide, monosulfide 사슬 등의 다양한 사슬구조를 가지고 있고, polysulfide 사슬은 열에 의해 sulfidic radical들을 형성하고 이 radical들이 다른 고무사슬과 반응하여 새로운 고무사슬을 형성하게 된다.<sup>16</sup> 그리고 미 가교된 황에 의한 추가적인 가교반응이 발생하여 고무가 딱딱해질 수 있다.<sup>4</sup>

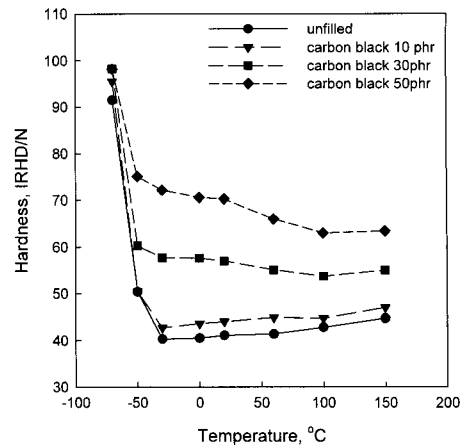
미충전 NR과 SBR 시편의 온도에 따른 Young's

modulus 측정값을 Figure 4에 나타내었다. 측정된 Young's modulus의 결과도 온도변화에 따른 경도변화와 비슷한 경향성을 나타내었으며 전체적으로 Young's modulus의 증가에 따라 경도 또한 증가하는 경향을 나타내었다. 저온 영역에서는 경도측정에서와 마찬가지로 유리전이온도가 높은 SBR이 더 높은 온도에서 Young's modulus가 급격하게 변하였다. Figure 4 (b)는 상온이상에서 측정된 값으로 NR은 온도증가에 따라 Young's modulus가 증가하였고, SBR은 비교적 온도의 영향이 적었으나 100°C 이상에서는 Young's modulus가 증가하였다. 실험의 결과는 전체적으로 재현성을 나타내었다. 그리고 NR은 SBR에 비해 전체적으로 높은 Young's modulus를 보였으며 경도측정에서와 비슷한 경향성을 보였다. 미충전 고무시편의 모듈러스  $G_{rubber}$ 는 식 (1)에 나타난 것과 같이 온도의 증가에 따라 고무탄성체의 모듈러스도 증가한다고 알려져 있다.<sup>16</sup>

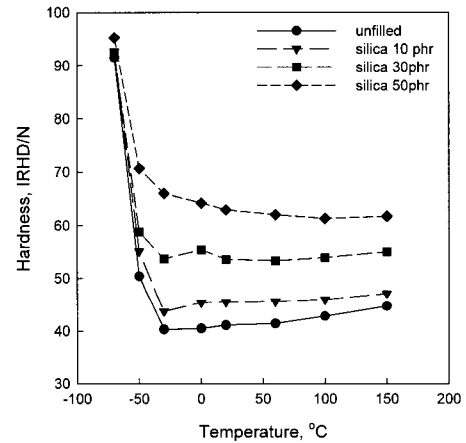
$$G_{rubber} = N_x RT \tag{1}$$

여기서  $N_x$ 는 단위부피당 분자사슬의 수, R은 기체상수 그리고 T는 절대 온도이다. 또한 가교된 고무의 인장 모듈러스(E)는 전단 모듈러스(G)의 3배 ( $E = 3G$ )로 알려져 있다. 가교된 고무시편의 유리전이 온도 이상에서 온도 증가에 따른 modulus 증가는 주로 엔트로피의 증가 때문으로 해석되어 지며, 고온에서는 가교의 교환이나 추가적인 가교반응이 발생하여 고무의 경도나 Young's modulus가 증가할 수도 있다. 지금까지 실험에서 온도변화에 따른 경도와 Young's modulus변화는 비슷한 경향성을 보였으며, 인장 모듈러스와 경도와의 관계는 비선형적인 것으로 알려져 있다.<sup>8</sup> 또한 Gent는 전형적인 탄성 이론으로부터 경도와 인장 모듈러스 사이에 이론적 관계가 유도될 수 있음을 보여주었다.<sup>4</sup>

Figure 5는 카본블랙과 실리카가 충전된 NR의 경도 변화를 온도의 함수로 나타낸 그래프이다. 충전제의 함량이 증가함에 따라 경도 값이 증가하였으며, 카본블랙과 실리카가 충전되었을 경우 거의 비슷한 경도변화 경향성을 보였다. 카본블랙을



(a)



(b)

Figure 5. Hardness of filled NR specimen as a function of temperature: (a) carbon black filled and (b) silica filled.

충전하였을 때 실리카에 비해 경도가 더 증가하였으며 NR의 경우 카본블랙의 보강효과가 더 우수함을 알 수 있었다. 또한 충전된 NR시편의 경우도 미충전 시편에서와 마찬가지로 유리전이온도 근처에서 급격한 경도의 변화를 보였다. 그러나 상온이상에서의 측정시, 미충전 NR의 경우 온도가 증가함에 따라 경도가 증가하는 경향을 보였으나, 충전된 NR의 경도 측정에서는 함량이 증가함에 따라 온도의 의존성이 감소하였으며 50 phr의 경우 온도가 증가함에 따라 시편의 경도가 감소하였다.

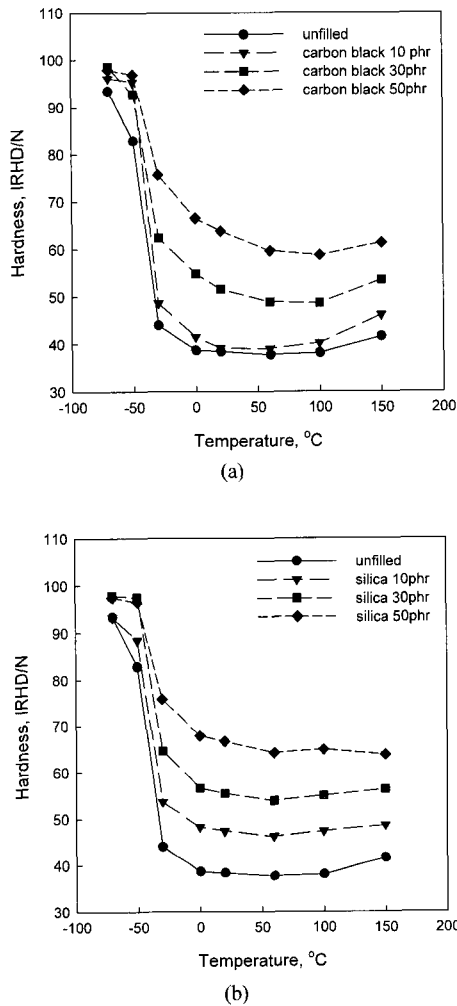


Figure 6. Hardness of filled SBR specimen as a function of temperature: (a) carbon black filled and (b) silica filled.

이는 고무와 충전제 간의 상호작용이 증가하여 고무사슬의 운동성이 제한되어 엔트로피의 영향이 감소하였기 때문으로 해석되어지며, 본 실험의 범위 내에서는 충전제의 함량이 증가함에 따라 고무와 충전제사이의 상호작용도 증가함을 보였다. 또한, 50 phr 카본블랙이 충전된 NR시편의 경우 온도가 증가함에 따라 열팽창이나 연화에 의해 경도가 감소하는 경향을 보였다고 생각된다. 실리카와 카본블랙으로 충전된 NR은 온도증가에 따라 경도의 변화가 다른 경향을 나타내었다. 이는 고무와

충전제 사이의 상호작용의 차이로 인하여 엔트로피의 영향이 다른 것으로 해석되어 진다.

카본블랙과 실리카가 충전된 SBR시편의 온도변화에 따른 경도 변화를 Figure 6에 나타내었다. SBR시편의 경우도 충전제의 함량이 증가함에 따라 경도가 증가하였다. 카본블랙이 충전된 SBR의 경도는 온도가 증가함에 따라 경도가 감소하다가 100°C이상의 온도에서는 경도가 증가하는 경향을 보였다. 그리고 실리카는 표면에 많은 silanol기를 가지고 있어서 충전제 간에 상호작용으로 응집이 일어나 카본블랙보다 보강효과가 떨어진다.<sup>17,18</sup> 그러한 이유로 실란 커플링제를 사용하는데 이는 고무 매트릭스에서 실리카의 분산을 돕고 고무와 실리카 사이의 접착과 결합을 증가시키는데 이러한 상호작용은 고무사슬의 운동성에 영향을 미치게 된다.<sup>13</sup> 본 실험에서 실란 커플링제의 배합량은 실리카의 함량을 기준으로 정하였으며, 실리카의 양이 증가함에 따라 실란의 양도 증가하였다. 본 실험의 조건에서는 실란 커플링제의 영향으로 카본블랙보다 실리카가 배합되었을 때 경도 값이 더 높게 측정되었으면 실리카의 보강효과가 더 좋다고 해석되어 진다. 또한 실리카가 충전된 SBR의 경우 카본블랙이 충전된 시편에 비해 경도에 미치는 온도의 영향이 적었다. 이는 실리카로 보강된 고무와 실리카 사이의 상호작용이 더 커서 고무사슬의 운동성 저하에 더 큰 영향을 준 것으로 해석된다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 고무시편의 온도변화에 따른 경도변화를 측정하기 위해서 온도챔버가 설치된 새로운 IRHD 경도측정 시험기를 제작하였다. 제작된 경도측정 시험기를 사용하여 미충전된 NR과 SBR 시편의 저온과 고온영역에서 온도의 변화에 따른 경도변화를 측정하였으며 같은 온도구간에서 Young's modulus의 변화를 측정하여 비교하였다. 저온 영역에서는 NR과 SBR 모두 유리전이온도 근처에서 경도와 Young's modulus의 급격한 변화를 보였으며, 경도와 Young's modulus가 비슷한 경향

을 보였다. 상온 이상에서는 NR의 경우 온도증가에 따라 경도와 Young's modulus가 증가하였으며, SBR은 비교적 온도의 영향이 적었으나 100℃ 이상에서는 경도와 Young's modulus가 증가하였다. 카본블랙과 실리카가 충전된 NR과 SBR의 경우 충전제의 함량이 증가함에 따라 경도값이 증가하였으며, 충전제의 함량이 증가함에 따라 경도에 미치는 온도의 영향이 감소하였다.

## 감사의 글

본 연구는 산업자원부 한국산업기술평가원에서 시행한 표준화기술개발사업(2005) 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

## 참고 문헌

1. J. A. Shaw, A. S. Jones, and A. S. Wiliam, "Chemo-rheological Response of Elastomers at Elevated Temperature: Experiment and Simulations", *J. Mech. Phys. Solids*, **53**, 2758 (2005).
2. C. K. Hong, S. Park, and S. Kaang, "A test method for measuring the dimensional stability of elastomeric materials upon heating", *Polymer Testing*, submitted.
3. 박상민, 홍창국, 조동련, 강신영, "충진된 고무재료의 열변화에 따른 수축력/팽창력 측정", *Elastomer*, submitted.
4. A. N. Gent, "Elasticity" in "Engineering with Rubber: How to Design Rubber Components", ed. by A. N. Gent, Hanser Publishers, New York, 1992.
5. A. K. Sircar, "Thermal Characterization of Polymeric Materials", ed. by E. A. Turi, 2nd ed., Academic Press, New York, 1997.
6. A. N. Gent, "On the Relation between Indentation Hardness and Young's modulus", *IRI*, **34**, 46-57 (1958).
7. D. J. Hitt and M. Gilbert, "Dimensional Stability of Oriented, Rigid Poly(vinyl chloride)", *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 3859 (2003).
8. D. D. Wright, E. P. Lautenschlager, and J. L. Gilbert, "Constrained Shrinkage of Highly Oriented Poly(methyl methacrylate) Fibers", *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 4047 (2004).
9. B. J. Briscoe and K. S. Sebastian, "An Analysis of the Durometer Indentation", *Rubber Chem. Technol.*, **66**, 827 (1993).
10. N. Rattanasom, T. Saowapark, and C. Deeprasertkul, "Reinforcement of Natural Rubber with Silica/Carbon Black Hybrid Filler", *Polymer Testing*, **26**, 369 (2007).
11. S.-S. Choi, C. Nah, S. G. Lee, and C. W. Joo, "Effect of Filler-Filler Interaction on Rheological Behavior of Natural Rubber Compounds Filled with Both Carbon Black and Silica", *Polym. Int.*, **52**, 23 (2003).
12. C. K. Hong, H. Kim, C. Ryu, C. Nah, Y. Huh, and S. Kaang, "Effects of Particle Size and Structure of Carbon Black on the Abrasion of Filled Elastomer Compounds", *J. Materials Sci.*, (accepted).
13. Sung-Seen Choi, "Influence of Polymer-Filler Interactions on Retraction Behaviors of Natural Rubber Vulcanizates Reinforced with Silica and Carbon Black", *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 691 (2006).
14. A. Kasner and E. Meinecke, "Porosity in Rubber. a Review", *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 424 (1996).
15. I. Franta, "Elastomers and Rubber Compounding Materials", Elsevier, NY, 1989.
16. D. A. Wasylyshyn and G. P. Johari, "Mechanical Relaxation Spectroscopy of Three Triepoxide-Based Polymers", *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **37**, 3071-3083 (1999).
17. Y.-C. Ou, Z.-Z. Yu, A. Vidal, and J. B. Donnet, "Effect of Alkylation of Silica Filler on Rubber Reinforcement", *Rubber Chem. Technol.*, **67**, 834 (1994).
18. N. Suzuki and F. Yatsuyanagi, "Effect of Rubber/Filler Interactions on Deformation Behavior of Silica Filled SBR Systems." *Polymer*, **46**, 193-201 (2005).
19. Sung-Seen Choi, "Influence of internal strain on change of crosslink density of natural rubber vulcanizates by thermal ageing", *Polym. Int.*, **50**, 107-112 (2001).