

가황에 의한 천연고무의 유전분산에 관한연구

李 準 雄 · 金 鶴 柱

光云大學 電氣工學科

1983. 2. 11 접수

(A study on the dielectric dispersion of vulcanized natural rubber)

Joon-Ung Lee and Hak-Ju Kim

Department of Electrical Engineering, Kwang Woon University

Abstract

The dielectric properties of polymers are very important when investigating the molecular structure of polymers.

The characteristics of the dielectric absorption in vulcanized natural rubber were studied in frequency ranging from 10[KHz] to 32[MHz] at the temperature of 25[°C].

As a result of the study, it has been confirmed that natural rubber vulcanized below 4phr leads to two kinds of dielectric losses due to the interfacial polarization and the dipole polarization by sulfur, and of above 7[%] was only a loss due to the dipole polarization by sulfur.

Futhermore, the dielectric loss maximum $\tan\delta$ spectrum, removed to the low frequency in accordance with increasing sulfur, depends greatly on sulfur.

The volume resistivity of $10^7 \sim 10^{11}[\Omega \cdot \text{cm}]$, regardless of whether the crosslinking of rubber is weakened by sulfur, was observed.

요 지

고분자물질의 유전특성은 고분자의 분자구조를 연구하는데 대단히 중요하다. 황가황에 의한 천연고무의 유전흡수특성을 25[°C]의 온도에서 주파수영역 10[KHz]부터 32[MHz] 사이에서 연구하였는데, 결과로서 황 4phr 이하의 가황 천연고무에서는 계면분극과 쌍극자분극에 의한 두종류의 유전손실이 나타났고 황 7phr 이상의 가황 천연고무에서는 쌍극자분극에 의한 손실만이 존재함을 확인하였다.

더우기 황의 증가로 저주파수쪽으로 이동되는 유전

손실스펙트럼의 최대치 $\tan\delta$ 는 황에 의해 변화되며 체적고유저항은 황의 첨가와는 무관하였고 그 크기는 $10^7 \sim 10^{11}[\Omega \cdot \text{cm}]$ 이었다.

1. 서 론

고무는 한 나라의 국민경제에 중요한 위치를 차지하는 천연 자원의 하나이며 그 이용범위는 대단히 넓어 자동차 타이어, 항공기 부품, 고무 벨트류, 호오스류, 고무신, 고무보오트, 고무절연케이블, 고무절연전선, 건축용품과 의료용품 및 생활 필수품에 이르기까지 현재 사용되는 고무제품의 종류는 1만종류가 넘으며 이

들 제품 중 자동차타이어, 신발, 튜브 및 전선류 등은 우리나라 수출품의 주종을 이루고 있다.

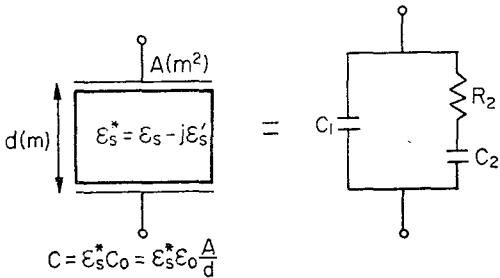
고무의 종류로는 천연고무 (NR)를 비롯하여 합성고무인 SBR, IIR 및 IR 등 여러가지가 있다. 여기서는 고무의 기본이 되는 NR를 시료로 선정하였다. 무극성인 NR의 주성분은 단위체 이소프렌의 중합체인데 여기에 황을 첨가배합하면 유극성으로 되어 생고무에 비하여 유전손실이 증가하는 것으로 알려져 있는데^{1),2)} 가황에 의해 나타난 쌍극자들이 주파수에 따라서 유전완화에 참여하는 거동을 살피는 것은 사용시료의 전기절연 물성연구에 효과적인 수단이 되므로 본 연구에서는 천연고무에 황의 첨가량을 변화시켜 배합성형한 시료를 온도 25°C, 주파수범위 10[KHz]~3.2×10⁷ [Hz] 사이에서 관찰한 유전완화특성을 소개하고 물성적인 해석을 시도하였다.

2. 유전분산과 유전흡수이론

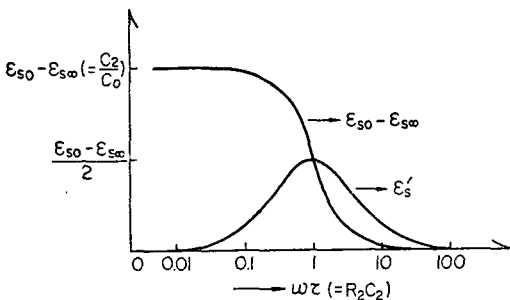
2-1. 쌍극자분극^{3),4)}

쌍극자분극은 영구쌍극자 회전에 의해 나타나는데 쌍극자가 회전할 때 관성적인 힘은 작용하지 않으나 점성적인 마찰력은 작용할 것이다.

지금 그림 1(a)와 같이 유극성유전체를 금속전극 사이에 샌드위치형으로 배치하면 이의 등가회로는 그림



(a) Dipolar dielectric. (b) Equivalent circuit.



(c) ϵ_s and ϵ_s' as function of $\omega\tau$.

Fig. 1. Debye curves of dielectric.

(b)와 같이 생각할 수 있다.

그림 1(b)에서 어드미턴스 Y와 ϵ_s^* 는

$$Y = j\omega C_0 \epsilon_s^* = j\omega C_1 + \frac{1}{R_2 + \frac{1}{j\omega C_2}} \quad (1)$$

$$\text{여기서 } \epsilon_s^* = \frac{C_1}{C_0} + \frac{C_2}{C_0} \frac{1}{1 + j\omega\tau}, \quad \tau = R_2 C_2 \quad (2)$$

된다. 지금 $\omega \rightarrow 0$ 일때 ϵ_s 를 ϵ_{s0} , $\omega \rightarrow \infty$ 일 때의 ϵ_s 를 $\epsilon_{s\infty}$ 라한다

$$\epsilon_{s0} = \frac{C_1}{C_0} + \frac{C_2}{C_0}, \quad \epsilon_{s\infty} = \frac{C_1}{C_0}, \quad \epsilon_{s0} - \epsilon_{s\infty} = \frac{C_2}{C_0} \quad (3)$$

되는데 이들을 식 (2)에 대입하면

$$\begin{aligned} \epsilon_{s\omega} &= \epsilon_{s\infty} + \frac{\epsilon_{s0} - \epsilon_{s\infty}}{1 + j\omega\tau} \\ &= \epsilon_{s\infty} + \frac{\epsilon_{s0} - \epsilon_{s\infty}}{1 + \omega^2\tau^2} - j \frac{\omega\tau(\epsilon_{s0} - \epsilon_{s\infty})}{1 + \omega^2\tau^2} \\ &= \epsilon_s - j\epsilon_s' \end{aligned} \quad (4)$$

되어 DEBYE식이 얻어지며 이때 $\tan\delta$ 는

$$\tan\delta = \frac{\epsilon_s'}{\epsilon_s} = \frac{(\epsilon_{s0} - \epsilon_{s\infty})\omega\tau}{\epsilon_{s0} + \epsilon_{s\infty} + \omega^2\tau^2} \quad (5)$$

된다. ϵ_s 와 ϵ_s' 를 주파수함수로 나타내면 그림 1(c)와 같이 되며 ϵ_s' 는 $\omega\tau = 1$ 에서 최대가 되며 쌍극자분극의 흡수주파수는 대개 마이크로파영역이 된다.

2-2. 혼합유전체

복소유전율

$$\epsilon_{s1}^* = \epsilon_{s1} - j \frac{\sigma_1}{\omega} \quad (6)$$

인 유전체 내에 복소유전율

$$\epsilon_{s2}^* = \epsilon_{s2} - j \frac{\sigma_2}{\omega} \quad (7)$$

인 반경 a인 구형유전체 N개가 반경 R내에 그림 2와 같이 분포되어 있을때는 Wagner의 혼합체이론이 적용된다.

이때 ϵ_s^* 는

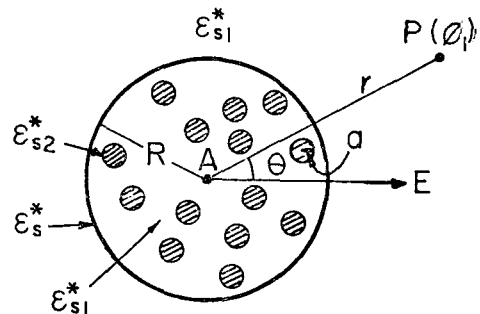
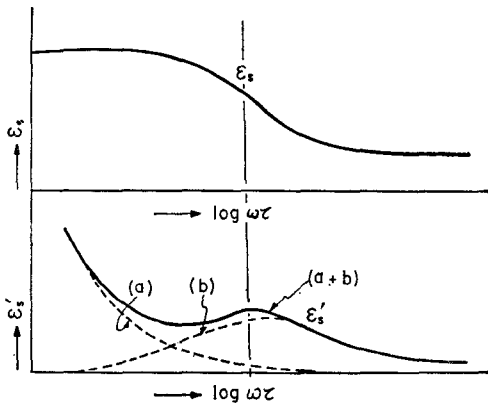


Fig. 2. Compound dielectric.

$$\begin{aligned} \epsilon_s^* &= \epsilon_{s\infty} + \frac{\epsilon_{s0} - \epsilon_{s\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} + j \left\{ \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} + \frac{(\epsilon_{s0} - \epsilon_{s\infty})}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau \right\} \\ &= \epsilon_s - j \epsilon_s' \end{aligned} \quad (8)$$

된다. 식 (8)을 Debye식 (4)와 비교하면 실수부와 허수부의 제 2 항은 서로 같으나 허수부의 제 1 항 $\frac{\sigma}{\omega \epsilon_0}$ 는 주파수에 역비례하여 감소하는 손실항이 첨가되어 있음을 알 수 있다. 즉 혼합유전체에 의한 ϵ_s' 는 저주파영역에서 증대하는 그림 3의 (a) 곡선과 Debye 곡선으로 나타나는 (b) 곡선의 합으로 이루어져 있음을 알 수 있다.



- (a) : $\frac{\sigma}{\epsilon_0}$: conductivity term.
- (b) : $\frac{(\epsilon_{s0} - \epsilon_{s\infty})}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau$: Debye term.

Fig. 3. The characteristic of frequency in ϵ_s and ϵ_s' for a compounds theory of Wagner.

3. 사용시료와 측정장치

3-1. 사용시료

먼저 내립작업한 생고무에 표 1과 같은 가황촉진제, 가황촉진조제 및 가소제를 차례로 넣어 롤러러로 잘

Table 1. Basic compound of natural rubber

| Sample No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--------------|------|------|------|------|------|------|
| N R | 100g | 100g | 100g | 100g | 100g | 100g |
| M B T | — | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Zinc oxide | — | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Stearic acid | — | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| S | — | 2 | 4 | 7 | 15 | 25 |

Vulcanization condition : 140°C × 20min.

배합한 후 마지막으로 가황제인 황을 필요한 양만큼 첨가배합하여 롤러러에서 원하는 두께의 판상으로 뽑아서 틀에 필요한 양의 배합고무를 넣고 140[°C]에서 20분 동안 프레스로 가압가열하여 성형시켜 지름 38 [mm]로 잘라 시편으로 사용하였다. (사진 1 참조)

3-2. 측정장치

본 실험에 사용된 Q-meter는 HEWLETT PACKARD RD 4342형 (사진 2 참조)이며 지름 38[mm]의 시료 양면에 알루미늄 Foil을 붙여 샌드위치형으로 한 후 이 시료를 16451A의 표준전극 사이에 삽입하여 유전율과 유전손실을 측정하였다.

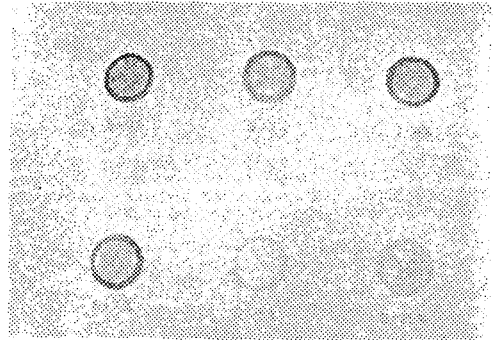


Photo 1. Samples.

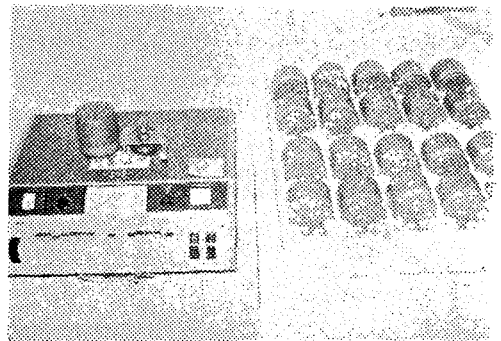


Photo 2. Q-meter. (4342 Type)

4. 실험결과

4-1. 주파수변화에 의한 비유전율과 유전정접

그림 4는 25[°C], 주파수범위 10⁴~3.2×10⁷[Hz] 사이에서 가황천연고무의 비유전율을 측정한 결과이다.

황의 비율 phr이 증가함에 따라 비유전율은 증가하고 분산의 크기도 점점 커짐을 알 수 있다. 또 그림

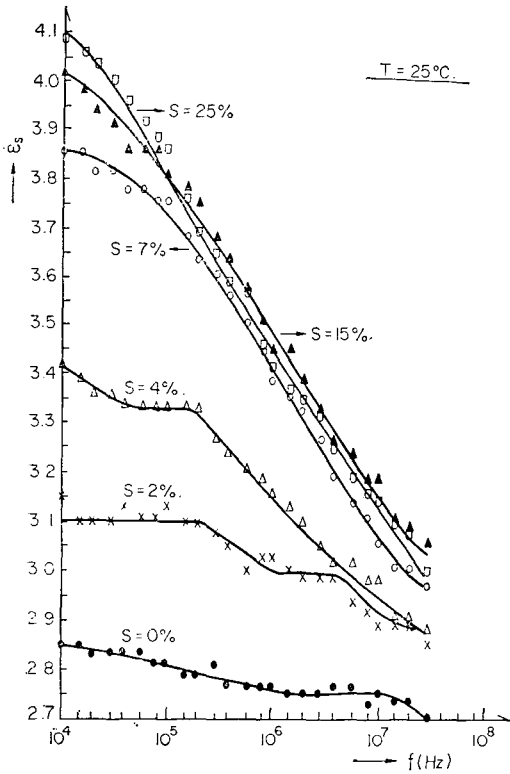


Fig. 4. Frequency variation of the dielectric constant of vulcanized natural rubbers at 25°C.

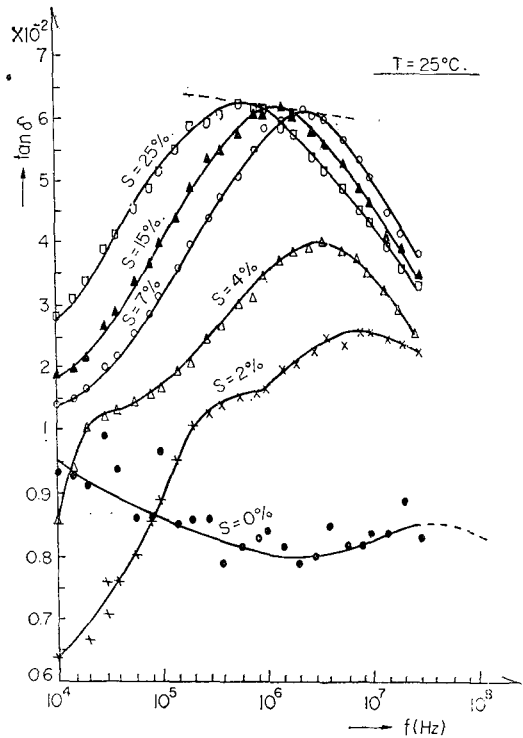


Fig. 5. Relation of dissipation factor to frequency of alternating field for vulcanized natural rubbers at 25°C.

5는 같은 조건에서 가황천연고무의 $\tan\delta$ 특성을 측정 한 결과이다. 황의 함량이 많아질 수록 $\tan\delta$ 는 증가하며 황을 배합하지 않은 생고무인 경우는 계면분극과 쌍극자분극 중 계면분극이 주된 역할을 하는것 같으나 황을 2phr, 4phr 생고무에 첨가하면 계면분극은 점점 적어져 7phr 이상의 가황고무에서는 쌍극자분극만이 존재하는 것 같다. 주파수에 대한 비유전율과 유전정접특성을 생고무, 황을 2~4phr 넣은 가황고무 및 황을 7~25phr 넣은 가황 고무로 나누어 다음 절에서 검토한다.

4-2. 주파수변화에 의한 체적고유저항

그림 6은 온도 25[°C], 주파수범위 $10^4 \sim 3.2 \times 10^7$ [Hz] 사이에서 가황에 의한 천연고무의 체적고유저항을 측정한 결과이다. 측정주파수에서 체적고유저항의 변화는 $10^7 \sim 10^{11} [\Omega \cdot \text{cm}]$ 로 이 수치는 여러 사람이 측정한 수치와 잘 일치하며 일반적으로 물질의 체적고유저항은 주파수 증가에 따라 감소하는데 측정결과도

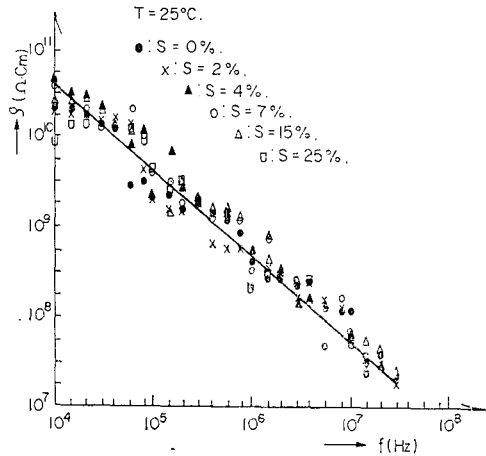


Fig. 6. Frequency variation of the volume resistivity for vulcanized natural rubbers at 25°C.

이와같은 경향이며 황의 첨가량과 체적고유저항과는 무관함을 알 수 있다.

5. 실험결과의 검토

5-1. 비유전율과 유전정접의 주파수의존성

(1) 생고무인 경우

주파수범위 $10^4 \sim 3.2 \times 10^7$ [Hz] 사이에서 측정된 순고무 (표 1)의 비유전율과 유전정접 특성곡선이 그림 7이다.

25°C에서 주파수가 10 [KHz]에서부터 점점 증가함에 따라 유전율은 2.85에서부터 서서히 감소해다가 2 [MHz]부터 10 [MHz] 사이에서 2.75로 거의 변화가 일어나지 않으며 10 [MHz] 이상에서는 급격히 감소하는 경향을 나타낸다. 또 이에 대응한 유전정접특성은 10 [KHz]때 9.5×10^{-2} 에서부터 2 [MHz] 때는 8×10^{-2} 로 점점 감소해다가 그 이상의 주파수에서는 완만하게 증가하는 경향이 있다. 그런데 측정주파수 범위에서는 계면분극과 쌍극자분극이 발생하는 영역으로 알려져 있다. 즉 식 (8)에서 알 수 있는 바와 같이 계면분극이나 공간전하분극에 의한 ϵ_s' 는 주파수에 역비례하므로 주파수가 증가함에 따라 감소하고 저주파영역으로 내려갈 수록 증가하였는데 그림 7e 곡선은 이를 잘 뒷받침하고 있으며 본 실험에서 계면분극이 나타나는 것은 다음과 같은 이유때문인 것 같다. 즉 성형가공을 용이하게 하기 위하여 생고무를 내림하여 생고무에 가

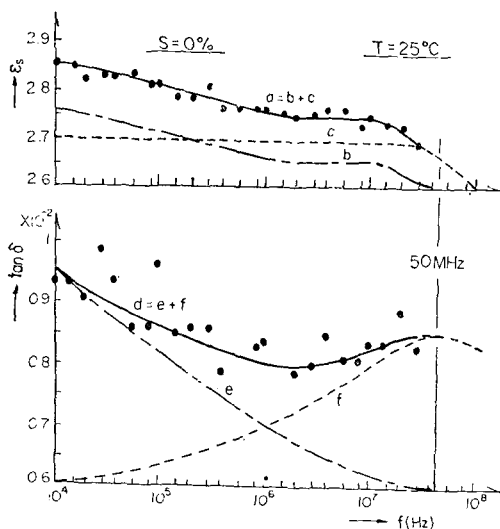


Fig. 7. Relation of dielectric constant and dissipation factor to frequency for raw rubber at 25°C.

소성을 부여 압축가열시료를 만드는데 내림 과정에서 기포가 포함되던가 또는 불충분한 내림과정으로부터 생긴 시료조각들의 계면으로부터 계면분극이 생기는 것으로 생각되나 본실험에서는 전자의 경우가 주된 기여를 하는 것으로 생각된다. 또 생고무는 무극성으로 알려져 있으나 라텍스를 채집하여 생고무를 생산하는 과정에서 들어가는 불순물이나 또는 생고무를 내림한 후 압축가열하여 시료를 만드는 과정에서 산화로 생기는 카르보닐기나 수산기로 쌍극자분극 (그림 7의 f곡선)이 생기는 것 같다. 그러나 상온에서 생고무로부터 나타나는 쌍극자에 의한 $\tan \delta$ 스펙트럼은 Wagner의 혼합유전체에 의해 나타나는 그것 보다 적으며, 또 높은 주파수영역에서 $\tan \delta$ 스펙트럼의 최대점이 나타난다.

그림 7에서 d곡선을 분리한 것이 e, f 곡선인데 e곡선은 계면분극에 의해서, f곡선은 배향분극에 의한 기여로 나타나는 $\tan \delta$ 스펙트럼으로 생각된다. 상온에서 생고무의 쌍극자에 의해 나타나는 손실곡선은 약 50 [MHz] 부근에서 피크의 최대가 됨을 예측할 수 있으며 온도가 높아가면 쌍극자에 의한 $\tan \delta$ 스펙트럼의 피크점은 저주파수쪽으로 점점 이동함을 예측할 수 있다.

측정주파수영역 $10^4 \sim 3.2 \times 10^7$ [Hz] 사이에서 $\tan \delta$ 의 크기는 0.008~0.0095인데 이 수치는 여러 연구자에

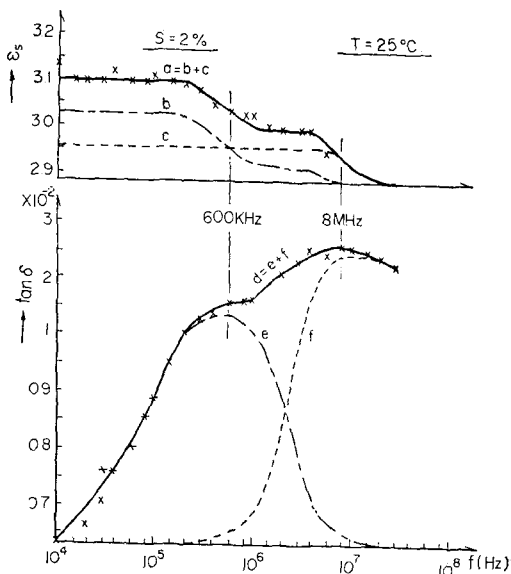


Fig. 8. Relation of dielectric constant and dissipation factor to frequency for vulcanized natural rubber of 2% sulfur at 25°C.

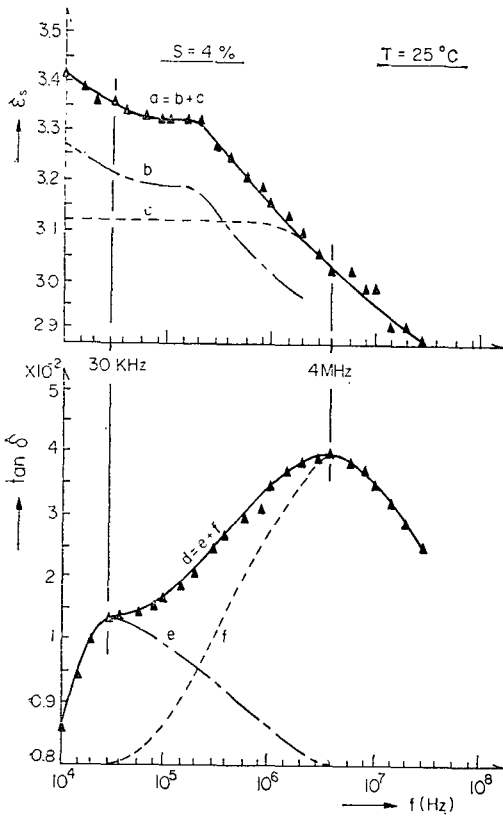


Fig. 9. Relation of dielectric constant and dissipation factor to frequency for vulcanized natural rubber of 4% sulfur at 25°C.

의해 측정된 수치와 잘 일치한다^{(6), (7), (8)}. 그런데 계면분극에 의해 나타나는 $\tan \delta$ 스펙트럼은 저주파로 내려갈수록 증가하는 것이 명백하다. 따라서 본 생고무의 유전분산은 계면분극에 의한 분산이 주된 기여를 하는 것으로 사료된다.

(2) 2~4phr 가황에 의한 천연고무인 경우

그림 8과 그림 9는 각각 시료 2, 3 (표 1 참조)을 선정하여 25[°C], 주파수범위 $10^4 \sim 3.2 \times 10^7$ [Hz]에서 비유전율과 유전정점특성을 측정할 결과이다.

시료 2-6 (표 1 참조)에 넣은 가황촉진제 MBT 1 phr, 산화아연 5phr 및 분산제 스테아르 산 4phr는 순고무에 대해서는 분산물로 절연내력을 저하시키는 작용을 한다.

그림 8에서 알 수 있는바와 같이 2phr 가황고무의 주파수변화에 대한 비유전율곡선 a 는 확실히 600 [KHz]와 8[MHz]에서 두개의 분산이 나타나며 이에 대한 $\tan \delta$ 곡선 d 도 두개의 피이크가 나타나 있다.

$\tan \delta$ 곡선 d 를 분리하면 e, f 곡선으로 되는데 e 곡선은 계면분극에 의한 손실곡선으로, f 곡선은 쌍극자분극에 의한 손실곡선으로 사료된다. 즉 그림 7 생고무의 $\tan \delta$ 곡선에서 대단히 컸던 계면분극에 의한 $\tan \delta$ 곡선의 면적은 황의 첨가로 기포가 줄어들거나 비정질영역내의 분자쇄를 부분적으로 서로 가교시켜 계면분극에 의한 $\tan \delta$ 곡선의 면적은 줄어들고 반면에 쌍극자분극에 의한 $\tan \delta$ 곡선의 면적은 생고무때보다 더 커지는 것으로 사료된다. 이는 황의 첨가로 $\langle -C \rangle_S$ 산화로 인한 카르보닐기 및 수산기 등으로 쌍극자가 생성되는데 이들이 전계내에서 회전하여 손실로 나타나 황의 비율이 많아지면 쌍극자의 수가 점점 증가하여 쌍극자분극이 커짐을 예측할 수 있다.

그림 9은 4phr 가황고무에 대한 실험결과인데 d 곡선은 30[KHz]와 4[MHz]에서 두개의 피이크가 뚜렷하게 나타나는데 이를 e, f 곡선으로 분리하였다. 확실히 쌍극자분극에 의한 손실곡선 f 는 2phr 가황고무보다 커지고 계면분극에 의한 손실곡선 e 는 2phr 가황고무보다 적어졌다.

이 실험결과로부터 황 첨가량의 증가로 가교는 점점 증가되어 계면분극은 점차 줄어들고 쌍극자분극은 서서히 커짐이 명백하며 또 계면분극에 의한 $\tan \delta$ 곡선은 순고무일때는 저주파쪽에서 대단히 큰데 황을 2 phr, 4phr 증가시키면 $\tan \delta$ 곡선의 피이크점은 600 [KHz]를 거쳐 다시 40[KHz]로 내려가는데 이는 순고무때는 van der Waals 결합력만^{(1), (2)}으로 결합되어 있는 것으로 알려져 있는데 이것으로 결합된 대단히 긴 고무분자쇄는 낮은 주파수에서 움직이나 황을 2 phr 넣을 때는 이소프렌 100개에 대해서 6~7개의 황이 드물게 가교하고 있어서 가교된 사이가 부분적으로 움직이기 때문에 600[KHz]인 높은 주파수에서 $\tan \delta$ 의 피이크점은 나타나나 4phr의 황을 넣었을 때는 이소프렌 100개에 대해서 약 30개 이상의 황이 2phr 때보다 더 조밀하게 가교되어 결국 분자쇄의 길이가 2phr 때보다 길어져서 $\tan \delta$ 의 피이크점은 30[KHz]의 낮은 주파수로 이동되는 것으로 생각된다. 반면에 황의 첨가량이 많아짐에 따라 가교가 잘 이루어져 손실은 점점 커짐을 알 수 있다. 또 7phr의 황을 첨가할 때는 계면분극이 나타나지 않았는데 이 사실은 이를 잘 뒷받침할 수 있다.

(3) 7~25phr 가황에 의한 천연고무인 경우

황을 7phr 이상 첨가하면 계면분극은 나타나지 않고 쌍극자에 의한 쌍극자분극만이 나타난다.

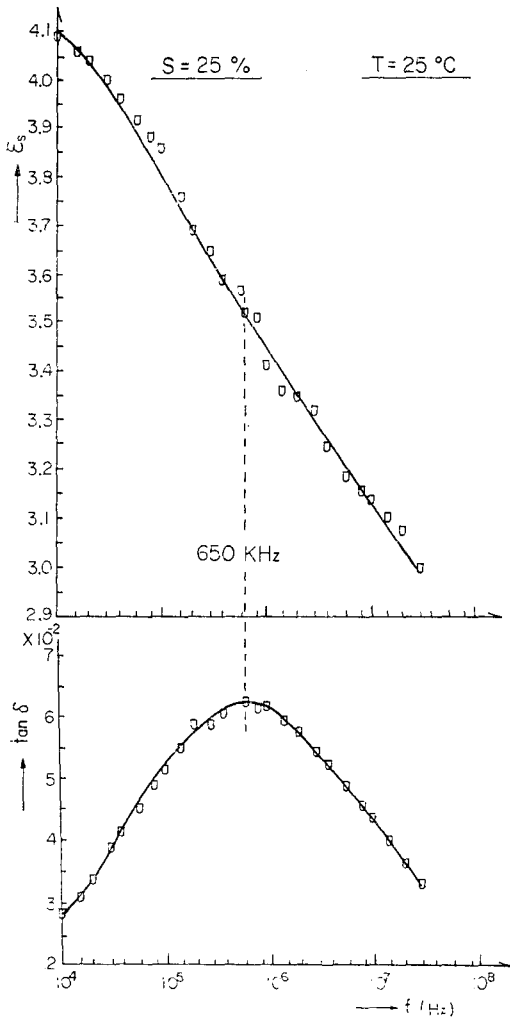


Fig. 10. Relation of dielectric constant and dissipation factor to frequency for vulcanized natural rubber of 7% sulfur at 25°C.

그림 10, 11 및 12는 각각 7phr, 15phr 및 25phr 가황고무에 대한 비유전율과 $\tan\delta$ 곡선인데 2.4[MHz], 1.4[MHz] 및 650[KHz]에서 각각 쌍극자분극에 대한 $\tan\delta$ 피이크점이 나타난다. 즉 황의 증가로 $\tan\delta$ 곡선의 피이크점은 저주파수쪽으로 점점 이동하는데 이 사실은 경질고무에서는 이소프렌 100개에 대해 황의 가교수는 60~70개로 알려져 있는데 황의 첨가량을 7phr, 15phr 및 25phr로 증가시킬때 가교수는 70개 이상으로 점점 증가하는 것이 명백한 것 같으며 또 그림 5에서 보면 알 수 있는 바와 같이 $\tan\delta$ 곡선의 주

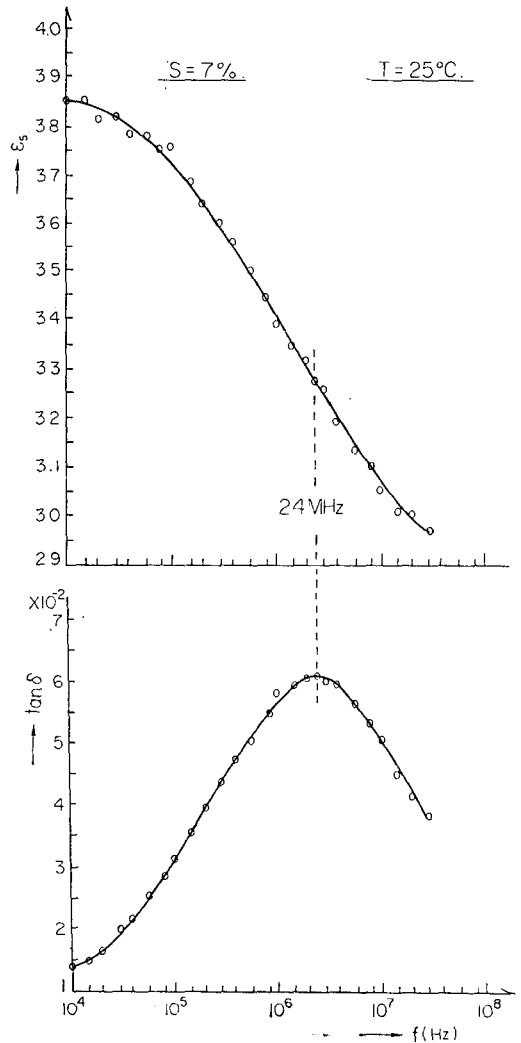


Fig. 11. Relation of dielectric constant and dissipation factor to frequency for vulcanized natural rubber of 15% sulfur at 25°C.

기도 황의 증가로 점차 커져 이를 뒷받침하여 주며 황의 첨가비율이 증가함에 따라 유전분산이 서서히 커짐도 그림 5에서 확인할 수 있다. 또 그림 5에서보면 쌍극자분극에 의한 $\tan\delta$ 는 생고무인 경우 0.008에서부터 7phr 이상의 가황고무인 경우 0.06으로 급격히 증가하는데 고주파 전기절연의 관점에서는 황의 비율을 가끔 낮추는 것이 바람직할 것이 예상된다.

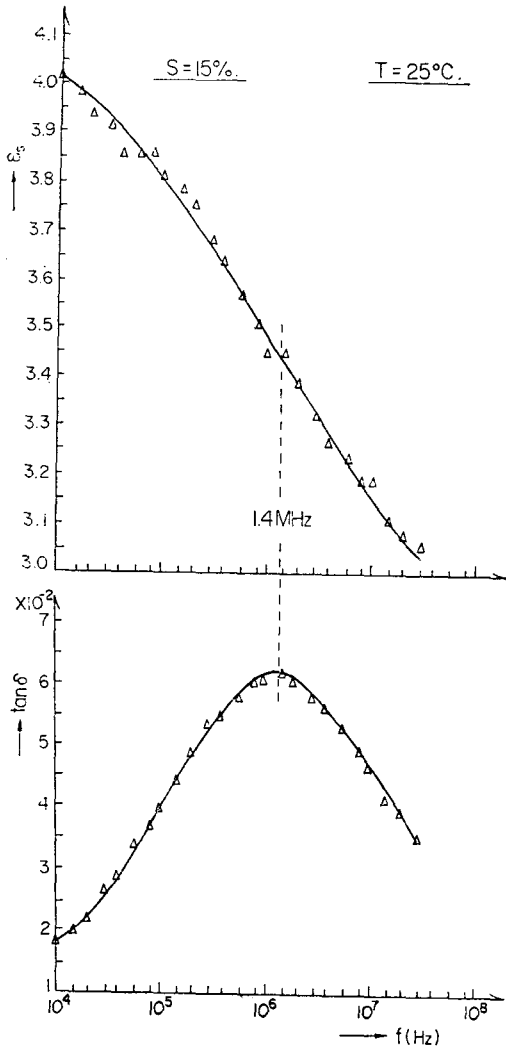


Fig. 12. Relation of dielectric constant and dissipation factor to frequency for vulcanized natural rubber of 25% sulfur at 25°C.

5-2. 주파수변화에 대한 체적고유저항

그림 6은 온도 25[°C], $10^4 \sim 3.2 \times 10^7$ [Hz] 사이의 주파수를 변화시켜 얻은 체적고유저항이다. 주파수증가에 따라 체적고유저항은 점점 감소하며 황의 증가비율에 따른 체적고유저항은 변화하지 않는다.

체적고유저항과 주파수와의 상관성은 다음과 같이 생각할 수 있다. 체적고유저항을 지배하는 가동이온의 이동도는 점성계수에 역비례하며 이 점성계수는 영구쌍극자 배향의 완화시간을 지배하는 점성계수와 동일

한 것으로 생각하면 주파수가 증가함에 따라 체적고유저항은 감소하는 사실을 수증할 수 있다⁹⁾.

6. 결 론

주파수법의 $10^4 \sim 3.2 \times 10^7$ [Hz], 25[°C]에서 가황에 대한 생고무의 유전완화현상을 연구한 결과,

(1) 생고무에서는 저파파영역과 고주파영역에서 나타나는 계면분극과 쌍극자분극을 각각확인하였다.

(2) 황의 첨가비율이 2phr, 4phr로 증가함에 따라 계면분극은 점차 감소하여 7phr 이상에서는 나타나지 않는데 반해 쌍극자 분극은 점점 커져서 7phr 이상의 가황고무에서는 쌍극자분극만이 존재하였다.

(3) 황의 배합비율을 증가시키면 쌍극자분극에 의한 $\tan \delta$ 곡선의 최대점은 높은 주파수에서 점점 낮은 주파수로 이동하는데 이는 가교로 분자쇄의 길이가 점점 길어지기 때문인 것 같으며 분산의 크기도 황의 증가로 점점 증가함을 알 수 있다.

(4) $\tan \delta$ 는 생고무인 경우 0.008이지만 7phr 이상의 가황고무에서는 0.06으로 급격히 증가하는데 고주파 전기절연의 관점에서는 황을 적게 넣는 것이 바람직하다.

(5) 체적고유저항은 주파수가 10^4 [Hz]에서 3.2×10^7 [Hz]로 증가할 때 10^{10} [$\Omega \cdot \text{cm}$]에서 10^7 [$\Omega \cdot \text{cm}$]로 감소하며 황의 증가와는 별 차이가 없는 것을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. C.M. Blow; Rubber Technology and Manufacture, Newnes-Butterworths, London., pp.1~70, pp.147~172, (1971)
2. J.A. Brydson; Rubber Chemistry, Applied Science Publishers Ltd., London., pp.1~10, pp.194~247, (1978)
3. R. Von Hippel; Dielectrics and Waves, M. I.T. Press, pp.3~63, (1954)
4. 岡崎清: "電氣材料工學演習" 學獻社 pp.38~113, (1968)
5. A. Alexandrown et al.; "Studies of the Amorphous State, XVII. Dielectric Losses in Swollen Rubbers," Rubber Chem. Technol., 14, 877~882 (1941)

6. P.H. Robert; "Test of the Applicability of Dielectric Loss Measurements to the Study of the Aging of Pure-Gum Rubber Mixtures," *Rubber Chem. Technol.*, **28**, 420~428(1955)
7. B. Dogadkin et. al.; Structure and Dielectric Properties of Rubber Mixtures Containing Carbon Black, **28**, pp.891~894, (1955)
8. A.I. Luckomskaya et al.; "Structure and Properties of Loaded Rubber Mixtures XII. Dielectric Properties of NR-Carbon Black Mixtures," *Rubber Chem. Technol.*, **28**, 84~91 (1955)
9. ASTM D-15-71 Table 3.