

各種 充填劑를 配合한 天然고무의 加黃體의 特性에 關한 研究 (II)

(加黃特性 및 物理的性質)

崔 在 煥 洪 清 石* 許 東 燮*

(株) 京都, *國立工業試驗院

(1985年 2月 13日接受)

A Study on Vulcanization Characteristics and Physical Properties for the Filler Compounded NR Vulcanizates. (II)

Jae-Woon CHOI, Cheong-Seok HONG and Dong-Sub HERH*

Kyung Do Ltd.

**Polymer Chemistry Div., National Industrial Research Institute.*

(Received on Feb. 13, 1985)

Abstract

It is generally agreed that strong linkages exist between rubber chains and reinforcing filler particles. The purpose of this study is to examine the effect of rubber-filler attachments on the various mechanical properties of the rubber. In particular, the modulus and strength will be altered by these attachments.

For this study, the curing properties are examined by means of ODR (Oscillating Disk Rheometer), the physical properties by means of Instron.

The results of this study can be summarized as follows.

In the ODR test, the carbon black filled stock has shorter scorch time than gum stock and, the silica and clay filled stock has longer scorch time than gum stock.

In the modulus, ten sile and swelling properties, the vulcanizates filled with carbon black had higher those values than inorganic filler loaded NR vulcanizates, but the rebound rate showed that the silica filled NR vulcanizates was lower than other inorganic filler contained NR vulcanizates and the ISAF filled NR vulcanizates was lower than other carbon block contained NR vulcanizates.

1. 結 論

고무工業에 있어서 고무彈性體에 미치는 充填劑의 영향은 매우 重要하며 物理的, 化學的 및 機械的 補強效果에 關한 많은 研究가 수행되어 왔다¹⁻¹³⁾

充填劑의 補強理論에 있어서 補強性의 大小를 支配하는 것은 充填劑의 表面效果와 粒子의 體積이 網目鎖數에 영향을 미친다는 報告가 支配的이며 補強性에 關한 계속적인 研究가 進行되고 있다.¹⁴⁻²⁶⁾

카아본 블랙이 고무彈性體에 미치는 效果는 카아본 블랙의 比表面積과 gel의 量,^{27,28)} 카아본 블랙의 不對電子와 遊離라디칼과의 反應性,²⁹⁻³¹⁾ 카아본 블랙에 對한 遊離라디칼의 功擊과 競爭反應,³²⁻³³⁾ 多環芳香族化合物과 遊離基와의 反應,³⁴⁻³⁷⁾ 粉體 破壞面에서의 反應³⁸⁻⁴⁰⁾ 등이 고무 加黃體에 영향을 미친다는 報告가 있다. 그리고 無機充填劑 中 실리카의 補強性은 π 電子에 의한다는 說¹⁹⁾ 粒子表面의 靜電場이 고무의 二重結合에 偏極을 일으켜 架橋를 생성시킨다는 說,²⁰⁾ 粒子表面의 酸化點이 고무의 二重結合과 反應한다는 說²¹⁾이 있으며 輕質炭酸칼슘과 같은 無機質充填劑의 補強性은 粒子表面積에 支配된다는 報告가 있으나 充分한 究明은 되지않고 있다.

또 加黃體의 架橋구조의 研究로서는 Flory와 Rehner²⁾가 天然고무 加黃體에 벤젠을 溶媒로 使用하여 膨潤시켰을 때 膨潤도가 적은 加黃體일수록 有效網目鎖濃도가 크다는 報告가 있으며 Porter는 天然고무에 카아본 블랙을 充填하였을 때 架橋效率이 增加된다는 報告를 하였다.

本 研究에서는 充填劑가 天然고무加黃體에 미치는 加黃特性和 物理的 性質 및 有效網鎖濃도를 究明하여, 各種 充填劑의 상관 關係를 밝히는데 그 目的을 두었다. 즉 天然고무 基本配合에 카아본 블랙, 실리카, 炭酸칼슘, 表面處理된 炭酸칼슘(脂肪酸 표면처리), 클레이를 各各 變量 配合하여 다음과 같이 實驗하였다. 첫째, Rheometer를 利用하여 加黃特性을 檢討하고 In-strong과 反撥彈性試驗機를 利用하여 加黃體의

物理的 性質을 상호 比較檢討하였다. 둘째, 膨潤度試驗으로 各種 充填劑의 종류에 따른 加黃體의 有效網目鎖濃도를 比較檢討 하였다.

2. 實 驗

2. 1 實驗材料.

2.1.1 고무 및 配合藥品

- 天然고무: SMR 5L
- 스태아르산: 天光油脂(株) 製品, 工業用, 比重 0.84, M.P; 56~60°C, 水分: 0.5%以下, 中和價: 193~203.
- 황: 고무用 1種, 比重: 2~2.1, 水分: 0.21%以下.
- 산화아연: 國際化成(株) 製品, 고무用 特號, 粒子徑: 0.5~1.0 μ , 比重: 5.5, pH: 8.8, 吸油量: 35ml/gr. .
- MBTS (Dibenzothiazyl disulfide); 大內新興(株) 製品, 分子量: 332, 49, M.P; 170°C以上, 灰分: 0.3%以下

2.1.2 充填劑類

- 카아본 블랙: 렉키소재(주)제품, Table 1과 같다.
- 클레이: Vanderbilt(美) 製品, Table 2와 같다.
- 탄산칼슘(지방산 표면 코팅): 泰和칼슘(株) 製品, Table 3과 같다.
- 탄산칼슘: 영신화학(株) 製品, Table 4와 같다.
- 실리카: 한불화학(株) 製品, Table 5와 같다.

2.1.3 混練 및 加黃

混練은 지름 203.2mm, 길이 406.4mm, 회전비 1:1.20의 오픈 로울러를 使用하여 ASTM D 3192⁴¹⁾에 따라 혼련 하였다. 이렇게 하여 얻어진 未加黃 고무시이트를 Rheometer로 측정된 적정 加黃時間(t_{90})에 따라 試驗片을 加黃하였다.

2. 2 試驗 方法

2.2.1 試料의 調製

2.2.2 加黃 特性

加黃特性 試驗은 ASTM D2084-71⁴²⁾에 따라 Rheometer model TM-100을 使用하였다. 먼저 디스크를 試驗溫度까지 올리고 未加黃 고무

Table 1. Properties of carbon black

Typical Analytical Test	N-220 (ISAF)	N-330 (HAF)	N-660 (GPF)	N-550 (FEF)	N-774 (SRF)
Iodine Adsorption Number, mg/g	122	82	36	42	29
Tint Strength, % vs IRB #3	113	102	-	-	-
DBP Absorption Number, cm ³ /100g	115	102	91	122	70
DBP Absorption Number, Compressed Sample, cm ³ /100g	100	89	-	-	-
Pour Density, kg/m ³ (lb/ft ³)	252 (22)	368 (23)	416 (16)	352 (22)	480 (30)
Fines Content, % max	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Mass Strength, kg (lb)	27 (60)	27 (60)	27 (60)	27 (60)	23 (50)
325 Mesh Residue, % max	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
35 Mesh Residue, % max	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Ash Content, % max	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Heating Loss (as shipped), % max	2.0	1.5	1.0	1.0	1.0
Toluene Discoloration, % min	85	85	80	90	80
Sludge pH	8.0	8.5	8.5	8.0	9.0

Table 2. Properties of clay

Typical analytical Test	Characteristics & composition (%)
SiO ₂	51.5
Fe ₂ O ₃	3.3
Al ₂ O ₃	43.1
CaO	1.4
MgO	0.1
Humidity (2h at 105°C)	0.6
pH (5g/100cc)	5.2
Specific gravity	3.149
particle collected in sieve 325 mesh	0.0

Table 3. Properties of calcium carbonate (coated with fatty acid)

Typical Analytical test	Characteristics and composition (%)
specific gravity	2.55-2.57
particle size	0.08μ
Loss on ignition(900°C) %	45
PH	8.7-9.0
CaO. content(%)	54.1

Table 4. Properties of Calcium carbonate, light

Typical Analytical Test	characteristic & composition (%)
CaCO ₃	98.1
Humidity (2hr at 105°C)	0.26
Particles collected in sieve ASTM 325 mesh	0.1
Loss on ignition(900°C)	42
pH (5g/100cc)	8.0±0.2
Specific gravity	2.58

Table 5. Propertie of Silica

Typical analytical Test	characteristic & composition (%)
SiO ₂	97.2
H ₂ O combined	2.8
Particles collected in Sieve ASTM 80 mesh(%)	< 5
Loss on ignition(900°C)	13.0
Specific gravity	1.95
pH(5g/100cc)	6.5±0.3
Humidity (2hr at 105°C)	8.0

를 디스크 위에 놓은 다음 상, 하부 다이스를 닫고 作動하였으며 試驗溫度는 150°C 에서 t_{min} , t_{m+2} , t_{m+4} , t_{50} , t_{90} 등을 測定하였다.

Table 6. Recipe for NR Compounds

Material	Filler								CaCO ₃ coated (coated with fatty acid)	CaCO ₃
	ISAF	HAF	GPF	FEF	SRF	silica	clay			
SMR 5L	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ZincOxide	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Stearic acid	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Sulfur	2.5	2.5	2.5	25	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
MBTS (Dibenzo thiazyl disulfide)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
ISAF	0-50									
HAF		0-50								
GPF			0-50							
FEF				0-50						
SRF					0-50					
Silica						0-50				
Clay							0-50			
CaCO ₃ Coated (coated with fatty acid)								0-50		
CaCO ₃										0-50

2.2.3 加黃고무 物理的試驗

KS M6518(加黃고무 物理試驗 方法)⁴³⁾에 따라 硬度, 引張強度, 引張應力 및 反撓彈性 등을 測定하였다.

2.2.4 膨潤度 試驗⁴⁾

膨潤에 의해 有效網目鎖濃度(Ve)와 膨潤도를 구하는 실험으로서 膨潤試驗은 30°C 恒溫水槽에서 벤젠 속에 시편을 72時間 침지하여 平衡膨潤에 到達한 試驗片에 對하여 다음 4種의 重量을 測定하여 Ve를 계산한다.

W₀: 膨潤前 重量

W₁: 膨潤平衡 고무의 眞空中에서의 重量.

W₂: 膨潤平衡 고무의 空氣 中에서의 重量.

W₃: 乾燥後 重量.

以上으로부터 고무의 容積分率 Vr = (W₃ - W₁)/(W₂ - W₁)를 구하여

Flory-Rehner式에 대입하면

$$Ve' = \frac{1}{V} \frac{\ln(1-Vr) + Vr + \mu Vr^2}{(g^{3/2} \cdot Vr^{1/3} - \frac{1}{2}Vr)}$$

$$Ve = gVe'$$

라는 식으로 팽윤전 試料고무中的 有效網目鎖濃도를 구할 수 있으며

Ve': 膨潤試料 中の 고무의 有效網目鎖濃度.

Ve: 膨潤前의 試料 고무 中の 有效網目鎖濃度.

g: 膨潤前의 試料 고무 中の gel 고무의 容積分率 = (W₃/W₀)

μ: 高分子-용매 상호작용계수(NR=0.44/30°C⁴⁵⁾

V: 溶媒의 分子容, (벤젠은 30°C에서 89.94cm³/mole)

膨潤率[%]은 (W₂ - W₃)/W₃ × 100으로 표시된다.

3. 結果 및 考察

3.1 充填劑의 特性에 따른 고무의 보강성과 물리적 성질과의 관계.

고무의 力學的 性質은 充填劑의 配合濃度, 粒子의 크기, 比表面積, 粒子의 形態, 結晶構造, 粒子表面의 物理化學的 性質, 粒子表面과 고무分子間의 親和性, 化學的 結合, 고무에의 分散, 混合의 狀態와 構造의 形成, Void의 形成 등이 고무의 補強性에 영향을 주는 因子이다.^{14,46)}

充填劑로서 使用되는 物質은 고무에 補強性을 付與하느냐와 하지 않느냐에 따라 補強劑와 充填劑로 나누는데 일반적으로 無機質, 充填劑는 0.01~0.1 μ m의 크기의 物質을 補強劑로 使用되며 0.1~1 μ m의 粒子는 半 補強劑로 使用되고 1 μ m 以上の 粒子는 充填劑로서 使用되고 있다.²¹⁾

補強劑 充填性의 특징은 充填劑의 表面積과 構造에 따라 特性이 구분된다. 일반적으로 粒子의 表面積이 넓으면 넓을수록 인장강도, 인열강

도, 마모저항, 피로저항은 증가하지만 hysteresis 손실이 증대되고, 혼련 중의 溫度上昇과 동적인 조건 하에서 사용되는 제품의 溫度上昇이 증대된다.^{47,48)}

특히 카아본 블랙에 있어서 카아본構造는 配合物의 加工性에 영향을 미치며 構造가 발달한 카아본일수록 分散이 좋고 配合物이 押出特性이 증대된다.⁴⁹⁾

Table. 7 Cure curve values for the comparison of vulcanization properties with fillers in NR compounds.

RECIPE No. CURE VALUE	RECIPE No.																
	0	IS-10	IS-20	IS-30	IS-40	IS-50	HA 10	HA-20	HA-30	HA-40	HA-50	GP-10	GP-20	GP-30	GP-40	GP-50	FE-10
T _{MIN}	4.5	3.5	3.3	2.9	2.4	2.3	3.6	3.2	3.1	2.7	.2	3.5	2.5	2.0	1.9	1.9	3.5
T _{M+2}	8.6	7.5	5.9	4.8	4.6	3.7	6.6	5.2	4.2	3.4	.3	7.8	5.8	4.6	3.9	3.5	7.5
T _{M+4}	11.4	9.0	7.8	7.6	6.7	4.6	8.2	6.3	5.1	4.4	.3	9.6	6.9	5.6	4.7	4.2	9.5
T ₅₀	16.6	16.0	13.0	12.1	11.6	11.2	14.2	12	10.8	10.0	9	15.2	12.4	11.3	10.5	9.9	14.7
T ₉₀	47.4	39.3	35.8	35.0	34.0	32.6	39.0	37.1	31.8	29.4	2	41.0	36.0	32.6	30.2	29.0	41.0
C·R	36.0	30.3	28.0	27.4	27.3	28.0	30.8	30.8	26.7	25.0	2	31.4	29.1	27.0	25.5	24.8	31.5
SLOPE	0.6	0.8	1.2	1.5	1.7	1.8	0.9	1.2	1.6	1.9	2	0.9	1.3	1.5	1.7	2.0	1.0

IS : ISAF, GP : GPF, SR : SRF

CL : clay

HA : HAF, FE : FEF, SI : silica

SC : CaCO₃ (Coated with fatty acid), CA : CaCO₃ (light)

RECIPE No. CURE VALUE	RECIPE No.																
	FE-20	FE-30	FE-40	FE-50	SR-10	SR-20	SR-30	SR-40	SR-50	SI-10	SI-20	SI-30	SI-40	SI-50	CL-10	CL-20	CL-30
T _{MIN}	3.0	2.5	2.0	1.7	4.0	2.5	2.4	2.3	2.1	5.7	6.0	6.1	6.2	6.3	4.5	4.6	4.8
T _{M+2}	6.0	5.4	4.5	3.6	8.3	6.8	5.7	4.8	4.2	6.8	7.1	7.3	8.7	8.8	8.3	9.0	10.3
T _{M+4}	7.0	6.2	4.8	4.6	9.9	8.5	7.8	6.7	5.3	9.0	9.3	9.4	9.5	9.6	9.7	10.6	12.1
T ₅₀	13.2	12.8	12.1	11.7	16.5	14.3	13.4	13.2	12.2	17	23.1	25.3	26.4	27.8	15.6	17.8	18.9
T ₉₀	38.0	36.2	35.3	32.2	41.0	45.0	43.8	39.0	36.0	64	65.2	69.3	73.4	79.8	42.0	49.0	48.0
C·R	31.1	30.0	30.5	27.4	31.1	36.5	36	32.3	30.7	55	55.9	59.9	63.9	70.2	32.3	38.4	35.9
SLOPE	1.2	1.5	1.8	2.1	0.3	1.5	1.6	1.7	19.1	1.3	1.0	0.8	0.6	0.5	1.0	0.8	0.7

RECIPE No. CURE VALUE	CL-40	CL-50	SC-10	SC-20	SC-30	SC-40	SC-50	CA-10	CA-20	CA-30	CA-40	CA-50
T _{MIN}	5.0	6.0	4.5	4.0	3.5	3.5	3.5	5.8	5.0	4.5	5.2	3.0
T _{M+2}	11.0	12.1	8.7	8.4	7.0	6.8	6.0	10.0	8.6	7.5	7.5	6.5
T _{M+4}	13.0	14.2	10.0	9.5	8.6	7.7	7.3	11.5	9.8	8.1	8.5	7.8
T ₅₀	20.0	20.8	14.3	13.3	12.7	12.3	12.1	15.6	14.1	12.8	12.6	12.
T ₉₀	52.0	53.0	33.0	29.0	24.0	23.0	21.0	35.0	30.5	27.2	25.5	24.1
C·R	39.0	28.8	23.0	19.5	15.4	15.3	13.7	23.5	20.7	19.1	17.0	16.3
SLOPE	0.7	0.7	1.1	2.2	1.2	1.5	1.5	11.1	1.2	1.4	1.4	1.7

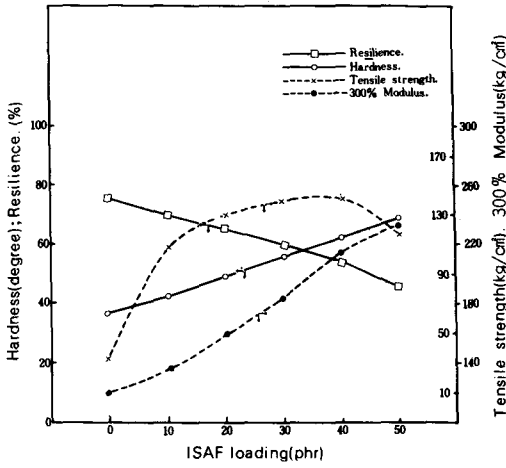


Fig. 1. The effect of ISAF loading amount on physical properties for NR vulcanizates.

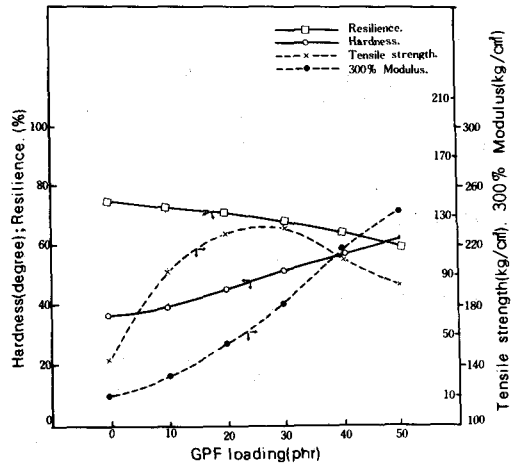


Fig. 3. The effect of GPF loading amount on physical properties for NR vulcanizates.

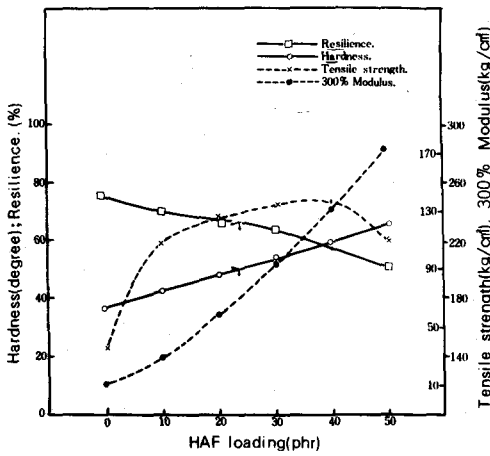


Fig. 2. The effect of HAF loading amount on physical properties for NR vulcanizates.

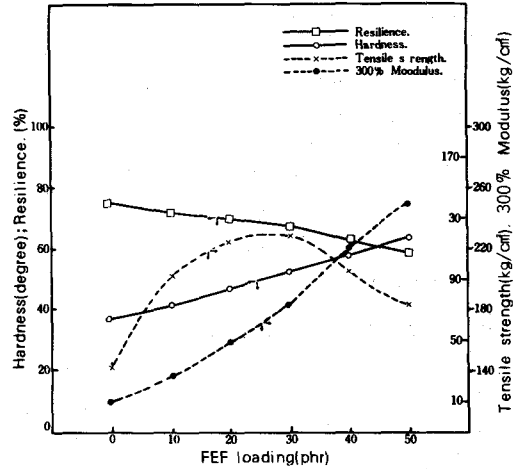


Fig. 4. The effect of FEF loading amount on physical properties for NR vulcanizates.

3.1.1 加黃特性的比較

Table 7에서 나타난 바와 같이 Rheometer에서 얻은 스크오치 타임은 순고무 가황계가 8.6분인데 비해 카아본 블랙이 충전된 가황계는 이보다 빠르게 나타났으며 無機質充填劑는 순고무加黃系の 스크오치 타임보다 늦게 나타나는 특성을 보여주고 있다.

카아본 블랙이 천연고무 加黃系에 미치는 스크오치 경향은 粒子가 작고 負荷量이 증가할수

록 스크오치 타임이 빨라지는 현상을 볼 수가 있으나 無機質充填劑中 특히 Silica와 Clay는 負荷量이 증가할수록 스크오치 타임이 늦어지는 현상을 볼 수가 있다.

이러한 결과로부터 카아본 블랙이 加黃系를 活性化시킨 理由는 여러 가지 원인이 있다고 생각 된다.

먼저 촉진제가 活性化되기 위하여서는 S-N bond가 破壞되어야하고 여기에 카아본 블랙이

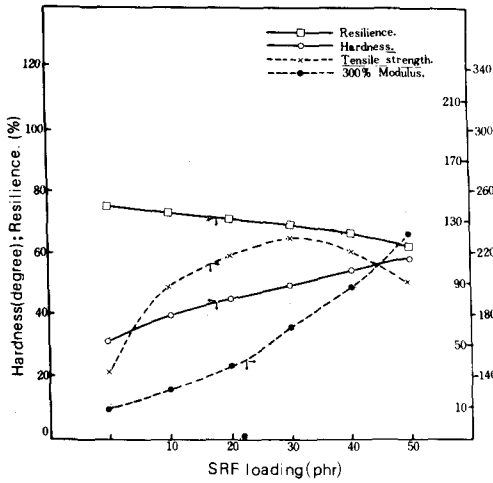


Fig. 5. The effect of SRF loading amount on physical properties for NR vulcanizates.

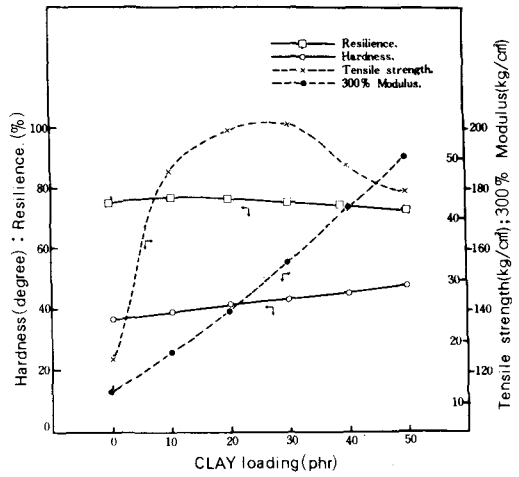


Fig. 7. The effect of CLAY loading amount on physical properties for NR vulcanizates.

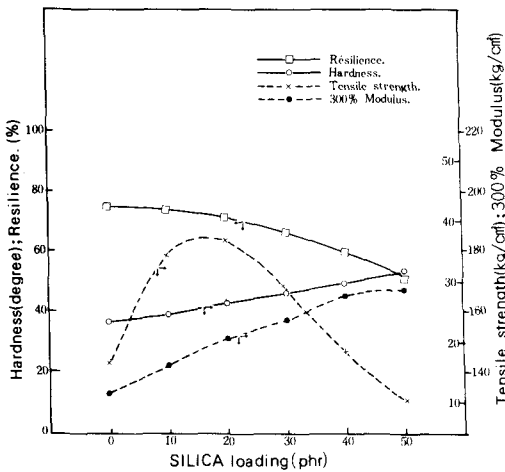


Fig. 6. The effect of SILICA loading amount on physical properties for NR vulcanizates.

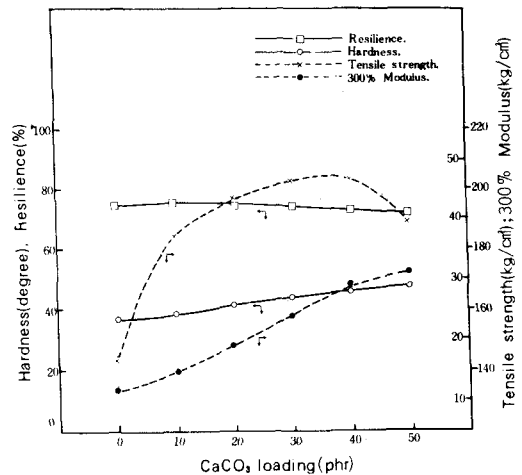


Fig. 8. The effect of coated CaCO_3 loading amount on physical properties for NR vulcanizates.

配合藥品에 關係 없이 S-N結合을 破壞시키는 作用을 하는데 촉매적인 影響이라 생각된다. 이러한 촉매적인 作用은 天然고무에 TMTD와 카아본 블랙을 使用한 過酸化劑加黃에서 證明 되었다.⁴⁹⁾ 特히 黃을 使用한 加黃系에서 黃의 S₂ 고리는 加黃이 進行되는 동안 活性化되기 위해서는 黃의 八環고리가 열려져야 한다.

이러한 黃고리의 개환은 hydrogen sulfide에서의 HS⁻의 作用, 또는 2-mercapto benzoth-

iazole에서 生成되는 $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}^n\text{CS}$ -에 依해 개환이 일어난다. 그러나 카아본 블랙은 촉진제 가 없는 狀態에서도 黃이 hydrogen sulfide로 形成되는 것을 쉽게 함으로서 고무의 脫水素 反應을 促進하여 S₂고리의 개환을 빨리 일어나 게 한다.⁵⁾

그리고 黃과 고무가 反應이 일어날 수 있는 溫度로 加黃되었을 때 hydrogen sulfide의 形成이 지연되는데 이 때 카아본 블랙이 hydrogen

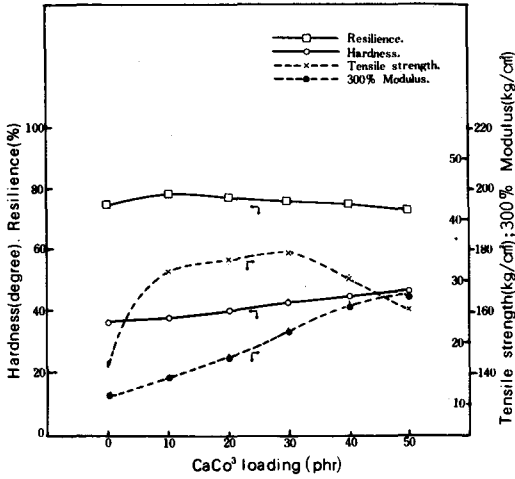


Fig. 9. The effect of CaCO_3 loading amount on physical properties for NR vulcanizates.

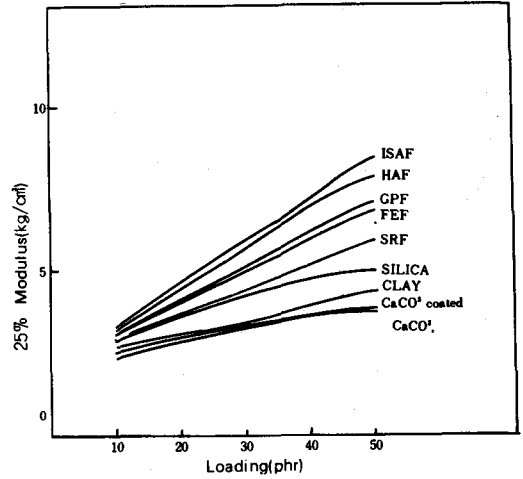


Fig. 11. Comparison of 25% modulus with filler characteristics.

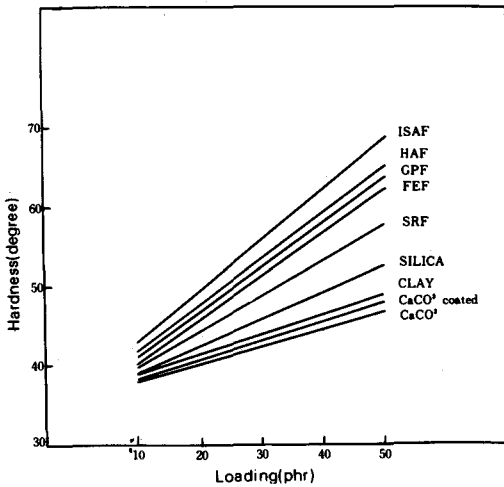


Fig. 10. Comparison of hardness with filler characteristics.

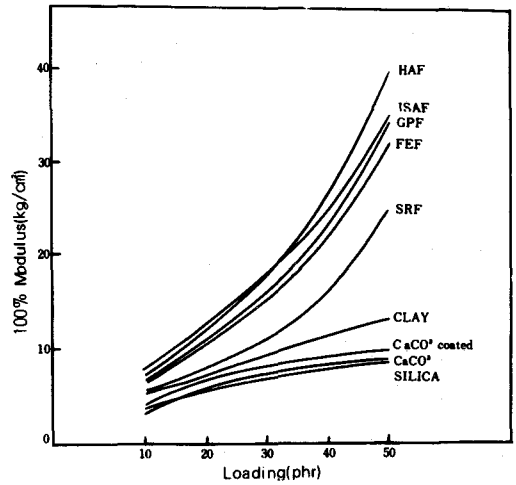


Fig. 12. Comparison of 100% modulus with filler characteristics

sulfide의 形成을 용이하게 하여 加黃系를 活性化시킨다. 本實驗에서 나타난 바와 같이 MBT S와 黃이 같이 使用된 加黃系에서는 카아본 블랙은 粒子가 작고 負荷量이 많을수록 促進劑의 점진적인 分解가 빨리 일어나 MBT S가 쉽게 MBT가 되어 加黃系의 活性化가 빠른 반면 SiO_2 성분이 主性粉인 silica는 充填劑表面의 silanol과 siloxane과 같은 관능기가 ZnO 의 metabolism⁵¹⁾을 방해하여 촉진제의 분해가 늦어지고 充

填劑表面에 促進劑가 흡착되어 架橋速度가 늦어지는 것이 나타났다. 그리고 지방산이 표면처리된 경질탄산칼슘은 순고무와 加黃特性이 비슷하나 充填劑 負荷量의 증가로 알카리성이 커짐에 따라 스크오치 타임이 빨라지는 결과를 얻을 수 있었고 경질탄산칼슘은 이보다 조금 늦은 경향을 나타내었다.

3.1.2 充填劑 特性에 따른 物理的 性質의 비교

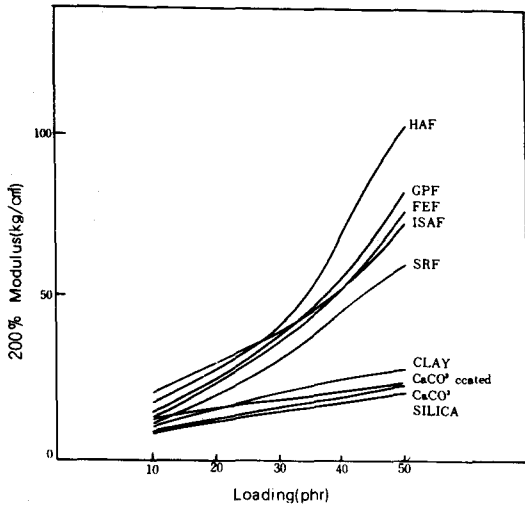


Fig. 13. Comparison of 200% modulus with filler characteristics.

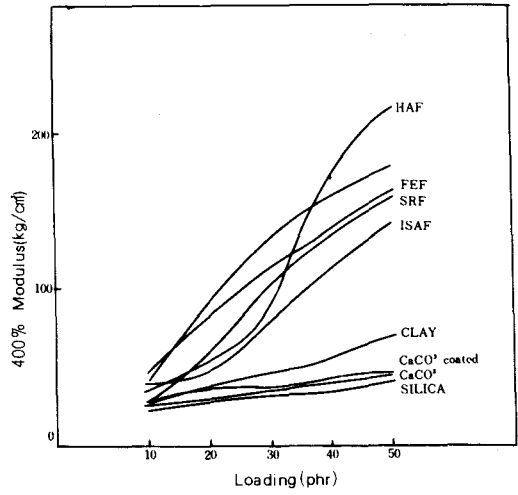


Fig. 15. Comparison of 400% modulus with filler characteristics.

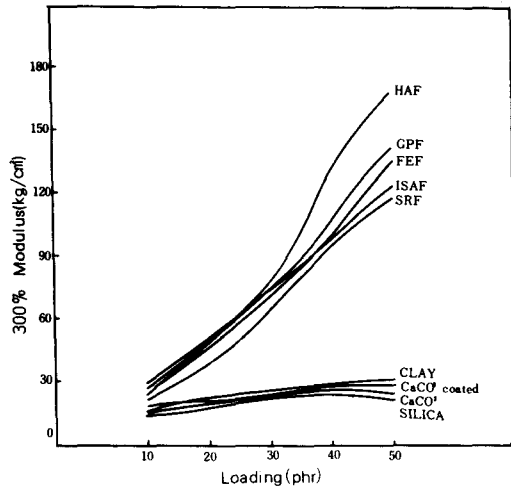


Fig. 14. Comparison of 300% modulus with filler characteristics.

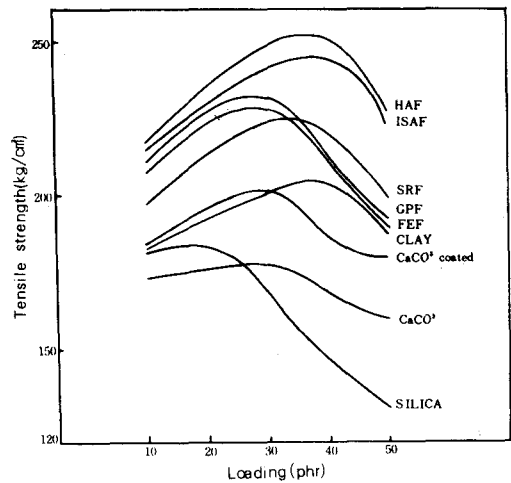


Fig. 16. Comparison of tensile strength with filler characteristics.

Fig. 1 ~ 10에서 나타난 바와 같이 充填劑의 負荷量에 따른 경도의 變化는 카아본 블랙에 있어서 表面積이 크고 構造가 발달한 카아본 블랙 일수록 경도를 증가시키는 정도가 크게 나타났으며 無機質 充填劑의 경우는 silica의 함량이 많은 充填劑가 負荷量에 따른 경도의 上昇率이 높게 나타났다. 그리고 경질탄산칼슘의 경도의 變化率은 負荷量에 따라 가장 미미한 變化率을 나타내었다.

Fig. 1 ~ 9 와 11 ~ 16에서 나타난 modulus 와 인장강도의 變化는 充填劑의 負荷量에 따라 補強效果가 다르게 나타나는 것을 나타내었으며 25phr에서 40phr의 負荷 범위에서 最大의 인장강도를 나타내었다.

無機 充填劑는 카아본 블랙에 비해 比較的 引張強度가 낮게 나타났지만 補強性이 크다고 알려진 SiO_2 가 主性粉인 silica는 지방산으로 表面처리된 CaCO_3 보다 補強效果가 낮게 나타난

것으로 보아 補強性의 大小를 지배하는 것은 充
 填劑表面의 관능기에 많이 영향을 받는 것으로
 추측할 수 있다.

카아본 블랙이 補強性을 발휘하는 條件은 高
 分子와 充填劑 간의 結合이라 생각되며 이러한
 結合은 카아본 블랙과 고무를 혼련할 때 生成된
 polymer radical과 카아본 블랙이 反應하여 強
 力한 bound rubber를 形成함으로써 補強性이 나
 타나는 것으로 생각되기 때문에 카아본 블랙의
 構造가 크고 pellet 형태일수록 polymer에 쉽게
 mat함으로써 카아본 블랙 特性에 따른 補強性
 이 나타났다고 본다. 그러나 無機充填劑 中 Si
 O₂ 性분이 많은 silica나 clay같은 경우에 있
 어서 特히 silica는 혼련시 polymer와 반응한
 bound rubber의 量은 많으나 加黃 促進劑 흡착
 에 따른 架橋反應 活性化 정도가 감소함으로써
 polymer 간의 架橋形成도가 감소하여 物理的性
 質中 引張強度가 낮게 나타났다고 보며 clay는
 이러한 作用이 silica보다 크지 않다고 본다. 그
 리고 카아본 블랙이 polymer와 mat되었을 시에
 는 카아본 블랙이 bound된 polymer의 주위에는
 카아본 블랙 粒子의 연속체가 形成되고 이러
 한 연속체가 포도상으로 形成되어 高補強性이
 나타났다고 추측하지만 CaCO₃같은 無機質 充
 填劑는 이러한 構造的인 特性이 카아본 블랙에
 비해 미약하기 때문에 補強效果가 작게 나타났
 다고 추측할 수 있다. 특히 고무의 반발탄성은
 彈性體의 hysteresis를 測定하는 간접방법의 하
 나로서 damping 계수와는 다음과 같은 관계식
 이 成立한다는 것이 Medalia²²⁾에 依해 밝혀 졌
 다.

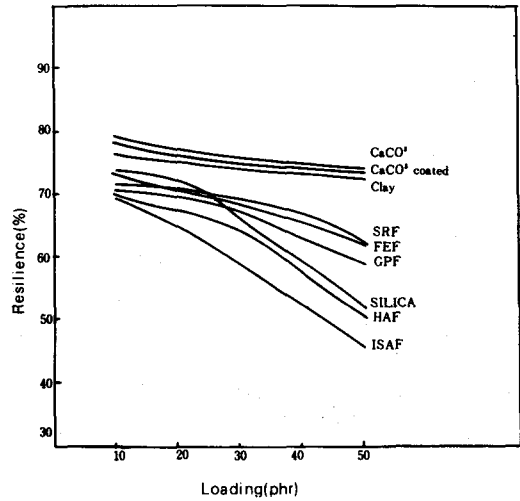


Fig. 17. Comparison of resilience with filler characteristics.

$$\tan \delta = \frac{-\ln(\% \text{ rebound}/100)}{\pi}$$

그러나 이 式은 溫度와 주기 의존성인 가황체
 의 動的인 狀態를 나타내기에는 부족하나 정적
 인 狀態에서 hysteresis 特性을 산출하는 데는
 매우 重要하다.

Fig. 1 ~ 9 와 17에서 나타난 바와 같이 粒子
 가 작은 카아본 블랙일수록 반발탄성율이 작게
 나타났고 負荷量이 증가할수록 반발탄성의 감
 소율이 크게 나타났다. 그리고 無機質充填劑는
 카아본 블랙보다 大部分 반발탄성이 높게 나
 타났다. 그러나 silica만은 負荷量의 증가에 따
 른 반발탄성의 감소율이 HAF와 유사하게 나

Recipe No.	ISAF	HAF	GPF	FEF	SRF	SILICA	CaCO ₃ Coated	CLAY	CaCO ₃
Vr	0.292960	0.29933	0.28819	0.28779	0.27266	0.183412	0.23099	0.232399	0.22983
g	0.96994	0.97278	0.969757	0.97002	0.967606	0.942965	0.97349	0.973019	0.97167
Ve'(10 ⁻⁴ mole/cm ³)	3.691	3.893	3.532	3.516	3.054	1.169	1.958	1.990	1.939
Ve(10 ⁻⁴ mole/cm ³)	3.580	3.787	3.425	3.411	2.955	1.102	1.906	1.936	1.884

Vr: Volume fraction of rubber for swelled Vulcanizates.
 g : Volume fraction of gel for unswelled Vulcanizates.
 V': Degree of effective crosslinking for swelled Vulcanizates.
 Ve: Degree of effective crosslinking for unswelled Vulcanizates.

타났다. Table 8에서 나타난 바와 같이 充填劑 50phr을 充填한 天然고무 加黃體의 有效網目鎖 濃度의 比較에서는 카아본 블랙 中에서 HAF가 가장 높게 나타났고 ISAF > GPF > FEF > SRF 順이었으며 無機質充填劑는 clay > CaCO₃ (지방산 표면처리) > CaCO₃ > Silica의 順을 나타내었다.

本 實驗에서 나타난 有效網目鎖濃도와 반발탄성의 결과로 보아 HAF보다 입자가 작은 카아본 블랙이 고무에 充填되었을 때 HAF 보다 有效網目濃도가 작게 나타난 것은 粒子의 特性에 따른 分散效果 때문이라 생각하며 反발탄성이 낮게 나타난 것은 充填劑의 分散이 잘못 됨으로서 不完全한 物理的結合이 증가되어 hysteresis 손실이 증대되었기 때문이라 생각된다. 그리고 補強性 充填劑라 알려진 silica의 경우에는 充填劑特性에 따른 加黃系의 不活性 때문에 有效網目鎖濃도가 감소하고 反발탄성도 감소하는 結果를 얻었다.

4. 結 論

天然고무 基本配合에 각종 充填劑를 配合하였을 때 카아본 블랙과 같은 補強性 充填劑는 配合量이 증가하고 粒子가 작을수록 反발탄성율의 감소폭이 크게 나타났다. 그리고 CaCO₃ 같은 불활성 無機充填劑는 配合量이 증가할수록 카아본 블랙과 같은 活性 充填劑에 비해 反발탄성율의 감소폭이 작으며 無機充填劑 中 silica는 HAF와 유사한 결과를 나타내었다.

有效網目鎖濃도는 HAF 카아본 블랙이 配合된 加黃體의 網目鎖濃도가 不活性 充填劑인 CaCO₃에 비해 약 2배가량 크며 silica는 無機充填劑 中에서도 가장 낮은 結果를 나타내었다. 그리고 有效망목쇄농도와 引張強度와의 상관관계는 有效망목쇄농도가 큰 加黃體일수록 引張強度가 큰 結果를 얻었다.

그리고 天然고무에 補強劑로 사용되는 카아본 블랙은 天然고무 基本 配合에 25~40phr을 充填하면 最高의 補強性이 나타나고 補強性이 가

장 좋은 것은 HAF 카아본 블랙이었다. 그리고 無機質充填劑 中 silica와 같은 加黃促進劑를 혼합하는 充填劑는 加黃系의 선정에 보다 세심한 주의를 必要로 한다는 사실을 알 수 있다.

參 考 文 獻

1. Wiegand, W. B. : *India Rubber Journal*, **60**, 370 (1920)
2. Flory, P., Rehner, J. : *J. Chem. Phys.*, **11**, 512 (1943)
3. 佐藤 : *日本ゴム協誌*, **31**, 677 (1958)
4. Arnett, L. M. Jr., Bechtold, M. F., Benson, B. E. : *U. S. P.* 2, 728, 732 (1955)
5. Deuel, H., Gentile, R. : *Helv. Chem. Acta*; **39**, 1586 (1956)
6. Benson, B. E. : *U. S. P.* 2, 749, 248 (1956)
7. Benson, B. E., Costle, J. E. : *J. Phys. Chem.*, **62**, 840 (1958)
8. Guth, E. : *J. Appl. Phys.*, **16**, 20 (1945)
9. Smallwood, H. M. : *J. Appl. Phys.*, **15**, 758 (1944)
10. 古川 : *高分子化學*, **6**, 265 (1949)
11. Buche, A. M. : *J. Polymer Sci.*, **25**, 139 (1957)
12. Rehner, J. : *J. Polymer Sci.*, **7**, 519 (1951)
13. Blanchard, A. F., Parkinson, D. : *Ind. Eng. Chem.* **44**, 799 (1951)
14. Mullins, L. : *J. Rubber Research.*, **16**, 275 (1947)
15. Stearns, R. S., Johnson, B. L. : *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 961 (1956)
16. Cotton, G. R., Boonstra, B. B. : *J. Appl. Polymer, Sci.*, **19**, 3394 (1956)
17. M. P. Wagner, J. W. Sellers : *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 961 (1959)
18. F. Endter, H. Westlunnig : *Angew. Chem.*, **69**, 219 (1957)
19. M. P. Wagner, J. W. Sellers : *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 961 (1959)
20. F. Endter, H. Westlunnig : *Angew. Chem.*,

- 69, 219 (1957)
21. 平田好顯：日本化學會 第16年會講演要旨集, p. 315 (1963)
 22. 日本ゴム協會編：ゴム工業便覧, 342 (1979)
 23. 日本ゴム協會編：ゴム試験法, 208 (1980)
 24. 稻垣煩二, 岡本弘：日本ゴム協會誌, 56, 2 25 (1983)
 25. 川端成彬, 村上工, 山下晋三：日本ゴム協會誌, 52, 770 (1979)
 26. Flory and Rehner: *J. Chem. Phys.*, 11, 52 (1943)
 27. Fielding, J. H.: *Ind. Eng. Chem.*, 29, 880 (1937)
 28. Sweitzer, C. W., Goodrich, W. C., Burgess, K. A.: *Rubber Age*, 65, 651 (1949)
 29. Kraus, G. Collins, R. L.: *Rubber World*, 139, 219 (1958)
 30. Spackman, J. W. C., Charlesby, A: proc. 4th Rubber Technol. conf. (London) 274 (1962)
 31. 大北：日本ゴム協誌, 37, 35 (1964)
 32. Blokh, G. A., Melamid, Ch. L.: *Rubber Chem. Technol.*, 34, 588 (1961)
 33. Garten, V. A., Sutherland, G. K.: proc. 3rd Rubber Technol. conf (London) 536 (1954)
 34. Bickel, A. F., Kooyman, E. C.: *Rec. Trav. Chem.*, 71, 1137 (1952)
 35. Norman, R. O. C., Waters, W. A.: *J. Chem. Soc.*, 167 (1958)
 36. Aparicio, F. J. L.: Waters, W. A.: *J. Chem. Soc.*, 4666 (1952)
asurement of curing characteristics wi-
 - 37) Cosgrove, S. L., Waters, W. A.: *J. Chem. Soc.*, 4666 (1952)
 38. Benson, B. E.; U. S. P. 2749,248 (1956)
 39. Donnet, J. B., Schultz, J., Eckhardt, A.: *Carbon*, 6, 781 (1968)
 40. Takashima, N., Aida, T.: *Appl. polymer Sci.*, 12, 1109 (1968)
 - 41) ASTM D3192: "Carbon black in NR recipe and evaluation"
 42. ASTM D2084: Tentative method for Me-th the Oscillating Disk Curemeter.
 43. K. S M6518: 加黄ゴ平 物理試験方法
 44. 日本ゴム協會：ゴム試験法, p. 220 (1978)
 44. 芦田 道夫：日本ゴム協誌, 50, 808 (1977)
 46. 山下 晋山, 掬谷 信三, 田村 正之：日本ゴム協誌, 49, 518 (1976)
 47. A. I. Medalia and J. Coll: *Interface Sci.*, 27, 511 (1974)
 - 48) A. R. Payne and R. E. Whittaker: *Rubber Chem. Technol.*, 45, 1043 (1972)
 49. Gerard Kraus: Reinforcement of elastomer p. 342 (1965)
 50. M. L. Studebacker: "The effect of Carbon black on Scorch" paper delivered at the Division of Rubber Chem., American Chem. Soc., Cleveland, Ohio meeting, October, 1962
 51. J. H. Bachmann, J. W. Sellers, M. P. Wagner, and R. F. Wolf.: *Rubber Chem. Technol.*, 32, 1286 (1959) (Rubber Reviews for 1959)
 52. A. I. Medalia and S. G. Laube: *Rubber Chem. Technol.*, 51, 89 (1977)