

各種 充填劑를 配合한 天然고무 加黃體의 特性에 關한 研究 (I)

(動的 特性에 關하여)

崔 在 煥 許 東 燮* 洪 清 石

(株) 京都, *國立工業試驗院

1984年 11月 26日 接受)

A Study on Dynamic Properties for the Filler Compounded NR Vulcanizates (I)

Jae-Woon CHOI, Dong-Sub HERH* and Chung-Sug HONG

Kyung Do Ltd.

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

(Received Nov. 26, 1984)

Abstract

NR vulcanizate has its unique characteristic of cushion, silence, vibration energy absorption etc. By reason of the above captioned characters, The vulcanizate has been widely applied to production of auto tires, betts and engine mounts,

The purpose of this study is to examine the effect of rubber-filler attachments on the various dynamic properties of the NR vulcanizates.

For this study, the elastic modulus and damping values are examined by means of the (RDS) the Good Rich Flexometer.

The results of this study showed as follows. The damping values of the vulcanizates in the elastic region showed showed strong relations the damping values and the filler characteristics. The vulvanizates filled with carbon black had higher damping values than the vulcanizates loaded with inorganic filler. The Goodrich Flexometer test showed that build up for the silica filled NR vulcanizates was higher than those for which contained other fillers.

1. 緒 論

劑의 영향은 매우 重要하며 物理的, 化學的 및 機械的 補强效果에 關한 많은 研究가 수행 되어 왔다. 1-18)

고무工業에 있어서 고무彈性體에 미치는 充填

充填劑의 補强理論에 있어서 補强性的의 大小를

지배하는 것은 充填劑의 表面効果에 달려있다는 보고⁸⁻⁹⁾와 粒子의 體積이 網目鎖 數에 영향을 미친다는 보고가 지배적이며 보강성에 관한 계속적인 研究가 進行되고 있다.²⁰⁾

카아본 블랙이 고무彈性體에 미치는 物理化學的인 効果는 카아본 블랙과 고무彈性體 사이에 形成되는 Van der Waals 힘에 依한 Chain orientation의 影響으로 Sulfur bridge의 形成이 용이하게 되어 加黃이 促進되는 效果²¹⁾와 카아본 블랙 粒子表面의 官능기(hydroxyl, quinone, carboxyl, peroxide)와 고무彈性體 사이에 共有結合이 形成되어 物理的 性質이 향상되는 效果 및²⁸⁾ 고무彈性體의 flow性에 의하여 고무分子가 카아본 블랙의 凝集塊 속으로 흡수 또는 交接되어 充填劑 粒子를 포위한 Shell model²⁹⁾이 加黃體에 미치는 影響으로 大別할 수 있으나 現在까지 定立된 理論은 없다.

無機充填劑 中 실리카의 補强性은 π 電子에 의한다는 說,¹⁰⁾ 粒子表面의 靜電場이 고무彈性體의 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 무기질 充填劑의 補强性은 粒子의 表面積에 支配되어 軟質 補强性을 나타낸다는 報告²²⁾가 있으나 充分한 究明은 되지 않고 있다.

本 研究에서는 充填劑가 天然고무加黃體에 미치는 動的性質을 규명하여 動的인 조건하에서 사용되는 天然고무加黃體의 진동피로특성과 充填劑와의 상관관계를 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코팅), 클레이 등을 各各 變量配合하여 다음과 같이 實驗하였다.

첫째, Rheometrics社의 Rheometrics Dynamic Spectromete(이하 RDS라함)를 利用하여 加黃體의 elastic modulus, complex modulus, $\tan \delta$ 를 比較檢討하였으며

둘째, Goodrich社의 Goodrich Flexometer를 利用하여 이들 加黃體의 振動疲勞에 따른 溫度上昇을 測定하여 상호 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

스테아르 산 : 工業用 天光油脂製品, 比重 0.84, M. P. 56~60°C, 中和값 193~203, 水分 0.5% 以下

황 : 고무용 1種, 比重 2.0~2.1, 水分 0.21% 以下

산화아연 : 고무용 特號, 國際化成製品, 粒子 지름 0.5~1.0 μ , 比重 5.5, pH 8. 8吸油量 35ml/gr

MBTS(Dibenzothiazyl disulfide) : 大內新興製品, 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 : 러키콘티넨탈(株) 製品, Table 1과 같다.

클레이 : Vanderbilt(美)製品, Table 2와 같다.

탄산칼슘(脂肪酸코팅品) : 泰和칼슘(株)製品, Table 3과 같다.

輕質탄산칼슘 : 영신화학(株)製品, Table 4와 같다.

실리카 : 한불화학(株)製品, Table 5와 같다.

2-2 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 3192에 따라 혼련하였다³⁰⁾. 이렇게 하여 얻어진 未加黃 고무시이트를 Rheometer로 測定한 적정加黃時間(t_{90})에 따라 加黃하여 RDS試料로 使用하고 heat buildup 測定 試驗片은 적정加黃時間의 1.5배로 加黃하였다.

2-3. 試驗 方法

2-3-1. 試料의 調製

本 實驗에 적용한 고무配合比는 Table 6과 같다.

2-3-2. RDS 試驗

RDS-7700을 使用하여 Solid方法으로서 Strain

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)	352(22)	368(23)	416(26)	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±0.3
Specific gravity	3.149
Particle collected in sieve 325 mesh (%)	0.0

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, 325 mesh(%)	0.1
Loss on ignition(900°C (%))	42
pH (5g/100cc)	8.0±0.2
Specific gravity	2.58

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

Typical analytical test	Characteristics & composition
Specific gravity	2.55-2.57
Particle size(μ)	0.08
Loss on ignition(900°C)(%)	45
pH	8.7-9.0
CaO content (%)	54.1

Table 5. Properties of silica

Typical analytical Test	Characteristic & composition
SiO ₂ (%)	97.2
H ₂ O combined(%)	2.8
Particles collected in sieve, 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

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	
Zinc oxide	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
Stearic acid	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
Sulfur	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
MBTS	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	

0.1%, frequency 1Hz의 조건에서 溫度變化에 따른 動的特性을 測定하였다.

2-3-3. Heat buildup 試驗

Goodrich Flexometer를 사용하여 ASTM D 623-78³¹⁾의 method A에 따라 實驗하였다.

3. 結果 및 考察

3-1. 充填劑에 따른 動的性質의 比較

고무와 같은 高分子物質의 彈性은 溫度와 時間에 따라 變化하고 應力이 變形에 比例하지 않는 非線形彈性(non-linear elasticity)을 나타내며 고무에 적용되는 動的特性이란 파괴를 수반하지 않는 주기적인 變形力이 加黃體에 미치는 疲勞特性이라고 할 수 있다.³²⁾ 動的特性은 準평형상태에 도달한후 25%의 變形이 초과되지 않는 變形力에 對한 점탄성 특성을 의미한다.^{33), 46)}

고무의 動的性質은 전단 變形되는 sin波를 이

용하여 쉽게 측정할 수 있으며 時間에 따른 stress의 變化는 거의 sin波의 形態로 變化하지만 strain과는 같은 相에 있지 않다. sin波의 變形은 일반적으로 實數部와 虛數部로 표현이 가능하

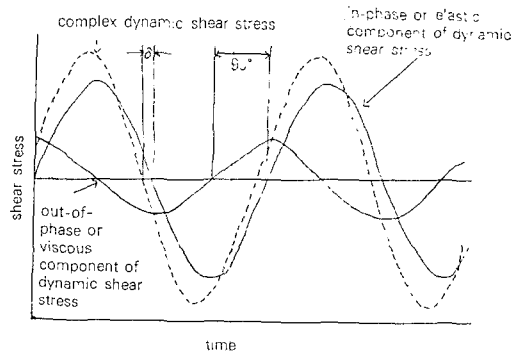


Fig. 1. Stress due to sinusoidal deformation of a rubber unit in simple shear showing in-phase and out-of-phase components of dynamic shear stress.

며 stress의 두 성분은 strain의 內相에 위치하는 탄성 stress와 外相에 위치하는 점성 [stress]이다.

Modulus는 stress amplitude를 strain amplitude로 나눈 값으로서 動的性質의 複合 modulus G^* 는 彈性 modulus G' 와 粘性 modulus G'' 의 複合 性質로 생각하여 다음 式으로 定義할 수 있다.³⁴⁾

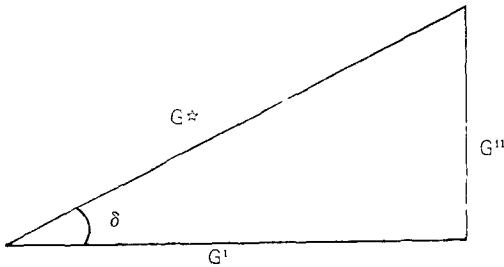


Fig. 2. Vector diagram for relation between the complex dynamic shear modulus, (G^*) and its in-phase(G') and out-of-phase (G'') components.

$$G^* = G' + iG''$$

윗 式에서 i 는 90° 相 밖의 成分을 나타내며 複合 modulus G^* 는 彈性 modulus G' 와 粘性 modulus G'' 로 構成되므로 $\tan\delta = G''/G'$ 로 유도될 수 있으며 고무의 波勞特性에 영향을 주는 hysteresis는 工學的인 의미에서 damping 係數 즉 $\tan\delta$ 와 같다고 定義할 수 있다.

고무加黃體를 振動시킴으로서 일어날 수 있는 hysteresis는 두 가지 重要한 形態로 區分할 수 있다.³⁵⁾

첫째, 溫度와 週期에 따르는 分子運動論에 關련된 polymer 自體의 基本的인 特性의 變化와 두번째, 고무加黃體 內의 充填劑와 결정성 polymer가 일으키는 hysteresis가 원인이다.^{33,37)}

高分子의 基本的인 特性은 溫度와 加해진 stress 또는 strain에 따라 變化한다. 고무를 變形시키므로써 일어나는 고무分子的 運動은 고무分子 相互間의 作用이 振動에너지에 依해 극복되어야 하므로 外力에 依해 즉각 變化하지 않는다. 그리고 特히 低溫에서는 振動에너지가 고무分子 相互作用을 상쇄하기에는 너무 미약하므로

유리같은 고체상태로 있게된다. 이와 유사한 현상은 고무에 가해지는 外力의 變形率을 增大시킴으로서 즉 變形속도가 빠른 상태로 함으로서 고무分子가 分子自體의 재배열을 할 수 있는 時間이 없도록 하면 같은 現象이 나타난다. 이러한 性質은 고무加黃體의 damping 特性에 依存하며 고무相에서 유리相으로 전환되는 영역에서 最大點을 갖는다.³⁸⁾

動力學的 性質 중 damping은 轉移, 緩和過程, 구조적인 이원성, 多相系의 形態, polymer의 blend, 充填劑로 使用된 物質과 複合物質에 민감한 反應을 나타내며 特히 damping을 산출할 수 있는 特性値는 molecular weight의 測定과 crosslinking density의 측정이다.³⁹⁾ 分子量이나 crosslinking density와 결정성은 modulus와 temperature間의 곡선에서 뚜렷한 특징이 나타나며, frequency를 變化 시킴으로서 modulus와 damping curve의 變化된 정도는 T_g 의 절대온도와 activation energy ΔH 에 關係가 있다. 대부분의 polymer에 對해서 T_g point와 damping peak의 最大値는 frequency가 10이 增加함에 따라 약 7°C 增加하며 modulus와 temperature curve의 inflection point에서 damping curve는 最大點을 통과한다⁴⁰⁾. Damping의 最大點에서 polymer는 가속과 같은 성향이 나타나는데 damping peak는 polymer structure의 부분적인 이완과 연관이 되어 있다. 일반적으로 1Hz의 주기에서 $\tan\delta$ peak는 dilatometry나 DTA에서 측정된 유리전이점 보다 5°C 에서 15°C 가량 높다. 그리고 아주 낮은 frequency에서 loss modulus의 最大 point는 T_g 와 굉장히 유사하다.³⁹⁾ T_g 이하의 溫度에서 damping 값은 굉장히 작으며 이는 재료를 變形시키는데 사용된 축척된 energy가 stress를 제거함으로서 재빨리 회복되는 현상으로서 이 상태에서는 molecular slipping과 다른 운동이 동결되었기 때문이라 생각된다.

本 實驗에서는 Rheometrics Dynamic Spectrometer-7700 을利用하여 NR配合에 充填劑의 종류를 달리함으로서 frequency 1Hz, strain 0.1%에서 溫度變化에 따른 動的性質을 測定하였다. Fig.3에서 보는바와 같이 damping 最大點의 比較에서

활성 충전劑의 damping peak는 불활성 충전劑의 peak 보다 더 날카롭다. 충전劑의 두드러진 특성은 유리전이점 이하의 온도에서는 뚜렷이 구분되지 않으나 무기 충전劑의 경우 silica의 damping curve는 CaCO₃와 表面處理 炭酸칼슘, clay보다 곡선의 예리함이 유리전이 지역에서 뚜렷이 나타났고 최대 damping 값은 작은 값을

랙 특성에 따른 damping의 특성이 나타나지만 불활성 충전劑의 특성은 補強性 충전劑 보다 좀 더 높은 溫度에서 區分된다. 카아본 블랙을 50 phr 함유한 加黃體는 damping peak가 불활성 충전劑를 사용한 加黃體보다 현저히 낮으며 damping peak의 sharpness도 더욱 예리하다.

상온에서 damping 값은 {ISAF>HAF>Silica>GPF>FEF>SRF, Clay>CaCO₃ coated>CaCO₃順을 보여주고 있으며 補強性이 높은 충전劑일 수록 damping 값이 높고 補強性이 낮은 충전劑일 수록 damping 값이 낮음을 보여준다. damping peak의 비교에서도 補強性이 큰 충전劑일수록 damping 값이 작고 peak가 예리하며 補強性이 줄어들수록 damping 값이 增加하고 peak의 폭이 넓어진다.

G'는 Fig.4에서 보는 바와 같이 T_g point의變化는 충전劑에 따라서 뚜렷이 구별되지 않는지만 G'값은 補強性 충전劑가 불활성 충전劑 보다 유리전이점 이하의 온도에서도 높은 값을 유지하였고 상온에서도 이와 같은 현상을 보여주었다.

상온에서 G'가 가장 높은 순서는 ISAF>HAF>silica>GPF>FEF>SRF>Clay>CaCO₃coated>CaCO₃ 加黃體의 順이다. 카아본 블랙에서도 補強效果가 높은 카아본 블랙은 溫度가 상온에서 100°C 부근까지 增加함에 따라 G'가 조금 감소하는 경향을 나타내지만 補強性이 적은 카아본 블랙은 G'의 감소현상이 낮고 특히 無機質 충전劑는 溫度가 增加함에 따라 거의 變化하지 않는 경향을 보여주고 있다.

이와 같은 結果로 부터 粒子가 작은 카아본블랙이 粒子가 큰 카아본 블랙보다 彈性 modulus가 높게 나타나고 카아본 블랙이 무기 충전劑보다 높게 나타난 현상은 충전劑와 고무分子에서 生成되는 bound rubber 量에 따른다고 생각되며 bound rubber의 生成量이 많은 충전劑는 상대적으로 彈性 modulus가 높게 나타났다고 본다.

그러나 溫度變化에 따른 彈性 modulus의 變化程度나 damping을 比較할 때 補強性이 높은 충전劑일 수록 고무分子와 충전劑間의 불완전한 物理的 結合이 많아 溫度變化에 따른 彈性 mod-

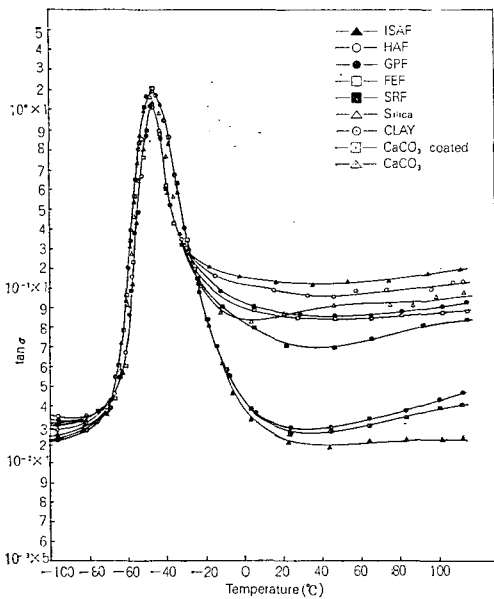


Fig. 3. Comparison of tanδ for 50 phr filled NR vulcanizates with temperature sweep mode.

나타내었다. 그리고 damping peak를 중심으로 한 곡선의 graph는 -46°C 부근에서 -65°C까지 거의 비슷한 대칭형태를 나타내고 있으며 온도의 증가에 따른 damping의變化는 충전劑의 특성에 따라 뚜렷이 區分된다.

순고무 배합에 비해 불활성 충전劑는 -20°C 부근에서 부터 damping 값이 낮게 나타나나 補強效果가 큰 carbon black은 높게 나타난다. 특히 無機質 충전劑中 silica는 CaCO₃나 表面處理 炭酸칼슘, clay에 비해 溫度가 增加함에 따라 -20°C부터는 damping이 매우 높은 현상을 보여주며 이 상태에서는 HAF 보다 조금 작고 GPF 보다는 높은 값을 나타낸다.

補強性 충전劑의 특성은 -20°C부터 카아본블

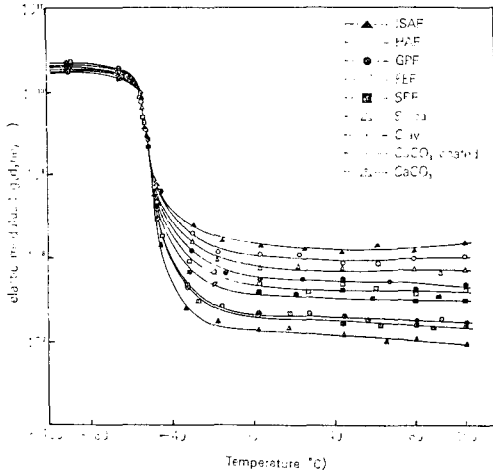


Fig. 4. Comparison of elastic modulus (G') for 50 phr filled NR vulcanizates with temperature sweep mode.

ulus의 변폭이 크게 나타났으며 이러한 불완전한 物理的 結合 때문에 彈性的 불안정한 정도가 증가하여 damping 값이 높게 나타났다고 본다.

3-2. 充填劑에 따른 heat buildup의 比較

發熱實驗은 非共振 強制振動에 의한 動的 疲勞가 energy損失로 나타나 가황체의 온도가 상승하는 정도로서 가황체의 피로를 측정하는 방법이다. (41), (47~48)

50°C를 기준으로한 充填劑의 종류 및 配合量에 따른 heat buildup은 Fig.5 및 Fig. 7~15에서 보는 바와 같이 Silica가 가장 높고 ISAF>HAF>GPF>FEF>SRF>Clay>CaCO₃ coated> CaCO₃의 順이다.

100°C를 기준으로한 充填劑의 종류 및 配合量에 따른 heat buildup은 Fig.6 및 Fig. 16~24에서 나타난 바와같이 Silica는 blow out이 일어날 정도로 발열이 높았으며 ISAF>HAF>GPF>FEF>SRF>Clay>CaCO₃ coated>CaCO₃ 順을 보여주고 있다.

Goodrich Flexometer와 같이 一定荷重의 경우에서는 stroke가 溫度上昇에 큰 영향을 미친다. 一定 stroke의 경우에는 溫度上昇 ΔT는 n/λ에 비례하며 일반적으로 다음과 같은 관계가 있다. (42, 43)

一定荷重 試驗에서 溫度上昇은 $\Delta T \cong nx^2/\lambda$ 이다. ΔT : 上昇溫度

n : 内部磨擦

x : stroke

λ : 輻射를 무시한 熱損失

내부마찰은 고무의 종류와 配合에 따라 다르며 Flexometer에서 얻어진 溫度上昇 ΔT는 고무와 充填劑間의 마찰열과, 充填劑의 構造 파괴에 따른 發熱과, 고무와 고무間의 마찰熱로 인한 發熱이 원인이라 추정된다.

고무의 振動疲勞 과정은 3단계로 區分되어진다. (44)

제 1 단계는 초기에 나타나는 현상으로 應力이 급격히 變化하는 기간이다. 주로 充填劑와 充填劑 사이 혹은 고무분자와 充填劑間의 2次結合 凝集力의 切斷에 의한 것으로서 생각된다. 이 단계에서는 振動을 중지하면 어느정도 疲勞는 회복된다.

제 2 단계는 應力의 變化가 완만히 진행되어

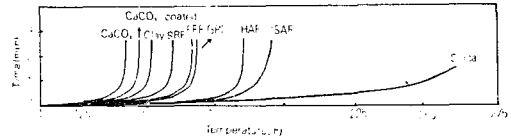


Fig. 5. Variation of heat buildup with time of flexing for 50 phr filled NR vulcanizates.

Condition : Stroke : 0.225 inch
Temperature : 112°F (50°C)
Load : 25 lbs
Frequency : 1,800 rpm

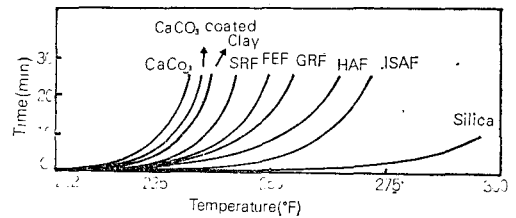


Fig. 6. Variation of heat buildup with time of flexing for 50 phr filled NR vulcanizates.

Condition : Stroke : 0.225 inch
Temperature : 202°F (100°C)
Load : 25 lbs
Frequency : 1,800 rpm

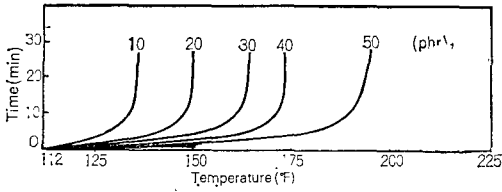


Fig. 7. Comparison of heat buildup for ISAF filled NR vulcanizates with loading variation.

Condition : Temp. : 112°F
 Stroke : 0.225 inch
 Load : 25 lbs

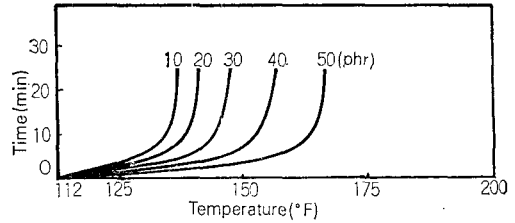


Fig. 10. Comparison of heat buildup for FEF filled NR vulcanizates with loading variation.

Condition : Temp. : 112°F
 Stroke : 0.225 inch
 Load : 25 lbs
 Frequency : 1,800 rpm

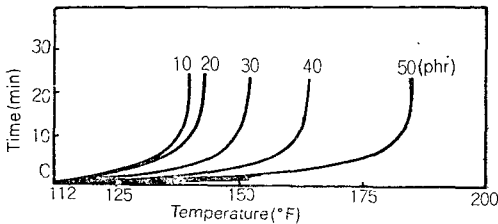


Fig. 8. Comparison of heat buildup for HAF filled NR vulcanizates with loading variation.

Condition : Temp. : 112°F
 Stroke : 0.225 inch
 Load : 25 lbs
 Frequency : 1,800 rpm

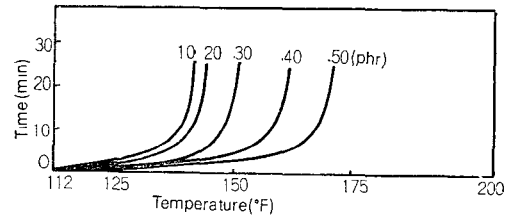


Fig. 11. Comparison of heat buildup for SRF filled NR vulcanizates with loading variation.

Condition : Temp. : 112°F
 Stroke : 0.225 inch
 Load : 25 lbs
 Frequency : 1,800 rpm

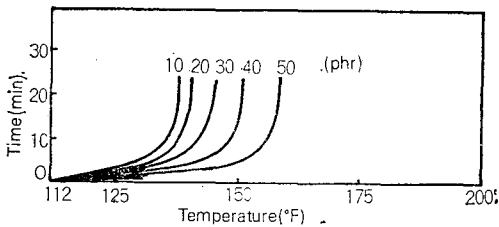


Fig. 9. Comparison of heat buildup for GPF filled NR vulcanizates with loading variation.

Condition. : Temp : 112°F
 Stroke : 0.225 inch
 Load : 25 lbs
 Frequency : 1,800 rpm

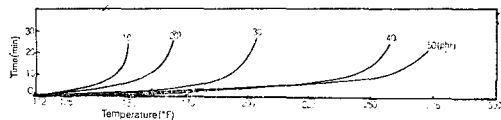


Fig. 12. Comparison of heat buildup for silica filled NR vulcanizates with loading variation.

Condition : Temp : 112°F
 Stroke : 0.225 inch
 Load : 25 lbs
 Frequency : 1,800 rpm

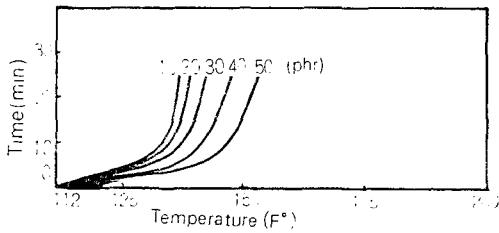


Fig. 13. Comparison of heat buildup for clay filled NR vulcanizates with loading variation.

Condition : Temp. : 112°F
 Stroke : 0.225 inch
 Load : 25 lbs
 Frequency : 1,800 rpm

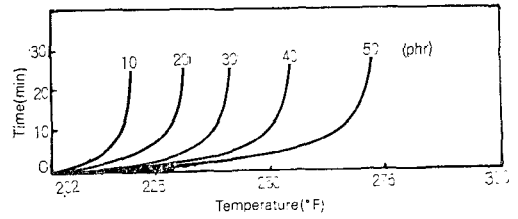


Fig. 16. Comparison of heat buildup for ISAF filled NR vulcanizates with loading variation.

Condition : Temp. : 202°F
 Stroke : 0.225 inch
 Load : 25 lbs
 Frequency : 1,800 rpm

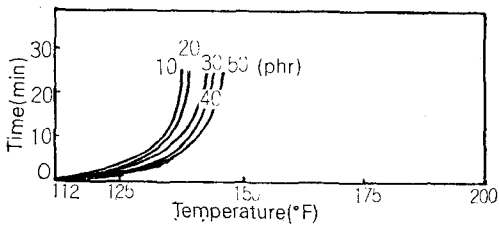


Fig. 14. Comparison of heat buildup for coating CaCO₃ filled NR vulcanizates with loading variation.

Condition : Temp. : 112°F
 Stroke : 0.225 inch
 Load : 25 lbs
 Frequency : 1,800 rpm

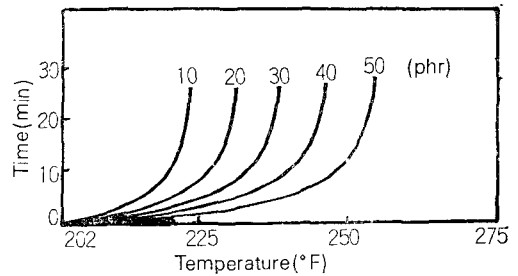


Fig. 17. Comparison of heat buildup for HAF filled NR vulcanizates with loading variation.

Condition : Temp. : 202°F
 Stroke : 0.225 inch
 Load : 25 lbs
 Frequency : 1,800 rpm

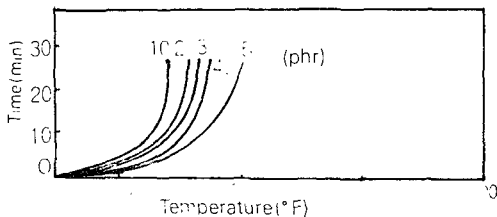


Fig. 15. Comparison of heat buildup for CaCO₃ filled NR vulcanizates with loading variation.

Condition : Temp. : 112°F
 Stroke : 0.225 inch
 Load : 25 lbs
 Frequency : 1,800 rpm

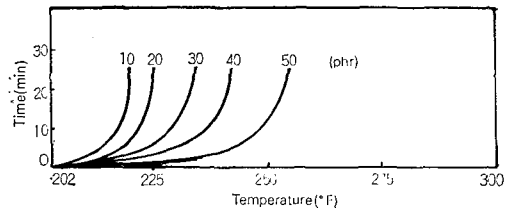


Fig. 18. Comparison of heat buildup for GPF filled NR vulcanizates with loading variation.

Condition : Temp. : 202°F
 Stroke : 0.225 inch
 Load : 25 lbs
 Frequency : 1,800 rpm

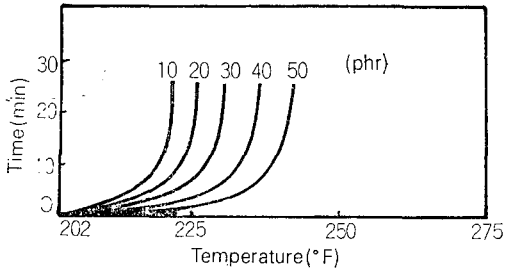


Fig. 19. Comparison of heat buildup for FEF filled NR vulcanizates with loading variation.
 Condition : Temp. : 202°F
 Stroke : 0.225 inch
 Load : 25lbs
 Frequency : 1,800 rpm

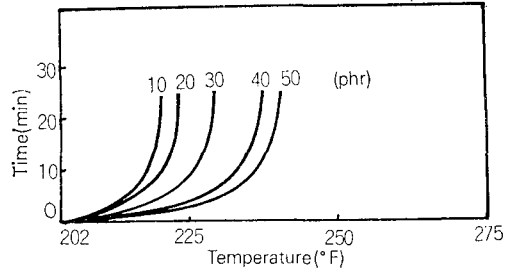


Fig. 22. Comparison of heat buildup for clay filled NR vulcanizates with loading variation.
 Condition : Temp. : 202°F
 Stroke : 0.225 inch
 Load : 25 lbs
 Frequency : 1,800 rpm

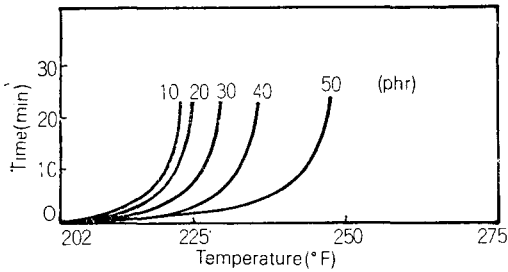


Fig. 20. Comparison of heat buildup for SRF filled NR vulcanizates with loading variation.
 Condition : Temp. : 202°F
 Stroke : 0.225 inch
 Load : 25 lbs
 Frequency : 1,800 rpm

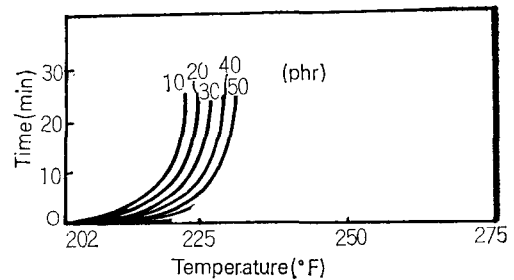


Fig. 23. Comparison of heat buildup for coating CaCO₃ filled NR vulcanizates with loading variation.
 Condition : Temp. : 202°F
 Stroke : 0.225 inch
 Load : 25 lbs
 Frequency : 1,800 rpm

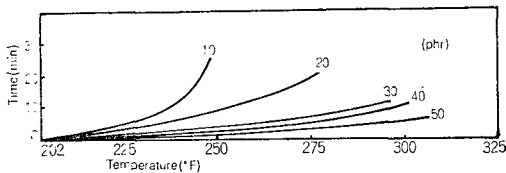


Fig. 21. Comparison of heat buildup for silica filled NR vulcanizates with loading variation.
 Condition : Temp. : 202°F
 Stroke : 0.225 inch
 Load : 25 lbs
 Frequency : 1,800 rpm

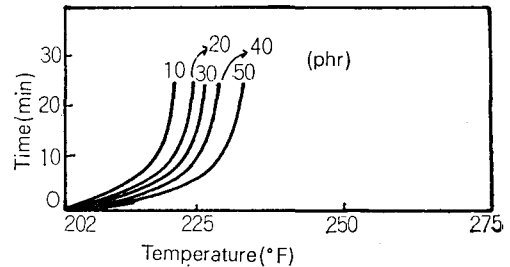


Fig. 24. Comparison of heat buildup for CaCO₃ filled NR vulcanizates with loading variation.
 Condition : Temp. : 202°F
 Stroke : 0.225 inch
 Load : 25 lbs
 Frequency : 1,800 rpm

내부 發熱이 增加한다. 2차결합의 切斷이 進行되고 酸化에 의한 分子들間的 架橋密度的 變化가 점점 촉진되어 核의 發生이 發生되는 時間이다.

제 3 단계는 應力の 變化가 다시 일어나 龜裂 發生이 보이고 外力에 견디지 못하여 極度の 永久變形을 일으키는 時間이다.

50°C나 100°C에서 silica의 發熱이 큰 理由는 silica 표면의 silanol, siloxane과 같은 관능기가 ZnO의 metabolism을 방해하여 가황체의 架橋度가 낮아진 것과⁴⁵⁾ 加黃促進劑의 흡착으로 인한 架橋密度的 불균일화가 高發熱에 영향을 미쳤다고 생각된다. 카아본 블랙은 입자가 작은 카아본 블랙이 발열정도가 높았는데 이는 입자가 작은 카아본 블랙이 고무分子와 bound rubber를 많이 형성하므로서 외력이 가해졌을 때 hydrodynamic한 효과가 증대되어 고무分子만의 疲勞가 가속된 것으로 추측된다. 그래서 카아본 블랙이 混練中에 파괴되면 나쁘다는 것이다. 無機 充填劑가 發熱에 미치는 영향이 적은 것은 카아본 블랙에 비해 약한 물리적 결합을 형성할 수 없는 입자의 표면특성 때문에 bound rubber의 形成이 작은 것과 aggregate 상태로 고무에 mat되지 않기 때문에 粒子構造에 의한 파괴가 없어 發熱量이 작게 나타났다고 본다.

4. 結 論

天然고무에 各種 充填劑를 配合하였을 때 damping peak의 形態는 補強性 充填劑가 配合된 加黃體일 수록 damping peak의 폭이 좁고 예리한 形態로 나타났고 damping 값은 낮게 나타났다. 彈性領域에서는 ISAF>HAF>Silica>GPF>FEF>SRF>Clay>CaCO₃ coated>CaCO₃ 順으로 damping 값이 높았으며 彈性 modulus도 같은 경향을 나타내었다.

그리고 發熱量은 Silica>ISAF>HAF>GPF>FEF>SRF>Clay>CaCO₃ coated>CaCO₃의 順으로 나타났다.

參 考 文 獻

1. Wiegand, W. B. : *India Rubber Journal*,

60, 379 (1920)
 2. Flory, P. J., Rehner, J. Ir : *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)
 Mullins, L., Tobin, N. R. : pro, third Rubber Technol, Confy London, 379 (1954)
 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. Westlinning : *Angew. Chem.*, 69, 219 (1957)
 19. M. P. Wagner, J. W. Sellers : *Ind. Eng. Chem.*, 51, 961 (1959)
 20. F. Endter, H. Westlinning : *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 : ゴム工業便覽*, 342 (1979)
 23. *日本ゴム協會編 : ゴム試驗法*, 208 (1980)
 24. 稻垣煩二, 岡本弘 : *日本ゴム協會誌*, 56, 225

- (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. P. W. Turner: Proc. Rubber in engng. Conf., p.117 Natural Rubber Dev. Board, London (1953)
 28. Gerard Kraus: Reinforcement of elastomers, Divison of John Wiley & Sons. New York., p.1 (1965)
 29. A. I. Medalia and J. Coll: *Interface Sci.*, **27**, 511 (1974)
 30. ASTM D 3192: "Carbon black in NR recipe and evaluation"
 31. ASTM D 623-78: Rubber property-heat generation and flexing fatigue in compression
 32. A. I. Medalia and S. G. Laube: *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 8 (1977)
 33. A. I. Medalia: *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 483 (1978)
 34. A. R. Payne and R. E. Whittaker: *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 1043 (1972)
 35. J. D. Ulmer, W. M. Hess and V. E. Chirico: *Rubber Chem. Technol.*, **47**, 729 (1974)
 36. 大音 學, 上舊 稔, 村上 伸茲: 日本ゴム協誌, **48**, 777 (1975)
 37. B. P. Holownia: *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 186 (1977)
 38. Lawrence E. Nielsen: Mechanical properties of polymer and composition, Marcel Dekker, Inc. New York., p.53 (1974)
 39. L. E. Nielsen: Mechanical properties of polymer and composition Marcel Dekker, Inc. New York., p.147 (1974)
 40. L. E. Nielsen: Mechanical properties of polymers, Van Nostrand Rein hold, New York, (1962)
 41. A. R. Payne: *Rubber Chem. Technol.*, **37**, 1191 (1964)
 42. 吉司: 日本ゴム協誌, **49**, 308 (1976)
 43. ○掘美英: 日本ゴム協誌, **50**, 398 (1977)
 44. 日本鐵道車輛工業會編: 防振ゴム, p.32 (1978)
 45. Gerard Kraus: Reinforcement of elastomers, Divison of John Wiley & Sons. New York., p.342 (1965)
 46. Kyosaku Sato: *Rubber Chem. Technol.*, **56**, 942 (1983)
 47. G. S. Fielding-Russell and R. L. Rongore: *Rubber Chem. Technol.*, **56**, 836 (1983)
 48. D. Hands: *Rubber Chem. Technol.*, **53**, 80 (1980)