

# 無機充填劑를 變量配合한 天然 고무 加黃體의 溫度變化에 따른 補強性效果의 研究

崔在煥·洪清石·全慶守\*

(株)亞新·暎園大學校\*

(1987年 7月 25日 接受)

## A Study on the Reinforcing Effects of Inorganic Filler Contained NR Vulcanizates with Temperature and Loading Variation.

Jae-Woon Choi, Chung-Sug Hong and Kyung-Soo Chun

*Ashin Co., Ltd.*

*Dept. of Chem., Kyung Won Univ*

(Recived July. 25, 1987)

### ABSTRACT

The purpose of this study is to examine the effect of rubber-filler attachments on inorganic filler contained NR vulcanizatic.

The results of this study showed as follows. The reinforcing properties and damping values of the vulcanizates in the elastic region showed strong relation with the filler characteristics and temperture.

The vulcanizates filled with nature-activated inorganic filler like silica had higer elastic modulus and damping values than the vulcanizates of nature-nonactivated inorganic filler.

The reinforcing effects of differential filler loadings on NR raised the effects with temperature rise, but the damping values varied with the filler characteristics and temperature variations.

## 1. 緒 論

고무工業에 使用되는 充填劑의 영향은 매우 중요하며 충전제가 천연고무의 補強性에 미치는 영향에 대해서는 많은 研究가 수행되어 왔다<sup>1~11)</sup>

고무에 使用되는 충전제는 粉體(powder)이며 粉體의 단위는 粒子(particle)이고 粒子는 單結晶(single crystal) 보다도 結晶子(crystalite)로 되어 있는 것이 대부분이다. 일반적으로 外見上의 幾何學的 形態에서 判斷된 單位粒子(unit particle)를 一次粒子(primary particle)라 하며 이러한 一次粒子가 여러개로 集합된 것을 二次粒子(secondary particle)라 한다. 이러한 集합체의 形成은 粒子사이의 van der Waals 힘과 정전기의 힘, 자기의 힘 및 化學的 結합력에 기인한 것으로서 입자가 단순하게 모여서 쉽게 분리할 수 있는 粒子를 軟集粒子(flocculate)라 하고 물리적인 힘에 의해 集합되었으나 쉽게 분리할 수 있는 粒子를 集合體(agglomerate)라 분리하나 명확하지는 않으며, 化學적으로 結合하여 粒子가 쉽게 분리되지 않는 粒子를 凝結粒子(aggregate)라 칭한다<sup>12~14)</sup>. 粉體표면의 特性은 크게 4가지로 분류할 수 있는데 첫째, 化學관능기, 불균일성(활성점), 표면층 흡착분자에 의해 지배되는 化學적인 분자구조와 둘째, 표면 전하층의 전자상태와 표면이온, 흡착이온에 의해 지배되는 전기적인 이온구조와, 세번째, 조도계수인 평활도, 세공도, 結晶粒子에 의해 지배되는 기하학적인 미세구조와, 네번째 결정격자면과 결정격자구조, 결정격자결합, 결정격자변형에 지배되는 물리적인 원자구조이다.

이러한 特性은 충전제의 색조 및 충전제의 2차특성 즉 입자간에 존재하는 입자와 매체간의 마찰, 입자제면의 접촉 및 불균질구조의 독특한 특성을 일으키게하는 加成性이며 이러한 이차특성은 고분자의 Rheology를 좌우하는 중요한 特性이다<sup>15~17)</sup>.

본 연구에서는 무기질충진제가 천연고무 가황체에 미치는 溫度의 變化에 따른 동적성질을 규

명하고 변량배합될 때 천연고무의 보강특성에 미치는 영향을 밝히는데 그 목적을 두었다. 즉 천연고무 기본배합에 실리카, 탄산칼슘, 표면처리된 탄산칼슘(지방산코팅), 클레이 등을 각각 변량배합하여 Rheometrics사의 Rheometrics Dynamic Spectrometer(이하 RDS라 함)를 이용하여 가황체의 탄성 modulus와  $\tan \delta$ 를 측정하여 상호비교 검토하였다.

## 2. 實 驗

### 2.2.1 實驗材料

天然 고무 : SMR 5L

스테아르산 : 工業用, 天光油脂製品, 比重 0.84, M.P 56-60°C, 중화값 193~203, 수분 0.5% 이하

황 : 고무용 1종, 비중 2.0~2.1, 수분 0.21% 이하

산화아연 : 고무용 특호, 국제화성제품, 粒子 지름 0.5~1.0 $\mu$ , 비중 5.5, pH8.8, 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

실 리 카 : 한불화학(株)제품, Table 1과 같다.

클 레 이 : Vanderbilt(美)製品, Table 2와 같다.

輕質 탄 산 : 영신화학(株)製品, Table 3과 같다.

탄산칼슘(脂肪酸코팅品) : 泰和칼슘(株)製品, Table 4와 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 혼련하였다. 이렇게 하여 얻어진 未加黃 고무시트를 Rheometer로 測定한 적정 加黃時間에 따라 加黃하여 RDS試料로 使用하였다.

### 2.3 試驗方法

#### 2.3.1 試料의 調製

本 實驗에 적용한 고무배합비는 Table 5와 같다.

#### 2.3.2

RDS - 7700을 사용하여 solid方法으로서 strain 0.1%, frequency 1Hz의 조건에서 溫度變化에 따른 동적특성을 측정하였다.

## 3. 結果 및 考察

고무의 彈性은 溫度와 시간에 따라 變化하고 응력이 變形에 비례하지 않는 非線形彈性을 나타내며 동적특성이란 準평형상태에 도달한 후 25%의 변형이 초과되지 않은 變形力에 對한 점

Table 1. Properties of silica

Typical analytical test	Characteristic & composition
SiO <sub>2</sub> (%)	97.2
H <sub>2</sub> O combined(%)	2.8
Particle 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

Table 2. Properties of clay

Typical analytical test	Characteristics & composition
SiO <sub>2</sub> (%)	51.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	3.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	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
Particale collected in sieve 325mesh(%)	0.0

탄성을 의미한다<sup>14</sup>). 고무와 같은 고분자는 분 위기의 온도에 따라 유리영역, 전이영역, 고무 상영역으로 구분하며 유리전이온도(T<sub>g</sub>)는 고분자의 특성을 이해하는 주요 인자로서 高分子의 特性에 따라 각기 다르게 나타난다<sup>15~19</sup>). 일반적인 고분자의 T<sub>g</sub>에 영향을 미치는 인자를 대별

Table 3. Properties of calcium carbonate, light

Typical analytical test	Characteristic & composition
CaCO <sub>3</sub> (%)	98.1
Humidity(2hr. at 105°C)(%)	0.26
Particles collected in sieve, 325mesh(%)	0.1
Loss on ignition(900°C)(%)	42
pH(5g/100cc)	8.0±0.2
Specific gravity	2.58

Table 4. 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. Receipt for NR compounds

Material	Filler			
	Silica	Clay	CaCO <sub>3</sub> coated	CaCO <sub>3</sub>
SMR 5L	100	100	100	100
Zinc oxide	5	5	5	5
Stearic acid	3	3	3	3
Sulfur	2.5	2.5	2.5	2.5
MBTS	0.6	0.6	0.6	0.6
Silica	0-50			
Clay		0-50		
CaCO <sub>3</sub> coated			0-50	
CaCO <sub>3</sub>				0-50

하여 구분하면 1)  $T_g$ 에 영향을 미치는 주된 인자는 고분자사슬의 유연성이며 사슬의 길이가 긴 aliphatic group이나 에테르결합(R-O-R')이 高分子에 함유되면 고분자의 유연성이 증가하여  $T_g$ 가 감소하나 치환된 aromatic구조나 tertiary butyl group과 같이 상대적으로 크고 딱딱한 group은 유리전이온도를 상승시킨다. 2)  $T_g$ 에 영향을 미치는 두번째 인자는 高分子의 극성과 응집에너지의 밀도이다. 예로서 폴리아크릴산에서의 수소결합은  $T_g$ 를 상승시키며 ZnO 화합물은 이온 bond로 구성된 것이므로 内部分子力이 증가되어  $T_g$ 를 상승시킨다. 3)  $T_g$ 에 영향을 미치는 세번째 인자는 주쇄의 대칭성으로 대칭성 고분자는 비대칭성고분자 보다  $T_g$ 가 낮다. 4)  $T_g$ 에 영향을 미치는 네번째 인자는 高分子의 구조로서 무한한 분자량을 가진 극한 가상값  $T_g$ 에 대해서 고분자의 수평균분자량이 증가할수록  $T_g$ 값이 증가한다. 실지에 있어서  $T_g$ 는  $T_g = T_{g0} - K/\bar{M}_n$ 로 나타낼 수 있으며<sup>18)</sup> 여기서 K는 각 고분자의 特性常數이며  $\bar{M}_n$ 은 수평균분자량이다.

$T_g$ 의 變化는 주로 chain의 끝부분의 變化에서 많이 일어나는데 이는 사슬의 중간부분에 붙어 있는 원자의 수와 같은 원자수라도 자유용적이 크기 때문에 나타나는 현상이다.

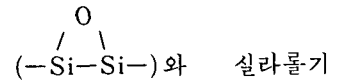
温度的 變化에 따른 응력의 變化曲線은 高分子의 기계적 특성을 이해하는데 중요하며 분자중량과 망목쇄농도, 결정화도, 공중합도, 가스도, 다상계의 상분리등의 高分子의 구조적인 特性에 민감하다. 무정형 고분자의 温度的 變化에 따른 응력의 변화곡선에 미치는 분자중량의 영향은 분자중량이 클수록 탄성영역이 넓게 나타나나  $T_g$ 이하의 응력은 거의 영향이 없으며 실제로 망목쇄가 없는 狀態에서의 高分子의 特性은 entanglement에 의해 지배된다.

전형적인 高分子은 entanglement간에 약 20,000개의 분자로 되어 있고 entanglement의 수는 분자중량을 上昇시킨다<sup>20~21)</sup>. 생고무에 있어서의 고무상 영역은 단위분자당 entanglements의 수의 함수로서 나타낼 수 있으며 가황된 고무의 화학적인 망목쇄는 entanglement와 같이 거동

한다고 볼 수 있다. 그러나 화학적으로 생성된 망목쇄는 高温에서도 完化되지 않고 stress를 풀기 위하여 entanglement처럼 움직이지도 않기 때문에 고무상 영역은 보다 높은 온도까지 확장된다. 그리고 고무상 영역에서의 응력은 망목쇄의 수가 많을수록 증가한다.

Fig.1과 Fig.2는 天然고무에 silica를 變量配合하여 탄성 modulus와  $\tan \delta$ 를 測定한 結果이다.

고무에 充填劑로 사용되는 실리카는 규산의 여러상태의 무정형 구조의 粒子이다. 실리카는 많은 結晶變態와 無定形物이 있으며 結晶에는 Si-O結合에 이온적인 것과 배위적인 것이 混在되어 있다. 通常의 조건하에서는 실리카 표면의 官能基는 실록산기



$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ | \quad | \\ (-\text{Si}-\text{Si}-) \end{array}$ 의 두 종류가 존재한다고 확인되었으며 실리카표면에는 水分이 極히 強하게 吸着되어 있어서 150°C ~ 200°C로 가열하여도 제

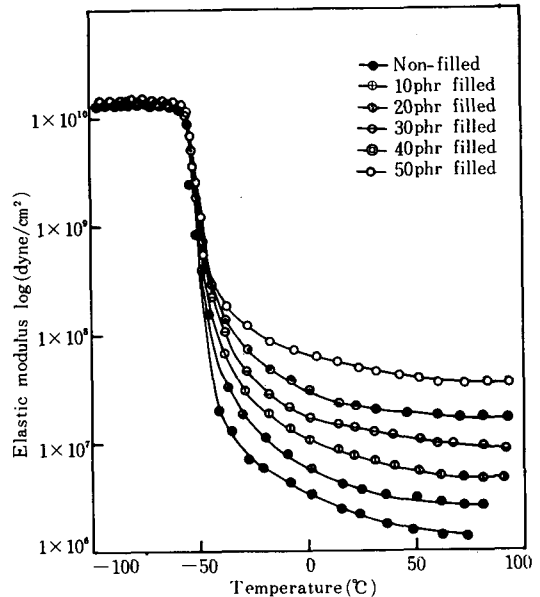


Fig. 1. Comparison of elastic modulus ( $G'$ ) for silica filled NR vulcanizates with temperature sweep mode.

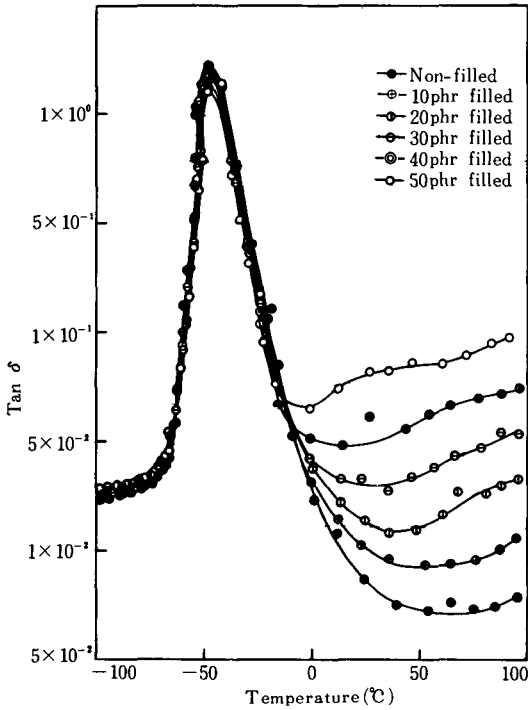
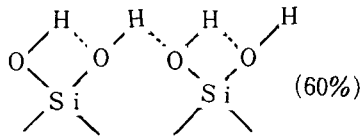


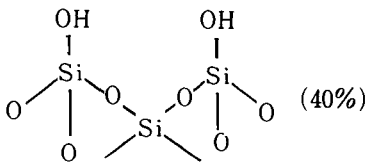
Fig. 2. Comparison of  $\tan \delta$  for silica filled NR vulcanizates with temperature sweep mode.

거되지 않는다. 그리고 무정형 규산은 크리이스트 바라이드 形이 약 60%이고 트리지마이드 形이 약 40%가 혼합된 상태라는 보고가 있다<sup>26)</sup>.

본 실험에 사용한 실리카는 습식법에 의해 제조된 것으로서 실리카표면은 모세관 구조가 형



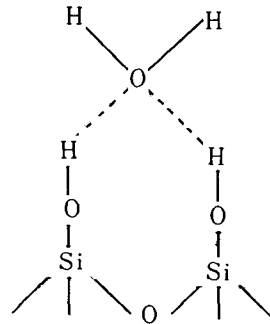
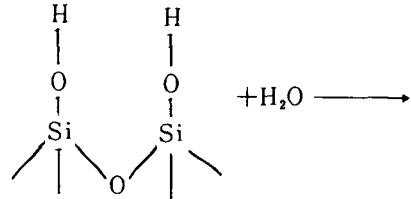
(1) 크리이스트 바라이드 形



(2) 트리지 마이드 形

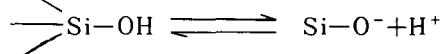
성되어 있어 건식법으로 제조된 실리카의 구조가 막힌 상태와는 대조적이며 표면은 수산기를 함유한다. 무정형실리카 표면위의 실리콘원자가 실라놀그룹과 완전한 사면체를 이룰때 이론상의 OH group은 단위 square millimicron당 7.85라는 보고<sup>22~25)</sup>가 있는데 이는 완전히 hydroxylated된 silica 표면은 square millimicron당 8개의 실라놀을 갖는 값이다. 그리고 통상의 silica는 free silanol이  $2.6\mu^2$ 과 수소결합된 silanol이  $5.3\mu^2$ 로 되어 있다는 보고도 있다.

실리카를 공기중에 방치할 때에 표면의 수산기는 다음과 같은 mechanism으로 수분을 흡착한다.



加熱에 의한 중량변화를 熱전칭을 사용하여 정속승온에 의한 중량감소율을 측정하면 실리카는  $120^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$  사이에서 변곡점을 가지는데 이는 이 부근에서 흡착된 수분이 탈착되는 것을 의미한다.

그리고 siloxane기의 Si-OH 결합은 部分的으로 해리하여 弱酸으로 作用한다.



실리카의 이러한 특성은 가교효율에 영향을

미친다. 고온에서 고무와 황과의 反應으로 가교 반응이 시작되어  $H_2S$ 를 發生하기 시작하면 촉진제의 분해가 빨리 일어나고 촉진제의 분해에서 생성된 amine에 의해 Zn공위의 케도가 점유되어 Zn-S의 결합이 生成된다<sup>20</sup>. Zn-S의 생성은 착체중의 mercaptide황의 친핵성을 크게 하고 황과 고무와의 반응에서 생성된  $H_2S$ 를 소비함으로써 가교반응을 활발히 진행시킬 수 있다. 그러나 실리카 표면의 수산기는 amine과 강한 수소결합을 형성함으로써 Zn-S의 생성을 억제하기 때문에 가황체의 가교도가 낮아지고 가교밀도의 불균일화가 발생한다<sup>20~21</sup>.

高分子에 망목쇄의 형성이 증가하면 유리전이점은 상승하고 응력이 완화되는 지점의 온도는 보다 높은 溫度에서 변화하며 溫度의 變化에 따라 응력이 낮은 율로 감소되고(그러나 고무탄성의 kinetic 이론이 타당한 것이라면 실제응력은 온도에 따라 증가한다) 전이영역은 확장된다. 그러나 고무상영역에서 고무-충진제계의 動的特性은 하나의 factor로서는 설명하기가 어려우며 크게 세가지 factor로 구분하며 다음과 같다.

(1) 낮은 strain 범위에서 충진제가 부하된 가황체가 강성을 나타낼 수 있는 구조와 (2) 점탄성 매개물에 함침된 充填劑粒子的 수력학적인 효과와 (3) strain이 큰 영역에서 크게 발현되는 充填劑와 고무간의 흡착이다.

Modulus는 stress를 strain으로 나눈比로서 複合modulus ( $G^*$ )는 彈性modulus ( $G'$ )와 粘性modulus ( $G''$ )의 合이라 定義할 수 있다.  $G^* = G' + iG''$  이는  $90^\circ$ 相 밖에 成分을 나타내며  $G^* = G' + iG''$ 로 構成됨으로  $\tan \delta$ 는  $G''/G'$ 로 유도될 수 있으며 고무의 疲勞特性에 영향을 주는 hysteresis는 工學的인 의미에서 damping 係數 즉  $\tan \delta$ 와 같다고 定義할 수 있다<sup>14</sup>.

Fig. 1에서 나타낸 바와 같이 탄성modulus는 유리영역과 전이영역에서는 실리카의 부하량과 비례하여 일정하게 증가하였으며 고무상영역에서도 탄성modulus가 실리카의 부하량에 비례하여 증가하는 현상을 보여 주었다.  $20^\circ C$ 에서 실리카의 증량에 따른  $G'$ 의 증가는 10phr당 1.8배 정도 증가하였으며  $40^\circ C$ 에서는 1.9배,  $60^\circ C$

에서는 2배,  $80^\circ C$ 에서는 2.1배로 온도가 증가할수록 보강효과가 증가됨을 알 수 있었다.

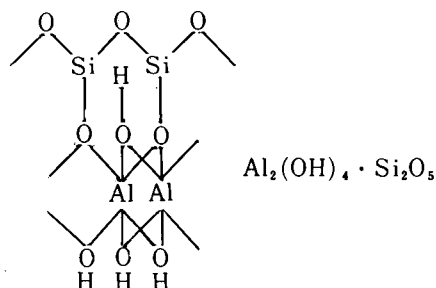
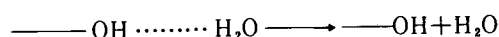
고무의 動的性質中 damping은 充填劑의 特性 및 망목쇄의 濃度에 따라 민감한 反應을 나타내며 온도와 주기에 따르는 분자운동론에 관련된 고분자자체의 基本的인 特性의 變化와 고무가황체 內的 충진제와 고분자간의 wet에 따른 hysteresis를 측정하는 것이다.

Fig. 2는 溫度의 變化와 실리카의 부하량에 따른  $\tan \delta$ 의 變化曲線이다. 탄성영역에서의 온도와 부하량에 따른  $\tan \delta$ 의 變化는  $20^\circ C$ 에서는 실리카 10phr당 1.6배 증가하였고  $40^\circ C$ 에서는 1.65배,  $60^\circ C$ 에서는 1.4배  $80^\circ C$ 에서는 1.38배로서  $40^\circ C$ 에서 실리카의 증량에 따른  $\tan \delta$ 의 變化가 가장 크게 나타났다. 이러한 결과를 熱力學的인 이론에서 고찰한다면 内部에너지 변화로부터 발생된 에너지는 entropy 變化로부터 발생된 에너지보다 크다는 사실을 알 수 있으며 내부에너지 변화에 영향을 미치는 인자는 primary aggregates가 agglomerates로 변환되는 것과, hydrogen bonds의 bonding, 충진제표면의 고분자의 흡착 또는 결정화, 충진제 입자의 변환 등으로 추정할 수 있다.

Fig. 3과 Fig. 4는 천연고무에 clay를 變量配合하여 탄성modulus와  $\tan \delta$ 를 測定한 結果이다.

Clay는 天然硅酸鹽으로 구조는 실리카와 alumina의 2층 구조를 형성한다<sup>28~29</sup>.

Clay를 가열처리하면  $100^\circ C$  부근에서 clay의 표면수산기에 흡착된 수분이 탈리한다.



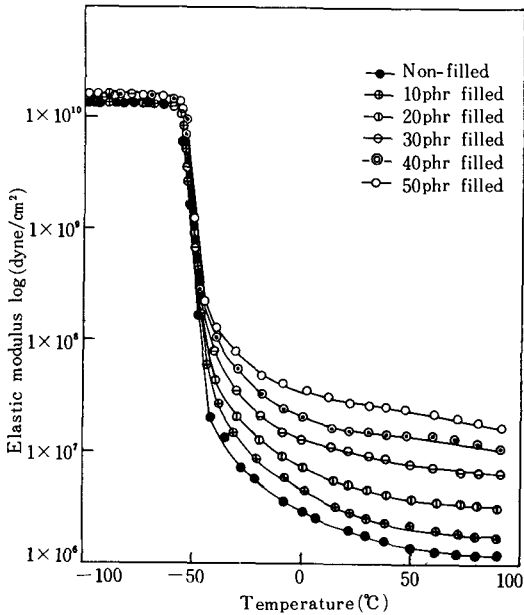


Fig. 3. Comparison of elastic modulus ( $G'$ ) for Clay filled NR vulcanizates with temperature sweep mode.

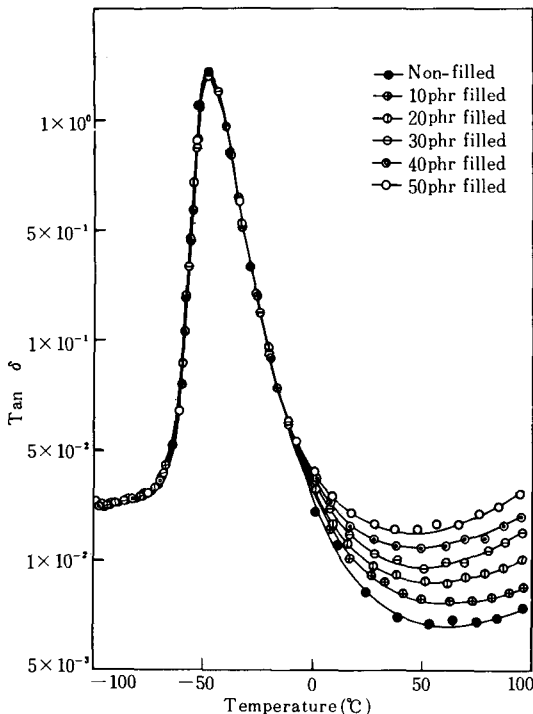
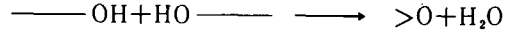


Fig. 4. Comparison of  $\tan \delta$  for Clay filled NR vulcanizates with temperature sweep mode

그리고 가열온도가 400°C 이상이 되면 급격히 큰 중량감소가 일어나는데 이는 다음과 같은 탈수반응 때문이며 탈수반응이 진행된 clay는 층상



구조를 갖춘 규칙성이 소실되기 때문에 分散性이 나빠져 고무 matrix 내에서 補強性이 떨어진다는 보고도 있다.

Clay는 pH가 산성으로 나타나는데 이는 clay 표면의 수산기가 다음과 같이 해리하기 때문이며 clay 표면의 수산기는 실리카의 수산기와 같은 거동이 일어날 수 있다는 것을 예측하게 한다.

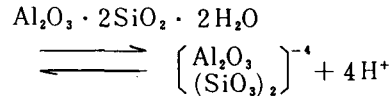


Fig. 3에서 나타난 바와 같이 탄성 modulus는 유리영역과 전이영역에서는 clay의 부하량에 비례하여 조금 증가되는 경향을 나타냈으며 고

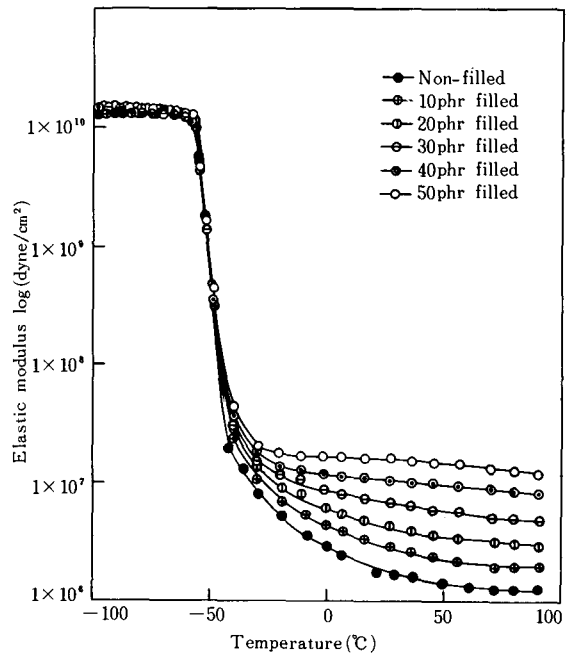
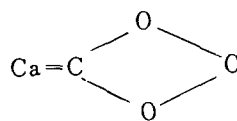


Fig. 5. Comparison of elastic modulus ( $G'$ ) for  $\text{CaCO}_3$  coated with fatty acid vulcanizates with temperature sweep mode.

무상영역에서도 탄성modulus가 clay의 부하량에 비례하여 증가하는 현상을 보여 주었다. 20°C에서 clay의 증량에 따른 G'의 증가는 clay 10 phr당 1.7배, 40°C에서는 1.8배, 60°C에서는 1.84배, 80°C에서도 1.84배로 溫度가 증가할수록 G'에 미치는 clay의 보강효과가 증가됨을 알 수 있었다.

Fig. 4는 온도의 변화와 clay의 부하량에 따른  $\tan \delta$ 의 변화곡線이다. 20°C에서 clay 10phr을 증량함에 따른  $\tan \delta$ 의 변화는 1.26배, 40°C에서도 1.26배로 같게 나타났으며 60°C에서는 1.3배 80°C에서는 1.33배로 온도가 증가함에 따라 변화도 증대됨을 알 수 있었다.

Fig. 5와 6은  $\text{CaCO}_3$ 의 증량과 온도변화에 따른 G'와  $\tan \delta$ 의 변화곡線이다.



$\text{CaCO}_3$ 는 금속원소 Ca의 탄산염이고 化學的으로는 다음의 構造를 가진 安定한 정염이다<sup>10)</sup>.

$\text{CaCO}_3$ 는  $\text{CaCO}_3$ 의 배열형태에 의해 3가지 結晶形이 있다.

Calcite, aragonite, vaterite로 구분되는 탄산칼슘은 석회석에서는 calcite형, 조개에서는 aragonite형이 천연에서 산출되며 인공적으로는 보통 calcite형이 많으나 高温에서 합성된 탄산칼슘은 aragonite형으로 바뀌며 농후용액 중에서는 vaterite형으로 바뀐다<sup>31)</sup>.

탄산칼슘은 제조시 微量의 水酸化칼슘을 포함하고 있기 때문에 본래 탄산칼슘은 산성이나 수산화칼슘의 잔유로 pH가 8~10의 범위에 있는 알칼리성으로 나타난다.

Fig. 5에서 나타난 바와 같이 온도변화와 탄

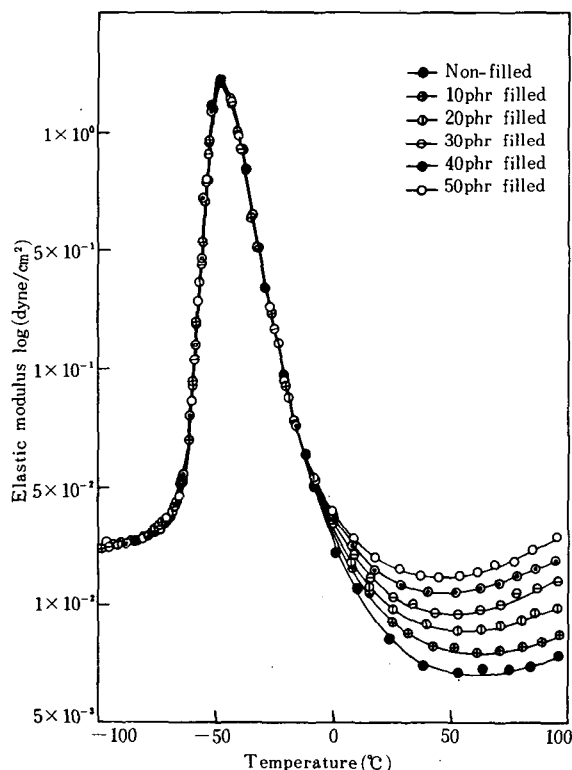


Fig. 6. Comparison of  $\tan \delta$  for  $\text{CaCO}_3$  coated with fatty acid filled NR vulcanizates with temperature sweep mode.

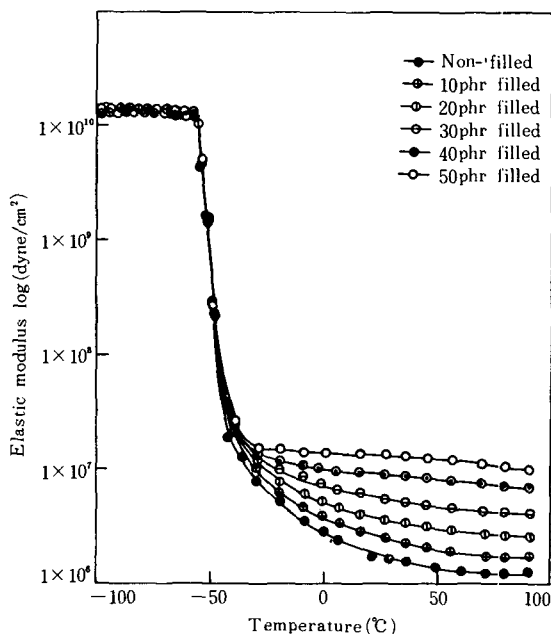


Fig. 7. Comparison of elastic modulus ( $G'$ ) for  $\text{CaCO}_3$  filled NR vulcanizates with temperature sweep mode.



산칼슘의 부하량에 따른 탄성modulus의 보강성은 20°C에서 1.46배, 40°C에서 1.51배 60°C에서 1.56배 80°C에서는 1.48배로 나타났다.

그리고 Fig. 6은 온도변화와 탄산칼슘의 부하량에 따른  $\tan \delta$ 의 變化를 나타낸 것이다. 20°C에서  $\tan \delta$ 의 변화는 1.24배 40°C에서는 1.21배, 60°C에서는 1.24배 80°C에서는 1.31배로 나타났다.

Fig. 7와 8은 지방산으로 표면처리한  $\text{CaCO}_3$ 의 증량과 온도변화에 따른  $G'$ 와  $\tan \delta$ 의 變曲線이다. Fig. 7에서 나타난 바와 같이 온도변화와 부하량에 따른  $G'$ 의 보강성은 20°C에서 1.55배 40°C에서는 1.66배, 60°C에서는 1.69배, 80°C에서는 1.66배로 나타났으며 Fig. 8에서 나타난 바와 같이  $\tan \delta$ 의 변화는 20°C에서 1.26배, 40°C에서 1.25배, 60°C에서 1.29배, 80°C에서 1.32배로 나타났다.

Fig. 1,2,3,4,5,6,7,8에 나타낸 바와 같이 충

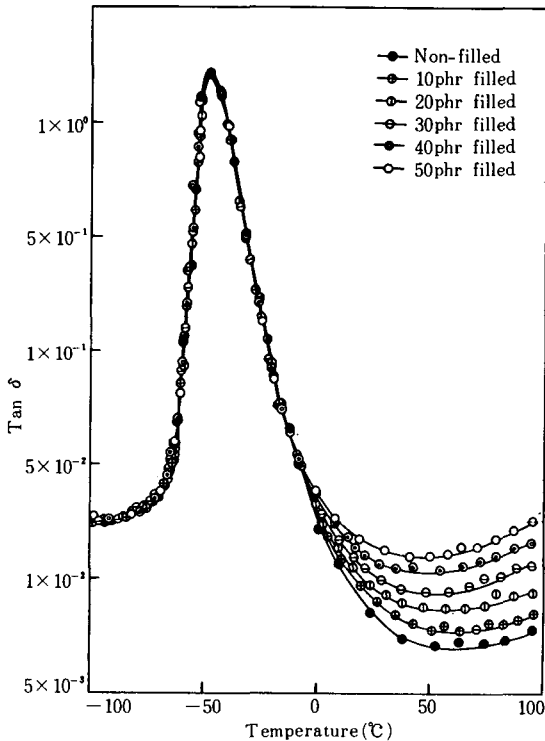


Fig. 8. Comparison of  $\tan \delta$  for  $\text{CaCO}_3$  filled NR vulcanizates with temperature sweep mode.

진제의 종류에 따른 유리전이온도( $T_g$ )와 damping peak의 비교에서  $T_g$ 는 충전제의 종류와 부하량에 무관하게  $-53^\circ\text{C}$  부근에 나타났으며 damping peak는 보강성이 강하고 부하량이 증대될수록 곡선의 끝이 예리하고 낮아지는 결과를 얻었다.

Table 6과 7은 온도변화와 부하량에 따른 탄성modulus값과  $\tan \delta$ 의 값이다.

#### 4. 결 론

충진제의 부하량과 溫度에 따른 보강성의 크기는 充填劑의 特性에 따라 조금은 다르나 溫度가 높아질수록 증가하는 結果를 얻었으며  $\tan \delta$ 의 변화는 충진제의 특성에 민감하게 반응하여 silica의 경우는 40°C에서 최고치를 보이고 점점 감소하는 반면 clay의 경우는 온도가 높아질수록 점점 증가하고  $\text{CaCO}_3$  및 표면처리한  $\text{CaCO}_3$ 는 40°C에서 최저치를 나타내었다.

溫度와 충진제 부하량의 증가에 따른  $G'$ 의 증가 결과는 充填劑가 고무matrix에 분산됨으로서 충진제 입자계면 근접에 형성된 피복이 분자쇄의 운동을 감소시키고, 밀도를 증가시키며 규칙 구조가 발달하고 분자간의 상호작용도 증가하여 energy탄성이 증가한 것과, 고무matrix층은 분자쇄의 운동이 증가하고 밀도는 감소하며 구조는 random구조가 발달함으로서 entropy탄성이 증가한다는 것을 의미한다. 충진제에 따른  $G'$ 의 증가효과는 活性이 강한 충진제의 순 silica >clay >표면처리된  $\text{CaCO}_3$  > $\text{CaCO}_3$ 으로 나타나 극성이 강한 충진제일 수록 충진제 표면의 속박되는 고무분자가 많다는 사실을 알 수 있었다. 그러나  $\tan \delta$ 의 크기는 이와 반대의 순으로 나타났다. 이러한 결과는 충진제의 특성에 따른 망목쇄농도의 변환에 기인된 것이라 추측하며 온도와 충진제의 특성 및 부하량에 따라 망목쇄농도도 변환되는 것을 알 수 있었다.

Table 6. Elastic modulus ( $G'$ ) values for inorganic filler filled NR vulcanizates with temperature sweep mode

(Unit : dyne/cm<sup>2</sup>)

Temperature (°C)		-80	-60	-40	-20	0	20	40	60	80
Grade (phr)										
Recipe										
Non filler	0	$1.82 \times 10^{10}$	$1.81 \times 10^{10}$	$2.98 \times 10^7$	$7.52 \times 10^6$	$4.21 \times 10^6$	$3.57 \times 10^6$	$2.73 \times 10^6$	$2.02 \times 10^6$	$1.78 \times 10^6$
CaCO <sub>3</sub>	10	$1.92 \times 10^{10}$	$1.89 \times 10^{10}$	$3.78 \times 10^7$	$8.38 \times 10^6$	$6.32 \times 10^6$	$5.01 \times 10^6$	$4.06 \times 10^6$	$3.46 \times 10^6$	$3.13 \times 10^6$
	20	$1.98 \times 10^{10}$	$1.96 \times 10^{10}$	$3.96 \times 10^7$	$9.32 \times 10^6$	$7.45 \times 10^6$	$6.41 \times 10^6$	$5.63 \times 10^6$	$5.12 \times 10^6$	$4.86 \times 10^6$
	30	$2.21 \times 10^{10}$	$2.17 \times 10^{10}$	$4.21 \times 10^7$	$1.01 \times 10^7$	$8.94 \times 10^6$	$8.04 \times 10^6$	$7.43 \times 10^6$	$6.97 \times 10^6$	$6.63 \times 10^6$
	40	$2.37 \times 10^{10}$	$2.36 \times 10^{10}$	$4.63 \times 10^7$	$1.64 \times 10^7$	$1.02 \times 10^7$	$9.89 \times 10^6$	$9.51 \times 10^6$	$9.12 \times 10^6$	$8.72 \times 10^6$
	50	$2.63 \times 10^{10}$	$2.60 \times 10^{10}$	$4.87 \times 10^7$	$2.67 \times 10^7$	$2.26 \times 10^7$	$2.12 \times 10^7$	$1.96 \times 10^7$	$1.78 \times 10^7$	$1.26 \times 10^7$
CaCO <sub>3</sub> (Coated with fatty acid)	10	$1.93 \times 10^{10}$	$1.92 \times 10^{10}$	$4.36 \times 10^7$	$8.76 \times 10^6$	$6.76 \times 10^6$	$5.42 \times 10^6$	$4.51 \times 10^6$	$3.97 \times 10^6$	$3.84 \times 10^6$
	20	$1.99 \times 10^{10}$	$1.88 \times 10^{10}$	$4.84 \times 10^7$	$9.63 \times 10^6$	$8.06 \times 10^6$	$6.98 \times 10^6$	$6.07 \times 10^6$	$5.81 \times 10^6$	$5.53 \times 10^6$
	30	$2.23 \times 10^{10}$	$2.20 \times 10^{10}$	$5.28 \times 10^7$	$1.52 \times 10^7$	$9.42 \times 10^6$	$8.86 \times 10^6$	$8.16 \times 10^6$	$7.73 \times 10^6$	$7.36 \times 10^6$
	40	$2.39 \times 10^{10}$	$2.35 \times 10^{10}$	$5.87 \times 10^7$	$2.23 \times 10^7$	$1.53 \times 10^7$	$1.32 \times 10^7$	$1.02 \times 10^7$	$9.81 \times 10^6$	$9.42 \times 10^6$
	50	$2.67 \times 10^{10}$	$2.65 \times 10^{10}$	$6.91 \times 10^7$	$3.18 \times 10^7$	$2.97 \times 10^7$	$2.88 \times 10^7$	$2.75 \times 10^7$	$2.38 \times 10^7$	$1.96 \times 10^7$
Clay	10	$1.94 \times 10^{10}$	$1.93 \times 10^{10}$	$5.51 \times 10^7$	$9.47 \times 10^6$	$7.03 \times 10^6$	$6.12 \times 10^6$	$4.59 \times 10^6$	$4.01 \times 10^6$	$3.92 \times 10^6$
	20	$2.11 \times 10^{10}$	$2.09 \times 10^{10}$	$6.82 \times 10^7$	$1.93 \times 10^7$	$8.85 \times 10^6$	$7.38 \times 10^6$	$6.53 \times 10^6$	$5.95 \times 10^6$	$5.81 \times 10^6$
	30	$2.25 \times 10^{10}$	$2.23 \times 10^{10}$	$9.04 \times 10^7$	$3.94 \times 10^7$	$2.01 \times 10^7$	$1.02 \times 10^7$	$9.48 \times 10^6$	$8.84 \times 10^6$	$8.54 \times 10^6$
	40	$2.41 \times 10^{10}$	$2.39 \times 10^{10}$	$1.17 \times 10^8$	$5.86 \times 10^7$	$3.87 \times 10^7$	$2.63 \times 10^7$	$2.34 \times 10^7$	$1.99 \times 10^7$	$1.62 \times 10^7$
	50	$2.70 \times 10^{10}$	$2.69 \times 10^{10}$	$1.96 \times 10^8$	$7.42 \times 10^7$	$5.72 \times 10^7$	$4.83 \times 10^7$	$4.48 \times 10^7$	$3.96 \times 10^7$	$3.43 \times 10^7$
Silica	10	$2.06 \times 10^{10}$	$2.05 \times 10^{10}$	$7.01 \times 10^7$	$1.37 \times 10^7$	$7.82 \times 10^6$	$6.48 \times 10^6$	$5.43 \times 10^6$	$5.11 \times 10^6$	$4.94 \times 10^6$
	20	$2.32 \times 10^{10}$	$2.30 \times 10^{10}$	$9.13 \times 10^7$	$3.63 \times 10^7$	$1.12 \times 10^7$	$9.01 \times 10^6$	$8.04 \times 10^6$	$7.26 \times 10^6$	$7.26 \times 10^6$
	30	$2.56 \times 10^{10}$	$2.55 \times 10^{10}$	$1.04 \times 10^8$	$5.42 \times 10^7$	$3.05 \times 10^7$	$2.36 \times 10^7$	$1.62 \times 10^7$	$9.94 \times 10^6$	$1.04 \times 10^7$
	40	$2.74 \times 10^{10}$	$2.73 \times 10^{10}$	$3.12 \times 10^8$	$6.96 \times 10^7$	$5.37 \times 10^7$	$4.17 \times 10^7$	$3.63 \times 10^7$	$3.21 \times 10^7$	$3.36 \times 10^7$
	50	$2.96 \times 10^{10}$	$2.90 \times 10^{10}$	$4.36 \times 10^8$	$9.74 \times 10^7$	$8.43 \times 10^7$	$7.49 \times 10^7$	$6.77 \times 10^7$	$6.13 \times 10^7$	$7.03 \times 10^7$

Table 7. Tan  $\delta$  values for inorganic filler filled NR vulcanizates with temperature sweep mode

Temperature (°C)		-100	-80	-60	-40	-20	0	20	40	60	80	Damping peak
Grade (phr)												
Recipe												
Non filler	0	$3.22 \times 10^{-2}$	$3.49 \times 10^{-2}$	$8.80 \times 10^{-2}$	$9.87 \times 10^{-2}$	$9.18 \times 10^{-2}$	$3.48 \times 10^{-2}$	$9.21 \times 10^{-2}$	$7.65 \times 10^{-2}$	$7.28 \times 10^{-2}$	$7.51 \times 10^{-2}$	$2.98 \times 10^6$
CaCO <sub>3</sub>	10	$3.24 \times 10^{-2}$	$3.51 \times 10^{-2}$	$8.78 \times 10^{-2}$	$9.85 \times 10^{-2}$	$9.16 \times 10^{-2}$	$3.52 \times 10^{-2}$	$9.72 \times 10^{-2}$	$8.38 \times 10^{-2}$	$8.00 \times 10^{-2}$	$8.19 \times 10^{-2}$	$2.94 \times 10^6$
	20	$3.27 \times 10^{-2}$	$3.54 \times 10^{-2}$	$8.75 \times 10^{-2}$	$9.83 \times 10^{-2}$	$9.13 \times 10^{-2}$	$3.61 \times 10^{-2}$	$1.03 \times 10^{-1}$	$9.03 \times 10^{-2}$	$8.91 \times 10^{-2}$	$9.21 \times 10^{-2}$	$2.91 \times 10^6$
	30	$3.32 \times 10^{-2}$	$3.58 \times 10^{-2}$	$8.73 \times 10^{-2}$	$9.80 \times 10^{-2}$	$9.11 \times 10^{-2}$	$4.12 \times 10^{-2}$	$1.63 \times 10^{-1}$	$9.62 \times 10^{-2}$	$9.55 \times 10^{-2}$	$1.04 \times 10^{-1}$	$2.87 \times 10^6$
	40	$3.40 \times 10^{-2}$	$3.65 \times 10^{-2}$	$8.71 \times 10^{-2}$	$9.76 \times 10^{-2}$	$9.09 \times 10^{-2}$	$4.32 \times 10^{-2}$	$2.01 \times 10^{-1}$	$1.38 \times 10^{-1}$	$1.39 \times 10^{-1}$	$1.89 \times 10^{-1}$	$2.84 \times 10^6$
	50	$3.49 \times 10^{-2}$	$3.71 \times 10^{-2}$	$8.69 \times 10^{-2}$	$9.74 \times 10^{-2}$	$9.07 \times 10^{-2}$	$4.45 \times 10^{-2}$	$2.59 \times 10^{-1}$	$1.89 \times 10^{-1}$	$2.02 \times 10^{-1}$	$2.63 \times 10^{-1}$	$2.82 \times 10^6$
CaCO <sub>3</sub> coated with fatty acid	10	$3.25 \times 10^{-2}$	$3.53 \times 10^{-2}$	$8.77 \times 10^{-2}$	$9.84 \times 10^{-2}$	$9.15 \times 10^{-2}$	$3.72 \times 10^{-2}$	$9.85 \times 10^{-2}$	$8.59 \times 10^{-2}$	$8.26 \times 10^{-2}$	$8.45 \times 10^{-2}$	$2.93 \times 10^6$
	20	$3.28 \times 10^{-2}$	$3.55 \times 10^{-2}$	$8.74 \times 10^{-2}$	$9.82 \times 10^{-2}$	$9.12 \times 10^{-2}$	$3.94 \times 10^{-2}$	$1.35 \times 10^{-1}$	$9.37 \times 10^{-2}$	$9.16 \times 10^{-2}$	$9.47 \times 10^{-2}$	$2.90 \times 10^6$
	30	$3.36 \times 10^{-2}$	$3.59 \times 10^{-2}$	$8.72 \times 10^{-2}$	$9.79 \times 10^{-2}$	$9.10 \times 10^{-2}$	$4.34 \times 10^{-2}$	$1.75 \times 10^{-1}$	$9.81 \times 10^{-2}$	$9.75 \times 10^{-2}$	$9.84 \times 10^{-2}$	$2.86 \times 10^6$
	40	$3.43 \times 10^{-2}$	$3.67 \times 10^{-2}$	$8.70 \times 10^{-2}$	$9.75 \times 10^{-2}$	$9.07 \times 10^{-2}$	$4.48 \times 10^{-2}$	$2.35 \times 10^{-1}$	$1.51 \times 10^{-1}$	$1.68 \times 10^{-1}$	$1.53 \times 10^{-1}$	$2.83 \times 10^6$
	50	$3.50 \times 10^{-2}$	$3.74 \times 10^{-2}$	$8.68 \times 10^{-2}$	$9.73 \times 10^{-2}$	$9.05 \times 10^{-2}$	$4.76 \times 10^{-2}$	$2.83 \times 10^{-1}$	$2.16 \times 10^{-1}$	$2.37 \times 10^{-1}$	$2.76 \times 10^{-1}$	$2.81 \times 10^6$

Table 7. (Continued)

Recipe	Temperature (°C) Grade (phr)	-100	-80	-60	-40	-20	0	20	40	60	80	Damping peak
		Clay	10	$3.26 \times 10^{-2}$	$3.54 \times 10^{-2}$	$8.75 \times 10^{-2}$	$9.82 \times 10^{-2}$	$9.13 \times 10^{-2}$	$3.87 \times 10^{-2}$	$9.97 \times 10^{-2}$	$8.74 \times 10^{-2}$	
	20	$3.29 \times 10^{-2}$	$3.56 \times 10^{-2}$	$8.73 \times 10^{-2}$	$9.80 \times 10^{-2}$	$9.10 \times 10^{-2}$	$3.98 \times 10^{-2}$	$1.41 \times 10^{-2}$	$9.46 \times 10^{-2}$	$9.26 \times 10^{-2}$	$9.55 \times 10^{-2}$	$2.89 \times 10^0$
	30	$3.37 \times 10^{-2}$	$3.60 \times 10^{-2}$	$8.71 \times 10^{-2}$	$9.77 \times 10^{-2}$	$9.08 \times 10^{-2}$	$4.42 \times 10^{-2}$	$1.85 \times 10^{-2}$	$9.82 \times 10^{-2}$	$9.81 \times 10^{-2}$	$1.48 \times 10^{-2}$	$2.85 \times 10^0$
	40	$3.44 \times 10^{-2}$	$3.68 \times 10^{-2}$	$8.68 \times 10^{-2}$	$9.74 \times 10^{-2}$	$9.05 \times 10^{-2}$	$4.56 \times 10^{-2}$	$2.46 \times 10^{-2}$	$1.60 \times 10^{-2}$	$1.75 \times 10^{-2}$	$2.23 \times 10^{-2}$	$2.82 \times 10^0$
	50	$3.52 \times 10^{-2}$	$3.75 \times 10^{-2}$	$8.66 \times 10^{-2}$	$9.71 \times 10^{-2}$	$9.02 \times 10^{-2}$	$4.82 \times 10^{-2}$	$2.89 \times 10^{-2}$	$2.26 \times 10^{-2}$	$2.43 \times 10^{-2}$	$3.04 \times 10^{-2}$	$2.78 \times 10^0$
Silica	10	$3.43 \times 10^{-2}$	$3.63 \times 10^{-2}$	$8.63 \times 10^{-2}$	$9.69 \times 10^{-2}$	$9.49 \times 10^{-2}$	$3.97 \times 10^{-2}$	$1.46 \times 10^{-2}$	$9.44 \times 10^{-2}$	$9.39 \times 10^{-2}$	$9.73 \times 10^{-2}$	$2.73 \times 10^0$
	20	$3.48 \times 10^{-2}$	$3.71 \times 10^{-2}$	$8.57 \times 10^{-2}$	$9.63 \times 10^{-2}$	$9.60 \times 10^{-2}$	$4.51 \times 10^{-2}$	$2.44 \times 10^{-2}$	$1.78 \times 10^{-2}$	$2.81 \times 10^{-2}$	$3.49 \times 10^{-2}$	$2.62 \times 10^0$
	30	$3.56 \times 10^{-2}$	$3.79 \times 10^{-2}$	$8.52 \times 10^{-2}$	$9.54 \times 10^{-2}$	$9.80 \times 10^{-2}$	$4.63 \times 10^{-2}$	$3.77 \times 10^{-2}$	$3.79 \times 10^{-2}$	$4.59 \times 10^{-2}$	$5.26 \times 10^{-2}$	$2.51 \times 10^0$
	40	$3.68 \times 10^{-2}$	$3.93 \times 10^{-2}$	$8.47 \times 10^{-2}$	$9.48 \times 10^{-2}$	$9.88 \times 10^{-2}$	$5.62 \times 10^{-2}$	$5.78 \times 10^{-2}$	$5.78 \times 10^{-2}$	$6.74 \times 10^{-2}$	$7.28 \times 10^{-2}$	$2.13 \times 10^0$
	50	$3.76 \times 10^{-2}$	$4.06 \times 10^{-2}$	$8.44 \times 10^{-2}$	$9.35 \times 10^{-2}$	$1.09 \times 10^{-1}$	$6.73 \times 10^{-2}$	$8.10 \times 10^{-2}$	$8.50 \times 10^{-2}$	$8.72 \times 10^{-2}$	$9.39 \times 10^{-2}$	$1.97 \times 10^{-1}$

## 參 考 文 獻

- Wiegand, W.B. : *India Rubber Journal* **60**, 319 (1950)
- 佐藤 : 日本ゴム協誌, **31**, 677 (1958)
- Deuel, H., Gentile, R. : *Helv. Chem. Acta.*, **39**, 1586 (1956)
- Benson, B.E. : U. S. P. 2, 749, 248 (1956)
- Guth, E. : *J. Appl. phys.*, **16**, 20 (1945)
- 古川 : 高分子化學
- Buche, A.M. : *J. Polymer Sci.*, **25**, 139 (1957)
- Mullins, L. : *J. Rubber Research.*, **16**, 275 (1947)
- 日本ゴム協會編 : ゴム工業便覧, 342 (1979)
- 稻垣頰二, 岡本弘 : 日本ゴム協會誌, **56**, 225 (1983)
- Flory and Rehner : *J. Chem. Phys.*, **11**, 52 (1943)
- P. W. Turner : Proc. Rubber in engng. Conf., p. 117 Natural Rubber Dev. Board. London (1953)
- A. I. Medalia and J. Coll : *Interface Sci.*, **27**, 511 (1974)
- A. I. Medalia and S. G. Laube : *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 8 (1977)
- A. R. Payne and R. E. Whittaker : *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 1043 (1972)
- J. D. Ulmer, W. M. Hess and V. E. Chirico : *Rubber Chem. Technol.*, **47**, 729 (1974)
- Lawrence E. Nielsen : Mechanical properties of polymer and composition, Marcel Dekker, Inc. York., p. 53 (1974)
- L. E. Nielsen : Mechanical properties of polymdr and composition Marcel Dekker, Inc. New York., p. 147 (1974)
- A. R. Payne : *Rubber Chem. Technol.*, **37**, 1194 (1964)
- Gerard Kraus : Reinforcement of elastomers, Division of John Wiley & Sons. New York., p. 342 (1965)
- Kyossaku Satō : *Rubber Chem. Technol.*, **56**, 942 (1983)
- G. S. Fielding-Russell and R. L. Rongore : *Rubber Chem. Technol.*, **56**, 836 (1983)
- D. Hands : *Rubber Chem. Technol.*, **53**, 80 (1980)
- C. W. Sweitzer, G. L. Heller : *Rubber World*, **134**, 855 (1956)
- 坂本芳松 : プラスチックおよびゴム用添加劑實用便覧 p. 893, 522 (1970) 化學工業社

26. 山下晋三：日本接着協會誌， 9, 196(1973)
27. J. Ritter：Applied Polymer Symposium, No. 15, p. 239(1971)
28. H.G.G. Dekking：J. Appl., Polymer Sci., 11, 23(1967)
29. D.M. Shwaber *et al*：Rubber & Plastics Age, 48, 1081(1967).
30. 平田好顯：日本ゴム協誌， 45, 625(1972)
31. 古川淳二， 山下晋三， 小谷梯三， 福田稔：日本ゴム協誌， 34, 928, (1961)