

Kaolin 充填劑 表面處理에 關한 研究 (第3報)

添加된 充填劑와 고무 Matrix 와의 Interaction 및 充填劑 補強效果의 特性化 -

權 東 勇, 洪 性 一 *

特許廳 審査 3 局, *서울大學校 工科大學 纖維工學科

(1985年 2月 5日 接受)

Studies on Surface Treatment of Kaolin Filler (Part 3)

- Interaction between Surface Modified Filler and
Rubber Matrix and Characterization of Reinforcement Effects of Filler -

Dong-Yong KWON and Sung-II HONG *

Examination Bureau III, the Office of Patents Administration

*Department of Textile Engineering, College of Engineering, Seoul National University

(Received on February 5, 1985)

Abstract

Elastomer-filler interaction in terms of characterization of filler effects was studied using natural rubber (NR) loaded with kaolin fillers modified with sodium polyphosphate and poly(maleic anhydride), respectively.

Kaolins modified with sodium polyphosphate or poly(maleic anhydride) show adhering characteristics by Kraus plot. Reinforcement activity according to Cunneen-Russell method is given by those fillers, in which sodium polyphosphate-treated kaolin presents more favorable results than that treated with poly(maleic anhydride) with respect to adhesion constant, reinforcement extent, elastic constant, and crosslink density.

When applied to Blanchard's linkage reinforcement theory, NR vulcanizates loaded with kaolin modified with sodium polyphosphate meet the requirements for both approximate linkage reinforcement (ψ') of 1.02 to 4.94 and accurate linkage reinforcement (ψ) of 1.00 to 1.18, representing the values of effective wetting ($C\psi$) for 0.001 to 0.029 and intrinsic linkage reinforcement (ψ_0) for 1.015 to 1.124, respectively, while negligible linkage reinforcement is shown by NR vulcanizates loaded with kaolin treated with poly(maleic anhydride).

Dynamic storage modulus (G') given by surface modified kaolins presents more favorable crosslink density rates of 2.260×10^{-5} mole/cm²-min, for sodium polyphosphate treated kaolin and 1.305×10^{-5} mole/cm²-min, for poly(maleic anhydride) treated kaolin, respectively, compared to untreated kaolin showing the rate of 1.033×10^{-5} mole/cm²-min.

I. 序 論

充填劑 粒子에 의한 彈性體의 補強은 彈性體 network로 포위된 充填劑 粒子的 分散相이 network의 物理化學的인 특성과 充填劑 粒子的 物理化學的 및 morphology적인 특성에 따라 여러 가지로 粘彈性的인 舉動과 強度에 影響을 주는 것이다.

이러한 모든 因子들은 補強性的인 原因이 되는 표면에서의 相互作用의 정도에 影響을 미치고 있다.

보강에 관한 일반적인 연구결과에 의하면⁽¹⁾ 充填劑와 彈性體, 특히 고무分子 또는 network segment 사이의 표면에서의 相互作用에는 광범위하게 결합에너지가 개입되고 있다는 점이다.

어느 경우에 있어서나 정도의 차이는 있겠으나 특수한 표면과 molecular segment에 따라 일어나는 物理的인 吸着과 界面에서 일어나는 化學結合에 있어서 이런 형식의 相互作用에 관한 그 중요성이나 필요성에 대한 인식이 점차 증가되고 있는 경향이다.

物理化學的인 相互作用의 補強效果에 대한 상대적인 기여도는 充填劑와 彈性體의 특성에 따라 그 차이를 달리할 수도 있다. 物理化學的인 相互作用에 의해 分散粒子的 界面 濕潤性(interfacial wetting)과 接着性이 향상되고 분산이 개선됨과 아울러 再凝集 現象이 줄어들게 된다.

표면처리에 의하여 化學的인 相互作用이 주는 단순한 분산효과 외에도 充填劑 粒子 表面이 彈性體 network에 사실상 bridging되거나 coupling되는 효과도 나타나기 때문에 network에서 充填劑 粒子的 空間配列이 안정화 내지 고정되고, 따라서 動的性能에 있어서 소요의 특성이 발휘된다.^(2,3)

그런데 E. M. Dannenberg에 의하면⁽⁴⁾ carbon black같이 表面生活이 큰 補強性 充填劑에 있어서 化學的인 相互作用을 크게 해 주던지 작게 해주어도 補強程度에 미치는 영향은 2차적인 것일 뿐이고 補強에 있어서 化學的인 結合이 필요한 조건은 아니라고 하고 있다.

이러한 면에서 보면 오래전부터 현재까지 각

종 充填劑에 대한 補強性 究明에 있어서 化學的인 相互作用, 즉 化學的인 結合의 측면에서의 연구 및 검토와 더불어 物理的인 結合, 즉 physical interaction (또는 physical bonding)의 측면에서 彈性論과 관련하여 많이 연구되고 있다.⁽⁵⁻³²⁾

즉, SBR, nitrile rubber, EPDM 등의 합성 고무와 carbon black, silica, kaolin 등의 充填劑와의 補強性에 관한 연구에 있어서 充填劑와 elastomer matrix와의 相互作用을 充填劑 및 生成된 polymer gel의 體積效果를 이용한 膨潤度測定에서 얻은 결과와 物理的인 면에 대해서는 상당히 연구되었으나⁽³³⁻⁴²⁾ 표면처리된 kaolin과 천연고무(NR)와의 相互作用 및 補強效果에 관한 연구는 극히 드물다.⁽⁴³⁻⁴⁶⁾

본 연구에서는 이러한 점을 고려하여 전보^(45,46)에 이어서 表面處理된 kaolin과 천연고무(NR)와의 相互作用에 따라 나타나는 補強性을 究明하였다.

특히 본 연구에서는 NR 充填劑 interaction에 있어서 充填劑의 NR matrix에 대한 結合特性, 結合性 充填劑의 結合常數, 彈性常數, 結合 補強度, 有效濕潤性, 動的特性 등에 관하여 수행한 연구결과를 보고하는 것이다.

II. 實 驗

II-1. 試 料

充填劑試料은 前報⁽⁴⁵⁾에서와 마찬가지로 poly-(maleic anhydride)로 處理된 kaolin(MT series), sodium polyphosphate로 處理된 kaolin(PT series) 및 처리되지 않은 kaolin(U series)을 사용하고 原料彈性體로는 천연고무(natural rubber: NR, RSS # 3)를 사용하여 Table 1에 있는 配合基準에 따라 充填劑量을 變化시켜 天然고무 加黃系와 配合한 후 150°C에서 10分, 20分 및 30分동안 각각 加黃處理한 즉시 冷水에 집어넣어 急冷시켰다.

앞으로 천연고무(NR)와 처리하지 않은 kaolin, PT series kaolin 및 MT series kaolin과의 彈性體 試料을 각각 NAU, NAPPT 및 NAMT로 표기하기로 한다.

Table 1. Composition of the Mixes

Mix	Ingredient Loading (phr)
Natural rubber (RSS #3)	100
Filler	0, 20, 40, 60, and 80
ZnO	5
Stearic acid	2
Phenyl-beta-naphthylamine	1
Dibenzothiazyl disulfide	1
Tetramethylthiuram disulfide	0.5
Sulfur	3

II - 2. 實驗裝置 및 機器

(1) 試料處理用 Chamber

일본 Yasuda Seiki Seisakusho 제 Constant Temperature and Humidity Oven (Model 134 - WH)

(2) Tensile Testing Machine

미국 Instron Co. 제 Universal Testing Machine (Instron Model 1123)

(3) Dynamic Spectrometer

미국 Rheometrics Inc. 제 Rheometrics Dynamic Spectrometer (RDS 7700)

II - 3. 實驗方法 및 充填劑 效果의 特性化

(1) 平衡膨潤實驗(Equilibrium Volume Swelling)

加黃고무 試料 약 1g을 순수한 벤젠중에 넣고 試料 처리용 chamber내에서 25°C에서 72시간 膨潤시킨 후 試料를 濾過紙 사이에 넣어 試料표면에 묻은 벤젠을 신속하게 吸收시킨 다음 重量을 측정했다.

이 試料를 vacuum drying oven중에서 40°C에서 8시간 처리한 후 重量을 測定하여 다음식에 따라 純고무 및 充填劑가 첨가된 膨潤된 加黃고무중의 고무의 體積分率을 구하였다.

$$\begin{aligned}
 & \text{고무의 體積分率 } (V_{rg} \text{ 또는 } V_{cf}) \\
 &= \frac{(W_b - FW_a) \rho_r^{-1}}{(W_b - FW_a) \rho_r^{-1} + A_o \rho_s^{-1}} \quad (1)
 \end{aligned}$$

위의 식에서

W_a : 試料의 最初重量

W_b : 膨潤된 試料를 乾燥한 후의 重量

A_o : $W_b - W_a$

F : 加黃고무중의 不溶成分의 重量分率

ρ_r : 고무 密度

ρ_s : 溶媒 密度

V_{rg} : 充填劑가 添加되지 않은 膨潤된 加黃 純고무중의 고무의 體積分率

V_{cf} : 充填劑가 添加된 膨潤된 加黃고무중의 고무의 體積分率

(2) Stress - Extension 測定

KS M 6518에 따라 dumbbell 모양의 試片 (3號型)을 각각 3개씩 採取하고 實溫 (22°C)에서 Instron을 사용하여 10mm/min의 速度로 伸張比 $1 < \alpha < 2$ ($0.5 < \alpha^{-1} < 1$)의 범위내에서 각각 일정한 stress를 준후 3분 경과후의 stress와 strain을 測定했다.

實驗에서 얻은 결과로부터 다음식(2)과 같은 Mooney - Rivlin의 식^(10,11)에 따라 force와 伸張比 α (extension ratio)의 逆數 (α^{-1})를 plot 하여 直線關係로부터 $\alpha^{-1} \rightarrow 0$ 일 때의 C_1 (截片값) 또는 $\alpha^{-1} \rightarrow 1$ 일 때의 $C_1 + C_2$ (C_2 : 기울기)에서 dry vulcanizate의 單純伸張 (simple extension)에서의 彈性常數 (elastic constant) (C_1)를 구했다.

$$f / 2A (\alpha - \alpha^{-2}) = C_1 + C_2 \alpha^{-1} \quad (2)$$

위의 식에서

f : strain을 주지 않은 非膨潤 試片의 斷面積

(A) 當 힘 (kg / cm²)

α : 伸張比

C_1, C_2 : 각각 彈性常數와 實驗常數

(3) Kraus方法에 依한 充填劑의 結合常數 (Adhesion Constant)

NR matrix에 대한 充填劑의 結合特性을 II-3-(1)에서 얻은 data를 이용하여 Kraus법에 의한 polymer-filler interaction⁽⁴³⁾의 정도를 다음과 같은 수식으로부터 구하였다.

$$V_{rg} / V_{cf} = 1 - m \cdot \phi / 1 - \phi \quad (3)$$

위의 식에서

$$m = 3c (1 - V_{rg}^{\frac{1}{3}}) + V_{rg} - 1 \quad (4)$$

ϕ : 充填劑의 體積分率

V_{rg} : 充填劑가 添加되지 않은 膨潤된 純고무加黃物 中の 純고무 體積分率

V_{cf} : II-3-(1)에서와 같음.

위의 식(3)에서 $\phi / 1 - \phi$ 에 대하여 V_{rg} / V_{cf} 를

plot하여 얻은 直線으로부터 기울기(m)를 구하고 이 값을 식(4)에 대입하여 充填劑의 NR matrix에 대한 結合特性을 나타내는 常數(c)를 구하였다.

(4) 充填劑의 補強性

Lorenz와 Park에 의하여 최초로 提案된⁽⁴⁷⁾ 식을 Cunneen-Russell이 modify하여⁽⁴⁸⁾ elastomer-filler interaction을 해석한 식(5)에 따라 II-3-(1)에서 얻은 데이터를 이용하여 常數a와 b를 구하였다.

$$V_{rg}/V_{cf} = ae^{-z} + b \quad (5)$$

위의 식(5)에서

a와 b: 각각 system에 特徵인 常數

Z: 加黃物 中の 充填劑의 重量分率

V_{rg}, V_{cf} : II-3-(3)에서와 같음.

위의 식(5)에서 e^{-z} 에 대하여 V_{rg}/V_{cf} 를 plot하여 얻은 直線으로부터 기울기(a)와 截片(b)을 구하고 기울기 값의 대소로부터 NR-充填劑 interaction 程度를 膨潤抑制性 및 補強性과 관련지어 考慮하였다.

(5) 有效網目鎖濃度(Effective Network Chain Density)

II-3-(1)에서의 膨潤實驗結果와 II-3-(2)에서의 stress-extension測定結果로부터 얻은 彈性常數(C_1)를 사용하여 有效網目鎖濃도와 고무-溶媒系의 相互作用係數(μ (polymer-solvent interaction parameter))를 구하였다.

즉, C_1 과 有效網目鎖濃度와의 관계식(6)과 다음식(7)과 같은 Flory-Rehner의 식⁽⁶⁾으로부터 구한 고무-溶媒系의 相互作用係數 μ 는 평균 0.44 이었다.

$$C_1 = \frac{1}{3} \nu_m RT \quad (6)$$

$$\nu_s = \frac{[\ln(1-V_r) + V_r + \mu V_r^2]}{\rho V_i (V_r^+ - V_r/2)} = \frac{1}{[Mc]_s} \quad (7)$$

위의 식(6)과 (7)에서

ν_m, ν_s : 有效網目鎖濃度 (mole / cm³)

R: 氣體常數

T: 絕對溫度

V_i : 溶媒의 molar volume

ρ : 加黃고무의 密度

V_r : 膨潤試料의 體積中の 고무의 體積分率

$[Mc]_s$: 膨潤測定에서 구한 交叉結合點 사이의 chain의 分子量

$1/[Mc]_s$: 有效交叉結合濃度

式(7)에 있어서 V_r 은 Blanchard가 提案한 식⁽⁴⁹⁾에 따라 II-3-(1)에서 구한 V_{cf} 를 補正한 값이다.

즉, Kraus가 指摘한 바와 같이⁽⁴³⁾ 彈性體와 充填劑간에 結合이 불량할 경우 膨潤時에는 空胞(vacuole)가 생성되어 이 空胞속에 溶媒가 들어가서 充滿되기 때문에 重量測定으로부터 구한 겉보기 膨潤값은 실제 값보다 훨씬 크게 나타나게 된다.

이런 점에 있어서 彈性體와 充填劑의 全體積에 대하여 充填劑 體積에 대한 項과 空胞補正에 대한 項을 考慮하여 Blanchard가 제한한 다음과 같은 식(8)을 사용하여 II-3-(1)에서의 V_{cf} 를 補正하여 V_r 을 구했다.

$$V_r = \frac{(1+V)^2 V_{cf}}{(1+2V)(1+V_{cf}V)} \quad (8)$$

위의 식(8)에서 V는 試料 單位體積當의 充填劑 體積이다.

(6) 有效 Hard Fraction, 겉보기 結合補強度 ψ' (Approximate Linkage Reinforcement) 및 結合補強度 참값 ψ (Accurate Linkage Reinforcement)

NR matrix에 의해 充填劑가 濕潤 또는 結合될 때 充填劑 表面에 형성되는 有效 hard fraction(C_h)은 結合된 充填劑 粒子의 體積分率과 膨潤時에 강하게 stretching되거나 particle aggregate속에 結合되는 結合고무 성분으로 構成된다.⁽⁴⁹⁻⁵¹⁾ Blanchard에 의하면⁽⁵⁰⁾ 이러한 有效 hard fraction은 充填劑가 첨가된 加黃고무의 體積分率과 充填劑가 첨가되지 않은 加黃고무의 體積分率의 比로 나타낼 수 있고 [式(9)], 이것은 空胞(vacuole)로 인한 겉보기 V_r 값을 고려한 것이다.

$$C_h = \frac{1 - (V_{rg}/V_{cf})}{1 - V_{rg}} \quad (9)$$

그리고 II-3-(5)에서 구한 充填劑가 添加된 것의 有效 交叉結合點의 數 $\frac{1}{[Mc]_s}$ 와 의 關係式은 다음과 같이 된다.

$$[Mc]_s = \frac{-\rho V_c (V_r^{\frac{1}{2}} - V_r / 2)}{[\ln(1 - V_r) + V_r + \mu V_r^{\frac{1}{2}}]} = F(V_{c,r}) \quad (10)$$

이 되고 마찬가지로 $F(V_{r,g})$ 도 식(10)과 같이해서 구할 수 있다.

式(10)에서와 같이하여 구한 $F(V_{c,r})$ 와 $F(V_{r,g})$ 로부터 有效 hard fraction에 대한 結合補強度 參數은 式(11)로 나타내어 진다.⁽⁵¹⁾

$$\frac{1}{[Mc]_s} = \psi = 1.03 \frac{(1 - C_h) F(V_{r,g})}{(1 + C_h) F(V_{c,r})} \quad (11)$$

위의 式(11)에서 1.03은 Blanchard에 의한 empirical correction factor이다.

Blanchard는 $F(V_{r,g}) / F(V_{c,r}) > 1$ 일 때 制限補強 (constraint reinforcement)이라는 새로운 概念을 導入하여 $\psi \approx F(V_{r,g}) / F(V_{c,r})$ 를 겔보기 結合補強度 (ψ)로 定義를 내렸는데 이것은 界面에서의 hardening을 무시한 有效結合補強度 (effective linkage reinforcement)이다.

따라서 $\psi \gg 1$ 일 때 結合補強性이 있고 $\psi < 1$ 때는 結合補強性이 不良하거나 微弱한 것이다.

(7) 有效濕潤度 C_ψ (Effective Wetting) 및 固有結合補強度 ϕ_0 (Intrinsic Linkage Reinforcement)

II-3-(6)에서 有效 hard fraction에 대하여 結合補強度 $\psi > 1$ 일 때 充填劑의 膨潤抑制性에 hydrodynamic factor $1 + 2.5 C_\psi$ 가 포함되며 充填劑의 構造的인 特徵을 무시하면 固有結合補強度 (ϕ_0)가 된다.⁽⁵¹⁾

$$\psi = \phi_0 (1 + 2.5 C_\psi) \quad (12)$$

그런데 式(12)에서 C_ψ 는 充填劑의 構造的인 特徵을 무시할 경우의 有效 濕潤度 즉, 유효하게 濕潤된 hard fraction으로서 다음과 같이 나타내어 진다.

$$C_\psi = C \ln \phi_0 = \frac{C \ln \phi}{1 + 2.5 C} \quad (13)$$

C : filler volume fraction

(8) 動的的特性測定 및 交叉結合濃度

PT series, MT series 및 U series 充填劑를 각각 60phr 첨가한 시료에 대하여 直徑 25mm 의 disc-plate geometry를 사용하고 一定溫度 (147°C)에서 時間經過 (1分~13分)에 따른 cure mode를 이용하여 일정한 frequency (10rad/sec)에서 일정한 작은 변형을 주면서 시간에 따른 交叉結合濃度 變化率을 구하였다.

즉, F. G. Mussatti 등의 방법⁽⁵²⁾에 따라 작은 변형에서의 modulus는 交叉結合濃도에 비례한다는 전제하에 다음식이 성립된다.

$$|G^*| = RTX \quad (14)$$

G^* : complex dynamic shear modulus

X : 交叉結合濃度, R = 氣體常數,

T = 絕對溫度

零次反應에 있어서는 겔化點 (gel point)에서

$$|G_0^*| = RTX_0 \text{가 성립된다면}$$

$$|G^*| = RTkt + |G_0^*| \quad (15)$$

일반적으로 겔化點을 지나면 $G \ll G'$ 이므로

$$G \approx RTkt + G_0^* \quad (16)$$

따라서 cure time에 따른 G' 의 變化를 plot하여 linear cure mode를 나타내는 curve로부터 modulus ($|G_0^*|$)와 G' 를 구해 式(16)에 대입하여 시간에 따른 交叉結合濃度를 구했다.

III. 結果 및 考察

III-1. 充劑의 結合特性

각각의 充填劑가 配合된 천연고무(NR) 加黃物에 대하여 平衡膨潤實驗을 하여 구한 고무의 體積分率의 比 $V_{r,g} / V_{c,r}$ 와 充填劑의 體積分率 ($\phi / 1 - \phi$)을 II-3-(3)에 나온 바와 같은 Kraus식에 따라 plot한 결과는 Fig. 1 및 Fig. 2와 같다.

Fig. 1과 Fig. 2에서 알 수 있는 것과 같이 처리되지 않은 kaolin과 처리된 kaolin과의 사이에 있어서 結合에 顯著的한 差異가 나고 있고 처리된 kaolin에 있어서도 PT series가 MT series보다 양호한 결과를 보이고 있다.

즉 Kraus plot에 있어서는 $V_{r,g} / V_{c,r}$ 의 값이 1.0이 되는 점을 기준으로 하여 1.0보다 큰쪽의 plot이면 非結合性 充填劑, 그리고 1.0보다 작

은 쪽의 plot이면 結合性 充填劑로 구분하고 있고 結合性 充填劑라도 그 補強程度는 기울기로 부터 나타나고 있는 것이다.

즉 기울기가 클수록 그 充填劑는 結合性 充填劑로서 좋은 補強性을 나타내는 것이다.

따라서 Fig. 1과 Fig. 2에서 구한 기울기로 부터 식(4)에 따라 구한 각 充填劑의 結合常數는 Table 2에 있는 바와 같다.

Table 2에서 처리되지 않은 kaolin이 배합된 NR, 즉 NAU series의 c값은 省略하였다.

그 理由는 Fig. 2에서 알 수 있는 것처럼 非

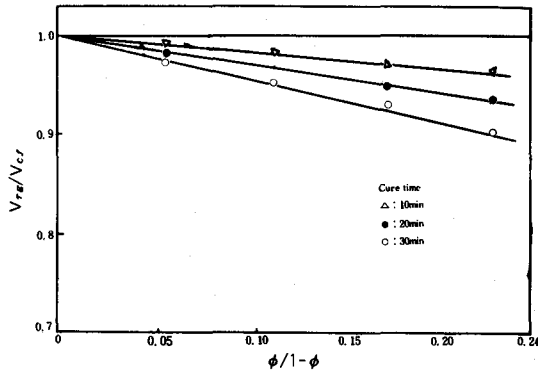


Fig. 1. Kraus plot of V_{rg}/V_{cf} vs. $\phi/1-\phi$ for the MT kaolin-filled NR vulcanizates.

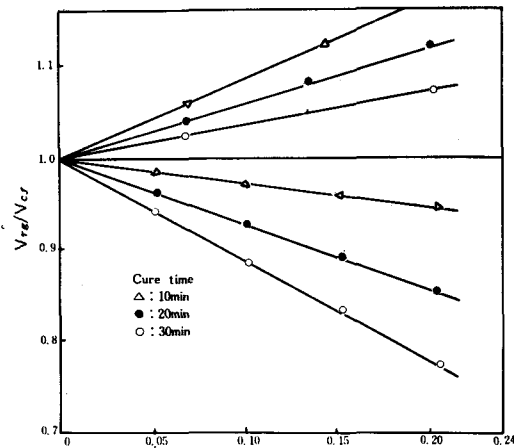


Fig. 2. Kraus plot of V_{rg}/V_{cf} vs. $\phi/1-\phi$ for the PT kaolin-filled NR ($V_{rg}/V_{cf} < 1.0$) and the untreated kaolin-filled NR ($V_{rg}/V_{cf} > 1.0$) vulcanizates.

Table 2. Adhesion Constant of Fillers in NR Vulcanizates

Cure Time (min.)	NAPT Series	NAMT Series
10	$c=0.808$	$c=0.740$
20	$c=1.213$	$c=0.845$
30	$c=1.522$	$c=0.927$

結合性 充填劑로서의 plot의 특징이 나타났으므로 c값을 구한다는 것은 의미가 없다고 볼 수 있기 때문이다.

Table 2에서 나온 값을 보면 NAMT series 보다 NAPT series에서 큰 c값을 보이고 있는데 이것은 PT kaolin으로 配合할 경우 結合性 充填劑로 된다는 것을 알 수 있다.

한편 Kraus의 연구결과에 의하면⁽⁴³⁾ 처리되지 않은 kaolin으로 充填된 SBR-1500에 있어서 充填劑의 結合常數(c)는 0.82로서 불안정한 結合을 나타내고 있는데 Table 2에서도 짧은 加黃時間에서는 $c=0.808$ 로 나타나고 있고 NAMT에서도 $c=0.740$ 으로 나타나서 結合이 불완전함을 알 수 있다.

c값이 커질수록 膨潤이나 脱着 (desorption)으로 인해 界面에서 나타나는 stress를 충분히 이겨낼 수 있는 것이므로, 달리 표현해서 이 c값이 充填劑-彈性體사이의 attachment의 정도를 가리키는 常數이다.⁽⁴²⁾

따라서 c값은 膨潤程度가 클수록 작아지며 이것은 불충분한 結合으로 인한 充填劑와 NR matrix와의 dewetting과 空胞 (vacuole) 生成을 뜻하는 것이다.^(44, 49, 50, 53)

III - 2. NR-充填劑 Interaction에 있어서의 補強性

充填劑의 補強特性을 把握함에 있어서 Kraus 方法에 의한 充填劑의 結合特性과도 類似性을 가지는 것으로서, 膨潤시킨 NR matrix에서의 dewetting (cavitation)과 空胞形成으로 인한 補強性的 缺乏程度를 Cunneen-Russell의 방식에 따라 plot하여 數式으로 나타내었다.

즉, Kraus방법과 類似하게 식(5)에서 V_{rg}/V_{cf} 와 e^{-z} 를 plot한 結果는 Fig. 3과 같고 이 plot에서 직선의 기울기 (a)와 截片 (b)을 구하여 각

充填劑의 補強性을 Table 3 에서와 같이 數式으로 나타내었다. NAU series는 Fig. 3에서 알 수 있는 것처럼 補強性이 顯著히 缺乏되기에 Table 3에서도 데이터를 省略하였다.

Fig. 3에서도 Kraus plot에서와 마찬가지로 V_{rg}/V_{cf} 가 1.0이상이 되는 plot는 補強性이 없는 充填劑이고 1.0이하에 속하는 plot는 補強性 充填劑이다.

또한 常數 a의 값(기울기)이 클수록 補強性이 크고 膨潤에 대한 抑制性이 크다.

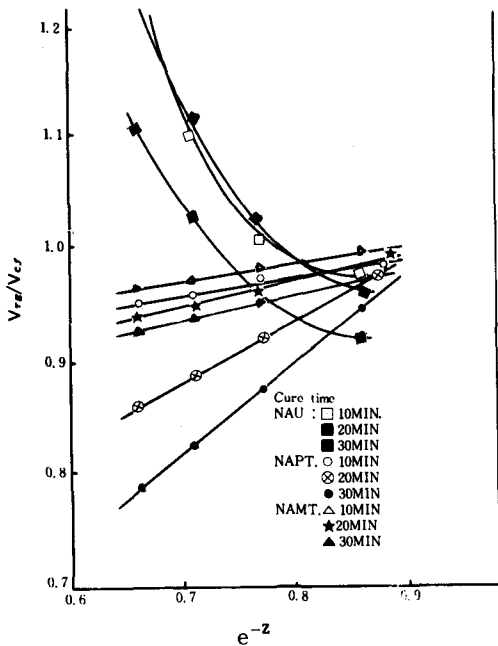


Fig. 3. Plots according to Cunneen-Russell equation.

Table 3. Reinforcement Extent of Surface Treated Fillers

Cure Time (min.)	NAPT Series	NAMT Series
10	$V_{rg}/V_{cf}=0.174e^{-z}+0.81$	$V_{rg}/V_{cf}=0.174e^{-z}+0.84$
20	$V_{rg}/V_{cf}=0.494e^{-z}+0.54$	$V_{rg}/V_{cf}=0.216e^{-z}+0.80$
30	$V_{rg}/V_{cf}=0.581e^{-z}+0.45$	$V_{rg}/V_{cf}=0.238e^{-z}+0.77$

Fig. 3에서 NAU series는 V_{rg}/V_{cf} 가 1.0이상을 나타내고 있는데 이것은 처리되지 않은

kaolin과 彈性體와의 사이에 相互作用이 불량하여 이로 인해서 膨潤時 NR matrix로부터의 dewetting 및 이 matrix와 充填劑 사이에 空胞形成으로 補強性이 없다는 것을 뜻한다.^(41, 44, 50, 53)

따라서 NAPT series나 NAMT series는 V_{rg}/V_{cf} 가 1.0이하이어서 NAU series와는 대조적으로 dewetting이나 空胞形成이 僅少함을 나타내기 때문에 補強性이 있음을 알 수 있다.

특히 NAPT series는 NAMT series에 비해 보다 양호한 補強性을 나타냄을 알 수 있다.

Fig. 3로부터는 Table 3에 있는 바와 같은 식이 주어진다. Table 3에 나온 結果는 Chakraborty 등⁽⁴¹⁾ 및 Pal 등⁽⁴⁴⁾에 의한 處理된 粘土類로 充填된 고무 加黃物에 대한 補強性 연구결과와 類似한 傾向을 보이고 있다. 充填劑에 의한 補強은 物理化學的인 결합에 의해 polymer分子가 充填劑 粒子에 부착되는 몇가지 過程에 關聯되어 있는 것으로 생각할 수 있다.⁽⁴⁾

원래 kaolin은 free radical polymerization을 抑制하는 능력이 있기 때문에 sodium polyphosphate로 crystal edge를 選擇적으로 coating(또는 masking)하여 줌으로서 kaolin이 고무 free radical의 反應性을 저해하지 못하기 때문에 補強性이 나타난다고 생각할 수 있다.⁽⁵⁴⁾

다시 말하자면 kaolin이나 montmorillonite같은 aluminosilicate는 radical 重合反應을 效적으로 抑制하는 性質이 있는데 sodium polyphosphate로 crystal edge를 masking하여 주면 crystal edge에 위치해 있고 octahedral coordination을 가지고 重合 抑制作用을 하는 aluminum이 masking되기 때문에^(55, 56) 고무의 free radical反應이 圓滿하게 進行된다고 볼 수 있다.

Fig. 3에서도 있는 것과 같이 처리되지 않은 kaolin이 첨가된 NR에서 補強性이 나타나지 않는 것은 이런 이유에 기인하는 것인데, 즉 粘土類는 원래 Lewis acidity가 있어서 고무 加黃 system이 鹽基性이므로 加黃反應에 영향을 크게 미치고 있음은 알려져 있는 사실이나 약한 Lewis acid인 kaolin을 포함한 粘土鑛物은 電子受容體로 작용하므로 free radical反應이 抑制되는데 이런 鑛物을 sodium polyphosphate

로서 처리하므로써 crystal edge에서의 고무의 free radical吸收가 抑制되기 때문에 補強성이發揮된다고 볼 수 있다.

한편으로 poly(maleic anhydride)로 처리된 MT kaolin이 充填된 NR에서 나타나는 補強성은 彈性體내에 carboxyl group을 導入하므로써 彈性範圍가 향상되고 耐溶劑성이 좋아지며 poly-valent reagent에 의해 交叉結合과 加黃處理가 잘 된다는 연구결과⁽⁵⁷⁾에서도 알 수 있다.

이것은 PT series의 경우와는 다소 상이한 양상으로 전개된다. 즉 kaolin표면처리에 의해 carboxylateion이 kaolin과 anion 交換過程에 의해 kaolin에 導入되는데, 이 경우에 있어서 kaolin의 hydroxy group과 anhydride group이 反應하여 covalent ester linkage와 hydrogen bonding을 형성한 다음 彈性體와 反應하여 grafting되므로써 一次補強이 되며, 또한 配合時 添加되는 zinc oxide와 重合體내反應 및 重合體間反應을 하여 carboxyl group사이에서 鹽을 形成하므로써 補強성이 나타나는 것으로 生覺된다.

III - 3. 單純伸張에서의 彈性舉動 및 有效網目鎖濃度

Dry vulcanizate에 대한 stress-extension, 즉 單純伸張 조건하에서 측정된 결과는 Fig. 4, 5 및 6에 있는 바와 같다.

일반적으로 dry vulcanizate에 대한 單純伸張은 伸張比(α)를 $1 < \alpha < 2$ 의 범위, 즉 $0.5 < \alpha^{-1} < 1.0$ 의 범위로 하는데, 그 이유는 고도의伸張($\alpha^{-1} < 0.5$)에서는 strain hardening에 의한 stress upturn이 생기기 때문이다.^(18, 49)

Fig. 4, 5 및 6으로부터 구한 彈性常數(C_1)는 Table 4에 나와 있다. Mooney-Rivlin 식(2)에서의 彈性常數(C_1)는 交叉結合程度와 관계가 깊다. 다시 말하자면 交叉結合程度가 클수록 彈性常數(C_1)는 커진다.

이러한 관계는 Table 4를 보면 명확히 알 수 있다. Table 4에서 처리된 kaolin과 처리되지 않은 kaolin에 있어서 彈性常數에 큰 차이를 보이고 있는 것은 다음과 같이 설명을 할 수 있다.

充填劑가 添加된 加黃고무를 伸張시킬때의 舉

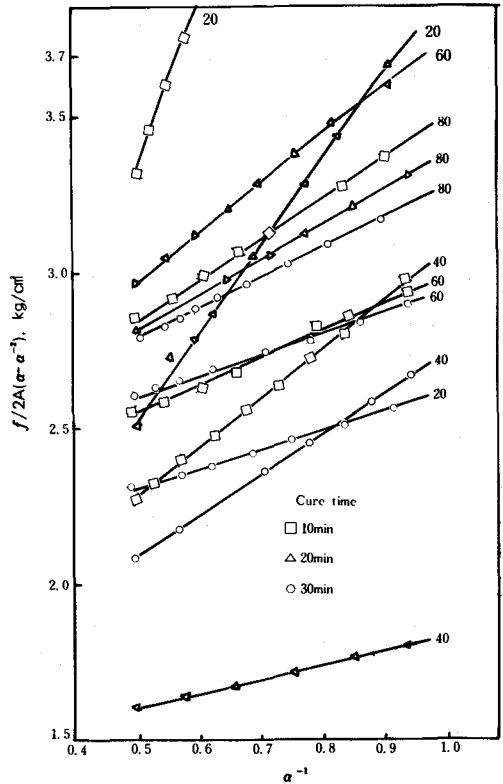


Fig. 4. Mooney-Rivlin curves of MT kaolin-NR vulcanizates by respective filler loadings (phr).

動은 고무와 充填劑 사이에서 생기는 결합의 정도에 따라 달라진다. 非補強性 充填劑, 즉 inert filler에 특징적으로 나타나는 약한 결합으로 인하여 充填劑 表面으로부터 고무가 떨어져 나가는 dewetting 현상에 의해 伸張방향에서 充填劑 粒子和 결합되어 있던 NR matrix에 空胞(또는 空隙)가 형성되므로 해서 彈性常數가 작게 나타난다.

이러한 현상은 이전의 研究⁽⁴⁶⁾에서도 명백히 나타나고 있다. 한편으로 carbon black같이 결합이 강하게 형성되면(여기서는 특히 NAPT series) 充填劑自體는 變形이 되지 않기 때문에 dewetting 현상이 일어나기 어렵게 된다.

이런 결과는 彈性體에 형성시킨 有效交叉結合과 관계가 있다. 다시 말하자면 有效網目鎖濃度, 즉 有效交叉結合濃度가 클수록 彈性에 미치는

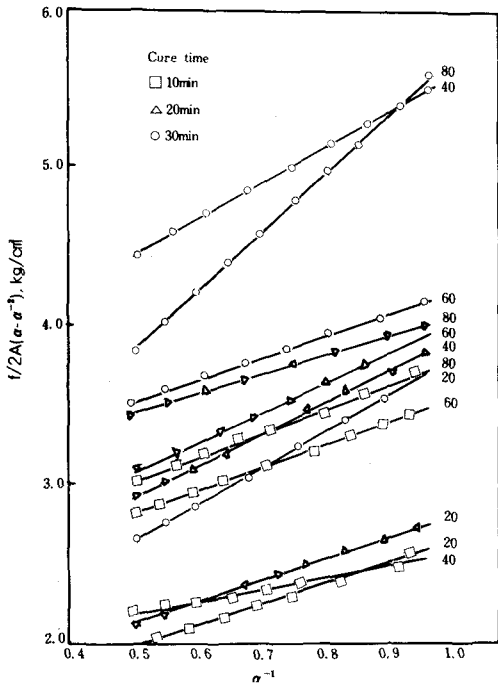


Fig. 5. Mooney-Rivlin curves of PT kaolin-NR vulcanizates by respective filler loadings (phr).

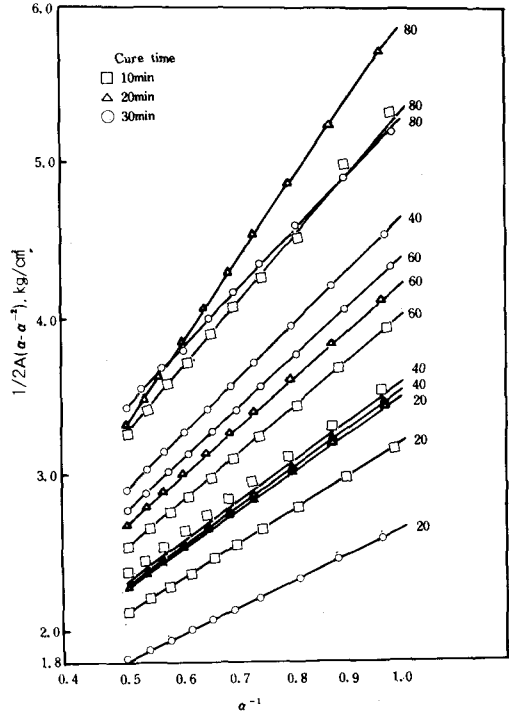


Fig. 6. Mooney-Rivlin curves of untreated kaolin-NR vulcanizates by respective filler loadings (phr).

영향이 커진다.

이러한 有效網目鎖濃度(또는 有效交叉結合濃度)는 크게 두가지 방법으로 구할 수 있는데 平衡膨潤測定(equilibrium volume swelling)과 stress-strain data로부터 구하는 것이다.

본 연구에서는 II-3-(2)에 따른 stress-strain data로부터 Mooney-Rivlin plot하여 彈性常數(C_1)를 구하고, 이 값을 식(6)에 대입하여 有效網目鎖濃度を 구한 다음 이 값을 Flory-Rehner式(7)에 대입하여 고무-溶媒系の 相互作用係數(μ)를 구하였다.

본 研究에서 구한 係數(μ)는 평균 0.44 로서 이 값은 NR-benzene system에 대한 Huggins⁽⁵⁸⁾, Gumbrell⁽⁵⁹⁾등의 研究결과와 類似하였다.

이 相互作用係數를 식(7)에 사용하여 구한 有效網目鎖濃度を 비교해 보면

이 相互作用係數를 식(7)에 사용하여 구한 有效網目鎖濃度(ν_s)와 식(6)에서 彈性常數(C_1)를 사용하여 구한 有效網目鎖濃度(ν_m)는 Table 4에 나와 있다. 이들 두가지 방법에서 구한 有效

網目鎖濃度を 비교해 보면 거의 비슷한 값을 보이고 있다.

한편 여기서 구한 彈性常數(C_1)를 사용하여 다음과 같은 Flory가 제안한⁽⁶⁰⁾ 식(14)에 따라 化學網目鎖濃度(ν_c)를 구한 값들은 Table 5에 나와 있다.

$$\nu_c = 2C_1 / RT + 2\rho / \bar{M}_n \quad (14)$$

위의 식에서

ν_c : 化學網目鎖濃度 (mole / cm³)

C_1 : 彈性常數

ρ : 試料의 密度

\bar{M}_n : 加黃處理前의 彈性體의 數平均分子量

Table 4와 5에서 알 수 있는 일반적인 傾向은 充填劑 添加量이 증가되고 處理시간이 길어짐에 따라 網目鎖濃度は 증가하고 있고 이에 따라 彈性常數도 증가하고 있는데, 물론 여기에는 작은 伸張범위에서의 chain entanglement와 free chain end에 의한 효과도 다소 포함되어 있다.

이러한 彈性常數의 증가는 彈性體가 充填劑

Table 4. Number of Effective Physical Crosslinks and Elastic Constants

Filler phr -Cure Time (min)	NAPT Series			NAMT Series			NAU Series		
	$\nu_s \times 10^{-4}$ (mole / cm ³)	C_1 (kg / cm ²)	$\nu_m \times 10^{-4}$ (mole / cm ³)	$\nu_s \times 10^{-4}$ (mole / cm ³)	C_1 (kg / cm ²)	$\nu_m \times 10^{-4}$ (mole / cm ³)	$\nu_s \times 10^{-4}$ (mole / cm ³)	C_1 (kg / cm ²)	$\nu_m \times 10^{-4}$ (mole / cm ³)
20 - 10	1.12	1.34	1.10	0.30	0.39	0.32	0.62	0.82	0.67
20 - 20	1.23	1.42	1.17	0.90	1.14	0.94	0.68	0.83	0.68
20 - 30	1.50	1.61	1.32	1.27	1.57	1.29	0.78	0.93	0.76
40 - 10	1.50	1.81	1.49	1.11	1.33	1.10	0.69	0.83	0.68
40 - 20	1.53	1.83	1.50	1.11	1.38	1.13	0.70	0.87	0.71
40 - 30	1.60	1.99	1.63	1.15	1.46	1.20	0.82	0.93	0.76
60 - 10	1.73	2.12	1.74	1.64	2.11	1.73	0.69	0.87	0.71
60 - 20	2.04	2.43	1.99	1.78	2.16	1.77	0.76	0.90	0.74
60 - 30	2.34	2.80	2.30	1.84	2.26	1.86	0.77	0.95	0.78
80 - 10	1.78	2.16	1.77	1.70	2.17	1.78	0.86	0.97	0.80
80 - 20	2.39	2.84	2.33	1.96	2.25	1.84	0.93	1.20	0.99
80 - 30	2.63	3.36	2.76	1.94	2.32	1.93	1.10	1.33	1.10

Table 5. Number of Chemical Network Chain Densities of NR Vulcanizates Filled with Surface Modified Kaolins and Untreated Kaolin

Phr-Cure Time (min)	NAPT Series,	NAMT Series,	NAU Series,
	$\nu_c \times 10^{-4}$ (mole/cm ³)	$\nu_c \times 10^{-4}$ (mole/cm ³)	$\nu_c \times 10^{-4}$ (mole/cm ³)
20 - 10	1.14	0.43	0.71
20 - 20	1.21	1.18	0.72
20 - 30	1.36	1.33	0.80
40 - 10	1.53	1.14	0.72
40 - 20	1.54	1.17	0.75
40 - 30	1.68	1.24	0.80
60 - 10	1.79	1.78	0.76
60 - 20	2.04	1.82	0.79
60 - 30	2.80	1.91	0.82
80 - 10	1.82	1.82	0.85
80 - 20	2.38	1.89	1.04
80 - 30	2.81	1.98	1.15

表面에 부착됨에 따라 交叉結合濃度가 증가됨과 아울러 充填劑 粒子周邊에 있는 彈性體의 變形이 제한을 받게 되는데서 나타나는 것인데 이러한 결과는 이미 앞에서 나온바 있는 Kraus방법에 의한 polymer-filler 결합과 Lorenz 및 Parks에 의한 elastomer-filler 相互作用에 의한

補強성에 대한 실험결과와도 일치하고 있다.

III - 4. Hard Fraction에 따른 結合補強度

Elastomer-filler 相互作用에 의해 充填劑 表面에 elastomer matrix가 결합되면 elastomer matrix와 充填劑가 결합된 부분은 彈性을 漸次喪失하게 되고 硬質 粒子의 體積分率이 증가됨에 따라 rigidity가 생기는데서 補強성을 띠게 된다.

따라서 효과적으로 伸張될 수 없는 彈性體部分이 생기게 되고 이것은 網狀 또는 纖維狀의 硬質成分을 나타내게 된다. Blanchard에 의하면⁽⁴⁹⁾ 이러한 성분은 膨潤時에 강하게 stretching되는 결합된 界面 彈性體의 개념으로 해석하여 결합된 充填劑 粒子위에 형성된 硬質의 表皮로 보고 硬質界面으로서의 hard fraction이란 term을導入하였다. 즉 이러한 硬質界面은 elastomer matrix에 의해 完全히 濕潤된 彈性體 network 이다.

이러한 관점에서 Blanchard에 의한 개념은 결합된 充填劑 粒子에 효과적으로 부착되어 있는 彈性體는 결합된 充填劑의 體積分率(또는 分率)와 elastomer matrix의 固定點(fixed point)에 비례한다고 하고 있다.

또한 充填劑 粒子에 의한 交叉結合補強과 膨

潤滑抑制現象을 해석함에 있어서 結合 補強度 (ψ) 는 充填劑로 補強된 交叉結合과 이에 상응하는 充填劑가 없는 고무의 補強性 交叉結合과의 비율로 정의하고 있다. 식(11)은 空胞가 생성되더라도 $\psi \leq 1$ 일 경우에도 다소 정량적으로 補強性을 나타낼 수 있는 Blanchard의 식이다.

Table 6 과 7 에서 알 수 있는 것과 같이 NA PT series에서 hard fraction 생성이 다소 많은 것은 처리되지 않은 것에 비해 표면처리 효과, 즉 elastomer - filler 相互作用이 양호함을 알 수 있고, 結合補強度에 있어서 겉보기 값 (ψ') 이 실제 값 (ψ) 보다 크게 나타나는 것은 hard fraction을 무시한 생성된 polymer gel(또는 rubber gel)에 있어서 entanglement가 포함된 척적만을 고려한 것이기 때문이다.

Table 7 에서 실제의 結合補強度 (ψ) 값을 보면

Table 6. Effective Hard Fractions (C_h) of Filler-Loaded NR Vulcanizates

Filler, phr- Cure Time (min)	NAPT Series	NAMT Series	NAU Series
20 - 10	0.023	0.004	0.128
20 - 20	0.032	0.010	0.200
20 - 30	0.122	0.110	0.222
40 - 10	0.025	0.093	0.030
40 - 20	0.107	0.160	0.140
40 - 30	0.170	0.161	0.171
60 - 10	0.516	0.388	0.034
60 - 20	0.528	0.407	0.330
60 - 30	0.579	0.398	0.056
80 - 10	0.587	0.443	0.110
80 - 20	0.601	0.432	0.034
80 - 30	0.624	0.435	0.016

Table 7. Approximate Linkage Reinforcement (ψ') and Accurate Linkage Reinforcement (ψ)

Filler, phr -Cure Time (min)	Approximate Linkage Reinforcement (ψ'), $\psi' \approx F(V_{r,g})/F(V_{c,r})$			Accurate Linkage Reinforcement (ψ) by eq. (11)		
	NAPT	NAPT	NAU	NAPT	NAMT	NAU
20 - 10	1.03	0.92	0.62	1.00	0.94	0.41
20 - 20	1.08	1.00	0.64	1.02	0.96	0.44
20 - 30	1.27	1.16	0.75	1.06	0.95	0.60
40 - 10	1.02	1.20	0.64	1.00	0.89	0.47
40 - 20	1.23	1.20	0.68	1.02	0.91	0.53
40 - 30	1.42	1.26	0.83	1.04	0.94	0.81
60 - 10	3.36	2.12	0.71	1.09	0.95	0.65
60 - 20	3.43	2.15	0.73	1.10	0.96	0.70
60 - 30	4.20	2.23	0.83	1.16	0.96	0.81
80 - 10	4.32	2.68	0.98	1.16	1.04	0.80
80 - 20	4.57	2.40	0.84	1.17	0.98	0.81
80 - 30	4.94	2.40	0.80	1.18	0.97	0.80

오직 NAPT series에서만이 거의가 $\psi > 1$ 로서 有效結合이 존재하고 있다.

이것은 이제까지의 elastomer - filler 相互作用을 고려하면 NAMT series에서는 entanglement와 free chain end에 의한 phantom network⁽²⁹⁾로 인하여 겉보기 結合補強度 (ψ')에서 값이 양호하게 나타나고 있는 있으나 실제의 結合補

強度 (ψ) 에서는 $\psi \approx 1$ 로서 有效結合이 존재하는 것으로 볼 수 없다.

즉 Kraus의 방법이나 Lorenz 및 Parks의 방법은 이러한 phantom network에 대한 term 이 고려되어 있지 않으므로 사실상의 elastomer - filler 相互作用을 究明하기가 어렵다고 볼 수 있다.

Ⅲ - 5. 充填劑의 濕潤性 (Wetting)과 固有結合補強度

겉보기 結合補強度(ψ)는 球形 充填劑 粒子周圍에 있는 고무에서의 stress를 고려한 hydrodynamic stiffening에 일부 그 원인이 있는데 이런 hydrodynamic stiffening에 관해서는 Samllwood⁽⁷⁾, Guth와 Gold⁽⁶¹⁾ 및 Rehner⁽⁶²⁾등에 의해 이론이 전개되어 있다.

Samllwood에 의한 hydrodynamic factor 는 $(1+2.5C)$ 로서 이것은 充填劑의 體積分率(C)이 작을때 Young's modulus에 미치는 影響을 고려한 것이고, 充填劑 濃도가 클 경우에 있어서는 Guth와 Gold는 充填劑 粒子間的 hydrodynamic interaction을 고려한 $(1+2.5C+14.1C^2)$ 項을 제안했다.

이들 濃度 factor는 非膨潤 고무에 의해 充填劑 粒子가 완전히 濕潤된다는 假定下에 성립되는 것인데 結合補強을 통해 彈性體 modulus가 증가되는 특수한 결함을 고려한 것은 아니었다.

固有結合補強度(ψ_0)가 없는 高度로 膨潤된 彈性體는 hydrodynamical하게 효과적으로 濕潤된 充填劑 粒子를 가지지 않는다는 假定下에 Blanchard는 有效하게 濕潤된 hard fraction $C_\psi (=$

$C \ln \psi_0)$ 이라는 개념을 도입하였다.⁽⁶¹⁾

즉 이것은 結合補強度 $\psi > 1$ 일때 充填劑의 膨潤 抑制性에 hydrodynamic factor $(1+2.5C_\psi)$ 를 포함시킨다는 것이다.

따라서 식(12)에서 알 수 있는 바와 같은 C_ψ 는 充填劑의 濃도에 비례한다.

Table 8에는 充填劑 粒子의 構造的인 特徵을 無視했을 경우의 有效濕潤度(C_ψ)와 固有結合補強度(ψ_0)가 나와 있는데, NAMT series의 경우는 結合補強度 $\psi < 1$ 이므로 값을 구할 수가 없다.

즉 $\psi > 1$ 에서는 이들 두가지 값이 존재할 수 없다는 것인데 elastomer - filler 相互作用은 結合補強度 $\psi > 1$ 에서만 그 영향을 파악할 수가 있는 것이다. Table 8에서 알 수 있는 것과 같이 NAPT series에 있어서 充填劑 添加量이 증가할수록 固有結合補強度(ψ_0)와 有效濕潤度(C_ψ)가 양호하게 나타나고 있는데, 이것은 充填劑의 體積分率 增加에 따라 hydrodynamic interaction이 증가된데 기인하는 것으로 생각된다.

Ⅲ - 6. Cure Mode에서의 交叉結合濃度

Fig. 7은 배합고무의 dynamic storage modulus (G')와 加黃時間을 plot한 것이다.

Fig. 7에서 알 수 있다시피 초기 cure stage에서 交叉結合濃度は NAPT, NAMT 및 NAU의 順序로 增加하고 있고 加黃誘導 時間에서도 NAPT가 가장 신속하고 NAU가 가장 느리다.

이것은 처리된 것이 처리되지 않는 것보다 交叉結合에 미치는 영향이 크다는 것을 뜻한다.

NAPT와 NAMT는 초기 最大加黃狀態에 도달하는 시간이 거의 비슷하나 NAU에서는 다소 늦게 나타난다.

한편으로 最大交叉結合濃度は 마찬가지로 NAPT가 가장 크고 그 다음이 NAMT이고 NAU가 가장 작게 나타나고 있다.

처리된 充填劑에서 誘導時間이 짧게 나타나는 것은 accelrated cure system을 이루는 것으로 생각할 수 있고, 이와 더불어 NAU에 비해 양호한 最大交叉結合濃度가 나타나는 것은 이들 處理된 充填劑가 交叉結合에 참여하는 것으로 고려된다.

Table 8. Effective Wetting (C_ψ) and Intrinsic Linkage Reinforcement (ψ_0)

Filler, phr- Cure Time (min.)	NAPT	
	Intrinsic Linkage Reinforcement (ψ_0) neglecting structure	Effective Wetting (C_ψ) neglecting structure
20 - 10	0.000	0.000
20 - 20	1.018	0.001
20 - 30	1.052	0.003
40 - 10	0.000	0.000
40 - 20	1.015	0.002
40 - 30	1.032	0.003
60 - 10	1.066	0.009
60 - 20	1.073	0.010
60 - 30	1.118	0.015
80 - 10	1.110	0.018
80 - 20	1.117	0.019
80 - 30	1.124	0.020

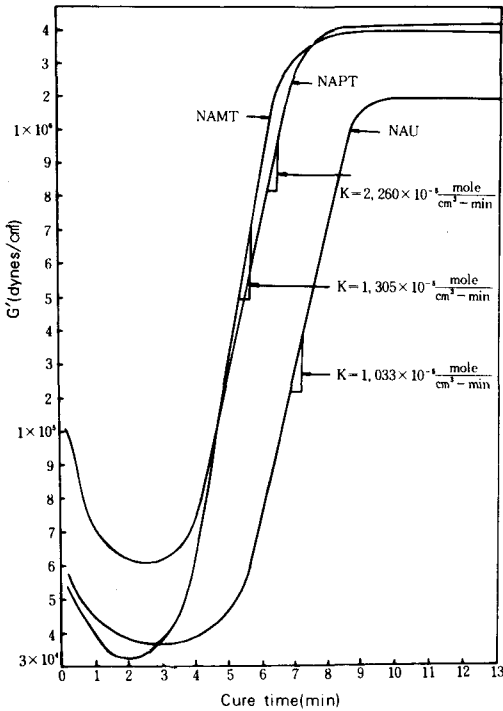


Fig. 7. Dynamic storage modulus vs. cure time for vulcanization at 147°C of rubbers loaded with PT-, MT-, and U-series fillers.

IV. 結 論

Sodium polyphosphate와 poly (maleic anhydride)로 처리된 kaolin과 처리되지 않은 kaolin을 사용하여 천연고무 (NR)와의 相互作用에 대해 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(i) Kraus plot에 의한 充填劑의 結合特性에 있어서 sodium polyphosphate와 poly (maleic anhydride)로 처리된 kaolin은 結合性 充填劑로 작용하였다.

(ii) Cunneen-Russell 방법에 의한 polymer-filler 相互作用에 따른 補強性은 poly (maleic anhydride)로 처리된 kaolin보다 sodium polyphosphate로 처리된 kaolin이 훨씬 양호하였다. 그리고 각 加黃처리시간에 대한 PT kaolin의 補強特性은 常數a의 값이 각각 0.174(10분), 0.494(20분) 및 0.581(30분)으로 나타났다.

(iii) NR과의 配合加黃物에 있어서 彈性常數

範圍는 NAPT series에서는 1.34~3.36kg/cm² 이었고 NAMT series에서는 0.39~2.32kg/cm² 으로써 NAPT series가 양호한 彈性常數範圍를 나타내었다.

(iv) NAPT series와 NAMT series의 겔보기 結合補強度 (ψ')는 각각 1.02~4.94 및 0.92~2.68이었고 結合補強度 參값 (ψ)은 각각 1.00~1.18 및 0.89~1.04이었는데, NAPT series만이 $\psi > 1$ 條件에 맞는 結合補強度를 나타내었다.

(v) 有效濕潤度 (C_ψ) 및 固有結合補強度 (ψ_0)는 NAMT series에서는 entanglement의 影響이 커서 나타나지 않았고 NAPT series에서만 각각 0.001~0.020 및 1.015~1.124이었다.

(vi) 加黃時間과 storage modulus (G')와 의 curve로부터 구한 交叉結合濃度變化率 (k)은 각각 2.260×10^{-5} mole / cm³-min (NAPT series), 1.305×10^{-5} mole / cm³-min (NAMT series) 및 1.033×10^{-5} mole / cm³-min (NAU series) 이었다. 표면처리한 充填劑에서 양호한 storage modulus (G')를 나타내었다.

參 考 文 獻

1. A. F. Blanchard, Rubber J., 153(2), 44 (1971); 153(3/4), 25 (1971).
2. A. Casale, R. S. Porter, and J. F. Johnson, Rubber Chem. Technol., 44, 534 (1971).
3. M. W. Ranney, K. J. Sollman, and R. J. Pickwell, Rubber Chem. Technol., 45, 1166 (1972).
4. E. M. Dannenberg, Rubber Chem. Technol., 48, 410 (1975).
5. M. Mooney, J. Appl. Phys., 11, 582 (1940).
6. P. J. Flory and J. Rehner, J. Chem. Phys., 11, 521 (1943).
7. H. M. Smallwood, J. Appl. Phys., 15, 758 (1944).
8. E. Guth, J. Appl. Phys., 16, 20 (1945).
9. L. R. G. Treloar, Trans. Faraday Soc., 43, 59 (1947).
10. M. Mooney, J. Appl. Phys., 19, 434 (1948).

11. R. S. Rivlin, *Philos. Trans. Roy. Soc.* (London), Ser. A241, 379 (1948).
12. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, 18, 108 (1950).
13. R. S. Rivlin and A. Thomas, *Philos. Trans. Roy. Soc. (London)*, A243, 289 (1951).
14. A. F. Blanchard and D. Parkinson, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 4, 799 (1952).
15. L. Mullins, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2, 1 (1959).
16. P. J. Flory, C. A. J. Hoeve, and A. Ciferri, *J. Polym. Sci.*, 34, 337 (1959).
17. A. Ciferri, *J. Polym. Sci.*, 54, 149 (1961).
18. L. Mullins and N. R. Tobin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 2993 (1965).
19. B. Saville and A. A. Watson, *Rubber Chem. Technol.*, 40, 100 (1967).
20. M. Porter, *Rubber Chem. Technol.*, 40, 866 (1967).
21. R. S. Porter, W. J. MacKnight, and J. F. Johnson, *Rubber Chem. Technol.*, 41, 1 (1968).
22. A. E. Tonelli, *Polymer*, 15(4), 194 (1974).
23. L. R. G. Treloar, *Rubber Chem. Technol.*, 47, 625 (1974).
24. A. E. Tonelli and E. Helfand, *Rubber Chem. Technol.*, 47, 1116 (1974).
25. J. E. Mark, *Rubber Chem. Technol.*, 48, 495 (1975).
26. A. J. Staverman, *J. Polym. Sci.; Symposium No. 51*, pp. 45-56 (1975).
27. S. Hvidt, O. Kramer, W. Batsberg, and J. D. Ferry, *Macromolecules*, 13, 933 (1980).
28. J. E. Mark and M. A. Llorente, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 2, 632 (1980).
29. K. O. Meyers, M. L. Bye, and E. W. Merrill, *Macromolecules*, 13, 1045 (1980).
30. L. A. Wood, *Rubber Chem. Technol.*, 53, 116, (1980).
31. M. A. Llorente and J. E. Mark, *Rubber Chem. Technol.*, 53, 988 (1980).
32. A. I. Medalia, *Rubber Chem. Technol.*, 54, 437 (1981).
33. O. Lorenz and C. R. Parks, *J. Polym. Sci.*, 50, 154 (1961).
34. 水渡英二, 荒川正文, *日本ゴム協會誌*, 36, 704 (1963)
35. 水渡英二, 荒川正文, *工業化學雜誌*, 66, 11, 1614 (1963)
36. K. E. Polmanteer and J. D. Helmer, *Rubber Chem. Technol.*, 38, 123 (1963).
37. 川崎仁士, 板谷克彦, 草野文人, 兒玉總治, *日本ゴム協會誌*, 45, 1094, (1972)
38. A. Voet, J. C. Morawski, and J. B. Donnet, *Rubber Chem. Technol.*, 50, 342 (1977).
39. A. K. Bhowmick and S. K. De, *Rubber Chem. Technol.*, 53, 960 (1980).
40. P. K. Pal, A. K. Bhowmick, and S. K. De, *Rubber Chem. Technol.*, 55, 23, (1982).
41. S. K. Chakraborty and S. K. De, *Rubber Chem. Technol.*, 55, 990 (1982).
42. P. K. Pal and S. K. De, *Rubber Chem. Technol.*, 55, 1370 (1982).
43. G. Kraus, *J. Appl. Polym. Sci.*, 7, 861 (1963).
44. P. K. Pal, S. N. Chakravarty, and S. K. De, *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 659 (1983)
45. 權東勇, 洪性一, 李勇茂, *韓國고무學會誌*, 18, 3, 87 (1983).
46. 權東勇, 洪性一, 金善浩, 李勇茂, 許東燮, *韓國고무學會誌*, 18, 4, 135 (1983).
47. O. Lorenz and C. R. Parks, *J. Polym. Sci.*, 50, 299 (1961).
48. J. I. Cunneen and R. M. Russell, *Rubber Chem. Technol.*, 43, 1215 (1970).
49. A. F. Blanchard, *Rubber Chem. Technol.*, 44, 1208, (1971).
50. A. F. Blanchard, *Rubber Chem. Technol.*, 44, 1227, (1971).
51. A. F. Blanchard, *Rubber Chem. Technol.*, 44, 1249 (1971).
52. F. G. Mussati and C. W. Macosko, *Polymer Engineering and Science*, 13, 3, May (1973).

- | | |
|---|---|
| 53. R. Mukhopadhyay and S. K. De,
Rubber Chem. Technol., 52, 263(1979).
54. D. H. Solomon and J. D. Swift, J. Appl.
Polym. Sci., 11, 2567 (1967).
55. A. S. Michaels, Ind. Eng. Chem., 50, 951
(1958).
56. D. H. Solomon and M. J. Rosser, J. Appl.
Polym. Sci., 9, 1261 (1965).
57. H. P. Brown and C. F. Gibbs, Ind. Eng.
Chem., 47, 5, 1006 (1955).
58. M. L. Huggins, J. Am. Chem Soc., | 64, 1712 (1942).
59. S. M. Gumbrell, L. Mullins, and R. S.
R. S. Rivlin, Trans. Faraday Soc.,
49, 1495 (1953) ,
60. P. J. Flory, Principles of Polymer
Chemistry, Cornell Univ. Press,
Ithaca, N, Y., Chap. XI (1953).
61. E. Guth and O. Gold, Phys. Rev.,
53, 322 (1938).
62. J. Rehner, J. Appl. Phys., 14, 638 (1943). |
|---|---|

1985年度 第 1 次 고무技術 基礎講座 開催案内

1. 期 間 : 1985年 6月 7日(金)~8日(土) 毎日 午後 1時~7時.
2. 場 所 : 서울特別市 鍾路區 新門路 1-25 教育會館 講義室. 電話 : (02)725-5981~7
3. 教 材 : 本會 發行 「基礎 고무技術」
4. 受講料 : 1人當 ₩ 50,000 (教材代 包含)
5. 科 目 및 講 師

日 時	科 目	講 師	時 間
6月7日(金) 13~19時	가. 原料고무 (天然고무와 合成고무)	崔 俊 鐵 韓國科學技術院 KAIST) 技術情報室	2
	나. 고무의 構造 및 特性	朴 容 緒 릭키素材(株) 技術本部 技術支援課長	1
	다. 無機配合劑	李 仁 圭 美進通商(株) 常務理事	1
	라. 有機配合劑	白 南 哲 慶熙大學校 工科大學 教授	2
6月8日(土) 13~19時	가. 加工技術 - 1	崔 在 煥 (株) 경 도 常務理事	2
	加工技術 - 2	鄭 哲 圭 泰成고무化學(株) 社長	1
	나. 配合設計	李 根 澤 (株) 製鐵化學 營業技術課長	1
	다. 試驗方法	許 東 燮 國立工業試驗院 高分子化學科長	2
參 加 者 懇 親 會			

6. 受講申請方法 및 接受處
 - (가) 먼저 電話로 申請하신後, 當日 現場에서 登錄하실것.
 - (나) 서울特別市 中區 笠井洞 1番地(東一빌딩 601號)
 社團法人 韓國고무學會 電話 (02)266-7229