

## 天然고무의 Damping Property에 관한 연구

崔 在 煥 · 白 南 哲

慶熙大學校 大學院 化學工學科  
(1985年 3月 2日 接受)

### A study on the Damping Properties of NR Vulcanizates.

Jae-Woon CHOI and Nam-Chul Paik

*Dept. of Chem. Engineering, Graduate school, Kyung Hee University*

(Recived Mar. 2. 1985)

#### Abstract

The purpose of this study is to examine the dynamic properties, especially the damping and fatigue properties, of NR vulcanizates and to find out the vulcanizate which can be used as damping materials in industry.

The results of this study can be summarized as follows:

1. In the ODR test, the S-2 vulcanizate was the fastest one in terms of having reached to optimum cure times ( $t_{90}$ ) and, with the same formula, when 50phr of HAF carbon black loaded, the shortest optimum cure times has shown.
2. The S-2 vulcanizate was the best than the others in the physical properties. In aging properties, however, the E-1 vulcanizate appeared to be better than the other vulcanizates.
3. The results of the RDS test for the NR vulcanization system under the condition of 0.1% strain amplitude and 1 Hz frequency showed no connection between  $T_g$  and the nature of the crosslinking system, but 50phr loading of HAF carbon black increased  $T_g$ .

The damping values of vulcanizates in the elastic region showed a strong relations the damping values and the crosslinking system. The S-2 vulcanizate with higher crosslink density had lower damping values than other vulcanizates, and furthermore, the SH-2 vulcanizates with 50phr loading of HAF carbon black increased the damping values.

4. The Goodrich Flexometer test showed that the heat buildup for the gum NR vulcanizates was less than for those which contained 50phr of HAF carbon black.

In particular, the fatigue life of the vulcanizate with lower damping values appeared to be longer than that of the vulcanizates with higher damping values. In the fatigue test, the increment of the loading or the temperature, applied to the vulcanizates, appeared to be shorten their fatigue life.

## 1. 緒 論

Damping材料는 産業分野에 廣範圍하게 應用될 수 있는 特性을 가지고 있다. 産業이 發展됨에 따라 必然的으로 發生하는 騒音과 振動은 産業公害로서 重大한 社會問題로 부각되고 있다. 그리고 自動車, 産業用 機械, 航空機 및 미사일에 使用되는 精密한 部品이 振動에 依하여 機能을 제대로 發揮하지 못하는 경우가 많다. 이러한 問題를 解決하기 위하여 最近 많은 高分子材料가 이들의 粘彈性 特性을 利用하여 産業用 防振材料나 防音材料로 使用되고 있으며 高分子材料가 지니고 있는 damping特性은 防振材料로서 가장 適合한 것으로 기대되기 때문에 계속 活潑한 研究가 進行되고 있다.<sup>21)</sup>

高分子材料에 있어서 防振材料로 많이 使用되는 고무加黃體는 粘性和 彈性的의 두 가지 特性이 同時에 나타나는 粘彈性 物質이며 이 粘彈性 物質이 변형되었을 때 에너지의 一部는 축적되지만 나머지 에너지는 熱로서 放出된다. 이러한 現象은 hysteresis에 依한 것으로서 機械的인 에너지가 熱로 轉換된 現象이며 熱로 轉換된 機械的인 에너지는 damping性에 比例한다.

防振材料로서 고무가황체가 使用 不可能하게 되는 여러가지 原因中의 하나는 수없이 反復되는 機械的인 變形에 依한 疲勞現象이다. 고무加黃體의 疲勞現象에 對하여 Payne<sup>22)</sup> 등은 高分子의 hysteresis와 引張破壞 사이의 關係로서 加黃體의 疲勞를 研究하였으며 NAPRA (Natural Rubber Producers Research Association)의 研究者들은<sup>23-28)</sup> 고무의 疲勞破壞는 고무加黃體 內에 存在하는 작은 홀의 成長에 起因된다고 생각하여 이에 관한 많은 研究를 하여 왔다.

그리고 加黃體의 架橋構造의 變動에 觀點을 研究하는 Flory와 Rehner<sup>29-31)</sup>가 天然고무加黃

體에 benzene을 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 Porter<sup>32)</sup>는 天然고무에 카아본 블랙을 充填하였을 때 黃架橋系의 架橋效率이 增加된다는 報告를 하였다.

그리고 De<sup>33-34)</sup>와 Coran<sup>35)</sup>은 加黃劑와 加黃促進劑에 따라 달라지며 天然고무에 加黃促進劑를 소량 使用하고 黃을 많이 使用한 加黃體는 polysulfide 形이라는 것을 報告하였다.

그러나 지금까지의 研究는 天然고무加黃體에 加黃促進劑를 소량 使用하고 加黃劑인 黃을 많이 使用한 加黃體는 polysulfide로 構成된 架橋形態이고, 加黃促進劑를 많이 使用하고 黃을 소량 使用한 加黃體는 monosulfide 架橋形態임을 밝혔다. 그리고 動的인 性質은 카아본 블랙의 負荷量과 表面積이 클 수록 彈性 modulus와 粘性 modulus가 增加하고 damping 값이 상승하는 것을 究明하는데 그쳤으며 天然고무의 黃架橋系와 이들 架橋系에 카아본 블랙을 充填하였을 때 動的인 性質과 疲勞壽命은 究明된 바 없다.

本 研究에서는 天然고무 基本配合에 黃과 加黃促進劑 CBS (N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfenamide)를 各各 變量 配合한 試料과 HAF 카아본 블랙을 50phr 充填한 試料에 對하여 다음과 같이 實驗하였다.

첫째, Oscillating Disk Rheometer (이하 ODR 이하 함)를 利用하여 加黃特性을 檢討하고 膨潤度試驗을 利用하여 有效網目鎖濃도를 測定하여 物理的인 性質과 比較檢討하였다.

둘째, 高分子材料의 動的인 性質의 測定은 Rheometrics Dynamic Spectrometer (이하 RDS라 함)를 利用하여 유리領域, 유리轉移領域, 彈性領域으로 구분하여 彈性 modulus와 damping 을 究明하고 Goodrich Flexometer를 利用하여 이들 加黃體의 溫度上昇과 疲勞壽命을 究明함으

로써 RDS에서 나타난 damping과의 關係를 研究하여 疲勞壽命이 긴 加黃體를 얻어 防振材料로서 有用하게 利用할 수 있게 하는데 그 目的을 두었다.

## 2. 實 驗

### 2.1 實驗 材料

#### 2.1.1 고무 및 配合藥品

本 實驗에 使用한 試料는 다음과 같다.

- 天然고무 : SMR 5L (말레이시아 産)
- Stearic acid : 天光油脂 (株) 製品
- Sulfur : 고무用 1種
- Zinc oxide : 國際化成 (株) 製品, 고무用 特號
- Carbon black : HAF, 렉키素材 (株) 製品
- CBS (N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfenamide) : 日本 大内新興化學 (株) 製品

### 2.2 實驗裝置 및 實驗方法

#### 2.2.1 試料의 調製

##### i) 配合表

本 實驗에 適用한 고무配合은 Table 1. 과 같으며 ASTM D 3192<sup>36)</sup>와 De<sup>34)</sup>를 適用하였다.

##### ii) 混練 및 加黃

混練은 지름 203.2mm, 길이 406.4mm, 회전비 1 : 1.35의 오픈 로울러를 使用하여 ASTM D 3192<sup>36)</sup>에 따라 混練하였다.

이렇게 하여 얻어진 未加黃고무를 Rheometer

에서 測定한 適正加黃時間에 따라 電氣加熱式 프레스에서 3호형 試驗片 및 RDS 試驗片을 加黃하였으며 Flexometer 試驗片은 適正加黃時間의 1.5倍로 加黃하였다.

#### 2.2.2 Oscillating Disk Rheometer(ODR)

##### 에 依한 加黃特性的 分析

本 研究에서의 加黃試驗은 ASTM D 2084-77T<sup>37)</sup>에 따라 ODR(Rheometer model TM-100)을 使用하여 試驗溫度는 150°C로 하여 maximum torque ( $T_{max}$ ), minimum torque ( $T_{min}$ ), optimum cure time ( $t_{90}$ )을 求하였다.

#### 2.2.3 加黃고무의 物理試驗

KS M 6518 (加黃고무의 物理試驗方法)<sup>38)</sup>에 따라 硬度, 引張強度, 伸張率 引張應力, 老化試驗을 測定하였다.

#### 2.2.4 膨潤度 試驗<sup>39)</sup>

膨潤에 依한 有效網目鎖濃度の 測定은 Flory-Rehner 式에 의하여 측정 하였다.<sup>31,63)</sup>

#### 2.2.5 Rheometrics Dynamic Spectrometer (RDS)에 依한 動的性質의 分析

本 實驗에서는 RDS(Rheometrics社의 RDS-7700)을 使用하여 strain 0.1%, 週期를 1Hz로 하고 試驗溫度範圍를 -100°C ~ +100°C로 하여 動的性質인 複合modulus ( $G^*$ ), 彈性 modulus ( $G'$ ), 粘性 modulus ( $G''$ ), damping의 값을 測定

Table 1. Recipes for NR compounds.

(phr)

Recipe No. Material	E-1	E-2	S-1	S-2	C-1	C-2	EH-1	EH-2	SH-1	SH-2	CH-1	CH-2
SMR 5L	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Zinc oxide	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Stearic acid	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Carbon black (HAF)	-	-	-	-	-	-	50	50	50	50	50	50
Sulfur	0.4	0.7	1.3	1.6	2.2	2.5	0.4	0.7	1.3	1.6	2.2	2.5
CBS	3.5	3.5	2.0	2.0	0.6	0.6	3.5	3.5	2.0	2.0	0.6	0.6
Accelerator/Sulfur ratio	8.75	5	1.54	1.25	0.27	0.24	8.75	5	1.54	1.25	0.27	0.24

하였다.

### 2.2.6 溫度上昇과 振動疲勞試驗

溫度上昇과 振動疲勞試驗은 ASTM D 623-78<sup>40)</sup>의 實驗方法 A에 따라 Goodrich Flexometer를 使用하여 破壞될때까지의 時間을 測定하였다.

## 3. 結果 및 考察

### 3.1 加黃系에 따른 加黃特性的 分析

天然고무 基本配合에 加黃促進劑 CBS와 加黃劑 黃을 變量配合한 試料를 取하여 ODR로 150°C에서의 cure curve를 얻고 이것을 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 보는 바와 같이 150°C에서 純고무加黃系의 maximum torque를 比較해 볼 때 加黃促進劑/黃의 比가 1.54와 1.25인 半有效加黃系(이하 S-1과 S-2加黃系라 함)가 가장 큰 값을 나타내고 그 다음이 加黃促進劑/黃의 比가 0.27와 0.24인 보통 加黃系(이하 C-1과 C-2加黃系라함), 加黃促進劑/黃의 比가 8.75와 5인 有效加黃系(이하 E-1과 E-2加黃系라함)의 順을 보이고 있다.

ODR에서 나타나는 torque의 變化는 加黃이 進行되는 동안 고무의 架橋密度가 增加하여 modulus가 上昇하는 것을 의미하며<sup>41)</sup> 최대torque에서는 고무의 架橋密度가 최대인 狀態를 나타

낸다. 적정加黃時間( $T_{90}$ )에 있어서는 S加黃系의 S-2가 적정加黃時間에 도달하는 時間이 가장 빠르고 S-1 > E-2 > C-2 > C-1의 順으로 되어 있으며 加黃開始點( $T_{m+2}$ )은 C加黃系가 가장 빠르고 S加黃系 > E加黃系의 順으로 늦어지고 있다. 이는 Sulfenamide系 加黃促進劑를 使用한 加黃系의 特性으로서 促進劑 CBS와 黃이 反應하여 多黃化合物을 만드는 性質<sup>42)</sup>이 있기 때문에 一定한 量의 경우 加黃促進劑 CBS가 많으면 多黃化合物의 形成이 커지고 유리黃의 濃도가 적어지므로 架橋開始種의 生成이 지연되면서 scorch time이 늦어졌다고 보며 加黃促進劑 CBS量보다 黃의 量이 많은 C加黃系는 이와 反對現象이 나타나는 것을 알 수가 있다.

Table 2에서 보는바와 같이 최대 torque의 比較에서 SH-2가 가장 높고 C加黃系 > E加黃系의 順이며 적정加黃時間( $T_{90}$ )은 S加黃系의 SH-2가 가장 빠르고 SH-1 > EH-2 > EH-1 > CH-2 > CH-1의 順이다. 加黃開始點은 C加黃系 > S加黃系 > E加黃系의 順으로 加黃特性은 純고무加黃系와 같은 傾向을 보이고 있으며 HAF 카아본 블랙을 充塡한 加黃系는 純고무加黃系 보다 最大 torque값이 높고 적정加黃時間, 加黃속도, 加黃開始點이 빨라지는 傾向을 나타내고 있다.

이는 카아본 블랙이 加黃系를 活性化시키므로 나타난 結果라 보며 카아본 블랙이 加黃反應을 활성화시키는 原因은 Studebaker<sup>62)</sup>가 제시

Table 2. Comparison of cure curve values for gum compounds and HAF 50 phr filled NR compounds with various accelator/sulfur ratio.

Recipe No. Cure value	E-1	E-2	S-1	S-2	C-1	C-2	EH-1	EH-2	SH-1	SH-2	CH-1	CH-2
Max torque (lbs·inch)	14.3	15.7	18.1	19.7	17.1	17.6	31.8	33.0	37.4	38.5	33.2	33.3
$T_{m+2}$ (min)	18'54"	17'24"	16'36"	16'12"	15'00"	14'18"	5'42"	5'18"	5'00"	4'36"	4'12"	3'54"
$T_{m+4}$ (min)	20'54"	20'24"	18'18"	17'54"	16'34"	16'06"	6'48"	6'30"	6'12"	6'06"	5'54"	5'12"
$T_{90}$ (min)	25'24"	24'28"	21'12"	20'24"	27'48"	26'24"	9'54"	9'48"	9'00"	8'24"	16'12"	15'24"
Cure rate	4'30"	4'04"	2'54"	2'30"	11'24"	10'18"	3'06"	3'18"	2'48"	2'18"	10'18"	10'12"

한 두가지 원인이 따른다고 생각된다.

먼저 加黃反應은 黃의  $S_0$  고리가 개환됨으로 활성화되는데 黃은 주로 hydrogen sulfide에서 形成된  $HS^-$  기와 같은 음이온에 의해 개환된다. 카아본 블랙을 함유한 고무혼합물이 加黃反應이 일어날 수 있는 溫度로 되었을 때 카아본 블랙이 黃과 反應하여 hydrogen sulfide의 生成을 용이하게 하고 生成된 hydrogen sulfide가 고무의 탈수소 反應을 促進시켜  $S_0$  고리의 개환을 促進하는 것과 두번째, 지연성 促進劑인 CBS가 活性化되기 위해서는 CBS의 S-N 사슬이 破壞되어야 하는데 카아본 블랙이 S-N 結合을 破壞시키는 作用을 하기 때문이다.

### 3.2 加黃系에서의 物理的 性質과의 比較

고무狀 彈性的 統計的인 취급은 Kuhn<sup>43)</sup>에 의해 행해졌으며 加黃고무의 彈性理論으로부터 다음과 같은 式이 成立된다.

$$\sigma = VeRT(\alpha - 1/\alpha^2)$$

$\sigma$  : 應力

$Ve$  : 網目鎖濃度

$R$  : 氣體常數

$T$  : 絕對溫度

$\alpha$  : 伸張比  $(\frac{l}{l_0})$

위 式은 應力( $\sigma$ )과 有效網目鎖濃度( $Ve$ )와 伸張比의 關係를 나타낸 것이다. 有效網目鎖濃度( $Ve$ )는 chemical crosslink contribution ( $Vc$ )와 entanglement contribution ( $Vp$ )와의 合으로 表現되었으며 ( $Ve$ )를 計算하는 方法으로 自由鎖와 網目鎖의 距離間의 比와 膨潤고무의 容積分率등을 利用한 여러 式이 提案되어 있으나 고무加黃體內部構造를 밝히는데에 있어서 充分한 解明은 되지 않고 있다.<sup>44-46)</sup>

本 實驗에서는 加黃系에 따른 網目鎖濃도를 Flory와 Rehner<sup>31)</sup> 式을 使用하여 구하였으며 物理的性質과 比較하였다. 有效網目鎖濃도가 가장 큰 加黃體는 Table 3에 나타난 바와 같이 S-2가  $1.749 \times 10^{-4}$  mole/cm<sup>3</sup>으로 가장 큰 값을 나타내며 S-1 > C-2 > C-1 > E-2 > E-1의 順으로 나타난다.

HAF가 50phr 充填된 加黃體의 有效網目鎖濃도는 純고무加黃體 보다 有效網目鎖濃도가 약 2.5배 가량 增加하였으며, SH-2 > SH-1 > CH-2 > CH-1 > EH-2 > EH-1의 順이다. HAF를 充填함에 따라 網目鎖濃도가 上昇하는 原因으로서는 첫째, HAF 카아본 블랙이 觸媒的인 作用을 하여 架橋劑의 架橋效果를 增大시켜 架橋된 고무分子가 다른 고무分子와 結合되는 경향이 있고 둘째, HAF와 고무分子가 物理的으로 흡착되어 HAF와 고무와의 bound 形成이 일어나 chemical crosslink와 physical chain entanglement의 數를 上昇시키는 效果가 있으며 셋째, HAF가 充填됨으로서 고무와 膨潤劑間의 親和力이 變化될 수 있는 可能性이 있경 때문이다.<sup>32)</sup> 加黃系에 카아본 블랙을 充填하였을 때 有效網目鎖에 미치는 영향은 Table 3에서 보는 바와 같이 HAF가 50phr 充填된 加黃體의 有效網目鎖濃도는 純고무加黃體의 有效網目鎖濃도와 거의 比例하고 있음을 알 수 있다.

EH-1/E-1의 有效網目鎖濃도의 比가 2.8이고 EH-2/E-2의 有效網目鎖濃도의 比는 2.5이며 S加黃體와 C加黃體의 比는 2.4로 거의 一定하였다.

위의 結果로 볼 때 黃에 對한 加黃促進劑 CB S가 많은 E加黃體는 다른 加黃體에 비해 HAF 카아본 블랙에 의해 有效網目鎖濃도가 가장 增加되었으며 이로부터 monosulfide crosslink가 主된 架橋形態이고, accelerator pendant group이 많은 E加黃體가 HAF와 反應하는 정도가 크다는 事實을 추측할 수 있다.

加黃系에 따른 引張強度는 Table 3에 나타내었는데 S加黃系의 S-2가 가장 크고 S-1 > C-2 > C-1 > E-2 > E-1의 順을 보이고 있다. 各加黃系에 HAF가 50phr씩 充填됨에 따라 引張強度의 變化率은 SH-2 > SH-1 > CH-2 > CH-1 > EH-2 > EH-1의 順을 보이거나 純고무 加黃系 보다 引張強度가 약 2배 程度 增加함을 보여 주고 있으며 硬度的 變化도 引張強度와 같은 경향을 보이고 있다.

100% 및 300% modulus의 變化는 Table 3

Table 3. physical properties of vulcanizates.

Recipe No. Test item	E-1	E-2	S-1	S-2	C-1	C-2	EH-1	EH-2	SH-1	SH-2	CH-1	CH-2
Hardness (Hs)	33	38	39	41	38	39	64	65	67	68	65	66
Tensile strenght (kg/cm <sup>2</sup> )	151	179	189	198	181	185	252	255	266	271	256	261
Ultimate elongation (%)	670	680	710	720	680	690	470	480	490	500	490	490
100% Modulus (kg/cm <sup>2</sup> )	5.8	6.1	7.7	8.2	6.9	7.2	18.5	20.0	24.7	31.7	21.9	23.6
300% Modulus (kg/cm <sup>2</sup> )	12.3	14.4	16.8	20.0	15.7	16.4	135.7	153.5	174.7	190.1	161.0	166.0
Ve (10 <sup>-4</sup> mole/cm <sup>3</sup> )	1.109	1.368	1.537	1.749	1.452	1.480	3.101	3.383	3.597	3.770	3.409	3.462

에 나타내었는데 純고무 加黃系에서 S-2가 가장 크고 S-1>C-2>C-1>E-2>E-1의 順을 보이고 있으며 HAF가 50phr 充塡된 加黃系도 純고무 加黃系와 같은 傾向을 보이고 있다.

網目鎖濃도와 物理的 性質과의 比較에서 有效網目鎖濃도가 增加할수록 引張強度, 100% 및 300% modulus도 增加하였으며 硬度도 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 100%와 300% modulus의 比를 比較할때 有效網目鎖濃도가 큰 加黃系일수록 modulus의 比가 크게 나타나는 結果로부터 架橋密度가 낮은 加黃體는 伸張되었을때 entanglement로 연결되어 있는 分子間的 미끄러짐이 架橋密度가 큰 加黃體 보다 많다는 것을 推측할 수 있다.

### 3. 3 加黃系에 따른 熱老化 特性

Table 4에서 보는바와 같이 溫度變化에 따른 引張強도와 伸張率의 保有率は E-1 加黃體가 가장 좋았고 C-2 加黃體의 保有率が 낮은 結果를 나타내었으며 HAF가 50phr 充塡됨으로서 各 加黃系의 熱老化性이 變化하는 程度는 EH 加黃系의 引張強度 變化率이 가장 적었고 CH 加黃系의 引張強度 變化率이 가장 크게 나타났다. 그러나 70°C에서 70時間동안 HAF가 充塡된 各 加黃系의 老化試驗 結果는 純고무 加黃系

보다 HAF가 充塡된 加黃系가 物性的 變化率이 增大되는 結果를 얻었으며 老化溫度가 높아짐에 따라 引張強度가 거의 一定하게 減小하는 特徵을 보여 주었다. 이러한 特徵은 polysulfide 架橋가 主軸인 C加黃系와 유사한 老化 거동으로서 monosulfide 架橋<sup>3)</sup>가 主된 架橋形態로 되어 있는 E加黃系에서도 HAF 카아본 블랙이 50 phr 充塡됨에 따라 polysulfide形의 架橋가 增大된다는 報告와 일치하고 있다.<sup>6)</sup>

老化後 膨潤에 依한 有效網目鎖濃도의 變化는 Table 5에서 나타난 바와 같은데 溫度增加에 따른 有效網目鎖濃도의 變化率은 E-1 加黃體가 가장 적었고, 그 크기는 E-2<S-1<S-2의 順으로 크게 나타났다.

HAF가 50phr 充塡된 加黃系의 有效網目鎖濃도 變化도 純고무 加黃系와 같은 順으로 變化하고 있으나 有效網目鎖濃도의 變化率은 純고무 加黃系의 變化率에 비해 상당히 增加되었음을 알 수 있다.

老化에 依한 酸化反應 과정은 酸化反應에 必要한 酸素가 擴散에 依하여 고무中에 供給되며 室溫에서는 擴散速度가 늦기 때문에 고무의 全般에 걸쳐 酸化反應이 均一하게 進行되나 高溫에서는 酸化反應이 表面 가까이에서 현저하게

Table 4. Physical properties for gum NR vulcanizates and HAF 50 phr filled NR vulcanizates after aging for 70hrs. at each aging temperature.

Aging condition	Recipe No.		E-1	E-2	S-1	S-2	C-1	C-2	EH-1	EH-2	SH-1	SH-2	CH-1	CH-2
	Test items													
States	HS (shore A)		33	38	39	41	38	40	64	65	67	68	65	66
	Tb (Kg/cm <sup>2</sup> )		131	189	186	194	191	185	252	268	256	271	252	265
	Eb (%)		695	676	712	721	690	654	471	448	474	503	430	500
70°C × 70hrs	Tba/Tb (%)		98	95	94	92	91	86	94	93	92	91	91	88
	Eba/Eb (%)		103	95	93	92	89	87	97	94	93	92	89	85
80°C × 70hrs	Tba/Tb (%)		97	94	91	89	83	74	91	88	86	85	77	68
	Eba/Eb (%)		102	94	93	91	88	86	94	89	86	84	81	76
90°C × 70hrs	Tba/Tb (%)		95	91	86	85	70	60	87	82	79	77	61	50
	Eba/Eb (%)		99	92	90	88	85	84	92	83	76	75	71	66
100°C × 70hrs	Tba/Tb (%)		92	85	79	77	51	42	79	72	67	65	44	31
	Eba/Eb (%)		95	87	85	84	80	77	86	75	66	64	57	52
110°C × 70hrs	Tba/Tb (%)		72	68	62	58	9	7	60	54	41	35	19	13
	Eba/Eb (%)		87	80	70	64	39	29	74	65	49	47	31	28
120°C × 70hrs	Tba/Tb (%)		36	7	4	3	2	1	25	22	9	8	5	3
	Eba/Eb (%)		81	40	26	24	13	10	57	54	30	29	10	8

Tba : Tensile strenath after aging

Eba : Elongation after aging

Table 5. Crosslink density of NR vulcanizates with curing system after aging for 70 hrs.

Crosslink density	Recipe No.											
	E-1	E-2	S-1	S-2	C-1	C-2	EH-1	EH-2	SH-1	SH-2	CH-1	CH-2
Ve (10 <sup>-4</sup> mole/cm <sup>3</sup> )	1.109	1.368	1.537	1.749	1.452	1.48	3.101	3.383	3.597	3.77	3.409	3.462
Ve (10 <sup>-4</sup> mole/cm <sup>3</sup> ) A1	1.082	1.342	1.445	1.618	1.265	1.205	3.039	3.281	3.464	3.612	3.125	3.192
Ve (10 <sup>-4</sup> mole/cm <sup>3</sup> ) A2	1.074	1.287	1.393	1.560	1.146	1.032	2.940	3.123	3.244	3.355	2.761	2.493
Ve (10 <sup>-4</sup> mole/cm <sup>3</sup> ) A3	1.051	1.242	1.319	1.481	1.031	0.838	2.806	2.903	2.971	3.050	2.205	2.117
Ve (10 <sup>-4</sup> mole/cm <sup>3</sup> ) A4	1.026	1.163	1.214	1.350	0.754	0.589	2.574	2.510	2.547	2.608	2.101	2.048
Ve (10 <sup>-4</sup> mole/cm <sup>3</sup> ) A5	0.697	0.824	0.891	0.974	0.39	-	2.323	2.245	2.327	2.318	2.080	-
Ve (10 <sup>-4</sup> mole/cm <sup>3</sup> ) A6	0.598	0.722	0.681	0.622	-	-	2.073	2.083	2.169	2.128	2.059	-

Aging condition ; A1 (70°C)      A2 (80°C)  
 A3 (90°C)                      A4 (100°C)  
 A5 (110°C)                      A6 (120°C)

빨라진다.<sup>47)</sup>

加黃系에 따라 老化特性이 달라지는 原因은 CBS의 比가 달라지기 때문이라고 생각한다. 黃과 CBS의 무게 比가 8.75인 E-1 加黃體의 老化前의 物性和 老化後의 物性を 比較할 때 S 加黃系나 C 加黃系에 比해 老化後의 物性的 變

化率이 적었다. 이는 첫째, CBS를 多量 使用한 E-1 加黃體內에는 反應하지 않은 CBS와 主鎖에 연결된 CBS pendant group이 많기 때문에 加黃體에 침투된 산소가 유리된 CBS나 CBS pendant group과 먼저 反應하므로써 酸素와 主鎖가 反應할 수 있는 기회가 줄어들어

酸素에 의한 老化가 방지되었다고 본다. 둘째, 各 加黃體內에 存在하는 黃의 架橋形態에 따라 老化特性이 달라진다고 생각된다.<sup>45, 64)</sup>

低黃 / 高加黃促進劑의 架橋形態는 주로 monosulfide 架橋形態로 되어 있으며 高黃/低加黃促進劑의 架橋形態는 주로 polysulfide로 되어 있다는 De<sup>34)</sup>의 報告에서 monosulfide가 主軸인 E加黃系와 polysulfide가 主軸인 C加黃系를 比較하면 C加黃系의 polysulfide 架橋는 熱에 依해 分解되어 monosulfide 架橋로 轉換될 수 있고 熱에 不安定한 polysulfide pendant group은 熱에 依해 分解되어 monosulfide pendant group이나 環狀黃으로 轉換됨으로써 架橋의 形態가 溫度의 變化에 따라 민감하게 變化된다는 사실을 알 수 있다.

### 3.4 加黃體의 動的性質의 概念

고무의 彈性은 溫度와 時間에 따라 變化하고 應力과 變形이 比例하지 않는 非線形的인 粘彈性임을 의미하며<sup>49)</sup> 고무에 적용되는 動的特性이란 破壞를 수반하지 않는 週期的인 變形힘이 加黃體에 미치는 疲勞特性이라고 할 수 있다.<sup>7)</sup>

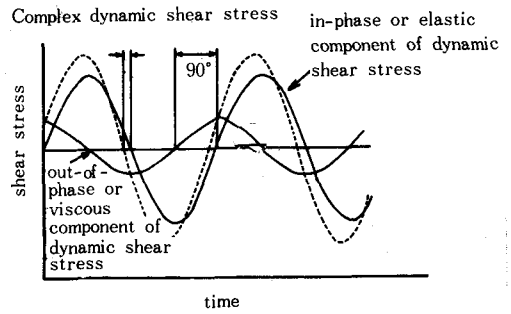
고무의 動的 性質은 剪斷變形되는 sin波를 利用하여 쉽게 測定할 수 있으며 sin波의 剪斷變形으로부터 彈性成分은 變形의 內相(in phase)에 存在하며 粘性成分은 變形의 外相(out of phase)에 存在한다.<sup>18, 22)</sup>

Modulus는 stress를 strain으로 나눈 比로서 復合modulus  $G^*$ 는 實數部와 虛數部로 實現이 되며 實數部에 해당하는 彈性 modulus  $G'$ 와 虛數部에 해당하는 粘性 modulus  $G''$ 의 合이라고 定義할 수 있다.

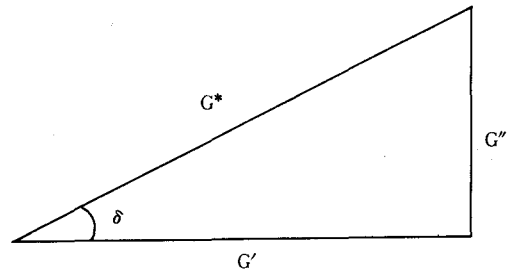
$$G^* = G' + iG''$$

윗 式에서  $i$ 는 90°相 밖의 成分을 나타내며 復合 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 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>7)</sup>

#### 3.4.1 溫度變化에 따른 加黃系의 彈性 modulus의 變化



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



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

純고무加黃系에서 溫度가 變化하는데 따른 彈性 modulus의 變化 曲線은 Fig. 1과 같다. 彈性 modulus의 變化曲線은 세부분으로 뚜렷이 區分되는데 유리領域과 轉移領域, 고무狀領域으로 나눌 수 있다.<sup>50)</sup> Fig. 1에서 보면 純고무加黃系의 고무狀彈성이 나타나기 시작하는 온도는 -40°C 부근이며 유리와 같은 特性이 나타나기 시작하는 溫度는 -63°C이었다.

그러나 -45°C 以上の 彈性領域에서는 加黃系에 따른 動的 特性이 나타나기 시작하였으며 常溫에서 彈性 modulus가 가장 큰 加黃系는 S-2이며 S-1 > C-2 > C-1 > E-2 > E-1의 順을 보이고 있다.

위의 結果로부터 고무狀領域에서 加黃系에 따라 彈性 modulus가 달라지는 原因은 고무의 彈性이 chain segment의 配向에 따른 엔트로피變



화<sup>51)</sup>이기 때문에 網目鎖濃도가 큰 加黃系 일수록 엔트로피가 減少하는데 原因이 있다고 보며 溫度가 增加할 수록 彈性 modulus가 조금씩 變化하는 경향을 보이는데 이는 溫度가 增加함에 따라 chain segment의 運動이 활발해 짐으로서 pendant group이나 trapped entanglement와 같은 不安定한 架橋構造가 變形되는 現象이라 볼 수 있다.

그리고 純고무加黃系에 카아본 블랙이 充塡된 效果에 對하여 Medalia는 카아본 블랙이 充塡된 高分子가 stress를 받았을 때 카아본 블랙 凝結粒子的 一次構造內的 空間에 있는 高분자는 變形되지 않는다는 事實을 지적하였으며<sup>52)</sup> 특히 NMR을 利用한 研究에서는 카아본 블랙이 고무와 反應하여 5Å 程度의 膜을 形成하여 高분자 segment의 運動이 抑制된다는 報告를 하

였다.

純고무加黃系에 HAF 50 phr이 充塡된 加黃體의 溫度變化에 따른 彈性 modulus의 變化 曲線을 Fig. 2에 나타내었으며 HAF가 50 phr 充塡된 加黃系의 유리轉移點은 -61°C로서 純고무加黃系 보다 약 2°C 程度 上昇하였고 유리領域에서는 彈性 modulus가  $2.2 \times 10^{10}$  dyne/cm<sup>2</sup> 으로서 純고무加黃系에 비해 약 1.7배 程度 增加함을 보여 주었다. 이는 HAF가 50 phr 充塡된 加黃體의 카아본 블랙 凝結粒자가 凍結된 고무分子보다 彈性 modulus가 높기 때문에 나타나는 現象이라 추측되며 유리轉移溫度가 上昇된 理由는 카아본 블랙에 依하여 生成된 bound rubber의 얇은 膜과 카아본 블랙 一次構造內的 空間內에 있는 rubber segment 運動이 彈性領域에서 이미 抑制되었기 때문이라 믿어진다.

加黃系의 動的 特性은 -43°C부터 加黃系에 따른 變化가 뚜렷이 구별된다. SH-2 加黃系는 Fig.2에 나타난 바와 같이 -30°C에서 40°C까지는 溫度가 增加함에 따라 彈性 modulus가 減少하는 程度가 적으나 40°C부터는 減少 하는 幅이 갑자기 增大되는 現象이 나타나며 SH-1 EH-1, EH-2도 SH-2와 유사한 現象을 보여주고 있다는 事實을 알 수 있다. 그리고 CH-1 加黃體와 CH-2 加黃體는 -30°C부터 100°C부터 溫度가 增加할수록 彈性 modulus가 일정하게 減少하는 特徵을 보여주고 있다. 이는 HAF가 充塡된 加黃體가 溫度變化에 더욱 민감하게 反應하는 polysulfide 架橋가 많다는 事實과 溫度가 上昇됨에 따라 고무의 分子運動이 활발해짐으로서 HAF 카아본 블랙과 고무 또는 HAF 카아본 블랙 사이의 약한 物理的 結合이 破壞되는 現象이라 생각된다.

### 3.4.2 溫度變化에 따른 加黃系의 damping의 變化

고무에 있어서 damping은 充塡劑의 特性과 架橋度에 민감한 反應을 나타내며 加黃體의 溫度變化에 따른 damping 曲線은 轉移領域에서 最大點을 通過한다. 고무는 damping의 最大點에서 가속과 같은 特性을 나타내는데 이는 미미한 고무分子 segment運動이 加黃體의 架橋構造를 部分

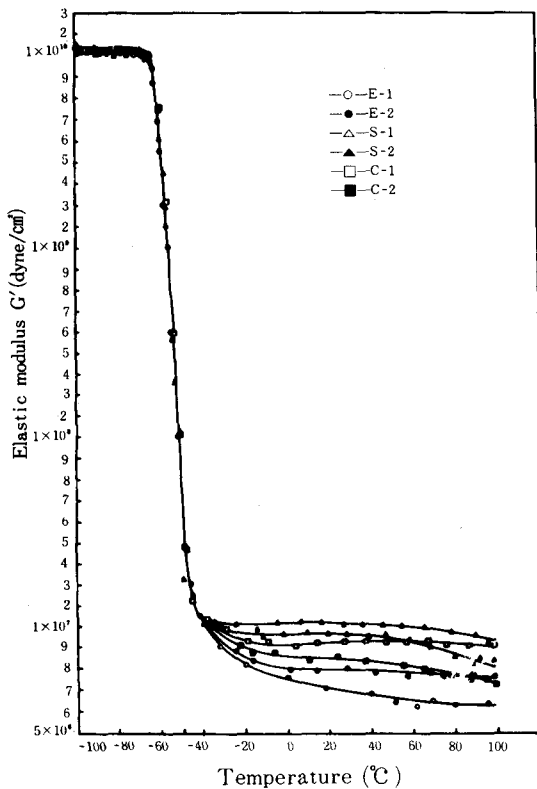


Fig. 1 Comparison of elastic modulus ( $G'$ ) for gum NR vulcanizates with temperature sweep mode.

的으로 이완시키기 때문이다.<sup>53)</sup>

Fig. 3,4에서 보는 바와 같이 E加黃體의 유리

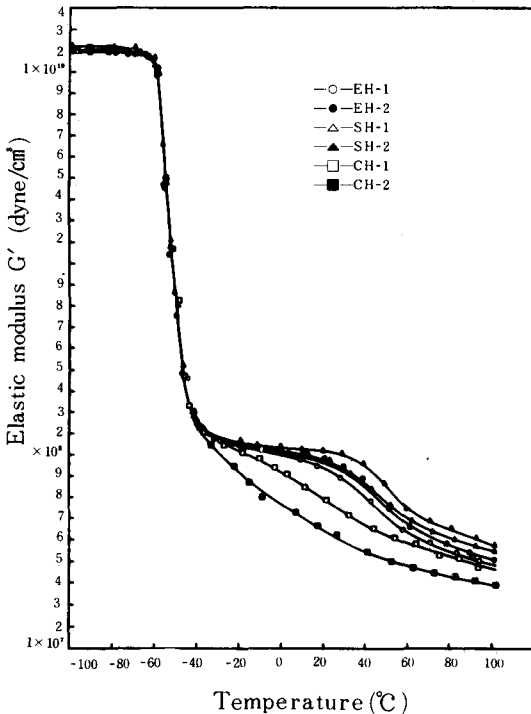


Fig. 2. Comparison of elastic modulus ( $G'$ ) for HAF 50 phr filled NR vulcanizates with temperature

領域에서 damping의 값은  $2.4 \times 10^{-2}$ 에서  $4.3 \times 10^{-2}$ 까지의範圍에 있으며 HAF가 50phr 充填됨에 따라 damping값이 조금增加하는 경향을 보인다. 그러나 damping의 最大點에서 純고무加黃系의 damping값은 HAF 50phr 充填된 加黃體의 damping값에 비해 약 3倍程度 높았으며 轉移領域에서 damping曲線의 形態는 HAF가 50phr 充填된 加黃體의 damping曲線이 純고무加黃體에 비해 曲線의 폭이 좁고 예리한 形態를 나타낸다.  $-20^\circ\text{C}$  부근에서 純고무加黃體의 damping값과 카아본 블랙이 充填된 加黃體의 damping값은 거의 같은 값을 보여주며 이 溫度가 카아본 블랙이 純고무加黃體의 damping性質에 거의 영향을 주지 않는 溫度라 단정 지을 수 있다.

彈性領域에서 E-1 加黃體의 最低 damping값

이 나타나는 지점은  $30^\circ\text{C}$  부근인데 비해 E-2 加黃體는  $40^\circ\text{C}$  부근이며 이 溫度를 기점으로 하여 damping값이上昇하는 特徵을 보여준다. 그러나 HAF 카아본 블랙이 充填됨에 따라 最低 damping값은  $0^\circ\text{C}$  부근에서 나타나며 純고무加黃系에 비해 溫度가 增加할수록 damping값의 變化率은 줄어들음을 알 수 있다. 그러나  $30^\circ\text{C}$ 에서  $40^\circ\text{C}$  부근까지는 카아본 블랙이 充填된 加黃體의 damping값과 純고무加黃體의 damping값의 差異가 最大로 나타나는 特性을 보여주고 있다. S加黃系도 E加黃系와 類似한 경향을 보이고 있다. 그러나 S加黃系中 純고무加黃系의 damping 變化가  $-20^\circ\text{C}$  이상에서  $40^\circ\text{C}$ 까지는 減少하는 特徵이나 나타나며 그 이상의 溫度에서는 E加黃系에서 나타나는 뚜렷한 damping값의上昇은 볼 수 없었다. HAF 카아본 블랙이 充填된 加黃系는 E加黃系와 유사한 거동을 보여주며  $50^\circ\text{C}$ 에서  $60^\circ\text{C}$  부근에서 HAF 카아본 블랙이 充填된 加黃系의 damping값과 純고무加黃系의 damping 값의 差가 最大로 나타나는 特性이 있음을 알 수 있다.

C加黃系도 유리領域과 유리轉移領域에서는 E加黃系와 유사한 거동을 나타내며  $-20^\circ\text{C}$  이상의 溫度에서는 S加黃系와 거의 유사한 거동을 보여주고 있다.

Fig. 3.4에서 보는 바와 같이 HAF 50phr이 充填된 加黃系와 純고무加黃系는  $T_g$ 點 以下の 溫度에서는 加黃系에 따른 damping의 比較는 거의 할 수 없었으며 damping값의 범위는 純고무加黃系가 약  $2.5 \times 10^{-2}$ 에서  $3.5 \times 10^{-2}$ 에 있는 반면 HAF가 充填된 加黃系는  $2.5 \times 10^{-2}$ 에서  $4.5 \times 10^{-2}$ 의 범위로 純고무加黃系보다 조금 높은 結果를 보여주었다. 유리轉移領域에서도 加黃系에 따른 구별은 거의 할 수 없었고, 加黃系에 따른 damping의 特性이 純고무加黃系는  $-25^\circ\text{C}$  부근부터, 그리고 HAF가 50phr 充填된 加黃系는  $-33^\circ\text{C}$  부근부터 나타나기 시작한다.

한편 damping이 최대치에 도달하는 溫度는 純고무加黃系는  $-50^\circ\text{C}$ 이고 HAF가 50phr 充填된 加黃系의 damping은  $-52^\circ\text{C}$ 로서 damping peak가  $-2^\circ\text{C}$ 가량 낮음을 알 수 있다.

Fig. 4에서 나타난 바와 같이 HAF 50phr이

充填된 加黃系가 damping의 폭이 좁고 peak가 날카롭게 나타나고 또 damping peak가 나타나는 지점의 溫度가 낮아진다는 사실은 카아본 블랙이 形成한 bound rubber때문이라 추측되며 카아본 블랙이 充填됨으로써 網目鎖濃度가 增加하기 때문이다. 그리고 溫度變化에 따른 純고무加黃系의 damping의 變化는 Fig. 3과 Table 6에서 나타난 바와 같이 S-2가 가장 낮은 값을 나타내었으며 S-1 > C-2 > C-1 > E-2 > E-1의 順으로 높게 나타났다. 그러나 S加黃系와 C加黃系는 50°C로부터 60°C부근까지 最低 damping값을 보인 반면 E加黃系는 30°C에서 40°C까지의 범위에서 最低 damping값을 나타낸다.

Fig. 3, 4에서 나타난 結果로부터 架橋密度가 높은 加黃體의 damping값은 溫度에 依한 變化가 적고 架橋密度가 낮은 加黃體의 damping값은 溫度가 增加할 수록 커진다는 事實을 알 수 있다. 그리고 HAF 50phr이 充填된 加黃系의 damping값은 純고무加黃系와 같이 SH-2 > SH-1 > SH-2 > CH-1 > EH-2 > EH-1의 順으로 damping값이 減少함을 알 수 있었다. 그러나 彈性領域에서 溫度變化에 따른 damping값의 變化는 純고무加黃系의 damping값의 變化에 비하여 變化되는 정도가 적게 나타났다.

以上에서 記述한 바와 같이 彈性領域의 damping값은 純고무加黃體가 낮고 HAF가 充填된 加黃體의 damping값은 높으며, 加黃系에 있어서는 網目鎖濃度가 높을수록 damping값이 낮고 網目鎖濃度가 낮은 加黃系일수록 damping값이 溫度에 민감하게 變化한다는 사실을 알 수 있었다.

### 3. 5. 振動疲勞에 따른 加黃系의 溫度上昇과 疲勞壽命의 比較

#### 3. 5. 1. 振動疲勞에 따른 加黃系의 溫度上昇의 比較

고무가 週期的인 振動을 받을 때 生成되는 hysteresis는 두가지 形態로 分離할 수 있다. 첫째 溫度와 週기에 민감한 反應을 나타내는 高分子의 分子運動에 依한 hysteresis와 두번째는 고무加黃體內的 充填劑에 依한 hysteresis이다.<sup>22) 59) 60)</sup>

고무가 振動變形을 받을 때 發生된 hysteresis

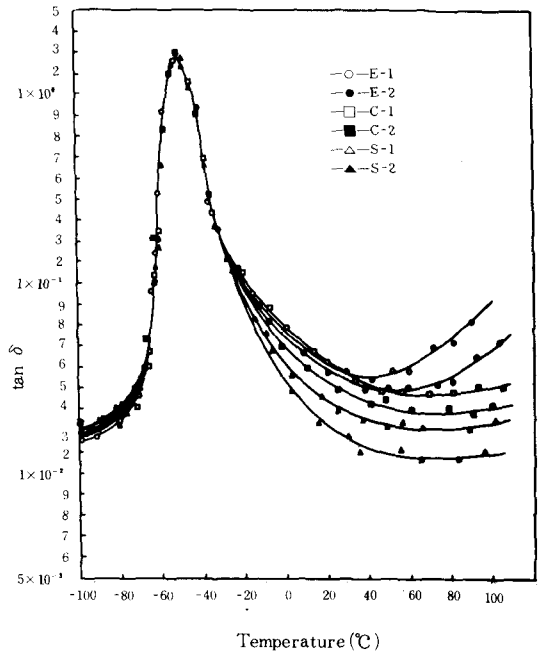


Fig. 3. Comparison of  $\tan \delta$  for gum vulcanizates with temperature sweep mode.

의 原因은 stress와 strain이 같은 位相에 있지 않기 때문이며 stress와 strain의 位相의 差가 클 수록 hysteresis는 增大한다.<sup>15)</sup> 고무가 振動變形을 받을 때 發生되는 熱은 이러한 加黃體의 hysteresis 損失에 따라 다르게 나타나며 加黃體에 따라 溫度上昇의 差異로 架橋形態를 分析할 수 있다.

本 研究에서는 Flexometer를 利用하여 加黃體가 振動疲勞를 받을 때 發生되는 溫度上昇과 疲勞壽命을 溫度, 荷重, 振幅을 變化시켜 가면서 實驗하였다.

Table 7에서 나타난 바와 같이 純고무加黃體의 振動變形에 따른 溫度上昇은 荷重 25 Lbs, 振動數 1800 rpm, 振幅 0.225 inch로 하여 試驗溫度 50°C에서 25分間 試驗하였을 때 S加黃體가 가장 적고 C加黃體, E加黃體의 順으로 增加하며 S-2가 7.1°C로 가장 낮았고 E-1이 14.2°C로 가장 높은 結果를 보여 주었다. 이는 網目鎖濃度가 큰 加黃體일수록 damping값이 낮으며 낮은 damping값을 가진 加黃體가 hysteresis損失

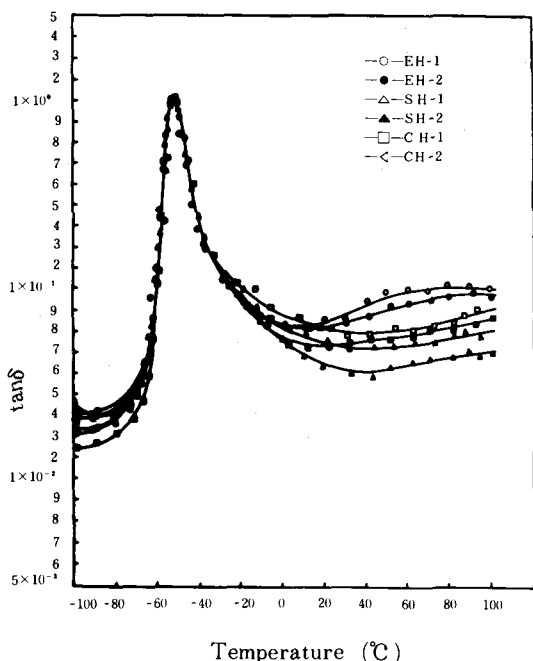


Fig. 4. Comparison of  $\tan\delta$  for HAF 50phr filled NR vulcanizates with temperature sweep mode.

가장 높게 나타났다.

시험온도가 100°C 일때 온도상昇은 SH-2가 12.9°C로서 가장 낮았고 EH-1은 17.3°C로서 가장 높게 나타나고 있으며 加黃系에 따른 온도상昇은 SH加黃體 < CH加黃體 < EH加黃體의 順을 보여주고 있다.

HAF 50phr이 充填된 加黃體에 있어서 시험온도가 50°C에서 100°C로 變化하는데 따른 온도상昇의 變化程度는 EH-1이 4.3°C로 온도상昇이 減少하였고 SH-2는 3.2°C로 온도상昇의 減少幅이 가장 낮은 값을 보여 주었다.

시험온도가 50°C에서 100°C로 變化하는데에 따른 純 고무加黃體와 HAF가 50phr 充填된 加黃體 間의 發熱의 減少程度는 HAF가 充填된 加黃體가 시험온도에 민감한 反應을 나타냄을 알 수 있다.

以上的 結果에서 加黃體의 온도상昇이 다른 理由는 架橋密度的 差異에 기인된 것이라 추측된다. 即 架橋密度가 增加하면 加黃體의 主鎖分子運動의 束縛이 커지게 되고 架橋點에 가까운 segment를 束縛함으로써 振動變形에 대한 分

Table 6. Damping properties of gum NR vulcanizates and HAF 50phr filled NR vulcanizates.

Recipe No.	E-1	E-2	S-1	S-2	C-1	C-2	EH-1	EH-2	SH-1	SH-2	CH-1	CH-2
Test item												
Temperature at damping peak (°C)	-50	-50	-50	-50	-50	-50	-52	-52	-52	-52	-52	-52
Damping value at damping peak	2.90	2.90	2.90	2.90	2.90	2.90	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Minimum damping value on damping curve. ( $\times 10^{-1}$ )	5.5	5.2	2.9	1.8	4.7	3.6	8.1	7.9	7.2	6.3	7.8	7.3

이 적으므로 온도상昇이 적게 나타났다고 본다.

시험온도가 100°C 일때 加黃體의 온도상昇은 S-2加黃體가 5.7°C로서 가장 적었고 E-1加黃體는 11.4°C로서 가장 높은 結果를 보여 주었으며 加黃系에 따른 온도상昇은 시험온도가 50°C 일때와 같은 경향을 나타내고 있다. 그리고 시험온도 50°C 일때 HAF 50phr이 充填된 加黃體의 온도상昇은 純 고무加黃體에 비해 약 8°C 정도 높게 나타났으며 SH-2가 16.1°C로서 가장 낮은 값을 보여주고 EH-1은 21.6°C로서

子들 間의 摩擦이 減少하게 되어 發熱이 減少된다고 생각된다. 그리고 HAF 50phr이 充填된 加黃體가 純 고무加黃體에 비해 온도상昇이 높은 것은 고무分子와 充填劑間 및 充填劑들 間의 内部摩擦로 加黃體의 發熱이 심하게 일어나 發熱이 增加되었다고 할 수 있다.

### 3.5.2. 振動疲勞에 따른 加黃系의 疲勞壽命의 比較

一定한 容積을 가진 고무加黃體에 큰 振動과 큰 變形을 줄 경우 고무加黃體의 發熱破壞는 고

Table 7. Variation of heat buildup with time of flexing for gum NR vulcanizates and HAF 50phr filled NR vulcanizates.

Condition : Stroke 0.225 inch, Load 25Lbs, Frequency 1800rpm.

Recipe No. Heat buildup	E-1	E-2	S-1	S-2	C-1	C-2	EH-1	EH-2	SH-1	SH-2	CH-1	CH-2
at 50 (°C)	14.2	13.6	8.7	7.1	10.2	9.8	21.6	20.4	17.0	16.1	19.5	17.6
at 100 (°C)	11.4	10.9	7.0	5.7	9.0	7.8	17.3	16.3	13.6	12.9	15.6	14.1

무加黃體의 内部摩擦로 熱이 發生되어 고무分子의 分解가 일어날 때 나타나는 現象이다.<sup>54-55)58)</sup>

고무加黃體가 계속적인 振動疲勞를 받을 때 疲勞過程은 3段階로 區分할 수 있다.<sup>61)</sup>

第一段階：負荷開始 直後の 溫度가 急激히 上昇하는 期間이며 주로 고무와 充填劑 사이의 약한 結合과 고무分子間的 凝集力의 切斷에 依한 것으로 생각된다.

第二段階：溫度變化가 완만하고 고무의 表面 혹은 内部에 破壞核이 發生하는 期間이며 二次 結合의 切斷의 進行, 酸化에 依한 分子鎖의 切斷 및 架橋形態의 變化 등 고무内部의 構造變化가 일어나 核이 發生하는 期間이다.

第三段階：破壞核이 成長하여 龜裂이 生成된 核이 集中應力을 받아 加黃體 全體가 破壞에 이르는 期間이다.

純고무加黃體와 HAF 50phr이 充填된 加黃體의 荷重이 疲勞壽命에 미치는 影響을 Table 8에 나타내었다.

試驗條件을 振幅 0.3inch, 溫度 30°C, 振動數 1800rpm으로 하였을 때 純고무加黃體의 疲勞壽命은 荷重이 增加할 수록 減少하며 疲勞壽命은 S-2 > C-2 > E-1의 順으로 減少되는 結果를 보여주고 있다.

HAF 50phr이 充填된 加黃體에 있어서는 純고무加黃體와 같이 加黃體의 疲勞壽命이 가장 길고 CH-2 > EH-1의 順으로 감소하는 結果를 나타내었다.

加黃系에 따라 第二段階 過程을 뚜렷이 區分할 수 없는 加黃體는 荷重이 30Lbs일때 E-1加黃體와 EH-1加黃體이었으며, 荷重이 35Lbs일때는 E-1加黃體와 EH-1加黃體, C-2加

黃體, CH-2 加黃體이었다. 荷重이 40Lbs 이상에서는 加黃體의 疲勞過程을 거의 區分할 수 없는 結果를 얻었다.

疲勞의 三段階 過程에서 荷重이 增加됨으로써 疲勞壽命의 減少는 二段階過程이 荷重에 가장 민감하게 作用함을 알 수 있다. 그리고 純고무加黃體와 HAF 50phr이 充填된 加黃體의 溫度가 疲勞壽命에 미치는 影響은 Table 8과 같은데 試驗條件을 兩振幅 0.250inch, 荷重 45Lbs, 振幅數 1800rpm으로 하고 試驗溫度가 30°C일때 純고무加黃體의 疲勞壽命은 S-2 加黃體가 가장 긴 結果를 얻었으며 C-2 加黃體 > E-1 加黃體의 順을 보이고 있다.

HAF 50phr이 充填된 加黃體에 있어서는 純고무加黃體와 같이 SH-2 加黃體가 疲勞壽命이 가장 길었고 CH-2 加黃體 > EH-1 加黃體의 順을 보이고 있으나 純고무加黃體보다 疲勞壽命이 짧은 結果를 보여 주었으며 試驗溫度가 上昇할 수록 疲勞壽命이 減少하는 結果를 얻었다.

以上에서 살펴본 바와 같이 架橋密度가 높고 damping값이 낮은 加黃體는 架橋密度가 낮고 damping값이 높은 加黃體보다 疲勞壽命이 길어진다는 事實을 알 수 있으며, 특히 架橋構造에 따른 疲勞壽命의 比較에서 E加黃系는 monosulfide 架橋가 主된 架橋形態이고 accelerator pendant group이 라디칼 억제제로서 作用하여 酸化에 依한 分子鎖의 切斷이 防止됨으로써 疲勞壽命이 增大될 것으로 기대하였으나 加黃體가 반복적인 疲勞를 받을 때 有效網目鎖가 다른 加黃體에 비해 적기 때문에 局所應力集中을 緩化시킬 수 없으므로 쉽게 破壞되는 結果를 얻었다. 그러나 S加黃系는 疲勞壽命이 가장 긴 加黃體로서 有

效網目鎖가 많은 加黃體이기 때문에 局所應力集中을 緩化시킬 수 있다는데 原因이 있다고 본다.

純고무加黃體에 비해 HAF 50phr이 充填된 加黃體는 有效網目鎖가 크고 疲勞를 받을 때 疲勞壽命이 줄어든 原因은 카아본 블랙과 고무分子가 混合되어 生成된 bound rubber때문이라 생각된다.

즉 純고무加黃體가 外力을 받을 때는 加黃體가 單一相으로 構成되어 加黃體 全體에 外力이 加해지는데 比하여 카아본 블랙이 充填된 加黃體가 外力을 받을 경우에는 카아본 블랙이 形成한 bound rubber가 딱딱하기 때문에 실질적인 變形힘은 bound rubber에 加해지지 않고 고무分子에만 加해짐으로 고무分子사슬이 疲勞를 많이 받았기 때문이라고 생각된다. 그리고 카아본 블랙이 充填된 加黃體가 振動疲勞를 받을 때 고무와 充填劑 界面에 離脫現象이 일어나 고무加黃體 內에 空間이 形成되어 이 空間이 加黃體의 破壞를 일으키는 核으로 作用하여<sup>56)57)</sup> 加黃體의 疲勞壽命을 단축시킬 수 있으며 또 充填劑와 고무, 充填劑와 充填劑間의 内部摩擦로 因한 發熱이 加黃體의 疲勞壽命을 단축시켰다고 생각된다.

以上の 結果로부터 큰 荷重과 큰 變形下에서

使用되는 加黃體는 加黃促進劑와 黃의 比가 1.25인 S加黃系를 使用하면 疲勞壽命이 연장될 것으로 기대되며 카아본 블랙과 같은 補強性 充填劑를 多量 使用하면 疲勞壽命이 減少하므로 카아본 블랙을 充填劑로 使用할 때는 세심한 주의를 必要로 한다는 사실을 알수 있다.

#### 4. 結 論

本 研究에서는 天然고무에 黃과 加黃促進劑를 變量 配合한 試料과 HAF 카아본 블랙을 50phr 充填한 試料의 加黃特性和 物理的性質을 檢討하고 RDS로 動的性質과 Goodrich Flexometer로 溫度上昇 및 破壞試驗의 結果를 相互比較檢討하여 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. ODR에서 나타난 各 加黃系의 適正加黃時間( $T_{90}$ )은 加黃促進劑/黃의 比가 1.25인 S-2가 가장 빠르며 加黃促進劑/黃의 比가 0.24인 C-2가 가장 느렸다. 그리고 純고무加黃系에 HAF 카아본 블랙 50phr을 充填함으로써 加黃系가 活性化되어 適正加黃時間과 加黃開始點( $T_{m+2}$ ), 加黃速度가 빨랐다.

2. 物理的性質에 있어서는 引張強度, 100% 및 300% modulus, 有效網目鎖濃度は S-2, SH

Table 8. Fatigue life of gum NR vulcanizates and HAF 50phr filled NR vulcanizates.

Test condition Fatigue life		Load (Lbs)				Temperature (°C)			
		(stroke; 0.300inch temperature; 30°C frequency; 1800rpm)				(stroke; 0.250inch load; 45(Lbs) frequency; 1800rpm)			
Recipe No.		30	35	40	45	30	50	70	90
E-1	Time (min)	28.8	18.9	12.7	6.2	24.0	10.6	14.4	5.0
	Cycle, $\times 10^4$	5.18	3.40	2.28	1.13	4.32	3.00	2.59	0.90
S-2	Time (min)	352.0	200.0	76.0	16.8	386.1	204.4	61.1	10.0
	Cycle, $\times 10^5$	6.33	3.60	1.37	0.31	6.95	3.68	1.10	0.18
C-2	Time (min)	145.2	38.6	35.8	13.0	191.8	44.3	35.8	6.1
	Cycle, $\times 10^4$	26.1	6.95	6.44	2.34	34.5	7.97	6.44	1.20
EH-1	Time (min)	13.0	9.0	8.1	7.0	16.0	10.5	5.6	4.2
	Cycle, $\times 10^4$	2.34	1.62	1.45	1.26	2.88	1.89	1.01	0.76
SH-2	Time (min)	175.0	97.2	43.1	13.9	244.4	110.0	48.6	8.2
	Cycle, $\times 10^5$	3.15	1.75	0.78	0.25	4.40	1.98	0.88	0.15
CH-2	Time (min)	81.8	37.1	26.3	11.1	120.0	33.2	19.5	7.1
	Cycle, $\times 10^4$	14.7	6.68	4.73	2.0	21.6	5.97	3.51	1.28

- 2가 가장 좋았으며 熱老化性은 E加黃系 < S加黃系 < C加黃系の 順으로 좋았다.

3. RDS로 天然고무加黃系の 動的性質을 0.1 % strain와 1Hz 週期에서 조사해본 結果는 다음과 같다.

①  $T_g$ 는 純고무加黃系가  $-63^{\circ}\text{C}$ 이고 HAF 카아본 블랙 50phr이 充塡된 加黃系는  $-61^{\circ}\text{C}$  이었다.

② Damping peak의 溫度는 純고무加黃系가  $-50^{\circ}\text{C}$ 이고 HAF 카아본 블랙 50phr이 充塡된 加黃系는  $-52^{\circ}\text{C}$  이었다.

③ 彈性領域에서 최저 damping값은 純고무 加黃系の S-2가  $1.8 \times 10^{-2}$ , S-1이  $2.9 \times 10^{-2}$ , C-2가  $3.6 \times 10^{-2}$ , C-1이  $4.7 \times 10^{-2}$ , E-2가  $5.2 \times 10^{-2}$ , E-1이  $5.5 \times 10^{-2}$ 으로 S-2가 가장 적었고 HAF 카아본 블랙 50phr이 充塡된 加黃系는 SH-2가  $6.3 \times 10^{-2}$ , SH-1이  $7.2 \times 10^{-2}$ , CH-2가  $7.3 \times 10^{-2}$ , CH-1이  $7.8 \times 10^{-2}$ , EH-2가  $7.9 \times 10^{-2}$ , EH-1이  $8.2 \times 10^{-2}$ 으로서 SH-2가 가장 적었으며 HAF 카아본 블랙을 充塡함으로써 damping값이 增加하였다.

4. Goodrich Flexometer로 溫度上昇과 振動疲勞를 조사해본 結果 다음과 같았다.

① 純고무加黃系와 HAF 카아본 블랙 50phr을 充塡한 加黃系の 溫度上昇은 E加黃系 > C加黃系 > S加黃系の 順으로 되어 있으며 damping 값이 높을 수록 溫度上昇이 크다.

② 疲勞壽命은 純고무加黃系の S-2, HAF 50phr이 充塡된 SH-2가 가장 길었고 damping 값이 낮은 加黃系일수록 疲勞壽命이 짧았다.

結論적으로 天然고무加黃系에 있어서 引張強度, 網目鎖濃度, 100% 및 300% modulus가 크고 damping 값이 낮은 S加黃體가 溫度上昇이 낮고 疲勞壽命도 길었으며 HAF 카아본 블랙을 50phr 充塡하면 damping 값과 溫度上昇이 커지고 疲勞壽命이 짧아지는 結果를 얻었다.

### 參 考 文 獻

1) John Skelton : *Rubber Chem. Technol.*, **47**,

376 (1974)  
 2) P. R. Willett : *Rubber Chem. Technol.*, **47**, 118 (1974)  
 3) David Tabor : *Rubber Chem. Technol.*, **33**, 142 (1960)  
 4) Gerard Kraus : *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 297 (1978)  
 5) J. D. Ulmer, V. E. Chiricho and C. E. Scott : *Rubber Chem. Technol.*, **46**, 897 (1973)  
 6) 日本ゴム協會 : *ゴム工業便覽*, p.1403(1978)  
 7) J. D. Ulmer, W. M. Hess and V. E. Chirico : *Rubber Chem. Technol.*, **47**, 729 (1974)  
 8) 吉澤 司 : *日本ゴム協誌*, **49**, 311 (1976)  
 9) J. Shim-ton, K. A. Kennedy, M. R. Piggott and R. T. Woodhams : *Rubber Chem. Technol.*, **53**, 88 (1980)  
 10) G. S. Fielding-Russell and R. L. Rongore : *Rubber Chem. Technol.*, **56**, 836 (1983)  
 11) C. G. Giles and Earbara E. Sabey : *Rubber Chem. Technol.*, **32**, 151 (1957)  
 12) K. A. Grosch, T. A. Harwood and A. R. Payne : *Inst. Phys. Soc. Conf. Series*. No. 1, 144 (1966)  
 13) Treloar, L. R. G. : *The physics of rubber elasticity oxford at the clarendon press* p. 79 (1949)  
 14) M. Mooney and S. A. Black : *Rubber Chem. Technol.*, **23**, 744 (1950)  
 15) A. R. Payne : *Rubber Chem. Technol.*, **37**, 1191 (1964)  
 16) J. D. Ulmer, V. E. Chirico and E. S. Dizon : *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 592 (1975)  
 17) A. I. Medalia and S. G. Laube : *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 89 (1977)  
 18) A. I. Medalia : *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 483 (1978)  
 19) Dennis T. H. Wong and H. Leverne Williams : *J. Pplymer Sci.*, **28**, 2187 (1983)  
 20) Kyosaku Sato : *Rubber Chem. Technol.*, **56**, 942 (1983)  
 21) 山下 晋三, 糴谷 信三, 田村 正之 : *日本ゴ*

- ム協誌, 49, 518 (1976)
- 22) A. R. Payne and R. E. Whittaker: *Rubber Chem. Technol.*, 45, 1043 (1972)
- 23) M. A. Wheelans: *Rubber Chem. Technol.*, 51, 1022 (1978)
- 24) Boh C. Tsai: *Rubber Chem. Technol.*, 51, 26 (1978)
- 25) D. Hands: *Rubber Chem. Technol.*, 53, 80 (1980)
- 26) W. M. Davis and C. W. Macosko: *J. Rheology*, 22(1), 53~71(1978)
- 27) P. W. Turner: Proc. Rubber in engng. Conf., p. 117. Natural Rubber Dev. Board, London (1957)
- 28) P. B. Lindly and A. G. Thomas: Proc. 4th Rubber Tech. Conf., p. 428. Instn. Rubber Ind., London (1962)
- 29) P. J. Flory: Principles of polymer chemistry., Cornell university, press, Ithaca, New York (1953)
- 30) P. J. Flory: *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5222 (1956)
- 31) P. J. Flory and J. Rehner, Jr: *J. Chem. Phys.*, 11, 521 (1943)
- 32) M. Porter: *Rubber Chem. Technol.*, 51, 872 (1978)
- 33) R. Mukhopadhyay and S. K. De: *Rubber Chem. Technol.*, 51, 713 (1978)
- 34) P. K. Pal, A. K. Bhowmick and S. K. De: *Rubber Chem. Technol.*, 55, 22 (1981)
- 35) A. Y. Coran: *Rubber Chem. Technol.*, 39, 689 (1966)
- 36) ASTM D 3192: "Carbon black in NR recipe and evaluation."
- 37) ASTM D 2084-71: Tentative method for measurement of curing characteristics with the oscillating disk curemeter.
- 38) KS M 6518: 加黄고무 物理試驗方法
- 39) 日本ゴム協會: ゴム試験法, p. 208 (1980)
- 40) ASTM D 623-78: Rubber property- heat generation and flexing fatigue in compression
- 41) 日本ゴム協會: ゴム試験法, p. 220 (1978)
- 42) 化學工業社: 加硫促進劑의 使用方法과 理論, p. 58 (1977)
- 43) W. Kuhn: *Kolloid- Z*, 76, 258 (1936)
- 44) F. Bueche and T. J. Dudek: *Rubber Chem. Technol.*, 36, 1 (1962)
- 45) D. W. Huke and C. E. Kendahl: *Rubber Chem. Technol.*, 37, 709 (1963)
- 46) J. K. Yeo, L. H. Sperling and D. A. Thomas: *J. Polymer Sci.*, 26, 3977 (1981)
- 47) 日本鐵道車輛工業會: 防振ゴム, p. 28(1978)
- 48) 日本ゴム協會: ゴム工業便覽, p. 1474(1978)
- 49) 日本ゴム協會: ゴム試験法, p. 271 (1978)
- 50) Lawrence E. Nielson: Mechanical properties of polymer and compositions, p. 53 (1974)
- 51) Freakley and A. R. Payne: Theory and practices of engineering Rubber, p. 4 (1974)
- 52) A. I. Medalia and J. Coll: *Interface Sci.*, 27, 511 (1974)
- 53) Lawrence E. Nielson: Mechanical properties of polymer and composition, p. 143 (1974)
- 54) 吉澤 司: 日本ゴム協誌, 49, 308 (1976)
- 55) A. Springer: *Rubber Chem. Technol.*, 18, 71 (1945)
- 56) 沓掘美英: 日本ゴム協誌, 50, 398 (1977)
- 57) 柴田 豊: 日本ゴム協誌, 49, 743 (1976)
- 58) 菊地英雄: 日本ゴム協誌, 51, 219 (1978)
- 59) 大音 學, 上田 稔, 村上伸玄: 日本ゴム協誌 48, 777 (1975)
- 60) B. P. Holownia: *Rubber Chem. Technol.*, 50, 186 (1977)
- 61) 日本鐵道車輛工業會: 防振ゴム, p. 32(1978)
- 62) Gerard Kraus: Reinforcement of elastomers, p. 342 (1965)
- 63) 芦田 道夫: 日本ゴム協誌, 50, 808 (1977)
- 64) 森田一夫基: 日本ゴム協誌, 50, 221 (1977)
- 65) A. K. Bhowmick and S. K. De: *Rubber Chem. Technol.*, 53, 1015 (1980)