Journal of the Korea Institute of Rubber Industry
Vol. 22, No. 3, 1987
Printed in Republic of Korea

Silane Coupling劑處理 Glass Fiber에 依한 彈性體의 補強效果에 關한 硏究

李 相 鉉·柳 綜 善·白 南 哲
*慶熙大學校 化學工學科

Studies on the Reinforced Effect of Rubber Elastomer by means of Milled Glass Fiber Treated with Silane Coupling Agents

Sang-Hyun LEE, Chong-Sun YOO, Nam-Chul PAIK

Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University

ABSTRACT

The purpose of this study is to investigate the reinforced effect between MGF treated silane coupling agents and rubber matrix under the configuration chemical bonds, also the effect of triazine thiol compounds.

For this study, vulcanizates were prepared with fifteen different compounding formulas. Their vulcanization characteristics, physical properties were examined by means of the ODR (Oscillating Disk Rheometer), the tensile tester, the benzene swelling test.

The results of this study obtained are as follows:

1. In the ODR test, the MA vulcanizate was the fastest one in terms of having reached to optimum cure time (t_{90}) and, with the same formula, when MGF vulcanizates, the shortest optimum cure times has appeared.
2. The SA, SC vulcanizates were the best the other in the physical properties such as 100%modulus, 200%modulus, 300%modulus, tensile strength. The SB vulcanizate with higher density of crosslinking than other vulcanizates. The vulcanizates, which were filled with MGF treated with silane coupling agents we were the higher density of crosslinking than vulcanizates filled with MGF only.
3. In aging properties, the silica vulcanizates appeared to be better than the other vulcanizates. The aging properties of treated MGF vulcanizates were similar to the silica vulcanizates. The (CR+APS+silica) and (CR+APS+MGF) were easily crosslinked by exposure to the air, and the physical properties have been improved.

1. 緖 論

고무의 充塡劑 補強에 있어서 主로 利用되고 있는 補強性 카아본블랙은 天然가스와 나프타를 原料로 하는 石油化學製品으로서 將來의 原油價上昇과 石油의 枯渴에 對備하여 이에 代替할 수 있는 補強性 充塡劑를 開發하기 依한 많은 研究가 進行되고 있다[1~4]. 그 中 地球上에 無限한 量이 存在하는 無機系 充塡劑가 注目을 끌게 되었다. 그러나 無機系 充塡劑는 카본블랙에 比하여 補強効果가 顯著히 떨어지기 때문에 補強効果를 向上시키기 위해 充塡劑에 物理的, 化學的 處理를 하여 고무와의 反應mechanism 側面에서 無機系 充塡劑의 補強性 向上研究가 이루어져야 하나 아직까지 이에 關한 研究報告는 極히 드물다. 一般的으로 無機系 充塡劑의 고무에 對한 補強機構는 充塡劑 粒子表面과 고무分子間의 凝着 또는 化學的 結合으로 引張強度의 向上에 有利하게 작용하므로 이러한 化學結合에 關與하는 粒子表面의 作用基 存在나 그 種類에 대해 充分히 考慮하여야 한다. 따라서 本 實驗에서는 無機系 充塡劑로서 合成硅酸과 現在 保溫, 斷熱, 高引張強度 製品으로 使用되고 있는 유리短纖維를 粉碎 使用하고저 한다. 유리纖維는 現在 주로 使用되고 있는 steel強線에 依한 steel radial tire에 比하여 比重이 約 $\frac{1}{3}$인 2.55g/cm^3 (steel強線 : 7.74g/cm^3)으로 輕量이며 比較的 強度도 優秀하다. 따라서 타이어의 輕量化라고 하는 觀點에서는 좋은 特性을 가지고 있다. 또한 유리纖維에 依한 補強効果는 고무補強材로서 接着性, 彈性, 疲勞抵抗, modulus, 強度, 化學安定性에 効果가 있으며[5,6], 特히 抵粘度고무의 形狀維持에 必要한 接着性 強化에 適合하다[7]. 그러나 유리纖維는 化學的으로 不活性이며 고무와의 充分한 結合을 바랄 수 없다. 따라서 유리纖維와 고무間의 接着力을 向上시키기 위하여 유리纖維 表面을 silane coupling劑로 處理하여 纖維-고무間의 接着結果을 얻을 수 있는 方法들이 報告되고 있다[8,9,10].

本 實驗에서는 silane coupling劑로서 γ-aminopropyltriethoxysilane(APS), γ-mercaptopropyltrimethoxysilane(MPS), γ-chloropropyltrimethoxysilane(CPS)을 使用하고 유리短纖維 複合化고무의 引張物性을 向上시키기 위하여 유리短纖維를 粉碎(L≒30.4μm, d=4μm) 한다음 이들의 表面作用基인 $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-OH$, $-Si-\overset{O}{\diagup\ \diagdown}-Si-$에 反應性이 큰 silane coupling劑의 作用基를 도입시켜 彈性體와의 結合力을 增加시킴으로서 無機系 充塡劑의 補強効果를 向上시키는데 그 目的을 두었다.

2. 實 驗

2.1 實驗材料

CR(Chloroprene rubber)은 DENKA Chloroprene M-40(W type)을 사용하였고, 유리纖維는 韓國유리工業(株)製 HANISO HM series의 原料 fine fiber를 加熱 粉碎하여 使用하였다. Silica는 韓佛化學(株)製 zeolex-23을 使用하였다. silane coupling제인 γ-aminopropyltriethoxysilane, γ-mercaptopropyltrimethoxysilane 및 γ-chloropropyltrimethoxysilane은 日本 信越化學工業(株)製를 減壓蒸溜하여 使用하였고, 기타의 고무藥品은 市販品을 그대로 使用하였다.

2.2 實驗裝置 및 實驗方法

2.2.1 MGF(Milled Glass Fiber)의 製造

Glass 短纖維를 約 5mm 각으로 갈라서 Ball mill(Spex Industries製)로 約 4時間 粉碎한다. 微細한 破片을 除去하기 위해 MGF와 同重量의 이온交換水에 數時間 浸漬시킨 後에 濾過하여 12時間 乾操한 後에 vaccum oven 內에서 減壓下에 70℃, 24時間 乾操하여 MGF를 얻는다.

2.2.2 MGF의 γ-aminopropyltriethoxysilane 處理

Silane coupling劑인 γ-aminopropyltriethoxysilane 0.5% 水溶液을 만들고 이 水溶液 100

重量部에 對해 MGF 100重量部를 加한다. 이것을 常温에서 1hr 교반시킨 後에 濾過한 MGF를 常温에서 24時間 乾操시키고 다시 vaccum oven 內에서 減壓下에 70℃, 24時間 乾操하여 APS 處理 A-MGF를 얻었다.

2.2.3 MGF의 γ-mercaptopropyltrimethoxysilane 處理

γ-mercaptopropyltrimethoxysilane(MPS) 2.2g(0.01M)을 methanol에 溶解시켜 1hr程度 교반시켜 分散을 良好하게 한다. 이 溶液에 M-GF 60g을 少量씩 加하면서 1hr교반시킨 後 실온에서 24hr 熟成시킨 後 反應에서 生成되는 不純物을 除去하기 위해 100℃에서 24hr 加熱 乾操하고 다시 vaccum oven內에서 減壓下에 70℃에서 24hr 加熱 乾操하여 MPS處理 M-MGF를 얻었다.

2.2.4 MGF의 γ-chloropropyltrimethoxysilane 處理

γ-chloropropyltrimethoxysilane 3.0g(0.01M)을 2.2.3과 같은 方法으로 CPS處理 C-MGF를 얻었다.

2.2.5 膨潤度 試驗

膨潤에 依한 有效網目鎖濃度의 測定은 25㎜×8㎜×1㎜의 試驗片을 Benzene 溶媒 100ml가든 試驗管에 넣어 30℃ 恒温水槽 中에서 72時間 浸清시켜 膨潤試料中의 Gel고무의 부피分率 Vr 및 Gel率 g를 계산하여 Flory-Rehner式[11]에 依에 架橋密度 ν_e를 구하였다.

2.2.6 配合表

Table 1. Compounding recipes for CR vulcanizate (phr)

Material \ Sample name	NS	NM	SC	MC	SD	MD	SE	ME	A-MGF	M-MGF	C-MGF	AS	AM
CR(DENKA M-40)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
MgO	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	–	–
ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	–	–
2-mercaptoimidazoline	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	–	–
Stearic acid	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	2	2
APS	–	–	1	1	–	–	–	–	–	–	–	1.5	1.5
MPS	–	–	–	–	1	1	–	–	–	–	–	–	–
CPS	–	–	–	–	–	–	1	1	–	–	–	–	–
Silica	30	–	30	–	30	–	30	–	–	–	–	30	–
MGF	–	30	–	30	–	30	–	30	–	–	–	–	30
A-MGF	–	–	–	–	–	–	–	–	30	–	–	–	–
M-MGF	–	–	–	–	–	–	–	–	–	30	–	–	–
C-MGF	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	30	–	–

3. 結果 및 考察

3.1 加黃特性의 分析 및 最適加黃時間의 設定

CR基本配合에 表面處理한 유리短纖維와 A-PS, MPS, CPS 配合, silica 및 MGF를 充塡한 試料를 取하여 ODR로 150℃ 温度에서 加黃曲線을 얻고 이것을 Fig.1,2,3에 나타내었다.

150℃에서의 CR加黃系는 各 Figure에서 보는 바와같이 silica 配合 加黃系의 最大 torque는 MGF 配合 加黃系보다 더 큰 값을 나타내고 있으며 純고무 加黃系는 silane couping劑 配合 加黃系보다 最大 torque가 작다.

ODR에 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 最大 torque에서 고무의 架橋密度가 加黃系에 따라 달리 나타나는 것은 고무가 加黃될 때 生成된 有效網目鎖

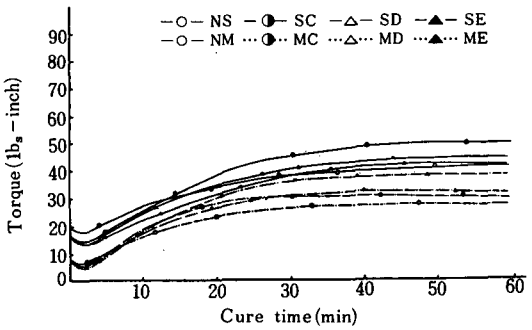

Fig. 1. Comparison of cure curve for silane coupling agents compounds with silica and MGF filled CR curing system. cure temperature: 150℃.

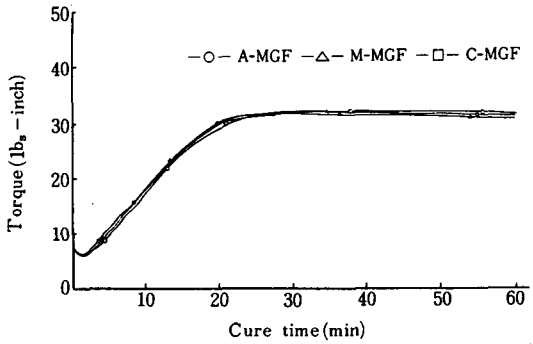

Fig. 2. Comparison of cure curve for post-treated MGF with silane coupling agents filled CR curing system. cure temperature: 150℃.

濃度의 差異에 따른다고 생각되며 最大 torque 값이 큰 加黃系는 有效網目鎖濃度가 큰 加黃系라는 事實을 알 수 있다.

Silane couping劑 配合 silica와 MGF充塡에 依한 加黃系의 加黃曲線은 Fig. 1에 나타내었으며 silica 充塡系>MGF充塡系>純고무 加黃系의 順이며, 適正加黃時間(t_{90})은 MGF充塡系의 MC가 가장 빠르고, 加黃開始點은 MGF充塡系-silica充塡系-純고무 加黃系의 順을 나타냈다. Silane coupling劑를 配合한 加黃系는 純고무加黃系보다 最大 torque값이 크고, 適正加黃時間, 加黃速度, 加黃開始點이 빨라지는 경향을 나타내고 있다. 이는 反應性이 큰 silane coupling劑가 加黃促進劑와 같은 役割을 하여 架橋反應을 活性化 시키는 것이라 생각되며 이는 silane coupling劑가 고무 混練時에 生成되는 radical에 依한 反應에 기인한다고 생각된다. 즉 混練時에 고무中에 生成된 라디칼이 silane coupling 劑의 有機作用基(例 : 아민基, 메르캅탄基, 또는 비닐基 등)의 radical과 反應하여 빠른 加黃에 도달하기 때문이라 생각된다.

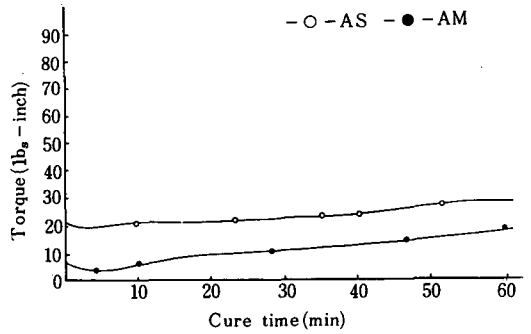

Fig. 3. Comparison of cure curve for APS compounds with MGF or silica filled CR curing system. cure temperature: 150℃.

Silane coupling劑로 表面處理한 MGF를 充塡한 加黃系의 경우에 있어서는 Fig.2에서 나타난 바와같이 서로 비슷한 最大torque와 適正加黃時間, 加黃開始點을 나타내고 있으며 silane coupling劑 配合 MGF 充塡系와 比較에서 t_{90} 및 最大 torque값이 크게 나타나며 加黃速度 역시 빠르다. 이것은 silane coupling劑가 表面改質反應에 依해서 不活性에 依해서 不活性인 MGF가 反應性을 띠면서 고무分子와의 架橋反應이 이루어졌기 때문이다[8].

大氣曝露 試驗用 加黃體의 加黃曲線은 Fig. 3에 나타난 바와같이 AS와 AM은 다른 加黃曲線과 比較해서 最大 torque는 작고 適正加黃時間, 加黃速度가 늦어지는데 이는 CR配合에서 MgO와 ZnO가 加黃에 直接 關係한다는것을 알 수 있으며, 配合된 γ-aminopropyltriethoxysilane은 위와같은 加黃조건下에서 架橋反應이 늦어지는 것을 알 수 있다.

3.2 加黃系에서의 物理的性質의 比較

3.2.2 Silane coupling劑 配合 充塡劑에 依한 加黃體의 補強效果

Silane coup ing劑 配合의 경우에 있어서 silica

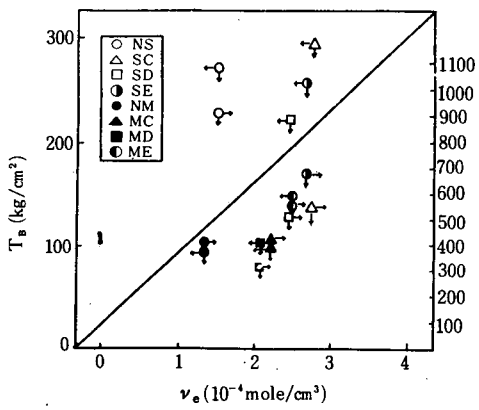

Fig. 4. Crosslinking density correlation with E_B and T_B for silane coupling agents compounds with MGF filled CR vulcanizates.

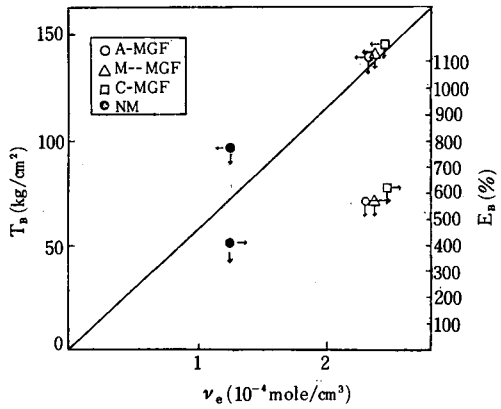

Fig. 5. Crosslinking density correlation with E_B and T_B for MGF treated with silane coupling agents vulcanizates.

Table 2. Physical properties of CR vulcanizates

Sample No / Test item	NS	NM	SC	MC	SD	MD	SE	ME	A-MGF	M-MGF	C-MGF	AS	AM
Hardness(H_S)	62	57	70	55	56	52	59	55	58	56	59	54	52
Tensile strength T_B(kg/cm²)	284	99	293	100	220	102	253	149	131	132	142	202	97
100% modulus M_{100}(kg/cm²)	15	23	26	22	20	25	45	31	15	15	15	21	26
200% modulus M_{200}(kg/cm²)	36	63	66	41	45	35	65	63	26	21	22	49	40
300% modulus M_{300}(kg/cm²)	67	84	126	65	96	56	124	81	50	45	45	77	57
Elongation Percentage E_B(%)	812	410	555	428	504	313	688	568	575	575	610	567	401
Crosslinking density ν_e(10^{-4}mole/cm³)	1.521	1.312	2.864	2.214	2.446	2.160	2.733	2.555	2.396	2.399	2.421	0.799	0.671
Permanent set elongation E_P(%)	9.2	5.4	9.3	5.8	12.4	11.1	8.1	7.9	2.3	2.8	3.5	25.4	22.7

充塡系의 有效網目鎖濃度는 Fig. 4과 Table 2에 나타난 바와같이 SC－SE－SD－NS의 順을 보이며, 引張強度(T_B)는 純고무 配合系의 경우가 가장 크며 silane coupling劑 配合의 경우는 NS－SC－SE－SD의 順을 보이고 있어 有效網目鎖濃度가 클수록 引張強度와 伸張率(E_B)이 크다는 것을 알 수 있으며 modulus 역시 같은 경향을 보이고 있다. 그러나 100%modulus와 300%modulus의 比를 比較할 때 有效網目鎖濃度가 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되었을 때 entanglement로 연결되어 있는 分子間의 미끄러짐이 架橋密度가 큰 加黃體보다 많다는 것을 알 수 있다.

MGF 充塡系에 있어서는 Fig. 4와 Table 2에 나타난 바와같이 有效網目鎖濃度는 ME－MC－MD－NM의 順을 보이고 있으며, 引張強度 역시 같은 順을 보이고 있어 silica 充塡系와 같이 有效網目鎖濃度는 silane coupling劑가 配合됨에 따라 增加되고 引張強度, 引張應力, 伸張率이 增加되는 결과를 얻었다.

3.2.3 MGF의 Silane coupling劑 表面處理에 依한 加黃體의 補強效果

Silane coupling處理 MGF의 有效網目鎖濃度는 Fig.5과 Table 2에 나타난 바와같이 未處理 MGF 및 silane coupling劑 配合 加黃體보다 크며 引張強度 역시 큰 값을 나타내고 있다. 이는 silane coupling劑 配合의 경우와 表面處理 M-

GF가 고무彈性體와 反應하게 되는 架橋反應의 差異에서 나타나는 結果로서 前者에서는 silane coupling劑의 無機側 作用基인(알킬基, 와 메틸基)가 MGF와의 反應이 이루어지기 依한 溶媒가 存在하지 않기 때문에 不活性인 MGF가 CR과의 親和性이 向上되었다고는 볼 수 없으며, 後者의 경우에서는 silane coupling劑 表面處理에 依한 MGF와의 反應이 이루어지기 依한 溶媒가 存在하지 않기 때문에 不活性인 MGF가 CR과의 親和性이 向上되었다고는 볼 수 없으며, 後者의 경우에서는 silane coupling劑 表面處理에 依한 MGF의 表面에 有機作用基(−NH_2,−SH 및 −Cl 등)이 도입되었지만 이 作用基와 CR과의 사이에 化學結合이 形成된다고 생각되어지며 그러한 이유는 引張物性이 向上되는 結果로부터 MGF 表面에 作用基가 도입함으로써 고무와의 親和性[10]이 增加되어 CR中에서 MGF의 分散이 向上되었기 때문이라 생각된다.

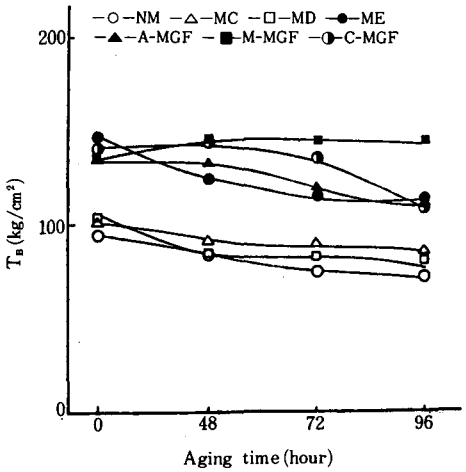

Fig. 6. Variation of T_B for silane coupling agents post treated and compounds with MGF filled CR vulcanizates after aging at 70℃.

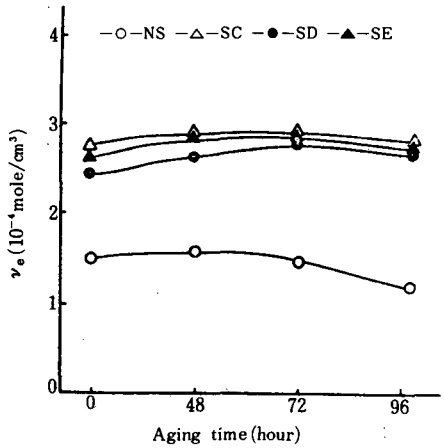

Fig. 7. Variation of ν_e for silane coupling agents compounds with silica filled CR vulcanizates after aging at 70℃.

Table 3. Physical properties for CR vulcanizates after aging at 70℃

Aging con.	Recipe No. / Test item	NS	NM	SC	MC	SD	MD	SE	ME	A-MGF	M-MGF	C-MGF
States	T_B(kg/cm²)	284	99	293	100	220	102	253	149	131	132	142
	E_B(%)	812	410	555	428	504	313	688	568	575	575	610
	ν_e(10^{-4}mole/cm³)	1.521	1.312	2.864	2.214	2.448	2.160	2.733	2.555	2.396	2.399	2.421
70℃×48hr	T_B(kg/cm²)	256	81	308	92	222	81	266	125	130	148	147
	E_B(%)	797	420	515	423	497	295	657	571	535	565	600
	ν_e(10^{-4}mole/cm³)	1.645	1.211	2.912	2.160	2.672	2.154	2.899	2.502	2.529	2.487	2.619
70℃×72hr	T_B(kg/cm²)	248	76	310	89	227	81	274	122	123	139	131
	E_B(%)	822	425	507	492	469	315	633	593	545	587	615
	ν_e(10^{-4}mole/cm³)	1.487	1.204	2.917	2.109	2.841	2.111	2.904	2.351	2.235	2.198	2.415
70℃×96hr	T_B(kg/cm²)	241	75	295	82	190	81	199	122	117	140	121
	E_B(%)	835	432	535	445	480	364	653	601	583	592	568
	ν_e(10^{-4}mole/cm³)	1.231	1.193	2.894	2.027	2.662	2.092	2.797	2.333	2.171	2.145	2.784

3.3 加黃系에 따른 熱老化 特性

空氣加熱式 老化試驗機를 利用하여 加黃體의 老化試驗을 70℃에서 48hr, 72hr, 96hr의 時間變化에 따른 引張強度 및 伸張率의 變化와 有效網目鎖濃度를 測定하였다.

Fig.6와 Table 3에 나타난 바와같이 老化時間에 따른 引張強度는 HAF, Silica, MGF 充

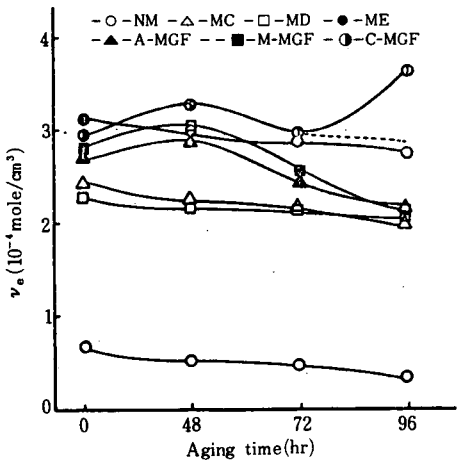

Fig. 8. Variation of ν_e for silane coupling agents post treated and compounds with MGF filled CR vulcanizates after aging at 70℃.

填에 依한 加黃系가 모두 감소하며 HAF-Silica-MGF의 順을 나타낸다. 여기서 MGF는 고무彈性體와 어떤 化學的, 物理的 結合을 하지않는 不活性 充填劑라는 事實을 알 수 있다.

Fig.5, 7과 Table 3에 나타난 바와같이 silica 充填에 silane coupling劑를 配合함으로서 各加黃系의 熱老化性이 變化하는 程度는 인장강도와 유효망목쇄농도가 48hr에서 72hr을 中心으로 증가되었다가 감소하는 경향을 나타낸다. Fig.6, 8과 Table 3에서의 MGF充填의 경우에서는 引張強度와 有效網目鎖濃度가 거의 一定하게 減少하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 特性은 silica充填 加黃系의 加黃曲線에서 適正加黃時間이 MGF充填系의 경우보다 더 느리게 도달하기 때문에 反應하지 않은 未架橋體가 老化時間이 경과함에 따라 完全加黃狀態에 到達함으로써

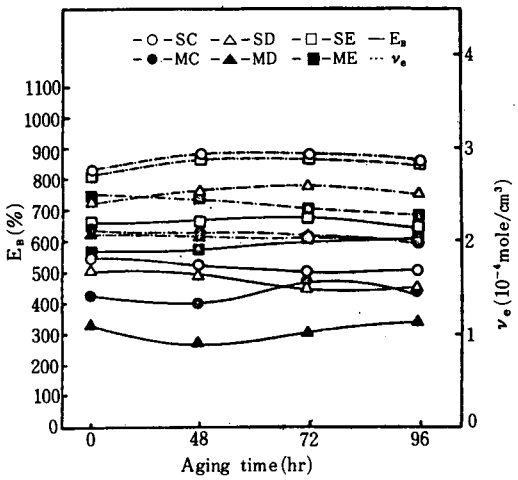

Fig. 9. ν_e correlation with E_B for silane coupling agents compounds with sillca and MGF vulcanizates after aging at 70℃.

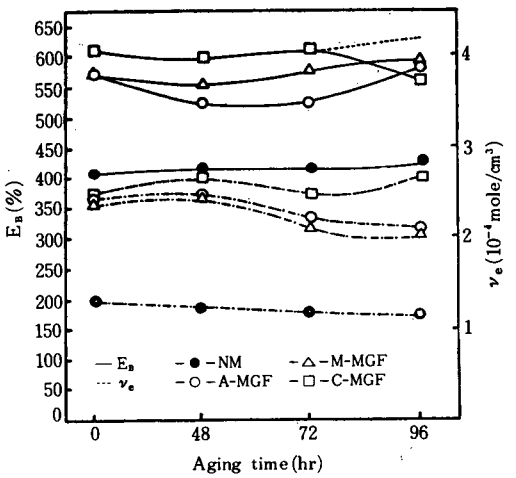

Fig. 10. ν_e correlation with E_B for silane coupling agents treated MGF vulcanizates after aging at 70℃.

72hr을 中心으로 增加되었다가 그 以上의 老化時間에서 物理的性質이 減少하기 때문이라 생각된다. MGF充填 加黃系의 경우에서는 老化時間의 경과에 따라 物理的性質이 減少하는 狀態가 되기 때문이라 생각된다.

Silane coupling劑處理 MGF充填 加黃系의 熱老化 特性은 silica 配合系와 비슷한 有效網目鎖濃度와 引張強度의 變化를 보이고 있으며,

이러한 特性은 不活性이던 MGF에 反應性을 띤 作用基가 개입됨으로서 silica와 같은 表面으로 改質되어 고무彈性體와 結合되기 때문이라 생각된다. 未處理된 MGF와 比較해서 有效網目鎖濃度와 引張強度는 增加되는 것을 알 수 있다. 特히 96hr老化 後의 引張強度의 變化는 老化前의 정상상태와 比較해서 큰 差異를 보이지 않고 있다.

有效網目鎖濃度 對 伸張率의 관계는 Fig.9,10에서 나타난 바와같이 引張強度의 變化와 비슷한 結果를 나타내었다. Silane coupling劑 處理 MGF의 老化時間에 따른 伸張率의 比는 M－MGF＞C－MGF＞A－MGF의 順으로 나타났다.

3.4 大氣曝露에 依한 加黃體 物理的性質의 變化

Table 1의 APS配合(γ=1.5)을 使用하여 고무 加黃體의 大氣曝露에 依한 物性變化를 檢討하였다. 曝露期間은 10, 20, 30日 이었고 實驗溫度는 約 25℃였다. 曝露期間에 對한 架黃體의 物性變化를 Table 4에 各各 나타내었다.

CR基本配合에서 架橋劑로 使用되는 MgO와 ZnO를 配合하지 않고 APS만 配合한 加黃體는 大氣中의 曝露期間이 進行됨에 따라 物理的 性質의 變化를 나타내었다. 有效網目鎖濃度, 引張強度 및 300%modulus는 AS＞AM의 順을 나타내었으며, 架橋密度는 曝露期間에 따라 점차로 增加되었다. 有效網目鎖濃度의 增加에 따라 300%medulus와 引張強度도 증가되었으며, 이는 APS가 大氣曝露에 依해서 後架橋가 進行되어 物理的 性質의 變化를 가져오게 되었으며 그 結果 有效網目鎖濃度, 引張強度, 300%modulus가 增加되었다. 特히 曝露期間이 30日 경과되었을 때의 物性은 純고무 加黃系의 物性과 거의 비슷한 結果를 가져왔다.

4. 要　約

本 實驗에서는 고무彈性體에 對한 無機系 充塡劑의 補強을 充塡劑의 粒子表面과 고무分子間의 相互作用에 依한 化學的 結合 測面에서 유리短纖維 充塡에 依한 Chloroprene 고무 加黃體의 補強效果를 向上시킬 目的으로 粉碎한 유리短纖維(L≒30.4μm, d=4μm)에 silane coupling劑로 表面處理하여 얻어진 複合體를 配合한 加黃系의 加黃特性 및 物理的 性質을 檢討하였다.

또한 APS配合 CR 未架橋體를 大氣中에 曝露함으로서 APS에 依한 後架橋反應을 檢討하여 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. ODR에 나타난 各 加黃系의 適正加黃時間(t_{90})은 MGF充塡의 APS配合 架黃系의 MC가 가장 빠르며 MGF配合 未架橋體 AM이 가장 느렸다. 그리고 silane coupling 處理 MGF는 未處理 MGF보다 最大 torque값이 더 크고 適正加黃時間이 빨랐다.

2. 物理的 性質에 있어서는 引張強度, 引張

Table 4. Properties of atmospheric exposured of CR

Exposure time (day) \ Test value / Recipe No		ν_e(10^{-4}mole/cm^3)	T_B(kg/cm^2)	E_B(%)	M_{100}(kg/cm^2)	M_{300}(kg/cm^2)
0	AS	0.799	202	567	21	77
	AM	0.671	97	401	17	57
10	AS	0.964	210	685	24	85
	AM	0.670	98	411	19	59
20	AS	1.297	247	730	23	84
	AM	0.745	98	477	20	64
30	AS	1.974	251	765	25	91
	AM	1.498	99	501	24	67

應力이 SC가 가장 좋았으며, 有效網目鎖濃度 역시 SC가 가장 큰 값을 나타냈다.

Silane coupling劑 處理 MGF는 未處理 및 配合 MGF보다 物理的 性質과 有效網目鎖濃度가 모두 우수하였다.

3. 熱老化에 依한 物理的 性質의 變化는 silica 充塡에서 70℃, 72hr 老化時間을 前後하여 引張強度, 引張應力, 有效網目鎖濃度가 增加, 減少하였으며 silane coupling劑 處理 MGF의 경우는 未處理 및 配合 MGF와는 달리 silica 充塡系와 비슷한 特性을 나타내었다.

4. CR+APS+MGF와 CR+APS+silica의 未架橋體는 大氣曝露에 依한 時間의 경과에 따라 架橋反應이 進行되어 架橋體의 有效網目鎖濃度와 引張物性이 增加되었다.

參 考 文 獻

1. 藤本邦彦, 西敏夫 : 日本ゴム協會誌, **43**, 465(1970).
2. 藤本邦彦, 粕谷辰男 : 日本ゴム協會誌, **43**, 899(1970).
3. N. C. Paik, W. D. Su : *J. Korean Ins. Rubb. Ind.*, Vol. **13**, No. **2**, (1978).
4. S. Kaufman, W. P. Slichter, D. D. Davis, *J. Polym. Sci.*, **9**, 829(1971).
5. A. Y. Coran, K. Boustany and P. Hamde: *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 396(1975).
6. A. Y. Coren, K. Boustany and P. Hamed: *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2471(1971).
7. 中尾一宗, 河田, 近藤, 林剛, 山口 : 化學總說, No. 8, p. 149(1975).
8. 古川考志 : 化學總說, No. 8, p. 67(1975).
9. M. W. Ranney and C. A. Pagano : *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 1080(1971).
10. C. H. Chiang and J. L. Koening, : *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **20**, 2135(1982).
11. P. J. Flory and J. Rehner, Jr : *J. Chem. Phys,*, **11**, 521(1943).