

〈연구논문〉

상이한 가교제로 조성된 카본블랙 충전 망상 고무의 가교 탄성율과 엉킴 탄성율

강민철* · 김광만 · 정인재

한국과학기술원 화학공학과, 대전광역시 유성구 구성동 373-1

*한국타이어(주) 중앙연구소, 대전광역시 유성구 장동 23-1

(1995년 8월 21일 접수)

Crosslink and Entanglement Moduli of Carbon Black Filled Network Rubbers Prepared by Different Curing Agents

Min Chull Kang*, Kwang Man Kim and In Jae Chung

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST),
373-1 Kusong, Yusong, Taejon 305-701, Korea

*R&D Center, Hankook Tire Mfg. Co., Ltd., Taejon 305-343, Korea

(Received August 21, 1995)

요 약

세가지 가교제 즉 황, tetramethylthiuram disulfide (TMTD) 및 dicumyl peroxide (DCP)로 각각 가교시킨 카본블랙 충전 고무의 망상 사슬들에 대해 일축연신 실험을 통해 얻은 Mooney plot를 분석, 가교 탄성율 G_c 와 엉킴 탄성율 G_e 를 각각 구하였다. 각 가교제에 대하여 G_c 를 통해서 는 가교 사슬간의 평균분자량, 망상 사슬과 카본블랙간 결합체의 밀도 및 평균 면적 등을, G_e 를 통해서 는 카본블랙 첨가에 따른 관경 비를 각각 평가하였다. 황 가교제의 경우 G_c 가 가장 높았으며 망상 사슬과 카본블랙간의 결합이 가장 잘 이루어졌다. TMTD와 DCP 가교제의 경우는 황의 경우보다 카본블랙 입자와의 결합력은 낮았으나 결합체들의 분포는 더욱 조밀하게 나타났다. 또한 G_e 평가로부터는 TMTD 가교제가 카본블랙 충전에 의해 관경이 가장 크게 증가함을 알 수 있었다.

Abstract - For the carbon black filled polymer network samples prepared by three different curing agents (sulfur, TMTD, and DCP), crosslink modulus G_c and entanglement modulus G_e were obtained from the Mooney plot which was made through the uniaxial elongation test. Some parameters such as average molecular mass between the crosslink strands, density and average area of couples between rubber phase and carbon black particles (through G_c data), and ratio of the tube radii of network chains filled and unfilled with carbon black (through G_e data) were investigated for polymer networks prepared by different curing agents. The network sample cured by sulfur was most remarkable in the G_c and the coupling potential between network chains and carbon black particles. The samples cured by TMTD and DCP exhibited lower coupling potentials but narrower distribution of the couples than the sulfur-cured network. The TMTD-cured network showed the highest increase in the tube radius by the addition of carbon black.

Keywords: Rubber elasticity, carbon black filled network, crosslink modulus, entanglement modulus, sulfur, TMTD, DCP.

1. 서 론

일반적으로 천연 또는 합성 고무에 황, 황공여화합물,

또는 유기과산화물을 첨가하고 일정한 압력과 온도 하에서 가황 (vulcanization) 또는 가교 (curing)시킬 때 가소성이 감소하고 탄성이 증가하는 등의 물성 향상을

이룰 수 있다. 이러한 과정을 거쳐 얻어지는 고무 탄성체는 특징적으로 고분자 사슬간의 화학적 가교결합(crosslink)을 이루어 고분자 망상 구조를 갖는다. 또한 공업적 응용상 고분자 탄성체의 내마모성, 파열 강도 및 인장 강도 등의 증대를 위해 강화충진제를 첨가하는 보강 공정을 거칠 수 있다. 이때 강화충진제로 카본블랙 [1~4]이나 실리콘계 실리카 입자[5] 등을 천연 및 합성 고무에 첨가하는 예가 있다. 특히 카본블랙이 충진제로 포함되어 있는 고분자 탄성체는 실제 타이어 공업 등에서 활용도가 매우 높은 만큼 이에 대한 화학적, 물리적, 기계적 물성 등에 관한 연구가 다양하게 행해지고 있다[6].

카본블랙이 충진된 고무를 가교시키는 방법은 여러 가지 있을 수 있으나 대개 가황속도를 조절하는 가황촉진제, 제품에 반복적으로 부하되는 피로에 의한 성능저하를 방지하기 위한 노화방지제, 고무의 가공성 향상을 위한 가공조제, 접착력 향상을 위한 접착제 등의 첨가물을 함께 투입할 수 있다. 이들 중에서도 가황촉진제는 경우에 따라 가교제 자체로도 사용될 수 있는데, 2 (disulfide) 또는 3개 (trisulfide)의 황 성분 기능을 갖는 황공여 화합물이 그 대표적인 촉진제이다. 가교제로서 순수한 황을 투입하는 방식을 보통 전통적 가황법 (conventional vulcanization; CV)라 하며 둘 이상의 황 기능을 갖는 화합물을 가교제로 투입하는 방식을 효과적 가황법 (effective vulcanization; EV)이라고 한다. 또한 이러한 황화합물 외에도 단지 유기과산화물의 투입만으로 고무 사슬간의 가교가 이루어지는 경우도 있는데, 이 때에는 과산화물의 열분해에 의해 발생하는 산화라디칼이 그 가교의 직접적인 원인이 된다. 이러한 가교방식을 과산화물 가교법 (peroxide-crosslinking; PC)라고 한다.

고분자 망상의 탄성을 특성에 대한 해석은 그 구조적인 측면과 연관시켜 행하여야 한다. 카본블랙이 충진된 고분자 탄성체는 보통 연속성 고무상과 분산성 강직 입자들로 구성된 복합체계로 고려할 수 있다. 이러한 복잡한 구조에 대한 해석에는, 우선 고무를 구성하는 사슬들이 가질 수 있는 배열 (conformation)의 수를 계산하는 작업이 선행되어야 한다. 또한 고무상 사슬의 배열 형태와 이를 제한하는 가교결합 및 사슬 엉킴 (entanglement) 등과 같은 위상학적 제약도 고려해야 하는데, 바로 이러한 요소들이 고무의 점탄성적 성질에 가장 중요한 역할을 하기 때문이다. 이 개념에 의한 접근법 중 최근 Heinrich

등이 발표한 일련의 논문[7~10]이 가장 주목할 만 하다. 이 연구에서는 카본블랙이 충진된 고분자 복합체와 충진되지 않은 고분자 망상 각각에 대해 가교계에서의 사슬 엉킴을 관형 위상학적 제약의 항으로 표현하고 이들을 비교하여 고분자 망상 속에서 카본블랙 입자들의 역할을 고찰하고 있다. 즉 전통적인 고무탄성론의 통계역학적 입장에서 충진 입자들에 대해 Deam과 Edwards [11]의 복제 수식체계 (replica formulation)을 이용하여 탄성자유에너지를 계산하고, 이 결과를 일축신장 실험으로부터 얻는 응력-변형 (stress-strain) 곡선에 적용, 고분자 복합체의 탄성에 대한 고분자-고분자 및 고분자-충진제 상호작용의 기여도들을 산정하였다. 이들에 의해 고찰된 주요 인자들은 변형함수에 대해 Mooney 응력이 선형적으로 나타나는 부분에서의 기울기와 절편으로부터 얻는 두 탄성을 즉 엉킴 탄성을 G_e 와 가교 탄성을 G_c 로서, 이를 엉킴-결합고무 모델 (entanglement-bound rubber model) [12]에 적용, 분석한 결과 충진 망상에서의 사슬 엉킴은 카본블랙 입자에 강하게 흡착된 결합층 (bound layer)과 입자 표면에서 빠져나온 고무상 사이에서 작용하며, 관형 모델에서 비충진제의 엉킴에 의한 관 직경에 비해 큰 차이가 나지 않는다고 하였다. 그러나 이 결과는 카본-카본 간의 상호작용을 되도록 배제시키기 위해 일축연신 실험 이전에 이미 200% 신장도로 9회나 반복적으로 신장-수축 변형을 가한 (Mullins 효과) 경우로부터 얻은 것이었다. 이렇게 사전 반복변형을 가한 시료는 충진된 고무 탄성체의 구조상 카본블랙과 고무상의 결합점이 밀집된 영역과 유동성 고무상 영역이 서로 경계를 이루고 있는 엉킴-결합고무 모델의 적용이 가능하다고 할 수 있다. 이에 반하여, 카본블랙이 충진된 고무탄성체에 반복변형을 가하지 않고 처음부터 단순히 일축신장을 가하여 응력-변형 곡선을 구하는 경우 총괄적으로 나타나는 물성에는 카본-카본 상호작용의 기여가 포함되어야 하므로 위의 엉킴-결합고무 모델을 고려할 필요는 없다.

본 연구에서는 순수 황을 이용하는 CV, 2개의 황 기능을 갖는 황공여화합물을 이용하는 EV, 유기과산화물을 첨가하는 PC의 세가지 가교법으로 고분자 망상을 제조하는데 있어서 카본블랙을 충진시키지 않은 경우와 충진시킨 경우에 대해 고분자 망상의 탄성을 특성으로 알아본다. 망상의 탄성을 특성은 단순 일축연신 실험에서 얻는 응력-변형 자료를 이용한다. 또한 이 자료들

을 분석하여 망상에서의 가교결합 및 사슬 영킴 등과 관련된 여러 가지 요소, 즉 사슬간 가교밀도, 사슬과 카본블랙 결합체의 평균 면적 및 밀도, 카본블랙 충전으로 인한 관경의 변화 등이 가교제 종류에 따라 어떻게 영향 받는가를 고찰한다.

2. 이론적 배경

고분자 망상에서 사슬 영킴 등과 같은 위상학적 제약 조건들이 탄성에 미치는 영향을 조사하기 위한 연구 중에서, 관형 모델을 이용하면 응력-변형 거동에 미치는 가교결합 및 영킴의 영향을 따로 분리시킬 수 있으며 이에 따른 가교밀도도 타당성 있게 결정할 수 있다는 사실 [7, 8]은 매우 주목할만 하다. 그러나 카본블랙과 같은 활성 충전제가 개입되어 있는 경우에는 고무상 내의 카본블랙이 전체적인 탄성에 미치는 효과까지 고려해야 하므로 이에 대한 해석은 더욱 복잡하게 된다. 충전제에 의한 추가적인 가교 효과를 설명하기 위하여 Bueche [13]는 고무의 일축연신시에 나타나는 응력을 아래와 같은 형태로 제시하였다:

$$\sigma = (u_1 + u_2) kT(\lambda - \lambda^{-2}) \tag{1}$$

즉 신장변형 λ 에 대한 응력 σ 의 표현은 비충진 고무의 유효 망상 사슬의 수 u_1 에 충전제와의 결합에 의해 생성되는 추가 사슬의 수 u_2 를 합한 형태이다. 여기서 k 는 Boltzmann 상수, T 는 절대온도이다. 그러나 식(1)에는 사슬 영킴 효과가 포함되어 있지 않으므로 보통 아래 식과 같이 환원된 응력 σ_M (Mooney 응력)에 C_2 가 포함된 항을 추가시켜 설명한다.

$$\sigma_M = \frac{\sigma}{\lambda - \lambda^{-2}} = (u_1 + u_2) kT + 2C_2\lambda^{-1} \tag{2}$$

사슬 영킴을 반영하는 인자인 C_2 의 성질을 알아보기 위한 연구는 다수 이루어진 바 있으나 [14, 15] 충전제가 보강된 경우에 대해서는 아직 미비하다. 카본블랙 충전 고분자 망상에 대한 최근의 통계학적 이론에서는 복제 수식체계를 사용한 Heinrich-Vilgis 모델 [10]이 가장 유망한데, 이 모델에서는 아래의 식과 같이 Mooney 응력을 두가지 기여의 항으로 해석할 수 있다고 하였다.

$$\sigma_M = \frac{\sigma}{\lambda - \lambda^{-2}} = G_c(\phi) + G_c(\phi)f(\lambda) \tag{3}$$

$$f(\lambda) = \frac{2}{\beta} \frac{\lambda^{\beta^2} - \lambda^{-\beta}}{\lambda^2 - \lambda^{-1}}, f(\lambda=1) = 1 \tag{4}$$

$$G_c(\phi) = G_c(1 - \phi) + kT u_f \phi \tag{5}$$

의 관계를 만족하여야 한다. 여기서 ϕ 는 충전제의 부피 분율이며 β 는 사슬 영킴에 의한 고분자 망상의 팽윤에 의존하는 매개변수로서 의존 정도에 따라 보통 0에서 1까지의 값을 갖는다. 즉 β 는 변형되지 않은 평형상태의 관에 비해 변형된 관이 완화되는 정도를 나타내는 경험적 매개변수이다. 여러 가지 망상 시료에 대해 Heinrich와 Vilgis [10]가 적용한 바와 같이 $\beta=1$ 이라 가정하고 식(2)와 (3)을 비교하면

$$C_2 = G_c(\phi) \frac{\lambda^{1/2} - \lambda^{-1}}{\lambda - \lambda^{-2}} \tag{6}$$

라는 관계가 성립하는데, 이는 활성 충전제가 첨가된 고분자 망상의 팽윤도와 사슬간 영킴의 비친화적 변형 (nonaffine deformation)을 관련시킨 경험식이 된다 [7]. 결과적으로 식(3)에 따르면 카본블랙 충전 고분자 망상의 Mooney 응력은 변형함수 $f(\lambda)$ 에 대해 가교에 의한 기여 G_c 와 영킴에 대한 기여 G_c 를 각각 절편과 기울기로 하는 직선으로 나타나며 이 두가지 기여는 모두 충전제 부피분율 ϕ 의 함수가 된다.

가교 탄성율 G_c 는 망상 사슬의 평균 몰당 분자량 M_c 에 대해 $G_c = \rho_p RT/M_c$ 의 관계 [10]로 설정할 수 있는데 이 때 R 은 기체상수, ρ_p 는 고분자의 밀도이다. 또한 이 G_c 는 비충진계에서 고분자-고분자간의 화학적 가교결합 및 물리적 흡착의 영향으로 고려할 수 있으나 충전제에서는 고분자-충진제간 결합의 영향까지 복합적으로 포함하게 되는데 이로 인해 증가되는 가교탄성에 따르는 유효가교밀도 u_2 는 식(5)로부터 산정할 수 있다:

$$u_2 = \frac{1}{kT\phi} [G_c(\phi) - G_c(0)(1 - \phi)] \tag{7}$$

이 유효가교밀도 u_2 로부터 유동성 고무상과 충전제 표면간의 결합점에 관련되는 평균면적 A_{PR} 을 구할 수 있는데 이는 $A_{PR} = A_R \rho_R / u_2$ 의 관계에 따른다. 이때 A_R 과 ρ_R 은 각각 충전제의 겉보기 표면적과 밀도를 나타낸다.

영킴 탄성율 G_e 로부터 얻을 수 있는 구조적 정보로는 고무내 사슬 영킴에 따라 제약 요소로 형성되는 관의 직경이 있다. 또한 관 직경은 고분자 망상의 평탄 탄성율 (plateau modulus) G_N^0 와도 연관이 있는데 경험식 [7]

$$G_c \approx 0.13\gamma^2 G_N^0 \quad (8)$$

이 가장 유용한 것으로 알려져 있다. 여기서 γ 는 $d_{melt}/d_{network}$ 로 정의되는 값으로서 시료가 각기 용융체일 때와 고분자 망상일 때의 사슬 주위 관 직경의 비이다. 이 식에서 평균 매개변수 β 와의 관련성은 표시되어 있지 않으나 Heinrich와 Vilgis [10]의 경우에서와 같이 $\beta=1$ 이라는 가정을 계속 유지한다면 그대로 사용할 수 있다. 카본블랙 충전 및 비충진 고분자 망상 시료 각각에 대한 γ 값을 이용하여 카본블랙 충전으로 인한 관 직경의 변화량, 즉 $r_{cb}(=d_{network}(\phi)/d_{network}(0))$ 도 구할 수 있는데 이로부터 카본블랙 충전이 관형 제약에 미치는 영향을 대략적으로라도 파악할 수 있다. 구체적으로 이러한 관 직경간의 비는 Heinrich와 Vilgis [10]가 행한 방법대로 각 고분자 망상 시료들에 대해서 통계적인 분절(segment)의 평균 거리와 그에 해당하는 분자량을 구하여야 더욱 정확한 관 직경을 추산할 수 있으나 각 시료에 대한 이러한 분자적 매개변수들의 산정이 매우 어려워 몇가지 단순한 화학적 구조를 갖는 시료에 대해서만 밝혀져 있는 실정이므로 본 연구에서는 식(8)과 같은 경험식을 이용하기로 한다. 단 이 식을 이용하는 데에는 각 시료에 대한 평탄 탄성을 자

료가 필요한데 이는 동적 변형 실험 (dynamic deformation test)을 통해 얻을 수 있다.

3. 실험

사용된 고무 원료는 천연고무 (SMR-20; NR)와 합성고무인 styrene-butadiene 공중합체 (SBR 1712; SR)로서, SMR-20은 중량평균 분자량 910000, 다분산도 2.13, 밀도 0.93 g/cm³, SBR 1712는 중량평균 분자량 577000, 다분산도 3.16, styrene 함량 23.5 vol%, 밀도 0.95 g/cm³이었다. 황성충진제는 furnace형 카본블랙 (HAF black)의 일종인 type N330을 사용하였는데, 밀도 1.7 g/cm³, 표면적 78.6 m²/g, dibutyl phthalate (DBP) 흡착수 102.0 cm³/100g 등의 특성을 나타내었다. 한편 CV 가교제로서는 황 (sulfur)을, EV에서는 황의 티우람계 유기 공여화합물로서 2개의 황 기능기를 가진 tetramethylthiuram disulfide [((CH₃)₂NCS₂)₂; TMTD]를, PC에서는 유기과산화물의 일종인 dicumyl peroxide [(C₆H₅C(CH₃)₂)₂O₂; DCP]를 각각 사용하였다. 특히 TMTD는 2개의 황 기능기를 가진 화합물로서 가황촉진제로서의 기능도 겸할

Table 1. Mixing compositions, optimal cure times, Mooney viscosities, and other physical properties of the polymer network samples unfilled and filled with carbon black.

Rubber	Unfilled system						Filled system					
	NR			SR			NR			SR		
Curing agent	sulfur	TMTD	DCP	sulfur	TMTD	DCP	sulfur	TMTD	DCP	sulfur	TMTD	DCP
Component^a												
NR	100	100	100	-	-	-	100	100	100	-	-	-
SR	-	-	-	100	100	100	-	-	-	100	100	100
carbon black	-	-	-	-	-	-	50	50	50	50	50	50
aromatic oil	-	-	-	-	-	-	5	5	5	5	5	5
sulfur	3	-	-	3	-	-	3	-	-	3	-	-
TMTD	-	3	-	-	3	-	-	3	-	-	3	-
ZnO	3	3	-	3	3	-	3	3	-	3	3	-
stearic acid	1	1	-	1	1	-	1	1	-	1	1	-
CBS	1	1	-	1	1	-	1	1	-	1	1	-
DCP	-	-	3	-	-	3	-	-	3	-	-	3
Specific gravity	1.191	1.167	1.106	1.207	1.160	1.141	1.391	1.383	1.331	1.442	1.419	1.410
Glass transition temperature (°C)	-70.6	-69.1	-70.0	-60.6	-57.7	-59.7	-72.8	-71.6	-70.8	-61.7	-60.3	-64.5
Optimal cure time t ₉₅ (min) at 150°C	9.2	11.8	59.2	34.2	17.7	77.5	9.0	12.5	57.5	37.2	15.4	77.2
Mooney viscosity ML ₁₊₄ (units)	30.1	24.1	24.1	23.8	21.9	21.9	42.6	44.3	42.5	37.7	23.1	40.4

^a All the units of the contents are phr (parts per hundred rubber).

수 있으나 여기서는 주로 EV 가교제로 사용하였다. 그리고 황 및 TMTD로 가황시킬 때에는 안정성과 지속성이 우수한 설펜아미드류 가황촉진제로서 N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide (CBS)를 함께 투입하였으며, 황 성분과 고무가 원활히 가교될 수 있도록 하는 유기가속제도 함께 첨가할 수 있는데 본 실험에서는 산화아연 (ZnO)과 stearic acid를 사용하였다. 한편 카본블랙의 첨가시에는 윤활제로 aromatic oil을 함께 첨가하였다. 카본블랙은 고무 100 phr(parts per hundred rubber)에 대하여 모든 경우 공히 50 phr을 첨가하였는데 결과적으로 나타난 카본블랙의 부피분율은 대개 25% 정도이었다(자세한 부피분율은 Table 2의 ϕ 항 참조). 이상의 원료 및 첨가제들의 배합 조성은 Table 1에 나타내었다.

원료물질들의 자세한 배합과정 및 조건은 미국 공업규

격 ASTM D3191과 D3192를 기준으로 할 수 있는데, 본 실험에서 사용하는 원료물질과 가교제가 그 기준 물질이 아니므로 실제로는 약간 달리 행하였다. 즉 충전 및 비충진 시료들은 실험실용 Banbury mixer에서 가교제를 제외한 고무, 충전제 및 첨가제들을 혼합시켰는데 이때의 조건은 rotor speed 77 rpm, ram 압력 5기압, mixer 가동초기의 온도는 40 °C로 하였다. 혼합은 우선 초기에 고무 100 phr 투입, 30초 후 카본블랙 25 phr 및 가교제 외의 다른 첨가제 투입, 90초 후 나머지 카본블랙 25 phr 투입, 150초 후 sweeping, 270초 후 dumping 하는 과정을 거쳤다. 고분자 사슬간의 가교는 실험실용 8인치 open roll에서 동일한 조건으로 가교제를 첨가시킴으로서 이루어졌다. 가교제 혼합이 완료되면 배합고무를 약 2.5 mm 두께로 뽑아내었다. 그 배합고무로부터 시료를 취하여 Monsanto rheometer와 Mooney

Table 2. Crosslink modulus G_c and entanglement modulus G_e of polymer network samples obtained from the linear regression of the Mooney plots.

Elongation rates (s^{-1})	Curing agent	NR				SR			
		ϕ^a	G_c (MPa)	G_e (MPa)	r^b	ϕ^a	G_c (MPa)	G_e (MPa)	r^b
0.00025	sulfur	0.00	0.392	0.081	0.9779	0.00	0.295	0.103	0.9734
		0.25	1.003	0.585	0.9912	0.21	0.727	0.481	0.9859
	TMTD	0.00	0.210	0.095	0.9878	0.00	0.207	0.082	0.9516
		0.25	0.509	0.532	0.9978	0.26	0.527	0.424	0.9972
	DCP	0.00	0.380	0.040	0.8784	0.00	0.219	0.067	0.9839
		0.25	0.834	0.350	0.9775	0.27	0.787	0.312	0.9387
0.0025	sulfur	0.00	0.413	0.115	0.9749	0.00	0.294	0.086	0.9521
		0.25	1.000	0.716	0.9820	0.21	0.735	0.581	0.9921
	TMTD	0.00	0.197	0.134	0.9584	0.00	0.211	0.081	0.9653
		0.25	0.547	0.567	0.9928	0.26	0.506	0.671	0.9921
	DCP	0.00	0.365	0.045	0.9042	0.00	0.283	0.040	0.9476
		0.25	0.819	0.201	0.9583	0.27	0.806	0.363	0.9801
0.025	sulfur	0.00	0.409	0.137	0.9884	0.00	0.287	0.064	0.9764
		0.25	0.977	0.863	0.9979	0.21	0.863	0.543	0.9808
	TMTD	0.00	0.201	0.165	0.9893	0.00	0.229	0.069	0.8709
		0.25	0.570	0.630	0.9961	0.26	0.496	0.598	0.9957
	DCP	0.00	0.342	0.113	0.9612	0.00	0.311	0.038	0.8905
		0.25	0.810	0.355	0.9826	0.27	0.830	0.513	0.9727
0.25	sulfur	0.00	0.417	0.119	0.9748	0.00	0.273	0.155	0.9218
		0.25	1.080	0.759	0.9831	0.21	0.884	0.627	0.9687
	TMTD	0.00	0.203	0.162	0.9883	0.00	0.216	0.110	0.9786
		0.25	0.582	0.652	0.9927	0.26	0.548	0.648	0.9964
	DCP	0.00	0.354	0.109	0.9313	0.00	0.293	0.061	0.9667
		0.25	0.814	0.320	0.9352	0.27	0.842	0.455	0.9601

^avolume fraction of carbon black in the polymer network samples.

^bRelative deviation from the perfect linearity (the value of unity).

viscometer를 이용, 배합고무의 최적 가교시간 t_{95} 와 Mooney 점도 ML_{1+4} 등과 같은 미가교 물성들을 얻었다. 얇게 뽑은 배합고무를 실험조건에 맞게 적당한 크기로 절단한 후 실험실용 수증기 press를 이용하여 150°C에서 배합고무의 최적 가교를 의미하는 규정시간 t_{95} 동안 가교시켰다. 각 시료에 대한 최적 가교시간 및 Mooney 점도는 Table 1에 나타난 바와 같다.

일축연신 실험에 있어서는, 각 시료에 대해 dumb-bell형 시편을 만들고 25°C에서 인장시험기 (Instron UTM 4500S)를 사용하여 여러 신장속도 (strain rates $\dot{\epsilon}=0.00025, 0.0025, 0.025, 0.25 \text{ s}^{-1}$)로 당겨서 이에 따르는 응력-변형 곡선을 구하였다. 시편에 따르는 영향을 최소화하기 위해 동일한 4개의 시편으로부터 얻은 응력-변형 결과를 평균한 값을 취하였으며 이때의 표준오차는 0.01~0.05의 범위 내에 있었다. 단순 연신 이전에 반복적인 연신-압축을 행한 Heinrich와 Vilgis [10]의 실험 결과는 단순 연신 이전에 이미 고분자 사슬과 충전제 간의 구조가 어느 정도 변형되어 각 상이 분리된 형태 또는 경계를 이루고 있는 경우에 대한 것이라 할 수 있는데 반하여, 본 실험에서 얻어지는 연신 결과는 가교된 고무 사슬 상에 카본블랙 충전제가 균일하게 분포되어 있는 상황에서의 변형을 다루는데 도움이 될 것이다. 단순 연신 실험을 통해 얻어지는 응력-변형 data를 이용하여 위에서 설명한 Mooney plot를 구성하고, 변형함수에 대해 Mooney 응력이 선형적으로 나

타나는 중간 변형 영역에 대해 최소자승법으로 선형화시켜 그 직선의 절편으로부터 가교 탄성을 G_e 를, 기울기로부터 영킴 탄성을 G_e 를 얻었다. 또한 이후에 영킴 탄성으로부터 사슬계약 조건인 관 직경을 평가하는데 필요한 물성인 평탄 탄성을 (G_N^0) 자료를 얻기 위하여, 대략 20°C에서 각 시료들에 대해 동적 전단 실험을 실시하여 주파수 변형에 따른 저장 탄성을 (storage modulus)과 손실 탄성을 (loss modulus)를 구하고 이를 변환시켜 시간에 따르는 응력완화 탄성을 (stress relaxation modulus) 곡선을 산정하였다(결과적으로 구해진 평탄 탄성은 Table 4에 나타내었다).

4. 결과 및 토의

NR과 SR에 sulfur, TMTD 및 DCP를 이용하여 가교시킨 (비충진) 시료와 여기에 카본블랙을 첨가시킨 (충진) 시료들에 대하여 단순 연신 실험을 행한 결과를 Mooney 응력 [식(3)] 대 변형함수 $f(\lambda')$ 의 형태로 나타내었다(Figs. 1~4 참조). 이때의 변형함수 $f(\lambda')$ 는 식(4)에서 정의된 함수이나 변형 λ 대신에 아래와 같이 정의되는 변형증폭요소 (strain amplification factor) λ' 으로 대치되어 사용된다.

$$\lambda' = (\lambda - 1)x_{eff} + 1 \tag{9}$$

여기서 x_{eff} 는 유효 Guth-Gold 증폭요소 [1,4]로서, 카

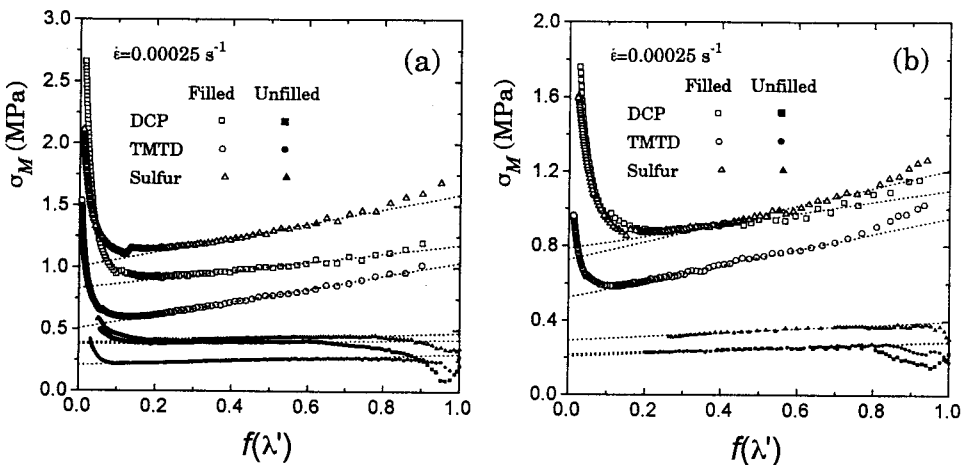


Fig. 1. Mooney stress versus deformation function $f(\lambda')$ obtained from the uniaxial elongation test with the elongation rate of 0.00025 s^{-1} . The rubber materials employed are (a) natural rubber (SMR-20) and (b) styrene-butadiene copolymer (SBR 1712).

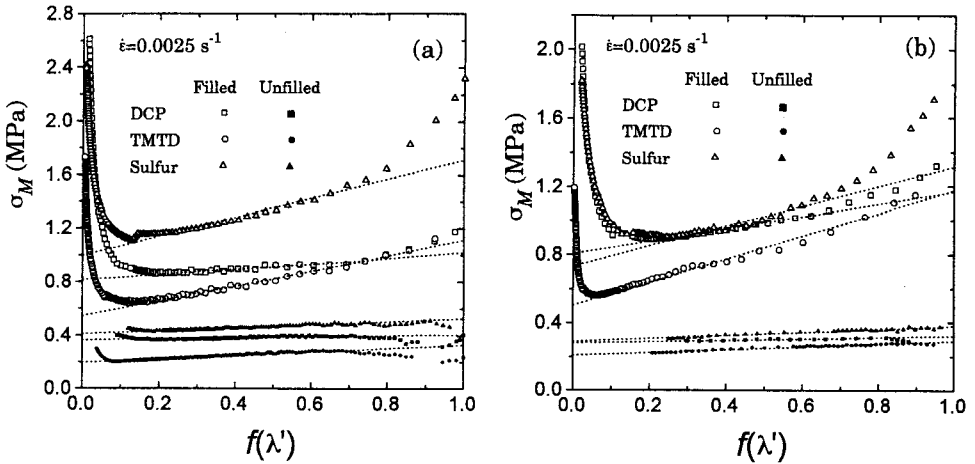


Fig. 2. Same plot as Fig. 1 but the elongation rate of 0.0025 s⁻¹.

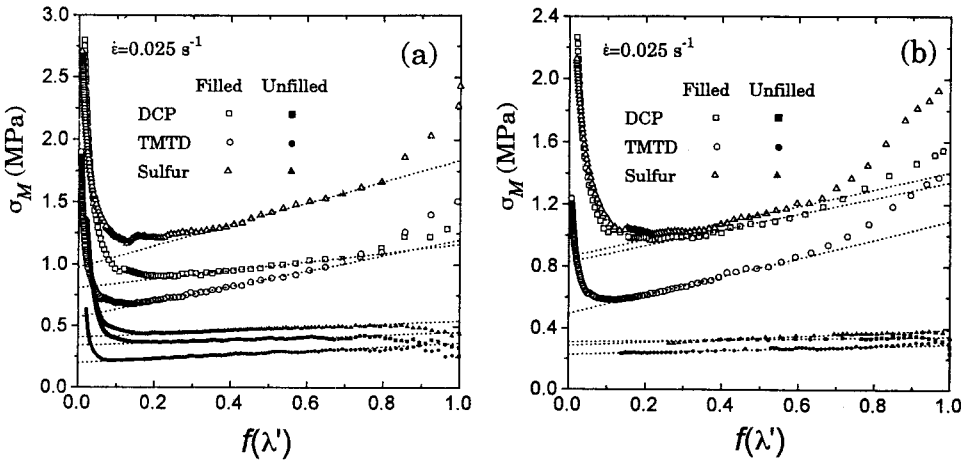


Fig. 3. Same plot as Fig. 1 but the elongation rate of 0.025 s⁻¹.

본블랙이 충전됨에 따라 고무상과 접촉하고 있는 카본블랙 입자들끼리 조밀한 공간에서 응집체 (aggregates)를 형성하는 경우 변형의 영향을 bulk 고무상보다 적게 받는데 x_{eff} 는 이러한 보정효과를 나타낸다. 이 x_{eff} 는 유효 충전제 부피분율 (effective filler volume fraction)에 대한 멱급수로 표현되는데 보통 그 2차항까지만 고려하고 Medalia의 경험식 [16]을 적용하면 아래와 같이 카본블랙 입자의 부피분율 ϕ 와 DBP 흡착수 Γ_{DBP} 의 함수로 표시될 수 있다:

$$x_{eff} = 1 + \phi(0.018\Gamma_{DBP} + 2.106) + \phi^2(0.028\Gamma_{DBP} + 3.197)^2 \quad (10)$$

본 연구에서 사용한 카본블랙의 경우 $\Gamma_{DBP} = 102.0 \text{ cm}^3/100\text{g}$ 이므로 이를 식(10)에 적용하고 다시 식(9)를 이용하여 Figs. 1~4의 변형함수를 산정하였다.

Figs. 1~4를 보면 카본블랙 충전계가 비충진계보다 전체 변형 (strain) 구간에서 응력이 크게 나타나고 있는데 이것은 카본블랙이 고무사슬상에 효과적으로 흡착되거나 카본블랙 입자끼리의 응집체 형성 등과 같은 효과가 모두 포함되어 변형에 대해 상대적으로 큰 값의 응력이 나타나는 것이다. 초기에 작은 변형이 적용되어 점차 증가함에 따라 (변형함수 $f(\lambda')$ 가 대략 변형 λ' 에 반비례하므로 그림에서 횡축의 오른쪽에서 왼쪽으로 진행됨에 따라) 비충진계의 응력은 거의 변화가 없으나 충전

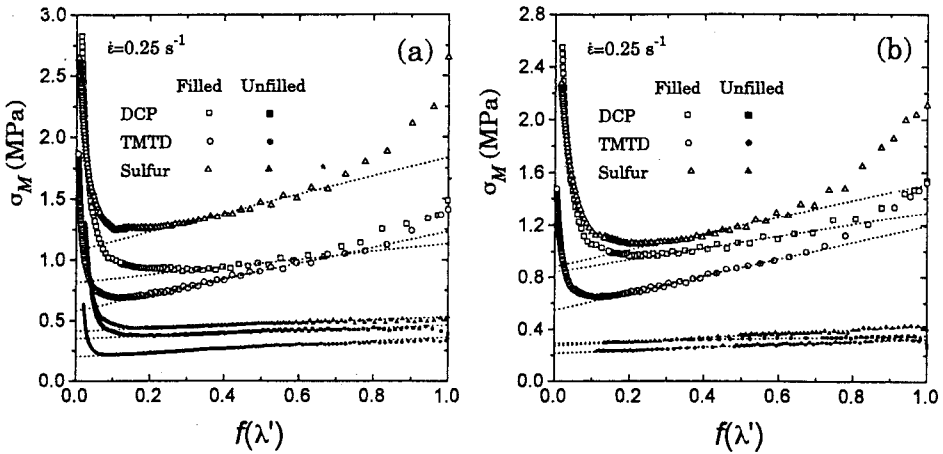


Fig. 4. Same plot as Fig. 1 but the elongation rate of 0.25 s^{-1} .

계의 경우에는 서서히 감소한다. 이는 변형이 증가함에
도 불구하고 비충진계의 망상 구조는 그 사슬들이 단순
히 신장되는 영향만을 나타낼 뿐이지만, 충진계는 카본
블랙 입자들이 망상 사슬 내에 결합되어 있기 때문에 비
충진계보다 짧은 strand length 한계 내에서 신장이 이
루어지는 것이며 따라서 이 짧은 strand length 상의
변형에 대한 응답으로서 응력이 감소하는 것으로 생각된
다. 그러나 충진계의 경우 큰 변형 영역 (그림에서 횡축
의 왼쪽 영역)에서 변형이 증가함에 따라 응력이 갑자기
상승 (upturn)하는데 이것은 strand length 상 뿐만
아니라 카본블랙 입자들과 망상 사슬간의 결합점에까지
변형이 영향을 미치게 되어 이에 대한 결합점들의 저항
으로 큰 응력이 나타나는 것이다. 즉 이러한 상승 응력
의 정도로 보아 카본블랙의 충진으로 고분자 망상이 우
수하게 강화 (good reinforcement)되었음을 판별할 수
있다. 이러한 강화로 인하여 카본블랙 입자들 표면에서
고분자 사슬들이 강하게 결합되어 사슬이 더이상 미끄러
지지 않는 효과 (nonslipping effect)까지 고려할 수 있
게 된다[17].

비충진계 및 충진계에 있어서 변형함수 $f(\lambda')$ 에 대해
Mooney 응력이 선형적으로 나타나는 중간적 변형 영역
에 식(3)을 적용하면 고분자 망상 시료의 가교결합 및
영킴에 대한 여러 가지 정보를 구할 수 있다. 즉 식(3)에
의해 주어진 data로부터 구한 (대략 $f(\lambda')=0.2$ 부터 최
소자승법으로 linear regression을 행함) 가교 탄성율
 G_c 와 영킴 탄성율 G_e 를 Table 2에 정리하였다. 단, 연
신속도 $\dot{\epsilon}$ 가 증가할수록 작은 변형 영역 (그림에서 오른

쪽 부분)에서의 응력 data가 비선형적으로 크게 증가하
는데 G_c 와 G_e 의 산정에서 이 구간도 배제시켰다.

Table 2에서 보면 카본블랙의 첨가로 인하여 모든 연
신속도 범위에서 G_c 와 G_e 가 거의 예외없이 증가하며 그
증가폭도 대개 비슷한 수준으로 나타남을 알 수 있다.
이것은 카본블랙의 충진이 가교된 고분자 망상에서의 가
교결합과 사슬 영킴에 대략 일정한 영향을 주고 있음을
반영한다. 카본블랙 비충진계에서 가교제에 따른 G_c 와
 G_e 는 그다지 큰 변화를 보이지 않으나 충진계의 경우는
그 차이가 확연히 나타난다. 즉 카본블랙이 충진된 NR
계의 경우 황)DCP)TMTD의 차례대로 높은 G_c 값을
보이며 G_e 는 황)TMTD)DCP의 순으로 나타난다. 반면
에 카본블랙 충진 SR계는 황과 DCP로 가교시킨 경우
가 비슷한 수준의 G_c 를 보이나 G_e 는 DCP보다 오히려
TMTD로 가교시킨 경우가 높게 나타난다. 이것은
DCP로 가교된 망상은 강직성 C-C 결합이 가교된 고
분자 사슬 내에 포함되기 때문에 그 가교 탄성율은 증가
하나, TMTD로 가교된 망상보다 사슬 구조가 매우 균일
하게 형성되므로 사슬 내 영킴에 의한 기여는 상당히 감
소하게 되는 경우 [18]라 할 수 있다. 전체적으로 보면
NR계는 황으로 가교된 망상이 카본블랙의 충진으로 인
한 강화가 가장 두드러지는데 반하여 SR계는 경우에 따
라 TMTD나 DCP로 가교된 망상이 황으로 가교된 망상
과 비슷한 가교결합 및 영킴 탄성율을 나타냄을 알 수
있다. 이것은 일반적으로 황을 이용하는 CV법으로 조성
된 망상이 EV법이나 과산화물을 가교법으로 조성된 망상
보다 인장강도 및 피로 저항성 등의 물성이 우수하게 나

타난다는 사실 [18, 19]과 부합되는 결과이다.

한편 연신속도 $\dot{\epsilon}$ 에 따르는 두 탄성율의 추이를 보면, 우선 카본블랙 비충진계에서 G_c 및 G_e 모두 그다지 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 그러나 카본블랙 충전 망상 시료에 있어서는, G_c 는 NR 및 SR계 공히 그다지 큰 변화를 보이지 않는 반면에 상대적으로 G_e 는 $\dot{\epsilon}$ 의 증가에 따라 상당한 변화를 겪음을 알 수 있다. 이는 카본블랙이 충전된 시료의 경우 화학적 가교결합 자체보다는 영켜 있던 사슬이나 가교결합간 사슬 부분이 카본블랙과 결합하여 연신흐름에 의해 쉽게 변형에 영향받음을 의미한다. 즉 카본블랙 입자가 고분자 사슬상의 가교결합 및 그외의 결합(영킴 등) 부분과 결합된 상황하에서, 연신흐름에 대해 가교결합 부분은 어느정도 고정적으로 유지되는데 반하여 (nonslipping 효과) 그 외의 사슬상 결합 부분은 친화적 변형 (affine deformation)이나

stretching 등을 겪는 것으로 고려할 수 있다.

고분자 망상의 가교 구조에 관련되는 몇가지 매개변수, 즉 망상 사슬의 평균 몰당 분자량 M_c , 고무상과 카본블랙간의 결합체 부분의 밀도 ν_f 및 그 평균면적 A_{PR} 등을 가교 탄성율 G_c 로부터 구할 수 있는데 그 결과를 Table 3에 정리하였다. 이러한 매개변수들의 산정에 있어서, 가교밀도 ν_f 는 카본블랙 충전 및 비충진계 각각에서의 G_c 값 비교로부터 도출되었기 때문에 타당할 수 있으나 A_{PR} 은 유동적 고무상과 카본블랙과의 결합체 면적을 직접적으로 표현하는 것이 아니라 평균적인 의미로 산정되었기 때문에 이에 대한 평가는 그다지 정확한 것이 아닐 수 있다. 다만 카본블랙 충전 고무 망상계의 구조적 복잡성 때문에 본 연구에서는 Heinrich와 Vilgis [10]가 택한 이 방식으로 평가하기로 한다. 카본블랙이 충전되면 고무 사슬간의 가교결합 뿐만 아니라 카본블랙

Table 3. Parameters of the polymer network samples, which are obtained from the crosslink modulus G_c .

Elongation rates (s ⁻¹)	Curing agent	NR				SR			
		ϕ	M_c^a (g/mol)	$10^{20}\nu_f^b$ (nm ²)	A_{PR}^c (nm ²)	ϕ	M_c^a (g/mol)	$10^{20}\nu_f^b$ (nm ²)	A_{PR}^c (nm ²)
0.00025	sulfur	0.00	5877.9			0.00	7978.6		
		0.25	3436.5	6.900	0.19	0.21	4915.6	5.723	0.23
	TMTD	0.00	10972.1			0.00	11370.5		
		0.25	6734.2	3.421	0.39	0.26	6672.0	3.498	0.38
		DCP	0.00	6063.5			0.00	10747.5	
0.25	3953.7		5.343	0.25	0.27	4438.5	5.651	0.24	
0.0025	sulfur	0.00	5579.0			0.00	8005.8		
		0.25	3446.8	6.718	0.20	0.21	4862.1	5.825	0.23
	TMTD	0.00	11696.2			0.00	11154.9		
		0.25	6266.4	3.886	0.34	0.26	6949.0	3.274	0.41
		DCP	0.00	6312.7			0.00	8316.9	
0.25	4026.1		5.306	0.25	0.27	4333.9	5.401	0.25	
0.025	sulfur	0.00	5633.6			0.00	8201.0		
		0.25	3527.9	6.523	0.20	0.21	4141.0	7.372	0.18
	TMTD	0.00	11463.4			0.00	10278.1		
		0.25	6013.5	4.080	0.33	0.26	7089.1	3.056	0.44
		DCP	0.00	6737.3			0.00	7568.1	
0.25	4070.9		5.387	0.25	0.27	4208.6	5.433	0.25	
0.25	sulfur	0.00	5525.5			0.00	8621.6		
		0.25	3191.5	7.467	0.18	0.21	4042.6	7.743	0.17
	TMTD	0.00	11350.5			0.00	10896.7		
		0.25	5889.6	4.182	0.32	0.26	6416.4	3.632	0.37
		DCP	0.00	6508.9			0.00	8033.1	
0.25	4050.9		5.338	0.25	0.27	4148.6	5.600	0.24	

^amolecular mass of network chains.

^bdensity of couples between rubber phase and carbon black particles.

^caverage area of the coupling site between rubber and carbon black.

과 사슬간 결합 및 카본블랙끼리의 응집체까지도 형성되므로 사슬간 결합 거리는 짧아지고 따라서 그 평균 분자량은 감소하게 된다. Table 3에서 카본블랙 첨가에 따른 분자량 감소량을 가교제별로 살펴보면, NR계는 대략 TMTD>황>DCP의 순서로 분자량 감소량이 큰 반면에 SR계는 매우 낮은 연신속도일 때만 DCP 가교 시료가 가장 큰 분자량 감소를 나타내다가 연신속도가 증가할수록 가교제에 의한 분자량 차이는 거의 사라지고 있다. 이로부터 NR계는 2개의 황 기능기를 가진 TMTD로 가교시킨 경우가 사슬내에서 가장 조밀하게 카본블랙 입자들을 분포시키며 (즉 카본블랙 응집체를 형성할 가능성이 가장 높다) SR계는 가교제에 상관없이 카본블랙 입자들이 거의 유사한 분포로 사슬내에서 결합된다고 할 수 있다. 한편 NR계와 SR계 공히, 고무상 사슬과 카본블랙의 결합체 밀도는 황>DCP>TMTD의 순서로 높은

값을 가지는데 반하여 고무-카본블랙 결합체의 평균 면적은 TMTD>DCP>황의 순서대로 높게 나타난다. 이것으로 보아 황으로 가황된 CV법 시료는 카본블랙 입자들과 가장 잘 결합하여 한 결합점 주위로 많은 결합점들이 분포되어 있는데 반하여 TMTD로 가황된 EV법 시료는 카본블랙과 사슬이 결합할 확률은 상대적으로 낮으며 2개의 황 기능기가 다른 고무 사슬과 가교할 가능성이 높음을 의미한다. 이는 위에서 설명한 TMTD가 카본블랙 입자들의 조밀한 분포를 유도하는 경향과 일치한다. DCP로 가교된 시료들은 다른 두가지 가교제의 특징, 즉 황이 용이하게 결합체를 형성하는 점과 TMTD가 결합체 분포를 조밀하게 유지하는 점을 함께 유지하는 중간적 성질을 가지므로 필요에 따라 응용할 수 있는 여지가 있을 것이다.

한편 고분자 망상의 영킴 구조에 관련되는 매개변수,

Table 4. Parameters of the polymer network samples, which are obtained from the entanglement modulus G_e .

Elongation rates (s^{-1})	Curing agent	NR				SR			
		ϕ	G_N^{0a} (MPa)	γ^b	r_{cb}^c	ϕ	G_N^{0a} (MPa)	γ^b	r_{cb}^c
0.00025	sulfur	0.00	0.950	0.810		0.00	0.759	1.022	
		0.25	5.487	0.906	0.894	0.21	7.941	0.683	1.496
	TMTD	0.00	0.707	1.017		0.00	0.747	0.919	
		0.25	5.915	0.832	1.222	0.26	6.333	0.718	1.280
	DCP	0.00	0.907	0.582		0.00	0.662	0.882	
		0.25	5.187	0.720	0.808	0.27	3.459	0.833	1.059
0.0025	sulfur	0.00	0.950	0.965		0.00	0.759	0.934	
		0.25	5.487	1.002	0.963	0.21	7.941	0.750	1.245
	TMTD	0.00	0.707	1.207		0.00	0.747	0.913	
		0.25	5.915	0.859	1.405	0.26	6.333	0.903	1.011
	DCP	0.00	0.907	0.618		0.00	0.662	0.681	
		0.25	5.187	0.546	1.132	0.27	3.459	0.898	0.758
0.025	sulfur	0.00	0.950	1.053		0.00	0.759	0.805	
		0.25	5.487	1.100	0.957	0.21	7.941	0.725	1.110
	TMTD	0.00	0.707	1.340		0.00	0.747	0.843	
		0.25	5.915	0.905	1.481	0.26	6.333	0.852	0.989
	DCP	0.00	0.907	0.979		0.00	0.662	0.664	
		0.25	5.187	0.726	1.348	0.27	3.459	1.068	0.622
0.25	sulfur	0.00	0.950	0.982		0.00	0.759	1.253	
		0.25	5.487	1.032	0.952	0.21	7.941	0.779	1.608
	TMTD	0.00	0.707	1.328		0.00	0.747	1.064	
		0.25	5.915	0.921	1.442	0.26	6.333	0.887	1.200
	DCP	0.00	0.907	0.961		0.00	0.662	0.841	
		0.25	5.187	0.689	1.395	0.27	3.459	1.006	0.836

^aPlateau modulus of polymer network samples obtained from the data of dynamic moduli at 20°C

^bdefined by $d_{melt}/d_{network}$.

^cdefined by $d_{network}(\phi)/d_{network}(0)$.

즉 용융체일 때와 망상 시료일 때의 가상적 관 직경의 비 γ 와 카본블랙 충전계 및 비충진계 망상간의 관 직경 비 r_{cb} 등을 영킴 탄성율 G_c 로부터 구할 수 있는데 그 결과를 Table 4에 정리하였다 (경험식(8) 및 관련된 설명 참조). 카본블랙의 충전에 따른 관경의 증가 (또는 감소)는 망상 사슬상에서의 사슬운동에 대한 제약조건이 완화 (또는 강화)됨을 의미한다. 카본블랙의 충전에 따른 영킴 요소의 변화는 r_{cb} 로서 대략 평가할 수 있는데 Table 4에서 보면, NR계의 경우는 매우 낮은 연신속도일 때를 제외하고는 TMTD>DCP의 순서로 관경 증가 (r_{cb})1) 폭이 크고 황 가교계는 오히려 관경이 감소 (r_{cb}) <1)하며, SR계는 황>TMTD 가교계가 관경 증가폭이 크고 DCP 가교계는 관경이 감소하고 있다. 이것은 고무상 물질 및 각 가교제간의 가교 mechanism에 따라 형성된 망상 사슬상의 제약조건 분포가 다르기 때문이다. 즉 TMTD-NR계와 황-SR계는 카본블랙의 충전으로 사슬 결합 (영킴 등) 부분 또는 결합되지 않은 카본블랙의 활성점이 많이 존재함을 의미한다. 이러한 상황은 근본적으로 가교제의 기능기의 수 (functionality)에 크게 의존한다[18].

망상 사슬상의 제약조건 또는 영킴 구조에 관련된 연구로서 연신초기에 미리 9회 정도의 반복적 신장-수축을 행한 시료에 대한 Heinrich와 Vilgis [10]의 결과에 따르면, 카본블랙의 충전으로도 거의 관경이 변화하지 않거나 단지 약간의 증가만을 보이고 있는데 이 결과는 사전의 반복적 변형 중에 카본블랙끼리의 상호작용이 이미 배제되어 망상 사슬에서의 제약조건도 약화된 때문에 결국 관경이 약간 증가하는 추세로 나타나는 것이라 하였다. 그러나 본 연구에서는 사전의 반복 변형을 가하지 않고 직접 단순 연신 실험을 행하였기 때문에 망상 사슬상에는 카본블랙끼리의 상호작용을 비롯한 고무-카본블랙 및 고무-고무간의 상호작용 등의 효과가 복합적으로 혼합되어 있을 것이다. 따라서 본 실험에서 얻은 결과는 각 효과가 분리되지 않고 복합적으로 나타난 것이라 보고 위에서와 같이 대략적으로만 해석할 수 밖에 없다. 더욱 정확한 해석을 위해서는 각 망상 체계의 화학적 및 물리적 결합, 그리고 카본블랙과의 상호작용 등에 대한 적절한 통계역학적 고찰과 이에 따른 세밀한 실험적 연구들이 이루어져야 할 것이다. 실제로 이렇게 복잡한 체계에 대한 연구는 현재도 각 효과별로 또는 효과들을 통합한 계에 대해서도 지속적으로 이루어지고 있다[19~21].

5. 결 론

카본블랙 입자로 충전 및 비충진된 NR 및 SR에 대해서 각기 다른 가교제 또는 가교 방식에 따라 가교시킨 고분자 망상 시료들에 대해 가교 탄성율과 영킴 탄성율 및 부수적으로 얻을 수 있는 가교 및 영킴 요소들을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. NR계에서는 황으로 가교시킨 망상이 카본블랙의 충전으로 인해 대체로 가교 및 영킴 탄성율이 가장 높게 나타나는데 반하여 SR계에서는 경우에 따라 TMTD나 DCP로 가교시킨 망상이 황의 경우와 거의 비슷한 수준의 가교 및 영킴 탄성율을 보인다.

2. 황으로 가교시킨 경우에는 카본블랙 입자들과의 결합력이 가장 우수하며 TMTD로 가교시킨 경우는 그 결합체들을 주변으로 분포시키는데 가장 뛰어나다. DCP로 가교시킨 경우는 황과 TMTD의 중간 성질을 갖는다.

3. NR계 및 SR계 공히 TMTD로 가교시킨 시료는 카본블랙 충전에 의해 관경이 증가하는데 이는 그 가교 mechanism상 2개 황 기능기의 역할 때문으로 생각된다. 황이나 DCP로 가교시킨 시료는 고무상의 성질에 따라 관경이 증가 또는 감소하는데 이에 대한 특정한 규칙은 찾기 어렵다.

4. 비충진계 시료는 연신속도의 증가에 의해 가교 및 영킴 탄성율이 거의 영향을 받지 않으나, 충전계 시료에서는 연신속도가 가교점이 아니라 단지 사슬간 영킴에만 영향을 주므로 영킴 탄성율의 변화에만 기여한다.

참고문헌

1. G. Kraus, *Adv. Polym. Sci.*, **8**, 155 (1971).
2. B.B. Boonstra, *Polymer*, **20**, 691 (1979).
3. Z. Rigbi, *Adv. Polym. Sci.*, **36**, 21 (1980).
4. J.B. Donnet and A. Vidal, *Adv. Polym. Sci.*, **76**, 103 (1986).
5. A.M. Bueche, *J. Polym. Sci.*, **25**, 19 (1957); J.E. Mark, *Kautsch. Gummi, Kunstst.*, **42**, 191 (1989); S. Wolff and J.B. Donnet, *Rubber Chem. Technol.*, **63**, 32 (1990).
6. "고무화학", *화학세계*, **35**(4), 23 (1995).
7. G. Heinrich, E. Straube, and G. Helms, *Adv. Polym. Sci.*, **85**, 33 (1988).
8. E. Straube and G. Heinrich, *Kautsch. Gummi, Kunstst.*, **44**, 734 (1991); G. Heinrich, *Kautsch.*

- Gummi, Kunstst.*, **45**, 173 (1992); G. Heinrich, N. Rennar, and J. Stahr, *Kautsch. Gummi, Kunstst.*, **45**, 442 (1992).
9. G. Heinrich and T.A. Vilgis, *Kautsch. Gummi, Kunstst.*, **46**, 283 (1993).
 10. G. Heinrich and T.A. Vilgis, *Macromolecules*, **26**, 1109 (1993).
 11. R.T. Deam and S.F. Edwards, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **280**, 317 (1980).
 12. J.M. Funt, *Rubber Chem. Technol.*, **61**, 842 (1988).
 13. F. Bueche, "Reinforcement of Elastomers", ed., by G. Kraus, Interscience, N.Y., 1965, p.1.
 14. J.E. Mark, *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 495 (1975).
 15. M.H. Wagner, *J. Rheol.*, **38**, 655 (1994).
 16. A.J. Medalia, *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 1172 (1972).
 17. J.E. Mark, "The Rubber Elastic State" in "Physical Properties of Polymers", 2nd ed., Am. Chem. Soc., 1993, p.3.
 18. T. Marinovic, M. Kralj-Novak, and Z. Veksli, *Kautsch. Gummi, Kunstst.*, **45**, 190 (1992).
 19. T.A. Vilgis, *Macromolecules*, **25**, 399 (1992).
 20. W.L. Hergenrother and J.M. Doshak, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1621 (1993).
 21. T.A. Vilgis and G. Heinrich, *Macromolecules*, **27**, 7846 (1994).