

## 카본블랙의 형태 특성이 천연고무 배합 물성에 미치는 영향

최 관 영 · 윤 재 룡<sup>†</sup> · 김 휘 중

한국타이어 중앙연구소  
(1997년 10월 28일 접수)

### Effects of Carbon Black Morphology and Loading Level on the Physical Properties of Natural Rubber Compound

Kwan Young Choi, Jae Ryong Yoon<sup>†</sup> and Hwi Joong Kim

R & D Center, Hankook Tire Co., LTD., Taejeon 305-343, Korea

(Received October 28, 1997)

#### ABSTRACT

Natural rubber was filled with 8 commercial carbon blacks covering range of rubber-grade products at different levels of filler loadings in order to investigate physical compound and vulcanizate properties. It was found that the curves of rubber property vs filler loading of both uncured compounds and vulcanizates can be superposed to one single master curve by introducing an effective volume fraction which is based on CDBP. The effective volume fraction,  $V_{Eff}$  was utilized to explain the variation of the stiffness of all rubber compounds. The surface area-corrected effective volume fraction,  $V'$ , was utilized to explain the formation of bound rubber, rebound and lambourn wear.

#### I. 서 론

고무사슬과 충전제 입자 사이의 강력한 상호작용으로부터 특이한 morphology가 생성되고 이에 따라 항복응력거동, 흐름 비등방성(flow anisotropy) 및 충전제 증가에 따른 탄성효과 감소 등의 유변학적 성질이 나타난다.<sup>1</sup> 이러한 상호작용이 carbon black과 같은 활성 충전제에 의한 고무 보강의 주요 인자임은 알려져 있으나,<sup>2</sup> 충전제의 morphological인자들이 compound 물성에서 어떤 역할을 하는지에 대해서는 명확히 규명되고 있지 못한 실정이다.

본 연구는 NR base 배합에서 carbon black mor-

phology와 함량 변화에 따른 결합고무(bound rubber) 형성과 배합물의 물성 시험을 통해 고무 보강의 주요 인자로 작용하는 carbon black의 morphological 특성을 규명하는데 목적이 있으며, 결합고무 생성과 고무 배합물의 물성을 효과적으로 표현할 수 있는 carbon black morphological 특성을 규명하고자 한다. 또한 carbon black morphology와 함량에 따른 충전제-충전제 상호작용과 고무-충전제 상호작용의 특성을 분석하고, 고무 compound의 물성 변화를 고무-충전제 network의 반응 관점에서 설명할 수 있는 실험적 기법을 연구하고자 한다.

## II. 실험

### 1. 고무배합 및 가황

본 시험에 사용된 carbon black은 Table 1과 같은 8종의 시판용 furnace black이며, 비표면적, DBP, CDBP(24M4) 및 Tint 등에 대해 (주)포스코켄에 의뢰하여 분석하였다. 고무는 천연고무 SMR-20을 사용하였고, Table 2의 시험편과 같이 NS-sulfur 가교시스템을 이용하였으며, carbon black은 35에서 65phr 까지 10phr 간격으로 변량하였다.

모든 배합은 2단계 혼합으로 배합하였고, 실험실용 밀폐식 혼합기(Kobe, BB-4)에서 가황제를 제외한 고무, 충전제 및 기타 배합제를 충전요소 0.67로 배합 후 two-roll laboratory mill에서 가황제를 첨가하였다.

Monsanto RPA2000의 가황곡선에서 얻어진 모든 배합물의  $t_{90}$  평균값(13분)+5분=18분 @150℃의 동일조건으로 가황하였다.

Table 1. Carbon Black Properties

Item	IA	N2SA	DBP	CDBP	TINT
LH10	108.2	110	135.4	107.4	110.5
HP1107	132.5	129.5	128.4	103.4	119
ISAF	125.1	117.3	115.2	95.8	113.5
HAF-LS	80	75.9	69	68.9	102.7
HAF	80.6	71.3	101.7	88.4	97.5
HAF-HS	88.8	92.8	118.3	98.5	107.2
GPF	35.2	34.8	92.6	71.9	58.1
GPF-S	33.2	35.1	87.8	70.8	60.5

Table 2. NR Formulations

Ingredients	phr
SMR-20	100
Carbon black*	35, 45, 55, 65
Zinc oxide	3
Stearic acid	2
Sulfur	1.5
TBBS accelerator	1
Carbon black*	Table 1

### 2. 물성측정

ASTM 시험법에 의거하여 결합고무, 무니점도 등의 미가황 물성과 인장물성, 반발탄성, Lambourn 마모, RDS(temperature sweep) 등의 가황물성을 평가하였고, Monsanto RPA 2000시험기<sup>3</sup>를 이용하여 주파수, 변형, 온도 및 시간조건을 적절히 조합하여 고무-충전제 morphology를 설명할 수 있는 시험방법(Morphology damage test 및 damaged morphology recovery test<sup>4-5</sup>)에 의해 시험하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 강성도

Medalia<sup>6</sup>와 Kraus<sup>7</sup>는 점도와 모듈러스 등 고무 compound의 강성도(stiffness)를 지배하는 carbon black의 특성은 DBP이며, Medalia<sup>6</sup>는 carbon-black aggregates의 voids내로 유입고무(occluded rubber)의 50% 정도가 응력으로부터 효과적으로 차폐되며, 이들은 carbon black을 추가로 투입한 것과 같은 역할을 한다고 하여 다음과 같은 effective volume fraction,  $V_{Eff}$ 을 제안하였다.

$$\phi' = \phi \frac{(1+0.02139DBP)}{1.46}; \dots\dots\dots (1)$$

여기서  $\phi$ 은 actual carbon black volume fraction이며,  $\phi'$ 은 effective carbon black volume fraction이다.

$$V_{Eff} = 0.5(\phi' + \phi); \dots\dots\dots (2)$$

상기 식 (1), (2)를 이용하여 점도와 모듈러스의 변화를 effective volume fraction,  $V_{Eff}$ 에 대한 상관성을 살펴보았으나, carbon black의 morpholgy 및 함량에 따른 변화를 효과적으로 표현할 수 없었다 (Fig. 1과 2).

그러나 식 (1)에 DBP값 대신 CDBP값을 사용할

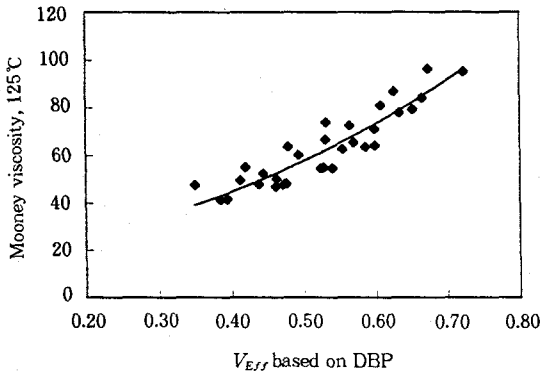


Fig. 1. Mooney viscosity vs  $V_{Eff}$  based on DBP.

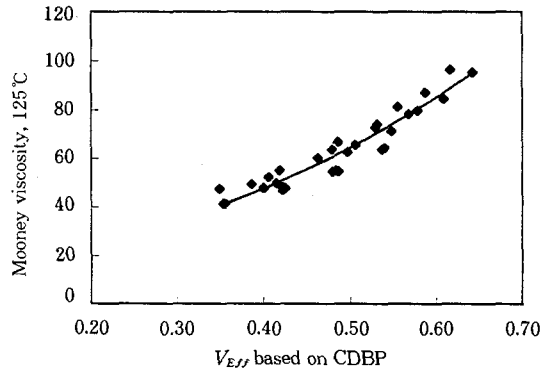


Fig. 3. Mooney viscosity vs  $V_{Eff}$  based on CDBP.

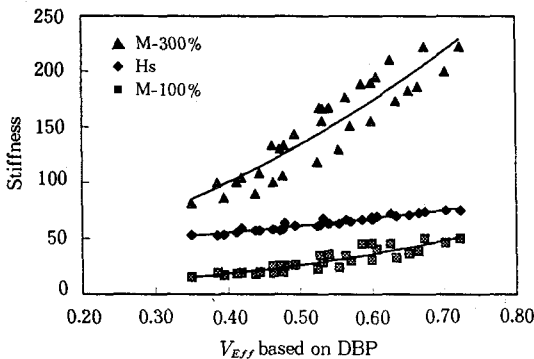


Fig. 2. Hardness and modulus vs  $V_{Eff}$  based on DBP.

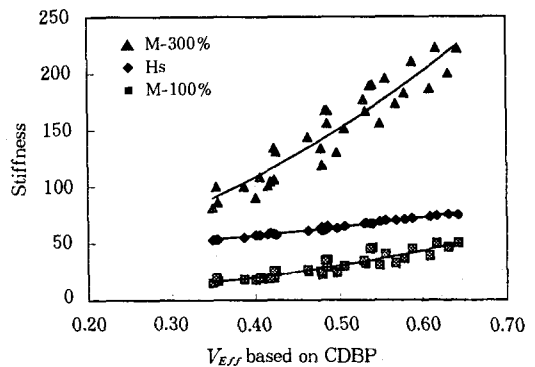


Fig. 4. Hardness and modulus vs  $V_{Eff}$  based on CDBP.

경우 Fig. 3과 4에서와 같이  $V_{Eff}$ 와 각 물성들에 대해 single master curve를 얻을 수 있었고, 상관성도 높은 수준을 나타내었다. 따라서 혼합시 고무물 고정화하여 응력으로부터 차폐 효과를 나타내며, carbon black을 추가로 투입한 것과 같은 역할을 하는 carbon black aggregate의 void는 DBP가 아닌 CDBP에 의해 결정됨을 알 수 있다.

따라서 식 (1)을 식 (3)과 같이 수정하여 식 (2)에 사용하였고, Einstein-Guth-Gold equation을 식 (4)와 같이 보완하여 점도와 모듈러스의 변화를  $V_{Eff}$ 에 대한 single master curve로 나타낼 수 있었다.

$$\phi' = \phi \frac{(1 + 0.02139CDBP)}{1.46}; \dots\dots\dots (3)$$

$$Y_{stiffness} = Y_0(1 + aV_{Eff} + bV_{Eff}^2) \dots\dots\dots (4)$$

여기서  $Y_0$ 은 unfilled gum 고무의 물성을 의미한다.

## 2. 결합고무 생성

8종의 carbon black에 대한 결합고무의 생성량을 비교하면  $HP1107 = LH10 > HAF-HS > ISAF \geq HAF > HAF-LS > GPF-S = GPF$ 의 순서로서 결합고무 함량에 가장 크게 영향을 주는 carbon black의 인자는 표면적이다. 그러나 표면적이 유사할 경우 압축된 DBP로 표현할 수 있는 구조가 결합고무 형성에 중요한 역할을 하였다. High structure carbon black이 높은 결합고무 생성을 보이는 이유는 high structure carbon black이 혼합 과정에서 더 쉽게 깨지게 되어 고분자-충전제 결합에 필요한 "facile new free

radical sources”라고 여겨지는 새로운 활성 표면을 형성하기 때문이며, high structure carbon black이 multiple molecular-segment adsorption의 확률이 높기 때문에 설명될 수 있다.<sup>2</sup>

한편 정상구조인 ISAF와 HAF는 표면적과 CDBP 측면에서 ISAF가 HAF보다 월등히 높은 수준의 결합고무 생성이 기대되었으나, 유사한 수준을 나타내었다. 이는 furnace 공정의 저온에서 생성된 표면적이 낮은 carbon black의 고표면활성에 기인한 것으로 생각된다.<sup>2</sup>

3. 결합고무와 V'의 관계

Effective volume fraction,  $V_{Eff}$ 이 carbon black의 함량 및 morphological 특성을 표현할 수 있었으므로 결합고무 생성량과의 상관성을 분석하였다. 그 결과 결합고무 생성량과 effective volume fraction,  $V_{Eff}$ 은 그래이드내에서는 일정한 경향을 나타내었으나, 표면적이 다를 경우에는 CDBP만을 고려한 effective volume fraction,  $V_{Eff}$ 로는 single master curve를 얻을 수 없었다(Fig. 5). 따라서 표면적이 서로 다른 carbon black에 대한 single master curve를 얻기 위해 표면적이 고정된 effective volume fraction,  $V'$ 의 개념을 도입하였다.<sup>6</sup>

$$Y_{bound\ rubber} = a' V' + b' V'^2 \dots\dots\dots (5)$$

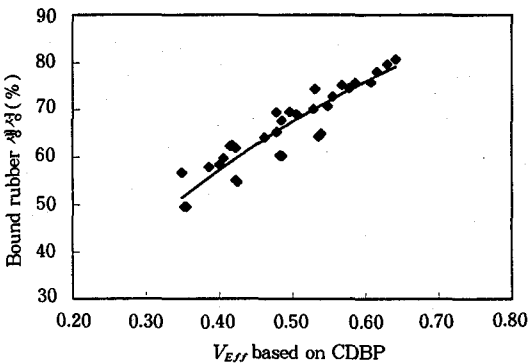


Fig. 5. Bound rubber vs  $V_{Eff}$  based on CDBP.

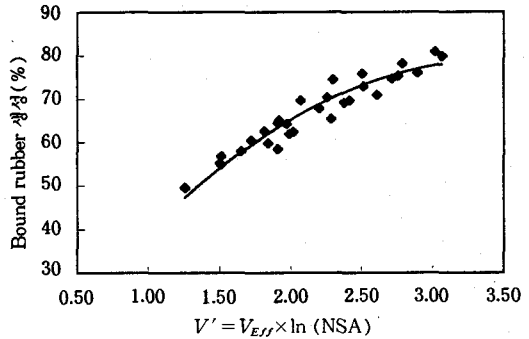


Fig. 6. Bound rubber vs  $V'$  (surface area-corrected effective volume).

$$V' = V_{Eff} \times \ln(NSA); \dots\dots\dots (6)$$

그 결과 Fig. 6과 같은 single master curve를 얻을 수 있었고, 충전제 함량이 많을수록 표면적과 CDBP가 클수록 결합고무 형성이 많음을 알 수 있다.

4. Networking factor,  $\eta$

RPA2000 시험기를 이용한 strain sweep 시험에서 low strain( $G'$  at 1% strain) 및 high strain( $G'$  at 14% strain) 모듈러스 모두 Fig. 7에서와 같이 CDBP값을 사용한  $V_{Eff}$ 과 높은 상관성을 나타냄에 따라 modified Einstein-Guth-Gold equation의 형태로 낮고 높은 변형진폭에서의 동적 모듈러스를 동시에 표현할 수 있었다.

$$\ln G' = \ln G'_0 (1 + \alpha V_{Eff} + \beta V_{Eff}^2) \dots\dots\dots (7)$$

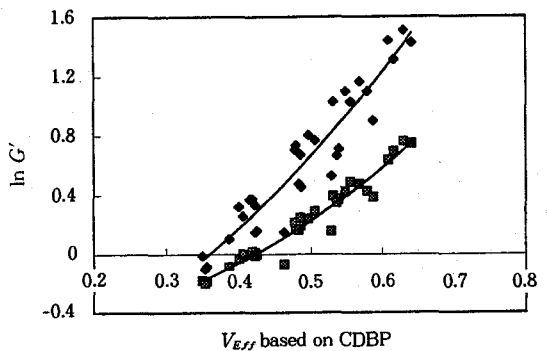


Fig. 7.  $\ln G'$  vs  $V_{Eff}$  based on CDBP.

즉 충전제 함량 증가와 CDBP 증가에 따라 동적 모듈러스가 증가하는 경향이며, 이는  $V_{Eff}$  증가에 따라 고무표면에 충전제 증가와 흡착 증가에 기인한 것으로 생각된다.

Payne<sup>8</sup>에 의해 제안된 carbon-carbon networking 요소에 대해 Ayala<sup>6</sup> 등은 낮고 높은 변형진폭 (1% and 25% DSA)에서의 동적 저장 모듈러스의 비율로서 정의한 바 있다. 본 시험에서는 RPA strain sweep 시험을 통해 초기 1% 모듈러스와 plateau value가 나타나기 시작하는 14% 변형에서의 동적 저장 모듈러스의 비율로서 충전제-충전제 상호작용에 의한 충전제 networking 요소, 즉 Payne 영향을 계산하였다. 그 결과 networking 요소,  $\eta$ 의 순서는 HP1107>ISAF>LH10>HAF-HS>HAF-LS>HAF>GPF-S=GPF의 순서로서 표면적이 충전제 network 형성에 주요 인자임을 알 수 있으며, LH10과 HAF가 그라이드내에서 비교적 낮은 수준의 충전제-충전제 상호작용을 나타내었다. Networking 요소,  $\eta$ 가 표면적에 주로 의존하므로 Fig. 8과 같이 표면적이 교정된 effective volume,  $V'$ 을 사용하여 식 (8)과 같은 networking 요소에 대한 master curve를 얻을 수 있었다.

$$\eta = \eta_0(1 + a'V' + b'V'^2) \dots\dots\dots (8)$$

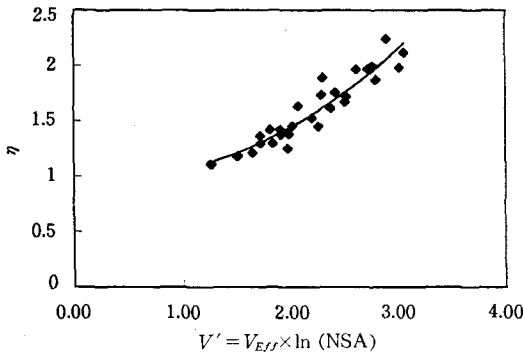


Fig. 8.  $\eta$  vs  $V'$ .

5. Interaggregate 거리,  $\delta_{aa}$

배합에서의 충전제 aggregate간 거리는 함량과 aggregate 크기에 의존하며, 각 aggregate는 uniform, randomly connected modules이라는 Medalia<sup>9</sup>의 occlusion 이론에 근거하여, Wang, Wolff and Tang<sup>10</sup>은 다음식과 같이 interaggregate 거리를 계산하였다.

$$\delta_{aa} = \frac{6000}{\rho S} (k\phi^{-1/3}\beta^{1/3} - 1)\beta^{1.43} \dots\dots\dots (9)$$

여기서  $\rho$ 는 carbon black 밀도,  $k$ 는 packing type에 의존하는 상수이다. Loose cubic packing의 경우  $k$ 는 0.806, face-centered cubic packing(most dense packing)의 경우  $k$ 는 0.905이며, normal packing의 경우에는 0.85이다.  $\beta$ 는 팽창요소로서 carbon black의 actual volume fraction에 대한 effective volume fraction의 비율로서 정의된다. 대개의 경우  $\beta$ 는 Wang<sup>10</sup> 등이 제안한 crushed DBP값과 equivalent sphere의 random packing의 이론을 사용한 다음식을 이용하여 계산된다.

$$\beta = \frac{\phi_{eff}}{\phi} = \frac{0.0181DBP+1}{1.59} \dots\dots\dots (10)$$

본 시험에서는 식 (10)의 DBP 대신 CDBP값을 이용하여 식 (9)의  $\delta_{aa}$  계산에 이용하였고,  $\delta_{aa}$ 와  $V'$  및 충전제 networking 요소,  $\eta$ 와의 관계를 Fig. 9에

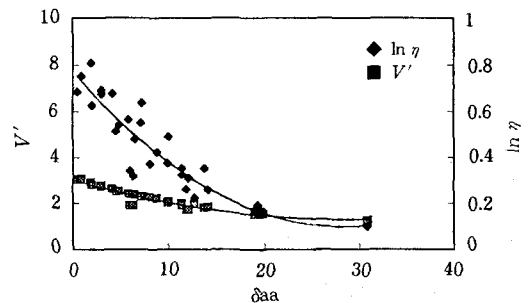


Fig. 9.  $V'$  and filler networking vs interaggregate distance.

각각 나타내었다. 즉  $V'$  증가에 따라 aggregate간 거리는 좁아지고, 충전제 network 형성은 많아짐을 알 수 있다.

$\delta_{aa}$ 는 충전제 networking 현상을 이해하는데는 유용하였으나, 식 (9)는 충전제 함량이 80phr 이상일 경우  $\delta_{aa}$ 가 (-)값을 나타내며(Wolff 등은 70phr 이하 수준에서만 시험함.<sup>11)</sup>, 혼합시간 등에 따른 충전제 분산의 효과가 배제되어 있으며, 또한 base polymer가 변화할 경우의 영향이 배제되어 있는 등의 문제가 있을 것을 알 수 있다.

6. 요소( $\sigma$ )

Ayala<sup>6</sup> 등은 carbon black과 고무간 상호작용의 정도를 표현하기 위해 다음과 같은 상호작용인자  $I$ 를 도입하였다.

$$I = \sigma/\eta \dots\dots\dots (11)$$

이때  $\sigma$ 는 stress-strain curve의 선형부분인 100%와 300% 신장율에서 모듈러스의 기울기로 정의되며, Ayala<sup>6</sup> 등은 고무-충전제 상호작용과 관련있다고 주장하였다.

각 carbon black의  $\sigma$ 의 순서는 HAF-HS>LH10>HAF>HP1107>GPF-S>GPF>ISAF>HAF-LS의 순서로 표면적과는 무관한 경향을 나타내었다. HAF-HS, LH10 및 HAF가 HP1107 및 ISAF보다 높은  $\sigma$ 값을 나타내고, GPF-S와 GPF가 ISAF 및 HAF-LS보다 높은  $\sigma$ 값을 나타낸 것은 Dannenberg<sup>2</sup>의 주장처럼 HAF, GPF 등 표면적이 낮은 carbon black의 경우 furnace process에서 저온으로 형성되어 표면활성이 높기 때문으로 해석될 수 있다.

본 시험결과와 1항에서 언급한 바와 같이 모듈러스는 CDBP와 함량만의 함수이므로 식 (2)의  $V_{Eff}$ 와  $\sigma$ 와의 관계를 살펴본 결과 높은 상관성을 얻을 수 있었고(Fig. 10), 이에 따라 다음식 (12)와 같이  $\sigma$ 를 표현할 수 있다.

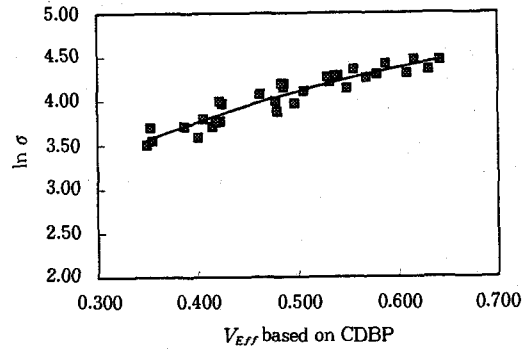


Fig. 10.  $\ln \sigma$  vs  $V_{Eff}$  based on CDBP.

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0(1 + \alpha V_{Eff} + \beta V_{Eff}^2) \dots\dots\dots (12)$$

따라서 Ayala 등이 도입한 상호작용인자  $I$ 는 충전제-충전제 networking 요소,  $\eta$ 와 강화지수라고도 표현하는  $\sigma$ 를 동시에 표현하는 방법이 될 수 있으며, 충전제의 고무와의 상호작용에 대한 충전제간의 상호작용 정도를 나타내는 척도가 될 수 있다. 이러한 관점에서 각 carbon black의 상호작용인자,  $I$ 의 수준을 비교하면 GPF-S=GPF=HAF>HAF-HS>LH10>HP1107>HAF-LS>ISAF의 순서를 나타내었다. GPF-S, GPF 및 HAF의 경우 고무-충전제 상호작용( $\sigma$ )은 HAF-HS 및 LH10보다 낮은 수준이나, 충전제-충전제 상호작용이 매우 낮아서  $I$  값이 가장 높게 나타났으며, HAF-LS의 경우는 충전제-충전제 networking은 보통수준이었으나, 저구조로서 고무와의 흡착능력이 적어서  $\sigma$ 가 가장 낮은 수준을 나타내었고, 이에 따라 상호작용인자가 낮은 수준을 나타낸 것으로 판단된다.

본 시험의 결과는 Ayala<sup>6</sup> 등의 SBR base 시험 결과와도 유사한 결과를 나타내었는데, Ayala 등에 의하면 표면적이 작은 N630, N650 등이 N330, N231보다 수소함량이 높은 것으로 보고하였다. 즉 저온에서 제조된 carbon black일수록 입자크기는 크지만, 표면의 수소함량등 표면활성이 높아서 충전제간의 network 형성보다는 고무와의 상호작용의 경향이 크다는 것을 의미한다.

### 7. Morphology Damage

미가황 조건에서의 morphology damage test 결과를 Fig. 11에 나타내었으며, carbon black filled compound는 보다 큰 변형에서 동적 모듈러스의 뚜렷한 손실이 있음을 알 수 있다. 이러한 곡선을 통해 고무-충전제 network의 공헌을 알 수 있다.

Leblanc<sup>1</sup>는 이러한 morphology decay 현상을 다음의 식으로 표현하였다.

$$G(s) = G_r + (G_0 - G_r) \times e^{-as} \dots\dots\dots (13)$$

여기서  $G_r$ ,  $G_0$ 는 각각 잔류 및 초기 모듈러스이며,  $a$ 는 decay 요소로서  $a$ 가 클수록 상대 decay가 빠름을 의미한다. 상기 식 (13)을 이용한 regression 결과  $G_r$ ,  $G_0$  및  $a$ 값을 얻었으며, 이러한 값들은 표면

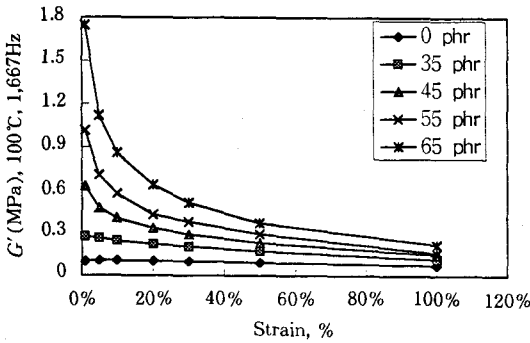


Fig. 11. RPA Morphology damage test of LH10, 100°C, 1.667Hz, before curing.

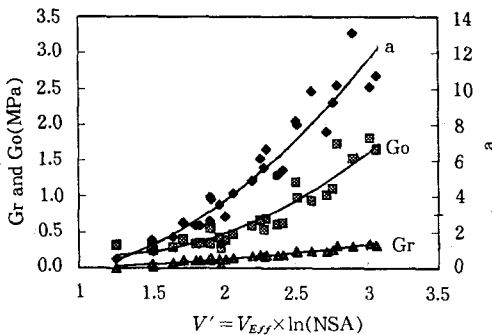


Fig. 12. Morphology decay analysis vs  $V'$ .

적이 고정된 effective volume fraction,  $V'$ 과 높은 상관성을 나타내었다(Fig. 12). 즉  $V'$ 의 증가에 따른 증가에 의해 초기와 잔류 모듈러스가 증가하고,  $V'$  증가에 따른 aggregate간 거리 감소로 인해 충전제 networking이 증가하여 morphology decay 요소,  $a$  값이 증가하는 경향을 나타내었다.

### 8. Damaged morphology recovery

50~100%에 이르는 큰 변형을 가하여 고무-충전제 network에 충격을 가하고 시간에 따른 상대 모듈러스의 recovery 현상을 Fig. 13에 나타내었다. 이때 상대 모듈러스는 Leblanc<sup>1</sup>에 의해 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{상대 모듈러스(\%)} = \frac{G_t}{G_0} \times 100 \dots\dots\dots (14)$$

$$\text{상대 모듈러스} = A \times t^B \dots\dots\dots (15)$$

여기서  $A$ 는 큰 변형을 가한 1분 후의 상대 모듈러스이며,  $B$ 는 recovery rate를 나타내는 인자이다. Damaged morphology test 결과 저장 모듈러스는 손실 모듈러스보다 recovery되는 속도가 빠름을 알 수 있고, carbon black이 충전된 가황 천연고무 배합물의 경우 damaged morphology가 완전히 회복되기까

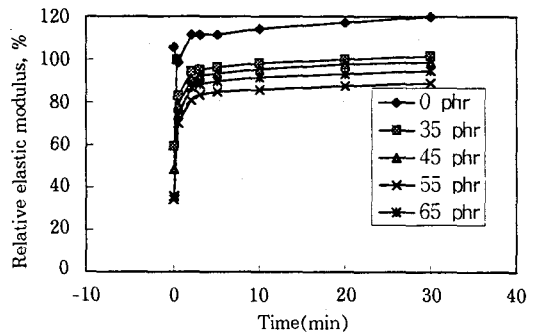


Fig. 13. RPA Damaged morphology recovery test of LH10, 100°C, 1.667Hz, after curing.

지에는 많은 시간이 필요함을 알 수 있다.

한편 Leblance<sup>1</sup>는 uncured SBR base 배합에서 어느 정도까지의 recovery에도 불구하고 큰 변형 후에 모듈러스의 영구적인 손실이 약 5% 정도 발생한다고 보고하고 있으나, 이는 NR에 변형을 가했을 때 나타나는 strain-induced crystallization 현상에 기인한 것으로 판단된다.

식 (15)의 A, B는 표면적이 교정된 effective volume fraction,  $V'$ 과 식 (5)의 형태로 높은 상관성을 나타내었으며(Fig. 14), 큰 변형에 의해 damaged morphology의 시간에 따른 recovery rate, B는  $V'$  증가에 따라 증가하는 경향이며, 이는  $V'$  증가에 따른 충전제 aggregate간의 거리,  $\delta_{aa}$ 의 감소와 결합 고무 증가에 따른 stress shielding 효과 증가에 기인한 것으로 판단된다.

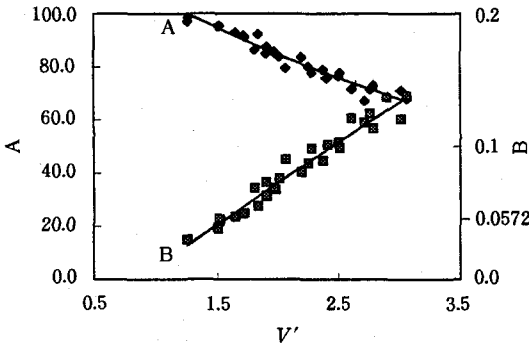


Fig. 14. Morphology recovery analysis vs  $V'$ .

9. Rebound

Rebound와 effective volume fraction,  $V_{Eff}$ 과의 상관성을 분석한 결과 그래이드내에서는 일정한 경향을 나타내었으나, 입자크기가 다를 경우에는 CDBP만을 고려한 effective volume fraction,  $V_{Eff}$ 로는 single master curve를 얻을 수 없었다(Fig. 15). 따라서 표면적이 서로 다른 carbon black에 대한 single master curve를 얻기 위해 표면적이 교정된 effective volume fraction,  $V'$ 을 사용하였고, 그 결과 Fig. 16과

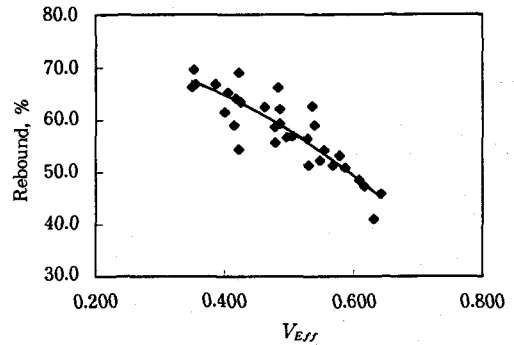


Fig. 15. Rebound vs  $V_{Eff}$  based on CDBP.

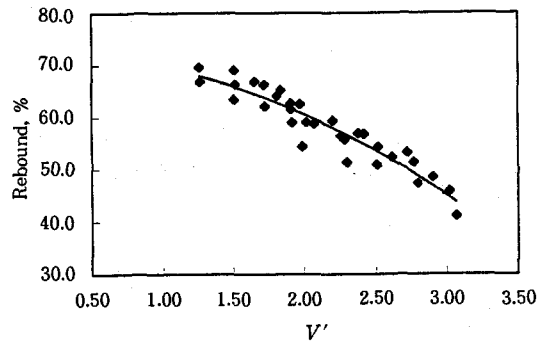


Fig. 16. Rebound vs  $V'$  (surface area-corrected effective volume fraction).

같은 single master curve를 얻을 수 있었다.

$$Y = Y_0(1 + a'V' + b'V'^2) \dots\dots\dots (16)$$

즉 반발탄성은 입자크기가 작을수록, CDBP가 클수록, 그리고 함량이 증가할수록 감소함을 알 수 있으며, 이는 충전제 aggregate간 거리 감소 및 결합고무 증가에 따른 고무의 이동성 감소에 기인한 것으로 생각된다.

10. Lambourn 마모

Slip율 25%와 35%의 조건으로 Lambourn 마모 시험결과 마모량도 상기 식 (16)의 형태로  $V'$ 과 높은 상관성을 나타내었다(Fig. 17). 이는  $V'$ 의 증가에 따라 결합고무 생성이 증가되고, 이에 따라 마모시 반복 스테레스에 대한 차폐 효과가 커지기 때문으로 판



단된다.

이러한 영향을 morphology recovery 시험을 이용하여 변형에 대한 고무-충전제 network의 반응의 측면에서 고찰해보면,  $V'$  증가에 따라 결합고무 생성이 증가하고, morphology recovery rate,  $B$ 가 증가하기 때문에 결국 마모량이 감소하는 것으로 해석될 수 있다.

Carbon black의 비교에서는 LH10=HP1107>HAF-HS>ISAF>HAF>HAF-LS>GPF>GPF-S의 순서로서  $V'$ 이 같은 수준인 LH10과 HP1107의 경우 내마모성에서도 동등수준을 나타내었고, HAF-HS의 경우 ISAF보다  $V'$ 은 낮은 수준이지만, 높은 CDPB 및 저표면적에 의한 고표면활성으로 인해 결합고무 생성에서는 ISAF 보다 높은 수준이었으며, 결국 내마모성에서도 유리한 결과를 보인 것으로 판단된다.

한편 적외선 온도계로 Lambourn 마모 시험시 마모 직후의 시편 온도를 측정된 결과 역시 식 (16)의 형태로  $V'$ 과 높은 상관성을 보였다(Fig. 17). 이는  $V'$ 이 증가할 경우 마모시의 반복 스트레스에 대한 시편의 morphology recovery rate가 증가하고, 또한  $V'$ 증가에 따른 interaggregate 거리가 감소하여 결국 연마석과 마찰이 많아지기 때문에 마모 직후 온도가 상승하는 결과를 나타낸 것으로 판단된다.

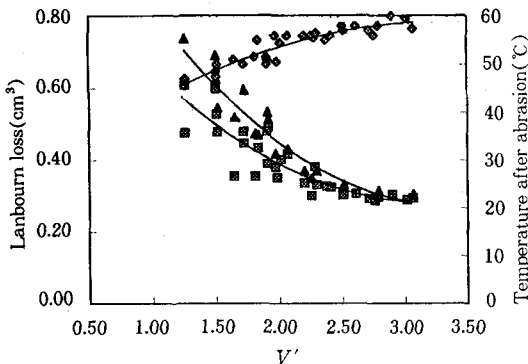


Fig. 17. Lamborun abrasion vs  $V'$ .

#### IV. 결 론

NR base에서 morphological 특성이 서로 다른 8종의 carbon black의 결합고무 형성 및 물성 변화를 carbon black의 표면적, CDBP 및 함량의 함수인 effective volume fraction의 개념으로 설명할 수 있다.

Carbon black의 effective volume fraction,  $V_{Eff}$ 은 CDBP 및 함량에 의존하며, 무니 점도, die swelling 등 미가황 물성과 정적 및 동적 모듈러스와 같은 강성도 높은 상관성을 나타내었다.

표면적이 교정된 effective volume fraction,  $V'$ 은 carbon black의 표면적, CDBP 및 함량에 의존하며, 결합고무 형성, 반발탄성,  $\tan \delta$ , 균열 성장 및 Lambourn마모 등의 물성과 높은 상관성을 나타내었다.

결합고무 형성이 많을수록 스트레스에 대한 차폐 효과가 증가하여 Lambourn 마모량은 감소하는 경향을 나타내었고, aggregate간의 거리가 짧을수록 충전제간 network 형성이 많아져서 히스테리시스가 증가하는 경향을 나타내었다.

RPA 시험기를 이용한 morphology damage test와 damaged morphology recovery test에서 frequency, strain, temperature 및 time 조건을 조합하여 충전 고무배합물의 변형에 대한 변형을 표현할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 실험에 협조해주신 한국타이어 중앙연구소의 물리실험실 관계자분들과 (주)포스코켄의 박유복 대리님을 비롯한 관계자 분들에게 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. J. L. Leblanc, *Eur. Rubber J.*, **171**, 33 (1989).
2. E. Dannenberg, *Rubber Chem. Technol.*, **59**, 521 (1985).

3. H. Pawlowski and J. Dick, *Rubber World*, 206/3, 35 (1992).
4. J. L. Leblanc, *Kauts. Gummi Kunst.*, 49/4, 258 (1996).
5. A. Y. Coran, and J. B. Donnet, *Rubber Chem. Technol.*, 65, 1016 (1992).
6. J. A. Ayala, W. M. Hess, G. A. Joyce, and F. D. Kistler, *Rubber Chem. Technol.*, 66, 772 (1993).
7. G. Kraus, *Rubber Chem. Technol.*, 44, 199 (1971).
8. A. R. Payne and R. E. Whittaker, *Rubber Chem. Technol.*, 44, 440 (1971).
9. A. I. Medalia, *J Colloid Interf. Sci.*, 32, 115 (1970).
10. M. J. Wang, S. Wolff and E. H. Tan, *Rubber Chem. Technol.*, 66, 178 (1993).
11. S. Wolff, M. J. Wang and E. H. Tan *Kauts. Gummi Kunst.*, 48, 82 (1995).