

실리카 및 카본블랙이 충전된 천연고무 가황물에서 배합방법이 파열특성에 미치는 영향

박성수 · 박병호* · 송기찬 · 김수경 †
전남대학교 고분자공학과, *금호산업(주) 기술연구소
(1999년 11월 16일 접수)

Effects of Mixing Mode on the Fracture Properties of Silica and Carbon Black Filled NR Vulcanizates

Sung Su Park, Byung-Ho Park*, Ki Chan Song, and Su-Kyung Kim †
Department of Polymer Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea
*R&D Center, Kumho Industry Co., 555 Sochon-dong, Kwangju 506-711, Korea
†e-mail : skkppsl@chonnam.chonnam.ac.kr
(Received November 16, 1999)

요약: 충전물의 함량비 및 배합방법을 달리하여 실리카/카본블랙 충전 천연고무 가황물을 제조하였다. 충전물의 함량은 고무에 대해 70 phr이 되도록 하였으며, 이들을 동시에 배합하여 제조한 가황물과 실리카를 먼저 배합하고 일정 시간 경과 후 카본블랙을 배합하여 제조한 가황물의 가황특성, 모폴로지, 그리고 인열특성 및 크랙성장속도 등의 파열특성을 비교하였다. 가공시, 단계배합물은 동시배합물보다 경화 속도 (t_{90})는 약간 느렸으나, 긴 유도시간 (t_2), 낮은 최대 토오크 값 (T_{max})을 보였다. 단계 배합물은 인열특성 및 크랙성장 특성에 있어서도 상대적으로 우수함을 보였으며, 실리카의 함량이 30 phr인 경우에 가공성 및 파열 특성이 가장 우수하였다.

ABSTRACT: Silica and carbon black filled natural rubber (NR) vulcanizates were prepared with different mixing modes and amounts of fillers. Curing characteristics, morphology, and tear properties of the NR vulcanizates were investigated. The NR vulcanizates filled with silica and carbon black sequentially showed longer induction time (t_2), cure index (t_{90}), and lower maximum torque (T_{max}) than the NR vulcanizates filled with them simultaneously, during curing process. The former showed superior dispersion of fillers and tear properties to the latter. The NR vulcanizates containing 30 phr of silica showed excellent properties in the experimental range.

Keywords: natural rubber vulcanizates, silica, carbon black, curing characteristics, tear properties.

서 론

최근에 들어, 타이어 산업용 보강재료로 오랜 기간 독점적인 지위를 차지하고 있는 카본블랙의 몇 가지 취약한 물성을 보완함과 아울러 저연비의 구현 등 환경적 요인을 이유로 실리카를 보완 및 대체 보강재로 적용키 위한 연구가 활발히 수행되고 있다. 실제,

실리카로 충전제의 일부를 대체한 경우, 내 cutting-chipping 특성과 인열저항 등이 현저히 좋아지며, 발열 및 내마모성 역시 개선되는 것으로 보고되고 있다.^{1,2} 그러나 실리카는 표면에 상당량의 수산기가 노출되어 있어, 비극성인 고무와의 배합시 카본블랙에 비해 분산성이 나쁠 뿐 만 아니라 가교촉진제의 아민기 등이 흡착되는 등 가공성 저하의 요인이 있으며,

따라서 기대만큼의 가교물성을 얻기가 쉽지 않은 것으로 알려져 있다.² 실리카의 고무 내에서의 분산성 조절은 실리카 미세 구조의 조절, 커플링제, 흡착방지 안정화제의 도입 및 효율적인 가교 시스템의 도입 등 화학구조의 개질을 이용하는 방법과²⁻⁴ 공정조건 즉 첨가물의 배합 순서 및 시차 등을 조절하는 방법 등의 적용을 생각해 볼 수 있으며, 전자와 관련하여서는 비교적 활발히 연구되어 많은 결과가 관련 문헌을 통하여 발표되고 있는 반면, 후자의 경우는 분산성이 각기 다른 첨가제의 고무와의 배합 조건이 가공성은 물론, 최종 모폴로지 및 물성에 중요한 영향을 줄 수 있음에도 불구하고 아직 이에 대한 연구가 미미한 수준에 머물러 있는 실정이다.

본 연구에서는 실리카와 카본블랙을 동시에 투여, 혼합시킨 천연고무 가황물과 이들을 시차를 두고 투여, 혼합시킨 가황물을 제조하여 이러한 투여시점의 차이와 충전제의 함량비가 가황특성 및 최종 모폴로지 거동, 그리고 험포용 타이어의 트레드 설계시 고려하여야 할 가장 중요한 변수의 하나인 내 cutting-chipping 특성을 반영하는 크랙성장 속도와 인열저항 등의 파열특성에 미치는 영향을 조사하였다.

이 론

파열현상(fracture phenomena)이란 물질 내에 새로운 표면적이 생성되는 현상으로서, 물질 내에 존재하는 고유 혹은 의도적으로 만든 결함에 크랙으로 성장하며 진행된다. 기계적인 힘을 어떤 물질에 가할 때 응력은 물질 내에 존재하는 결함에 집중이 되며, fracture는 부분응력이 어떤 임계값을 초과하는 지점에서 시작된다. 물질에 가해진 평균 적용응력에 대하여 크랙 선단(tip) 부분에서의 부분응력과 관련된 응력집중(stress concentration)에 대한 식은 Inglis에 의하여 유도되었다.^{5,6}

$$\sigma_t/\sigma = 1 + 2(L/r)^{1/2} \quad (1)$$

여기에서 L 은 가장자리 결함의 길이이고 r 은 인장되지 않은 시편 내에 있는 결함의 반지름이며, σ_t/σ 는 응력 집중 인자(stress concentration factor)로 정의되는, 물질에 가해진 인장응력(σ)에 대한 크랙

의 끝 부분에 작용하는 응력(σ_t)의 비이다. r 의 값이 L 보다 크게 작을 때, 식 (1)은 다음과 같이 바꿀 수 있다.

$$\sigma = \sigma_t r^{1/2}/2L^{1/2} \quad (2)$$

식 (2)에 따르면 인장 강도는 시편 내에 있는 크랙의 크기에 반비례하며, 결함의 크기가 증가하거나 크랙이 예리할수록 응력집중이 급격히 증가한다. 반대로 크랙의 끝 부분이 무뎠(blunted) 경우, 응력집중은 감소하며 인장강도는 증가한다. 그러나 식 (2)는 fracture 거동의 이해에 많은 기여를 했음에도 불구하고, 결함이 있는 고형물질의 응력분포를 결정할 수 없다는 한계가 있다. 이 문제를 극복하기 위하여 Griffith는 fracture에 대한 에너지 임계(energy criterion)를 정의하였다.⁷⁻⁹ 즉, 고형물질에 있어서 크랙의 성장은 단위 면적당 인열에너지가 새로운 면의 형성에 의해 생성된 자유에너지보다 클 때만 가능하다고 가정하였으며, 식 (3)으로 표현하였다.

$$- \frac{dW}{dC} > T \frac{dA}{dC} \quad (3)$$

식 (3)에서 T 는 단위면적당 표면자유에너지, W 는 총 탄성에너지, 그리고 dA 는 크랙에 의해 생성된 표면적의 변화율이다. Griffith 이론은 시편 내에 저장된 탄성에너지가 표면 자유에너지로 변하는 것을 크랙의 성장으로 묘사한 것으로서, 시편의 형태에 상관없이 인열에너지는 물질의 고유특성(intrinsic property)인 것으로 간주하였다. 크랙이 성장하기 위해서는 인열이 일어나는 크랙 선단에 충분한 에너지가 가해져야 하며 에너지보존의 법칙에 따라, 공급된 에너지는 fracture가 성장하는 동안 소비된 에너지와 같아야 한다. 즉,

$$\Delta W = \Delta W_s + \Delta W_p - \Delta W_e = T(\Delta A) \quad (4)$$

여기에서 ΔW_s 는 크랙이 성장한 결과 시편으로부터 방출된 순수 저장에너지, ΔW_p 는 크랙성장 후 측정장치의 위치에너지 변화, ΔW_e 는 크랙 성장의 결과로써 얻어진 순수 저장에너지를 나타내며, T 는 단

위 면적 당 fracture에너지, ΔA 는 fracture에 의해 생성된 표면적을 나타낸다.

가황고무에 있어서 인열물성은 기본적으로 크랙성장 특성에 크게 의존하며, 고무배합물 내에서의 크랙성장 특성은 파괴역학에⁸⁻¹¹ 기초를 둔 여러 가지 시험법을 사용하여 오랜 기간 많은 연구가 수행되어 왔다. 인열에너지는 trousers, simple edge-cut, pure shear 및 split 형 등 다양한 시편을 제조, 인장시험을 통하여 구할 수 있으나, 측정된 인열강도와 인열에너지가 선형 비례관계를 갖는 trouser 시험법이 일반적으로 널리 이용되고 있다.^{9,10} Trouser 시험시, 시편의 신장이 없다면 파열된 시편의 두께 (t)와 크랙이 성장할 때 얻은 힘 (F)으로부터 식 (5)를 사용하여 인열에너지를 구할 수 있다.

$$T = 2F/t \quad (5)$$

실 험

재 료. 천연고무는 SMR-5CV를 사용하였으며, 카본블랙은 LG 카본 제품인 N330을, 실리카는 톱프랑 제품인 Z-175를 사용하였다. 커플링제는 Si-69 (TESPT : bis(3-triethoxy silyl propyl)tetrasulfane, Degussa)를, 흡착방지 안정화제로는 폴리에틸렌글리콜 (PEG, 분자량 4000, 한국포리올)을 사용하였다. 산화아연, 스테아린산, 왁스 및 노화방지제 (HPPD(6PPD) : *N*-(1,3-dimethylbutyl)-*N'*-phenylenediamine) 등의 1차 배합 첨가제와 2차 배합시의 첨가물인 황 및 가황촉진제 (TBBS : *N*-t-butyl-2-benzothiazol sulfenamide, DPG : diphenyl guanidine) 등은 금호타이어 연구소로부터 제공받아 사용하였다. 본 연구에 쓰인 모든 시료와 시약은 공급받은 그대로 사용하였다.

시편 제조. 충전제의 혼합공정을 제외한 전체 배합 공정 및 PEG를 제외한 첨가제의 조성은 ASTM D3184-80에 따랐다. 1차 배합시, 충전제와 고무의 혼합은 카본블랙과 실리카를 동시에 투입하여 혼합시키는 방법 (동시배합)과 카본블랙을 실리카 투입 후, 일정시간(60초) 경과 후 투입, 혼합시키는 방법 (단계배합)으로 나누어 수행하였다. 고무에 대한 충전제의 총량은 70 phr로서, 실리카/카본블랙의 무게비가

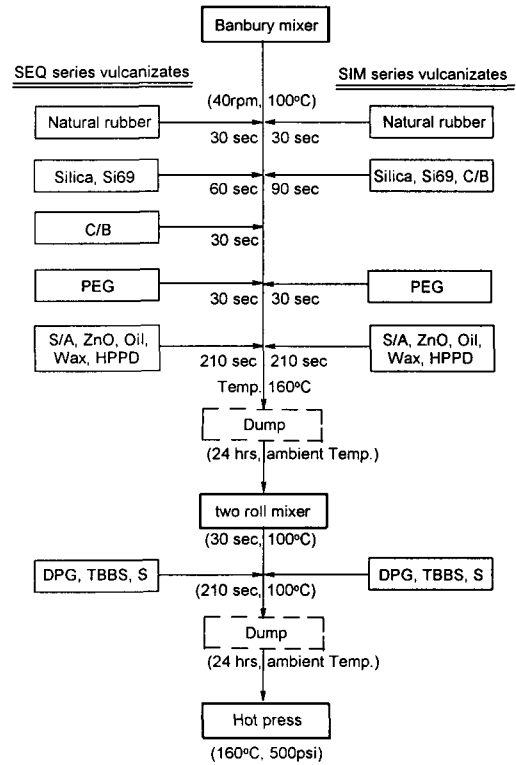


Figure 1. Schematic diagram of formulation procedure.

각각 10/60, 20/50, 30/40, 40/30, 50/20, 60/10이 되도록 조성을 변화시켰다. 고무와 첨가물들의 배합은 각각 100 °C로 조절된 1.6 L 밀폐식 혼합기 (BR banbury mixer, Farrel Co.)와 롤밀 (two roll mixer, Farrel Co.)을 사용하여 2단계로 진행하였으며, 각 단계 종료 후 탄성체 구조의 안정화를 위하여 상온에서 24시간 정치시켰다. Figure 1과 Table 1에 전 공정의 개략도 및 배합물의 조성을 각각 정리하였다. 최종 배합물은 레오미터 (MDR2000E, Monsanto)를 이용, 160 °C에서 60분간 측정하여 적정 가황시간을 결정한 후, 이에 따라 압력 평판식 전열기 (Hanil Co.)를 사용, 160 °C, 500 psi의 압력으로 시험시편을 제조하였다.

본 연구에서 제조한 시편에는 표현의 편의를 위해 약호를 부여한 바, 동시배합법으로 제조한 경우는 SIM00으로, 단계배합물은 SEQ00 등으로 표기하였으며, 알파벳 뒤의 00은 숫자로서 실리카의 함량

실리카 및 카본블랙이 충전된 천연고무 가황물에서 배합방법이 파열특성에 미치는 영향

Table 1. Formulations of Silica and Carbon Black Filled NR Vulcanizates(phr)

code	NR	silica	Si 69	C/B	PEG	S/A	ZnO	HPPD	wax	oil	DPG	TBBS	S
SIN-10	100	10	3	60	2	2	4	2	2	2	0.5	1.6	1.0
SIN-20		20		50									
SIN-30		30		40									
SIN-40		40		30									
SIN-50		50		20									
SIN-60		60		10									
SEQ-10	100	10	3	60	2	2	4	2	2	2	0.5	1.6	1.0
SEQ-20		20		50									
SEQ-30		30		40									
SEQ-40		40		30									
SEQ-50		50		20									
SEQ-60		60		10									

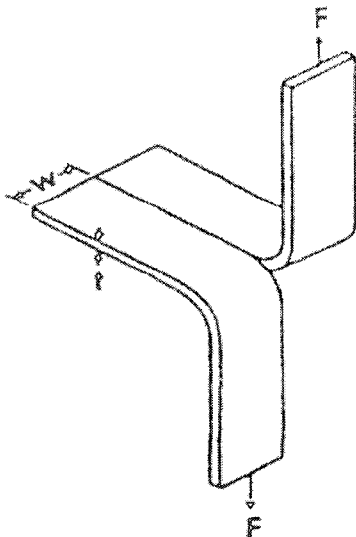


Figure 2. Geometry of trouser test.

(phr)을 의미한다.

인열물성. 30/100/3 mm ($2W/L/T$)의 치수로 가공된 시편의 양 가장자리에 13 mm 폭의 접착 테이프를 부착시킨 후, 그 중앙부를 예리한 면도날을 사용하여 약 2 mm 깊이의 예비균열을 주어, Figure 2와 같은 trouser 시편을 제조하였다. Trouser 시험은 인장 시험기(Instron model 6012)를 사용하여 200 mm/min의 속도로 상온에서 실시하였으며, 시간에 따른 tearing force의 변화를 측정, 그 peak force의 평균과 시편의 두께를 식 (5)에 대입하여 인열에너지를 구하였다. 측정이 완료된 시편의 파열

면은 peak force의 거동을 반영하는 바, 화상 분석기(CPS-40 Image analyzer, LPL Co.)를 사용하여 이를 관찰하였다.

EPMA 관찰. Electron probe micro analyzer(EPMA ; Shimadzu model 1400)를 사용하여, 200배의 배율로 고무 매트릭스내의 실리카의 분산성을 관찰하였다. 15 kV의 가속전압과 5 μ m의 파장을 갖는 beam으로 Si 원소만 mapping하였다.

동적굴곡특성. ASTM-D813에 따라 50 $^{\circ}$ C, 일정 응력하에서 반복굴곡에 의해 발생하는 균열 정도를 DMFC tester (Demattia flex cracking tester, Getty Inc.)를 사용하여 측정하였다. 굴곡속도는 300 cycles/min이었다.

결과 및 고찰

가공특성. Figure 3과 4는 실리카와 카본블랙의 배합방법 및 함량비에 따른 고무배합물의 유도시간(t_2) 및 가교도가 90%에 도달하는 시간(t_{90})을 도시한 그림으로서, 배합의 용이성 정도를 반영하는 t_2 가 길수록, 가황속도의 척도인 t_{90} 이 짧을수록 가공성이 우수함을 의미한다. 일반적으로 t_{90} 은 가교제와 가교촉진제의 영향을 가장 크게 받으며, 가공 온도와 시간 그리고 충전제의 함량 등과도 관련이 있는 것으로 알려져 있다. 카본블랙의 경우, t_{90} 은 처음에는 함량의 증가에 따라 짧아지다가 일정량 이상에서 다시 증가하는 경향을 보인다.^{11,12} 그러나 실리카는 첨가량이 많아질수록 가교촉진제 등의 흡착이 증가하므로 t_{90} 이

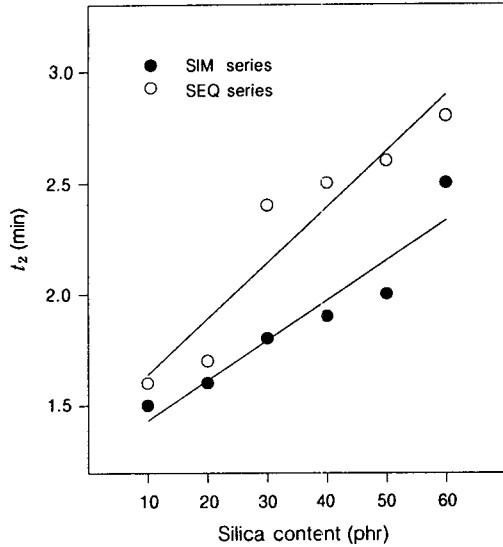


Figure 3. Time required to achieve 2% cure of the silica/carbon black filled NR compounds as a function of silica content and mixing sequence.

길어지게 된다. 본 연구에서는, 실리카 표면의 수산기와 수소결합을 함으로써 가교촉진제 등의 흡착이나 실리카간의 망상구조형성을 억제시켜 실리카의 분산성을 증진시킬 수 있는 것으로 알려져 널리 사용되고 있는 PEG를 흡착방지 및 실리카의 분산안정화제로 2 phr 사용하였다.¹³ Figure 3과 4에 나타난 바와 같이 실리카의 함량이 증가함에 따라 t_2 가 길어졌으며, t_{90} 의 경우는 실리카 함량이 30 phr에 이르기까지는 감소하다가 그 이후에는 다시 증가하는 경향을 보였다. 이는 카본블랙 표면의 여러 관능기 및 bound sulfur의 존재, 실리카에 의한 가교촉진제 등의 흡착, 그리고 이들 충전제들의 함량비 및 흡착방지 효과가 있을 것으로 기대되는 PEG의 실리카와의 조성비 등이 가황거동에 복합적으로 영향을 미치고 있는 때문으로 생각된다.^{14,15} Figure 5는 배합방법 및 실리카의 함량에 따른 160 °C에서의 최대 토오르크를 도시한 그림으로서, 실리카의 함량이 증가함에 따라 최대 토오르크가 감소하다가 30 phr에서 최소값을 보인 후, 다시 증가하는 거동을 보였다. 이는 실리카/카본블랙의 함량변화에 따른 분산성의 차이 등에 기인하는 것으로 생각되며, 실리카 함량이 30 phr을 넘어서면서 토오르크 값이 급격히 증가하는 이유는 실리카의 함량이

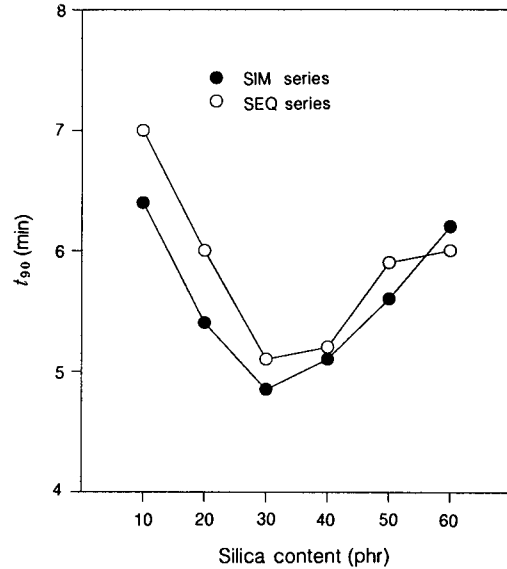


Figure 4. Time required to achieve 90% cure of the silica/carbon black filled NR compounds as a function of silica content and mixing sequence.

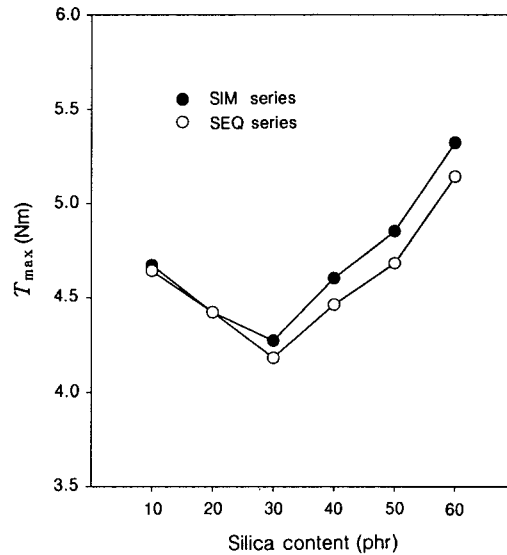


Figure 5. Maximum torque of the silica/carbon black filled NR vulcanizates as a function of silica content and mixing sequence.

증가함에 따라 실리카의 유효면적 및 실리카간의 반응이 증가할 뿐만 아니라, 상대적으로 많은 양의 실

리카 표면에 흡착된 충전제가 가교 온도에서 일부 용해되어 가교밀도를 증가시키는데 기여했기 때문일 것으로 여겨진다. 배합방법에 따라서는, 단계배합의 경우가 동시배합물보다 가황속도는 다소 느렸으나 낮은 토오크값을 보였으며, 실리카 함량이 30 phr 이상인 경우, t_{90} 값의 차이가 미미한데 반하여 t_2 의 경우에는 뚜렷한 차이를 보이는 것으로 미루어 카본블랙을 나중에 투입할 경우, 커플링제가 카본블랙과의 상호작용을 하게 될 기회가 줄어들어 따라 상대적으로 고무와의 상용성이 좋지 않은 실리카 분산에의 기여를 높임으로써, 충전제의 분산성이 전반적으로 개선되어 가공성이 오히려 향상된 것으로 해석된다.

인열에너지. 일반적으로 비결정성고무 내에서의 크랙성장은 가해진 힘에 대하여 수직 방향으로 진행하며, 힘의 변화가 매우 적은 steady 현상을 보인다. 그러나 충전제가 함유된 고무가황물의 경우, 크랙성장이 급격히 증가하면서 힘이 급격히 감소되다가, 다시 성장속도가 느려지면서 힘이 증가되는 현상을 반복하는 stick-slip 현상을 보이며, 이와 같은 거동의 인열 형태를 knotty tearing이라고 한다.^{7,9} Figure 6과 7은 각각 단계배합으로 제조한 가황물중 일부 (SEQ10, SEQ30)의 trouser 시험시의 시간에 따른 힘-변위 거동과 시험 후 관찰한 크랙 진행부위의 단

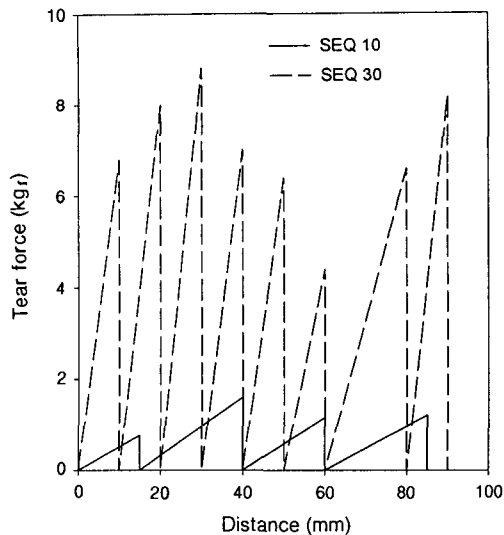


Figure 6. Knotty tearing behavior of SEQ 10 and SEQ 30.

면 사진으로서, 힘의 변화와 파열거동이 일치하고 있음을 보이고 있다. 본 연구에서의 모든 시편은 크랙의 성장과정에서 전형적인 stick-slip 현상을 보였으나, 실리카의 함량과 배합시차에 따라서는 힘의 크기와 변화 폭이 큰 차이를 보였다. Figure 8에 trouser 시험으로 측정된 각 시편의 tear force의 평균값을 식 (5)에 대입하여 얻은 인열에너지를 도시하였다. 그림에서 보듯이 실리카의 함량이 30 phr에 이르기까지는 인열에너지가 증가하다가 그보다 많아지면 다시 감소하였으며, 단계배합으로 제조한 경우, 실리

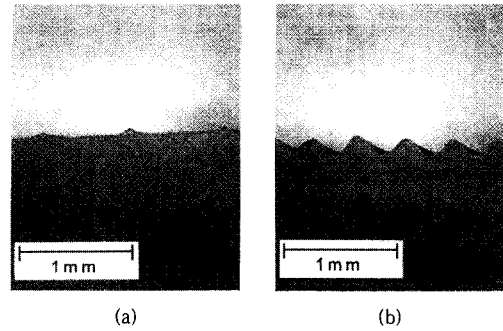


Figure 7. Image photographs of the fractured surfaces of (a) SEQ 10 and (b) SEQ 30.

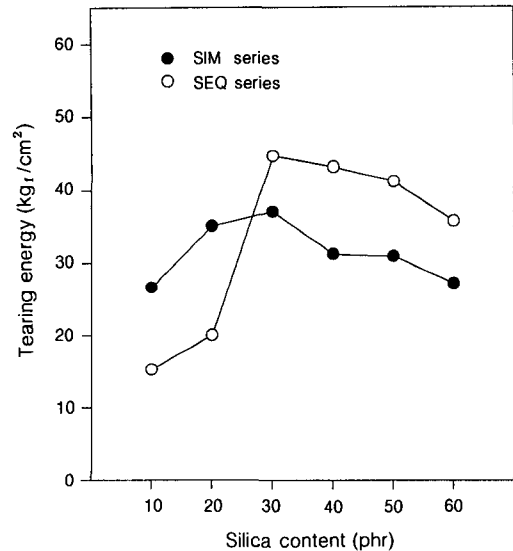


Figure 8. Tearing energy of the silica/carbon black filled NR vulcanizates as a function of silica content and mixing sequence.

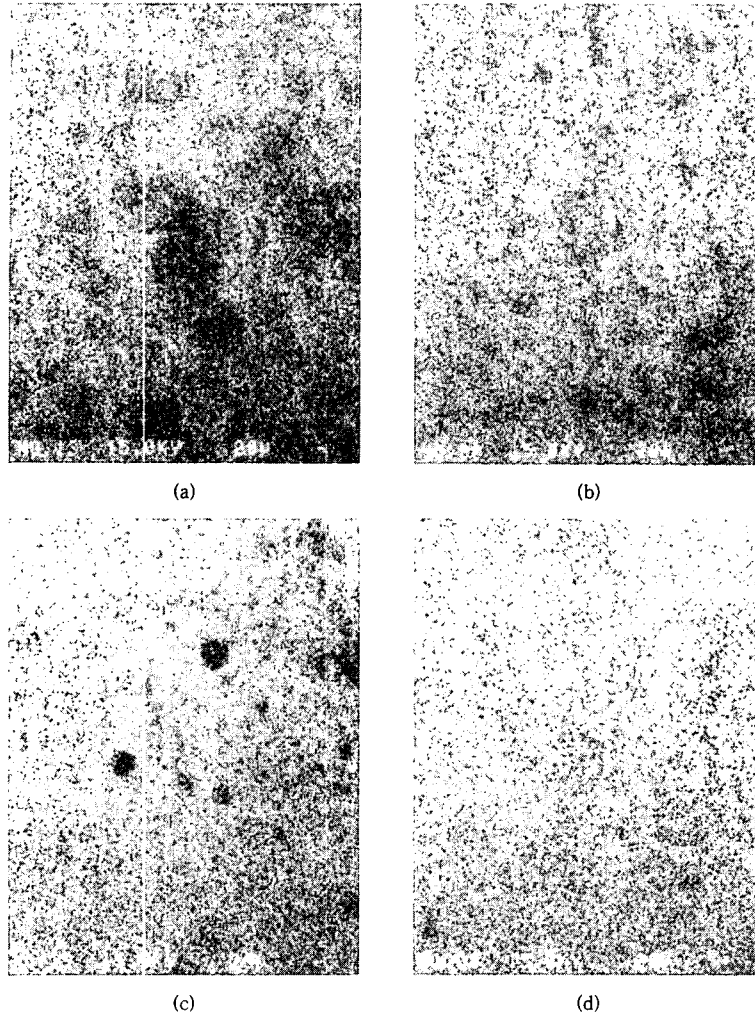


Figure 9. EPMA image of the silica/carbon black filled NR vulcanizates. (a) SIM 30, (b) SEQ 30, (c) SIM 40, and (d) SEQ 40.

카가 30 phr 미만일 때는 동시배합으로 제조한 가황 물에 비하여 낮은 인열에너지를 가졌으나, 30 phr 이상인 경우에는 매우 향상된 물성을 보였다. 이는 충전제의 분산성과 밀접한 관련이 있는 현상으로 생각되는 바, 가공성 거동에서도 검토했듯이 실리카가 30 phr 보다 적을 때는 카본블랙을 늦게 투입하면 상대적으로 함량이 많은 카본블랙의 배합이 충분히 이루어지지 않는 반면, 그 이상이 될 때는 앞서 고찰한 바와 같이 커플링제가 카본블랙과의 상호작용을 하게 될 기회가 줄어들어 따라 상대적으로 분산성이 좋지

않은 실리카 분산에의 기여를 높임으로써 충전제의 분산성이 전반적으로 개선되며, 특히 실리카/카본블랙의 배합비가 30/40일 때 이러한 효과가 가장 크게 나타나는 것으로 여겨진다. Figure 9는 실리카 함량이 각각 30 및 40 phr 함유된 동시배합 가황물과 단계배합 가황물 내의 실리카의 분산을 EPMA로 관찰한 사진으로서 단계배합 가황물이 동시배합 가황물보다, 실리카 함량이 30 phr일 때가 40 phr일 때보다 분산성이 좋음을 확인할 수 있었다.

크랙성장거동. Figure 10은 DMFC 시험으로부터

실리카 및 카본블랙이 충전된 천연고무 가황물에서 배합방법이 과열특성에 미치는 영향

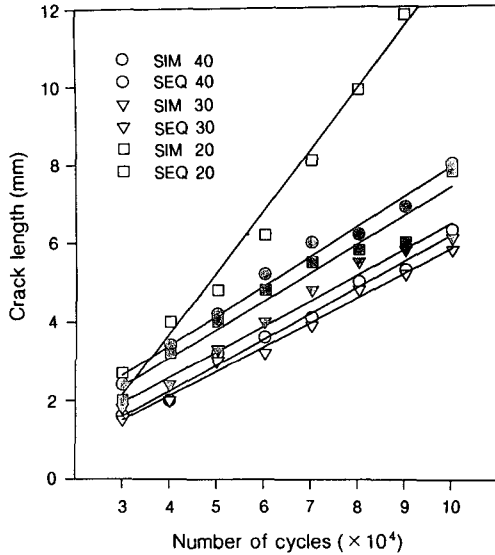


Figure 10. Crack growth length vs. number of cycles for the silica/carbon black filled NR vulcanizates.

열은, 실리카 함량을 달리하는 단계배합 가황물과 동시배합 가황물의 동적 반복피로에 따른 크랙의 성장 거동을 비교한 결과이다. 크랙의 성장은 인열저항, 즉 인열에너지가 클수록 지연될 것으로 예상되는 바, 그림에서 보듯이 실리카 함량이 30 phr인 단계배합 가황물(SEQ30)이 가장 낮은 성장속도를 보였으며, SEQ40, SIM30, SIM20, SIM40, SEQ20의 순서로 빨라져 앞서 검토한 인열물성 거동과 일치하였다. 실리카 함량이 많은 경우, 분산상이 비교적 좋지 않음에도 불구하고 인열물성 저하의 정도 및 크랙의 성장속도가 낮은 것은 실리카의 고유 물성에 기인하는 때문이라 생각된다.

결론

배합시간과 함량비를 달리하여 실리카와 카본블랙을 충전시킨 천연고무 가황물을 제조하여 가교물성, 인열에너지 및 크랙성장거동 등을 비교·검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

실리카와 카본블랙의 배합시간을 달리한 단계배합

가황물의 경우, 동시에 배합하여 제조한 가황물에 비하여 가공특성 및 인열저항 그리고 크랙성장 특성 등에 있어서 전반적으로 우수하였다. 또한 실리카 함량 30 phr을 경계로 가황속도와 최대 토오크는 감소하다가 다시 증가하는 거동을, 인열에너지는 증가하다가 다시 감소하는 거동을 보여 충전제의 함량이 고무에 대해 70 phr인 고무 배합물에 있어서, 실리카/카본블랙 배합비가 30/40일 때가 최적임을 확인할 수 있었다.

참고 문헌

1. M. P. Wagner, "Rubber Technology", ed. by M. Morton, p.86, Van Nostrand Reinhold, New York, 1987.
2. S. Wolff, *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 325 (1993).
3. M. Nasir, B. T. Poh, and P. S. Ng, *Eur. Polym. J.*, **25**, 267 (1989).
4. Y. Ikeda, A. Tanaka, and S. Kohjya, *J. Mater. Chem.*, **7**, 455 (1997).
5. C. E. Inglis, *Trans. Inst. Nav. Archit.(London)*, **55**, 219 (1913).
6. R. J. Eldred, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 391 (1972).
7. A. A. Griffith, *Phil. Trans. Roy.(London)*, **A221**, 163 (1920).
8. J. E. Mark, B. Erman, and F. R. Eirich, "Science and Technology of Rubber", Ch. 10, Academic Press, San Diego, 1994.
9. A. N. Gent and R. H. Tobias, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 2051 (1982).
10. A. G. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **3**, 168 (1960).
11. B. Y. Sohn, "Optimization of Carbon Black Loading in NR Compounds", Ph.D Thesis, Chonnam National University, 1998.
12. G. R. Hamed, H. J. Kim and A. N. Gent, *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 809 (1996).
13. F. W. Barlow, "Rubber Compounding", 2nd ed., Ch. 11, Marcel Dekker, New York, 1993.
14. J. Janzen, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 674(1982).
15. W. Hoffmann, "Rubber Technology Handbook", Hanser Publishers, New York, 1989.