

전기적 특성의 in-situ 측정에 의한 개질된 NR 블렌드의 가황 반응에 관한 연구

안 원 술[†] · 하 기 룡 · 서 송 혁 · 노 승 백 · 이 승 현
계명대학교 공과대학 화학공학과
(2003년 5월 12일 접수, 2003년 7월 11일 수정 및 채택)

A Study on the Vulcanization Reaction of Modified NR Blends by In-Situ Electrical Property Measurement

WonSool Ahn[†], KiRyong Ha, Soong-Hyuck Suh, Seung-Baik Rho,
and Seung-Hyun Lee

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
(Received May 12, 2003, Revised & Accepted July 11, 2003)

요 약 : 이소프렌 고무(IR)로 개질된 천연고무계의 NR/CB 복합재료의 가교반응에 대하여 반응도중의 전기적 성질 변화를 in-situ로 측정함으로써 주어진 샘플의 가교반응 특성을 연구하였다. 샘플의 전기적 성질이 가황반응이 진행되는 동안 샘플 내의 카본 블랙의 재정렬에 의해 연속적으로 변하기 때문에 샘플의 체적고유저항 값(ρ)의 변화를 반응시간의 함수로 표시하였다. 이로부터, 반응온도에 따른 반응시작 안정화시간(t_i), 최대반응속도 시간(t_p), 및 이 때의 최대반응속도 체적고유저항값(ρ_p)을 정의하여 이로부터 Arrhenius 도식을 이용한 해석을 시도하였다. 체적고유저항값 ρ 는 반응시작 전에는 $\sim 10^8$ order의 높은 값을 보이다가 반응시작 후에 급격히 떨어지는 안정화 시간, t_i 를 거친 후에 다시 최대반응속도를 보이는 t_p 에서 피크를 보이며, 그 이후에는 단조 감소하여 일정한 값으로 수렴하는 것이 관찰되었다. 한편, 샘플의 반응온도가 높아질수록 t_i 는 1~2분으로서 상대적으로 일정한 데 반하여, t_p 는 점점 더 짧아져 160°C의 반응온도에서는 3분 정도로까지 짧아지는 것이 관찰되었다. 또한 반응의 인가 주파수에 대한 변화로서, 약 1,000Hz이하의 저주파수에서는 상대적으로 낮은 활성화에너지(E_a)값을 보였으나, 10,000Hz의 높은 측정주파수에서는 더 큰 E_a 값을 나타냄으로서 반응온도변화에 민감함을 보여주었다.

ABSTRACT : A vulcanization reaction characteristics of an isoprene rubber (IR)-modified natural rubber/carbon black (NR/CB) composite was studied using in-situ electrical property measuring technique. Since the electrical conductivity of the sample composite would be changed continuously during the vulcanization reaction by rearranging of the carbon black particles within the sample, volume resistivity (ρ) might be obtained as a function of reaction time. A stabilization time (t_i), maximum reaction speed time (t_p), and volume resistivity at that time(ρ_p) were defined from the data for the Arrhenius analysis. Volume resistivity ρ showed a comparatively high value of $\sim 10^8$ order before the reaction started, and dramatically decreased to be stabilized within 1~2 minutes as soon as the reaction started. As the more time elapsed, thereafter, ρ decreased monotonously to a certain constant value through a peak, ρ_p at time

[†]대표저자(e-mail : wahn@kmu.ac.kr)

t_p , which was considered as the maximum reaction rate. As a result, while t_i values were comparatively constant as 1~2 minutes, t_p values showed to become shorter and shorter as the reaction temperature increased, exhibiting up to ca.3 minutes at 160°C. Meanwhile, as an effect of measuring frequency, activation energy, E_a showed higher values at measuring frequency of 10,000Hz than those at lower frequencies below 1,000Hz, showing to become more sensitive against the changes of reaction temperature.

Keywords : natural rubber, carbon black, vulcanization, resistivity

I. 서 론

고분자재료 중에서도 고무는 여러 산업 분야에서 응용되고 있다.¹⁻³ 고무 탄성체가 발견된 것은 지금으로부터 5세기 전으로 볼 수 있고 이것을 공업화 한 것은 약 150년 전의 일이다. 고무의 물성은 기본 수지의 특성뿐만 아니라 안정제, 가황제, 가황조제, 촉매 등과 같은 첨가제와 조성비, 가황 공정에서의 공정 조건에 의해 크게 달라진다. 가교 결합 공정인 가황 공정(vulcanization process)을 거치면서 고무의 물성은 크게 향상된다. 이 가황 공정은 1839년 미국의 C. Goodyear에 의하여 처음 발견된 이후 많은 연구 논문이 발표되었다.^{4,5} 천연 고무의 배합물을 가황할 때 황만을 단독으로 사용하거나 촉진제 없이 황, 산화아연 및 지방산만을 첨가하면 가황 반응은 거의 일어나지 않으며 황과 촉진제를 첨가하면 가황 반응은 일어나지만 효과적이지 못한 것으로 알려져 있다.^{6,7} 왜냐하면 고무의 가황 반응은 단지 고무분자와 황간의 결합이 아닌 가황 반응 활성화제, 황과 촉진제 비율, 가황 온도, 보강성 충전제 표면특성, 가황 시스템 및 온도의 영향을 받기 때문이다.

천연 고무(Natural Rubber, NR)는 동남아시아 등을 중심으로 한 연중 고온다습한 열대지방에서 자생하는 고무나무의 표피에 상처를 내어 이때 흘러 내리는 수액인 라텍스(latex)를 채취하여 농도를 물로 묽게 하고, 잡티분을 제거한 후 응고제를 첨가하여 고무분을 응고시킨 후 롤러를 통과시켜 탈수하는 과정을 거쳐서 보통 시이트 형태로 만들어지는데, 내열성, 내오존성, 내산성 및 내유성 등이 상대적으로 좋지 않다.

합성고무(Synthetic Rubber)는 1860년대부터 많은

연구가 이루어졌으나 별 다른 진척을 보지 못하다가 1, 2차 세계대전을 거치면서 천연고무에 대한 수요의 증가와 공급의 부족으로 인하여 천연고무와 비슷한 화학구조를 가진 화학합물의 개발로 비약적인 발전의 계기를 마련하게 되었다. 그 예로서 천연고무와 화학식이 같은 이소프렌 고무(Isoprene Rubber, IR)는 제2차 세계대전 후에 Li 촉매와 Ziegler 촉매가 개발됨에 따라 처음으로 합성되었으며 천연 고무와 화학구조식은 같지만 내림공정의 편의성 등 가공성이 좋은 장점이 있다. 또, 모듈러스(modulus)가 다소 낮으나 신율이 크고 천연 고무보다는 불순물이 적어 전기적 절연성이 좋다는 특징이 있다.

고무용 배합제는 크게 유기 및 무기 배합제의 두 가지로 나눌 수 있으며 유기 배합제는 제품의 가황 속도 조절, 가공의 원활화, 품질 개선 등의 목적을 위하여 소량 첨가에 의하여 유효한 효과를 내는 화학합물을 말한다. 무기 배합제는 제품의 가황 반응을 완성시키고 품질 개선 및 배합단가의 절감 등을 목적으로 사용되는 화학합물이다. 무기화학합물 중에서도 고무 보강제로 가장 많이 사용되고 있는 카본블랙은 비표면적, 구조, 응집체 크기 및 분포에 따라 고무의 보강성이 영향을 받는데, 원가를 절감하고 경도, 강도, 내마모성 등의 기계적 물성 및 화학적, 전기적 특성을 향상시킨다.^{8,9} 상용화된 카본블랙의 종류 중 한가지인 SRF (Semi Reinforcing Furnace)는 동적 특성을 요구하는 고무 제품에 주로 사용된다.

대량의 고무합성에도 불구하고 아직까지 천연고무는 많은 용도로 사용되고 있으며 천연고무의 단점인 내마모성, 내마찰력, 내후성 등을 개선하기 위하여 다양한 연구 방법이 동원되고 있으나 현재

까지도 최종제품의 물성과 조성비 및 공정조건과의 관계를 정량적인 방법으로 예측하는 것은 매우 어려운 것으로 알려져 있다.¹⁰⁻¹² 본 연구에서는 IR로 개질된 NR 블렌드의 등온 가교 반응에서 반응 중의 전기적 특성변화를 in-situ로 측정함으로써 이를 시간 및 온도와의 연관 함수로 표시하고 이로부터 고무가교 반응의 특성과 가교 반응 조건과의 연관성을 살펴보고자 하였다.

II. 실험

1. 실험 재료

매트릭스 고무로는 NR (SMR 20, Standard Malaysian Rubber)을 여기에 개질제로서 합성고무인 IR (IR-2000, 일본 합성고무)을 사용하였다. 보강성 충전제로는 카본블랙(CB) SRF (N-774, 금호석유화학)를 사용하였다. 첨가제로는 산화아연, 스테아린산을 사용하였고, 가교제로는 황을 가황 촉진제로는 티우람계(TT, Tetramethylthiuram Disulfide)와 술펜아민계(CZ, N-Cyclohexyl-2-benzothiazoyl Sulfenamide)를 사용하였고, 산화방지제로는 아민계(3C, N-Phenyl-N'-isopropyl-p-phenylenediamine) (SUNNOC)를 사용하였다. 실험에 사용된 NR계 블렌드 재료의 종류와 배합 비율 구성은 Table 1에 보이는 바와 같다.

2. 전기적 특성의 in-situ 측정

시료고무의 가교반응 도중의 전기적 성질을 측정하기 위하여 LCR meter (Hioki, 3522- LCR Hister) 와 자체 제작한 가열 프레스(수동 유압식)를 사용하였으며 프레스 압력을 유지하기 위해

Air-Compressor (Air Tech, AT-2025D) 를 사용하였다. 측정 장치의 개략도를 Figure 1에 나타내었다. 측정용 셀의 디자인은 테프론에 스테인레스 스틸로 만든 전극이 금형의 상, 하부에 부착되어 있고 상부의 전극 직경은 35 mm, 하부의 전극 직경은 40 mm로 하였다. 고무 시료는 프레스 압력을 약 100 kgf/cm²으로 가하여 두께 0.5 mm가 되도록 한 뒤에 반응이 시작되도록 하였다. 또, 가황 반응 온도는 120, 130, 140, 150 및 160℃에서 등온 반응이 이루어지도록 정하고 가황 시간은 측정되는 전기 저항값이 일정해 질 때까지 계속하였다. 데이터 처

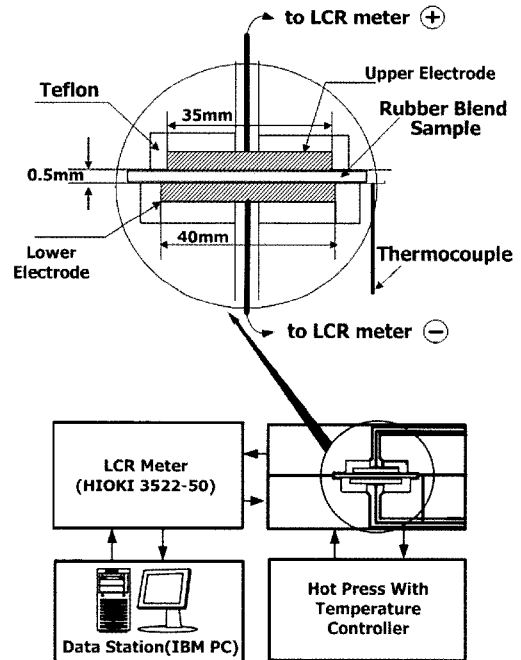


Figure 1. Schematic diagram of measuring equipment.

Table 1. Sample Formulation of IR-modified NR Blend

Component	Rubber		Filler, X-linkers & Processing aids				Antioxidant		Accelerator	
	NR	IR	CB (SRF)	S ₈	ZnO	Stearic Acid	SUNNOC	3C	TT	CZ
Composition [phr]	75	25	45	2	11	4	3	3	1	1

리를 위해 GPIB board를 통해 LCR meter와 PC를 연결하였고, LabView 프로그래밍 언어를 이용하여 만들어진 응용 program으로 데이터를 처리하였다.

III. 결과 및 고찰

고무에 황을 첨가함으로써 이루어지는 가교 결합(crosslinking)은 둘 또는 그 이상의 사슬이 서로 화학적으로 결합된 것이다.¹³ 사슬(chain)과 접합점(junction)사이의 상호작용은 일반적으로 공유 결합이며 이온적 상호작용이나 쌍극자간의 작용, van der Waals 힘과 같은 가역적이고 물리적인 상호작용 등은 가교 결합 효과를 더욱 명백하게 한다.¹⁴ 이러한 가교 결합에 의한 망상 구조(network structure)를 형성함으로써 가교 결합된 중합체는 적어도 사슬 당 2개 이상의 가교 결합을 포함하며 다른 사슬과의 이차원적 또는 삼차원적 망상구조를 형성하면서 연결된다. 또 가교 결합은 중합체가 망상구조를 형성하는 것으로 고무의 가교 반응은 주로 황을 사용하여 이루어지게 되기 때문에 흔히 가황 반응(vulcanization)이라고 한다.^{4,13}

고무의 가교 반응은 탄성률, 인장력, 형상 안정성 등과 같은 고무의 물성을 향상시키기 때문에 매우 중요한 반응이다. 가교 반응시 가교제로는 산

소(O), 황(S), 셀레늄(Se), 텔루륨(Te) 등이 사용되는데, 원자량이 작은 산소는 반응이 빨리 일어나서 가교와 동시에 파괴되며 원자량이 큰 셀레늄, 텔루륨은 반응이 느리기 때문에 원자량이 중간정도인 황이 주로 사용된다. 한 개의 가교 결합을 얻기 위해서는 40~100개의 황 원자를 배합하여야 할 만큼 황과 고무의 직접적인 반응은 쉽게 진행되지 않으며, 단지 6~10개 정도만이 실제 가교 결합이 이루어지며 나머지 원자들은 고리를 생성해서 주 사슬을 따라 퍼져 있는 것으로 보고되고 있다.¹⁵ 고무 블랜드의 물리적 성질 및 안정성은 가교 결합 형태 및 가교 밀도에 의존한다. 또한, 가교 결합 형태 및 가교 밀도는 황과 촉진제의 비율, 가황 온도 및 활성화제에 의한 가황 속도에 의해 결정된다.^{16,17}

전체 생산량의 90~95%이상이 고무제품에 이용되고 있는 카본블랙(CB)은 그 화학적 조성이 탄소 성분 97% 이상이며, 표면에는 수소, 산소, 질소, 유황 등이 관능기(functional group)로 존재한다.¹⁸ 카본블랙은 1910년 초까지는 주로 인쇄잉크나 도료의 안료로 사용되어 왔으나, 카본블랙이 고무에 보강성을 부여한다는 사실이 발견된 후 고무 블랜드의 물성 강화의 목적으로 많이 사용되고 있다. 또, 카본블랙은 그 자체만으로도 전기 전도성을 가지

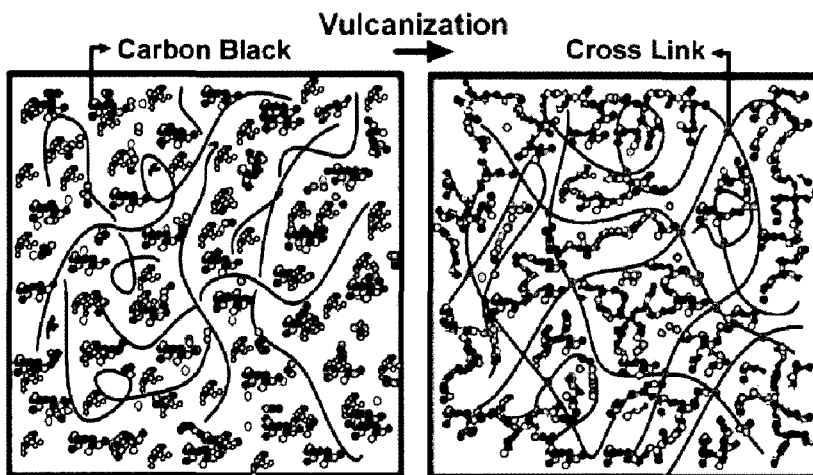


Figure 2. Rearrangement of carbon black particles before and after vulcanization in a rubber blend.

는데 도전율이 $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 정도 된다.¹⁹ 고분자 물질의 전도성 충전제로도 사용되고 있는 카본블랙의 경우 전기전도성은 충전된 전도성 충전제가 서로 접촉함으로써 도전성 충전제 입자가 쇠사슬처럼 연결되어 도전성을 나타낸다.

등온 상에서의 가교 반응 도중에서 고무 블랜드의 전기전도에 영향을 주는 인자로는 혼합 분산계의 모폴로지, 고분자 사슬의 배향, 온도, 카본블랙의 종류 및 첨가량 농도, 성형 압력, 카본블랙과 고분자의 구조 등을 들 수 있는데, Figure 2의 모식도에서 보이는 바와 같이 가교 반응이 진행됨에 따라 분산되어 있던 카본블랙간의 재배열이 이루어짐에 따라 전하의 이동이 그 입자들 사이에서 여러 가지 배열상태를 가지는 사슬에 따라 전기적 성질이 달라지는 것으로 생각된다.²⁰ 이러한 CB의 재배열에 의하여 전기적 저항이 변화하게 되는 전기 전도 메커니즘의 모식도와 이론과 등가 회로를 Figure 3에 나타내었다.²¹ 이에 관한 이론으로서 1938년 Kemp²²에 의한 카본블랙간에 접촉 연쇄 구조(contacting chain structure) 이론과 1957년 Polley와 Boonstra²³에 의한 전자 터널 이론(electron tunneling theory)이 있다.

IR로 개질된 NR 블랜드는 반응도중의 전기적 특성이 위에서 말한 CB 등의 재배열 등에 의해 크게 달라질 수 있는데 Figure 4는 등온 가교 반응도중의 체적 고유 저항과 반응 시간과의 관계를 나타낸 것이다. 체적고유저항(ρ)은 측정전극의 면적(A)과 시료의 두께(l) 및 측정된 저항값 R로부터 환산($\rho = R \cdot A / l$)하여 계산하였다. 즉, 저항값 R은 Hioki LCR meter를 이용하여 인가전압 5V에서 인가 교류주파수를 1Hz, 1,100Hz 및 10,000Hz로 변화시키며 측정하였고 등온 가교반응의 온도조건도 130, 140, 150, 및 160°C의 서로 다른 온도로 변화시키면서 실험하였다. 시료의 전반적인 저항값의 변화는 각 반응 온도의 시작점에서는 약 $\sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 큰 체적 고유저항값을 보이다가 반응 초기에 급격하게 감소하게 되고 그 이후에는 점차적으로 감소하여 일정한 값으로 변화하는 패턴을 보여 주었다. 그러나 한 가지 매우 재미있는 현상으로서 각각의 반응 온도에서의 ρ 값은 반응 개시 후

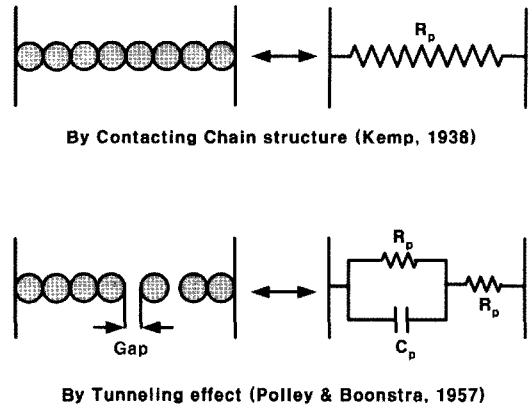


Figure 3. Conduction mechanism by carbon black and equivalent circuits.

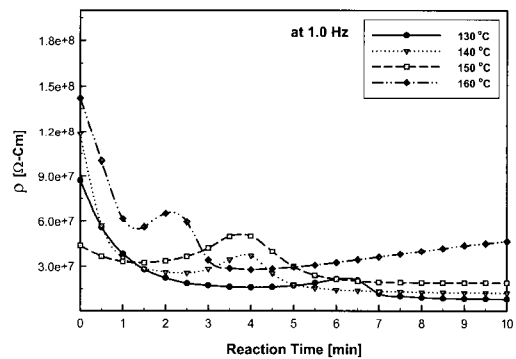


Figure 4. Volume resistivity changes during vulcanization reaction at several temperatures measured with 1.0Hz of applied frequency.

일정 시간 후에 반드시 피크 형태의 변화를 거쳐서 일정값으로 수렴해 가는 것을 관찰 할 수 있는데, 이는 DSC 등의 사전 연구결과와 비교할 때 각 반응 온도에서의 최대 반응 속도를 나타내는 것으로 보인다. 최대 반응 속도를 보이는 시간에서는 체적 고유저항이 피크의 형태, 즉 저항값이 일시적으로 크게 증가했다가 다시 감소하는 모습으로 나타나게 되는데, 이것은 발열 반응인 가황 반응으로 인한 열 누적 현상 때문에 발생하는 것으로 보여진다. 즉, 최대 반응 속도에서의 측정결과 이후의 열분산에 의해 고무 블랜드 내부의 카본블랙 입자들의 이합집산에 따르는 재배열 과정에서

생기는 전기적 성질의 변화로 보여진다. 초기 저항 값 및 전반적인 저항값은 반응 온도에 따라 차이가 보이며 반응 온도가 높은 온도 쪽으로 갈수록 더욱 높은 값을 가짐을 알 수 있다. 또한 각 온도에서의 피크 저항값은 반응온도가 올라갈수록 점점 더 짧은 반응시간에서 나타나며 이것으로 보아 160°C의 반응 온도에서는 대략 3~4분내에 반응이 완결되는 것으로 생각된다. 한편, 160°C의 반응 온도에서는 다른 반응 온도의 저항값들과 달리 피크 곡선 이후부터의 저항값이 시간이 지남에 따라 점점 더 커지는 것을 관찰할 수 있는데 이는 문헌에

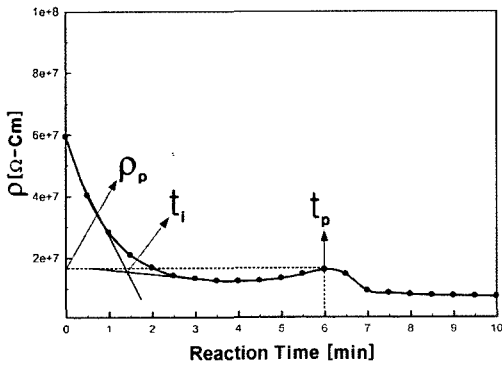


Figure 5. Definition of t_i , t_p , and ρ_p (t_i : stabilization time, t_p : time for maximum reaction speed, ρ_p : volume resistivity at t_p).

Table 2. t_i , t_p and ρ_p Changes with Reaction Temperatures at Given Measuring Frequencies

Reaction temp [°C]		130	140	150	160
Stabilization time, t_i [min]	1.0Hz	1.8	1.5	1.2	1.2
	1.1kHz	1.7	1.3	1.0	1.2
	0.1MHz	1.7	1.2	1.0	1.2
Peak time, t_p [min]	1.0Hz	6.3	4.2	2.9	2.2
	1.1kHz	6.2	4.2	3.5	2.0
	0.1MHz	6.0	4.2	3.3	2.0
ρ at Peak-time, ρ_p [$\Omega \cdot \text{cm}$]	1.0Hz	2.4×10^7	3.7×10^7	5.0×10^7	6.5×10^7
	1.1kHz	1.6×10^7	2.7×10^7	3.6×10^7	5.2×10^7
	0.1MHz	4.2×10^6	5.8×10^6	7.9×10^6	1.0×10^7

서 찾아볼 수 있는 것처럼 over vulcanization으로 인한 시간에 따른 저항값의 변화로 보여진다.²⁴ Figure 4의 그림에는 나타나지 않았으나, 120°C 반응 온도에서 ρ 값의 피크점은 약 10분 정도의 시간이 경과한 후 나타나는 것으로 관찰되었다.

실험 온도 범위 내에서 최적 가황 조건을 찾기 위해 Figure 5에서 보이는 바와 같이 최대 가교 반응이 일어나기 위한 초기 안정화 시간(stabilization time)을 t_i , 최대 가교 반응이 일어나는 시간(time for max reaction rate)을 t_p , 그 때의 체적 저항값을 ρ_p 라 두고 각각의 반응 온도 및 측정 주파수에 따른 t_i , t_p 및 ρ_p 값들을 Table 2에 나타내었으며, 이 중 주파수 1Hz에 대해 반응 온도에 따른 t_i 와 t_p 의 변화를 Figure 6에 나타내었다. 이 그림으로부터 알 수 있는 것은 실험 온도 범위 내에서 최대 가황 반응속도의 안정화시간(t_i)은 1~2분 정도로서 반응 온도의 변화에 대해 상대적으로 일정한 반면, 최대 가교 반응 시간(t_p)은 저온과 고온 반응 조건 사이에 매우 변화가 심하다는 것이다. 즉, 120°C에서는 대략 10분 정도에서 나타나는데 반해 온도가 올라감에 따라 이 시간은 점점 단축되어 160°C에서의 대략 3분 정도의 짧은 시간에서 나타나는 것을 알 수 있다.

Figure 7은 각각의 반응 온도와 최대 가교 반응 시간(t_p)에서의 체적 고유저항값(ρ_p)값을 측정 주파수에서 얻고 Arrhenius 식에 따라 $\ln(\rho_p)$ 와 $1/T$ 로

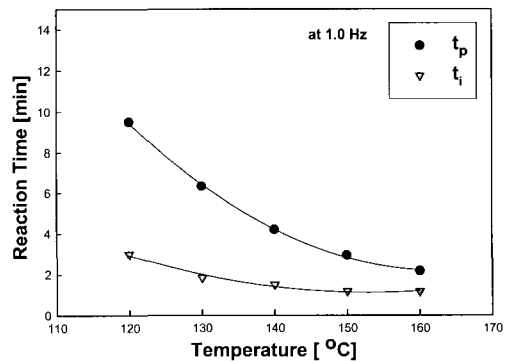


Figure 6. Stabilization time(t_i) and the maximum reaction time(t_p) changes with function of reaction temperatures measured with 1.0Hz of applied frequency.

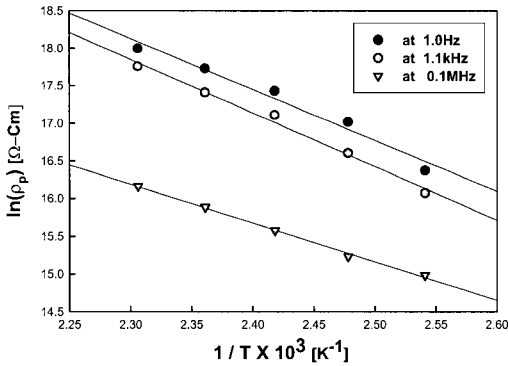


Figure 7. Arrhenius plot of ρ_p at 1, 1.100 and 10,000Hz of applied frequencies.

Table 3. Activation Energy(E_a) and Pre-Exponential Factor(A) of Sample Blend Calculated from Arrhenius Plot

Frequency [Hz]	E_a [kJ/mol]	A [sec ⁻¹]
1	56.39	4.45×10^{14}
1,100	59.41	7.79×10^{14}
10,000	42.61	1.40×10^{12}

그런 것이다. 또한 이로부터 얻은 활성화 에너지 E_a 와 빈도 인자 A값들은 Table 3에 보이는 바와 같다. 여기서 얻어진 활성화 에너지 E_a 와 빈도 인자 A의 값으로 보아 생각할 때 측정 주파수가 10,000Hz일 때 보다 1Hz와 1,100Hz의 저주파수에서 E_a 및 A값이 더 큰 것을 알 수 있으며, 또한 같은 반응온도에서는 저주파수에서 고주파수로 갈수록 더 낮은 체적저항값을 가짐을 알 수 있다. 즉, 온도에 따른 주파수 반응성은 1,000Hz까지의 저주파수는 별 지연없이 반응할 수 있지만, 그 이상의 높은 측정주파수에서는 전기적인 흡선현상과 유사한 현상이 나타나는 것으로 볼 수 있다. 또한, 반응 온도가 높을수록 전자나 이온의 이동이 더 쉽게 이루어진다는 것을 알 수 있고, 이는 높은 측정 주파수에서의 낮은 활성화 에너지값으로 나타난다.

IV. 결 론

개질된 NR계 고무 블렌드의 가교 반응을 연구하기 위해서 가교 반응 도중의 전기적 특성을 측정함으로써 다음과 같은 결론에 도달하였다.

가교반응에 따른 체적고유저항(ρ)의 변화는 본 실험의 반응 온도 범위 내에서 시간 및 온도의 함수로 나타낼 수 있다. 각 반응 온도에서 최대 반응 속도를 보이는 시간에서는 체적고유저항이 피크의 형태로 나타났으며 이는 가황 반응 도중, 발열에 의해서 고무분자들이 열팽창하고 이에 따라 내부 CB입자들의 배열 변화에 기인하는 것으로 생각되었다. 반응이 일어난 후 안정화 시간은 반응온도에 상대적으로 무관하게 대략 1~2분이 걸리는데 반해 최대 반응이 일어나는 시간은 반응 온도에 따라 매우 큰 변화를 나타내었다. 즉, 120℃의 낮은 온도에서는 10분 이상이 소요되는데 반해 반응온도가 점점 올라감에 따라 시간이 단축되어 반응온도 160℃에서는 3~4분 정도로 짧아지는 것을 알 수 있었다. 최대 가교 반응 속도가 일어나는 시간에서의 체적 저항값(ρ_p)을 Arrhenius식을 이용하여 도시하고 이로부터 활성화 에너지 E_a 값과 빈도 인자 A값을 계산하였다. 이로부터 같은 반응온도에서는 저주파수에서 고주파수로 갈수록 피크 점에서의 체적저항이 감소함을 알 수 있었으며, 반응온도가 높아질수록 시료 내의 이온, 전자 등의 전도성 분자들의 이동이 쉬워진다는 것을 알 수 있었고, 이는 높은 측정 주파수에서 상대적으로 낮은 활성화에너지 값으로 나타났다.

본 연구에서 사용된 배합물은 NR의 개질을 위하여 IR을 사용하였으며 이 개질된 블렌드의 가황 반응을 연구하였다. 본 논문에는 나타내지 않았으나, 이 배합물은 상업적인 이용을 위한 것으로 IR을 이용한 개질은 NR과의 혼화성이 좋을 뿐 아니라 NR 단독으로 사용했을 때보다 노광 노출시 노화 등 여러 가지 변형적인 요소를 줄이는 역할을 한다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 한국과학재단 지정 계명대학교 저공해자동차부품 기술개발센터와 신양문화재단의 지원에 의해 이루어졌습니다. 도움에 감사드립니다.

참고 문헌

1. P. K. Das, R. N. Datt, and D. K. Basu, "Cure Modification Effected by Cycloalkylthioamines in The Vulcanazation of NR Accelerated by Thiocarbamyl Sulfenamides and Dibenzothiazyl Disulfide", *Rubber Chem. Technol.*, **61**, 760 (1988).
2. E. Morita and E. J. Young, "A Study of Sulfenamide Acceleration", *Rubber Chem. Technol.*, **36**, 844 (1963).
3. D. Pal, B. D. Adhikari, K. Baus, and A. K. Chaudhuri, "Study of Cure Synergism of The Thiocarbamylsulfenamide Dibenzothiazyl Disulfide Accelerator System in The Vulcanization of Natural Rubber", *Rubber Chem. Technol.*, **56**, 827 (1983).
4. M. Morton, "Rubber Technology", Van Nostrand Reinhold, New York, 1973.
5. G. Alliger and I. J. Sjothum, "Vulcanization of Elastomer", Van Nostrand Reinhold, New York, 1963.
6. F. P. Baldwin and G. Ver Strate, "Polyolefin Elastomers Based on Ethylene and Propylene", *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 709 (1972).
7. M. R. Krejsa and J. L. Koenig, "A Review of Sulfur Crosslinking Fundamentals for Accelerated and Unaccelerated Vulcanization", *Rubber Chem. Technol.*, **66**, 376 (1993).
8. B. Horn, "Rubber Technology and Manufacture", The Plastics and Rubber Institute, New York, 1982.
9. S. C. EinHorn, *Rubber World*, **148**, 40 (1963).
10. B. C. Lee, D. S. Lee, and W. Y. Kim, "Effect of Temperature on the Reinforcement of Carbon Black Filled Rubber Vulcanizates", *Polymer(Korea)*, **21**, 597 (1997).
11. V. J. Duchacek, "Effect of temperature on the course of thiuram-accelerated sulfur vulcanization", *Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1617 (1975).
12. D. S. Champbell, "Structural Characterization of Vulcanizates. XI. Network-Bound Accelerator Residues", *Rubber chem. Technol.*, **44**, 771 (1971).
13. S. S. Labana, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", John Wiley & Sons, New York, 1986.
14. R. N. Rees, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", John Wiley & Sons, New York, 1986.
15. P. W. Allen, D. Barnard, and B. Saville, *Chem. Brit.*, **6**, 382 (1970).
16. N. J. Morrison and M. Porter, "Temperature Effects on The Stability of Intermediates and Crosslinks in Sulfur Vulcanization", *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 63 (1984).
17. A. Y. Coran and F. R. Eirich, "Science and Technology of Rubber", Academic Press, New York, 1978.
18. D. Rivlin, "Surface Properties of Carbon", *Rubber Chem. Technol.*, **40**, 307 (1971).
19. M. B. Heaney, *Physica A*, "Electrical Transport Measurements of a Carbon-Black Polymer Composite", **241**, 296 (1997).
20. H. Tang, J. Pio, X. Chen, Y. Luo, and S. Li, "The positive temperature coefficient phenomenon of vinyl polymer/CB composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1795 (1993).
21. G. Bahder, IEEE Sumer power meeting & EHV Conf, 1970.
22. A. R. Kemp and D. B. Hermann, Rubber Tech., Conf, 1938.
23. M. H. Polley and B. B. S. T. Boonstra, "Carbon Blacks for Highly Conductive Rubber", *Rubber Chem. Technol.*, **30**, 170 (1957).
24. L. Benguigui, J. Yacubowich, and M. Narkis, "On the percolative behavior of carbon black cross-linked polyethylene systems", *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 127 (1987).