

충전 및 미충전 미가교 고무의 탄성반응

이 경 울 · 신 수* · 정 경 호* · 윤 태 호** · 강 신 영†

전남대학교 응용화학공학부, *수원대학교 고분자공학과,

**광주과학기술원 신소재공학과

(2003년 8월 27일 접수, 2003년 9월 15일 수정 및 채택)

Elastic Response of Filled and Unfilled Green Rubbers

K.-Y. Lee, S. Shin*, K. H. Chung*, T. H. Yoon**, S. Kaang†

*Faculty of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University
Gwangju 500-757, Korea*

**Department of Polymer Science and Engineering, The University of Suwon
Suwon 440-600, Korea*

***Department of Materials Science and Engineering
Kwangju Institute of Science and Technology
Gwangju 506-712, Korea*

(Received August 27, 2003, Revised & Accepted September 15, 2003)

요 약 : 본 연구에서는 분자량이 다른 순수 천연고무 용융체와 다양한 유형의 카본블랙을 혼합한 배합고무 용융체의 탄성반응을 조사하였다. 또한 카본블랙과 고무 분자와의 상호작용과 이들 탄성반응이 갖는 상관성을 규명키 위해 입자의 크기와 구조가 다른 카본블랙을 대상으로 결합고무를 측정하였다. 카본블랙의 함량이 증가할수록 결합고무는 증가하였고 특히 카본블랙 입자의 크기가 작아 비표면적이 넓고 구조가 발달될수록 증가하였다. 카본블랙을 혼합한 배합고무 용융체의 탄성반응은 순수고무 경우에 비해 크게 향상되었으며 특히 결합고무가 큰 경우에 보다 현저하였다. 순수고무 용융체의 분자량이 증가할수록, 그리고 고무에 혼합된 카본블랙 입자의 크기가 작을수록 응력이완 거동은 지연되었으며 복원거동은 보다 탄성적으로 변하였다. 영구 변형 거동에 있어서는 고무 분자량이 감소하고 카본블랙 입자 크기가 증가할수록 그 변형정도가 커졌다.

ABSTRACT : Elastic responses on both pure natural rubber melts with different molecular weights and the rubber compounds mixed with various types of carbon blacks were investigated in this study. Furthermore, the degree of bound rubber was measured for various carbon blacks with different sizes and structures in order to study the interaction between the rubber and carbon blacks, and to study the correlation between the interaction and the elastic responses. As a loading amount of carbon black increased, the degree of bound rubber became higher, particularly for carbon-black particles with smaller sizes and higher structures. The elastic responses of the rubber melt filled with carbon black remarkably improved, as compared with those of unfilled rubber melt, specially in carbon black showing higher contents of bound rubber. Stress relaxation was more delayed and recovery behavior became more elastic, as the molecular weight of the rubber melt increased and the size of carbon-black particles was decreased. Permanent

† 대표저자(e-mail : kaang@chonnam.ac.kr)

set became higher, as the molecular weight of the rubber melts decreased and the size of carbon-black particles increased.

Keywords : green rubber, carbon black, elasticity

I. 서 론

고무재료는 가교되기 전 보통 혼합, 압출, 압연, 그리고 성형 등 복잡한 공정을 거친다. 이 때 고무재료의 탄성반응은 미가교 고무 용융체의 공정 특성들, 즉 다이 팽창, 강도, 점착 강도, 그리고 수축 등을 지배하는 중요한 변수가 된다. 그러나 이 분야의 연구는 그 중요성에도 불구하고 고무고체의 물성 연구나 고무용액에서의 분자운동 연구 등에 비해 비교적 소홀히 취급된 점이 없지 않다. 미가교 고무의 탄성회복과 소성 흐름에 관한 선구적 연구는 Treloar에 의해 수행되었다.¹ 이 연구에서는 미가교 고무의 탄성거동에 대한 물리적 압힘의 역할과 중요성을 지적하였다. 그 후 Gent는 고무 용융체 탄성에 미치는 온도, 시간, 그리고 인장율의 영향에 대해 보고하였다.²

일반적으로 고무산업에서는 고무재료를 가공할 때 밀폐식 혼합기와 밀링을 통해 고무에 다양한 첨가제를 혼합한다. 특히 천연고무는 분자량이 비교적 커서 가공성 향상을 위해 분자사슬을 사전에 충분히 절단하는 과정을 거치게 된다. 이 때 긴 사슬의 고무분자는 기계적 혼합 또는 밀링과정에서 그 분자 쇄가 파괴되므로 고무재료의 분자량은 혼합시간 또는 밀링시간의 길이에 따라 크게 영향을 받는다. Treloar가 지적한 고무분자의 압힘 정도는 그 분자량, 즉 사슬의 길이에 따라 달라지므로 결과적으로 고무 용융체의 탄성거동은 분자량의 영향을 절대적으로 받게 된다.

고무 용융체의 탄성거동은 또한 충전제의 첨가 여부에 따라서도 크게 영향을 받는다. 특히 충전제를 함유한 배합고무의 탄성거동은 충전제의 종류뿐만 아니라 그 유형에 따라서도 달라진다. 고무재료의 보강성 향상을 위해 첨가하는 가장 보편적인 충전제는 카본블랙으로 다양한 유형이 소개되어 있다.³ 특히 카본블랙 입자의 크기는 고무 분자와

의 실제 접촉면적을 결정하는 중요 인자가 된다.⁴ 또한 작은 입자들이 모여 집합체를 이루고 이 집합체의 구조의 발달여부가 배합고무의 보강성을 결정짓는 중요 요소가 된다.⁵ 미세하게 발달된 카본블랙의 구조 속에 물리적으로 결합된 고무를 흡장고무(occluded rubber)라고하며 흡장고무의 양이 많을수록 배합고무 보강성이 크게 향상된다. 또한 카본블랙 입자의 표면에 반응성이 있는 기능기가 있을 경우 고무 분자와의 화학적 반응을 통해 보강효과를 증대시킬 수 있다.⁶

본 논문에서는 순수 고무 용융체의 탄성거동을 살피고 나아가서 카본블랙을 혼합한 배합고무 용융체를 대상으로 탄성반응을 비교 조사하고자 한다. 이는 고무분자의 분자량 크기에 따라 용융체의 탄성거동이 어떻게 영향을 받으며 고무와 카본블랙 간 상호작용이 배합고무의 보강효과에 어떻게 영향을 미치는지를 조사하는데 그 목적이 있다. 또한 배합고무의 보강성에서 카본블랙과의 “결합고무(bound rubber)” 역할이 크게 강조되고 있기 때문에⁷⁻⁹ 본 연구에서는 카본블랙 입자의 구조와 크기에 따라 선택하여 천연고무와 배합한 후 고무와 카본블랙간의 결합고무를 평가하여 고무와 충전제의 구조적 특성과의 상관관계를 살피고자 한다.

II. 실험

본 실험에서 사용된 고무재료는 천연고무인 SMR-CV60(Standard Malaysian Rubber- Constant Viscosity 60)이었고 충전제로 사용된 카본블랙은 N103, N326, N351, N358, N550, 그리고 N990 이었다. 이들 카본블랙은 그 크기와 구조형태에 따라 선별하였으며 본 실험에서 사용한 카본블랙의 종류와 특성을 Table 1에 나타내었다.

카본블랙을 혼합한 고무에 있어 결합고무 측정을 위해 카본블랙 충전량을 20 phr에서 80 phr까지

Table 1. Physical Characteristics* of Various Carbon Blacks

C/B	Charac- teristics	Average Particle Size (nm)	N ₂ Adsorption (m ² /g)	DBP Absorption (cm ³ /100g)
N103 [†]		11 - 19	142	130
N326		26 - 30	84	72
N351		26 - 30	73	120
N358		26 - 30	87	150
N550		40 - 48	42	121
N990		201 - 500	9	43

* ASTM D1765-91

† Technical report from Korea Steel Petrochemical Co. Ltd., Korea

변량하였다. 결합고무 측정에 유리 필터용기(Glass filter cage, G₃ Form, 325 mesh, 44 micron)를 사용하였다. 배합고무 시료를 칭량하여 유리용기에 넣고 toluene 용제를 담은 용기 속에 시료가 충분히 잠길 수 있도록 하였다. 시료는 상온에서 보관하고 3일에 1번씩 2회에 걸쳐 용매를 교환하였고 총 7일간 추출하였다. 여과된 필터 용기는 24시간 상온에서 건조시킨 후 105℃로 유지된 오븐 내에서 24시간 다시 건조시켜 무게를 측정하였다. 결합고무의 결정은 다음의 식(1)을 이용하여 계산하였다.⁹

$$R_B = \frac{W_{fg} - W}{100} \left(\frac{m_f}{(m_f + m_p)} \right) / \frac{W}{100} \left(\frac{m_p}{(m_f + m_p)} \right) \quad (1)$$

여기서 R_B는 결합고무(%), W_{fg}는 카본블랙과 젤의 무게, m_f는 배합고무에 섞인 카본블랙의 무게, m_p는 배합고무 중 순수고무의 무게, W는 시편의 무게를 나타낸다.

천연고무 용융체의 탄성특성을 조사하기 위한 실험에서는 일체의 첨가제를 혼합하지 않고 순수 천연고무에 대해 밀링(Brabender, PM-3000, USA)시간을 달리하여 분자량을 조절하였다. 천연고무의 점도평균 분자량(M_v)은 25℃에서 toluene용액으로부터 고유점도를 측정하여 결정하였다. 카본블랙을 천연고무에 혼합하는 경우 카본블랙 50 phr을 내부 혼합기(Bench Kneader, PBV-01, Srie Shoka, Japan)에서 혼합한 후 실험실용 밀링기를 이용하여 다시

혼합하였다. 배합고무 용융체의 탄성거동은 2 mm의 두께를 가진 고무판으로부터 10 mm x 120 mm의 크기로 시편을 취하여 -15℃에서 100℃까지의 온도 범위에서 응력이완 거동을 살폈다. 응력이완 실험은 만능인장시험기(Shimadzu, AGS-500D, Japan)를 이용하였다. 탄성복원은 시편을 100%인장시킨 상태로 분위기 온도 30℃에서 일정 이완시간 동안 유지시킨 후 시편에 적용된 응력을 순간적으로 제거함으로써 원상으로 복원하는 길이를 시간에 따라 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

고무분자와 카본블랙 사이에 존재하는 물리적 또는 화학적 상호작용으로 고무의 보강성은 크게 향상된다.¹⁰ 이 같은 보강성은 카본블랙 입자에 있어 비표면적의 크기, 구조발달 정도, 그리고 입자 표면에서의 기능기 역할에 기인한다. Table 1에 나타난 것처럼, 입자의 크기와 구조가 다양한 카본블랙이 유효하다. 여기서 N₂ 흡착으로부터 카본블랙 표면적을, DBP 흡유량으로부터 카본블랙 집합체의 구조발달 정도를 확인할 수 있다. Figure 1에는 카본블랙에 고무 분자들이 어떻게 결합고무를 형성하고 있는가를 도식적으로 나타내었다. 어떤 고무분자는 카본블랙 표면에 화학적으로 결합하고 있는 반면, 어떤 고무 분자는 카본블랙의 구조 사이에 흡장되기도 한다. 이같이 카본블랙은 고무 분자

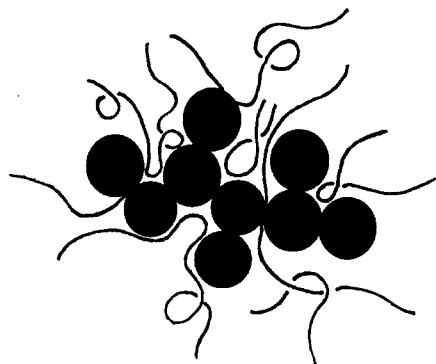


Figure 1. Schematic diagram of the concept of bound rubber in carbon-black filled rubber compounds.

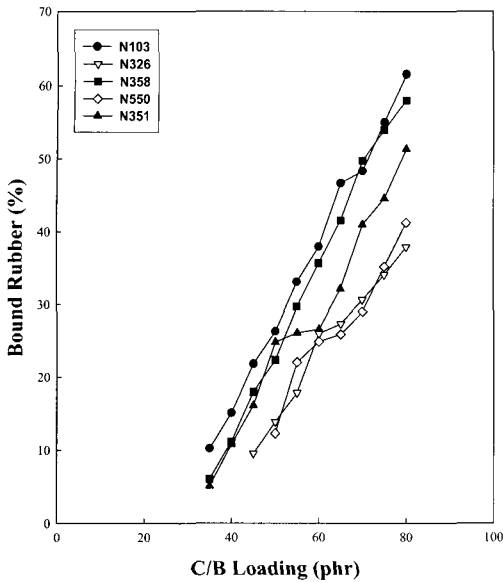


Figure 2. Plots of bound rubber as a function of loading amount of various carbon blacks in natural rubber.

와의 물리적 또는 화학적 상호작용을 통해 고무재료의 보강성을 향상시킨다.

결합고무의 크기는 카본블랙 입자의 크기와 구조의 발달 여부에 크게 의존한다.⁹ 또한 고무재료의 분자량과 그 분포도 결합고무의 크기에 영향을 미치며 고무 분자들의 화학적 구조와 미세구조와도 관련이 있다.¹¹

결합고무 측정결과를 Figure 2에 나타내었다. 배합고무에서 카본블랙의 함량이 증가할수록 결합고무가 증가하는 것을 알 수 있었다. 각각의 카본블랙의 크기나 형태에 있어서 결합고무의 양은 $N103 > N358 > N351 > N326 \geq N550$ 의 순서를 보였다. 결합고무의 양은 입자의 크기가 작아 비표면적이 클수록 결합고무가 증가하였다. 그리고 입자크기가 유사한 N326, N351, 그리고 N358에서는 구조 발달 정도의 순서, 즉 $N358 > N351 > N326$ 으로 결합고무의 양이 변하였다. 결국 결합고무는 고무분자 사슬과 상호작용이 가능한 카본블랙의 비표면적에 비례하고, 고무 분자가 카본블랙의 발달된 구조 내에 물리적으로 흡착된다고 할 때 구조가 높은 것일수록 결합고무가 증가한다고 할 수 있다.

카본블랙을 혼합하지 않은 순수 천연고무 용융

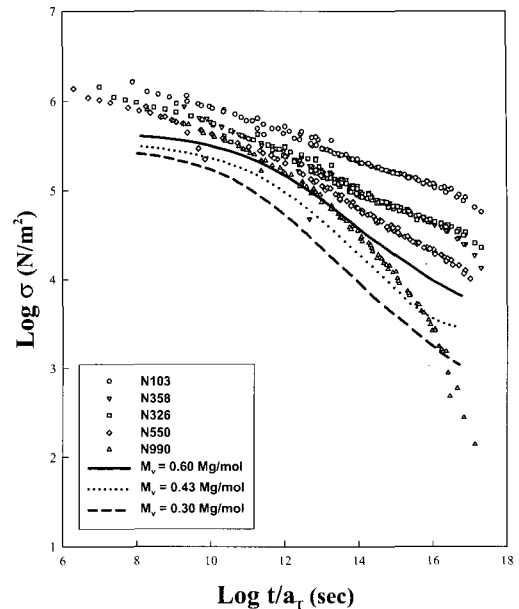


Figure 3. Comparison of the stress relaxation for green natural rubber with different molecular weights and for the rubber filled with various carbon blacks.

체의 이완거동과 천연고무에 카본블랙 50 phr을 섞은 배합고무 용융체의 응력이완에 대한 실험결과를¹²⁻¹⁴ 비교하였다. 시간-온도 중첩원리로부터 얻은 WLF 식으로부터 이동인자(shift factor)를 구하여¹⁵ 마스터 곡선을 얻었고 그 결과를 Figure 3에 비교하여 나타내었다. 우선 밀링시간을 변화시켜 천연고무 분자량을 조절하였다. 밀링시간 5 min에서 0.60 Mg/mol, 10 min에서 0.44 Mg/mol, 그리고 30 min에서 0.3 Mg/mol을 얻었다. 각각의 응력이완 곡선은 유효시간의 증가와 더불어 완만하게 감소하였다. 고무재료의 응력이완 거동은 분자량의 크기에 따라 크게 영향을 받았으며 분자량이 증가할수록 응력이완은 지연되었다. 이는 분자량이 큰 고무 용융체의 사슬 얽힘으로 인한 물리적 결합에 기인한 것으로 해석된다. 카본블랙을 함유한 배합고무 용융체의 응력이완은 순수 천연고무 용융체에 비해 전반적으로 지연되었다. 또한 카본블랙의 유형이 응력이완의 거동에 미치는 영향은 뚜렷하였다. 카본블랙 N103을 혼합한 경우 그 지연현상이 가장 두드러졌고, N358과 N326을 섞은 배합고무의 응력

이완 거동은 비슷하였으며, 다음으로 N550과 N990을 함유한 배합고무 순으로 응력이완 거동을 나타내었다. 특히 N990을 포함한 배합고무의 응력이완 거동은 순수 천연고무의 응력이완 거동에 거의 접근하였다. 결과적으로 카본블랙 입자의 크기가 작을수록 그리고 그 구조가 발달할수록 응력이완의 지연에 보다 효과적이었다. 이는 고무분자와 카본블랙 사이에 존재하는 높은 상호작용이 응력이완의 지연에 긍정적으로 기여하고 있음을 보여주고 있다.

순수 천연고무 용융체와 카본블랙을 함유한 배합고무 용융체의 탄성회복 거동을 조사하였다. 시편을 100% 신장시킨 상태로 30°C에서 일정 시간, 여기서는 이완시간(t_s)으로 명명하는 다양한 t_s 동안 유지하였다. 그 신장상태에서 순간적으로 풀어놓았을 때 시편의 복원길이를 시간에 따라 추적하였다. 여기서 분별잔류변형(fractional residual deformation), $S(\%)$ 는 다음 식 (2)를 이용하여 결정하였다.

$$S(\%) = (\ell_t - \ell_0) / (\ell_s - \ell_0) \times 100 \quad (2)$$

여기서 ℓ_0 와 ℓ_s 는 각각 시편의 초기길기와 100% 신장 시편의 길이를 나타낸다. 신장이라는 제약조건으로부터 자유롭게 된 순간부터 경과된 시간 t 에서 측정된 시편의 길이를 ℓ_t 로 하였다. 식 (2)는 시간 t 에서 초기변형 길이에 대한 변형 길이의 비이다. 따라서 S 값이 작을수록 복원력이 큰 시편이라고 할 수 있다. 이 분별잔류변형, $S(\%)$ 를 환산 시간 스케일, 즉 t/t_s 에 로그 값을 취하여 Figure 4에 나타내었다. 시간이 지날수록 시편이 점진적으로 복원되는 과정을 보여주고 있다. 미가교 순수 천연고무의 경우 분자량이 상대적으로 큰 시편에서 비교적 빠르게 탄성 복원되었다. 분자량이 0.6 Mg/mol인 시편은 순간적으로 복원을 시작하여 결과적으로 원상으로 회복하는 거동을 보여준 반면, 분자량이 0.43 Mg/mol과 0.6 Mg/mol의 경우에는 순간복원도 지연될 뿐만 아니라 장시간 이후에도 원상으로 회복되지 않은 영구변형이 남아있다. 분자량이 작을수록 그 연구변형의 정도는 보다 커졌다. 큰 분자량을 갖고 있는 고무재료의 경우 엔트

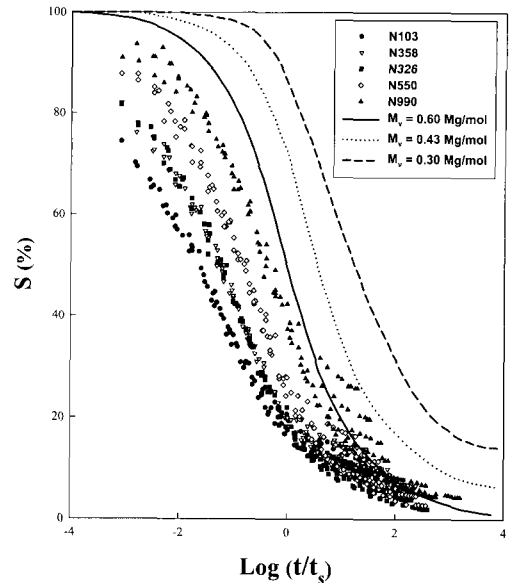


Figure 4. Comparison of the reduced recovery(S) for green natural rubber with different molecular weights and for the rubber filled with various carbon blacks.

로피의 힘에 의한 랜덤 코일로의 복원력과 긴 분자사슬의 많은 얽힘이 탄성복원 거동의 원동력이 되었을 가능성이 있다. 카본블랙을 함유한 미가교 배합고무의 탄성복원 능력은 미가교 순수 고무에 비해 크게 향상되었다. 여기서도 카본블랙의 유형은 배합고무의 탄성복원 거동에 상당한 영향을 미쳤다. 응력이완 거동과 마찬가지로 N103 카본블랙이 혼합된 배합고무의 탄성복원이 가장 높았고 N990의 경우에서 복원 거동이 가장 저조하였다. 배합고무 용융체의 탄성복원 거동에 대한 카본블랙의 영향을 종합해보면 그 복원능력은 카본블랙 입자의 크기가 작고 그 구조가 발달할수록 향상되었다. 이와 같은 실험결과는 고무와 충전제간의 상호작용이 크면 클수록 변형이전의 초기상태로의 탄성복원 능력이 향상된다는 것을 보여주고 있다.

순수 천연고무와 카본블랙 함유 배합고무의 순간복원 거동을 조사하였다. 여기서 순간 복원은 시편에 응력을 제거한 후 30초 경과하였을 때 측정된 시편의 길이, 즉 ℓ_t 를 식 (2)에 대입하여 계산된 값을 의미하며 이를 $S_t(\%)$ 로 표시하였다. 실험에서 측정된 결과를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5

에는 순수 천연고무의 분자량 차이에 따른 순간복원 거동을 보여 주고 있는데 짧은 이완시간(t_s)의 영역에서는 분자량이 클수록 순간 복원을 역시 증가하였다. 그러나 긴 이완시간, 즉 100% 신장상태로 유지하는 시간이 120 min 이상으로 연장되면 분자량 크기에 관계없이 순간복원력을 거의 상실하였다. 이에 반하여 순간 복원율을 향상시키는데 카본블랙이 기여하는 영향력은 특기할 만하다. 카본블랙 N990을 함유한 배합고무를 제외하고 다른 카본블랙을 혼합한 대부분의 배합고무에서는 순간복원력이 향상되었다. 특히 N103을 혼합한 경우 순간복원 능력이 상대적으로 컸다. 각 배합고무의 순간 복원율은 60 min보다 긴 이완시간에서 이완시간의 연장에도 불구하고 거의 일정한 순간 복원율을 유지하였다. 배합고무의 순간 복원율에서도 마찬가지로 카본블랙 입자의 크기와 구조발달 여부가 영향을 미치는 주요 인자임을 확인할 수 있었다.

일정 길이로 변형된 상태에서 주어진 이완시간(t_s)이 지나 가해진 응력을 제거한 후 장 시간 방치했을 때 시편의 본래 길이로 복원되지 않은 최종 길이(l_∞)를 영구변형으로 정의하고 이를 S_∞ 로 표시하였다. 본 연구에서는 시편의 복원 길이가 평형상태에 도달했을 때 그 길이를 영구변형으로 취하였으며 여기서는 식 (2)에서 l_i 대신 l_∞ 를 대입하여 계산하였다. 영구변형에 대한 실험결과를 Figure 6에 나타내었다. 주어진 이완시간이 짧을 때 영구변형은 비교적 작은 값이었으나 이완시간의 증가와 더불어 영구변형도 급격히 증가하다가 이완시간이 20분이 지나면서 영구변형의 증가 경향도 완만해졌다. 이는 긴 이완시간 동안 일정 변형상태에서 일부 사슬 얽힘이 해제되었거나 사슬 간에 존재하는 이차결합이 변형상태에서 새로 형성되어 안정화되었기 때문으로 해석된다. 고무 분자량의 영향을 살펴보면 분자량이 감소할수록 영구변형의 크기는 증가하였다. 이는 분자사슬의 얽힘 정도와도 관련이 있으며 긴 사슬에서 랜덤코일로 복구하고자 하는 엔트로피의 힘이 유효했을 것으로 추정된다. Figure 6에는 다양한 유형의 카본블랙을 섞은 배합고무의 영구변형에 대한 실험결

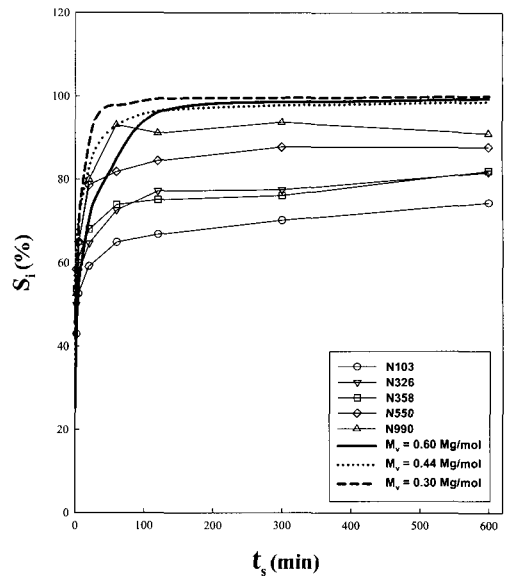


Figure 5. Plots of instantaneous recovery(S_i) as a function of relaxation time(t_s) for green natural rubber with different molecular weights and for the rubber filled with various carbon blacks.

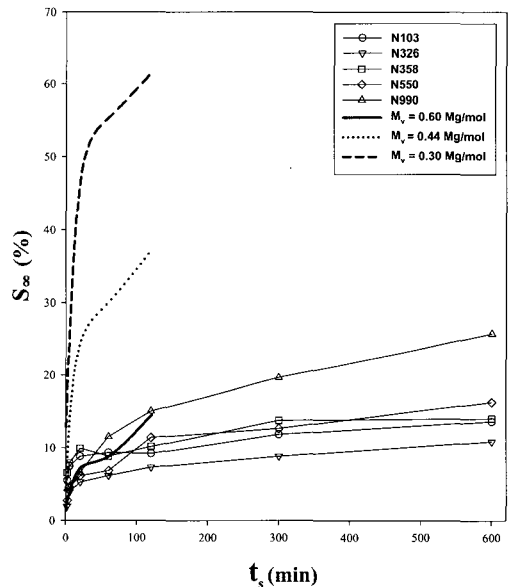


Figure 6. Plots of permanent set(S_∞) as a function of relaxation time(t_s) for green natural rubber with different molecular weights and for the rubber filled with various carbon blacks.

과를 함께 보여주고 있다. N990을 함유한 배합고무의 영구 변형율을 다른 유형의 카본블랙을 함유한 배합고무와 비교하였다. 이완시간의 증가와 더불어 영구 변형율이 상대적으로 증가하였다. 다른 카본블랙을 함유한 배합고무의 영구변형은 순수 천연고무의 영구 변형율에 비해 현저하게 감소되었다. 특히 N326을 섞은 배합고무에서 10%이내의 영구변형을 나타내었다.

IV. 결 론

본 연구에서는 순수 천연고무의 분자량 크기와 카본블랙 입자 크기와 구조가 고무 용융체의 탄성반응에 미치는 영향을 조사하였고 그 결과를 비교하였다. 또한 카본블랙 유형에 따른 결합고무의 크기를 측정하였고 그 결과를 배합고무 용융체의 탄성거동을 해석하는데 유의하였다. 다음의 본 연구에서 얻은 결과를 다음과 같이 요약하였다.

1. 배합고무에서 카본블랙의 함량이 증가할수록 결합고무는 비례하여 증가하였으며, 카본블랙 유형에 따른 결합고무의 크기는 N103 > N358 > N351 > N326 > N550 순이었다. 이 결합고무는 카본블랙 입자의 크기가 작아 비표면적이 커지고 구조가 발달할수록 증가하였다.

2. 미가교 순수 천연고무는 그 분자량이 증가할수록 응력이완이 지연되었다. 카본블랙을 혼합한 경우 순수 천연고무 용융체에 비해 현저하게 응력이완이 지연되었으며 특히 카본블랙 입자의 크기가 작아질수록 그 효과는 현저하였다.

3. 미가교 순수 천연고무의 탄성복원과 순간 탄성복원 거동은 분자량이 커질수록 탄성 복원율이 상승하였으며 카본블랙을 함유한 배합고무 용융체의 경우 순수 고무에 비해 탄성 복원율이 크게 향상되었다. 카본블랙 입자의 크기가 작을수록 원상회로의 복원거동이 보다 탄성적으로 변하였다.

4. 미가교 순수 천연고무의 영구변형은 고무재료의 분자량이 증가할수록 낮아졌으며 카본블랙을 함유한 배합고무 용융체의 경우 영구 변형율은 순수 고무 용융체에 비해 현저하게 감소하였다. 카본블랙 입자의 크기가 작아질수록 배합고무 용융체

의 영구 변형율은 상대적으로 낮은 값을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(98-0502-09-01-3) 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 표합니다.

참 고 문 헌

1. L. R. G. Treloar, "Elastic Recovery and Plastic Flow in Raw Rubber", *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 538 (1940).
2. L. K. Djiauw and A. N. Gent, "Elasticity of Uncrosslinked Rubbers", *J. Polym. Sci., Symposium* **48**, 159 (1974).
3. J.-B. Donnet, R. C. Bansal and M.-J. Wang, "Carbon Black: Science and Technology", 2nd, Marcel Dekker, New York, 1993, Chap.6~9.
4. J. Janzen and G. Kraus, "Specific Surface Area Measurements on Carbon Black", *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 1287 (1971).
5. M.-J. Wang, S. Wolff and E.-H. Tan, "Filler-Elastomer Interactions. Part VIII. The Role of the Distance between Filler Aggregates in the Dynamic Properties of Filler Vulcanizates", *Rubber Chem. Technol.*, **66**, 178 (1993).
6. S. Wolff, *Rubber Chem. Technol.*, "Chemical Aspects of Rubber Reinforcement by Fillers", **69**, 325 (1996).
7. E. M. Dannenberg, "Bound Rubber and Carbon Black Reinforcement", *Rubber Chem. Technol.*, **59**, 512 (1986).
8. G. R. Hamed and S. Hatfield, "On the Role of Bound Rubber in Carbon-Black Reinforcement", *Rubber Chem. Technol.*, **62**, 143 (1989).
9. S. Wolff, M.-J. Wang, and E.-H. Tan, "Filler-Elastomer Interaction. Part VII. Study on Bound Rubber", *Rubber Chem. Technol.*, **66**, 163 (1993).
10. J. A. Ayala, W. M. Hess, F. D. Kistler, and G. A. Joyce, "Carbon-Black-Elastomer Interaction", *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 19 (1991).
11. G. Kraus and J. T. Gruver, "Molecular Weight Effects in Adsorption of Rubbers on Carbon Black", *Rubber Chem. Technol.*, **41**, 1256 (1968).
12. S. Kaang, "Stress Relaxation and Elastic Recovery of Rubber Melts", *Korea Polym. J.*, **4**(2), 238 (1996).
13. H.-G. Kilian and S. Kaang, "Stress-Relaxation and Recovery of Green Rubber and the Aggregate Model of

- Liquids", *ACH-Models in Chem.*, **134**(6), 695 (1997).
14. S. Kaang, S. Shin, C. N. Choi, and C. Nah, "Effects of Carbon Blacks on Viscoelastic Behavior of Natural Rubber Melt", *Elastomer*, **34**(3), 262 (1999).
 15. J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers," 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1980. Chap. 11.

※ 고 신 수님은 전남대학교 대학원에서 석사학위를 취득한 후 한국신발·피혁연구소에서 재직 중 교통사고로 운명하였습니다. 삼가고인의 명복을 빕니다.