Polymer(Korea) Vol. 20, No. 6, pp 971-978(1996)

카본블랙 혼합에 따른 천연고무의 방진특성에 관한 연구

이 범 철† · 김 완 영 · 이 대 수
전북대학교 공과대학 공업화학과
(1996년 6월 24일 접수)

A Study on the Vibration Damping of Natural Rubber Vulcanizates Filled with Various Carbon Blacks

Bum Chul Lee†, Wan Young Kim, and Dai Soo Lee
Department of Chemical Technology, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea
(Received June 24, 1996)

요 약: 카본블랙을 첨가한 가황 천연고무의 방진특성에 미치는 카본블랙 특성의 영향을 실험적으로 고찰하였다. 특히 카본블랙 종류 및 첨가량에 따른 가황 천연고무의 정적탄성율, 경도, 동비율, loss tangent, 동적점성율의 변화를 해석하고 방진성능과의 관계를 검토하였다. 가황 천연고무의 정적탄성율 변화는 입자경이 작은 카본블랙을 첨가한 경우 Guth-Gold식으로 예측되는 바와 잘 일치함이 관찰되었다. 한편 카본블랙의 요오드흡착가가 클수록 가황 천연고무의 경도 증가율은 높았다. 방진특성의 중요한 인자인 동비율과 loss tangent의 경우 요오드흡착가와 디부틸프탈레이트 흡착가 비가 클수록 높아졌다. 방진특성의 최적을 위한 조건을 카본블랙의 비표면적으로 나타낼 수 있었다.

ABSTRACT: The effects of carbon black properties on the vibration damping of vulcanized natural rubber (NR) were studied empirically. Especially, changes of static modulus, hardness, dynamic ratio, loss tangent, and dynamic viscosity depending on the type and content of carbon black in the NR vulcanizate were investigated. It was observed that changes of static modulus closely followed trends predicted by Guth-Gold equation for the carbon black filled NR vulcanizate in case of carbon black of small particle. Rate of hardness increase depending on carbon black content increased on the increase of iodine adsorption value of carbon black. Two parameters, dynamic ratio and loss tangent, important for vibration damping were found to increase with increasing ratio of iodine adsorption value and dibutyl phthalate absorption value of carbon black. Optimized conditions for vibration damping with carbon black filled NR vulcanizate were suggested in terms of specific surface area of carbon black.

Keywords: *natural rubber, vibration damping, carbon black.*

서 론

방진기술은 자동차를 비롯한 선박, 항공기 등의 운송기관, 정보기기, 가전제품, 건축물자재 등 광범위한 분야에서 아주 중요한 역할을 하고 있다. 자동차에 요구되는 정숙성, 쾌적성, 제진성은 다양화, 개성화, 고성능화와 함께 수요자들의 중요한 선택 척도가 되고 이와 관련된 자동차용 고무제품은 고도의 진동, 소음 절연 및 흡수가 요구되고 있다. 방진부품으로는 주로 금속스프링, 방진고무 및 공기스프링 등이 있지만 승용차의 방진재료로는 엔진마운트로 대표되는 방진고무가 널리 쓰이고 있다.[1,2]

자동차의 진동에서 엔진계 공진에 기인한 엔진떨림 및 차체떨림은 보통 10-15 Hz의 낮은 진동수와 비교적 큰 변형을 보이며 (±0.8%) 이때 떨림의 절연을 위한 감쇄성능은 loss tangent를 높이는 것이 유리하다. 한편 소음에 있어서는 엔진의 진동이 차체에서 공진하는 음(sound)과 차대(suspension)를 공진시켜 차체에 전달되는 충격으로 인해 발생하는 거친음이 있다. 이때 진동은 100 Hz 부근의 높은 주파수와 작은 변형 (±0.2%)이 특징이며 이러한 소음을 낮추기 위해서는 정적탄성율에 대한 동적탄성율의 비인 동비율(dynamic ratio)을 낮게 하는 것이 유리하다.[3]

방진고무는 흔히 카본블랙과 같은 보강제를 첨가하여 제조하며 감쇄성능을 높이기 위해서는 높은 에너지 소비를 갖는 카본블랙을 다량으로 배합하여야 하는데 이 경우 카본블랙 구조의 형성, 붕괴, 분산 등에 의해 동특성에서 비선형 거동을 보이게 된다.[4,5]

천연고무(natural rubber)의 동비율은 다른 고무에 비해 낮은 편이다.[6] 일반적으로 고무의 동비율을 낮추기 위해서는 1) 분자회전 용이성, 2) 분자간 상호작용이 작고 분자운동이 활발할 것, 3) 분자간 얽힘이 적을 것, 4) 보강제와의 결합이 강할 것, 5) 충분한 화학가교 등의 조건이 요구된다.[5]

본 실험에서는 방진고무로 가장 많이 이용되는 NR에 범용인 카본블랙 N220, N330, N550, N660, N774 및 N990을 변량 혼합하여 이때 나타나는 진동특성을 동일경도하에서 비교하였으며 카본블랙의 요오드흡착가, DBP 흡유량, 함량에 대한 동비율, loss tangent, 동적점성율의 관계를 고찰하였다.

실 험

재 료. 원료고무는 무니 점성도(ML(1+4), 100 ℃)가 60±5이고, cis함량이 95% 이상인 말레이지아산 천연고무 SMR CV60을 사용하였고 평균입자경이 21-285 nm의 6종류 카본블랙(N220, N330, N550, N660, N774, N990)을 0-37 vol%까지 경도증가율을 감안하여 카본블랙마다 서로 다른 혼합량을 갖게 변량시켜 혼합하였다. Table 1과 2에 이들 카본블랙의 배합조성 및 카본블랙의 물리적 성질을 나타내었다. 가황계는 70% 정도의 monosulfide crosslink를 갖는 것으로 보고되고[7,8] 있는 유효가황계(efficient vulcanization)를 적용하였으며 기타 약품은 공업용 약품을 사용하였다.

배합 및 가황. 혼합은 1.7 L Banbury Mixer (Kobe사, Japan)와 직경 8 inch open mill (봉신중기, 한국)을 이용하여 ASTM D3182 및 D3192에 따라 혼합하였다.[9,10] Torque rheometer (Toyoseiki사, Japan)를 이용하여 미가황 고무의 가황특성을 조사한 다음 160 ℃에서 90% 가황도달시간 동안 가황하여 시험편을 제작하였다.

물성측정. 가황고무의 경도는 IRHD (international rubber hardness degrees) tester (Toyoseiki사, Japan)로 측정하였다.[11] 진동특성은 DVE V4 rheospectroscope (Rheology사, Japan)를 이용하여 10 Hz, 23 ℃에서 초기 10% 변형시의 정적탄성율

Table 1. Formulation of NR Compounds with Different Carbon Black

(unit : phr)

carbon blacks / materials	0	N220				N330				N550				N660				N774				N990			
SMR CV60	100	100				100				100				100				100				100			
carbon black	0	16	36	56	76	20	40	60	80	25	45	65	85	25	45	65	85	28	28	68	88	30	60	90	120
zinc oxide	5	5				5				5				5				5				5			
stearic acid	2	2				2				2				2				2				2			
IPPD[a]	1.5	1.5				1.5				1.5				1.5				1.5				1.5			
wax	1.5	1.5				1.5				1.5				1.5				1.5				1.5			
sulfur	0.5	0.5				0.5				0.5				0.5				0.5				0.5			
CBS[b]	3	3				3				3				3				3				3			

[a] *N*-Isopropyl-*N'*-phenyl-*p*-phenylenediamine.
[b] *N*-Cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfenamide.

Table 2. Physical Properties of Rubber Grade Carbon Blacks

carbon black	iodine[a] adsorption (g/kg)	DBPA No.[b] (cm^3/100g)	A_s	I/D	manufacturer
N220	122.5	114.9	1.35	1.07	LG Chemical Ltd.
N330	79.7	101.1	1.27	0.79	〃
N550	43.1	124.3	1.21	0.35	〃
N660	34.3	93.7	1.14	0.37	〃
N774	29.3	70.2	0.94	0.42	〃
N990	11.2	40.1	0.70	0.28	Cancarb

[a] ASTM D1510.
[b] ASTM D2414.

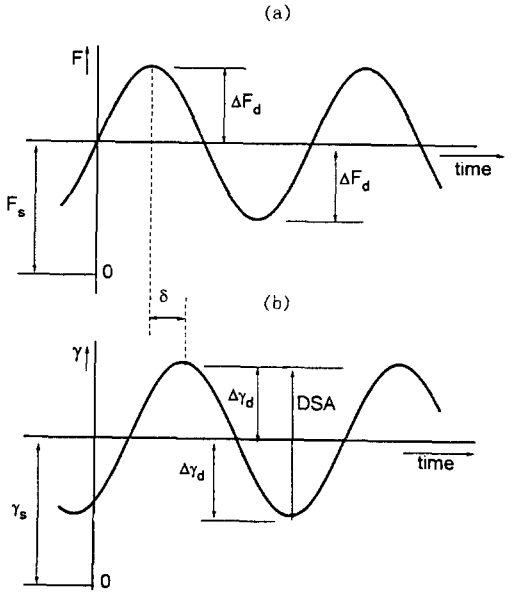

Figure 1. Schematic description of dynamic mechanical tests employed: (a) dynamic stress and (b) strain component.

Table 3. Equation of Vibration Parameter Under the Test Conditions

$E_s = F_s/\gamma_s$
$E^* = \Delta F_d/\Delta\gamma_d \times l_0/A$
$E_d = E' = \mid E^* \mid \cos\delta$
$E'' = \mid E^* \mid \sin\delta$
loss tangent = $\tan\delta = E''/E'$
dynamic ratio = E_d/E_s

Note (E:modulus, F:force, γ:strain, l_0:initial length of specimen, A:cross section area of specimen, subscript s and d:static and dynamic).

(static modulus : E_s), 0.4% double strain amplitude (DSA)에서 동적탄성율(dynamic modulus : E_d), 2% DSA에서 동적점성율(viscous modulus : E'') 및 loss tangent ($\tan\delta$)를 측정하였다. 정적탄성율 측정은 Mullins 효과를 제거하기 위해 20 mm/min의 속도로 10% 초기신장을 2회 부여한 다음 3회째 측정하였으며[12,13] 각 고무컴파운드의 진동특성 측정 및 계산방법을 Fig. 1과 Table 3에 나타내었다.[3,14,15]

결과 및 고찰

고무컴파운드 탄성율 증가는 카본블랙 혼합량과 형상 그리고 결합고무(bound rubber) 양의 크기와 밀접한 관계를 갖고 있는 것으로 보고되고 있다.[16-18] Fig. 2에는 카본블랙 혼합에 따른 정적탄성율 실측값과 순고무컴파운드로부터 예측된 탄성율을 도시하였다. 순고무컴파운드에 대한 카본블랙혼합 고무컴파운드의 탄성율 예측은 Medalia 등이[16-18] 제안한 식 (1)로부터 카본블랙의 유효부피분율(V)을 계산한 다음 Guth-Gold식[19] (2)를 이용하여 예측하였다.

$$V = 0.5\phi[1+(1+0.02139\ \mathrm{DBPA})/1.46] \quad (1)$$

$$E_{sf}/E_{sg} = 1+2.5\,V+14.1\,V^2 \quad (2)$$

여기서 ϕ는 고무컴파운드 중 카본블랙의 부피분율이고 DBPA는 카본블랙의 DBP (dibutyl phthalate) 흡유량이다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 순고무컴파운드의 정적탄성율(E_{sf})에 대한 카본블랙 충전 고무컴파운드의 정적탄성율(E_{sf}) 비는 N550, N774, N990을 제외한 N220, N330, N660에서 실측값과 예상값이 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다. 이는 비구형입자상 카본블랙이 혼합된 고무컴파운드는 카본블랙 주위를 감싸고 있는 결합고무에 의해 구형 입자상거동을 하게 되며 구형입자상에 적용가능한 것으로 알려진 식 (2)에 카본블랙만의 부피분율(ϕ) 대신 결합고무양에 의해 보정된 유효부피분율(V)을 적용함에 따라 예상값과 실제값이 잘 일치하고 있는 것으로 판단된다. 반면 천연가스의 열분해로부터 얻어지는 N990 카본

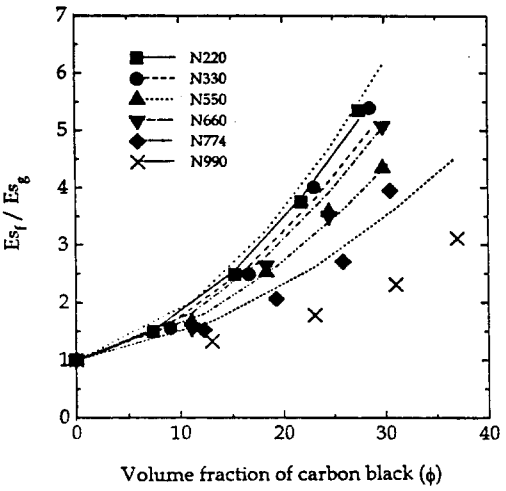

Figure 2. Static modulus ratio (E_{sf}/E_{sg}) versus volume fraction of carbon black(ϕ) of NR vulcanizates filled with different carbon black. Symbols denote experimental values and lines denote predicted values by eq. (2).

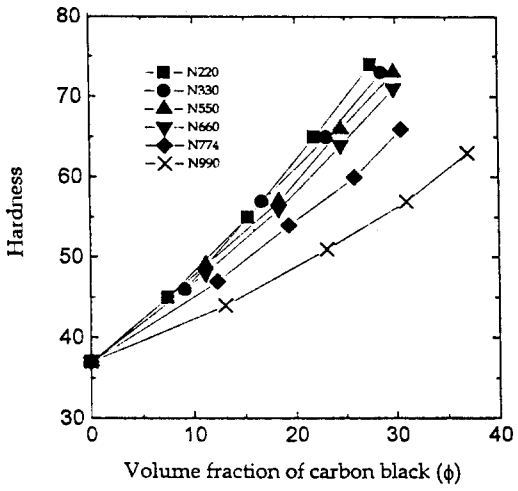

Figure 3. Hardness (IRHD) versus volume fraction of carbon black (ϕ) of NR vulcanizates filled with different carbon black.

블랙은 고무에 대해 반보강성충전제 (semireinforcing filler)이고[20] 구형입자상이[21] 대부분으로 물리적 흡착이 어렵고 Taylor 등이[12] 지적한 바와 같이 카본블랙 표면의 활성이 낮아 결합고무의 형성이 적기 때문에 예측보다 정적탄성율이 낮게 관찰된 것으로 추측된다. N550 카본블랙은 실험에 이용된 카본블랙 중 가장 구조가 발달하였음에도 불구하고 예측보다 정적탄성율이 낮게 관찰됨은, 24 MPa 압력으로 4회 압축 후 DBP 흡유량(24M_4 DBP 흡유량)이 현저하게 적은 값(약 88 cm^3/100 g)으로 보고되고[22] 있어, 고무와 혼합시 응집체의 파괴에 따른 packing 현상이[23] 나타난데서 오는 현상으로 생각된다. N774 카본블랙 탄성율은 예측 탄성율과 유사할 것으로 예상되었으나 본 실험에서는 작게 측정되었다. 이에 대해서는 분명하지는 않으나 전체 표면적의 5%에도 못미치는 활성자리 (activity site)로[12] 인해 고무사슬과의 반응이 충분치 못하여 결합고무 함량이 적게 생성되었거나 Watson이[24] 제시한 것처럼 카본 겔 (carbon gel)은 입자경과 밀접한 관련이 있기도 하므로 입자가 커짐에 따라 결합고무 함량이 상대적으로 감소하여 DBP 흡유량에 의해 예상된 탄성율보다 낮게 나타난 것으로 추측된다.

Fig. 3에는 고무컴파운드 특성 중 우선적으로 거론되는 경도를 카본블랙의 부피분율에 대하여 도시하였다. 경도는 작은 변형에서 고무컴파운드의 탄성율을 나타내는 척도로서 보강성충전제나 가교형 수지를 이용하여 증가시킬 수 있는 것으로 알려져 있다.[25] 카본블랙은 가장 일반적인 보강성 충전제로서 미세 입자일수록 경도 증가에 큰 영향을 주게 되나 동일 입자에서 구조 발달 정도는 경도 증가에 미치는 영향이 미미하다. 또한 45IRHD에서 80IRHD의 경도 범위내에서는 IRHD 증가를 위해 N220 카본블랙은 1.7 phr, N330 카본블랙은 1.9 phr, N660 카본블랙은 2.5 phr, N990 카본블랙은 4.2 phr 정도가 필요한 것으로 보고되고 있다.[12] Fig. 3에서 보는 바와 같이 경도 변화는 각 카본블랙 혼합 부피분율에 대해 거의 직선적인 거동을 하고 있으며 이를 식으로 표현하면 다음과 같다.

$$H_f = H_g + A_s \phi \tag{3}$$

여기서 H_g는 순고무컴파운드 경도, H_f는 카본블랙이 혼합된 고무컴파운드 경도이고 기울기 A_s는 카본블랙 혼합 부피분율에 대한 경도증가율을 의미하며 각 카본블랙에 대한 A_s값을 Table 2에 나타내었다. 경도는 입자구조보다는 크기와 더 큰 관련이 있는 특성으로 알려져 있으므로[26] A_s를 카본블랙 입자 크기

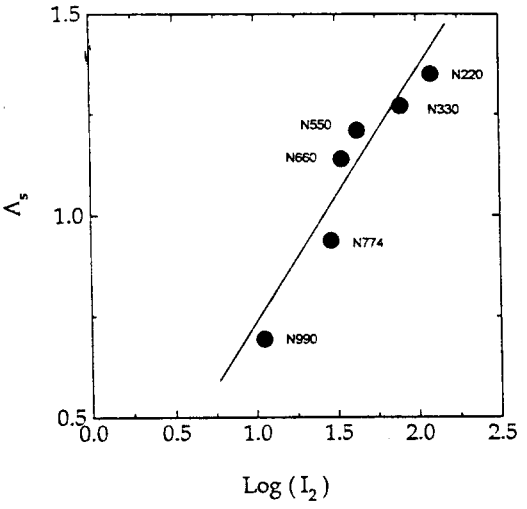

Figure 4. Changes of the parameter, A_s, depending on iodine number of various carbon blacks.

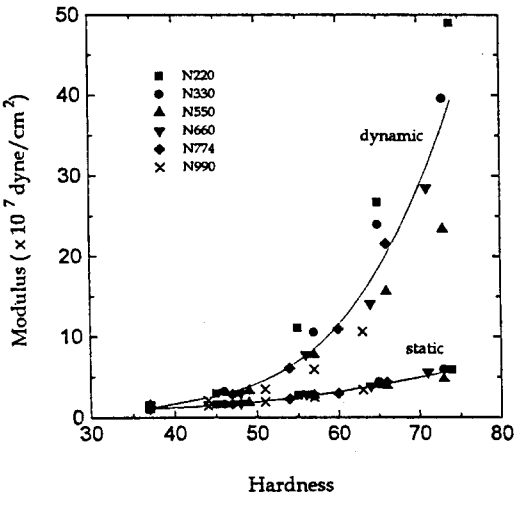

Figure 5. Dynamic modulus (0.4% DSA) and static modulus versus hardness (IRHD) of NR vulcanizates filled with different carbon black.

척도인 요오드흡착가의 로그값에 대해 도시하면 Fig. 4와 같다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 A_s는 log (I_2)에 대해 선형적 거동을 보이며 식 (4)의 관계로 표현할 수 있다.

$$A_s = 0.0682 + 0.6402 \log (I_2) \quad (4)$$

식 (4)로부터 A_s가 0이 되는, 즉 충전제의 함량 변화가 있더라도 경도 변화가 없게 되는 요오드흡착가를 구하면

$$I_2 = 0.782 \text{ (g/kg)} \quad (5)$$

이 된다.

방진고무의 중요 요구성능 중 하나인 정적탄성율과 동적탄성율을 경도 변화에 대해 Fig. 5에 도시하였다. 경도 증가에 따른 동적탄성율 증가는 정적탄성율에 비해 크게 나타나고 있으며 카본블랙의 종류에 따라 다르게 나타나고 있었다.[27] 따라서 이 두 탄성율간의 비인 동비율은 동일 경도에서 카본블랙 종류에 따라 상이하게 되며 Fig. 6과 같은 경향을 보여주게 된다. 동일 함량의 서로 다른 카본블랙을 갖는 고무컴파운드의 동적탄성율은 DBP 흡유량 증가에 따라 증가하게 되고 loss tangent는 입자 표면적 증가에

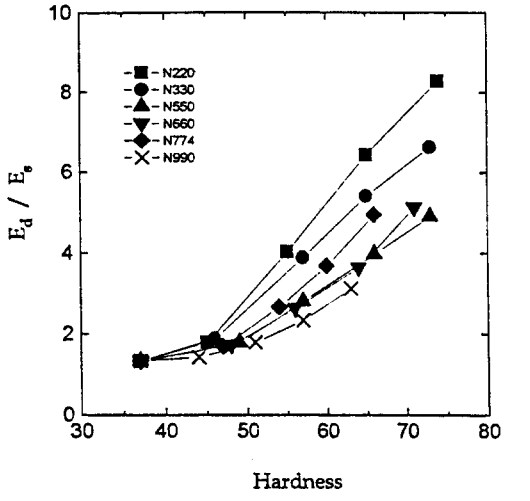

Figure 6. Relationship between dynamic ratio (E_d/ E_s) and hardness of NR vulcanizates filled with different carbon black at 25 ℃.

따라 증가하고 있음은 보고된 바 있는데[27] 여기서는 동일 경도에서 이들 값을 비교해 보았다. 자료에 따르면[26] 카본블랙의 비표면적 증가는 동일 경도에서 고무 컴파운드의 동적탄성율을 높이고 카본블랙의 DBP 흡유량 증가는 동적탄성율을 낮추게 되므로 비표면적 증가는 동비율을 증가시키고 DBP 흡유량 증

가는 동비율을 감소시킬 수 있게 된다. 그러므로

$$\text{Dynamic Ratio} \propto \text{Iodine Adsorption} \times (1/\text{DBP Absorption}) \quad (6)$$

의 관계가 성립된다. 따라서 요오드흡착가/DBP 흡유량(I/D라 약칭)이 클수록 동비율은 증가하게 되고 I/D가 작을수록 동비율은 감소하게 된다. Table 2에는 각 카본블랙의 I/D 값을 나타내었다. Fig. 6은 I/D가 가장 작은 N990 카본블랙의 동비율이 동일 경도에서 가장 작고 I/D가 가장 큰 N220 카본블랙의 동비율은 큼을 알 수 있었다. 따라서 구형 입자상을 가진 N990 카본블랙의 동비율이 동일 경도상에서 가장 낮게 나타나므로 고주파수에서 나타나는 자동차의 거친음 억제에 큰 효과를 줄 수 있을 것으로 기대되며 보다 큰 효과를 위해서는 큰 입자에 발달된 구조를 갖는 카본블랙이 요구된다.

고무컴파운드의 카본블랙 혼합에 따라 나타나는 에너지 손실계수 loss tangent는 동비율과 마찬가지로 I/D의 관련 함수로 보여지고 유사경향을 갖게 된다 (Fig. 7). 그러나 자동차 엔진용 방진고무는 저진폭 영역에서 낮은 동비율뿐만 아니라 고진폭 영역에서 높은 에너지 손실도 요구되기 때문에 카본블랙 종류와 혼합량에 의해 이들 특성을 동일 경도에서 동시 만족시키기란 어렵고 N550과 N660 카본블랙이 N220, N330, N774 카본블랙에 비해 상대적으로 낮은 동비율을 보이는 반면 N990 카본블랙에 비해 높은 loss tangent값을 갖고 있어 방진고무컴파운드 설계시 유용하리라 보여진다.[3]

카본블랙 혼합 고무컴파운드에서 나타나는 동비율, loss tangent, 감쇄계수는 카본블랙 종류 및 혼합량에 따라 다른 값을 갖게 되는데 카본블랙에 대한 의존성을 확인하기 위해 Medalia 등이[28,29] 제안한 카본블랙 표면적과 혼합량의 단순조합 함수인 부하-계면적 매개변수 (loading-interfacial area parameter, $\phi\psi$)와 이들 특성값들의 상관곡선 (correlation curve)을 Fig. 8~10에 각각 도시하였다. 여기서 ϕ는 카본블랙 계면적으로 $\rho S\phi$ 이고 ρ는 밀도, S는 비표면적, ϕ는 부피분율이다. Fig. 8에서 $\phi\psi$가 증가함에 따라 동비율은 직선적으로 증가하였으며 카본블랙 종류에 의한 영향은 볼 수 없었다. Fig. 9의 $\phi\psi$에

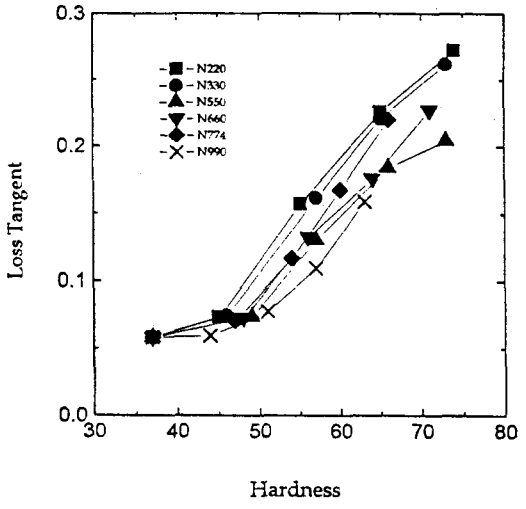

Figure 7. Relationship between loss tangent (2.0% DSA) and hardness of NR vulcanizates filled with different carbon black at 25 ℃.

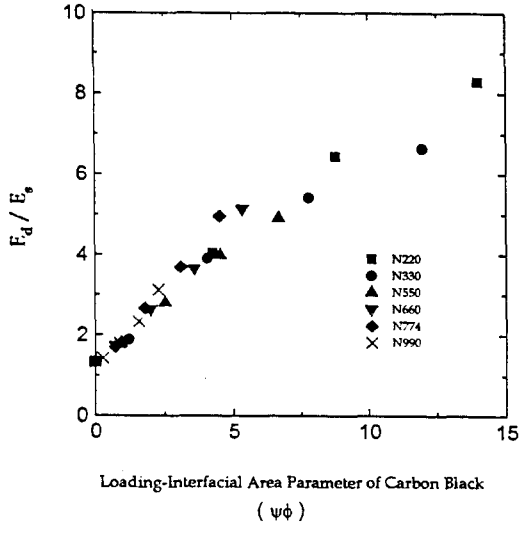

Figure 8. Changes of dynamic ratio (E_d/E_s) depending on loading-interfacial area parameter ($\phi\psi$) for carbon black of NR vulcanizates.

대한 loss tangent는 Medalia 등의 연구발표와 유사한 경향의 곡선을 얻을 수 있었으며 본 실험에서 검토한 동비율도 카본블랙 표면적과 혼합량에 대해 일정 경향성을 보여주고 있어 $\phi\psi$의 함수임을 알 수 있었다. Fig. 9에서 loss tangent 변화는 $\phi\psi=4$ 또는

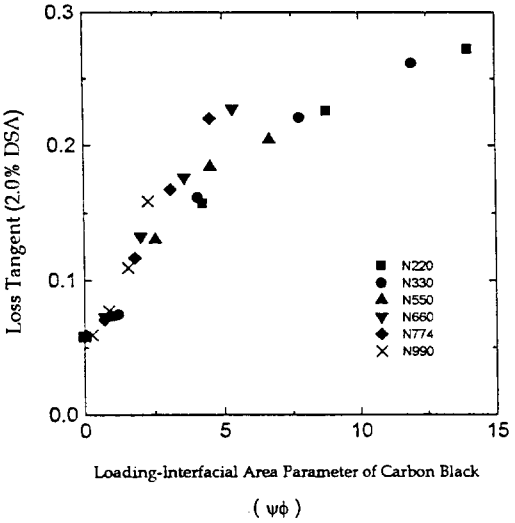

Figure 9. Changes of loss tangent (2.0% DSA) depending on loading-interfacial area parameter ($\phi\psi$) for carbon black of NR vulcanizates.

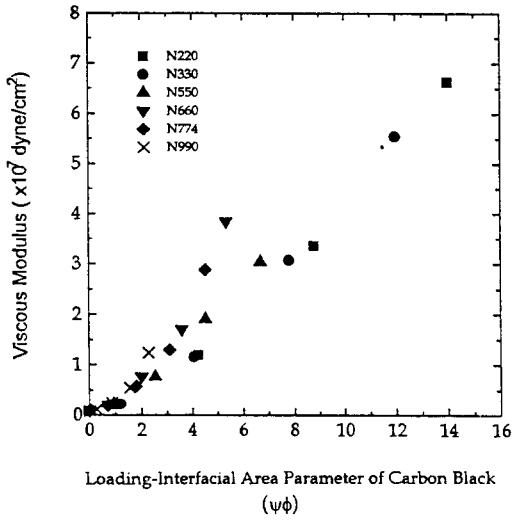

Figure 10. Changes of viscous modulus (2.9% DSA) depending on loading-interfacial area parameter($\phi\psi$) for carbon black of NR vulcanizates.

5가 되는 점까지 급격히 증가하다가 $\phi\psi=5$ 이상되면 완만하게 증가하였다.

방진용 고무재료의 또 다른 요구인자는 감쇄계수(damping coefficient, c)인데 동적점성율, E''과 다음 관계에 있게 된다.[30]

$$c = E''\ A/L\omega \tag{7}$$

여기서 A는 시편의 단면적, L은 길이, $\omega(=2\pi f)$는 각진동수이다. 따라서 일정한 단면적과 길이를 갖는 시료가 동일한 진동수에서 사용된다고 가정하면 c는 E''과 동일한 값이 된다. Fig. 10에는 $\phi\psi$에 대한 E'' 값을 도시하였다. $\phi\psi=1$ 이하에서는 $\phi\psi$ 증가에 대해 E'' 증가량이 아주 적은데 비해 $\phi\psi=1$ 이상에서는 직선적인 증가를 확인할 수 있었으며 양호한 상관성을 보여주었다.

자동차 엔진용 방진고무 제작시 적절한 카본블랙 함량을 구하기 위해 Fig. 8~10의 결과를 종합해 보면 $\phi\psi$ 증가에 대해 1) 동비율은 직선적인 증가를 보인다, 2) loss tangent는 $\phi\psi=4$ 또는 5 이하에서 증가폭이 커서 카본블랙 혼합에 따른 에너지분산(energy dissipation) 효과가 크게 나타날 것으로 예상되나 $\phi\psi=5$ 이상에서는 증가가 둔화되어 카본블랙 혼합에 따른 효율이 감소한다, 3) $\phi\psi=1$ 이하에서는 순고무컴파운드와 거의 동일한 동적점성율을 갖고 있어 감쇄성능 발휘가 어려우며 $\phi\psi=1$ 이상이 되어야 카본블랙 혼합에 따른 감쇄성능을 효율적으로 발휘할 수 있다. 따라서 자동차 엔진용 고무컴파운드에 적절한 $\phi\psi$는 다음 범위에 있어야 한다.

$$1 \le \phi\psi \le 5 \tag{8}$$

$\phi\psi=\rho S\phi^2$이고 카본블랙의 밀도는 일반적으로 1.8이므로

$$0.6 \le S\phi^2 \le 2.8 \tag{9}$$

$$\sqrt{(0.6/S)} \le \phi \le \sqrt{(2.8/S)} \tag{10}$$

의 관계가 성립되고 자동차 엔진용 방진고무에 적절한 카본블랙의 혼합량이 된다.

결 론

고무용 보강제로 가장 많이 사용되는 카본블랙 N220, N330, N550, N660, N774, N990에 대하여

이들의 진동특성을 고찰하여 본 결론은 다음과 같다.

1. 인장변형 10%에서 정적탄성율는 실험값과 Guth-Gold 제안식이 비구형입자 카본블랙에 대해 비교적 잘 일치하고 있었으나 DBP와 24M_4DBP의 차가 큰 N550 카본블랙과 입자경이 비교적 크고 활성도가 떨어지는 N774와 N990 카본블랙에서는 시험값이 예측값에 비해 작게 나타났다.

2. 카본블랙 혼합 고무컴파운드의 경도는 카본블랙의 부피분율에 대해 선형적 거동을 하고 있으며 이때 기울기 A_s는 카본블랙 요오드흡착가의 로그값과 직선 관계에 있었다. 또한 혼합에 따른 경도 변화가 없는 요오드흡착가는 0.78 (g/kg) 이하로 판단되었다.

3. 동비율과 loss tangent는 동일 경도에서 카본블랙 종류에 따라 각기 다르게 나타나고 있는데 동일 경도에서 I/D(요오드흡착가/DBP 흡유량)가 크면 동비율과 loss tangent는 큰 값을 갖게 되고 작으면 작은 값을 갖게 된다.

4. 동비율, loss tangent, 동적점성율은 카본블랙 혼합량과 계면적의 함수($\phi\psi$의 함수)에 대해 일정 경향의 상관 관계를 보여주었다.

5. 방진고무에 적절한 카본블랙 함량은 $\sqrt{(0.6/S)} \leq \phi \leq \sqrt{(2.8/S)}$ 이었으며 이 영역 이상 혹은 이하의 혼합량에서는 동비율, loss tangent, 동적점성율(감쇄성능)간에 비효율적인 값을 갖게 된다.

감사의 글: 이 논문은 전북대학교 공업기술연구소 지원에 의해 이루어졌읍니다.

참 고 문 헌

1. S. Kunizawa, "Selection Point of the Rubber Materials", The Standard Association of Japan, p. 140, 1979.
2. E. F. Gobel and A. M. Brichta, "Rubber Spring Design", Newnes-Butterworths, 1974.
3. Ho Nakauchi, *J. of the Society of Rubber Industry (Japan)*, **64**(12), 719 (1991).
4. A. R. Payne and R. E. Whittaker, *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 440 (1971).
5. S. Yamashita, *J. of the Society of Rubber Industry (Japan)*, **64** (12), 752 (1991).
6. M. Abe, *J. of the Society of Rubber Industry (Japan)*, **64**(2), 76 (1991).
7. D. J. Elliot, "Developments in Rubber Technology", vol. 1, I. A. Whelan and K. S. Lee eds., Applied Science Publishers, London, 1979.
8. B. Saville and A. A. Watson, *Rubber Chem. Technol.*, **40**, 140 (1967).
9. ASTM D3182, vol. 09. 01 (1995).
10. ASTM D3192, vol. 09. 01 (1995).
11. ISO48, Vulcanised Rubber-Determination of Hardness, 1979.
12. C. M. Blow and C. Hepburn, "Rubber Technology and Manufacture", 2nd ed., The Plastics and Rubber Institute, 1982.
13. KS M6518.
14. A. R. Payne, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 2661 (1964).
15. M. J. Gregory, *Polymer Testing*, **4**, 211 (1984).
16. A. I. Medalia, *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 1171 (1972).
17. J. D. Ulmer, V. E. Chirico, and E. S. Dizon, *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 592 (1975).
18. G. C. McDonald and W. M. Hess, *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 842 (1977).
19. E. Guth and O. Gold, *Phys. Rev.*, **53**, 322 (1938).
20. Carbon Black Seminar, POSCO Chemical Co., Ltd., 1994.
21. W. Hofmann, "Rubber Technol. H/Bll", Oxford University Press, N. Y., 1989.
22. ASTM D1765.
23. H. Kobayashi, *J. of ths Society of Rubber Industry (Japan)*, **58**(8), 506 (1985).
24. J. W. Watson, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **32**, 204 (1956).
25. A. N. Gent, "Engineering with Rubber", chap. 3, Hanser Publishers, 1992.
26. Carbon Black Technical Seminar, POSCO Chemical Co., Ltd., 1993.
27. F. R. Eirich, "Science and Technology of Rubber", M. L. Studebaker and J. R. Beatty eds., Academic Press, Inc. Ltd., N.Y., 1978.
28. J. M. Caruthers, R. E. Cohen, and A. I. Medalia, *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 1076 (1976).
29. A. I. Medalia, *Rubber World*, **168**(5), 49 (1973).
30. SAE 1085a, "Test for Dynamic Properties of Elastomeric Isolators", 11. 38.