

## 카본블랙이 충전된 가황고무의 온도에 따른 보강효과

이 범 철<sup>†</sup> · 이 대 수 · 김 완 영

전북대학교 공과대학 공업화학과

(1997년 2월 4일 접수)

### Effect of Temperature on the Reinforcement of Carbon Black Filled Rubber Vulcanizates

Bum Chul Lee<sup>†</sup>, Dai Soo Lee, and Wan Young Kim

Department of Chemical Technology, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

(Received February 4, 1997)

**요약:** 고무 가황체의 정적탄성률 ( $E_{sg}$ )과 카본블랙이 충전된 고무 가황체의 정적탄성률 ( $E_{st}$ )의 비 ( $E_{st}/E_{sg}$ )는 카본블랙의 보강효과를 나타낸다. 일반적으로 고무 컴파운드에서 카본블랙의 보강효과는 카본블랙 자체의 부피분율 ( $\phi$ )과 결합고무의 부피분율 합인 카본블랙의 유효부피분율 ( $V$ )로 해석할 수 있다. Guth-Gold 식은 고무 컴파운드에서 카본블랙의 보강효과를  $V$ 로 나타내는 유용한 식으로 잘 알려져 있다. 실험적으로 측정된  $E_{st}/E_{sg}$ 와 Guth-Gold 식 및  $V$ 를 카본블랙 특성인자로 나타내는 Wang이 제안한 식 또는 Medalia가 제안한 식을 이용하여 예측한 결과를 비교하여 보았다. 실험적으로 측정된  $E_{st}/E_{sg}$ 는 온도의존성을 보이거나 예측한 값들은 그렇지 않았다. 한편,  $V/\phi$ 는  $\phi$ 의 증가에 따라 감소하였다. 따라서  $V/\phi$ 를 나타내는 모델로  $V/\phi = a_s/\phi + b_s \cdot \text{CDBP}$ 를 제안하였는 바, CDBP는 압축 디부틸프탈레이트 흡수값이고, 모델의  $a_s$ 와  $b_s$ 는 각각 온도의존성을 보이는 상수이다. 카본블랙 함량에 따른  $E_{st}/E_{sg}$ 의 변화를 제안된 모델식과 Guth-Gold 식을 이용함으로써  $-40 \sim 80$  °C의 넓은 온도범위에 걸쳐 합리적으로 예측할 수 있었다.

**ABSTRACT:** Ratio of static modulus for rubber vulcanizate ( $E_{sg}$ ) and static modulus for carbon black filled rubber vulcanizate ( $E_{st}$ ),  $E_{st}/E_{sg}$ , indicates reinforcing effect of carbon black. In general, reinforcing effect of carbon black in rubber vulcanizates can be interpreted in terms of effective volume fraction ( $V$ ) of carbon black which is sum of carbon black volume fraction ( $\phi$ ) and bound rubber volume fraction. The Guth-Gold equation,  $E_{st}/E_{sg} = 1 + 2.5V + 14.1V^2$ , is well known as a useful expression for reinforcing effect of carbon black in rubber vulcanizates. Experimentally determined values and predicted values of  $E_{st}/E_{sg}$  employing Guth-Gold equation and  $V$  based on Wang's equation or Medalia's equation for carbon black filled natural rubber vulcanizates were compared. It was observed that experimental values of  $E_{st}/E_{sg}$  showed temperature dependency while predicted values did not. It was found that the  $V/\phi$  decreased with increasing  $\phi$  of natural rubber vulcanizates. Thus, we have proposed a model for  $V/\phi$ ,  $V/\phi = a_s/\phi + b_s \cdot \text{CDBP}$ , where CDBP is compressed dibutyl phthalate absorption value, and both  $a_s$  and  $b_s$  are temperature dependent constants. It was confirmed that change of  $E_{st}/E_{sg}$  depending on carbon black content could be predicted reasonably using Guth-Gold equation and the equation proposed for  $V$  in this paper in a wide range of temperatures, i.e.,  $-40 \sim 80$  °C.

**Keywords:** natural rubber, carbon black, effective volume fraction, modulus, temperature, bound rubber.

서 론

생산량의 90~95% 이상을 고무제품 제조에 이용하고 있는 카본블랙은 고무 가황제의 원가를 절감하고 경도, 강도, 내마모성 등의 기계적 물성을 향상시킨다.<sup>1</sup> 고무의 보강에 직접적인 영향을 주는 카본블랙의 성질은 입자의 크기 또는 비표면적, 입자의 구조, 입자 표면의 물리·화학적 성질 등이 있다. 이들 성질은 가황고무 컴파운드의 기계적 물성 및 동적 성질과 팽윤특성에도 커다란 영향을 주게 된다. 특히 디엔계 고무분자 사슬이 카본블랙과 혼합시 생성하는 결합고무 (bound rubber)는 고무용 용매에 불용이며 고무 컴파운드의 특성에 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있다.<sup>2-8</sup> 1925년 Twiss가<sup>2</sup> 결합고무의 존재에 대하여 최초로 밝힌 이후, Boiry는<sup>3</sup> 충전제의 종류와 양 및 시험방법에 따른 차이를 고찰하였고 Fielding은<sup>4</sup> 결합고무 함량을 측정할 수 있는 시험법을 개발하였다.<sup>5</sup> 결합고무와 관련한 연구 및 보고는<sup>5-8</sup> 최근까지도 계속되고 있으며 결합고무에 대한 개념은 카본블랙 충전고무 컴파운드의 성질을 카본블랙 구조 측면에서의 해석이 가능하게 하였다. Medalia는<sup>9,10</sup> 발달된 구조를 갖는 카본블랙이 고무에 분산된 경우 카본블랙 aggregate내의 공극을 채우는 고무사슬과 불규칙한 표면에 부착된 고무사슬의 결합고무는 고무 매트릭스로서보다는 카본블랙에 가까운 거동을 하는 것으로 지적한 바 있다. 따라서 카본블랙이 충전된 고무 컴파운드의 응력-변형 거동은 카본블랙만의 부피분율 ( $\phi$ )에 영향을 받기보다는 카본블랙 부피와 결합고무

의 부피가 합하여진 유효부피분율 ( $V$ )에 더 큰 의존성이 있음을 설명하였다. Kraus와<sup>11</sup> Wang 등도<sup>12</sup> 카본블랙과 카본블랙 구조내의 공극을 채우는 고무 (occlusion rubber)로부터 유효부피분율을 환산하여 고무 컴파운드의 충전효과를 설명하였으며 카본블랙의 부피분율에 대한 유효부피분율 ( $V/\phi$ )의 변화를 카본블랙 구조인자와 선형적인 관계로 가정하고 설명하였다. 그러나 결합고무 분율은  $\phi$ 와 선형관계가 아니며 일정한 비표면적을 가진 카본블랙의 경우는 카본블랙 함량 증가에 따라 표면적 당의 결합고무 함량은 감소하는 것으로 보고되어 있다.<sup>5,7,13</sup> 또한 결합고무 영역은 비결합고무 (unbound rubber) 영역과 가교도와 유리전이 등의 열적 거동이 다른 것으로 보고되어 있다.<sup>1</sup> 따라서  $V/\phi$ 는 카본블랙 구조와 함량 및 온도 요인들과 함께 검토가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

본 연구에서는 실험적으로 측정된 탄성율을 Medalia와 Wang 등이 제안한 유효부피분율로부터 계산된 탄성율 예측치 및 제안한 유효부피분율로부터 계산된 탄성율과를 상호 비교하여 보았다. 또한 실제 결합고무 함량을 측정하여 카본블랙의 부피가 더해진 유효부피분율로 환산한 다음 이를 계산된 유효부피분율과 비교하여 검토하였다.

실 험

**결합고무 함량.** 실험에 사용한 재료 및 배합처방과 방법은 Table 1과 같았으며<sup>14</sup> 천연고무 SMR CV60

**Table 1. Formulation of Natural Rubber Compounds with Different Carbon Blacks** (unit : phr)

materials	carbon blacks																								
	0	N220				N990																			
SMR CV60	100	100				100																			
carbon black	0	16	36	56	76	20	40	60	80	25	45	65	85	25	45	65	85	28	48	68	88	30	60	90	120
zinc oxide	5	5				5				5				5				5							
stearic acid	2	2				2				2				2				2							
IPPD <sup>a</sup>	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							
sulfur	0.5	0.5				0.5				0.5				0.5				0.5							
CBS <sup>b</sup>	3	3				3				3				3				3							

<sup>a</sup> N-Isopropyl- N' -phenyl- p-phenylenediamine.

<sup>b</sup> N-Cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfenamide.

**Table 2. Characteristics of Various Carbon Blacks Investigated in This Study**

carbon black	DBP absorption (cm <sup>3</sup> /100 g) <sup>15</sup>	CDBP absorption (cm <sup>3</sup> /100 g) <sup>16</sup>	CTAB (m <sup>2</sup> /g) <sup>17</sup>
N220	114.9	96	113
N330	101.1	83	80
N550	124.3	82	42
N660	93.7	76	34
N774	70.2	65	29

에 Table 2에 나타난 5종의 카본블랙을 혼합하였다. 카본블랙은 그 등급에 따라 76, 80, 85, 88, 120 phr (part per hundred rubber)까지 배합량을 달리하였다. 이는 각 카본블랙이 배합된 가황고무가 각각의 배합 수준에서 일정 수준의 탄성율 (또는 경도)을 갖게 하기 위함이다. 가황제는 70% 정도의 mono-sulfide를 갖는 것으로 보고된 황 (0.5 phr)과 *n*-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfenamide (3.0 phr)의 유효가황제를 이용하였다. 가황제까지 혼합 후 모든 고무 컴파운드는 25 ± 3 °C, 상대습도 50 ± 5%를 유지하는 항온항습실에서 일주일 동안 보관한 다음 결합고무 함량 (bound rubber fraction : BRF)을 측정하였다. 고무 컴파운드로부터 결합고무 분리를 위하여 3 μm 공극을 갖는 것으로 알려진 Whatman 여과지 No.6을 사용하였다. BRF 측정에 사용한 용매는 Showa Chemical사 (일본)의 톨루엔 시약 1급 (비중 0.87, 순도 99.0% 이상, 끓는점 110.8 °C)이다. 카본블랙이 혼합된 고무 컴파운드를 약 1 mm<sup>3</sup>의 작은 조각으로 잘라 그 중의 0.2 g 정도를 여과지로 감싼 다음 마개가 달린 병에 넣었다. 여기에 톨루엔 25 mL를 가하고 상온에서 7일간 방치하였으며 1일과 3일째에 새 용매로 교환하여 주었다. 그 후 100 °C 오븐에서 72시간 건조한 다음 상온의 데시케이터에서 24시간 동안 냉각 및 건조를 하였다. 일반적으로 BRF는 고무 컴파운드 중의 전체 고무분 함량에 대한 결합고무의 중량분율을 말하며 다음과 같이 계산하였다.<sup>7</sup>

$$BRF (\%) = \frac{W_{ig} - W[m_f / (m_f + m_p)]}{W[m_p / (m_f + m_p)]} \times 100 \quad (1)$$

여기서  $W_{ig}$ 는 카본블랙과 겔의 무게,  $m_f$ 는 고무컴

파운드 중 카본블랙의 무게,  $m_p$ 는 고무 컴파운드 중 고무의 무게,  $W$ 는 최초 시료의 무게이다. 원료고무인 SMR CV60에서는 톨루엔에 용해된 상태에서 3 μm이상의 겔입자를 확인할 수 없었다.

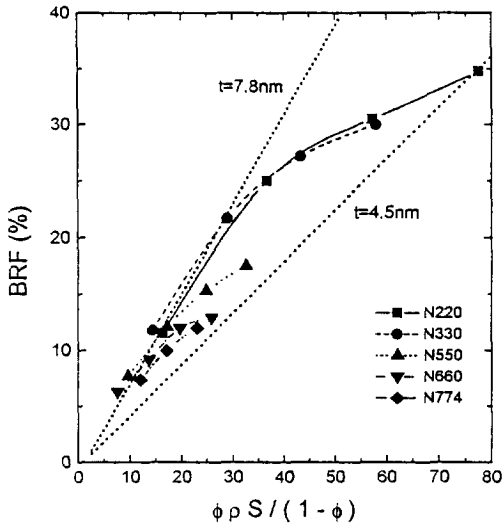
**정적탄성율.** 배합된 고무 컴파운드를 160 °C에서 적정가황 (optimum cure)하여 시편을 제작하였다. 시편은 3일 이상 항온항습실에서 보관한 다음 20 mm × 5 mm × 2 mm 정도로 잘라 실험하였다. 시험기는 DVE V4 Rheospectroscope를 이용하였다. 시험기에 시편을 장착한 다음 Mullins 효과를 제거하기 위하여 20 mm/min의 속도로 10% (cauchy 방법) 초기신장을 2회 주었다. 다시 영점을 맞추고 시편에 10% 정적변형을 가하여 30초가 지난 다음 하중값을 읽었다. 이들 가황고무의 정적변형율은 80, 50, 25, 0, -20, -40 °C의 질소분위기에서 각각 측정하였다.

### 결과 및 고찰

Kim 등의<sup>13</sup> 연구에서 고무 컴파운드의 BRF는 카본블랙의 부피분율이 증가함에 따라 선형적인 증가를 보이다가 변곡점이 지나서는 증가폭이 둔화되었다. 이러한 관계는 다른 연구자들의 보고에서도<sup>5,7</sup> 유사하게 나타나고 있는데 카본블랙 표면활성도 및 구조, 비표면적, 다공성 등에 의존한다. 따라서  $V/\phi$ 는 카본블랙의 부피분율과 구조의 함수이어야 하는 것으로 판단되고 있다. 본 실험에서 측정된 BRF와 Pliskin-Tokita가<sup>7</sup> 유도한 식 (2)를 이용하여 카본블랙 입자표면에 형성된 결합고무의 두께를 Fig. 1에 도시하였다.

$$BRF (\%) = tf \left( \frac{\phi \rho S}{1 - \phi} \right) + G \quad (2)$$

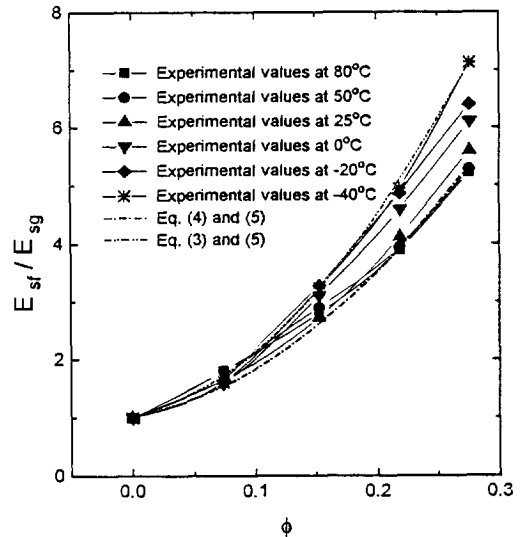
여기서  $t$ 는 카본블랙 표면에 형성된 결합고무의 두께,  $f$ 는 고무와 접촉하는 카본블랙의 표면분율,  $\phi$ 는 카본블랙의 부피분율,  $\rho$ 는 카본블랙의 밀도이다.  $S$ 는 카본블랙의 비표면적으로 CTAB (cetyl trimethyl ammonium bromide) 흡착가를 적용하였다. 본 연구에서는 3 μm 공극을 갖는 여과지를 사용하여 카본블랙이 혼합된 고무 컴파운드의 BRF를 평가하였다. 따라서 원료고무 중 3 μm 이상의 입자크기를 갖는



**Figure 1.** Pliskin-Tokita plot for natural rubber compounds filled with different carbon blacks.

겔의 확인을 위하여 톨루엔에 녹여 확인한 결과 3 μm 입자크기 이상의 겔이 존재하고 있지 않으므로 원료 고무 중 겔 분율을 나타내는 G는 0으로 가정할 수 있다. 그리고 혼합된 카본블랙의 전 표면에 고무사슬이 균일하게 결합되어 있다고 보면  $f=1$ 이 된다. 따라서  $(\phi\rho S/1-\phi)$ 에 대하여 결합고무 함량을 도시하면 직선의 기울기가 카본블랙을 감싸고 있는 결합고무의 두께가 된다. 모든 카본블랙에 대한 결합고무 두께는 4.5 nm~7.8 nm 정도이고 Fig. 1에서 기울기가 변화하는 특성으로부터 판단되는 바와같이 카본블랙 함량 증가에 따라 기울기, 즉 결합고무의 두께가 감소하는 경향을 보였다. 이와같이 카본블랙의 혼합량이 증가함에 따라 결합고무의 두께가 일정하지 않고 감소하는 것은 카본블랙의 aggregate간 또는 카본블랙과 카본블랙에 흡착된 고무로 구성된 응집체 (agglomerate)간의 상호작용이 증가하여 공유하는 결합고무층이 많아지기 때문으로 보이며 이로 인하여 실제적인 결합고무 함량은 감소한다.

Fig. 2에는 N220 카본블랙의  $\phi$ 에 따른 정적탄성율의 비 ( $E_{sf}/E_{sg}$ )를 온도 변화에 대하여 나타내었다. 여기서  $E_{sf}$ 와  $E_{sg}$ 는 각각 카본블랙이 충전된 가황고무의 탄성율과 순고무 가황체의 탄성율을 의미한다.  $E_{sf}/E_{sg}$ 는 각 온도에서  $\phi$ 에 대하여 2차 함수식



**Figure 2.** Comparison of experimental values and predicted values based on Eqs. (3) and (5), and Eqs. (4) and (5) for  $E_{sf}/E_{sg}$  of natural rubber vulcanizates filled with N220 black.

으로 증가 경향을 보였으며 온도가 감소함에 따라 기울기는 증가하였다. 이는 온도 감소에 따라 고무 컴파운드의 거동이 변하기 때문으로 고무사슬은 유리전이온도가 가까워짐에 따라 급격히 수축하게 되고 카본블랙 응집체의 유효부피분율은 증가하는데 기인한 것 같다.

카본블랙 응집체 중의 결합고무와 관련하여 오랫동안 많은 논쟁이 있어 왔으나 최근에는 2가지 정도의 주장만이 활발하게 논의되고 있다.<sup>10</sup> 결합고무 생성에 포함된 고무와 카본블랙의 상호작용의 성질과 카본블랙 표면의 활성을 고려한 결합고무의 타당성이다. 후자는 카본블랙의 표면활성도와 결합고무 생성량은 비례한다는 것으로 Dannenberg는<sup>5,10</sup> 카본블랙 aggregate간의 상호작용이 없게 10 phr을 혼합한 다음 표면활성도에 따른 결합고무의 함량을 측정된 결과 정비례 관계에 있음을 보고하였다. 전자는 카본블랙과 고무의 원래성질과 결합고무의 생성에 따른 상관관계의 연구로 많은 사람들에 의하여 논의되어 왔다.<sup>9-14</sup> 특히 카본블랙의 유효부피분율을 이용하여 순고무 컴파운드에 대한 카본블랙이 충전된 고무 컴파운드의 성질을 규명하려는 시도는 계속되고 있다. 순고무 컴파운드로부터 카본블랙이 충전된 고무 컴파운드의 탄

성율을 예측하려고 하는 시도도 있었다. Medalia는<sup>9</sup> 카본블랙의 dibutyl phthalate (DBP)를 고려하여 다음 식 (3)과 같이 유효부피분율을 구하였다.

$$\frac{V}{\phi} = \frac{1 + 0.02139 \cdot \text{DBP}}{1.46} \quad (3)$$

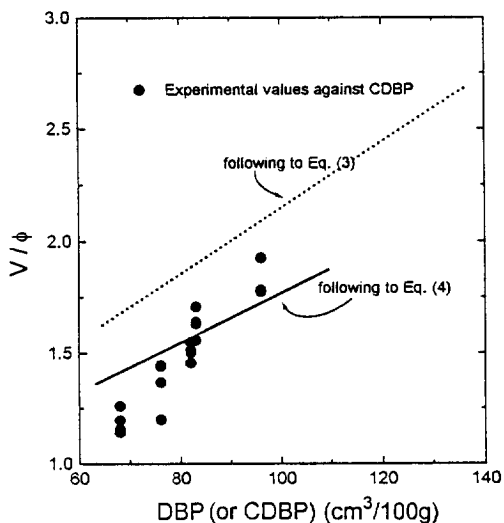
최근 Wang 등은<sup>12</sup> 카본블랙의 compressed dibutyl phthalate(CDBP)를 이용하여 식 (4)와 같이 제안하였다.

$$\frac{V}{\phi} = \frac{1 + 0.0182 \cdot \text{CDBP}}{1.6} \quad (4)$$

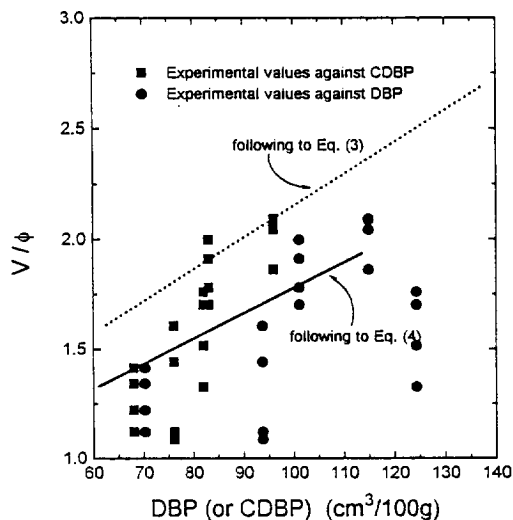
여기서 CDBP는 카본블랙이 고무에 혼입된 후의 구조를 나타내는 지표로서 24 MPa의 압축하중을 카본블랙에 부여한 다음 측정된 DBP 흡유량이다. 순 고무 컴파운드의 정적탄성율과 카본블랙이 충전된 고무 컴파운드의 정적탄성율의 비를 나타내는 다음의 Guth-Gold 관계식을 이용하면 식 (3)과 (4)로 구한  $V$ 로부터 보강효과를 예측할 수 있다.

$$\frac{E_{st}}{E_{sg}} = 1 + 2.5 V + 14.1 V^2 \quad (5)$$

Fig. 3에는 식 (3)과 (4)로부터 계산된  $V/\phi$ 를 각 카본블랙의 DBP와 CDBP에 대하여 도시하였으며 이를 25 °C에서의  $E_{st}/E_{sg}$ 로부터 얻은  $V/\phi$ 의 실제값과 함께 나타내었다. 식 (3)과 (4)에 따르면  $V/\phi$ 는 DBP와 선형 관계에 있어야 하나 실제 측정된 결과는 카본블랙 함량에 따라 다르게 나타났다. 또한 식 (3)으로부터 유도된 값보다 식 (4)로 유도된 값이 보다 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 반면 Fig. 4에는 -40 °C에서의  $V/\phi$ 를 도시하였는데 식 (3)과 (4)로부터 유도된 값이 실제값에서 크게 벗어나고 있었다. 이러한 현상이 나타나는 것은 결합고무의 증가가 카본블랙 함량 증가에 대하여 비선형적이고 온도에 따라 고무 컴파운드에 미치는 영향이 다르기 때문으로 해석된다. 따라서 카본블랙의 부피분율 증가에 따른 유효부피분율 증가는 비선형성이어야 하고 온도에 따라 고무 컴파운드의 충전에 미치는 효과도 다르게 나타나야 함으로 식 (3)과 (4)는 식 (6)과 같이  $\phi$ 로



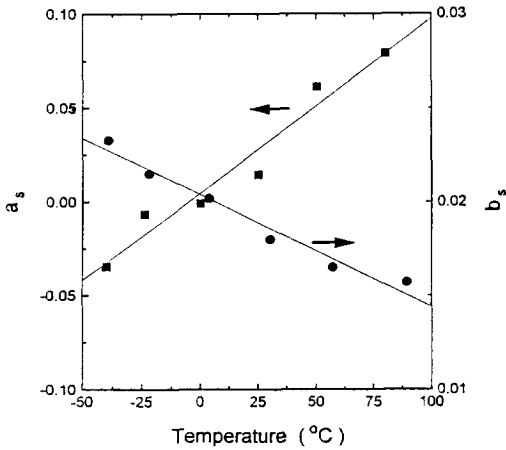
**Figure 3.** Comparison of experimental values and predicted values based on Eq. (3) and (4) for  $V/\phi$  of natural rubber vulcanizates filled with various carbon blacks at 25 °C.



**Figure 4.** Comparison of experimental values and predicted values based on Eq. (3) and (4) for  $V/\phi$  of natural rubber vulcanizates filled with various carbon blacks at -40 °C.

보정한 단순함수 관계를 고려할 수 있다.

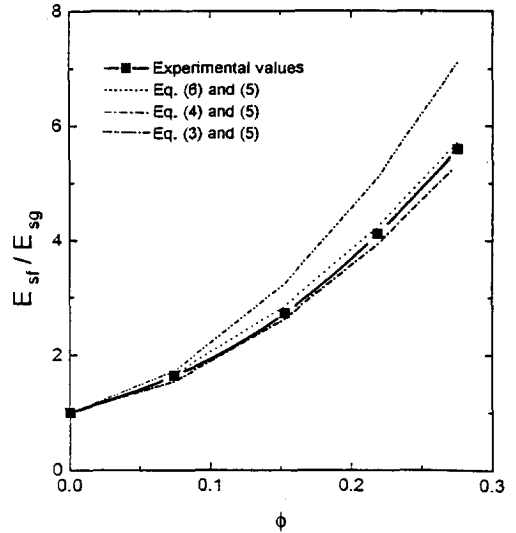
$$\frac{V_s}{\phi} = \frac{a_s}{\phi} + b_s \cdot \text{CDBP} \quad (6)$$



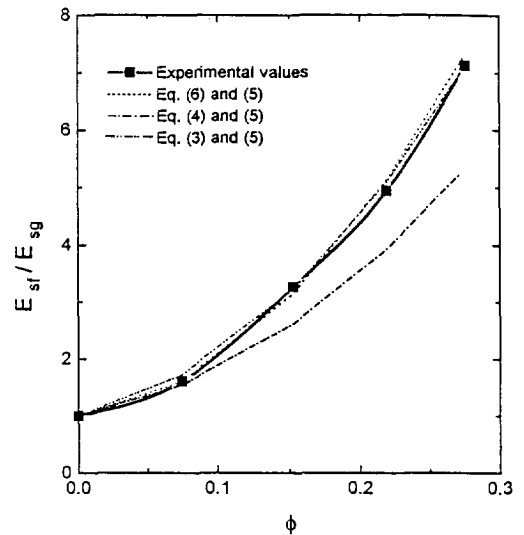
**Figure 5.** Changes of  $a_s$  and  $b_s$  depending on temperature for natural rubber vulcanizates. Regressing of  $a_s$  and  $b_s$  yields  $a_s = 4.68 \times 10^{-3} + 9.3 \times 10^{-4}T$  ( $^\circ\text{C}$ ) and  $b_s = 2.018 \times 10^{-2} - 6.0 \times 10^{-5}T$  ( $^\circ\text{C}$ ).

여기서  $V_s$ 는 탄성율을 예측하기 위한 유효부피분율로 카본블랙의 충전효과를 나타내는 값이고  $a_s$ 와  $b_s$ 는 각각 상수이다. Fig. 5에는  $E_{sf}/E_{sg}$ 의 실제값과 가장 잘 일치하는  $a_s$ 와  $b_s$  값을 구하여 이를 온도의 함수로 나타내었다.  $a_s$ 와  $b_s$ 는 온도에 대하여 선형적인 변화를 보였다. 또한  $a_s$ 는 카본블랙의 부피분율과 동일함으로 온도증가에 따라 증가하였으며  $b_s$ 는 카본블랙의 구조를 나타내는 값과 동일함으로서 감소하였다. 이로 미루어  $a_s$ 는 온도변화에 민감하지 못한 카본블랙 aggregate의 hydrodynamic 효과에 기인한 상수로 볼 수 있다.  $b_s$ 는 두가지 관점에서 고려할 수 있는데 온도가 감소함에 따라 고무사슬의 수축이 일어나고 이로 인하여 카본블랙 유효부피분율이 증가하는 것과 결합고무 중 고무사슬의 강성도가 미결합고무의 강성도보다 온도감소에 따라 증가하는 것으로 추측할 수 있다.

Fig. 6과 7에는 N220 카본블랙이 배합된 가황고무의  $E_{sf}/E_{sg}$ 에 대하여 식 (5)의  $V$ 를 식 (3), (4), (6)으로 보정한 경우 카본블랙의 부피분율에 대하여 도시하였다. 25  $^\circ\text{C}$ 에서는 식 (4)가 식 (3)보다 실험적으로 관찰된 카본블랙의 보강효과를 보다 근사적으로 나타내고 있으며 -40  $^\circ\text{C}$ 에서는 이와 반대로 식 (4)보다 식 (3)이 카본블랙의 보강효과를 나타내는 실험결과에 일치하는 경향을 보였다. 온도에 따라 상



**Figure 6.** Comparison experimental values and predicted values based on Eq. (3) and (5), Eq. (4) and (5), and Eq. (5) and (6) for  $E_{sf}/E_{sg}$  of natural rubber vulcanizates filled with N220 black at 25  $^\circ\text{C}$ .



**Figure 7.** Comparison experimental values and predicted values based on Eq. (3) and (5), Eq. (4) and (5), and Eq. (5) and (6) for  $E_{sf}/E_{sg}$  of natural rubber vulcanizates filled with N220 black at -40  $^\circ\text{C}$ .

수  $a_s$ 와  $b_s$ 를 달리 적용한 식 (6)은 온도에 따른 상수값 보정으로 25  $^\circ\text{C}$ 와 -40  $^\circ\text{C}$  뿐만 아니라 전 온도 영역에서 카본블랙 충전효과를 다른 제안식에 비하여

**Table 3. Effective Volume Fractions of Various Carbon Balcks Determined Experimentally and Calculated by Different Model Equations**

cabon black	loading (phr)	effective volume fraction (V)			
		experiments	eq. (6)	eq. (4)	eq. (3)
N220	16	0.21	0.14	0.13	0.18
	76	0.55	0.49	0.48	0.66
N330	40	0.36	0.27	0.26	0.36
	0	0.52	0.45	0.45	0.62
N550	45	0.29	0.29	0.29	0.46
	85	0.42	0.46	0.47	0.75
N660	45	0.28	0.27	0.28	0.38
	85	0.41	0.42	0.45	0.62
N774	48	0.25	0.24	0.27	0.33
	88	0.38	0.37	0.42	0.53
s	-	-	0.0445	0.0566	0.0939
r	-	-	0.919	0.876	0.841

옳게 나타낼 수 있었다.

Table 3에는 결합고무 함량과 카본블랙 부피분율로부터 구한 실제의 유효부피분율과 식 (3), (4), (6)에 의하여 계산된 유효부피분율을 나타내었다. N220과 N330 카본블랙이 배합된 가황고무는 식 (3)으로 유도한 유효부피분율이 실제 유효부피분율과 카본블랙 함량이 적은 영역에서 잘 일치하였으며 N550, N660, N774 카본블랙이 배합된 가황고무는 식 (6)으로 유도한 유효부피분율이 실제 유효부피분율에 잘 일치하였다. 그러나 전체 데이터에 대한 회귀분석 결과, 식 (6)으로 유도한 경우가 식 (3)과 (4)로 유도한 경우보다 더 높은 상관성을 갖고 있는 것으로 나타났다. 이와같이 모든 제안식들이 실험온도 영역과 카본블랙 등급에서 만족할 만한 결과를 주지 못하는 이유에 대하여 생각해 보면, 식 (3)은 카본블랙의 DBP값을 적용함으로써 카본블랙이 고무 매트릭스에 혼합된 후를 고려하지 못하였으며 식 (4)와 (6)은 일정압력 하에서 나타난 카본블랙의 DBP 또는 CDBP만을 적용하여 카본블랙 상호간의 작용을 고려하지 못했기 때문으로 보인다. 즉 하드 카본블랙인 N220과 N330 카본블랙은 낮은 카본블랙 함량에서는 혼합시 고무 전단력이 카본블랙의 구조를 파괴시키기에는 작기 때문에 원래의 구조를 유지하나 카본블랙 함량이 증가할수록 상호작용력이 급격히 증가하여 구조파괴가 크게 나타난다.<sup>18</sup> 반면 소

프트 카본블랙인 N550, N660, N774 카본블랙은 낮은 함량에서도 고무의 전단력에 대하여 일부가 파괴되고 카본블랙 함량이 증가하면 카본블랙 상호작용력에 의하여 원래 갖고 있던 구조는 파괴되어 이와같은 결과를 보여주는 것으로 판단된다.

## 결 론

카본블랙은 고무의 보강성 충전제로 작용을 하는데 이들의 온도에 따른 충전효과를 유효부피분율로서 해석하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1. 본 연구에 적용한 고무-카본블랙계에서 카본블랙 표면에 생성된 결합고무 두께는 4.5 nm~7.8 nm로 카본블랙 증가에 대하여 감소하고 있었으며  $V/\phi$ 는 CDBP와 비선형 관계에 있었다.

2. Medalia의 유효부피분율 제안식은 상온이하, 낮은 카본블랙 함량에서 실험값과 잘 일치하고 있었으며 Wang 등의 유효부피분율 제안식은 상온 이상에서 실험값과 잘 일치하고 있었다.

3. 카본블랙의 부피와 구조에 따른 유효부피분율을 고려할 때 카본블랙의 CDBP와  $\phi$ 의 단순조합식이 가능하며 온도에 대하여 선형관계에 있는 상수  $a_s$ 와  $b_s$ 를 얻을 수 있었다.

$$\frac{V_s}{\phi} = \frac{a_s}{\phi} + b_s \cdot \text{CDBP}$$

4. 제안식으로부터 계산한 유효부피분율과 실험으로부터 구한 유효부피분율과는 양호한 상관성을 보여주었다.

5. 카본블랙이 충전된 고무 컴파운드의 탄성을 증가는 Guth-Gold 식에 따라 예측할 경우 유효부피분율과 밀접한 관계에 있음을 확인할 수 있었다.

감사의 글: 이 논문은 전북대학교 공업기술연구소 지원에 의해 이루어졌습니다.

## 참 고 문 헌

1. B. Horn, "Rubber Technology and Manufacture", 2nd Ed., Eds., by C. M. Blow and C. Hepburn, chap. 6, The Plastics and Rubber Institute, 1982.
2. D. F. Twiss, *J. Soc. Chem. Ind.*, **44**, 1067 (1925).

3. F. Boiry, *Rev. Gen. Caoutchouc*, **8**, 108 (1931).
4. W. O. Baker, Private Communication to the Office of Rubber Reserve, 1945.
5. E. M. Dannenberg, *Rubber Chem. Technol.*, **59**, 512 (1986).
6. G. R. Harmed and S. Hatfield, *Rubber Chem. Technol.*, **62**, 143 (1989).
7. S. Wolff, M. J. Wang, and E. H. Tan, *Rubber Chem. Technol.*, **66**, 163 (1993).
8. A. Roychoudhury, S. K. De, P. P. De, J. A. Ayala, and G. A. Joyce, *Rubber Chem. Technol.*, **67**, 662 (1994).
9. A. I. Medalia, *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 437 (1978).
10. S. Wolff and M. J. Wang, "Carbon Black-Science and Technology", 2nd Ed., Eds., by J. B. Donnet, R. C. Bansal, and M. J. Wang, chap. 9, Marcel Dekker, Inc., New York, 1993.
11. G. Kraus, *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 199 (1972).
12. M. J. Wang, S. Wolff, and E. H. Tan, presented at a Meeting of the Rubber Division, ACS, Detroit, Oct. 8-11, 1991.
13. W. Y. Kim, H. S. Kim, H. C. Shin, S. P. Hong, and B. C. Lee, *J. of Korea Ind. & Eng. Chemistry*, **5**(6), 943 (1994).
14. B. C. Lee, W. Y. Kim, and D. S. Lee, *Polymer(Korea)*, **20**(6), 971 (1996).
15. ASTM D 2414, Vol. 9.01, p. 434 (1990).
16. ASTM D 3493, Vol. 9.01, p. 566 (1990).
17. ASTM D 3765, Vol. 9.01, p. 614 (1990).
18. Y. Okado, *J. of Society of Rubber Industry(Japan)*, **58** (7), 449 (1985).