

카본블랙 充填 Trans-Polyoctenamer Vulcanizate의 動力學的 및 機械的 性質

吳昌祿 · 任承淳 · 金沄培* · 白辛男**

한양대학교 섬유공학과 · *동덕여대 의류학과 · **한국화학연구소

(1985년 6월 17일 접수)

Dynamic Mechanical Properties of Carbon Black Filled Trans -Polyoctenamer Vulcanizates

Chang Rok Oh, Seung Soon Im, Un Bai Kim,* and Hang Nam Baik **

Dept. of Textile, Engineering, Hanyang Univ., Seoul 133, Korea

** Dong Duck Women's Univ., Department of Clothing Science*

*** Korea Research Institute of Chemical Technology, Changdong, Chung-ku,
Daejeon, Chung Nam, Korea*

(Received June 4, 1985)

Abstract : Transpolyoctenamer (TOR: \overline{M}_w 50,000~60,000, trans content 80%, crystallinity 33%, T_m 55°C) is a metathesis polymer of cyclooctene with prevalently trans-isomeric double bonds. In the dynamic mechanical properties, the $(\tan \delta)_{max}$ values of extended TOR films are larger than those of original TOR films because macro-cyclic oligomer entanglement may be loosened by external forces. Extensibility of molecular chains improved with decreasing the extension temperature, which decreased the $(\tan \delta)_{max}$. On the TOR vulcanizates carbon black 60 phr loaded vulcanizate (at oil 10 phr), oil 5 phr loaded vulcanizate (at carbon black 50 phr), D.C.P. curing vulcanizate (at carbon black 50 phr, oil 10 phr) showed that scatter of rheovibron data occurred beneath T_g . This may be caused by the frictional loss of the interaggregates contact. In mechanical properties of vulcanizates initial modulus, ultimate strength and elongation are improved as the content of carbon black is increased and as the content of oil is decreased.

1. 緒 論

trans-polyoctenamer (TOR)는 cyclooctene을 metathesis 反應에 의해 開環重合하여 얻어지는 trans-isomeric 二重結合 含量이 80% 程度인 合成고무 彈性體이다. TOR은 과거 15年 동안 Fig. 1에 나타낸 것과 같은 olefin metathesis 反應機構 및 重合彈性體를 얻기 위한 最適條件의 確立 등에 關한 努力이 경주되어져 그 結實로 서독의 Chemische Werke Hüls AG社에 의하여 工業化에 이르러 商品化되었다. 그 동안의 研究로는 重合反應時의 metathesis 觸媒의 效果¹등이 主流를 이루고 있었으며 그 基礎物性에 關한 研究는 매우 적은 편이었다. 예를 들면 I. W. Bassi² 등의 結晶構造에 關한 研究와 Hüls AG社에 의한 基礎的인 諸般物性研究가 高작이었다. 이들에 의하면 TOR은 三斜晶系 結晶構造를 가지며 또한 그 結晶性 때문에 常溫에서 높은 green strength와 점도를 나타낸다고 하였고 다른 여러고무와 相溶性이 매우 좋으며 加工性이 優秀하기 때문에 블렌딩에 主로 使用된다고 한다. 그러나 실제로 工業적으로 利用하는데 있어서는 一般 고무工業에서와 같이 여러가지 必需混合加工 工程을 거쳐야 하며 이들 混合加工物의 動力學의 特性이 매우 重要시 되고 있는데 이러한 性質을 一般 고무에서 자세히 살펴보면 아래와 같다.

카본블랙이 充填된 고무에서 機械的 履歷(hysteresis) 現象은 다음과 같은 세가지 原因, 즉 i) 고무 matrix部分(gum phase)에서 變形時 發生하는 分子 미끄러짐에 의한 摩擦熱 ii) 카본블랙과 고무間 界面에서의 미끄러짐 iii) 카본블랙 粒子間的 摩擦損失의 結果로서 일어나는데 이를 Bueche³, Meissener⁴, Medalia⁵

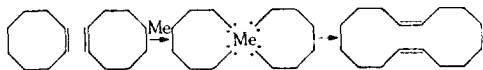


Fig. 1. Metathesis-polymerization of cyclooctene.

는 고무 高分子鎖는 카본블랙 粒子表面의 特定座席(SBR의 경우 1~5%)에서만 強한 化學적 結合으로 달라붙고 結合座席 이외의 나머지 界面에서 分子 미끄러짐이 發生한다고 ii)를 說明하고 있다. Parkinson⁶은 NR compound에서 카본블랙의 粒子크기가 減少함에 따라 $\tan\delta$ 값이 增加한다고 報告하였고 A. I. Medalia와 S. G. Laube는 카본블랙 充填物에서 分散狀態의 重要因子는 agglomerate의 크기와 數 그리고 이들의 分離距離인데 여기서 반데르 발스力으로 連結된 카본블랙의 最終 構成單位인 aggregate間 結合의 破壞와 再形成은 loss mechanism에 該當된다고 하였다. Dannenberg⁸은 SBR, NR, CR에서 카본블랙의 分散狀態가 良好할수록 카본블랙 間的 摩擦損失(frictional loss)이 減少하기 때문에 $\tan\delta$ 값 및 機械的 履歷 現象이 減少한다고 報告하였다. 또한 Boonstra와 Medalia⁹는 SBR에서 카본블랙의 큰 agglomerate는 고무 matrix가 aggregate間에 閉塞(occlusion)되는 量을 增加시키기 때문에 Mooney-viscosity 값을 增加시키고 작은 strain 부여時 높은 vulcanizate 彈性係數를 나타낸다고 報告하였다. R. H. Gerke¹⁰ et al 등은 混合시간이 길면 分散이 좋아지고 그 結果 카본블랙 表面에 結合하는 分子의 數가 增加하기 때문에 履歷現象이 減少하고 電氣 抵抗性이 增加하며 混合後 reagglomeration이 妨害된다고 하였다. Meyer와 Sommer¹¹는 SBR, BR, SBR/BR Compound에서 황의 含量이 增加함에 따라 貯藏彈性係數 E' 이 增加하며 $\tan\delta$ 값이 減少한다고 報告하였고 주어진 카본블랙 充填物에서 오일의 量이 增加하면 resilience는 減少한다고 Hale, et al¹² 등이 論하였다.

따라서 本 研究에서는 TOR의 工業的 利用을 위하여, 보다 重要한 特性인 動力學的 舉動을 未充填 TOR과 加황 TOR(以下 vulcanizate라 칭함)에 대해 밝히고자 한다.

2. 實 驗

2-1. 試 料

TOR은 서독의 Chemische Werke Hüls AG社의 製品인 Vestenamer 8012(結晶化度 33%, 融點 55°C)로써 평균 분자량은 5萬~6萬 程度이고 탄소원자 8번째 後에는 1個의 二重結合이 規則적으로 存在하는 直線 高分子이다. 한편 cyclooctene의 metathesis 重合反應時 분자간 metathesis 反應으로 分子鎖가 成長하는 主反應 이외에 副反應으로 분자内 metathesis 反應이 10~15% 程度의 conversion rate로 發生하기 때문에 분자량이 500 以上인 macro cyclic ring으로 形成된 올리고머가 高分子 内에 10~15% 程度 存在한다¹³. 試料는 溫度 65°C 壓力 1,500 psi 條件下에서 두께가 0.045 cm 程度인 필름狀으로 成型하였다. 폭 2 cm의 未延伸 필름을 Instron (Toyo Baldwin, UTM-4-100)을 利用하여 25°C에서 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 倍로 各各 延伸하였고 液體탄산가스(liquid CO₂)에 의한 冷却裝置下로 延伸溫度를 50°C, 30°C, 10°C, 0°C, -10°C로 變化시켜 3.5 倍로 延伸하였다.

또한 카본블랙 compounding 및 vulcanization의 配合는 Table 1과 같다. 여기서 카본블랙은 ISAF(제철化學), 加工 오일은 Sundex 790

Table 1. Recipe of TOR Vulcanization

Materials	phr
Vestenamer 8012	100
Carbonblack (ISAF)	20 30 40 50 60
Sundex 790	5 10 15 20 30
Stearic acid	2
Zinc oxide	5
Oricel DM	0.7
Oricel CZ	0.5
Oricel TT	0.4
Sulfur	1
^{a)} Dicumyl peroxide	3

a) : Other crosslinking agent

(분자량 375, aniline point 36°C)이며 架橋促進劑로는 東洋化學의 Oricel DM (dibenzothiazyl disulfide), Oricel CZ (N-cyclohexyl-benzothiazyl sulfenamide), Oricel TT (Tetramethyl-thiuram disulfide)등을 使用하였다. 그리고 40°C의 roll mill에서 TOR; 5分, zinc oxide와 stearic acid; 5分, ISAF와 Sundex 790; 7分, sulfur; 3分, Oricel DM, CZ, TT; 4分의 順序로 混合하였고 그 後 160°C에서 20分間 3,300 psi에서 press curing 하였다.

2-2. 測 定

2-2-1. TOR film 및 TOR vulcanizate의動力學的 性質

動力學的 舉動은 Rheovibron (Toyo Baldwin/DDV-II-C)으로 110Hz에서 液體室素를 使用하여 -120°C~+60°C까지 測定하였다(昇溫速度 1.5°C/min). 試料는 길이 3.0 cm, 폭 0.3 cm로 하였고 두께는 micrometer로 測定하였다.

계산식은 貯藏彈性係數(storage modulus)

$$E' = |E^*| \cos \delta \approx |E^*|^{a)} \dots\dots\dots(1)$$

損失彈性係數(loss modulus)

$$E'' = |E^*| \sin \delta \approx |E^*| \tan \delta^{a)} \dots\dots\dots(2)$$

그리고 $\tan \delta = \frac{E''}{E'}$ (3)이다.

a) $\tan \delta$ 값이 0~0.2 範圍 일때

2-2-2. TOR vulcanizate의 機械的 性質

Instron에서 cross head speed는 20mm/min, load cell은 100 kg, 5 kg을 各各 使用하여 引張強度 및 初期彈性係數를 求하고 伸張率을 計算하였다. 試料는 길이 3 cm, 폭 1 cm, 두께는 micrometer로 測定하였다. 또한 모든 實驗은 常溫에서 遂行하였다.

2-2-3. 其 他

架橋度 測定은 Disk Rheometer(Toyo Seiki)로 160°C에서 90分間 測定(Torque range; 100 in-lb, sample size; 直徑 30mm, 두께 12.5mm, 容積 8 cm³) 하였고 熱分析은 DSC(Daini Seikosha SSC/560)로 +10°C~+100°C까지 測定하였다(昇溫速度 10°C/min) 非充填物(gum vulcanizate)의 二重結合 構造는 IR (JASCO/

A-102)로 測定하였고 morphology는 scanning electron microscopy(SEM)로 30,000倍의 斷面寫眞을 찍었다 (Hitachi /S-510).

3. 結果 및 考察

3-1. TOR film의 延伸比 및 延伸溫度에 다른 動力學的 性質

延伸比에 따른 貯藏彈性率 E' 및 損失彈性率 E'' 의 舉動을 나타낸 Fig. 2에서 보면 T_g 以下에서는 延伸된 TOR의 E' 값이 未延伸 TOR보다 높으나 T_g 以後 急激히 減少幅이 커져 오히려 未延伸 試料의 E' 값보다 더 적게 나타나고 있다. 또한 E'' 의 境遇는 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 올리고머 entanglement가 풀어지기 때문에 延伸 TOR이 未延伸 TOR보다 loss peak가 높게 나타나고 있으며 0°C 以後 未延伸 TOR의 E' 값이 延伸된 것들보다 크게 나타나고 있는데 이것은 이 溫度範圍에서 E' 값에 미치는 올리고머 entanglement 効果와

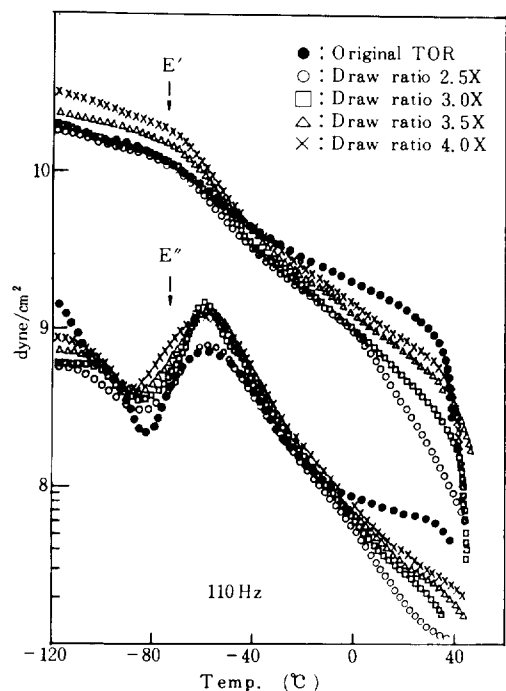


Fig. 2. Storage and loss modulus curves at different draw ratios of TOR.

Fig. 3의 $\tan \delta$ 곡선에서 0°C 以後 急激히 上昇하는 $\tan \delta$ 舉動을 反映하기 때문이다. 그리고 延伸比가 增加함에 따라 3.0X까지는 增加하나 4.0X로 가면서 다시 減少하는 것을 볼 수 있다.

一般的인 高分子에서는 延伸比가 增加함에 따라 配向度 및 結晶化度가 增加하여 dynamic vibrational force의 試料內 損失이 적으므로 $\tan \delta$ 값이 減少하는 傾向을 나타낸다. 또한 延伸溫度가 낮아짐에 따라 分子鎖의 펼침성 (extensibility)이 좋아지므로 結晶化度가 增加하여 같은 結果가 나타난다. 그러나 위의 結果에서 보면 TOR의 境遇는 이러한 傾向과 一致하고 있지 않는데 그 이유는 Fig. 4에서 보듯이 TOR에서 直線 分子鎖間의 crosslinking bridge로써 作用하는 올리고머가 延伸에 의한 外力으로 말미암아 그 entanglement가 느슨해지거나 풀어지기 때문이라고 推測된다. 이를 Wasserman, Ben-Efraion, Wolovsky¹⁴ 등은

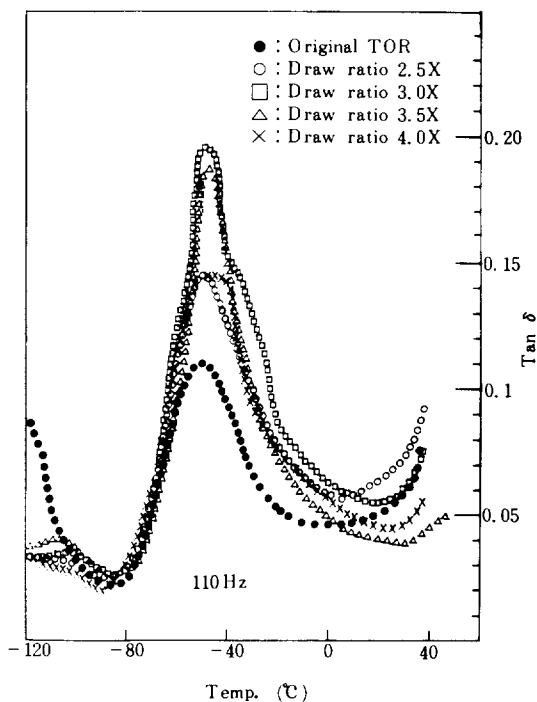


Fig. 3. $\tan \delta$ curves at different draw ratios of TOR.

metathesis 反應時 副反應으로 生成되는 이 고리모양의 올리고머(cyclic oligomer)가 사슬(catenas) 혹은 매듭(knots) 單位를 形成한다고 報告하고 있어 이 올리고머 entanglement의 效果가 物性에 큰 影響을 주고 있음을 시사한다.

한편 延伸溫度變化에 따른 動力學的 舉動(E' , E'')을 나타낸 Fig. 5에서 보면 延伸溫度가 낮아짐에 따라서 E' 값은 10°C까지 繼續 減少하다

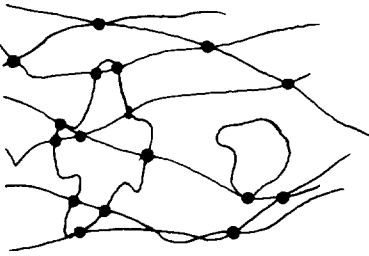


Fig. 4. Entanglements and crosslinking bridges of macrocycles and linear polymers.

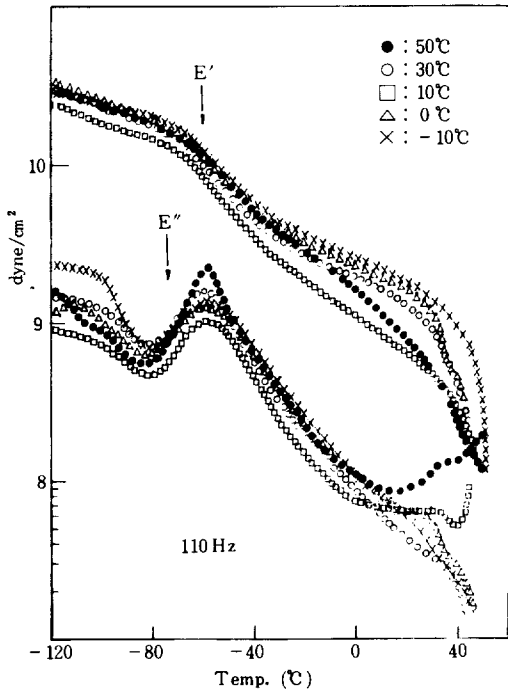


Fig. 5. Storage and loss modulus curves at different draw temperature of drawn TOR (3.5X).

가 0°C 부터는 急激히 上昇하기 始作하는 것을 볼수 있으며 또한 E'' 曲線의 境遇 50°C의 延伸이 가장 큰 loss peak를 나타내는데 이는 配向效果가 比較的 적고 올리고머 entanglement는 풀어지기 때문이라고 생각된다. 그리고 延伸溫度變化에 따른 $\tan\delta$ 舉動을 나타낸 Fig. 6에서 보면 ($\tan\delta$)_{max} 가 비록 未延伸의 TOR film 보다는 높지만 延伸溫度가 낮아짐에 따라 分子鎖의 蜷縮성이 좋아지므로 漸次 減少하는 同時에 약간 高溫쪽으로 移動하는 것을 볼 수 있다. 그리고 위의 結果들 처럼 複雜한 影響을 招來하는 올리고머의 物理的 特性은 좀더 깊은 研究가 遂行되어야 할 것이다.

3-2. TOR vulcanizate의 動力學的 性質

3-2-1. 카본블랙 含量 變化에 따른 動力學的 性質

Fig. 7은 press curing 條件인 160°C에서 TOR vulcanizate (carbon black 50 phr, oil 10 phr)의 curemeter 曲線을 나타 내는데 4分頃부터 vulcanization 速度가 急激히 增加하기 始

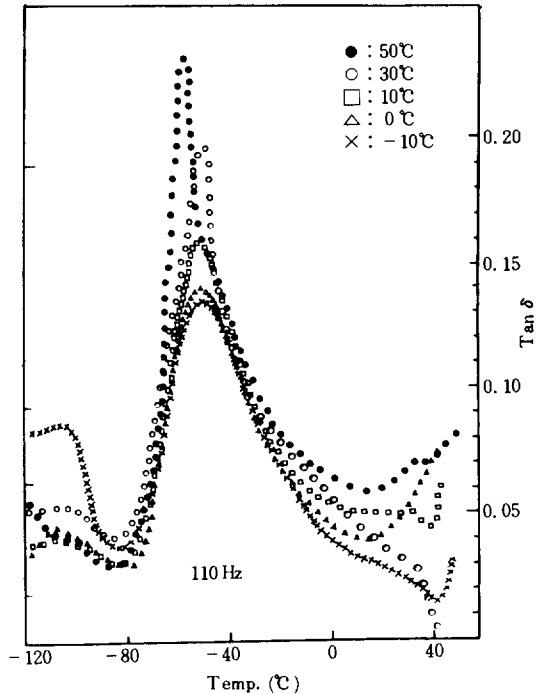


Fig. 6. $\tan\delta$ curves at different draw temperature of drawn TOR (3.5X).

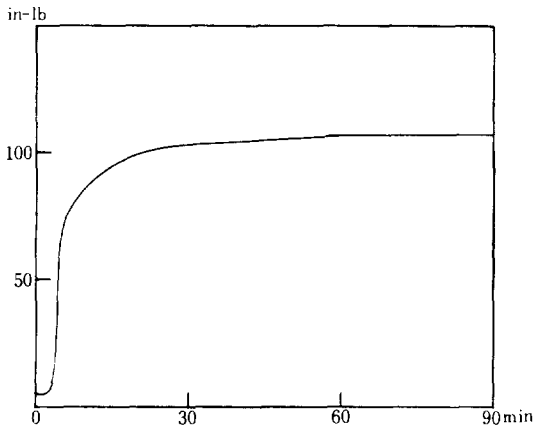


Fig. 7. Disk Rheometer (Toyo Seiki) curve of carbon black and oil loaded TOR (Black 50 phr, oil 10 phr, sulfur cured, 160°C).

作하여 매우 빠른 점도의上昇을 볼 수 있다. 그 後 press curing 條件인 20分에서는 98 in-lb의 torque 값을 나타 내는데 이 값은 90% 以上の 安定한 架橋水準에 到達했음을 말해 주며 그 이후 부터는 cure-time curve가 漸次 緩慢해져서 平衡狀態에 到達하는 것을 알 수 있다. 또한 이 混合物의 Mooney-viscosity는 ML 1 + 4 (100°C)가 15로 純粹한 TOR의 境遇 ML 1 + 4 (100°C)가 5인 것에 비해 3倍 程度 增加함을 알 수 있었다. 카본블랙 含量變化에 따른 動力學的 舉動을 나타낸 Fig. 8, 9에서 보면 카본블랙의 量이 增加함에 따라 aggregate 間의 相互作用과 카본블랙의 단단한 고체 (hard solid)로서의 作用 때문에 E' 값은 漸次 增加하고 (tan δ)_{max} 값은 漸次 減少한다. 또한 카본블랙을 60 phr 充填했을 때는 Tg 以下の 低温部에서 tan δ 값의 scatter가 發生하고 3~4°C 가량 低温部로 peak가 移動하며 微小하게 tan δ 값이 增加한다. 이것은 카본블랙의 量이 많아 짐에 따라 agglomerate 가 存在할 確率이 크고 aggregate 間의 分離距離가 작아지기 때문에 aggregate 間 接觸에서 비롯된 摩擦損失에 起因한다고 推測된다. 또한 scatter가 Tg 以下

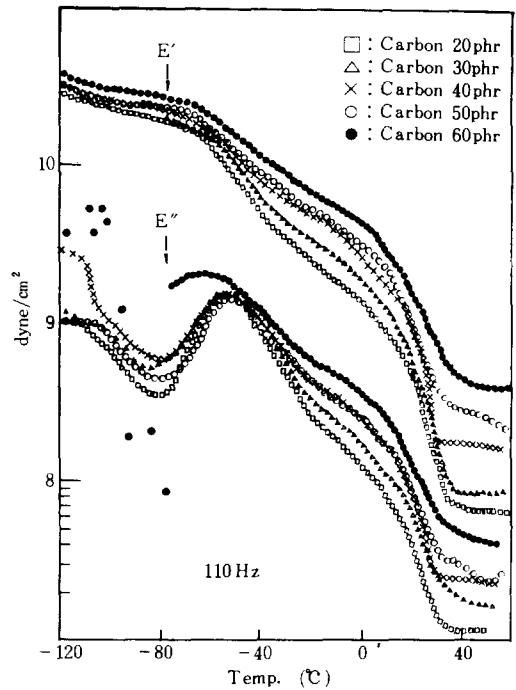


Fig. 8. Storage and loss modulus curves at different loading of carbon black (oil 10 phr fixed).

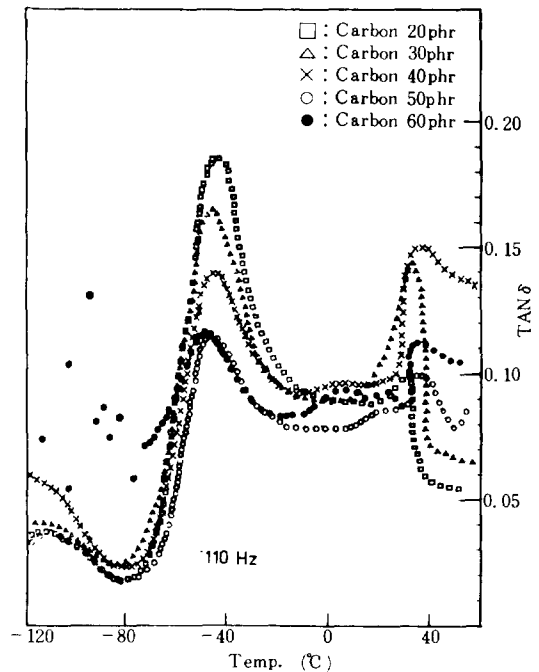


Fig. 9. Tan δ curves at different loading of carbon black (oil 10 phr fixed).

低温部에서 發生하는 이유는 고분자 matrix가凍結되어 dynamic vibrational force가 matrix를 통하여 aggregate에 잘 傳達되기 때문이라고 사료된다.

3-2-2. 오일의 含量 變化에 따른 動力學的 性質

오일의 含量 變化에 따른 貯藏彈性率 E' 과 損失彈性率 E'' 의 舉動을 나타낸 Fig. 10에서 보면 오일의 含量이 增加함에 따라서 E' 은 T_g 以上에서 그 기울기가 漸次 急해지고 있는데 이는 溫度 의존성이 增加되는 것을 말해 주며 一般 合成고무에 있어서의 特性和 잘 一致하고 있다¹⁵. 또한 오일이 5 phr로 含有될 때 加工 오일의 不足으로 인하여 分散常態가 나빠져 比較的 큰 agglomerate가 存在한다. 그리하여 카본블랙 60 phr 充填때와 마찬가지로 T_g 以下の 低温部에서 E'' 값의 scatter가 發生한다.

오일의 含量 變化에 따른 $\tan \delta$ 舉動을 나타

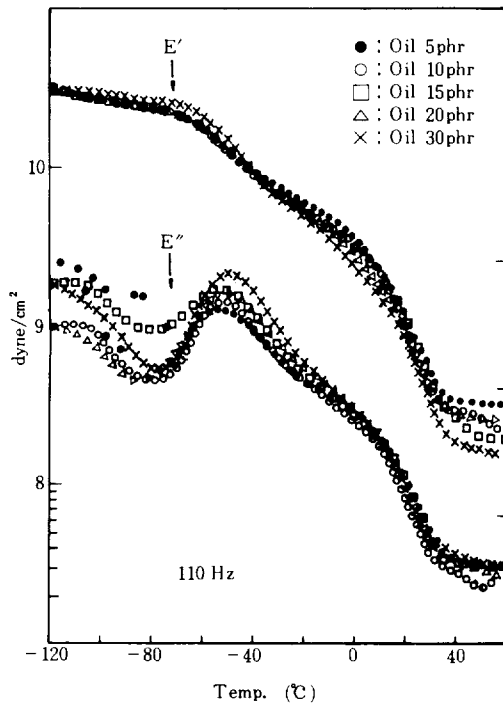


Fig. 10. Storage and loss modulus curves at different loading of oil (carbon 50 phr fixed).

낸 Fig. 11에서는 오일의 含量이 5 phr 일때 低温部の scatter와 함께 $(\tan \delta)_{max}$ 가 오일의 量이 增加함에 따라 漸次 커지고 있는데 이는 可塑劑로써 作用하는 분자량 400 以下の 오일에 의하여 分子鎖의 運動이 자유로와 지기 때문이라고 생각된다. 그리고 30°C 近處에서 작은 $\tan \delta$ peak가 나타나는데 이는 aromatic 오일인 Sundex 790이 溶解되는 aniline point가 36°C 인것과 거의 一致하고 있으며 오일의 量이 增加함에 따라 $\tan \delta$ peak의 높리와 폭이 增加하며 오일의 含量이 30 phr 일때 急激히 增加하는 것을 볼 수 있다.

더우기 Fig. 12에 나타낸 熱分析 結果에서 황 架橋에 의한 vulcanizate는 25°C에서, D.C.P 架橋에 의한 것은 30°C에서 작은 吸熱 peak를 나타낸다. 이러한 事實로 미루어 볼때 이 peak는 오일에 의한 것이라고 생각된다.

3-2-3. 架橋劑의 變化에 따른 動力學的 性質

황 架橋物 (充填物, 非充填物)과 D.C.P 架橋

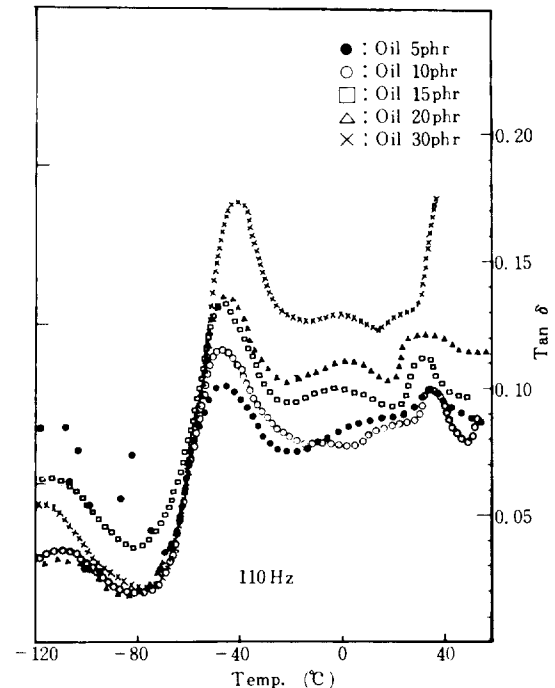


Fig. 11. $\tan \delta$ curves at different loading of oil (carbon 50 phr fixed).

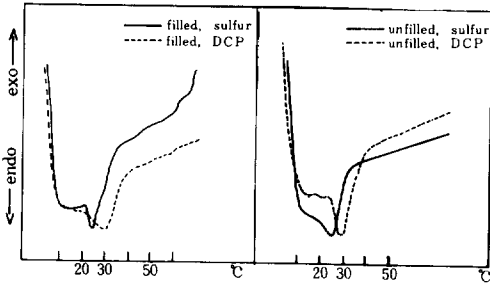


Fig. 12. DSC curves of filled & unfilled TOR vulcanizates.

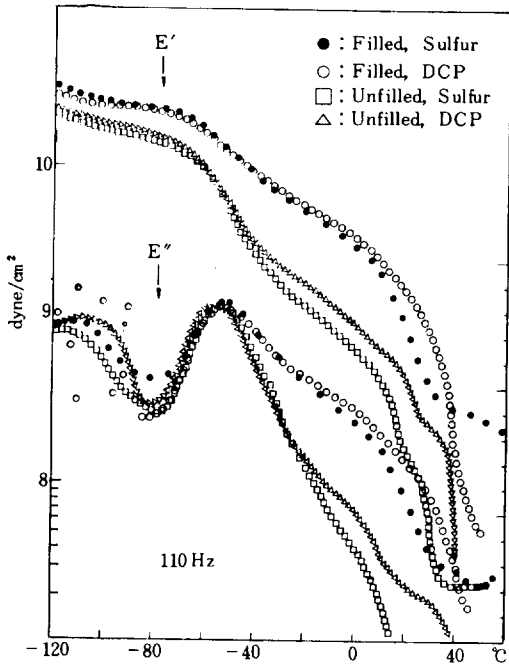


Fig. 13. Storage and loss modulus curves at different crosslinking agent of TOR vulcanizates.

物(充填物, 非充填物)의 動力學的 舉動을 Fig. 13에서 比較하였다. 여기서 非充填物(gum vulcanizate)은 充填物보다 매우 낮은 E' 값을 나타내며 특히 T_g 以上에서 急激한 差異를 나타내는 것을 알수 있는데 이는 카본블랙의 補強效果(reinforcing effect)는 T_g 以上에서 보다 크게 나타난다는 事實을 말해 준다.

D.C.P 架橋物은 황 1phr에 비해 D.C.P를 3phr로 充填하였으므로 架橋劑의 增加에 따른

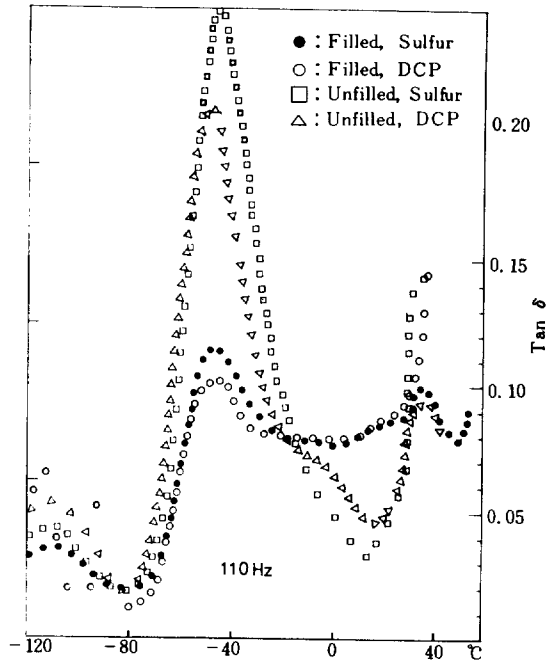


Fig. 14. $\tan \delta$ curves at different crosslinking agent of TOR vulcanizates.

架橋密度 增加와 roll mill 作業時 scorch 現象 때문에 나쁜 分散狀態 및 reagglomeration이 超來되어 SEM에 의한 morphology에서 알 수 있듯이 比較的 큰 agglomerate가 存在한다. 따라서 T_g 以下 低溫部에서 E'' 값과 $\tan \delta$ 값의 scatter가 發生한다. 그리고 非充填物(gum vulcanizate)은 D.C.P. 架橋物이 황 架橋物보다 모든 溫度에 걸쳐 E' 값이 높게 나타나는 반면 充填物에서는 T_g 以下에서 황 架橋物이 D.C.P. 架橋物보다 E' 값이 높게 나타나고 T_g 以上에서는 D.C.P 架橋物이 더 높게 나타난다. 이것은 T_g 以下에서는 比較的 큰 agglomerate 内の aggregate間 接觸에서 비롯된 摩擦損失이 支配的이지만 T_g 以上에서는 架橋密度의 影響이 더 크게 나타나고 있기 때문이라고 推測 된다. 또한 20°C 近處에서 充填物의 E' 값間에 가장 큰 差異를 나타내고 있는데 이것은 Table 3의 初期彈性係數에서 황 架橋充填物과 D.C.P 架橋充填物 間의 큰 差異와도 잘 一致함을 알 수 있다.

架橋劑의 變化에 따른 $\tan \delta$ 舉動을 나타낸

Fig. 14에서 보면 D. C. P. 架橋充塡物은 低温部에서 $\tan \delta$ 값의 scatter가 나타나며 非充塡物의 $(\tan \delta)_{\max}$ 는 充塡物의 것보다 거의 2倍以上의 크기를 나타 내는데 이것은 非充塡物에서는 단단한 固體인 카본블랙粒子가 network 사슬에 끼어 들지 않았고 network의 dangling chain end가 카본블랙 表面에 附着되지 않았기 때문이다¹⁶. 그리고 D. C. P. 架橋物이 황 架橋物보다 $\tan \delta$ 값이 적게 나타나는 것을 알수 있는데, 이것은 架橋劑의 增加에 따른 結果이고 그 差異는 非充塡物이 充塡物보다 더 큰것을 알수 있다. 위의 모든 動力學的 實驗 結果 值는 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 보면 延伸比가 增加함에 따라서 $(\tan \delta)_{\max}$ 값은 3.0X까지는 未延伸의 境遇 0.110인 것이 0.195로 增加하나 4.0X로 가면서 0.145로 減少하는 것을 볼수 있으며 延伸溫度가 50°C에서 -10°C로 낮아짐에 따라 分子鎖의 펼침성이 좋아지므로 $(\tan \delta)_{\max}$ 값은 0.229에서 0.134로 減少되며 그 溫度는 10°C程度 高温쪽으로 移動한다. 그리고 카본블랙의 量이 20 phr에서 50phr로 增加함에 따라 0.187에서 0.113으로 $(\tan \delta)_{\max}$ 값이 減少하고 오일의 含量이 5 phr에서 30phr로 增加함에 따라 $(\tan \delta)_{\max}$ 값이 0.098에서 0.175로 增加한다. 또한 gum vulcanizate의 境遇 $(\tan \delta)_{\max}$ 값은 0.25

Table 2. $(\tan \delta)_{\max}$ Peak and Peak Temp. at Various States of TOR

Extention ratio (at 25°C)	$\tan \delta$		Extention temp. (at 3.5X)	$\tan \delta$	
	$(\tan \delta)_{\max}$	Temp.(°C)		$(\tan \delta)_{\max}$	Temp.(°C)
1.0X	0.110	-49	50°C	0.229	-58
2.5X	0.145	-49	30°C	0.194	-51
3.0X	0.195	-50	10°C	0.159	-50
3.5X	0.187	-47	0°C	0.139	-50
4.0X	0.145	-45	-10°C	0.134	-48

Carbon black loading	$\tan \delta$		Oil loading	$\tan \delta$	
	$(\tan \delta)_{\max}$	Temp.(°C)		$(\tan \delta)_{\max}$	Temp.(°C)
20phr (at oil) 10phr	0.187	-45	5 phr (at carbon) 50phr	0.098	-46
30phr (")	0.164	-46	10phr (")	0.113	-46
40phr (")	0.130	-45	15phr (")	0.134	-46
50phr (")	0.113	-46	20phr (")	0.136	-45
60phr (")	0.117	-48	30phr (")	0.175	-42

Filled & gum vul.	$\tan \delta$		Frequency (Original TOR)	$\tan \delta$	
	$(\tan \delta)_{\max}$	Temp.(°C)		$(\tan \delta)_{\max}$	Temp.(°C)
Filled (50), Sul.	0.113	-46	3.5 Hz	0.071	-58
Filled ("), DCP	0.102	-45	11 Hz	0.095	-56
Gum, Sul	0.25	-45	35 Hz	0.110	-54
Gum, DCP	0.21	-47	110 Hz	0.110	-49

(sulfur 架橋), 0.21(D.C.P. 架橋)로 充填物보다 두배이상의 값을 나타내는 것을 알수 있다.

3-3. 非充填物の IR 曲線

황에 의해 架橋된 非充填物の IR 特性曲線인 Fig. 15에서 보면 80% 程度の trans 含量을 갖는 TOR은 이 trans 含量에 의해서 結晶性을 나타내게 되는데 966cm^{-1} 에서 結晶性을 나타내는 이 peak가 存在한다. 그러나 이전의 熱分析 結果에서 結晶化도가 33%인 TOR의 melting peak가 55°C 에서 나타나고 있지 않으므로 vulcanizate에는 結晶領域이 거의 存在하고 있지 않음을 알수 있다. 위의 事實로부터 vulcanizate

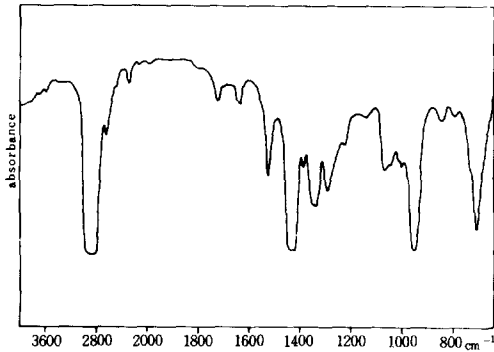


Fig. 15. IR curve of unfilled vulcanizate (sulfur).

의 結晶性의 減少는 二重結合의 isomerization이 아닌 crosslinking에 의한 結晶化 妨害라고 생각된다. 즉 cross-link 周圍의 작은 부피요소 (banned volume)가 核形成을 阻害하기 때문이다¹⁷.

3-4. TOR vulcanizate의 機械的 性質

TOR vulcanizates의 機械的 性質을 Table 3에서 보면 카본블랙 20phr 充填의 境遇 初期彈性係數는 94.8kg/cm^2 , 引張強度는 49.7kg/cm^2 , 引張率은 160%인 값들이 카본블랙을 60phr로 增加시키면 初期彈性係數가 455.6kg/cm^2 , 引張強度가 183.8kg/cm^2 , 伸長率이 445%로 매우 큰 값을 나타낸다. 그리고 오일의 含量變化에 따라서는 오일 5 phr loading 될 境遇 初期彈性係數 404.9kg/cm^2 , 引張強度 187.2kg/cm^2 , 伸張率 463%에서 오일이 30phr 含有 될때는 初期彈性係數 187.7kg/cm^2 , 引張強度 51.3kg/cm^2 , 伸張率 143%로 減少함을 알수 있다.

또한 황 架橋充填物 및 D.C.P. 架橋充填物을 比較해 보면 初期彈性係數에서 황 架橋의 境遇는 274.7kg/cm^2 이고 D.C.P. 架橋의 境遇는 651.4kg/cm^2 로 매우 큰 差異를 나타내는데 이것은 Fig. 13의 E' 값간의 差異와도 잘 一致하

Table 3. Mechanical Properties of TOR Vulcanizate

Carbon Black phr (at oil 10phr)	20 phr	30 phr	40 phr	50 phr	60 phr
Initial modulus (kg/cm ²)	94.8	97.2	176.7	274.7	455.6
Ultimate strength (kg/cm ²)	49.7	65.0	65.8	163.0	183.8
Elongation (%)	160	165	198	437	445

Oil phr (at carbon block 50phr)	5 phr	10phr	15phr	20phr	30phr
Initial modulus (kg/cm ²)	404.9	274.7	245.6	214.3	187.7
Ultimate strength (kg/cm ²)	187.2	163.0	81.5	68.9	51.3
Elongation (%)	463	437	183	170	143

	sulfur, filled	DCP, filled	sulfur, unfilled	DCP, unfilled
Initial modulus (kg/cm ²)	274.7	651.4	97.6	262.9
Ultimate strength (kg/cm ²)	163.0	111.1	24.6	35.5
Elongation (%)	437	325	151	222

고 있다. 反面에 引張強度의 境遇는 反對로 D. C. P. 充填物의 값이 더 적게 나타나는데 이는 D. C. P. 架橋時 比較的 큰 agglomerate가 生成되어 카본블랙 表面에 附着되는 分子의 數가 적어지기 때문이라고 생각된다. 그리고 伸張率에서도 같은 傾向을 볼 수 있다. 한편 큰 agglomerate가 存在하여 低温部의 data scatter를 나타내는 카본블랙 60phr 充填物과 오일 5 phr loading 充填物의 境遇는 機械的 性質이 D. C. P 架橋 充填物과는 다르게 나타난다. 즉 이들은 初期彈性係數와 引張強度, 伸張率이 모두 向上되는데 이러한 現象은 rheovibron data의 scatter가 發生하는 agglomerate 크기의 criti-

cal size와 機械的 性質에서 引張強度와 伸張率을 低下시키는 critical size가 다르기 때문이라 생각되나 아직은 明確하지 않다.

또한 非充填物에서 引張強度가 매우 낮게 나타나고 있는 것을 알 수 있는데 이는 매우 낮은 結晶化度의 影響이라고 推測된다.

3-5. Morphology

Fig. 16은 scanning electron microscopy를 使用하여 얻은 $\times 30,000$ 倍率의 斷面寫眞을 나타내는데 a)의 황 架橋 充填物(카본블랙 50phr, 오일 10phr)은 agglomerates의 크기가 $0.1\mu\text{m} \sim 0.26\mu\text{m}$ (2~7개의 aggregate)으로 比較的 分散이 均一하고, b)의 D. C. P. 架橋 充填物은 $0.1\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ 로 比較的 큰 agglomerate (10개 이상의 aggregate)가 不均一하게 分散되어 있는 것을 볼 수 있다. 또한 이러한 事實은 앞의 力學的 性質들을 잘 뒷받침하고 있다.

4. 結 論

以上과 같이 TOR의 動力學的 및 機械的 性質에 미치는 延伸比, 延伸溫度의 效果와 架橋劑, 카본블랙 및 오일의 含量 變化에 따른 結果를 요약하면 다음과 같다.

i) 올리고머 entanglement가 延伸에 의한 外力으로 풀어지거나 느슨해 지기 때문에 配向된 TOR film이 未延伸 TOR film보다 더 높은 $(\tan \delta)_{\text{max}}$ 를 나타낸다.

ii) 카본블랙 60phr 充填物(오일 10phr)과 오일 5 phr loading 充填物(카본블랙 50phr), D. C. P (3 phr) 架橋에 의한 充填物(카본블랙 50 phr, 오일 10phr)의 境遇는 T_g 以下の 低温部에서 $\tan \delta$ 값의 scatter가 發生하는데 이는 agglomerate 内の aggregate 間接觸에서 비롯된 dynamic vibrational force의 摩擦損失 때문이다.

iii) 카본블랙의 含量이 增加할수록 모든 機械的 性質은 向上되고 反對로 오일의 含量이 增加함에 따라서는 그 反對의 傾向을 나타내었다.

iv) 熱分析에서 TOR vulcanizate의 融解 吸

a)



b)



Fig. 16. Scanning electron micrograph for carbon black (ISAF) 50 phr and oil 10 phr loaded TOR Vulcanizate. Magnification: $\times 30,000$.

a) Sulfur cured b) DCP cured

熱 peak 가 나타나지 않음으로 vulcanizate 内에는 結晶領域이 거의 存在하지 않음을 確認할 수 있었다.

이 이외에 올리고머 entanglement 의 存在여부 및 그의 效果, 카본블랙 充墳시 agglomerate 의 critical size 등에 의한 效果는 금후 糾明되어야 한다.

REFERENCES

1. N. Calderon, E. A. ofstead, and W. A. Judy, *J. Polym. Sci. A-1*, **5**, 2209 (1966).
2. I. W. Bassi, G. Fagherazzi, *Eur. Polym. J.*, **4**, 123 (1968).
3. F. Bueche, *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**, 271 (1959).
4. B. Meissner, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 2483 (1974).
5. J. Aron, D. Rivin, and A. I. Medalia, *Rubber Chem. Technol.*, **41**, 330 (1968).
6. D. Parkinson, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **16**, 87 (1940).
7. A. I. Medalia and S. G. Laube, *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 89 (1978).
8. E. M. Dannenberg, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 813 (1952).
9. B. B. Boonstra and A. I. Medalia, *Rubber Chem. Technol.*, **36**, 115 (1963).
10. R. H. Gerke, G. H. Ganzhorn, L. H. Howland, and H. M. Smallwood, *U.S.*, **2**, 118, 601 (May 24, 1938).
11. D. A. Meyer and J. G. Sommer, *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 258 (1971).
12. K. L. Hale, J. R. West and C. E. Mc Cormick, *J. Elastomers Plast.*, **8**, 278 (1976).
13. Adolf Dräxler, *Elastomerics Volume February 1983*, pp. 16~20, separate print 5210(hüls publications).
14. Wasserman, Ben Efraim, Wolovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 12 (1968) 3286.
15. A. I. Medalia, *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 436 (1978).
16. J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", 2nd Ed. John wiley & sons, New York, 1970.
17. A. N. Gent, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 521 (1954).