

고무물성에 미치는 國產 無機充填劑의 效果에 關한 研究

金奇珠 · 金鍾奭 · 安秉國 · 徐秀教 · 張榮宰* · 姜暉浩*

國立工業試驗院 高分子化學科

* (株) 碧松과우테크

(1989. 11. 18. 접수)

A Study on Effect of Inorganic Fillers to Rubber Properties

by

Ki-Joo Kim, Jong-Seok Kim, Byung-Kook Ahn, Soo-Kyo Suh, Young-Jae Chang* Kyoung-Ho Kang*

Polymer Chemistry Div., National Industrial Research Institute

* Byuksong Powtec Co., LTD

(Received November 18, 1989)

ABSTRACT

This study deals with both effects of inorganic fillers to vulcanized rubbers such as NR, CR, EPDM, NBR & SBR and inorganic characteristics of domestic fillers in comparison with hard clay produced in the USA.

The results were as follows.

1. Main ingredient of domestic clay "Ha-dong clay" was Halloysite, "No-ha Island" was Pyrophyllite with α -Quartz, and both of "Hard clay" & "Hwa-soon clay" were proved to be Kaolinite by XRD, DT-TGA and chemical analysis by XRF.
2. Tensile strength value of SBR compounded with these fillers, was Hard clay 146kg f/cm², Kaolinite 123kg f/cm², Pyrophyllite 82kg f/cm², Halloysite 80kg f/cm², precipitated CaCO₃ 27kg f/cm², and ground CaCO₃ was 21kg f/cm².
These results showed the increase of seven times according to filler species.
3. The physical properties of non-crystalline rubbers, such as SBR, NBR & EPDM, compared with NR & CR, have been considerably changed according to crystalline phase, particle size, shape and surface structure of fillers.
Especially, tensile strength value in case of SBR & EPDM, was differentiated about 1.5 times by the particle size of fillers.
4. In SBR, physical properties of rubber compounded with Kaolinite which was surface treated with fatty acid and silane, almost approach to the value of hard clay.
5. Delayed cure time of Kaolinite and decrease of rubber properties by CaCO₃ can be improved by blending kaolinite & CaCO₃ in the ratio of 2 : 1.

1. 緒 言

高分子材料인 고무에 無機充填劑를 配合하는 것은 가장 重要한 目的인 原價를 낮추기 위한 增量性 외에도 補強性, 絶緣特性, 加工性, 耐摩耗性等의 向上을 目的으로 하며, 均一相을 形成하는 可塑劑나 溶劑 等の 有機物質과는 달리 無機物質인 充填劑를 고무에 配合하면, 고무와 不均一相을 形成하므로 고무와의 相互反應機構는 充填劑 表面에 限定하게 된다.¹⁾ 따라서 充填劑의 有效性 與否를 結定하는 것은²⁾

- 1) 粒子的 크기(比表面積, 粒度分布等)
- 2) 粒子的 形態(結晶形狀, Aspect ratio, Structure 等)
- 3) 粒子的 表面特性(表面粗度, 化學構造, 表面活性, 毛細構造, 化學反應性等)

으로서 이것이 고무의 加工性, 加黃特性, 物理的性質에 미치는 影響은 매우 크다.

現在 無機充填劑에 關한 論文은 여러가지 있으나 고무와 配合되었을 때의 物理化學的 舉動만을 주로 다루고 있으며 無機充填劑 自體의 基本特性은 별로 重要하게 다루어지지 않았다. 그러나 天然에서 産出되는 石灰石이나 粘土鑛物은 産地와 成因에 따라 매우 複雜한 鑛物組成을 가지며, 이러한 特性이 고무에 미치는 影響도 크다.

따라서 本研究에서는 充填劑로서 國內에서 가장 廣範圍하게 使用되는 國產 탄산칼슘류와 클레이류 및 世界的으로 널리 使用되고 있는 美國產 하드클레이를 對象으로, 이들 充填劑의 化學組成, 鑛物相分析(XRD), 熱分析(DT-TGA), 粒度分布, 色度, pH等の 物理化學的 特性을 調査比較한 다음, 이들 充填劑를 各種고무(NR, CR, NBR, EPDM, SBR)에 配合하였을 때의 加黃特性과 基本物性を 測定하여, 充填劑의 物理化學的 特性이 고무물성에 미치는 影響을 調査하였다. 그리고 SBR에 대하여는 充填劑 基本配合외에 實用配合에 가깝게 카이본블랙HAF를 一定量 添加하고 各充填劑를 變量配合하여 物性的 變化를 測定하였으며, 또 탄산칼슘과 Kaolinite를 混合配合하여 加黃特性

및 物性變化를 測定하여 實用性を 檢討하였다.

특히 充填劑 粒도와 表面特性이 고무의 物性に 미치는 影響을 調査하기 위하여 Kaolinite를 여러가지 粒도로 調整하고, 또한 同一粒도의 Kaolinite에 DEG, stearic acid, silane 等으로 表面處理한 후, 고무에 配合하여 나타나는 物性變化도 測定하였다. 國產 無機充填劑의 分析 및 고무補強效果는 美國產 하드클레이를 reference filler로 選定하여 比較하였으며, 充填劑 基本配合에서는 充填劑의 補強性を 把握하기 위하여 카이본블랙 HAF도 參考로 試驗하였다.

2. 고무用 充填劑의 特性調査

2.1. 充填劑의 分類 및 一般性狀

充填劑는 고무의 補強, 또는 增量 其他의 目的에 使用되는 配合劑로서 카이본블랙, 실리카, 클레이, 탄산칼슘等の 無機充填劑와 樹脂, 木粉, 폴크프末等の 有機充填劑가 Table 1과 같이 있으며³⁾ 이중에서 現在 國內에서 增量을 主目的으로 가장 많이 使用되는 充填劑는 탄산칼슘으로서, 原料인 石灰石은 忠北 堤川, 丹陽 地域에 多量埋藏되어 있다. 充填劑로 使用하는 것은 石灰石을 單純粉碎한 重質탄산칼슘 즉 Ground CaCO₃와, 石灰石을 高溫에서 分解시키고 CaO를 물에 溶解시켜 Ca

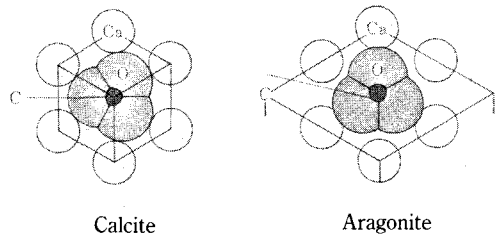
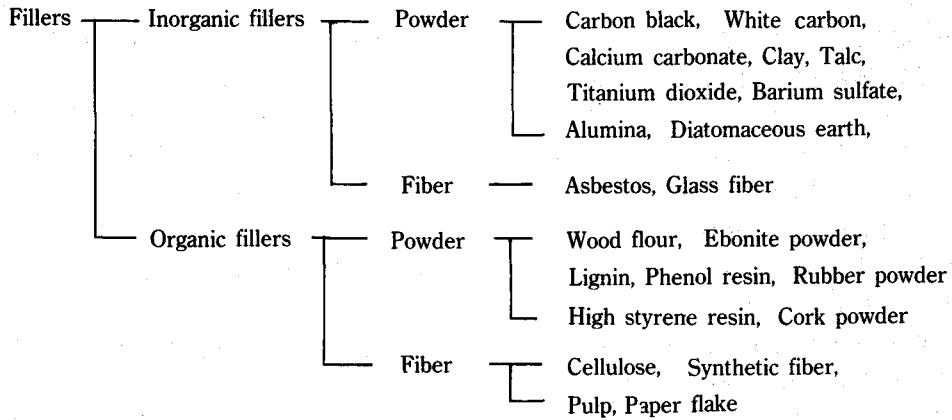


Fig. 1. Crystal structure of Calcite and Aragonite.

(OH)₂를 만든 후 다시 CO₂와 反應시킨 輕質탄산칼슘, 즉 沈降탄산칼슘(precipitated CaCO₃)等이고, 重質탄산칼슘이나 輕質탄산칼슘에 表面處理

Table 1. Classification of Fillers



를 한 탄산칼슘(surface treated CaCO_3)도 있으며, 이것들은 六方晶系인 安定構造의 Calcite, 斜方晶系인 不安定構造의 Aragonite, 또는 Vaterite 등의 多様な 結晶相으로 商品化되고 있다⁽³⁾(Fig. 1. 參照).

탄산칼슘 다음으로 널리 사용되는 것은 粘土鑛物로서 흔히 클레이라고 불리어지는 것들이다. 이 粘土鑛物은 地球上에 無盡藏 存在하는 豊富한 資源이므로 에너지 및 原價節減에 有用한 鑛物로서 主目을 받고 있다.

粘土鑛物の 分類는 여러가지 方法이 있으나 結晶學面에서는 Table 2와 같이 2層構造와 3層構造로 나누어 지는데⁽⁴⁾ Fig.2를 보면 Si와 O_4 로 이루어진 四面體構造와 Al과 O^2 , OH^- 를 6個 配位한 8面體層으로 結合된 것이 2層構造이며, 그 밑에 다시 SiO_4 四面體가 붙은 것은 3層構造이다.⁽⁵⁾ 그리고 각기 Si^{4+} 는 Al^{3+} 로 Al^{3+} 은 Fe^{2+} 로 置換되기도 하며, 또 Mg, K, Na, Ca 등이 置換됨에 따라 表面의 電荷가 달라지므로 전혀 다른 特性을 나타내게 된다.⁽⁶⁾ 이들중에서 重要한 것은 카올린족의 Kaolinite로서 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 化學式을 가지며 製紙, 페인트, 고무, 플라스틱 工業分野에서 廣範圍하게 使用되고 있다. 우리나라는 예로부터 카올린의 有名한 産地이며, 주로 河東과

山淸地域을 中心으로 良質의 것이 豊富하게 埋藏되어 있으나, 이는 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 에 몇몰의 H_2O 가 더 附着된 針狀決定의 Halloysite로서 窯業原料로서는 優秀한 特性을 나타내지만, 立子形狀 및 附着水分의 問題가 있어 고무, 플라스틱용 充填劑로서는 不適合하다.⁽⁷⁾ 그리고 國內에서는 六角板狀結晶인 ~ Kaolinite가 거의 없는 것으로 알려져 왔으며⁽⁸⁾ 따라서 Kaolinite는 全量輸入에만 依存하고 있는 實情이었다. 그러나 近來에 國內에서도 全南 和順地域에서 Kaolinite 鑛物の 存在가 多量發見되어⁽⁹⁾ 이것을 粉體化한 것이 이미 고무, 플라스틱용 充填劑로서 實用化 되어있다.

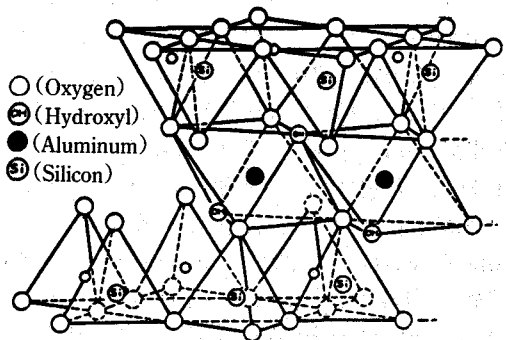


Fig. 2. Crystal structure of clay minerals.

Table 2. Classification of Clay Minerals

Layer Structure	Type	Mineral name	Chemical formula	Theoretical chemical analysis(wt%)					
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	H ₂ O	
Two layer	Kaolin type	Kaolinite	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O	46.54	39.50			13.96	
		Dickite							
		Nacrite							
		Halloysite	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O·nH ₂ O	40.80	34.70			24.50	
		Hydrated Halloysite							
Allophane	Al ₂ O ₃ ·mSiO ₂ ·nH ₂ O								
Three layer	Pyrophyllite		Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂ ·H ₂ O	66.70	28.30			5.00	
	Talc		3MgO·4SiO ₂ ·H ₂ O	63.40			31.90	4.70	
	Montmorillonite type	Montmorillonite	n(Mg·Ca)O·Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂ mH ₂ O	53.40	22.60				24.00
		Hectorite							
		Saponite							
		Nontronite							
	Clay-like Shales	Sericite	K ₂ O·3Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·2H ₂ O	45.20	38.50	11.80			4.50
Illite									
Muscovite		K ₂ O·6MgO·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·2H ₂ O							
Phlogopite									
Biotite									

3層構造로서 Al₂O₃·4SiO₂·H₂O의 組性を 한 Pyrophyllite는 全南의 海南 및 蘆花島, 慶南金海等에서 採鑛되는데 産地에 따라서 品質의 差異가 심하며 이것도 고무 및 플라스틱의 充填劑로서 많이 使用되고 있다. 이들中 國內에서 充填劑로 商品화된 탄산칼슘 및 클레이類와 美國産하드클레이를 選定하여 無機化學的 基本特性을 試驗하였다.

2.2. 鑛物相 分析

Fig. 3은 充填劑의 鑛物相 分析을 위한 Powder法 X-ray 試驗結果이며, 分析機種은 Rigaku製 回折分析裝置이고, 裝置의 操作條件은 Target ; Cu, Filter ; Ni Full Scale Range ; 2000cps, Voltage ; 30 KV, Time Constant ; 1sec, Scanning Speed ; 4°/mm로서 10°~60°까지 回折시켰다.

그림에서 美國産하드클레이의 分析結果를 보면 主鑛物이 Kaolinite이고, 若干의 α-Quartz가 含有된 것으로 나타났으며 다음은 和順카올린의 分

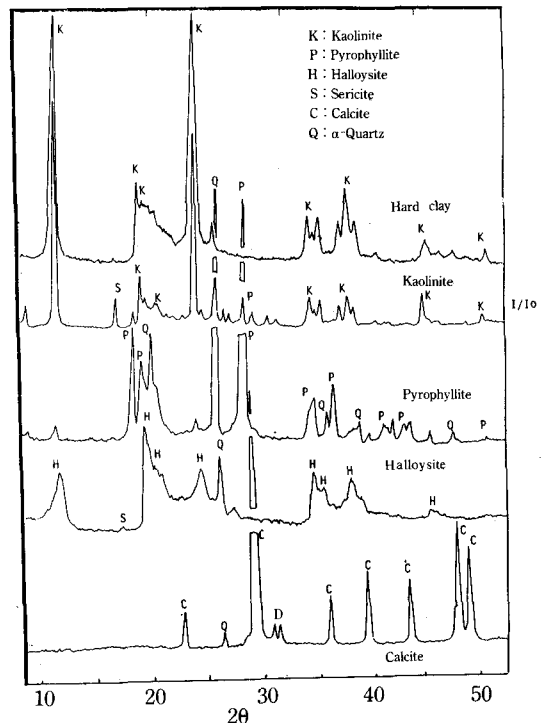


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of fillers.

析結果로서 主鑛物이 Kaolinite이고 若干의 α -Quartz가 나타나는 것은 美國產하드클레이와 同一한 結果이며, 이외에 若干의 Sericite 및 Pyrophyllite도 混在된 것으로 나타났다. 그 다음은 蘆花島蠟石으로서 主鑛物은 Pyrophyllite이나 多量의 α -Quartz가 混在된 것으로 나타났으며, 그 밑의 것은 河東카울린으로서 主鑛物은 Halloysite이고 역시 α -Quartz가 混在된 것으로 나타났다. 맨 밑은 堤川產탄산칼슘의 分析結果로서 主鑛物은 Calcite이고 α -Quartz 및 $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ 인 Dolomite도 若干混在된 것으로 나타났다.

2.3. 熱分析

Daini Seikosha의 Model TG-DTA30 SSC 580인 示差熱分析裝置를 使用하여 測定하였으며 $100 \pm 5^\circ C$ 에서 恒量이 되게한 試料를 30mg 취하여 昇溫速度; $20^\circ C/min$, 測定溫度; $1000^\circ C$, DTA Range; $0.4mV$, TG Range; 30mg의 條件으로 測定하였다.

Fig 4.의 빗금친 윗部分이 美國產 하드클레이의 Data로서 斜線은 溫度變化, 맨 위는 昇溫에 따른 重量減少를 나타내는 TGA(thermal gravimetric analysis)로 $1,000^\circ C$ 에서 12.5%의 重量減少를 나타내며, 中間것은 標準 sample인 安定한 α -Alumina와 試料間의 熱에 의한 吸熱, 發熱의 溫度變化 差異를 나타내는 DTA(differential thermal analysis)이며, $400 \sim 600^\circ C$ 附近에서의 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 중의 2mole의 結晶水가 脫水하면서 생기는 吸熱peak와 $975^\circ C$ 에서 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 인 Mullite와 餘分의 SiO_2 가 Cristoballite結晶으로 轉移하는 發熱peak가 固有한 Kaolinite 熱分析치를 보여주고 있다. 그 밑은 國產 Kaolinite의 data로서 하드클레이와 비슷한 結果이다. 그 밑은 Halloysite로서 $100^\circ C$ 附近의 吸熱peak가 n몰의 附着水의 脫水を 보여주고 있으며, Pyrophyllite는 結晶水가 거의 없으므로 熱間에 거의 變化가 없고, Calcite인 탄산칼슘은 $850^\circ C$ 에서 CaO와 CO_2 로 分解되며 탄산가스를 放出하면서 큰 吸熱反應을 보이고 있다. 各充填劑 DTA peak끝의 ()안의 수치는

$1000^\circ C$ 까지의 重量減少를 나타낸 것이다.

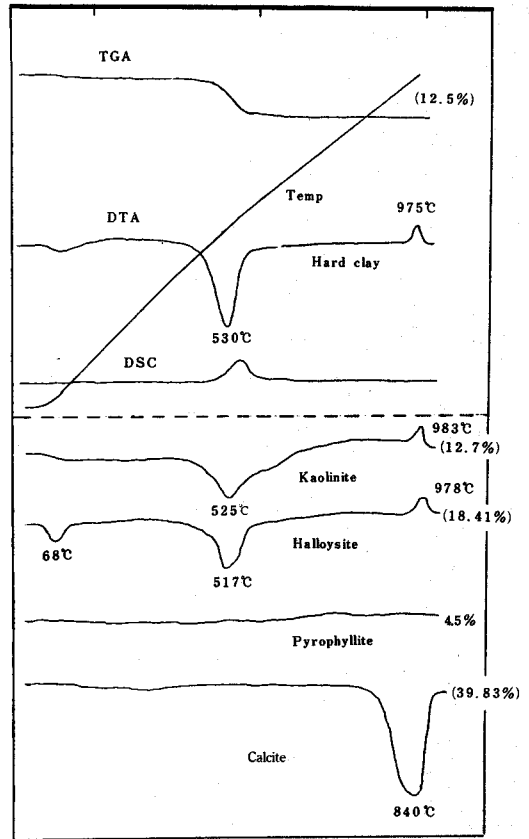


Fig. 4. DTA-TGA curves of the fillers.

2.4. 化學組成 및 特性分析

充填劑의 化學組性은 Rigaku製 X-ray florescence 分析器를 使用하였으며 Gas: PR, KV·mA: 50 KV·50mA, Tube; Rh의 條件으로 分析하였다. pH는 Horiba F-7AD, 色度는 Minolta(H-200b), 粒度는 Coulter counter 機種인 Elzone PC, orifice; 150μ 을 使用하여 測定하였다. 이들의 試驗結果가 Table 3.에 나타나 있으며 美國產 하드클레이에 비하여 國產 Kaolinite가 Al_2O_3 含量이 若干 많으며, K_2O 가 不純物로서 存在하고 있으나, 하드클레이는 TiO_2 가 不純物로 存在하고 있다.

Halloysite는 若干의 CaO 및 K_2O 를 含有하고

Table 3. Chemical composition and properties of the fillers

Fillers		Hard clay	Kaolinite	Halloysite	Pyrophyllite	Calcite
Item						
Chemical composition (%)	Ig. loss	13.19	12.95	18.41	5.37	39.83
	SiO ₂	45.24	45.06	44.59	68.86	1.14
	Al ₂ O ₃	39.50	40.63	34.69	24.61	0.12
	Fe ₂ O ₃	1.30	1.55	0.80	0.35	-
	CaO	0.01	-	0.45	0.14	58.90
	MgO	-	-	-	-	-
	Na ₂ O	-	-	0.07	-	-
	K ₂ O	0.20	1.40	0.89	0.10	-
	TiO ₂	1.30	-	0.09	0.48	-
	P ₂ O ₅	-	-	-	0.04	-
PH		4.8	6.5	6.8	5.8	9.8
Whiteness	Y	41.1	39.4	40.5	48.4	48.9
	X	0.326	0.338	0.330	0.313	0.310
	y	0.334	0.343	0.337	0.322	0.319
Moisture		0.9	0.3	6.8	0.5	0.1
Particle size	d=50	9.54	9.68	14.01	10.30	16.50
	Max	56.72	35.06	51.14	54.30	72.50

있으며 Pyrophyllite는 다른 클레이류에 비하여 Fe₂O₃ 함량이 적은 것으로 나타났다. pH는 하드클레이가 4.8, Pyrophyllite가 5.8로서 酸性을 나타내고 있으나 Kaolinite와 Halloysite는 K₂O의 存在 때문에 中性을 나타내고 있으며, 탄산칼슘은 9.8로서 알칼리성을 나타내고 있다. 色度는 하드클레이, Kaolinite, Halloysite가 Fe₂O₃를 含有하고 있어서 Pyrophyllite나 탄산칼슘 보다 白色度가 좋지 않은 것으로 나타났다. 粒度는 充填劑種類별로 大同小異하나 고무물성의 低下를 惹起시킬수 있는 Top size는 Kaolinite가 약 35 μ 으로 가장 작은 것으로 나타났다.

3. 實 驗

3.1. 使用 材料

3.1.1 고무

- NR : RSS#3, Malaysia
- CR : Neoprene WX, 美國 E. I. du

Pont

- NBR : JSR N230SH, 日本合成고무 (株)
- EPDM : Esprene 301, 日本住友化學工業 (株)
- SBR : No. 1502, 錦湖石油化學 (株)

3.1.2 充填劑

- 重質탄산칼슘: 忠北 堤川產
- 輕質탄산칼슘: 國內 K社
- 表面處理탄산칼슘: 國內 T社
- 하드클레이: 美國 R. T. Vanderbilt
- Kaolinite: 全南 和順產
- Halloysite: 慶南 河東產
- Pyrophyllite: 全南 蘆花島產
- Carborn black HAF: 럭키素材 (株)

3.2. Kaolinite의 粒度別 製造 및 表面處理

試驗用 ball mill을 利用하여 國產 Kaolinite

原鑛을 粉碎하였으며, 粉碎條件을 變化시켜 平均粒徑이 1 μ , 4 μ , 5 μ , 15 μ 인 試料을 製造하였다. 그리고 平均粒徑이 1 μ 인 試料에 대하여 各各 stearic acid 0.1~0.4wt%, diethylene glycol 0.1~1.0 wt%, r-chloropropyl methoxy silane 0.25~1.5 wt% 添加하여, 表面處理한 試料을 製造하였다.

3.3. 配合試驗

3.3.1 充填劑 配合

各種고무에 無機充填劑別로 各各 100phr(단 CR은 75phr)을 配合하였고 또한 無機充填劑 대신 카이본블랙HAF를 試驗한 境遇에는 各 50phr을 配合하였다. 이외에 SBR에 카이본블랙HAF 40 phr配合한 다음, 充填劑의 變量添加에 따른 物性變化를 檢討하기 위하여 各各의 充填劑를 25-150 phr까지 變量配合하였으며 또한 탄산칼슘과 클레이의 混合配合效果를 把握하기 위하여 充填劑配合量을 60phr로 固定시키고 輕質탄산칼슘과 國産 Kaolinite를 0~60phr까지 變量混合配合 시켰으며 이들의 配合表는 Table 4에 나타나 있다.

3.3.2 混練 및 加黃

混練은 직경 8"의 試驗用 오픈 로울러를 使用하여 KS의 方法에 따라 混練하였다. 이렇게 하여 얻어진 未加黃고무를 rheometer(Monsanto 100)로 適正加黃時間(t90)을 測定한다음 같은 條件으로 press加黃시켜 物性試驗用 加黃고무시트를 만들었다.

3.4. 物性試驗

KSM 6518(加黃고무 物性試驗 方法)에 의하여

Table 4. Compounding recipe of rubbers with filler

NR		CR	
RSS #3	100	Neoprene WX	100
ZnO	5	ZnO	5
St/A	1	MgO	4
MBT	1	St/A	0.5
S	3	NA-22	0.5
filler	100	filler	75

EPDM	
Esprene301	100
ZnO	5
St/A	1
MBT	0.5
TMTM	1.5
S	1.5
P-Oil	15
DEG	2
filler	100

NBR	
JSR N230SH	100
ZnO	5
St/A	1
MBTS	1.5
TMTD	0.2
S	2
DOP	10
filler	100

SBR 1	
SBR1502	100
ZnO	5
St/A	1
MBTS	1.5
TMTD	0.3
S	2
filler	100

SBR 2	
SBR1502	100
ZnO	5
St/A	1
MBTS	1.5
TMTD	0.3
S	2
HAF	40
filler	25-150
or Clay + CaCO ₃	60

硬度, 引張強度, 引長應力 및 伸張率을 測定하였다.

4. 結果 및 考察

4.1. 充填劑種類에 따른 加黃特性 및 物理的性質

一般的으로 充填劑가 고무物性に 影響을 주는 因子는 充填劑의 配合量, 粒子의 크기, 比表面積, 粒子의 形態, 結晶構造, 粒子表面의 物理化學的性質, 粒子表面과 고무分子間의 親和性, 化學的結合, 고무에의 分散, 混合의 狀態와 構造의 形成, Void의 形成 等이라 알려져 있다.^{(1), (2)}

그리고 클레이類의 補強性에 대해서는 板狀薄片의 層狀積集構造粒子가 混練中에 薄層間의 移動으로 剝離가 일어날시 강한 靜電氣가 發生하여,

Table 5. Test result of NR compounded with filler

Item \ Sample	No filler	Hard clay	Kaolinite	Pyrophyllite	Precipitated CaCO ₃	Surface treated CaCO ₃	HAF
Hardness (Hs)	27	54	50	50	49	40	65
300% Modulus (kgf/cm ²)	11	85	54	53	34	17	94
Tensile strength (kgf/cm ²)	187	136	143	117	140	152	184
Elongation (%)	890	350	500	460	560	770	410

이것이 고무의 不飽和二重結合의 偏極을 誘發하여 架橋를 生成시킴으로써 補強效果가 나타난다는 說¹²이 있으며, 또한 클레이의 粒子表面이나 薄層間隙에 存在하는 結晶水分이 hydration作用으로 偏極에 의한 水素結合 등이 作用하여 補強效果에 도움을 준다는 說¹³도 있다. 一例로 燒成클레이는 結晶水를 除去한 것으로서 粒度가 하드클레이와 같고 六角板狀을 維持하지만 配合고무의 引張強度가 半減되는 것은 一般적으로 알려진 事實이다.¹⁴ 즉 클레이類에서는 結晶水의 存在與否가 고무物性を 左右하는 重要한 要素라고 할수 있다. 그리고 탄산칼슘類는 粒子의 表面積에 支配되어 補強性を 나타낼 수도 있다는 報告¹⁵가 있으나 充分한 究明은 되지 않고 있다.

Fig. 5 및 Table 5에 天然고무에 充填劑를 配合시킨 試驗結果가 나타나 있다. 加黃曲線을 보면 輕質탄산칼슘, 表面處理탄산칼슘, HAF를 配合한 고무의 加黃時間이 充填劑 無添加時보다 빠른 傾向이 나타나 있는데 이는 탄산칼슘類의 pH가 알칼리성이기 때문이고, 카이본블랙은 促進劑가 없는 狀態에서도 黃이 Hydrogen sulfide로 形成되는 것을 쉽게 함으로서 고무의 脫水素反應을

促進하여 S₈고리의 開環을 빨리 일어나게 하여 加黃을 促進시켰다^{16, 17}라고 할 수 있으며, Kaolinite 및 Pyrophyllite는 促進劑를 吸着하는 特性과 pH가 酸性이기 때문에 加黃을 遲延시키는 傾向이 있었다. 物性面을 보면 各 充填劑별로 引張強度 差異가 HAF를 除外하고는 크지 않은 것으로 나타났다. 이는 天然고무가 自體強度가 좋은 結晶性고무이기 때문에 各 充填劑의 固有特性이 고무의 物性に 큰 影響을 주지 못한 것으로 생각된다.

그러나 硬度는 클레이類가 탄산칼슘類보다 若干 높은 것으로 나타났는데 이는 粒子의 形狀 및 方

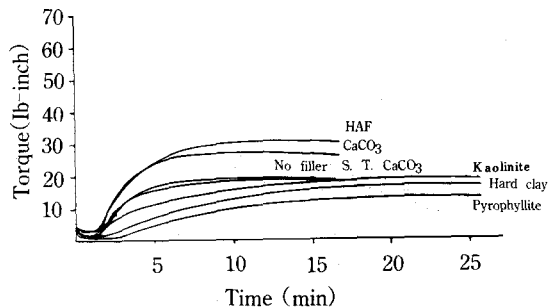


Fig. 5. Cure curve of NR.

Table 6. Test result of CR compounded with filler

Item \ Sample	No filler	Hard clay	Kaolinite	Pyrophyllite	Precipitated CaCO ₃	Surface treated CaCO ₃	HAF
Hardness (Hs)	41	70	67	67	60	60	72
300% Modulus (kgf/cm ²)	12	96	74	62	36	34	222
Tensile strength (kgf/cm ²)	212	119	118	115	97	137	238
Elongation (%)	1000	640	780	770	850	900	350

向성과 關係가 있으며 일반적으로 異方性인 粒子가 硬度를 더 上昇시킨다.⁽³⁾ 伸張率에서는 表面處理탄산칼슘 矽酸염이 比較的 높게 나타났는데 이는 고무와의 界面結合性이 높기 때문인 것으로 생각된다. Fig. 6, Table 6은 CR의 加黃曲線 및 物性試驗 結果인데 加黃特性은 充填劑 無添加時 가장 낮은 加黃 torque를 보이고 있으며 物性치는 天然고무와 비슷한 傾向을 보이고 있다. 이것은 CR도 天然고무와 같은 結晶性 고무이기 때문이라 생각된다. Table 7은 NBR의 物性 試驗結果로 앞의 天然고무나 CR과는 相當히 다른 結果를 보여주고 있다. 즉 天然고무나 CR은 充填劑 無添加時 優秀한 物性を 나타내고 있었으나 NBR은 充填劑 無添加時 引張強度가 겨우 20kg f/cm²을 上廻하는 程度이고 充填劑를 配合하였을 때 物性が 上昇하는 것을 볼 수 있다. 이는 NBR이 自體強度가 별로없는 非結晶性 고무라는 것을 나타내며 充填劑의 種類 및 特性에 따라 物性が 크게 左右된다는 것을 보여주고 있다. 充填劑別로 引張強度를 보면 輕質탄산칼슘은 43kg f/cm²로 補強효과가 거의 없으

며 表面處理탄산칼슘은 113kg f/cm²로 큰폭의 物性 上昇을 보여주고 있다. 이는 表面處理탄산칼슘의 粒度가 輕質탄산칼슘 보다 작고, 表面이 脂肪酸로 活性化 되어있기 때문이다. 그리고 하드클레이, Kaolinite, Pyrophyllite를 配合한 고무의 物性도 良好하게 나타났으며, 硬度는 클레이類가 탄산칼슘類보다 5度 程度 높은것으로 나타났고, 伸張率은 Kaolinite가 比較的 높은 것으로 나타났다. Fig.7 및 Table 8은 EPDM의 試驗結果로서 加黃曲線을 보면 HAF가 가장 加黃 torque가 높은 것으로 나타났으며 充填劑 無添加時에 가장 加黃 時間이 늦고, 나머지는 비슷한 傾向을 보이고 있다. 物性面에서는 NBR 試驗結果와 비슷한 傾向을 보여주고 있다. 充填劑 無添加時 引張強度가 20kg f/cm²程度이고 表面處理탄산칼슘이 輕質탄산칼슘보다 약 2배의 引張強度를 나타내며 클레이類도 83~127kg f/cm²까지의 良好한 補強효과를 보여주고 있으나 Pyrophyllite의 物性が 若干 떨어지는 것은 Pyrophyllite의 結晶構造가 3層構造로서 表面水酸基의 不足에서 基因하는 것으로 볼 수 있다. 硬度는 클레이類가 탄산칼슘類에 比하여 5~8度 높은 수치를 나타내고 있다. 伸張率은

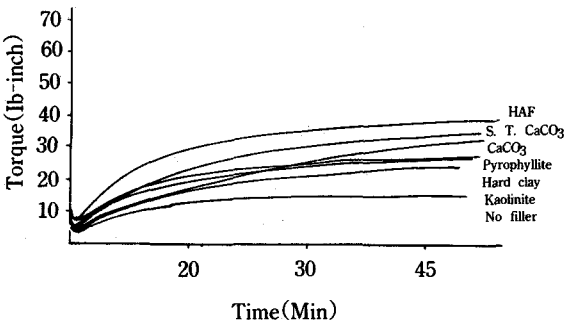


Fig. 6. Cure curve of CR.

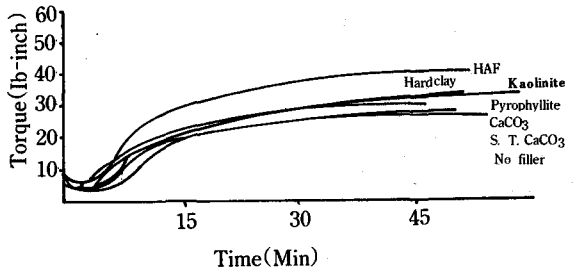


Fig. 7. Cure curve of EPDM.

Table 7. Test result of NBR compounded with filler

Item \ Sample	No filler	Hard clay	Kaolinite	Pyrophyllite	Precipitated CaCO ₃	Surface treated CaCO ₃	HAF
Hardness (Hs)	49	66	65	66	61	61	71
300% Modulus (kgf/cm ²)	17	86	51	50	15	15	168
Tensile strength (kgf/cm ²)	29	150	144	128	43	113	276
Elongation (%)	450	650	780	720	560	660	460

Table 8. Test result of EPDM compounded with filler

Item \ Sample	No filler	Hard clay	Kaolinite	Pyrophyllite	Precipitated CaCO ₃	Surface treated CaCO ₃	HAF
Hardness (Hs)	48	61	60	61	55	52	64
300% Modulus (kgf/cm ²)	17	31	32	31	15	10	93
Tensile strength (kgf/cm ²)	22	127	120	83	51	108	217
Elongation (%)	380	750	710	700	620	700	510

充填劑별로 큰 差異가 없었다.

Fig 8 및 Table 9에 合成고무중에서 가장 많이 使用되며 重要한 SBR의 加黃曲線 및 物性 試驗結果가 나타나있다. 加黃曲線을 보면 HAF 및 탄산칼슘類가 比較的 加黃時間이 빠른 것으로 나타나 있으며 클레이類에서는 Pyrophyllite와 하드클레이가 scorch時間이 相當히 긴 것으로 나타난 反面 Halloysite는 짧은 것으로 나타났다. 이 結果는 클레이의 pH가 加黃特性에 큰 影響을 미친 것으로 생각할 수 있다. 그리고 重質탄산칼슘과 輕質탄산칼슘의 加黃特性을 比較해 보면 重質탄산칼슘보다 輕質탄산칼슘의 scorch時間 및 加黃時間이 빠른 것으로 나타났는데, 이는 輕質탄산칼슘 製

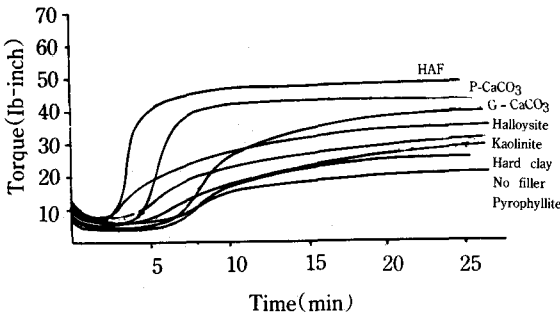


Fig. 8. Cure curve of SBR.

造時 殘留하는 未反應 Ca(OH)₂의 存在때문에 pH가 알칼리性を 띠고 있기 때문이다.

引張強度에서는 앞의 NBR, EPDM 試驗結果와 비슷한 傾向을 나타내고 있으며, 充填劑 無添加時 引張強度는 불과 17kg f/cm²이다. 重質탄산칼슘 및 輕質탄산칼슘은 고무 補強效果가 거의 없으며 이는 이것들이 고무에 配合되었을 때 單純히 增量劑로서의 役割밖에 못한다는 것을 나타낸다. 클레이類에서는 하드클레이가 약 8.5배의 補強效果를 보이고 있어 좋은 物性を 나타내고 있으며, Kaolinite는 약 7.5배의 補強效果를 나타내고 있다.

Halloysite와 Pyrophyllite는 하드클레이의 약 半程度의 補強效果를 나타내었다. 硬度는 하드클레이가 65도로 가장 높게 나타났으며, 다른 클레이類들은 62~63도로 비슷하며 탄산칼슘類는 2~6度 클레이類보다 낮게 나타났다.

4.2. 充填劑 粒度的 影響 및 表面處理效果

一般的으로 無機充填劑는 0.01~0.1μ크기의 物質을 補強劑로 使用하며, 0.1~1μ크기의 입자는 半補強劑, 1μ以上の 粒子는 充填劑로 使用되고 있다.¹³ 그리고 充填劑의 表面을 改質한 것들도 使用되고 있는데, 클레이類의 表面을 改質한 境遇,

Table 9. Test result of SBR compounded with filler

Item \ Sample	No filler	Hard clay	Kaolinite	Halloysite	Pyrophyllite	Ground CaCO ₃	Precipitated CaCO ₃	HAF
Hardness (Hs)	44	65	63	62	63	56	60	65
300% Modulus (kgf/cm ²)	—	54	52	31	37	13	21	161
Tensile strength (kgf/cm ²)	17	146	123	80	82	21	27	200
Elongation (%)	250	750	740	810	750	450	390	370

改質劑의 末端이 클레이 基體에 化學的으로 結合하고 다른 쪽은 폴리머 매트릭스에 結合하여 加黃反應에 따르는 架橋를 도와주며, 이에 따라 고무에 대한 補強性이 向上된다¹⁾

Fig. 9는 하드클레이와 實驗室에서 여러가지 粒度로 調整한 Kaolinite의 粒度를, X-ray를 利用한 Micromeritics 5000ET 기종을 使用하여 測定한 結果이다.

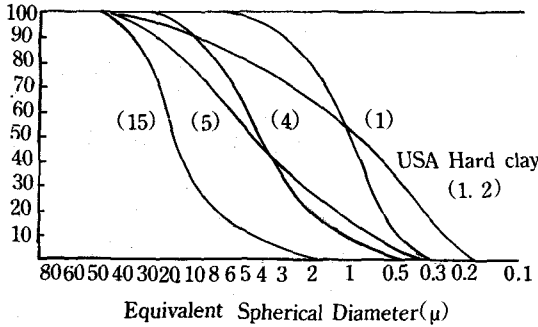


Fig. 9. Particle size distributions of Kaolinite.

맨 右側의 하드클레이와 Kaolinite를 比較하면 平均粒徑은 약 1μ로 같지만 하드클레이가 微粒部가 많고 또한 粗粒部도 많은 것으로 나타났다. () 안의 수치는 平均粒徑을 나타낸 것이다. Fig 10은 各種 고무에 이들 充填劑를 粒度에 따라 配合하였을 때의 引張強度 變化를 나타낸 것이다. 天然고무와 CR의 結果를 보면 粒度에 따른 引張強度의 變化가 적지만 NBR, EPDM, SBR에서는 充填劑의 粒度에 따라 變化가 많은 것으로 나타났다. 특히 SBR과 EPDM에서는 粒度差에 의해서 거의 15배의 引張強度의 變化를 보여 充填劑의 粒度가 物性에 크게 影響을 미친 것으로 나타났다.

Table 10은 同一粒度의 Kaolinite에 Stearic acid,

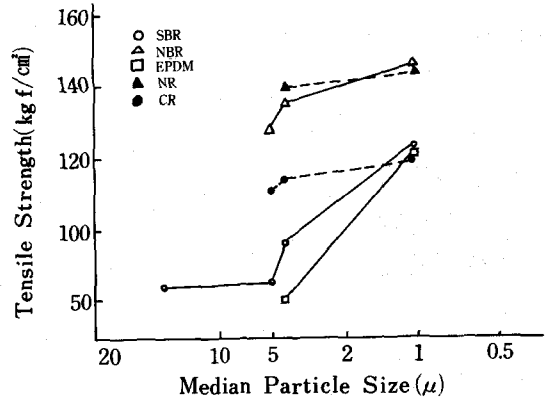


Fig. 10. Tensile strength according to particle size.

Diethylene glycol, r-Chloropropyl methoxy silane으로 表面處理한 試料과 無處理 Kaolinite를 SBR 充填劑 基本配合表에 따라 試料별로 配合하여 나타난 物性試驗 結果이다. 이 結果를 보면 하드클레이와 平均粒徑이 같은 1μ의 Kaolinite의 引張強度가 하드클레이의 약 85% 程度 밖에 되지 않고 硬度면에서도 약 2度 程度 떨어졌으나 Diethylene glycol 添加時는 強度面에서, Silane 處理時는 硬度 및 引張應力面에서 하드클레이와 비슷한 수치로 上昇되는 結果를 얻었다. 그리고 結晶構造 및 化學組成이 같은 하드클레이가 國產Kaolinite보다 強度가 높은 것은, 첫째 國產Kaolinite보다 粗粒子는 많으나 補強性을 向上시키는 1μ以下の 微粒子도 亦是 많기 때문이며 둘째, 國產Kaolinite보다 Free Quartz가 많기 때문인 것으로 생각된다.

그러므로 Kaolinite의 粒度를 微粒部 쪽으로 補強하고 適當한 表面處理劑를 選定하여 活性化 시켜주면 고무物性에 더욱 優秀한 效果를 나타내는

Table 10. Test result of SBR compounded with surface treated Kaolinite

Item	Sample	Surface treated Kaolinite		
		Kaolinite	Stearic acid	Diethylene glycol r-Chloropropyl methoxy silane
Hardness (Hs)		63	63	65
300% Modulus (kgf/cm ²)		52	52	59
Tensile strength (kgf/cm ²)		123	127	127
Elongation (%)		740	790	890

國產充填劑의 開發이 可能하다고 생각된다.

4.3. 充填劑의 實用性 檢討

4.3.1 充填劑變量配合에 따른 物性變化

充填劑의 實用性을 檢討하기 위하여 SBR에 카아본블랙 HAF를 40phr添加하고 充填劑 種類별로 25phr부터 150phr까지 變量配合하여 物性試驗을 한 結果가 Fig. 11, 12에 나타나 있다. 먼저 引張強度의 變化를 보면 充填劑의 配合量이 增加함에 따라 大體적으로 수치가 減少하는 傾向을 보여주고 있으나 特異한 것은 하드클레이와 Kaolinite를 25phr配合하는 境遇에는 오히려 수치가 上昇되는 것으로 나타났다. 이는 比較的 粗粒子인 充填劑가 微粒子인 카아본블랙의 分散을 도와주었기 때문인 것으로 생각되며 또한 自體의인 水素結合에 의한 補強性도 나타난 것으로도 볼 수 있다. Pyrophyllite는 Kaolinite계 充填劑보다 若干物성이 떨어지며 탄산칼슘類는 더 낮은 物性을 나타내고 있다. 表面處理탄산칼슘은 輕質탄산칼슘에 비하여 表面處理效果가 별로 나타나지 않았다. 다음에 硬度變化를 보면 配合量이 增加함에 따라

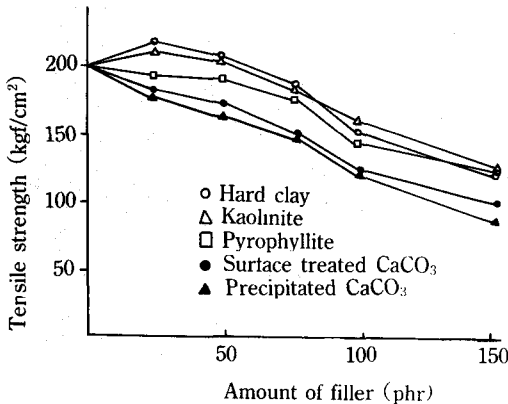


Fig. 11. Tensile strength versus amount of filler in SBR.

하드클레이가 比較的 큰폭의 硬度上昇이 있었으며, 다음은 Kaolinite, Pyrophyllite, 輕質탄산칼슘, 表面處理탄산칼슘의 순으로 나타났다. 이 結果를

보면 充填劑의 種類별로 配合量을 增加시킴에 따라 고무물성에 미치는 效果가 各各 相異한 것으로 나타났으므로, 實際적으로 充填劑를 使用할 때에는 充填劑別로 配合量을 增加시키는데 따르는 強度低下率이나 硬度上昇率等の 充填劑의 基本性質을 잘 把握해야 한다는 것을 보여주고 있다.

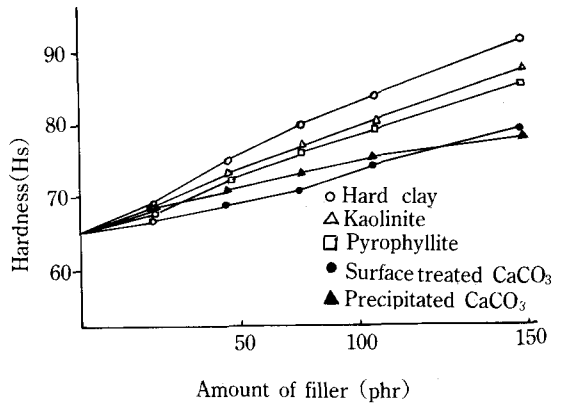


Fig. 12. Hardness versus amount of filler in SBR.

4.3.2 充填劑의 混合配合 效果

一般的으로 클레이類를 고무에 配合하면 物性は 良好하게 나타나지만 加黃이 늦어지는 傾向이 있으며, 탄산칼슘類의 境遇에는 加黃이 늦어지는 問題는 없으나 配合에 따르는 物性低下가 크다. 따라서 탄산칼슘과 클레이를 混合配合하면 實用的인 면에서 좋은 結果가 期待된다. SBR에 카아본블랙 HAF 40phr添加하고 充填劑 配合量을 60phr로 固定하여 輕質탄산칼슘과 Kaolinite를 變量 混合配合시켜 試驗한 結果가 Fig. 13, 14에 나타나 있다. 加黃曲線을 보면 Kaolinite 單獨配合時에는 加黃이 若干 늦어지고 있으나 輕質탄산칼슘과 混合配合 시킨 것은 Fig. 18의 點線範圍로서 輕質탄산칼슘 單獨配合時와 거의 같은 傾向을 보여주고 있다. 變量混合에 따른 引張強度 變化는 Kaolinite 配合量이 增加함에 따라서 引張強度가 높게 나타나고 있다. 그러므로 Kaolinite로 인한 加黃時間 遲延과 탄산칼슘으로 인한 物性低下는

兩者를 2:1程度로 混合시켜 配合함으로써 解決 可能함을 알 수 있었다.

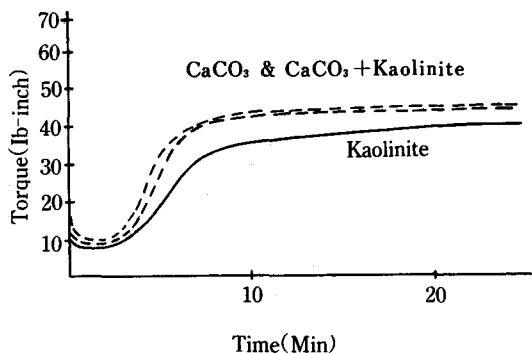


Fig. 13. Cure curve of SBR blended with CaCO_3 and Kaolinite.

4.4. 引張破斷面 觀察

Fig. 15는 充填劑가 配合된 NBR의 引張破斷面을 電子顯微鏡(ESI-DS-130)으로 撮影한 寫眞이며 倍率은 4050倍이다. 클레이類는 粒子表面과 고무 매트릭스와의 親和力이 커서 잘 wetting되어 있는

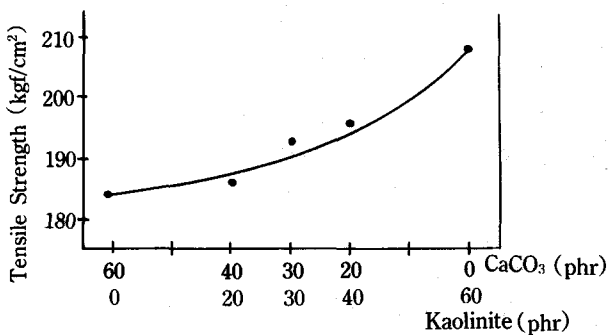


Fig. 14. Tensile strength according to blend ratio of CaCO_3 and Kaolinite.

反面, 輕質탄산칼슘은 親和力이 적어 dewetting 現象 및 破壞時에 粒子가 빠져나간 痕迹이 觀察 된다. 表面處理탄산칼슘은 粒子가 微粒이므로 粒子가 빠진 痕迹이나 dewetting 現象이 잘 觀察되지 않고 있다. 이러한 고무 매트릭스와의 附着性이 좋은 클레이類와 微粒인 表面處理탄산칼슘이 우수한 補強性을 나타내는 것은 앞서의 NBR 物性 試驗結果와 잘 一致한다.

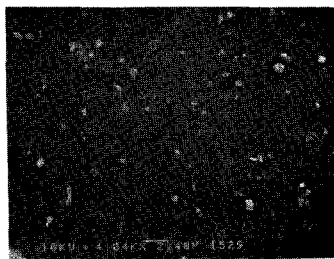


Fig. 15A NBR



Fig. 15B NBR + Kaolinite



Fig. 15C NBR + Hard clay

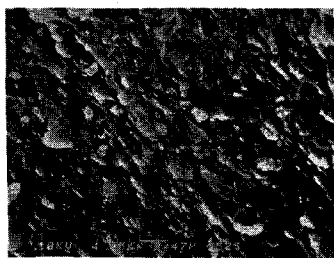


Fig. 15D NBR + Pyrophyllite

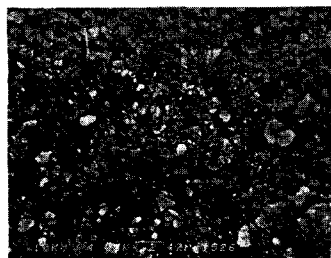


Fig. 15E NBR + Precipitated CaCO_3

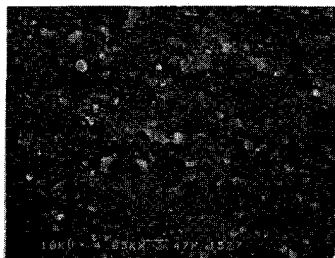


Fig. 15F NBR + Surface treated CaCO_3

Fig. 15 SEM photographs of tensile fracture surface.

5. 結 論

國產 無機充填劑(탄산칼슘, 클레이)와 美國產 하드클레이의 無機化學的 特性을 比較分析하고 이들을 各各 NR, CR, EPDM, NBR, SBR에 配合하여 物理的 性質을 測定하였다. 이들 無機充填劑가 加黃 및 고무물성에 미치는 效果에 대한 結果는 다음과 같이 나타났다.

1. XRD, 熱分析, 化學分析에 의한 鑛物相에서 河東產 카올린은 Halloysite, 蘆花島產 蠟石은 α -Quartz가 混在된 Pyrophyllite, 堤川產 탄산칼슘은 Calcite였으며, 和順產 카올린과 美國產 하드클레이는 板狀의 Kaolinite였다.

2. SBR에 各充填劑를 同量配合한 加黃고무의 引張強度는 美國產 하드클레이 146kg f/cm^2 國產 Kaolinite 123kg f/cm^2 , Pyrophyllite 82kg f/cm^2 , Halloysite 80kg f/cm^2 , 輕質탄산칼슘 27kg f/cm^2 重質탄산칼슘 21kg f/cm^2 으로 나타났으며, 充填劑 種類에 따라 最高 約7배의 큰 差異를 보였다.

3. NR, CR에 비해, 非結晶性고무인 SBR, NBR, EPDM에서는 充填劑의 種類, 粒度, 表面構造등에 따라서 큰 物性差異가 나타났으며 특히 SBR, EPDM의 境遇 充填劑의 粒度에 따라 약 1.5배 程度의 引張強度 差異가 있었다.

4. 國產Kaolinite를 脂肪酸, silane 등으로 表面處理한 結果 美國產 하드클레이에 가까운 物性 上昇이 있었다.

5. 클레이로 인한 加黃時間 지연과 탄산칼슘으로 인한 고무물성 低下는 클레이와 탄산칼슘을 약 2:1 程度 混合使用함으로써 좋은 結果를 얻을 수 있었다.

參 考 文 獻

1. 佐藤弘三: 充てん高分子の物性, 9 (1977)
2. 平田好顯: 日本ゴム協會誌, 45, 625 (1972)
3. 日本ゴム協會編: フィラ-ハンドブック, 17, 23, 110 (1985)
4. 金子秀男: ポリマの友, 17, 89 (1980)
18. 157, 231, 303 (1981)
5. Clyde A. Sanders: Foundry Sand Practice, 548, (1973)
6. 日本粘土學會編: 粘土ハンドブック, 78, (1967)
7. 産業研究院: 粘土鑛物の 精製와 活用技術, 47 (1986)
8. 李鍾根: 窯業原料學, 41 (1978)
9. 梁之鉉·趙哲潤: 窯業學會誌, 8, 87 (1971)
10. M. L. Studebacker: "The effect of Carborn black on Scorch" paper delivered at the Division of Rubber Chem, American Chem. Soc., Cleveland, Ohio meeting, October, (1962)
11. Mullins, L.: J. Rubber Research, 16, 275 (1947)
12. F. Enter, H. Westlinnig: Angew. Chem., 69, 219 (1957)
13. 日本ゴム協會編: ゴム工業 便覽, 342, (1979)
14. 水渡, 荒川: 日本ゴム協會誌, 36, 704 (1963)
15. 崔在煥, 許東燮, 洪清石: 고무學會誌, 20, 1 (1985)