

고무용 國產 各種充填劑에 關한 研究 (第 1 報)

고무용 國產 炭酸칼슘의 性能에 關하여

陸軍技術研究所 고무研究室

李 明 煥 · 安 永 弼

(1970. 2. 28 受理)

Studies on the Various Fillers for Rubber Compounds. Part 1. Physical Properties of Domestic Calcium Carbonate for NR Compounds.

by

Myung Whan Lee and Young Pil An* (Rubber Section)

(Received Feb. 28, 1970)

ABSTRACT

The influence of various calcium carbonate on the physical properties of natural rubber have been carried out extensive experiments on compounding. Final evaluation was made through various kinds of physical test-tensile strength, modulus, tear strength and hardness-including particle size.

The results are as follows:

1. Generally, the tensile strength, modulus and tear strength showed the similar tendency in various calcium carbonate compounding.
2. The maximum volume of general using have been obtained with 150 phr calcium carbonate in NR-CaCO₃ compounding.
3. The particle size of domestic calcium carbonate showed 1.0 μ -2.6 μ .

고무 充填劑로서 많이 使用하는 炭酸칼슘은 沈降性 炭酸칼슘¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾이 大部分이고 그 外에 重質칼슘과 貝殼類를 粉碎한 胡粉이나 英國, 佛蘭서 등에서 天然白 堊를 粉碎 水簸한 Chalk 가 있다.

國內에서 多量으로 產出되는 石灰石은 거의 方解石 으로부터 製造되며 構造의으로 分類하면 緻密石灰石과 粗晶石灰石으로 大別된다. 後者를 機械의으로 粉碎한 것이 重質炭酸칼슘이며, 最近에는 粉碎 技術의 進步에 따라 比較的 細粉된 重質炭酸칼슘도 商品化되고 있는 實情이다.

한편 緻密石灰石을 原料로하여 化學的인 反應으로 沈澱시켜서 製造한 炭酸칼슘을 沈降性炭酸 칼슘이라 稱하며 이는 石灰石을 石灰爐에서 燒成시켜 炭酸가스를 除去하면 生石灰가 生成된다. 이 生石灰을 이른바 石

灰乳라고 하는 浮遊物을 生成시키기 위하여 水中에서 消石灰化시킨다. 이것을 tank 에 옮겨 不純物을 沈澱시킨다. 이러한 點에서 볼때 石灰乳를 炭酸칼슘으로 轉化시키는 方法으로서는 燒成된 石灰石으로부터 除去된 炭酸가스를 消石灰化된 石灰乳에 通過시켜 만드는 方法과 石灰乳에 炭酸소다 溶液을 添加하는 方法과 石灰乳에 鹽化암모니움을 反應시켜 鹽化칼슘을 만들고, 여기에 炭酸소다를 反應시키는 方法 등이 있다.

이러한 方法들은 粒子크기의 調節面에 볼때 좋은 方法으로서 모두 時間 濃度 및 溫度等에 依해서 影響을 받을 수 있는 뚜렷한 反應이기 때문인 것이다.

이와같이 製造된 炭酸칼슘은 實際로 고무製品에 가장 많이 利用되는 充填劑로서 특히 우리나라 같이 天然고무 및 合成고무 共히 全然原料고무의 生産이 없는 實情下에서는 이 充填劑를 가장 適合하게 配合利用하

* 建國大學校

므로서 要求하는 性能을 維持하면서 原料고무를 節約하고 生産原價의 低下를 期하여야 할 實情이다.

이런 點等を 勘案하여 本研究에서는 國產 各種 炭酸 矽素를 實際로 配合⁶⁾⁷⁾ 하였을때 理化의 性能에 미치는 影響과 아울러 粒子度의 測定⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾ 및 이 粒子의 크기가 고무配合物에 미치는 理化學的인 性能¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾과의 關係등을 檢討하기 위한 것으로서 于先 本報에서는 原料고무인 天然고무와 加黃劑 및 加黃促進劑를 爲始하여 各種配合藥品¹⁶⁾을 一定量으로 固定시킨 基本配合를 設定하고 여기에 各種 炭酸矽素의 種類別 그리고 變量配合에 따른 各種理化學的 性能¹⁶⁾¹⁷⁾¹⁸⁾¹⁹⁾²⁹⁾에 미치는 影響에 對하여 實驗 檢討하였다.

I. 實 驗

1. 實驗裝置

1) Mooney viscosity and Scorch time

Mooney viscosity 와 scorch time 은 Shimazu 製 空氣 作動式 Viscometer 을 使用하였고 試驗條件은 $120 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 小形 rotor 를 使用하여 두께 9.5~12.7mm 直徑 45.5mm 의 未加黃 고무試驗片을 試料로 하였다. 위의 試驗片을 rotor 에 끼우고 上部 die 를 $5 \sim 6\text{kg/cm}^2$ 의 壓力로 눌러 固定시킨後 1分間 豫熱했다가 rotor 가 作動하도록 switch 를 넣고 4分 經過後에 dial gage 에 나타나는 viscosity 를 測定하였고 加熱과 時間 經過에 따른 加黃의 影響으로 다시금 粘度의 上昇이 일어날때 最低值로 부터 5가 높아 지는데 所要되는 時間을 scorch time 으로 測定하였다.

2) Vulcograph

Vulcograph 는 Uesima 製 Vulcanometer 를 使用하였 으며 配合고무의 scorch 性 粘度 및 適正加黃時間等を 調査하기 위하여 試驗하였고 試驗條件은 150°C 에서 두께 11~13mm 크기 $15 \times 15\text{mm}$ 의 配合物을 試料로 하였 으며 試驗器內의 試料를 물린 clamp 가 上下運動을 하므로서 생긴 剪斷應力의 크기가 電子記錄計에 나타나는 것으로 하였으며 配合物의 性質上 指針計의 range 를 1/2로 固定하였다.

3) Hardness

Shore A durometer 를 使用하여 測定하였다.

4) Tensile strength, Elongation, Modulus and Tear strength

引張強度, 伸張率, modulus 및 引裂強度 共히 Schopper tester 를 使用하였고 引張速度는 $500 \pm 25\text{mm/min}$ 로 하여 各其 試驗測定 하였으며 여기서 引裂強度는 A Type 과 B Type 의 그가지 形態로 各各 取하여 試驗하였다. 引張強度는 3號形을 擇하여 실시하였다.

5) Particle size

particle size 는 Hitachi 製 Particle size Analyzer PSA-2 를 使用하였으며 試驗條件은 다음과 같이 하였다.

試料採取量: 100mg

分散媒: 蒸溜水

反光走査時間: 7sec.

攪拌後의 沈降時間: 3min. ~6min.

한편 粒子 크기의 計算은 stokes 의 沈降式에 따라 算出하였으며 計算式은 다음과 같다.

$$r = K \sqrt{h} \quad K = \sqrt{\frac{9\eta}{2g(\rho d - \rho m)t}}$$

여기서

h : 液面부터의 距離, cm

r : 粒子의 半徑, cm

g : 重力의 加速度, 980cm/sec^2

ρd : 粒子의 密度, g/cm^3

ρm : 分散媒의 密度, g/cm^3

η : 分散媒의 粘性係數, g/cm sec

6) Rheograph

Rheograph 는 Monsanto Company 製 Oscillating Disk Rheometer 를 使用하였으며, 配合고무의 scorch 性 粘度 및 適正加黃時間等を 調査하기 爲하여 試驗하였고 試驗條件은 150°C 에서 두께 6.7mm, 直徑 45mm 程度의 2個의 고무型으로 만들어서 試料로 하였 으며 試驗器內의 試料를 물린 clamp 가 振動運動을 하므로서 생기는 應力을 recorder 나타나는 것으로 하였다.

2. 材 料

1) 原料고무

Natural Rubber : ribbed smoked sheet No.3 (RSS #3)

2) Accelerator

M : mercapto benzothiazole

D : diphenyl guanidine

3) Antioxidant

PBN : phenyl- β -naphthylamine

3. 配合試驗

1) 配 合

試驗條件을 同一하게 하기위하여 一定狀態의 室溫에서 一定時間 保管하여 두었다가 配合試驗에 提供하였 으며 配合은 roll size $20\text{cm} \times 68\text{cm}$ 에 回轉比 1 : 1.25 의 混合 roll 를 使用하였고 roll temp. 를 $65 \pm 5^\circ\text{C}$ 로 하여 다음과 같은 條件으로 混合配合하였다.

0 min : natural rubber(素練한것)

4 min : calcium carbonate, zinc oxide, stearic acid, antioxidant

22 min : sulfur, accelerator

25 min : 0.5mm 程度로 薄通 6回

28 min : banding 始作

31 min : sheeting out

2) 加黃條件

위에 配合한것을 常溫에서 約48時間 放置한 後 自動溫度調節器가 붙은 電氣加熱式 press를 利用하여 150 ±2°C에서 3min, 5min, 7min 및 10min 4個의 條件으로 加黃하여 試驗에 供하였다.

Table 1 Rubber formulation

Materials	Parts
RSS#3	100.0
Zinc oxide	5.0
Stearic acid	1.0
Antioxidant PBN	1.0
Accelerator M	1.0
Accelerator D	0.2
Sulfur	3.0
Calcium carbonate	Variable

Variable: 0, 50, 100, 150, 200

III. 結果 및 考察

1) 製品別 粒子度

Particle size analyzer로 測定한 粒子의 크기와 分布狀態는 Table 2와 같다.

Table 2 Particle size of calcium carbonate.

Sample no.	Diameter of particle (μ) wt. %				
	1.0 below	1.0 ~1.4	1.4 ~1.8	1.8 ~2.2	2.2 ~2.6
1	0.8	4.3	27.1	56.5	11.3
2	1.7	23.5	60.2	14.6	—
3	0.3	2.1	20.2	50.1	27.3
4	3.0	42.0	43.0	12.0	—
5	4.6	17.6	56.0	21.8	—
6	25.5	74.5	—	—	—
7	0.5	4.5	34.7	60.3	—

Table 2에서 보는바와 같이 國產炭酸칼슘의 粒子半徑은 1.0μ~2.6μ 程度로 나타나고 있으며 粒子의 分布狀態는 製品에 따라 약간의 差異는 있으나 重量百分率로 보아 1.0~2.2μ의 것이 大部分으로 되어있다.

2) 物理的 試驗結果

加黃된 試料에 對하여 引張強度, 伸張率, 硬度 modulus 및 引裂強度試驗을 실시하였으며, 配合고무의 mooney viscosity와 scorch time의 試驗結果는 Table 3과 같다.

3) 配合고무의 Rheograph

配合고무의 Rheograph는 150°C에서 測定하였으며, 그 結果는 Fig 1,2와 같으며 Fig에서 보는바와 같이 製品의 種類에 따라서는 거의 差異가 없음을 나타내고

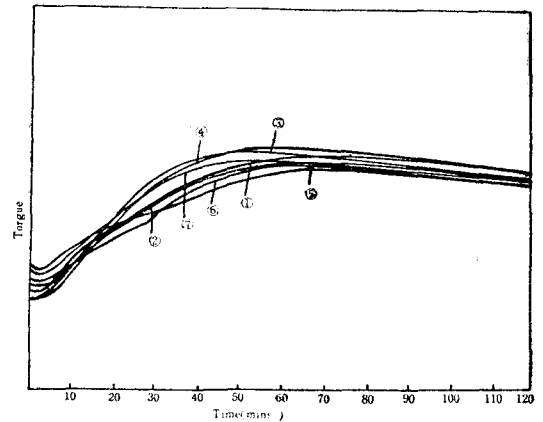


Fig 1. Rheograph of varying types of calcium carbonate.

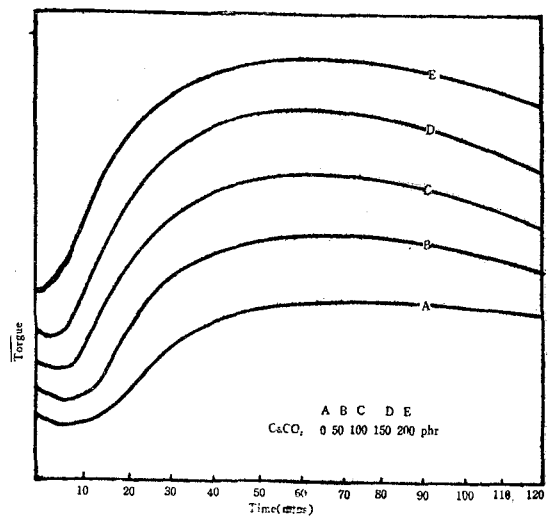


Fig 2. Rheograph of varying levels of calcium carbonate.

Table 3 physical properties

Sample No.	CaCO ₃ (phr)	Mooney viscosity MS 1+4 120°C	Scorch time LV+5 unit 120°C min	Tensile strength (kg/cm ²)	Elongation (%)	300% Modulus (kg/cm ²)	Tear strength (kg/cm)		Hardness (shore A)
							A Type	B Type	
0	0	12	46'20''	222	620	30.6	30.0	48.0	47
1-1	50	16	36'20''	196	570	50.5	35.5	43.5	58
1-2	"	18	32'05''	209	570	49.0	38.1	42.7	57
1-3	"	23	30'55''	184	550	49.6	27.1	44.0	59
1-4	"	18	32'10''	201	580	49.6	24.7	43.2	58
1-5	"	18	34'50''	191	560	50.6	24.3	42.5	58
1-6	"	27	29'25''	183	610	47.4	31.9	44.7	55
1-7	"	21	35'35''	183	520	50.2	31.4	43.5	56
2-1	100	24	22'15''	161	500	63.2	24.6	38.8	59
2-2	"	22	21'08''	174	520	66.1	31.4	42.1	61
2-3	"	22	22'12''	156	500	66.4	28.4	40.9	60
2-4	"	24	21'10''	145	520	63.0	29.4	39.4	59
2-5	"	24	22'05''	142	520	64.0	31.5	40.8	60
2-6	"	32	20'35''	148	520	71.9	30.1	43.3	60
2-7	"	23	23'15''	159	500	66.7	31.1	39.0	61
3-1	150	31	16'45'	110	420	68.8	24.7	35.8	69
3-2	"	32	16'58''	115	420	75.1	27.2	36.6	70
3-3	"	36	14'25''	117	400	76.3	23.2	33.2	70
3-4	"	24	16'51''	108	410	70.3	22.7	34.2	69
3-5	"	24	16'57''	106	410	71.4	25.3	33.4	70
3-6	"	32	15'08''	98.1	390	78.2	25.3	30.4	72
3-7	"	23	17'06''	111	400	72.7	28.5	31.3	71
4-1	200	39	14'08''	78.2	330	33.5	22.5	27.1	77
4-2	"	36	14'25''	83.7	340	48.3	25.8	31.6	77
4-3	"	36	13'28''	81.0	320	50.3	27.8	33.3	81
4-4	"	41	15'06''	89.1	360	42.5	23.3	28.2	79
4-5	"	41	14'32''	88.4	350	44.5	24.2	30.5	79
4-6	"	48	15'35''	91.6	340	45.2	25.2	29.6	80
4-7	"	30	13'27''	94.1	370	47.3	24.3	28.9	78

있으며 한편 充填劑變量配合에 따라서는 Fig. 2에서 보는바와 같이 差異가 있음을 나타내고 있다.

4) 炭酸칼슘 變量 및 粒子度에 따른 引張強度의 變化

炭酸칼슘 變量에 따른 引張強度는 Fig. 3에서 보는바와 같이 炭酸칼슘 混合量이 많아 질수록 低下되는 傾向을 보여주고 있으며 粒子徑에 따른 引張強度는 粒子徑의 分布狀態가 큰 差異를 나타내고 있지 않으므로 Fig. 3에서 보는바와 같이 비슷한 傾向을 나타내고 있다.

5) 炭酸칼슘 變量 및 粒子度에 따른 modulus의 變化

炭酸칼슘變量에 따른 modulus는 配合量이 150phr까지는 커지는 傾向을 보여주고 있으나 그 以上이 되면 다시 低下되는 傾向을 보여주고 있으며 粒子徑에 따른 modulus는 分布狀態가 약간의 差異를 나타내고 있으므로 引張強度의 경우와 마찬가지로 비슷한 傾向을 나타내고 있다.

6) 炭酸칼슘 變量 및 粒子度에 따른 伸張率의 變化
炭酸칼슘 變量에 따른 伸張率은 Fig. 5에서 보는바와

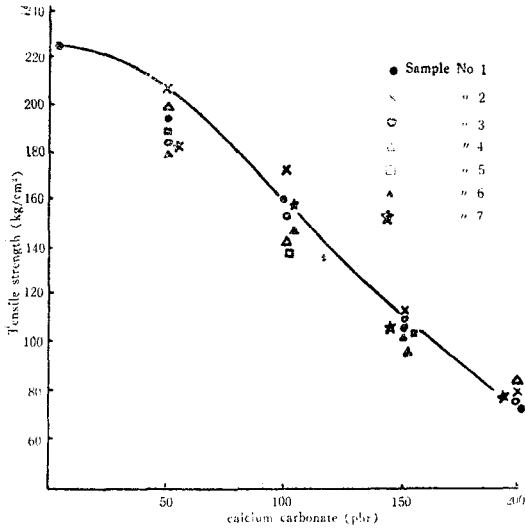


Fig 3. Relation between calcium carbonate content and tensile strength.

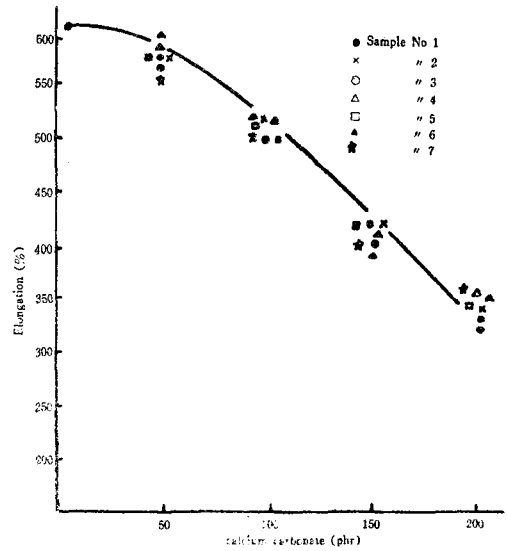


Fig 5. Relation between calcium carbonate content and elongation.

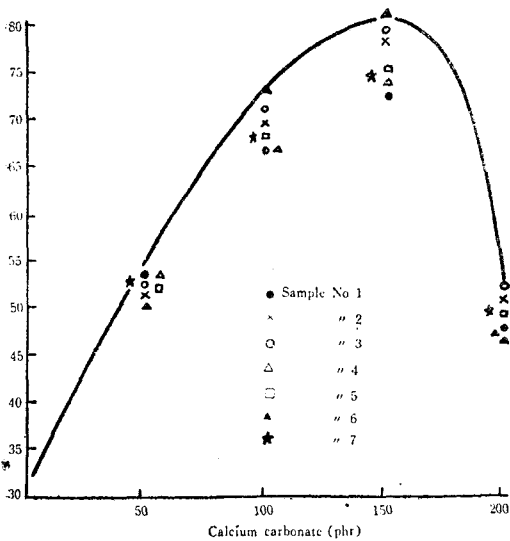


Fig 4. Relation between calcium carbonate content and modulus.

같이 混合量이 많아 질수록 強度와 마찬가지로 低下되는 傾向을 나타내고 있으며 한편 粒子徑에 따른 變化는 粒子의 分布狀態의 差異가 별로 없으므로 찾아 볼 수가 없었다.

7) 炭酸칼슘 變量 및 粒子徑에 따른 硬度의 變化

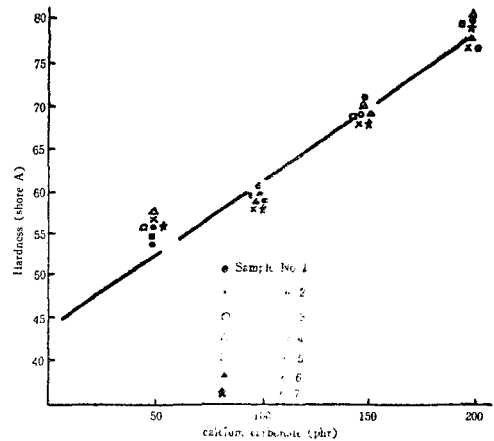


Fig 6. Relation between calcium carbonate content and hardness.

硬度는 炭酸칼슘의 混合量이 많아 질수록 높아지는 傾向이며 混合量과 硬度와의 關係는 Fig 6에서 보는바와 같이 거의 直線的으로 나타나고 있으며, 粒子徑에 따른 硬度變化는 거의 찾아 볼 수가 없었다.

8) 炭酸칼슘 變量 및 粒子徑에 따른 引裂強度의 變化

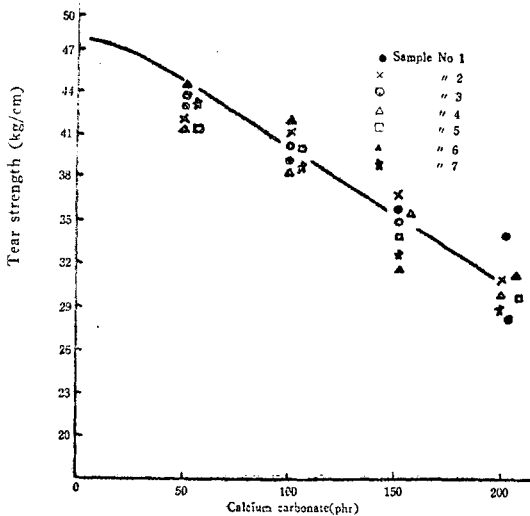


Fig 7 Relation between calcium carbonate content and tear strength.

炭酸칼슘 變量에 따른 引裂強度는 Fig 7 에서 보는 바와 같이 混合量이 많아 질수록 약간씩 低下되는 傾向을 나타내고 있으며 粒子徑에 따른 變化는 引張強度 등과 마찬가지로 거의 비슷한 경향을 나타내고 있다.

II. 結 論

고무용 炭酸칼슘은 現在 市販中인 各製品을 蒐集하여 配合試驗에 提供하였고 mooney viscometer, rheometer 및 vulcograph 에서 얻은 optimum cure condition 을 究明한 後에 加黃고무의 物理的 性能을 檢討하기 위하여 加黃하였으며 이때 一定 溫度에서 加黃에 따른 data 의 變化를 測定하기 위하여 optimum curetime 을 基準으로 하여 一定間隙으로한 4 가지의 條件으로 實施 하였고 여기에서 얻은 結果中 가장 큰 數值를 擇하였다.

天然고무를 原料고무로하고 國產炭酸칼슘을 充填劑로 使用했을때 可及의 物理的 性能에 過대한 性能低下를 招來하지 않고 要求하는 여러가지 性能을 調節 할 수있는 適正配合 卽 限界點을 追究하므로써 國產炭酸칼슘에 對한 品質評價의 한 方法이 됨과 同時에 充填

劑로서 適正 配合量을 얻을수 있었다.

한편 炭酸칼슘自體의 粒子를 測定하므로써 역시 國產炭酸칼슘 및 고무製品의 品質을 評價 할수 있는 하나의 方法이 되었고 文獻에 나타난 各種 外製 炭酸칼슘과 比較檢討하므로써 앞으로 國產炭酸칼슘의 補強改善에 도움이 되겠으며 加黃고무의 物理的 性能을 測定하므로써 粒子도와 함께 좋은 資料가 될 것으로 믿는다.

各 製品에 따른 粒子도가 加黃고무의 物理的 性能에 미치는 影響에 있어서는 粒子도가 적은 것일수록 引張強度를 비롯해서 各種 理化學的 性能이 어느정도 良好한 結果를 보여주었고 한편 炭酸칼슘의 最大配合量은 要求하는 製品性能에 따라 差異가 있으나 大體로 最高 150phr 程度로 推定된다.

參 考 文 獻

- 1) 白奉基 : *Tire and Rubber* Vol. II, No. 3, 35 (1968)
- 2) 日本ゴム協會編 : *ゴム工業便覽* p. 144—146
- 3) 日本ゴム協會編 : *合成ゴムハンドブック*, p. 547—550
- 4) *The Interscience Encyclopedia; Encyclopedia of Chem. Tech.* Vol. 2 p. 750—759
- 5) *The Interscience Encyclopedia; Encyclopedia of Chem. Tech.* Vol. 8 p. 346—382
- 6) 金駿洙, 李明煥外 : *技術研究所報告*, 5, 54(1966)
- 7) 金駿洙, 李明煥外 : " 6, 57 (1967)
- 8) 水渡外 : *日本ゴム協會誌*, 26, 216 (1953)
- 9) 水渡外 : " 26, 453 (1953)
- 10) 水渡外 : " 28, 540 (1955)
- 11) 水渡外 : " 31, 667 (1958)
- 12) 長谷川外 : " 27, 299 (1954)
- 13) 長谷川外 : " 30, 837 (1957)
- 14) 山田 ' : " 31, 760 (1958)
- 15) 金駿洙, 李明煥外 : *技術研究所報告* 6, 53(1967)
- 16) Grosh, K. A. and schallmach; *Rubber Chem. & Tech.* 36, 287 (1966)
- 17) Sperberg, L. R. *Rubber Age* 95, 582 (1964)
- 18) Cloutier, J. R. *Rubber Age*, 95, 245 (1964)
- 19) 川口外 : *日本ゴム協會誌*, 27, 501 (1954)
- 20) 山田外 : " 31, 760 (1958)