

고무용 충전劑와 補强作用

李 明 煥

1) 고무용 충전劑

고무용 충전劑는 活性 또는 補强性無機 충전劑와 不活性無機 충전劑로 區分하고 있다. 補强性無機 충전劑에는 carbon black 을 비롯하여 亞鉛華, 表面處理沈降炭酸칼슘, 炭酸마그네슘 超微分 silica 系補强劑 등이 있으며 不活性無機 충전劑로는 炭酸칼슘, clay 珪藻土, talc 등이 있다.

1) 補强性無機 충전劑

配合고무의 引張硬度, modulus, 硬度, 摩耗低抗, 引裂低抗 등의 物理的 性能을 改良하는 配合劑를 活性 또는 補强性 충전劑라 한다. 補强劑의 고무에 對한 作用은 加黃이나 促進機構와 같이 化學的인 것이 아니고 주로 物理的인 것으로서 이에 對한 因子로는

- ① 粒子的 크기(粒子的 比表面積)
- ② 고무와의 親和力
- ③ 粒子的 形狀
- ④ 고무中的 分散性

등이며 이 외에 충전劑의 添加量 충전劑의 化學 組成 結晶構造에 基因하는 化學作用, 光學的性質, 충전劑의 pH 促進劑와의 化學反應性 吸着性, 충전劑의 含水率 結合水分에 依한 加黃의 促進遲延 등의 作用要素를 들 수 있다. 天然고무에 있어서도 補强劑는 重要하지만 合成고무의 大部分은 純고무 狀態로는 그 機能을 發揮하기가 어려우므로 特히 意義가 크다.

補强劑中에서 最大의 位置를 차지 하고있는 것으로는 carbon black 이 있으며 이에 對한 種類는 대단히 많으며 製造方法을 비롯하여 構造, 組成과 性質 등에 對하여 많은 研究가 進행되고 있다.

1-1) Carbon black

carbon black 은 gas, oil 등의 含炭素物質을 不完全 燃燒 또는 熱分解 시켜인은 微粉末物質로서 이의 主成分은 炭素이며 比較的 均一한 組成을 갖고있는 것이 工業的으로 많으며 一般的으로 組成이 均一치 않은 것은

carbon black 이라 칭하지 않는다. carbon black 은 고무용 black 이외에도 電池用 black 등이 있으나 거의 고무용 black 으로서 이는 特性에 따라 여러가지 種類가 있으며 取扱하기 便利하게끔 製品이 粒狀으로 되어있다.

한편 carbon black 은 製造方法에 따라 不完全燃燒法 black, 連續不完全燃燒 furnace black, 不連續分解 furnace black 連續熱分解 furnace 法 black 이 있으며 不完全 燃燒法 black 의 代表的인 것은 channel black 이 있다. 連續不完全燃燒 furnace 法 black 과 不連續熱分解 furnace, black 들은 보통 furnace black 이라 칭하며 特히 많은 品種이 있다. 連續熱分解 furnace 法 black 으로서는 acetylene black 이 알려져 있으며 原料를 天然 gas 로 하는것을 gas black, naphthalene 을 原料로 하는것을 naphthalene black, anthracene 을 原料로 하는것을 anthracene black 이라한다. furnace 法으로는 天然 gas 를 原料로하는것을 gas base, 炭化水素를 原料로 하는것을 oil base 라고 한다.

1-2) 亞鉛華

比重이 5,6이며 製造은 America 法과 France 法으로 大別한다. America 法은 亞鉛華原鑛에 따라 直接亞鉛華를 만드는 方法으로서 純度는 낮으나 價格이 싼 利點이 있다. 한편 France 法은 金屬亞鉛을 原料로 한것으로서 純度가 높으며 電氣亞鉛으로 만든것을 一號亞鉛華라 하고 蒸溜亞鉛으로 만든것을 三號亞鉛華라 칭하며 三號亞鉛華는 鉛分이 매우 많으며 色物에는 使用치 않는다.

또한 亞鉛華는 促進劑로서 최고의 重要的 位置에 있으며 白色顏料, 無機促進劑로서도 간혹 使用된다. 亞鉛華를 補强制로서 多量配合하는 고무는 硬度가 높아지고 引張強度가 增加한다. 熱傳導性이 좋아서 耐熱配合物에도 使用된다. 粒子가 큰것으로는 100~500m μ 가 보통이나 特殊한것으로는 粒子가 100m μ 以下로서 特殊亞鉛華라하여 補强性 또는 加黃促進活性化效果가 우수하다. 亞鉛華의 補强劑로서의 缺點은 比重이 5,6 이 나되므로 容量價格面으로 볼때 대단히 不利한 立場에 있다.

※ 陸軍技術研究所

1-3) 表面處理沈降製炭酸칼슘

比重이 2.7 정도로서 輕質炭酸칼슘 製造工程中 石灰乳에 炭酸가스를 주입시켜 炭酸칼슘을 沈降시킴에 있어 脂肪酸石鹼 등으로 表面處理를 실시하는 것으로서 結晶成長이 저해되기 때문에 粒子도 微細하고 고무와의 親和力이 더 좋아지므로 補強性を 증진시킨다. 粒子의 크기로는 40~60m μ 로 soft carbon black 에 근사한 補強效果를 나타낸다. 가끔 加黃이 빨라져서 引張強度, 伸張率이 커지고 modulus 는 比較的 적어진다.

1-4) 炭酸마구네슘

比重이 2.22 이며 種類로는 輕質과 重質의 2種이있고 一般的으로 輕質이 使用된다. 製法은 苦汁에 soda ash soln. 을 加해서 沈澱시켜 얻으며 또 다른 方法으로는 麥苦土鑛을 태워서 酸化마구네슘으로하고 이를 水中에 懸濁시켜 炭酸가스를 주입시키면 重炭酸 마구네슘으로 되어 물에 용해된다. 이것을 여과하고 濾液에 水蒸氣를 주입시켜서 鹽基性炭酸마구네슘을 沈澱시킨다. 여기서 製法의 條件에 따라 重質 輕質의 差가 생긴다. 粒子의 크기는 0.5~2 μ 이며 補強性は 炭酸칼슘과 큰차가 없으나 特徵은 伸張率이 적고 硬度가 높으며 modulus 가 높은 加黃고무를 얻을 수 있다.

또한 炭酸마구네슘의 屈折率은 天然고무 수지 1,525 이 가깝고 透明고무用 補強劑로서 없어서는 안되는 것이다.

1-5) 超微粉 Silica 系補強劑

carbon black 을 함유치않는 配合고무의 性能을 向上시키기 위하여 非黑色物로서 carbon black 같은 補強性を 얻으려고 노력했으며 近年에와서 Hi-Sil 이나 Silen^e EF 등으로 代表되는 超微粉 Silica 系補強劑가 出現하여 carbon black 에 필적되는 補強效果를 갖는것을 확인했다. 그래서 white carbon 이다 別名을 붙였으며 硬度 引張強度 modulus 耐摩耗性等이 優秀한 性能을 갖고 있다.

a) 水酸化 Silica Gel

比重이 1.95, pH 7.5~8.5 이며 粒子의 크기는 10~50m μ 의 各種이 있으며 含有珪酸分은 約 85%된다. 引張強度가 크며 EPC 에 필적하는 補強性있으나 吸濕性이 크기 때문에 注意를 要한다.

b) 珪酸칼슘

比重 2.10, 粒子徑 0.2~0.3 μ , pH 9.8~10.2 로서 補強性は 水酸化 silicagel 만큼 크지 않다.

2) 不活性無機充塡劑

고무製品의 單價를 減低하는 第一目的으로는 고무의 物理的 性能을 特殊用途로 改善시키기 위해서 配合하는 것으로는 無機充塡劑가 있다.

不活性無機充塡劑의 第一目的에 따라 重要な 要素는

比重이다. 그래서 고무 製品의 cost 는 容積으로서 評價하는 경우가 많으며 이에 따라 比重이 적은 것이 유리한 立場에 있다.

또한 製品使用時 製造作業을 容易하게 하는것도 고려해 넣어야 한다.

2-1) 炭酸칼슘

比重은 2.7 정도로서 炭酸칼슘에는 重質과 輕質이있으며 重質은 大理石 石灰石 등을 粉碎 水簸하여 微細한 粒子를 수집한 것이며 輕質은 石灰石을 燒成시켜 얻은 生石灰를 水中에 넣어 石灰乳로 하고 여기에 炭酸가스를 주입시켜 炭酸칼슘을 再沈澱시켜서 만든다. 따라서 輕質炭酸칼슘은 純度가 높고 色도 白色이며 粒子도 작다.

炭酸칼슘의 粒子는 針狀으로서 고무의 濕潤性도 좋지 않아서 補強性は 크지 않다. 表面處理沈降製炭酸칼슘은 補強性이 크다. 비교적 安價하고 比重도 크지 않으므로 充塡劑로서 많이 使用된다. 耐藥品性은 없으며 胡粉寒水 clay 白堊는 炭酸칼슘을 主成分으로 하고있다.

2-2) Clay

比重이 2.6 정도이며 clay 는 그 成分의 複雜性에 따라 많은 種類가 있지만 主로 正長石(K₂O, Al₂O₃, 6SiO₂) 등이 天然的으로 風化水簸된 것으로서 珪酸알미늄을 主成分으로 하고있다. 天然產粘土로 부터 水簸加熱 乾燥 粉碎 風簸 등의 工程을 通하여 精製하여서 製品으로 하고있다. 粒子徑은 1~10 μ 의 사이로 여러 가지가 있으며 形狀도 一定하지 않다. 色도 白色으로 부터 灰色 黃色等 各種이 있으며 補強性は 크지 않으나 化學藥品에 對한 低抗性이 현저하다

Hard clay 는 china clay 등의 名稱으로 불리며, clay 中에서 粒子가 가는것으로 100~500m μ 이며 結合水를 15%정도 함유하고 있어 hardness 도 높고 modulus 도 높다.

보통 clay 中 細粒子 部分을 수집한 것은 hard clay 다음으로 補強效果가 있다.

2-3) 珪藻土

比重 1.6~2.0 로서 主成分은 珪酸으로부터 이루어지며 적은 動物의 骨化石으로 耐熱性 耐酸性이 있으며, ebonite 配合物로서 使用한다.

2-4) Talc

比重 2.7 정도로서 主成分은 珪酸마구네슘이며 粒子가 鱗片狀이므로 觸感이 좋다. 打粉 또는 電線被覆用 配合에 使用한다. 이의 配合物은 hysteresis 가 크다.

2-5) Mica

比重 2.8~3.2 로서 알미늄 칼슘 나트륨 마구네슘及 鐵 등의 珪酸化合物로 되어 있으며 talc 와 같이 觸感이 좋아서 打粉 及 耐熱用 配合에 使用된다.

2-6) 황산바리움

比重 4.3~4.7로서 沈降製황산바리움과 鑛石의 微粉碎粉이 있다. 沈降製황산바리움은 重晶石을 燒成하여 黃化바리움로하고 이를 水酸化바리움으로 하여 여기에 황산 또는 sodium sulfate 를 加하여 황산바리움을 沈澱시켜 만든다. 重晶石을 微粉碎한것은 多少不純物을 함유하고 있으며 무거운 白色의 粉末이다.

藥品에 對한 低抗性이커서 耐藥品用配合 또는 고무 폴配合에 使用한다.

2-7) Asbestos

比重 2.3~3.0으로서 主成分은 珪酸다구네슘로부터 이루어져 있고 纖維狀으로 耐熱耐酸性이 좋아서 耐熱耐酸性配合이나 電氣絶緣用配合에 使用된다.

2-8) 黑鉛

比重 2.2 정도로서 主成分은 炭素이며 觸感이 좋다. 耐熱性으로 해서 packing 에 使用한다. 特히 電氣傳導性이 要求되는 配合物에 使用된다.

2-9) 炭酸亞鉛

比重 4.4로서 透明고무 配合에서 有機促進劑의 助劑로서 使用된다. 一名 透明亞鉛華라고 한다.

2-10) Pumice

比重 2.2~2.5이며 火山生成物로서 消고무 硬算고무 기타 roll 等 配合에 使用된다.

2-11) Ebonite 粉末

Ebonite 屑를 粉末로 한 것으로서 品質은 各種이 있다. 一般적으로 ebonite 充填劑로 使用하며 厚物의 加黃時發熱 때문에 爆發 또는 巢入을 防止하고 기타 收縮及 型崩됨을 防止한다.

II) 補强作用

1. colloid 分散系의 物質

고무補强充填劑는 1μ 以下 0.01μ의 超微體로 되어 있어 고무中에서는 colloid 分散系를 形成하고 있다. 一般적으로 colloid 分散系로서는 分散質/分散媒로서 다음의 8가지가 알려져 있다.

- (1) 固體/固相, 固體 Sol
- (2) 固體/液相, Sol
- (3) 固體/氣相, Aerosol(煙)
- (4) 液體/固相
- (5) 液體/液相, Emulsion
- (6) 液體/氣相, Aerosol(霧)
- (7) 氣體/固相
- (8) 氣體/液相, 泡

고무充填劑系는 elastomer 의 均一相中에 結晶性微粒子가 分散되어있는 分散系로서 上記한 (1)보다도 (2)의 分散系에 가깝다. 한편 微不均一한 colloid 分散系가

어떻게 고무補强效를 가져오는가는 均一相의 結晶物性이나 高分子物性이 分散系로 어떻게 영향을 미치는 것이냐 하는 것이다. 各各의 物性變化와 같이 相互作用에 따라 效果가 나타난다. 一般적으로 不均質特性으로서 다음의 效果가 생각된다.

1-1) 體積效果

다른종류의 物質을 混合했을 경우에 混合系의 物性이 各成分物質 特性의 體積의 비율로 支配하는 現象이다. 그러므로 系에 있어 物質의 값을 A, 各成分의 各각을 A_i, 體積分率을 x_i 라고하면 다음과 같이 된다.

A = x₁A₁ + x₂A₂ + + x_nA_n①

均一混合系로서도 分散系로서는 各成分間에 作用力이 없어도 된다. 고무 充填劑에서 어떻게 풀어지는 아에 따라서 兩者間에 作用力의 存在가 생각된다.

1-2) 粒度效果

分散系에 있어 混合比가 一定하면 分散質의 크기(粒度)에 따라 系의 物性이 다른 경우가 많다. 同一種類의 고무充填劑로서는 粒度가 작아지고, 補强性이 커지면 粒度效果는 뚜렷한 것이된다. 이것은 다음나오는 表面效果에 關係된다.

1-3) 形狀效果

分散質의 形狀이 分散系物質에 關係되는 경우로는 例로서 懸濁液의 粒度式에 있어서

η/η₀ = 1 + 0.6fx + 1.62f²x².....②

가 유도된다.

여기서

η₀: 分散媒의 粘度

x: 分散粒子의 體積分率

f: 形狀因子로서 粒子의 길이와 폭의 比

고무 充填劑의 경우에도 Guth²⁾ 등은 Young 率 로부터 다음 式을 유도했다.

E/E₀ = 1 + 0.6fx + 1.62f²x²③

棒狀이나 板狀粒子 이외에 carbon black 과 같이 粒子가 연속해있는 珠數狀粒子에도 適用된다

1-4) 分散效果

分散系에 있어서는 分散度나 分散樣式이 重要한 문제이며 同一處理에 따라해도 分散이 어렵고 한편 分散樣式도 여러가지가 있다고 생각된다. 粒子 한개한개를 나누어 完全均一分散, 粒子數個가 모여있는 凝集分散 또는 粒子사이가 連鎖로서 蜂巢狀이거나 構造分散인 것이 있으며 이 分散樣式에 따라 流動性이 다르다. 고무 充填劑는 고무와의 親和性이 좋아서 凝集되지 않도록 分散할 必要가 있고 고무中의 分散試驗法으로는 여러 가지 方法이 採用되고 있다^{6,7)}. 特히 電子顯微鏡으로 하는 方法은 直接的인 方法이된다.

1-5) 表面効果

分散質과 分散媒의 界面이 分散系物性에 미치는 것을 表面効果라고 한다. 이것은 다만 粒子의 比表面積의 크기와 粒子表面에 있어서 兩者의 結合力이 문제된다. 比表面積은 보되나 粒子의 逆數와 表面狀態例로서 表面粗度가 영향을 준다. 比重 0.6의 粉體로는 直徑 1 μ 의 粒子의 比表面積은 10³cm²/g이며 0.01 μ 로는 10⁷cm²/g로 심이 큰 比表面積을 갖고 있다. 그러면 0.1 μ 以下の channel black로는 粗度係數 4~7이 되며 다시 큰 比表面積이 된다. 粒子表面과 고무와의 吸着力이나 結合力이 補强作用과 密接한 關係가 있다.

1-6) 作用效果

分散系의 各相이 다른 相에 作用하였을때 系의 物性を 變化시키며 分散媒의 電氣의特性(例로서 誘電率)이 分散質에 作用時도 그 性質을 變化시키고 反對로 分散質의 磁性이 分散媒性質을 變하게 하는 것이다. Ender⁹⁾는 充填劑粒子가 적어지면 結晶性이 나빠지며 그 結晶格子의 흐터짐은 結晶表面에 靜電場이 생겨서 이 電場의 作用에 따라 고무分子의 二重結合을 偏極시키며 다시 다음의 分子를 偏極시켜 차차로 架橋되어 한 개의 큰 分子結合體로 된다고 하였다. 이것은 bound rubber와 關係가 있으며 補强作用에 對한 하나의 理論이다.

고무作用에 對하여는 作用效果도 고려에 넣지 않으면 문제가 되며 表面效果가 최고로 重要하다고 생각되므로 다음에 주로 이 문제에 關連시켜 고무 充填劑의 表面化學 卽 表面狀態, 表面官能基等과 補强作用과의 關係에 對하여 實驗을 토대로 한것을 記述하고자 한다.

2) Carbon Black의 表面官能基

Carbon black을 元素分析하면 炭素以外에 酸素나 水素가 少量(0.~1.0%) 含有되어 있는것을 알수 있다. 그 量은 比表面積의 增大와 같이 많아지며 또한 酸性度가 增加된다.

最初 Wiegand¹⁰⁾ 등은 carbon black의 pH價가 커지던 加黃速度가 빨라진다는 것을 發見했으며 carbon black의 表面化學이 carbon-rubber系에 對하여 重要한 役割을 한다는 것이 알려진 以來 carbon black 表面에 酸素를 함유하는 基가 몇개인가를 決定하려고 하는 研究가 실시되고 있다.

Villars¹¹⁾는 Grignard reagent을 써서 表面酸素의 14%가 活性水素와 結合하고 있다는것을 제시해 주었으며 Studebaker¹²⁾는 diazomethane의 反應이 水酸基와 carboxyl基 卽 다분히 1.4-quinone基의 存在를 報告했으며, Smith¹³⁾ 등은 carbon black의 發光 spectrum 中에 酸素含有基를 관찰하였고, Hallum¹⁴⁾ 등은 polar-

ography와 赤外 spectrum에 의해서 水酸基와 quinone基의 存在를 實證하였다. Garten¹⁵⁾을 酸性 carbon black에는 *f*-lactone基가 있으며 鹽基性 carbon black에는 chromene基가 官能基로 되어있다고 주장했다.

赤外 spectrum 研究結果로서 Hallum¹⁴⁾ 등은 다음과 같다고 생각했다. 1,587⁻¹cm의 吸收는 縮合芳香族에 있어 水素架橋된 共軛 carboxyl基에 따른것으로 diazomethane과 反應하여 1,754~1,695cm⁻¹로 移動하는것은 活性水素를 含有한 基와 反應하여 水素架橋가 감소하여 普通의 carboxyl基로 되기때문이다. 또한 1,250cm⁻¹에 있는 매우 弱한 吸收帶가 놀랍게도 芳香族,

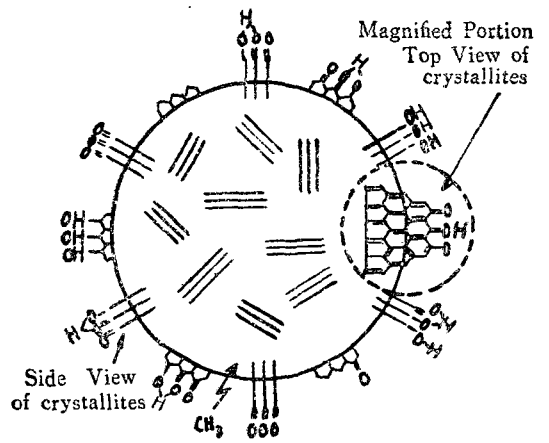


Fig. 1 Carbon black 粒子의 表面構造 Model (Hullum, Drushel)

methoxy基에 의한 것으로서 이는 間接的으로 芳香族 水酸基(phenol基)의 存在를 제시해주고 있다. 그러므로 carbon black의 表面構造는 Fig.1과 같이 粒子表面으로부터 突出한 結晶子의 芳香族環端에 水酸基 또는 phenol基가 있으며 그 兩者間에 水素架橋가 되어 있는 것이다. 이것을 고무에 分散시켰을 때, carbon black 表面의 quinone基와 고무分子의 側鎖飽和基 및 carbon black 表面의 hydroquinone基와 phenol基와 고무分子의 不飽和基가 結合되었다고 생각된다.

水渡¹⁶⁾ 등은 赤外 spectrum으로부터 channel black 및 furnace black 모두가 2,900cm⁻¹의 CH 對稱伸縮, 1,375cm⁻¹의 CH₃ 對稱角振動, 1,613cm⁻¹의 quinone基 (>C=O)의 基라고 생각되는 伸縮振動을 確認했다. 1,550~1,600cm⁻¹ 및 1,400cm⁻¹의 COO⁻ 非對稱 및 對稱振動은 channel black 이라고 確認되고 furnace black 에서는 확인할수가 없었다.

3) Carbon black의 表面狀態와 補强性

Carbon black의 pH가 증가하면 補强性이 나빠지는原因이 어디에 있는가를 發見했기 때문에 Sweitzer¹⁷⁾ 등은 다음과 같은 實驗을 하였다.

Carbon black (Statex 125, Micronex W-6)를 질소氣中에서 1000°C 및 1900°C로 加熱하면 電子顯微鏡에 의해 크기의 變化를 알수없으나 그 性質(黑色度, BET法에 의한 比表面積(m²/g), I₂ 吸着法에 의한 比表面積,

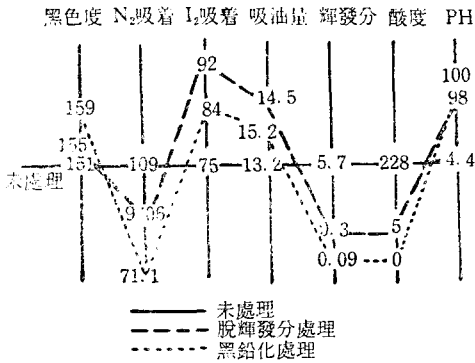


Fig. 2 Micronex (EPC) black의 熱處理에 따른 性質의 變化(Sweitzer)

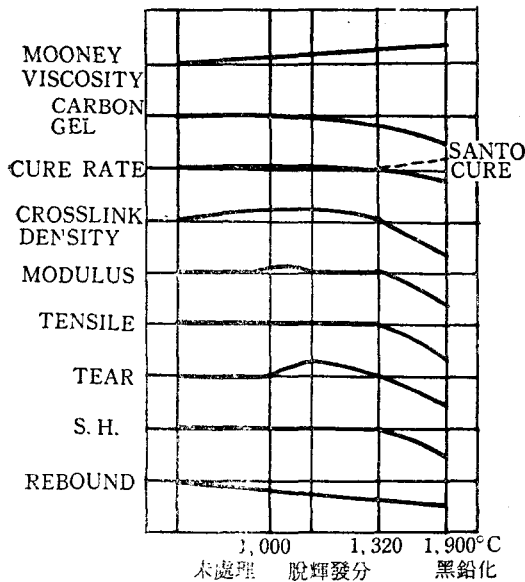


Fig. 3 Statex 125 (ISAF) black의 熱處理에 따른 SBR에 對한 物理的性質의 變化(Sweitzer)

吸着油, 揮發, 分散度, pH 등)은 Fig. 2에 제시한바와 같이 變化하며, 이를 配合한 고무의 特性은 Fig. 3과 같다. Fig. 4에 제시한바와 같이 1000°C로 加熱處理하면 表面에 化學吸着한 酸素는 거의 脫離되지만 고무 補强性에는 거의 影響이 없다. 1900°C로 處理하면 Graphite化가 일어나서 carbon 表面이 低 energy 狀態로 되어 고무補强性を 현저하게 低下된다. 다시 熱酸化나 藥品酸化에 의해 carbon black 表面에 酸素官能基를 增加시킨 것에 對하여 同一한 試驗을 했지만 補强性에 對하여는 큰 效果가 없었다. sulfur의 量을 적게해서 加黃速度를 지연시켰으나 過酸化物에 대하여는 影響이 없었다. 要컨데 carbon 表面의 結合酸素는 補强性이 크게 作用치 않고 carbon 表面 自身의 性質이 중요한 역할을 한다고 생각된다.

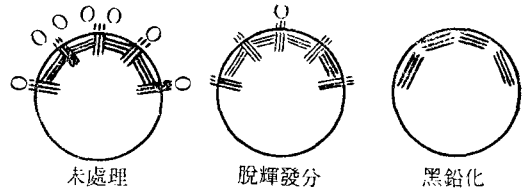


Fig. 4 Carbon black의 熱處理에 따른 表面狀態의 變化(sweitzer)

4) White Filler의 赤外線吸收 spectrum과 表面基
白色充填劑는 여러종류가 있지만 비교적 粒子가 적어서 1 μ 이하의 超微粉體이다. Carbon black과 다른 ion性結晶으로 고무와의 親和性 및 結合力을 增加시키기 위하여는 脂肪酸이나 그 외에 界面活性劑 등으로 表面處理한 것이 많다.

水波¹⁶⁾ 등은 各種 white filler의 赤外 spectrum을 測定한것을 보고 했으며, 여기서 化合物 特有의 吸收 spectrum을 表示한것을 勿論이지만 그 외에 製法이나 結晶型의 相違에 따라 spectrum이 달라지고 表面狀態나 表面處理劑의 spectrum도 나타남을 알았다.

4-1) 炭酸칼슘

各種 製品이 共通으로 2,500, 1,795, 1,400~1,550, 875, 849, 715cm⁻¹에 비교적 에리하게 吸收가 있다. 이중에서 1,400~1,550cm⁻¹와 875cm⁻¹는 炭酸鹽에 共通으로 CO₃⁻²의 吸收되며 715cm⁻¹와 849cm⁻¹는 炭酸칼슘 特有의 것이다. 特히 715cm⁻¹는 炭酸칼슘의 結晶型인 calcite와 aragonite를 判別하는데 有効하며 aragonite는 705cm⁻¹에 弱하게 吸收를 갖어온다는 것을 알았으며 이로부터 美國製炭酸칼슘은 aragonite를 含有하고 있음을 알았고 X-ray로서도 확인되었다. 其他 고무用炭酸칼슘은 모두 calcite이다. 日本製 Hakuenka

CC 에는 $2,940\sim 2,880\text{cm}^{-1}$ 의 CH 伸縮振動과 $1,590\text{cm}^{-1}$ 의 COO⁻의 非對稱伸縮振動的 吸收가 있어 表面處理劑로서 脂肪酸石鹼을 使用하였음을 알 수 있었으며 Super-multifix, Winnofil 도 같이 나타나고 있다. 한편 Calmos 는 其他 種類의 處理劑를 使用할 것으로 推定된다.

4-2) 鹽基性炭酸마구네슘

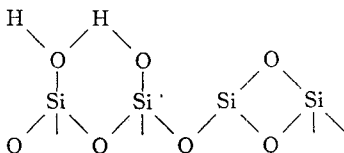
透明充填劑로서 使用하는 鹽基性炭酸 마구네슘에는 CO₃⁻의 吸收가 $1,430\text{cm}^{-1}$ 와 $1,500\text{cm}^{-1}$ 로 알고있으며 또한 800cm^{-1} 의 비교적 강한 吸水가 특징이며 한편 855cm^{-1} , 750cm^{-1} 에 비교적 약한 吸收가 있으나 地球印 AAA는 855cm^{-1} 가 弱하며 기타는 875cm^{-1} , 720cm^{-1} , $1,800\text{cm}^{-1}$, 2520cm^{-1} 에 炭酸칼슘吸收가 확인되었다.

4-3) Colloidal silica

Silica 에 共通되는 吸收는 Si-O의 振動에 따라 $1,000\text{cm}^{-1}\sim 1,250\text{cm}^{-1}$ 의 광폭으로 강하게 吸收됨과 $800\text{cm}^{-1}\sim 820\text{cm}^{-1}$ 의 弱한 吸收가 있다. $1,000\text{cm}^{-1}\sim 1,250\text{cm}^{-1}$ 의 吸收는 $1,180\text{cm}^{-1}$ 와 $1,100\text{cm}^{-1}$ 에서 pick 를 갖는 2개의 吸收로 알고 있다. 또한 $1,650\text{cm}^{-1}$ 에 어느정도 약한 吸收가 있다. 이 吸收는 結晶質의 石英粉末에도 확인되고 있다.

乾式法에 따른 Aerosil 로는 3개의 吸收以外에는 表面의 OH 나 吸着水等도 吸收가 $3,200\text{cm}^{-1}\sim 3,600\text{cm}^{-1}$ 로 확인될 뿐이다. 그러나 가장 一般의인 製法인 濕式法에 따른 Hi-Sil, Ultrasil 等에는 以上の 것외에 $960\text{cm}^{-1}\text{cm}$ 에 比較的 강한 吸收가 있으며 過磷酸肥料製造의 副產物로 濕式法에 따른 Nipsil-F, Silmos 에는 930cm^{-1} 가 存在한다. 따라서 $1,000\text{cm}^{-1}\sim 1,250\text{cm}^{-1}$, $800\text{cm}^{-1}\sim 820\text{cm}^{-1}$ 의 吸收가 colloidal silica 特有의 吸收이며 960cm^{-1} 吸收의 有無, 位置에 따라 製法이 判定된다. 한편 Estersil 는 表面에 界面活性物質을 吸着시켜 補強性의 改善을 도모하려고 해서 2960cm^{-1} , $2,900\text{cm}^{-1}$ 에 CH의 伸縮, 1460cm^{-1} 에 COO⁻의 非對稱伸縮이라고 생각되는 吸收가 확인되어 表面處理劑의 存在가 밝혀졌다.

그런데 colloidal silica 에 關하여는 表面의 silanol 基 및 吸着水에 關한 상세한 研究가 있어 다음과 같은 表面構造가 생각되어진다. 또한 그 補強性에 關하여 상세하게 논의 되었다.

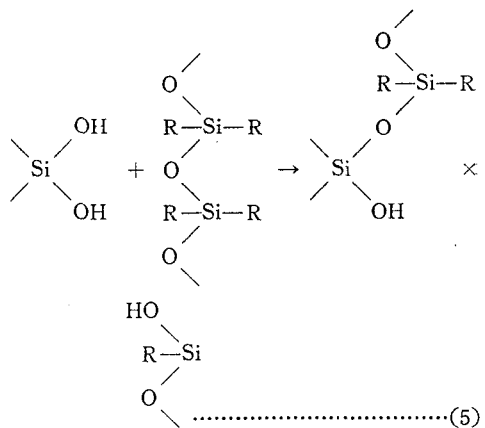
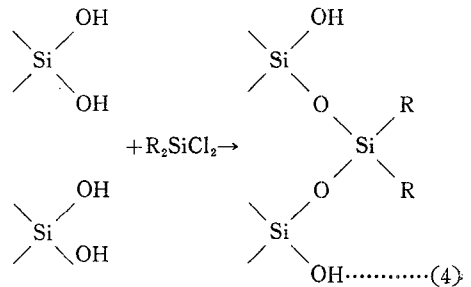


5) White Filler 의 表面處理와 補強作用

물에 젖기가 용이한 親水性을 極性이라고 하면 極性 充填劑는 極性고무에 非極性 充填劑는 非極性고무에 적

당하다. white filler 는 여러가지의 極性有機化合物로 表面을 coating 하여 고무와의 親和性을 증진시킨 것이 많다. 이에 代表的인 것으로 超微粉炭酸칼슘에 脂肪酸石鹼을 coating 한 Hakuenka 가 있고 rosin 酸, liginin, cation 活性劑, anion 活性劑等으로 處理한 炭酸칼슘의 補強性이 研究되어 使用되고 있다. 또한 구르타민酸소다 등 酸基, amine, mercaptan 및 水酸基를 가진 有機藥劑로 處理한 炭酸칼슘의 SBR 에 대한 補強性이 연구되었다²²⁾.

Colloidal silica 의 表面處理에 여러가지 試驗을 하였으며 例로서 Hansch²³⁾는 여러가지로 즉 glycol, amine, diphenyl guanidine, 合成染料等으로 表面處理한 silica 와 또한 加熱處理한 것에 關하여 天然고무 또는 合成고무에 對해 補強性을 比較했다. 또한 Brooks²⁴⁾는 各種 有機 silan(trimethyl-, amyl-, diphenyl, silan etc.) 로 處理한 Hi-sil 의 補強性을 研究했으며 例로서 dichlorosilan 處理는 다음의 (4)와 같다고 생각했다. 이것과 關連된 silicon-rubber 에 對한 補強作用으로서 silica 表面에 silanol 基와 silicon rubber 와의 結合 (5)에 따라 bound polymer 效果를 생각했다²⁵⁾.



6) 充填劑의 고무分散系의 赤外 spectrum

水渡²¹⁾ 등은 充填劑를 配合한 고무를 氷結 microtome 으로 $20\sim 30\mu$ 의 薄切片으로하여 薄膜의 赤外 spectrum 을 直接測定하는데 成功했다. 各種 充填劑 特有의 吸收 spectrum 과 table 1 에서와 같이 고무特有의 吸收 spectrum

Table 1 天然고무 및 SBR 의 赤外 spectrum

天然고무 (RSS #1)의 赤外 spectrum			合成고무 SBR (plioflex) 1502의 赤外 spectrum			
波數 (cm ⁻¹)	官 能 基		波數 (cm ⁻¹)	官 能 基		
1660	C=C	伸縮	1605	} phenyl	C=C	面內振動
1450	C—CH ₃ —CH ₂ —	非對稱變角	1496			
1375	CH ₃	面對結角	1420	vinyl	CH ₂	面內變角
1130	(不明)		1330	"	CH	"
1885	"		994	"	CH	面外變角
1045	"		910	"	CH ₂	"
835	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}=\text{CH}- \end{array}$	面外變角	759	} phenyl	C=C	面外變角
			699			

ctrum 가 증점적으로 나타나므로해서 원래의 充填劑나 고무의 種類를 分辨할 수가 있다. 다음에 充填劑配合, 加黃等의 操作에 따른 吸收 spectrum의 變化를 볼수 있으며 이 變化로부터 充填劑表面과 고무와의 結合作用에 關하여 새로운 것을 얻을수 있었다. 例로서 생고무에서 볼수있는 carboxyl 基의 1,710cm⁻¹가 完全히 없어지고 1,540cm⁻¹에 強하게 吸收가 생긴다.

7) Clay-SBR 系 補强作用

合成고무에 對한 hard clay의 補强作用은 흥미가 있는것으로 水渡²⁸⁾ 등은 다음과 같은 實驗을 하였다.

Hard clay를 熱處理한것이 Fig. 5와 같이 約 500°C에서 현저하게 補强性이 低下된다. 400°C, 600°C, 800°C로 각각 加熱한 clay는 電子顯微鏡사진으로는 항상 六角板狀으로 變化가 별로 확인되지 않는다. 卽 粒度的 變化는 없으나 X-ray 回折에 따르면 400°C의 것은 變化하지 않지만 600°C의 것은 結晶性을 거의 잃게

되며 800°C의 것은 無晶形에 가깝게 된다. 또한 赤外 spectrum에 따르면 原試料는 3,700cm⁻¹에 현저하게 OH의 吸收를 갖는 典型的 Kaolinite로서 400°C로 熱處理하면 거의 差異가 없었다. 그러나 600°C에서는 3,700cm⁻¹의 吸收가 현저하게 감소되며 1,250cm⁻¹에 Si—O의 吸收가 생겨서 kaolinite의 吸收는 명확하지 않게된다. 800°C에서는 더욱더 현저하며 3,700cm⁻¹는 完全히 消失된다. 다시 熱天秤에 따라서도 600°C에서 현저하게 減량을 제시해주고 있다. 그래서 위의 兩者는 500°C 以上の 加熱로 lattice water가 消失된다고 생각된다. 그러나 燒成에 따른 表面 官能基가 어떻게 變化하는가는 앞으로 研究檢討될 문제이며 또한 結晶性의 消失과 補强性과의 關係도 고려되어야 할 문제로 사료된다.

8) 結 論

充填劑의 補强作用에 對하여는 아직 決定的인 結論은 없으나 現 時점에 있어서 다음과 같은 것은 確실하 다고 생각된다.

- ① 充填劑는 粒子徑이 적고 比表面積이 클수록 좋다.
- ② 充填劑는 고무와 親和性이 좋고 고무中에 응집될 없이 完全分散이 必要하다.
- ③ 充填劑粒子는 結晶粒子가 不完全하여 높은 energy 狀態가 되는것이 좋다.
- ④ 充填劑粒子表面에 化學的인 官能基가 많이 存在하는 것이 좋다.

以上과 같이 充填劑에 對하여 表面構造를 취급했으며 特히 赤外線 spectrum에 따른 方法은 充填劑表面과 고무分子와의 結合을 直接的으로 관찰할 수 있는 것으로 해서 새로운 研究方向에 크게 活用될 것으로 기대된다.

參 考 文 獻

- 1) 水渡: 日本ゴム協會誌 32, 912 (1959)

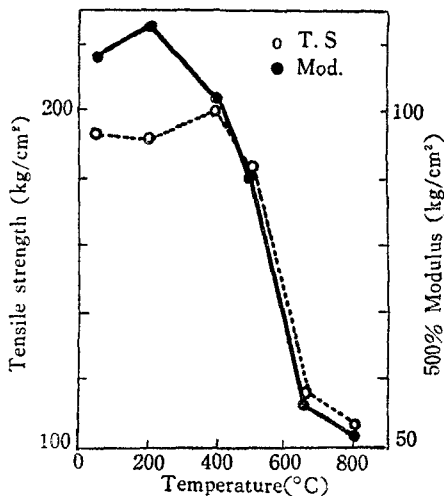


Fig. 5 Clay의 熱處理溫度와 補强性

- 2) E. Guth et al.: *J. App. Phys.*, **16**, 20 (1945);
Ind. Eng. Chem **43**, 430 (1951)
- 3) L. H. Cohan: *India Rubber World* **117343** (1941)
- 4) C. W. Sweitzer: *Rubber Age*, **89**, 269 (1961)
- 5) T. D. Bolf, E. M. Dannenberg, R. E. Dobbin,
R. P. Rossman: *Rubber Chem. & Tech.* **29**, 1141
(1961)
- 6) C. H. Leigh-Dugmore: *Rubber Chem. & Tech* **34**,
1303 (1956)
- 7) A. I. Medalia: *Rubber Chem. & Tech*, **34**, 1134
(1961)
- 8) 水渡, 荒川, 長谷川, 吉澤: 日本ゴム協會誌, **26**,
453 (1953), **28**, 540 (1955), **31**, 251(1957):
Rubber Chem. & Tech, **29** 1003 (1956)
- 9) F. Endter, H. Westlinning: *Angew Chem.* **69**
219 (1959)
- 10) W. B. Wiegand, J. W. Snyder: *Proc. Rubber
Tech. Conf.* (1938)
- 11) D. S. Villars: *J. Am. Chem. Soc.*, **70** 3655
(1948)
- 12) M. L. Studebaker et al: *Ind. Eng. Chem.*, **48**
162 (1956)
- 13) W. R. Smith, W. D. Schaeffer: *Proc. 2nd Rubber
Tech. Conf.* (1948)
- 14) J. V. Hallum, H. V. Drushel: *J. Phys. Chem.*
62 110 (1958)
- 15) V. A. Garten, D. E. Weiss: *Ind. Chemist.*, **35**,
325 (1959)
- 16) 水渡, 荒川: 日本ゴム協會誌, **34**, 884 (1961)
- 17) C. W. Sweitzer, K. A. Burgers, F. Lyon: *Rubber
World* **142** 73 (1961)
- 18) R. S. McDonald: *J. Phys. Chem.*, **62**, 1168
(1958)
- 19) J. H. Bachmann, J. W. Sellers, M. P. Wagner,
R. F. Wolf: *Rubber Chem. & Tech* **32**, 1286
(1959), *Ind. Eng. Chem.*
- 20) E. M. Dannenberg: *Rubber Age*, **85**, 137 (1959)
- 21) 長谷川, 吉澤, 白木: 日本ゴム協會誌, **27** 299
(1954), **31**, 969 (1958)
- 22) 山下, 古川, 福田, 小谷: 日本ゴム協會誌, **34**,
928 (1961)
- 23) W. R. Hausch: *India Rubber World*, **116**, 59
(1954)
- 24) M. C. Brooks, F. W. Bogg, R. H. Ewart:
Kautschuk Gummi, **12**, WT 179 (1959)
- 25) E. L. Warrick, P. C. Lauterbur: *Ind. Eng.
Chem.*, **47**, 486 (1955)
- 26) 水渡, 荒川: 日本ゴム協會誌, **34**, 894 (1961)
- 27) 水渡, 荒川: 日本ゴム協會誌, **35**, 441 (1962)
- 28) 日本ゴム協會編: ゴム工業便覽 144—146 (1962)
- 29) The Interscience Encyclopedia: *Encyclopedia of
Chem. Tech.* Vol. 2 p. 750—759. Vol. 8 p. 346—
382

〈Topics 5〉

低溫性と耐水性이 좋은 Polyester urethane

混練型 polyurethane 고무의 最初의 成功品은 polyether로서 黃 또는 過酸化 物 加黃이 可能한 것이 있다. 이는 耐摩耗性이 좋았으나 工業化製品은 polyether이 아닌 polyeste 이었다. Polyester型 urethane 고무는 有機過酸化 物 만으로나 또는 경우따라 黃과 過酸化 物併用 system으로 加黃된다. Polyester 보다 強韌性 耐荷重性, 耐油耐溶性이 優秀하고 原料費도 低廉하므로 보다 市場性이 있다

그러나 市販 polyester은 2個의 重要한 點에서 polyether 보다 떨어진다. 卽 耐低溫性과 耐熱水性이나 耐熱水性은 比較의 改良되었으나, 耐低溫性에는 問題가 많은 polyester의 伸長을 阻害하고 있다. Thiokol社는 耐熱水性과 더불어 耐低溫性을 大幅改良한 黃 및 過酸化 物加黃型 polyester을 開發하였다.

混練型 urethane 으로서 黃 및 過酸化 物로 添加되는 4種이 比較되었는데 이는 polyether 型의 Adipreme C와 polyester 型의 Elastothane 455, 625 및 새로운 ZR-651 이다.

耐低溫性에 對해서 우선 耐衝擊性이 ASTM에 D 746에 依한 test에서 C의 -68°C 로서 優秀하다. 第1期의 polyester 型 455와 第2期의 耐熱水性을 改良한 625는 양쪽다 -37°C 임에 比해서 ZR-651은 ether 과 같은 -68°C 를 나타냈다. Torsional 值 (ASTM D1043)는 ZR-651은 ether 과 같은 程度로서 455와 625 보다 좋았다. Bent Loop 值 (ASTMD 736)도 마찬가지로 C와 ZR-651은 -71°C 에서 破壞되지 않았고 625는 -51°C 에서 455는 -40°C 以下에서 破壞되었다.

耐熱水性에 關해서는 黃으로 加黃한 625와 ZR-651은 carbodi-imide를 加하여 性能의 改良되어 70°C 에서

118p 에 계속

伸張率 (%)	{	0	490	440	390	350	350
		1	300	270	260	270	490
		3	210	205	185	200	580
		6	150	145	135	140	705
		10	100	110	110	115	565
硬 度 (Hs)	{	0	76	74	74	73	72
		1	78	76	74	72	68
		3	80	78	76	72	60
		6	84	82	78	74	60
		10	86	84	80	74	58

配合 EPDM(DCPD type)	}	100
IIR		
Stearic acid		1
亞鉛華		5
HAF black		50
加黃促進劑 TS		1.5
" M		0.5
硫 黃		1.5

加黃條件 160°C 40min.

5. EPDM의 用途

EPDM은 그 많은 特徵을 살려서, tire, tube, 自動車部品, 土木建築, 電線電纜, 工業部品等 廣範圍한 分野에 應用되고 있다.

耐 ozone 性, 耐候性을 살린 用途로서는 自動車 tire의 white side wall, cover strip, 自動車の weather strip, door sponge 라든가 roofing sheet, 防水 sheet, aluminium sash gaschet, flexible container 등이 있으며, 耐熱性 用途로는 inner tube, air bag, radiator hose, heater hose, steam hose, 工業用 packing, conveyer belt, 製鐵用 roll, PVC emboss roll 등이 있다. 高壓 cable, 配電用 電線, 口出線等은 EPDM의 優秀한 電氣特性을 살린 것이다.

그 밖에 rain coat, printing roll, 製紙用 roll, 各種

sponge, tank lining 等に 利用되고 있다.

6. 結 言

現在의 EPDM 實績, 性能, 價格面으로 볼때 아직 特殊고무의 領域을 脫皮 못하고 있으나, 原料面의 豊富함과 polymer의 改良研究, 粘着劑의 開發等에 의하여 가까운 將來에 반드시 汎用고무로 進出할 것이다. 이런 뜻으로 볼때 앞으로의 數年이 EPDM에는 하나의 轉期라고도 말할 수 있다.

今後의 EPDM의 發展에 期待해 보자.

附 記

本稿는 今年 5月, 서울과 釜山에서 열렸던 고무藥品 및 合成고무 使用技術講演會에서의 講演 要旨이다. 本誌에의 投稿를 快히 承諾해 주신 韓國고무工業 技術協會의 厚意에 對하여 뜨거운 人事말씀 드립니다.

參 考 文 獻

1. H. E. Naxo. W.R. Bingham, *Rubber Age*, 94 (2) 255, (1963).
2. 昭電レビュー 15 No. 2.
3. R.H. Mc Cabe, *Rubber Age*, 96 (Dec.) 395, (1964).

P. 110에서

4 週間後에도 引張強度의 低下는 完만하였고, 455는 2 週間に 試片이 破壞되었으며 100°C의 沸騰水에서는 3 日間の 試驗이었으나 70°C 때와 같은 傾向이었다. Ether 型의 urethane 은 어떤경우에도 耐熱水性은 良好하고 引張強度의 低下는 거의 없었다.

ZR651은 黃으로 加黃했을때 耐熱성을 가지고 있다. 이는 tributyl Sn-oxide와 같은 防黴劑로 더 強化된다. ZR-651의 引張強度, 伸張率, 硬度, 引裂強度 등은 ester 型으로서의 典型的인 數値를 나타낸다. 121°C에서

70時間의 耐熱空氣性은 優秀하고 引張強度는 (+2%), moduus의 增強은 크지않았고 (+29%), 伸張의 變化(-2%), 硬度의 變化(+3 point)은 良好하였다.

ASTM oil #3의 100°C에서 70時間의 耐熱油性은 ether이 最高의 膨潤度+25%를 나타내고 455는+2% 625는+6%로서 좋은 抵抗性이 있으며 ZR-651은+12%로 약간 떨어졌다. ZR-651의 開發單價는 1,70 \$/Lq라 한다.

(Rubber World Aug 1969.에서)