

## Kaolin 充填劑 表面處理에 關한 研究(第1報)

—Kaolin의 基礎性狀 및 고무物性에 對한 處理效果—

權 東 勇 · 洪 性 一\* · 李 勇 茂

國立工業試驗院 綜合物性試驗科

\*서울大學校 工科大學 纖維工學科

(1983. 9. 1)

## Studies on the Surface Treatment of Kaolin Filler(Part I)

—Fundamental Properties of Kaolin Filler and Treatment Effect  
on Physical Properties of Rubbers—

by

**Dong-Yong Kwon, Sung-Il Hong\*, and Yong-Moo Lee**

*Physical Testing Division, National Industrial Research Institute*

*\*Department of Textile Engineering, College of Engineering, Seoul National University*

(Received Sept.1, 1983)

### Abstract

Fundamental properties and surface treatment effects of domestic kaolin calcined at higher temperature were studied to develop reinforcing fillers for rubbers. The results obtained are as follows:

(i) X-ray diffraction and scanning electron microscopy studies revealed kaolinite as a major constituent of the raw kaolin used in this study.

(ii) Physical properties of natural rubber vulcanizates compounded with the calcined kaolin fillers treated with poly(maleic anhydride) and sodium polyphosphate are favorably improved. Particularly, the kaolin filler treated with sodium polyphosphate(designated as PT series) shows excellent physical properties compared with hydrated silica.

	PT Series	Hydrated Silica
Tensile strength, kg/cm <sup>2</sup> (average)	182	132
Elongation, % (average)	629	587
300% Modulus, kg/cm <sup>2</sup> (average)	65.6	55.0

### 1. 序 論

無機質 고무 充填劑에 對하여 carbon black처럼 補

強性を 나타내도록 하기 위해 여러가지 方法이 研究開  
發되어 있고<sup>1~12)</sup> 이에 따라 各種 充填劑가 市販되고  
있다. 一般的으로 無機質 充填劑는 增量劑와 充填劑의  
두가지 性格을 가지고서 使用되기 始作하였던 것이나

現在는 고무의 物性を 向上시키기 위해 物理的 또는 化學的 處理를 하고 있다.

現在 充填劑로 使用되고 있는 粘土類中에서 montmorillonite系와 kaolinite系의 것이 主宗을 이루고 있는데 이들 粘土鑛物은 平面網狀으로 發達된 硅酸을 基本骨格으로 하고 있는 層狀構造型과 連鎖狀 硅酸, 即 Si—O 四面體가 平面狀으로 되어있지 않고 一列 또는 二列의 線狀으로 한쪽 方向으로 配列되어 있는 것을 骨格으로 하고 있는 複鎖狀構造型으로 分類된다.

고무 充填劑로서 널리 使用되고 있는 kaolinite는 平面網狀으로 發達된 Si層과 Al層이 그 頂點이 連結되어 重疊된 二層狀의 格子를 形成하고 있으며, 이 二層格子가 하나의 單位를 形成하여 이것에 平行하게 反復되어 重疊된 構造를 하고 있다. 그런데 halloysite도 kaolinite와 類似한 組成과 結構構造를 가지고 있으나 kaolinite처럼 板狀이라기 보다는 棒狀結晶을 하고 있다.

一般的으로 無機質 充填劑에 의한 彈性體의 補強은 이들 充填劑의 特性에 따라 影響을 받고 있으며, 특히 充填劑中의 作用基(管能基)와 比表面積이 重要な 役割을 하고 있다<sup>18,19</sup>. 그런데 kaolin을 充填劑로 使用함에 있어서 親水性 表面을 가진 kaolin과 疎水性 表面을 가진 重合體 即 彈性體와는 充分한 補強性을 發揮할 수 없는 制約이 있으므로 化學적으로 kaolin 表面을 處理하여 疎水性으로 改質시켜야만 充分한 補強性이 나타나는 것이다.

그런데 水渡 및 荒川の 研究에 依하면<sup>16,17</sup> kaolinite에 의한 彈性體의 補強은 結晶表面에 있는 —OH基와 粒子的 粒度에 큰 影響을 받으며 hard clay를 熱處理할 境遇 400°C까지는 抗張力이나 modulus에 그다지 影響을 주지 않으나 이 溫度以上에서는 物性이 急激히 減少한다고 했다.

本 研究에서는 國內에 良質의 것으로서 多量으로 產出되고 있는 kaolin을 고무 充填劑로 開發하기 위해 여러가지 側面에서 檢討하고자 한 것이다. 即 國產 kaolin의 窯業原料로서의 이에 對한 研究는 相當히 되어 있으나<sup>18~20</sup> 고무 充填劑로 活用하기 위한 研究가 本格的으로 試圖된 바 없었다. 따라서 國內에 豊富하게 存在하고 있는 kaolin을 表面處理하여 고무에 미치는 補強性을 morphology, dynamic property, linkage reinforcement, 熱의特性等的 側面에서 研究하고자 한 것이다. 本報는 먼저 充填劑로서의 kaolin의 基礎性狀을 研究檢討한 後 表面處理 效果를 고무의 基礎物性에서 研究한 結果이다.

## 2. 實驗

### 2-1. 材料

河東 kaolin을 充填劑로 使用하였고 이것과 比較하기 위해 國產 hydrated silica와 美產 Dixie clay를 reference filler로 使用하였다.

한편으로는 水渡等的 研究<sup>16,17</sup>에서 指摘된 바와 같은 高溫處理時的 補強性減少를 表面處理에 依해 補強性의 改善向上 程度를 把握코자 國產 kaolin을 1000°C에서 2時間 煨燒한 것을 表面處理하여 使用했다. 配合用 原料 고무로는 SBR-1500과 NR (RSS#3)을 使用하였다.

表面處理劑用試藥으로 使用된 maleic anhydride는 Merck製 特級試藥이었고 sodium polyphosphate는 林純藥工業(株)의 特級試藥이었다.

### 2-2. 生 Kaolin의 處理

生 kaolin을 電氣爐에서 1,000°C의 溫度에서 2時間 煨燒處理한 後 #325 以上되게 濕式粉碎한 것을 poly (maleic anhydride) (PMAH) 및 acetone과 1:0.3:2의 比率(wt. basis)로 混合하고 50°C에서 4時間 vacuum drying한 것을 다시 #325 以上으로 濕式粉碎하여 充填劑 試料 (MT series)로 使用했다. 한편으로는 煨燒 kaolin과 sodium polyphosphate 및 물을 5:0.4:10의 比率(wt. basis)로 混合한 다음 3~5회 洗滌한 것을 50°C에서 4時間 vacuum drying한 후 다시 #325 以上으로 濕式粉碎하여 充填劑 試料 (PT series)로 使用했다.

### 2-3. 充填劑 및 加黃酸의 基礎性狀測定 및 機器

① 粒度 및 粒徑: Micrometric Instrument Corp.의 X-radiation 방식에 依한 Sedigraph (Model 500D).

② 比重: Micrometric Instrument Corp.의 Helium Pycnometer (Model 1302)

③ 粒子形狀: 走査電子顯微鏡 (Akashi製, Model ISI-DS-130)

④ X線回折分析: X-ray diffractometer (Rigaku Denki Geigerflex M-3)

⑤ 熱分析: Du Pont社의 Thermal Analyzer의 DTA (Model 910)

⑥ 吸濕性 (hygroscopicity): 室溫에서 大氣中에 24時間 放置한 試料 1~2g을 weighing ( $W_1$ ) 하여 10ml-

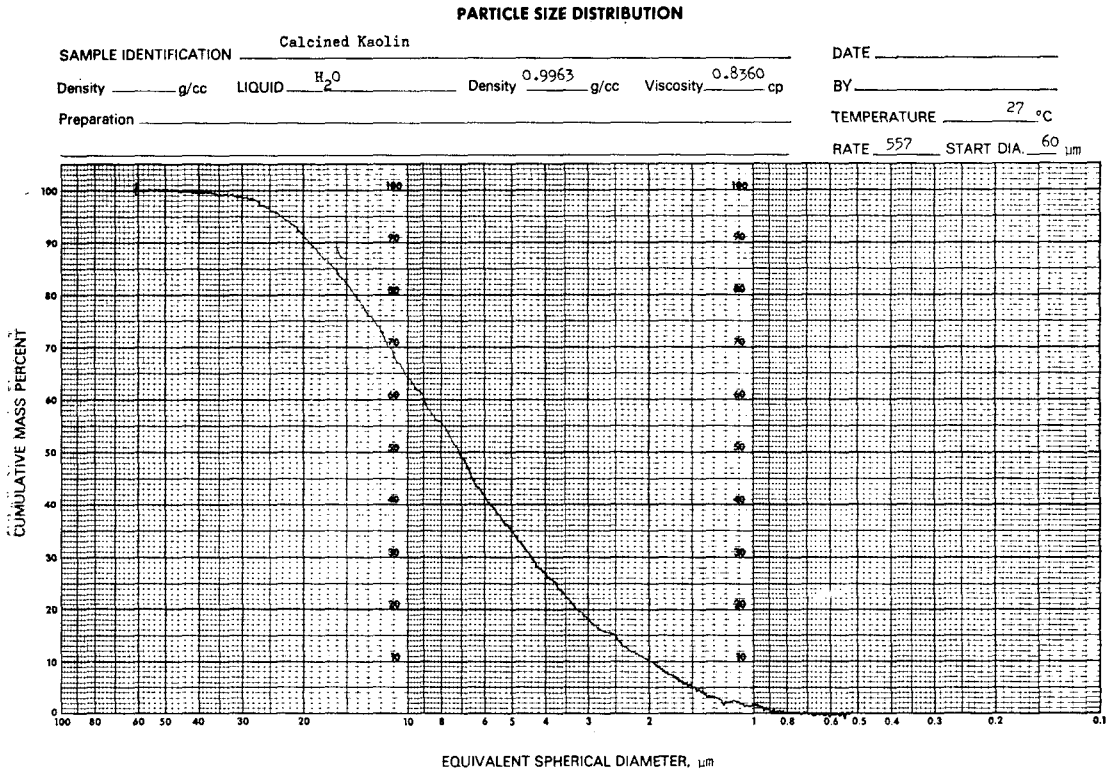


Fig. 1. Particle Size Distribution Curve of Calcined Kaolin.

weighing bottle에 넣고 drying oven中에서 110°C에서 恒量이 될 때까지 3~5 時間 乾燥處理한 다음 desiccator에서 冷却한 것을 weighing( $W_2$ )하여 다음式에 따라 計算한 weight loss(%)를 吸濕性으로 하였다.

$$\frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 = \text{weight loss}(\%)$$

⑦ 引張強度, modulus, 伸張率, 硬度: Instron (Model 1123)과 Shore hardness tester를 使用하여 KS M 6518에 따라 測定했다.

⑧ pH: Horiba F-7AD, glass electrode 使用

⑨ DPG 吸着: H. Rai 等の 方法<sup>9)</sup>에 依하였다. 即 DPG(diphenyl guanidine) 2.11g을 ethanol 1l에 溶解하고 濾過하여 0.01N DPG-ethanol 溶液을 만들고 BPB(bromophenol blue)의 0.1% ethanol 溶液을 indicator로 使用한다. 110°C에서 3時間 乾燥한 試料 2g을 stopper가 달린 200ml-conical flask에 넣고 0.01N DPG-ethanol 溶液 100ml을 添加한 後 stopper로 막고 flask를 1分間 shaking한 다음 5分間 靜置하는 操作을 5回 反復한다. Shaking 處理된 것을 10分間 遠心分離하여 上清液을 10ml 取하고 BPB-ethanol 溶

液을 3방울 加한 後 0.01N-HCl standard solution으로 titration한 다음 다음式에 依하여 脫水된 充填劑 10kg이 吸着한 DPG의 量(S)을 各 試料에 對해 2回 測定한 結果의 平均値로 計算한다.

$$S = \frac{211 \cdot f \cdot (B - G)}{W} \times 10^4$$

f: 0.01N-HCl standard solution의 factor

B: blank test에서 所要된 0.01N-HCl standard solution의 量(ml)

C: DPG titration에서 所要된 0.01N-HCl standard solution의 量(ml)

W: 脫水乾燥된 充填劑의 使用量

211: DPG 分子量

#### 2-4. 配合

相異한 充填劑의 基本特性을 把握하고 比較하기 위해 充填劑의 添加量과 高무량을 各各 60phr 및 100 phr로 固定시켰다. 即, 各 原料 高무와 充填劑를 Table 1과 같이 配合하여 150°C의 加黃溫度에서 各各 10分, 20分 및 30分間 press 加黃하였다.

PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

SAMPLE IDENTIFICATION Treated Kaolins (MT Series and PT Series) DATE \_\_\_\_\_  
 Density \_\_\_\_\_ g/cc LIQUID H<sub>2</sub>O Density 0.9963 g/cc Viscosity 0.8360 cp BY \_\_\_\_\_  
 Preparation \_\_\_\_\_ TEMPERATURE 27 °C  
 RATE PT 856 START DIA. 60 μm  
MT-771

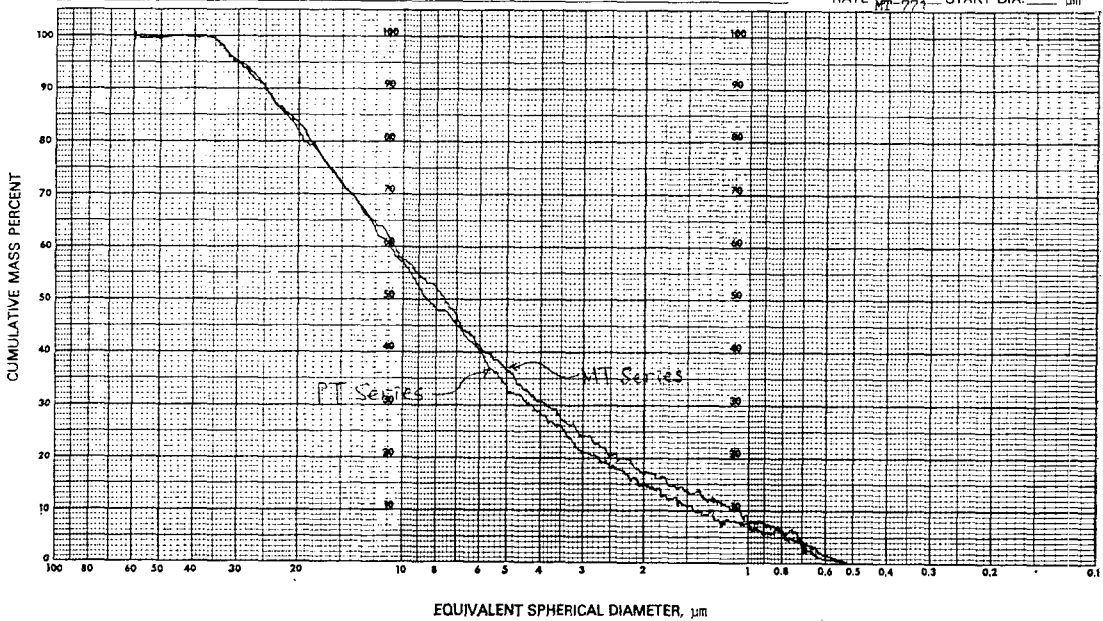


Fig. 2. Particle Size Distribution Curves of Treated Kaolins (MT- and PT-Series).

Table 1. Composition of the Mixes

Mix	A	B
NR(RSS #3)	100	—
SBR-1500	—	100
Filler	60	60
ZnO	5	5
Stearic Acid	2	3
Phenyl-β-naphthylamine	1	1
Dibenzothiazyl Disulfide	1	1.5
Tetramethylthiuram Disulfide	0.5	0.25
Sulfur	3	3

Vulcanization at 150°C for 10, 20 and 30 min., respectively.

3. 結果 및 考察

3-1. 充填劑의 一般性狀

3-1-1. 化學組成

國產生 kaolin과 美國產 Dixie clay의 化學組成을 보면 Table 2에 있는 것과 같다. 國產 kaolin과 Dixie

clay의 化學組成에는 별다른 差異點을 볼 수 없으나 Dixie clay의 Ig. loss가 國產 kaolin보다 약 3배 정도 작음을 알 수 있다. 이것은 고무 充填劑로 製造하기 爲한 工程中에 吸濕性を 低減시키기 爲해 別途의 脫水 處理가 된 것으로 生覺된다.

Table 2. Chemical Composition of Fillers

Composition (%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Ig. loss
Raw Kaolin	41.38	41.61	1.80	0.96	0.40	14.48
Dixie Clay	48.12	42.52	2.13	1.19	0.20	5.54

3-2-2. 充填劑의 一般特性

Table 3에서 알 수 있는 것과 같이 粘土類 充填劑는 이들의 特徵인 酸性의 pH값을 나타내고 있으나 PT series만 中性에 가까운 弱 alkali性을 나타내고 있는데 이것은 sodium polyphosphate가 水溶液中에서 Na<sup>+</sup>가 充填劑의 層間에 吸着 또는 陽ion 交換에 의해 侵入하므로 因한 것이라 볼 수 있다<sup>21)</sup>.

한편으로 DPG 吸着性を 보면 酸性을 나타내는 것 일 수록 alkali性인 DPG의 吸着量이 많아지고 있다는

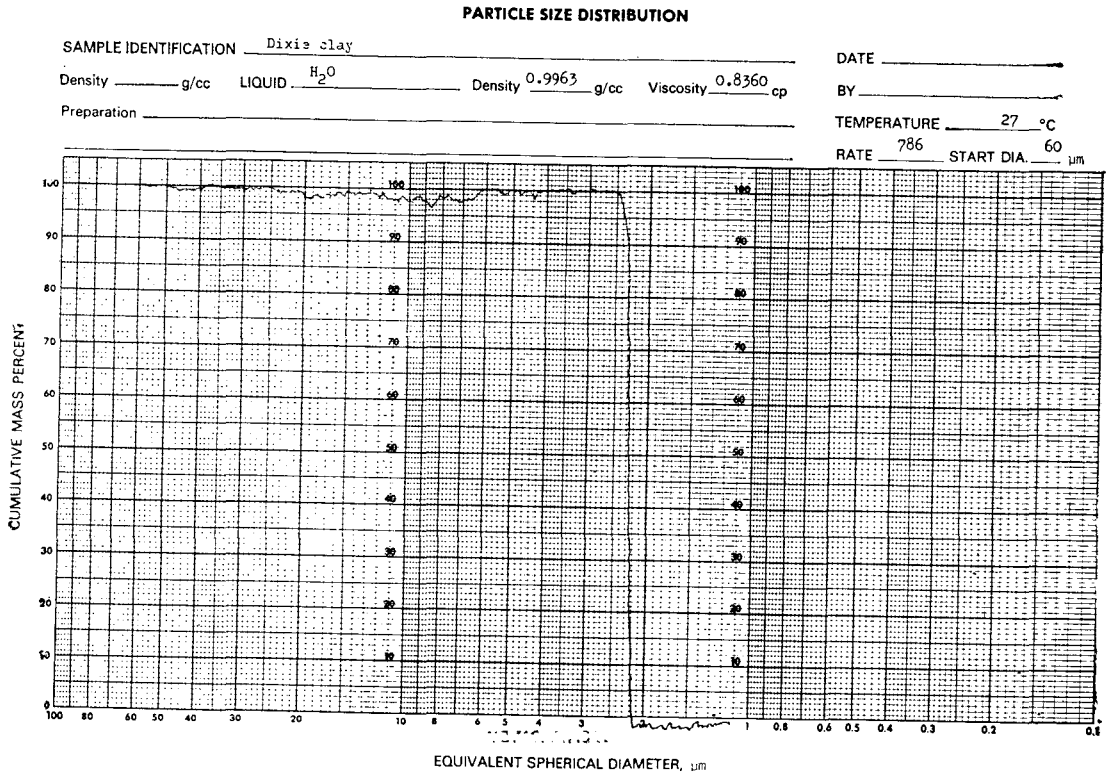


Fig. 3. Particle Size Distribution Curve of Dixie Clay.

Table 3. Characteristics of Fillers

Filler	pH	Hygroscopicity	DPG Adsorption, cc/10kg filler	Specific Gravity	Particle Size (< #325), %
Calcined Kaolin	6.6	0.36	2.30	2.525	0.5
Treated Kaolin	MT Series	4.3	3.89	3.112	0.0
	PT Series	7.3	0.24	2.26	3.345
Dixie Clay	5.0	1.36	3.47	3.151	0.0
Hydrated Silica	6.47	8.01	4.21	1.909	0.0

것은 이미 豫測될 수 있는 것이다. 特히 MT series에서 많은 吸着을 보이고 있는 것은 酸性인 PMAH와 碱性인 DPG의 中和 反應에 크게 起因하고 있으리라 生覺된다.

比重은 煨燒處理된 kaolin을 表面處理한 MT series 및 PT series의 것이 類似하게 나타나는 것은 處理劑의 效果에 依한 것이라 볼 수 있다. Dixie clay가 一般적으로 알려져 있는 比重(2.60~2.62)보다 크게 나타나고 있는 點이 特異하다.

粒度를 보면 모두가 325mesh(42μ) 以下の 것이 0.5

% 以下로써 充填劑의 粒度範圍를 滿足시키고 있다. 即 Fig. 1, 2, 3 및 4에 있는 curve로부터 정리한 Table 4에서 알 수 있는 바와 같이 Dixie clay와 hydrated silica가 가장 微粒狀態이고 煨燒 kaolin, MT series 및 PT series는 거의 비슷한 傾向을 보이고 있다.

Hydrated silica는 거의 5~10μ의 입자로 되어 있는데 Dixie clay보다 평균 입경이 큰 것은 走査電子顯微鏡寫眞에서 알 수 있듯이 floc 상태로 形成되어 있기 때문이다.

PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

SAMPLE IDENTIFICATION Hydrated Silica DATE \_\_\_\_\_  
 Density \_\_\_\_\_ g/cc LIQUID ET - OH Density 0.7808 g/cc Viscosity 1.003 cp BY \_\_\_\_\_  
 Preparation \_\_\_\_\_ TEMPERATURE 30 °C  
 RATE 218 START DIA. 50 μm

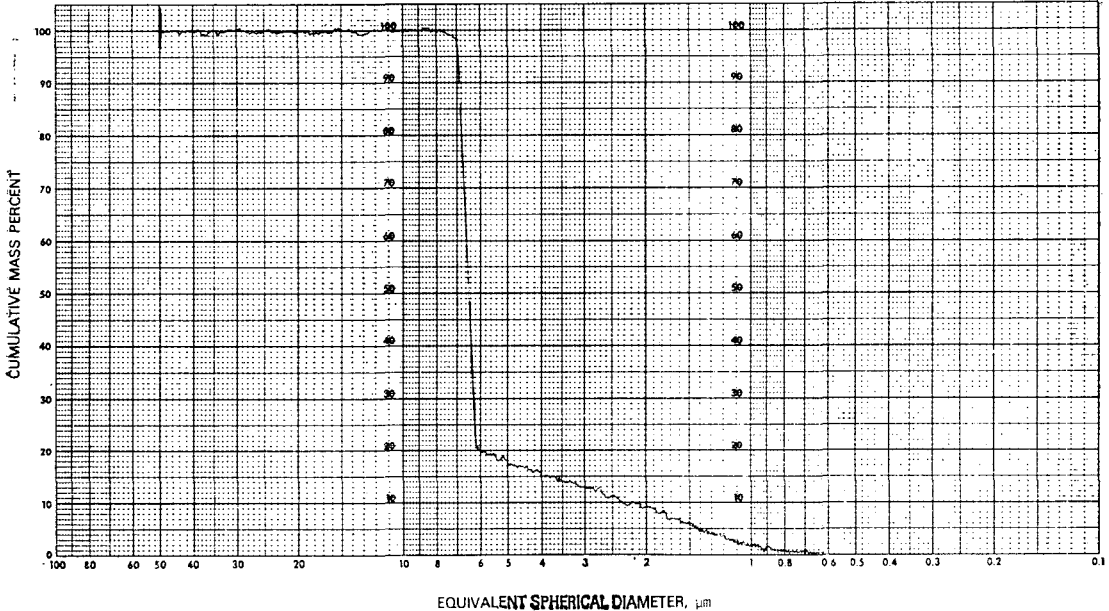


Fig. 4. Particle Size Distribution Curve of Hydrated Silica.

Table 4. Particle Size Distribution of Fillers

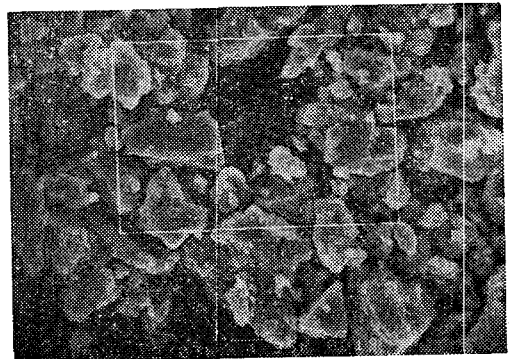
Distribution	Dixie Clay	MT Series	PT Series	Calcined Kaolin	Hydrated Silica
>44μ	0.0%*	0.0%*	0.0%*	0.5%*	0.0%*
44~30μ	—	5.0	5.0	1.0	0.0
30~25μ	—	5.0	5.0	2.5	0.0
25~20μ	—	7.0	8.0	5.0	0.0
20~15μ	—	12.0	10.0	9.5	0.0
15~10μ	—	14.0	15.0	16.5	0.0
10~5μ	—	20.5	24.0	30.0	83.0
5~2μ	100.0%	19.5	18.0	25.5	8.0
2μ~	—	17.0	15.0	9.5	9.0
Total	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%
Average Particle Diameter	2.27μ	7.35μ	8.3μ	7.1μ	6.6μ

\*Percentage indicates mass percent.

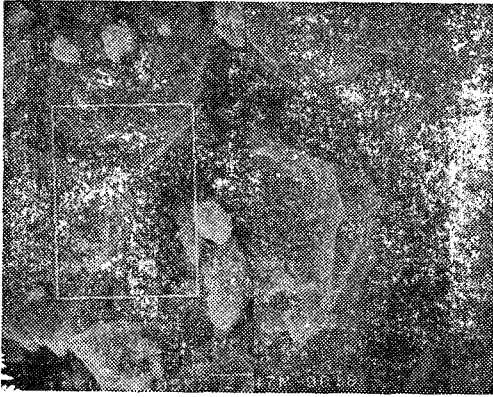
3-3-3. 走査電子顯微鏡에 의한 觀察

假燒 kaolin은 Fig.5에서와 같이 板狀으로서 層狀構造로 되어 있음을 알 수 있다. 이것은 序論에서도 설명한 바와 같이 層狀構造型임을 나타내는 것이다[Fig.5

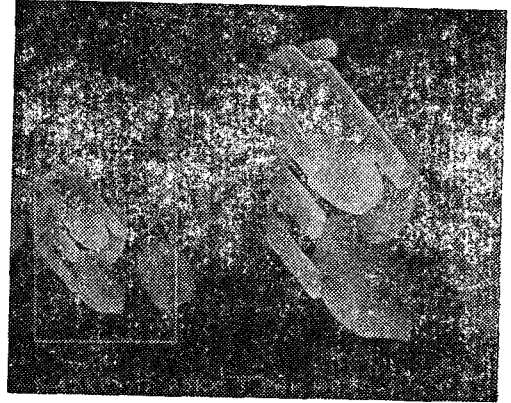
(b)]. Fig.5(a)에서 形狀이 不均一한 것은 假燒處理에 의해 結晶이 amorphous state로 되어<sup>16, 17)</sup> 粉碎時에 그 固有의 形態가 破壞된 것이다. 그러나 Fig.5(b)에서 처럼 板狀이 그대로 層을 이루면서 維持되어 있음을 알 수 있다. 따라서 이 kaolin은 kaolinite를 主 鑽物로 하고 있다.



5(a)

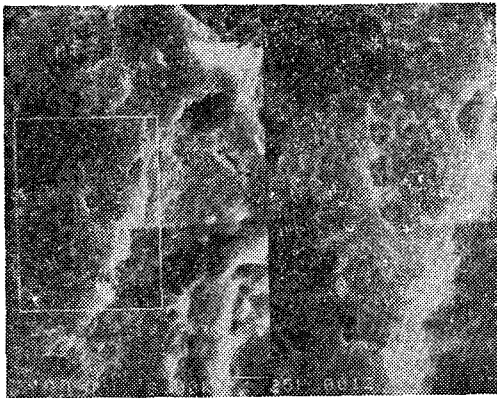


5(b)



7(b)

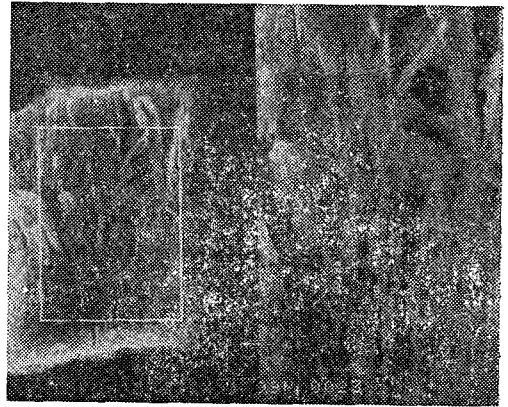
Fig. 5. Scanning Electron Micrographs of Calcined Kaolin.



6(a)

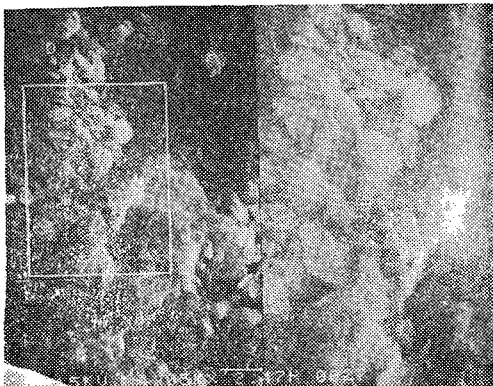
6(b)

Fig. 6. Scanning Electron Micrographs of Treated Kaolin (MT Series).

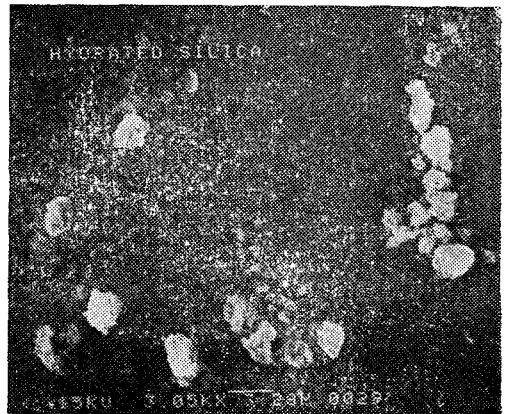


7(c)

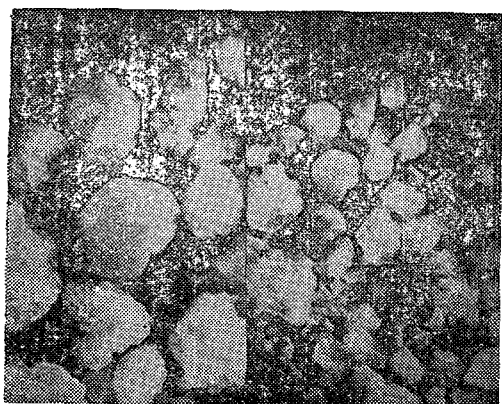
Fig. 7. Scanning Electron Micrographs of Dixie Clay.



7(a)



8(a)



8(b)

**Fig. 8. Scanning Electron Micrographs of Hydrated Silica.**

Fig.6은 煨燒 kaolin을 PMAH로 處理한 MT series에 있어서 表面狀態를 觀察한 것인데 Fig.6(a)의 處理된 表面(倍率: 8,000倍)을 局部的으로 擴大(倍率: 16,000倍)한 것이다. Fig.6(a)와 Fig.6(b)에서 알 수 있는 바와 같이 表面理處가 均一히 되어 있다.

한편 reference filler로 使用한 Dixie clay의 走査電子顯微鏡 寫眞 (Fig.7)을 볼 것 같으면 다음에 나오는 X線回折分析 結果에서도 알 수 있는 것과 마찬가지로

지로 六角板狀의 層狀型을 이루고 있는 kaolinite로 볼 수 있고 Fig.7(c), 특히 Fig.7(b)에서는 特徵인 kaolinite의 板狀結晶과 halloysite의 棒狀結晶을 同時에 볼 수 있다. 그러나 이 Dixie clay는 典型的인 kaolinite로 되어 있음을 알 수 있다.

Fig.8은 國產 hydrated silica로서 粒子形狀이 球形을 하고 있고 또한 그 크기가 不均一함 觀察할 수 있다. 이러한 粒狀이 不均一한 球形을 하고 있고 粒度도 微細하므로 인하여 充填劑로서 elastomer matrix에의 充填性이 크지고<sup>22)</sup> 粘土類 充填劑에서 볼 수 없는 良好한 物性이 나타날 수 있다고 보았다.

### 3-2. X線回折分析

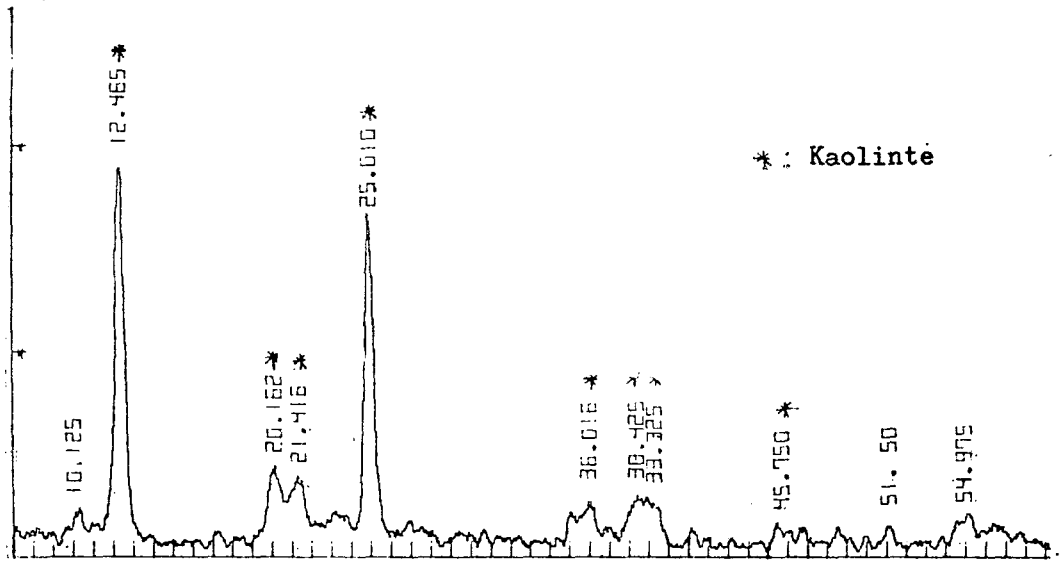
生 kaolin과 煨燒 kaolin에서는 Table 5에서 (A)의 條件에서 分析을 하였고 處理된 kaolin(MT series 및 PT series)와 Dixie clay는 (B)의 條件에서 回折分析을 하였다. Hydrated silica는 amorphous state이므로 X線回折分析을 省略했다.

X線回折分析 結果를 보면 生 kaolin [Fig.9(a)]에서 d-value가 各各 7.158, 4.392, 3.758, 2.342에서 主鑛物인 kaolinite의 peak가 나타나고 있으며 副鑛物로서 halloysite의 peak가 發見되고 있다. 煨燒 kaolin [Fig.9(b)]에서는 高溫處理로 因하여  $\alpha$ -quartz로의 轉移가 일어남을 確認할 수 있다.

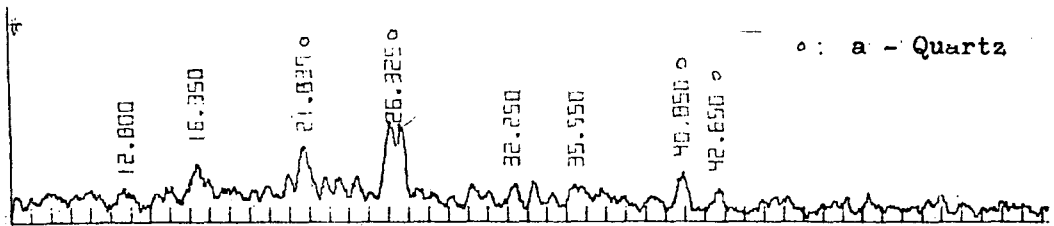
**Table 5. X-ray Diffraction Conditions**

- (A) GEIGERFLEX RAD :  $2\theta/\theta$   
 TARGET/FILTER[MONOCHRO] : Cu/MONOCHRO  
 VOLTAGE/CURRENT : 30KV/15MA  
 STEP WIDTH : 0.01 DEG.  
 PRESET TIME : 0.1 SEC.  
 ANGLE ZOOM : 1  
 SMOOTHING : 5  
 PEAK SEARCH : 55  
 SLITS : DS/SS 1 DEG. RS 0.6MM.  
 DETECTOR : MICROPROCESSER
- (B) GEIGERFLEX RAD :  $2\theta/\theta$   
 TARGET/FILTER[MONOCHRO] : Cu/MONOCHRO  
 VOLTAGE/CURRENT : 30KV/15MA  
 STEP WIDTH : 0.05 DEG.  
 PRESET TIME : 0.1 SEC. ANGLE ZOOM : 2  
 SMOOTHING : 5  
 PEAK SEARCH : 55  
 SLITS : DS/SS 1 DEG. RS 0.6MM.  
 DETECTOR : MICROPROCESSER

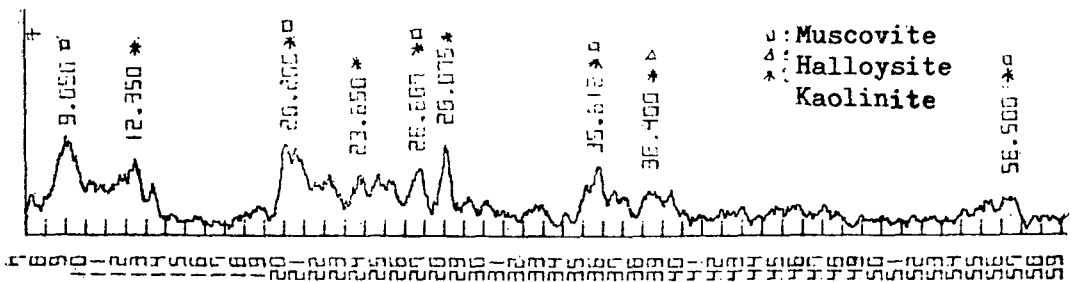




(c) Dixie clay



(b) Calcined Kaolin



(a) Raw kaolin

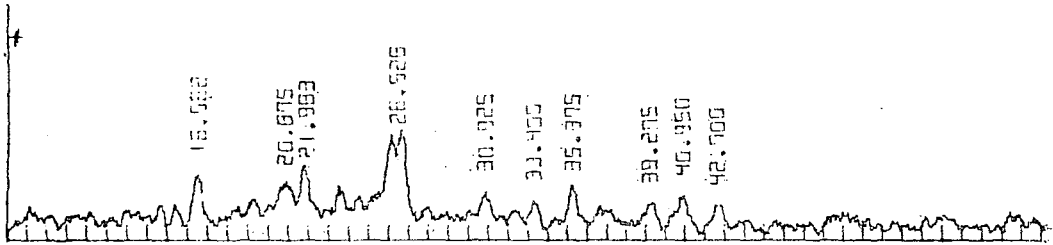
Fig. 9. X-ray Diffraction Patterns of Raw Kaolin, Calcined Kaolin and Dixie Clay.

生 kaolin의 X線回折分析과 走査電子顯微鏡에 依한 觀察結果로부터 本研究에 使用된 生 kaolin은 kaolinite를 主鑛物로 하고 있음을 알 수 있다.

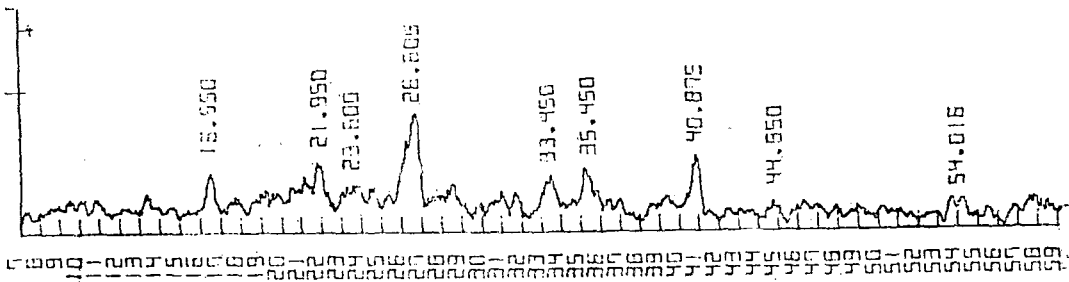
Dixie clay[Fig.9(c)]에서는 d-value가 各各 7.093, 4.400, 4.145, 3.557, 2.491, 2.340, 2.288, 1.981에서 kaolinite의 特性 peak가 나타나고 있기 때문에 이것 역시 kaolinite를 主鑛物로 하고 있음을 알 수 있다.

處理된 kaolin (MT series PT series) [Fig.10(a) 및 Fig.10(b)]에서는 生 kaolin과 煨燒kaolin에서 發見되는 kaolinite의 peak 外에 添加된 處理劑의 特性 peak 및 轉移된  $\alpha$ -quartz의 peak가 複合的으로 나타나고 있다.

本 研究에서는 國產 kaolin의 主鑛物이 kaolinite로 確認되고 있는 것은 從來의 國產 kaolin의 研究結果에



(b) PT Series



(a) MT Series

Fig. 10. X-ray Diffraction Patterns of Treated Kaolins.

서 주로 halloysite로 確認된 것<sup>18~20)</sup>과는 相異한 結果이다.

### 3-3. 熱分析

示差熱分析(DTA) 條件은 heating rate를 10°C/min로 했고 reference sample로  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 使用했다. Fig.11(a)에 있는 生 kaolin의 熱分析에서는 dehydration은 70°C內外에서 나타난 것이 特異하고 410~730°C에서의 dehydroxylation과 990°C에서의 phase transition이 일어나고 있다. 그런데 이 生 kaolin을

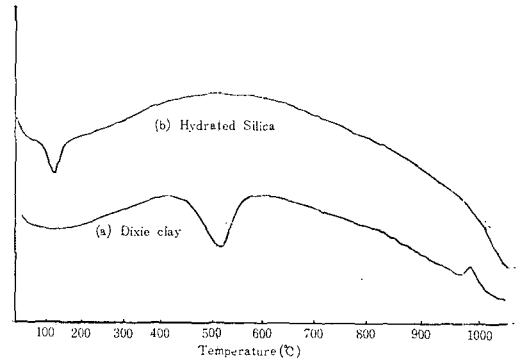


Fig. 12. DTA Thermograms of Reference Fillers.

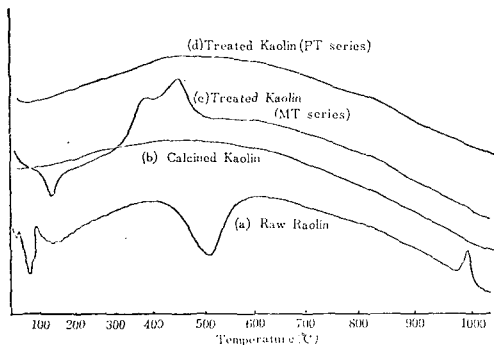


Fig. 11. DTA Thermograms of Raw Kaolin and Treated Kaolins.

煨燒處理한 것의 熱分析[Fig.11(b)]에서는 1000°C까지 아무런 變化가 없는데 이것은 煨燒에 依해 이 溫度範圍까지에서는 phase transition이 完了된 것으로 볼 수 있다. 表面處理된 kaolin(MT series와 PT-series) [Fig.11(c) 및 11(d)]에서 MT series는 處理劑로 使用된 PMAH의 melting(130°C)과 吸着된 PMAH의 酸化·分解(360~430°C)를 볼 수 있으나 PT-series에서는 1000°C까지 아무런 變化가 없이 煨燒 kaolin의 境遇와 同一한 pattern을 보이고 있다. 이것

은 使用된 sodium polyphosphate의 熱變化가 아직 없  
는 것으로 볼 수 있다. 이에 反해 reference filler로  
使用된 Dixie clay [Fig.12(a)]와 hydrated silica  
[Fig.12(b)]에 있어서 우선 Dixie clay는 넓은 溫度範  
圍(100~300°C)에서의 dehydration, 570°C附近에서의  
dehydroxylation 및 980°C에서의 kaolinite의 phase  
transition이 나타나고 있으나 hydrated silica에서는  
100°~160°C의 溫度範圍에서의 dehydration만 나타나  
고 있는 것외에는 아무런 變化를 볼 수 없다.

3-4. 加黃고무의 物性

Table 1에 따라 製造된 加黃고무에 있어서 여러가  
지 充填劑가 미치는 影響을 引張強度, 伸張率, mod-  
ulus, 硬度等 基本的인 物性에 對하여 試驗한 結果는  
Table 6과 Table 7에 나와 있다.

① 引張強度: SBR-1500에 있어서는 hydrated silica  
가 가장 크게 나타났고 그 다음이 Dixie clay이다. 煨  
燒 kaolin, MT series 및 PT series는 거의 同一한  
結果를 나타내고 있어서 表面處理 效果가 없음을 알  
수 있다. 그러나 天然고무의 境遇를 보면 PT series  
가 가장 높은 引張強度를 보이고 있고 MT series도  
良好한 結果를 보이고 있는데 30分 加黃物에서는 hy-  
drated silica와 거의 같은 引張強度를 보이고 있다.  
Dixie clay가 煨燒 kaolin보다 못한 引張強度를 나타

Table 6. Reinforcing Effects of the Fillers on SBR-1500

Filler	Vulcanization time, min.	Tensile strength, kg/cm <sup>2</sup>	Elongation, %	300% Modulus, kg/cm <sup>2</sup>	Hardness, Shore A
Calcined Kaolin	10	30	323	27.6	59
	20	37	318	34.5	61
	30	32	350	30.6	60
Treated Kaolin (MT Series)	10	29	368	23.8	58
	20	35	450	26.2	58
	30	35	400	32.5	57
Treated Kaolin (PT Series)	10	28	335	28.5	60
	20	33	348	26.9	59
	30	35	368	31.4	58
Hydrated Silica	10	176	573	58.0	71
	20	175	550	66.6	70
	30	193	593	78.6	71
Dixie Clay	10	149	617	44.7	61
	20	146	600	54.1	61
	30	187	625	49.2	61

Table 7. Reinforcing Effects of the Fillers on Natural Rubber (RSS #3)

Filler	Vulcanization time, min.	Tensile strength, kg/cm <sup>2</sup>	Elongation, %	300% Modulus, kg/cm <sup>2</sup>	Hardness, Shore A
Calcined Kaolin	10	35	243	35.2	53
	20	43	340	39.9	53
	30	42	373	38.4	52
Treated Kaolin (MT Series)	10	89	663	19.3	50
	20	82	598	31.9	50
	30	134	573	36.4	49
Treated Kaolin (PT Series)	10	144	600	43.2	55
	20	202	598	74.2	55
	30	200	690	79.5	54
Hydrated Silica	10	130	547	52.2	73
	20	124	623	44.9	73
	30	143	592	67.8	75
Dixie Clay	10	34	247	30.2	54
	20	34	317	33.3	53
	30	37	322	32.7	53

내고 있다. 따라서 天然고무에 對해서는 表面處理 效果가 優秀하게 나타남을 알 수 있다.

② 伸張率: 引張強度의 境遇처럼 SBR-1500에서는 MT series가 若干 良好하지만 그래도 hydrated silica나 Dixie clay에는 못미치고 있다. 天然고무에서는 MT series, PT series 및 hydrated silica가 비슷하게 良好한 結果를 보이고 있다.

③ Modulus: 天然고무에 있어서 PT series가 가장 큰 값을 가지고 있는 反面 MT series는 가장 작은 값을 보이고 있다. 여기서도 Dixie clay는 滿足스럽지 못한 것으로 나타나고 있다. 한편 SBR-1500에서는 hydrated silica와 Dixie clay가 높은 값을 보이고 있고 煨燒 kaolin은 中間水準이고 MT series와 PT series가 낮은 값을 나타내고 있다.

④ 硬度: SBR-1500에서는 hydrated silica가 가장 큰 硬度를 가지고 있고 其他는 거의 비슷한 硬度로 나타나고 있다. 天然고무에서도 hydrated silica가 가장 큰 硬度를 가지지만 MT series를 除外하고는 비슷한 硬度를 보이고 있다.

以上の 加黃物의 物性에서 나타난 바와 같이 表面處理된 kaolin은 SBR-1500에서는 物性に 미치는 影響은 작은 것으로 나타났으나 天然고무에서는 그 影響이 뚜렷이 나타나고 있다. 特히 引張強度와 伸張率에서 煨燒 kaolin과 Dixie clay보다 優秀하게 나타나고 있

으며 PT series가 MT series보다 良好한 結果를 보이고 있다. 一般的으로 kaolin은 天然고무, chloroprene 및 butyl고무 같은 結晶性고무에 對해서는 物性에 미치는 影響은 뚜렷하지 않고 SBR, NBR같은 合成고무에 對하여 補強性이 나타나는 것으로 알려져 있으나 本研究에서는 表面處理한 kaolin이 天然고무에 對해 補強性이 뚜렷이 나타나고 있다. 이제까지의 結果에서 볼 것 같은 補強性이 急激히 低下된다고 하는 400°C 以上에서 煨燒處理한 充填劑<sup>16, 17)</sup>를 PMAH와 sodium polyphosphate로 處理한 結果 良好한 補強性이 發揮됨을 確認할 수 있었다.

MT series의 고무에 對한 補強은 kaolin處理時에 生成된 強力한 附着性의 PMAH層이 素練時 생긴 free radical과 反應하므로써 結合이 形成되기 始作하여 配合過程을 거쳐 加黃時에 完全한 結合을 形成한다는데 起因하는 것이라고 想定할 수 있겠다. 그리고 PT series에서의 補強은 kaolin의 cation吸着·交換能에 依해 Na<sup>+</sup> ion을 格子中에 受容하므로써 Na에 依해 表面活性位置가 活性化됨과 아울러 alkali性으로 되면서 加黃促進劑의 吸着性이 減少한데도 그 原因이 있겠고, 또한 sodium polyphosphate가 充填劑의 elastomer matrix중으로의 分散性을 좋게함과 아울러 濕潤性을 向上시킨데도 그 原因이 있다고 보겠다.

MT series와 PT series 充填劑의 補強 mechanism에 關해서는 追後 具體的으로 究明이 되어야 하겠다.

#### 4. 結 論

國產 kaolin을 고무 補強充填劑로 開發코자 煨燒處理한 kaolin의 基礎性狀과 表面處理 效果를 檢討한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

(가) 本研究에 使用된 國產 kaolin은 X線回折分析 및 走査電子顯微鏡에 依한 觀察結果 고무 充填劑로서 普遍的으로 利用되고 있는 kaolinite를 主鑛物로 하고 있었다.

(나) 높은 溫度에서 煨燒處理된 kaolin充填劑를 poly(maleic anhydride)와 sodium polyphosphate로 處理하여 配合한 天然고무 加黃物의 物性は 良好하게 向上되었고, 특히 sodium polyphosphate로 處理한 kaolin充填劑(PT series)는 引張強度, 伸張率 및 modulus에 있어서 hydrated silica보다 다음과 같이 優秀한 物

性值를 나타내었다.

	PT Series	Hydrated Silica
引張強度, kg/cm <sup>2</sup> (平均值)	182	132
伸張率, % (平均值)	629	587
300% modulus, kg/cm <sup>2</sup> (平均值)	65.6	55.0

#### 參 考 文 獻

1. K.E. Polmanter, U.S. Pat. 2,927,907, March (1960)
2. F.A. Smith, Brit. Pat. 975,708, Nov.18(1964)
3. S. Nitzsche and M. Wich, Chem. Abstr., 61, 3285 (1964)
4. Dow Corning, Fr. Pat. 1,359,396, April 24(1964)
5. L.B. Bruner, U.S. Pat. 3,007,465, Feb. (1963)
6. H. Rai and J. Yamada, Bull. of the Chem. Soc. of Japan, 45, 1540 (1972)
7. H. Rai and J. Yamada, ibid, 46, 3555 (1973)
8. H. Rai and J. Yamada, ibid, 48, 1621 (1975)
9. 長谷川, 石澤, 自木, 日本ゴム協會誌, 27, 299 (1954); 31, 969 (1958)
10. 古川, 山下, 伊藤, ibid, 30, 665 (1958)
11. 古川, 山下, 小谷, 福田, ibid, 34, 928 (1961)
12. E.M. Dannenberg, Rubber Chem. Technol., 55, 8601 (1982)
13. 水渡, 日本ゴム協會誌, 34, 441 (1962)
14. G. Kraus, Rubber Chem. Technol., 38, 1070 (1965)
15. S. Yamashita, Kogyo Kagaku Zasshi, 73, 50 (1970)
16. 水渡, 荒川, 日本ゴム協會誌, 36, 704 (1963)
17. 水渡, 荒川, 工業化學雜誌, 66, 1614 (1963)
18. 安南順, 金潤鎬, 研究報告(國立工業研究所), 18, 79 (1968)
19. 國立工業標準試驗所, 國立地質鑛物研究所, 韓國의 窯業原料 (1975)
20. 國立工業試驗院, 韓國의 窯業原料 (1976)
21. 久保輝, 內田, 工業化學雜誌, 73, 16 (1970)
22. Vogt and Evans, Ind. Eng. Chem., 15, 1015 (1923)