

Kaolin 充填劑 表面處理에 관한 研究(第 2 報)

—走査電子顯微鏡에 의한 morphology—

權東勇, 洪性一**, 金善浩, 李勇茂, 許東燮*

國立工業試驗院 綜合物性試驗科*, 高分子化學科

**서울대학교 工科大学 纖維工學科

接受 1983年 12月 15日

Studies on the Surface Treatment of Kaolin Filler(Part 2)

—Morphological Studies by SEM—

by

Dong-Yong Kwon, Sung-I Hong**, Sun-Ho Kim, Yong-Moo Lee,
and Dong-Sab Huh*

Abstract

Scanning electron microscopy studies were conducted to examine the surface treatment effects of treating agents the proposed in the previous studies on various vulcanizates. Fracture surfaces of the vulcanizates compounded with kaolin treated with sodium polyphosphate or poly(maleic anhydride) presented favorable results as expected from the results of the previous studies. In other words, treating agents such as sodium polyphosphate and poly(maleic anhydride) show considerable reinforcing effects on the vulcanizates.

1. 序 論

電子顯微鏡이 登場한 以來 各種 材料나 物質을 觀察하므로써 그 組織이나 物理化學的인 側面을 形態學的으로 究明하는 研究方法이 널리 活用되고 있는 것이다. 特히 合成纖維 合成樹脂, 彈性體等 高分子 物質

*Polymer Chemistry Division, National Industrial Research Institute.

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

(Received Dec. 15, 1983)

에 對한 電子顯微鏡의 利用은 物理化學的인 特性把握에 보다 直接的이고도 顯著한 研究手段이 되고 있다. 即 고무에 對한 例를 보더라도 고무用의 有機 및 無機 充填劑의 크기, 形狀, 分散狀態等에 關하여 電子顯微鏡에 依한 研究가 되고 있고^{1~3)}, polymer blend에 있어서의 各 phase를 identify하기 위한 方法開發⁴⁾, 走査電子顯微鏡(SEM : scanning electron microscope)과 에너지 分散式 X線分析法(EDXA : energy-dispersive X-ray analysis)에 依한 cyclized rubber surface의 微細構造와 그 化學組成의 研究⁵⁾, 引張, 引裂, 磨耗, 屈曲等 여러가지 異なる 破壞條件下에서 處理한 고무

무 加黃物에 對한 充填劑의 補強性 究明^{10~12)}, 고무의 破壞過程에 關한 研究¹³⁾等 여러 가지가 發表되어 있다.

本 研究에서는 前報¹⁴⁾에서 나온바 있는 處理된 kaolin 充填劑의 物性에 미치는 效果를 走査電子顯微鏡을 利用하여 고무 加黃物의 形態的인 特徵으로부터 比較研究한 結果를 報告한 것이다.

2. 實 驗

使用된 加黃物의 配合條件 및 加黃條件은 前報¹⁴⁾에 있는 바와 같다. 加黃物로부터 KSM 6518에 따른 3호형 引張強度 試片을 만들어 Instron(model 1123)에서 前報에서와 같은 條件에서 引張試驗을 한 試片과 150 mm/min으로 反復하여 10回 伸張(100%)시킨 試片으로부터 各各 引張砂斷面 및 充填劑 dewetting面을 觀察하기 위한 試料을 採取하였다.

採取된 試料들을 vacuum technique에 依해 gold sputtering하여 走査電子顯微鏡用 試料로 하였다. 여기에 使用된 走査電子顯微鏡은 前報와 마찬가지로 ISI-DS-130이었다.

3. 結果 및 考察

3-1. 引張破斷面

Fig.1과 Fig.2에 나와 있는 寫眞들은 引張試驗을 한 試片의 破斷面이다. 引張破斷面 觀察를 하기 위해 破斷된 試片들을 24時間以內에 gold sputtering하여 走査電子顯微鏡으로 觀察했다.

優先 煨燒處理된 kaolin 充填劑를 配合한 加黃物中 SBR(Fig.1A)과 天然고무(Fig.1C)에 있어서는 rubber matrix로부터 充填劑 粒子가 심하게 dewetting되어 있고 또한 vacuole生成이 많이 되어 있음을 알 수 있다. 이런 現象은 Fig.1D에 있는 바와 같이 天然고무와 Dixie clay와의 加黃物에서도 觀察된다. 이것은 前報에서 나타난 物性值의 結果에서 보더라도 補強性이 없음을 알 수 있다.

Reference filler로 使用된 hydrated silica의 SBR에 對한 補強性은 前報에서 나타난 物性值와 一致하는 引張破斷面 特性을 보이고 있다. 即 다른 寫眞들과는 極히 다른 斷面을 나타내는데 充填劑 粒子의 微粒性으로 因한 補強으로 vacuole生成이나 dewetting現象이 보이지 않고 있다. 그리고 Chakraborty 등이 指摘한 바와 같이¹²⁾ 破斷面에서 생기는 작은 물결 모양의 波

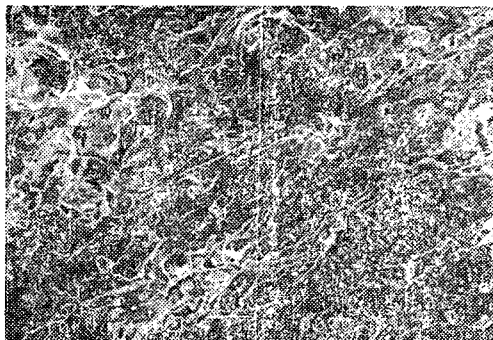


Fig. 1A. SBR 1500+Calcined kaolin ($\times 1020$)

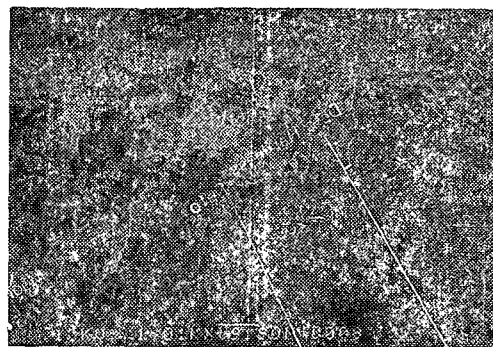


Fig. 1B. SBR 1500+hydrated silica ($\times 1010$)

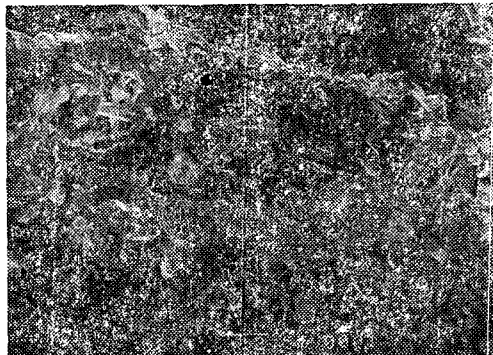


Fig. 1C. Natural rubber (RSS #3) + Calcined kaolin ($\times 801$)

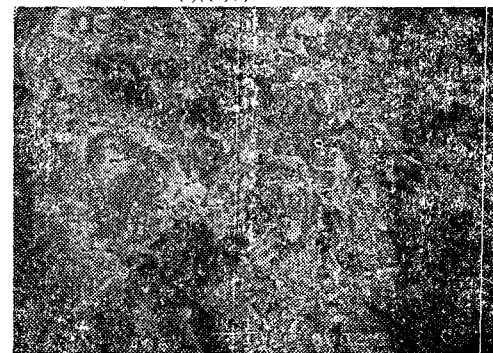


Fig. 1D. Natural rubber (RSS #3) + Dixie clay ($\times 406$)

Fig. 1—SEM photographs of tensile fracture surfaces.

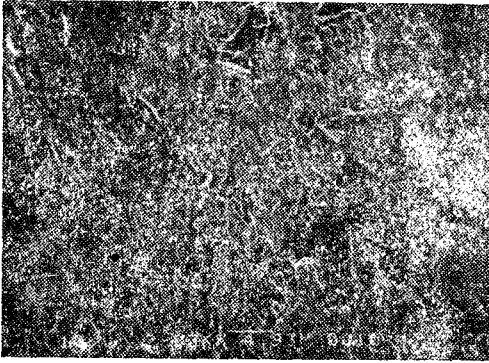


Fig. 2. A Natural rubber (RSS#3) + Treated kaolin (MT Series) ($\times 2030$)

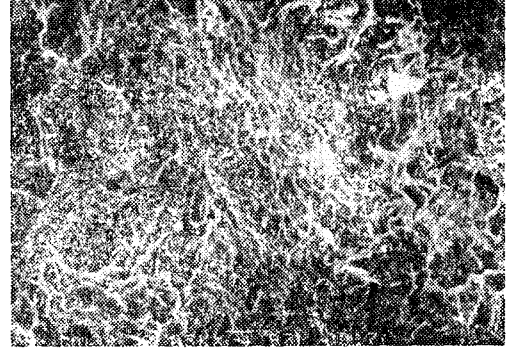


Fig. 2D. Natural rubber (RSS#3) + Treated kaolin (PT Series) ($\times 2030$)

Fig. 2—SEM photographs of tensile fracture surfaces.

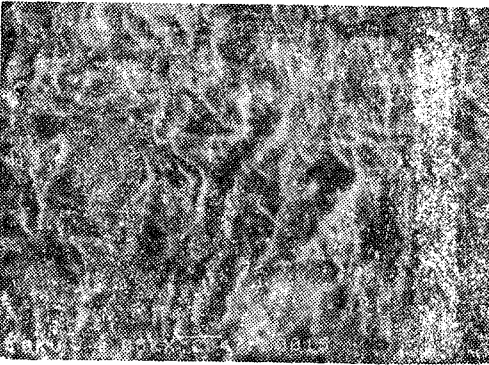


Fig. 2B. Natural rubber (RSS#3) + Treated kaolin (MT Series) ($\times 4050$)

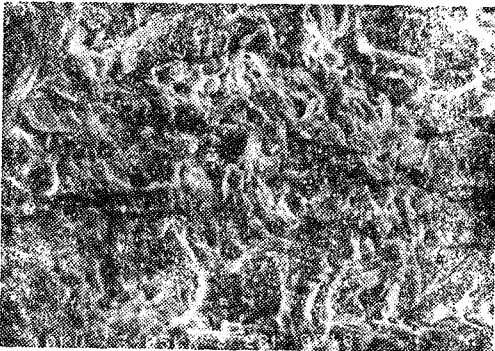


Fig. 2C. Natural rubber (RSS#3) + Treated kaolin (PT Series) ($\times 3050$)

紋은 hydrated silica나 其他 補強性 充填劑의 添加에 依하 二 樣相이 달리 나타난다. 即 前報의 結果와 Fig. 1B에서 처럼 高強度를 나타내는 것은 작은 波紋들이 사라지고 '길이'가 짧은 tear line이나 flow line^{10,11)}의 出現과 關係가 있는 것이다. 이것은 補強性 充填劑 添加로 表面 에너지를 크게 해주며¹²⁾ wetting性과 附着性

을 向上시켜 주기때문이다.

Fig. 2A에서부터 Fig. 2D까지 나온 破斷面들에 있어 kaolin 充填劑의 表面處理 效果를 알 수 있다. 前報에서 記述한 바 있는 MT series와 PT series로 處理한 充填劑는 煨燒處理된 kaolin을 添加한 加黃物의 引張破斷面과 比較해 보면 顯著한 差異가 있다. 即 充填劑와 rubber matrix와의 사이에 wetting性이 改善 되었고 이에 따라 vacuole生成이 顯著하게 減少되어 있다. 그리고 MT series와 PT series로 處理한 kaolin 으로 配合된 加黃物의 引張破斷面은 Chakraborty等¹²⁾ 和 Bhowmick等^{10,11)}이 指摘한 바와 같이 高強度의 特性을 나타내는 波紋과 flow line을 形成하고 있다. 特히 Fig. 2D에서는 藤本邦志等¹³⁾과 Bhowmick等¹⁰⁾의 理論과 같이 形成된 破壞核과는 相異한 破斷面을 나타내고 있다. 이제까지의 破斷面에 對한 檢討에서 얻을 수 있는 結果는 MT series와 PT series에 依한 處理 效果는 煨燒 kaolin과는 相異하면서도 wetting性과 附着性이 크게 改善되었다는 것이라 할 수 있다.

3-2. 反復伸張處理時의 效果

Reference filler로 使된 hydrated silica를 配合한 加黃物과 其他 充填劑, 即 煨燒 kaolin, 處理된 kaolin(MT series 및 PT series)를 配合한 加黃物의 反復伸張處理 結果를 比較해 보면 hydrated silica로 配合된 것은 一部份 dewetting의 標相을 띄고 있으나 3-1에서 說明한 바와 같은 高強度 特性을 보이는 斷面을 나타내고 있다. Fig. 3A에서도 Fig. 1A에서와 마찬가지로 充填劑 粒子의 dewetting과 多數의 vacuole 生成을 볼 수 있고 큰 agglomerate도 보이고 있다. Fig. 3D에서는 Fig. 3A와 같은 現象은 많이 減少되고

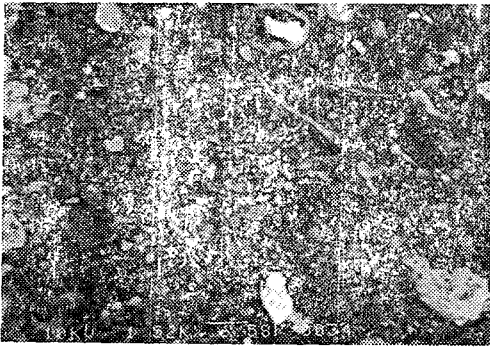


Fig. 3A. SBR 1500+Calcined kaolin($\times 1520$)

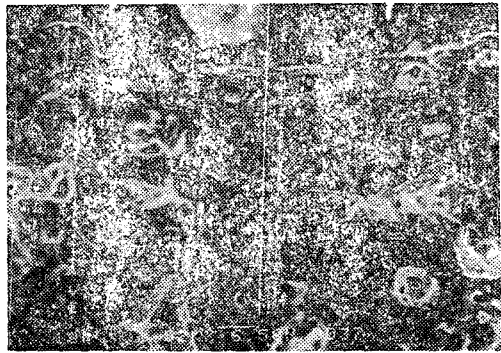


Fig. 3D. Natural rubber(RSS#3) + Treated kaolin (MT Series)($\times 1520$)

Fig. 3—SEM photographs of repeated stretch fractures.

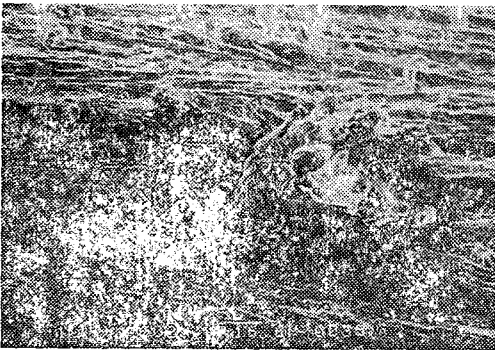


Fig. 3B. SBR 1500+Hydrated silica($\times 602$)

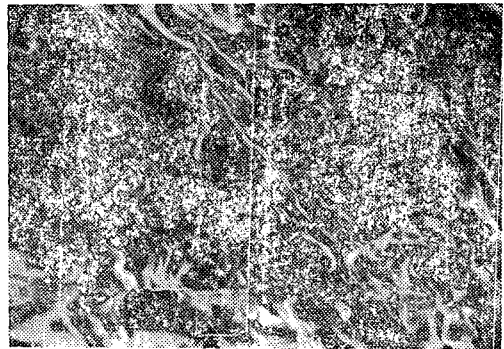


Fig. 4A. Natural rubber (RSS#3) + Treated kaolin (MT Series) ($\times 3050$)

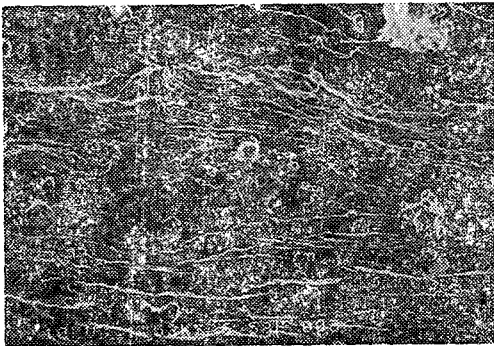


Fig. 3C. SBR 1500+Hydrated silica($\times 1520$)



Fig. 4B. Natural rubber (RSS#3) + Treated kaolin (PT Series) ($\times 3050$)

Fig. 4—SEM photographs of repeated stretch fractures.

있고 波紋도 不規則한 것으로 나타나고 있다.

MT series와 PT series로 處理한 kaolin이 配合된 加黃物을 다시 Fig. 3D보다 2倍程度 더 크게 擴大해 본 結果 波紋의 深度가 크고 粒子의 良好한 wetting性을 알 수 있다. 거친 表面을 나타내고 있는 것은 充填劑 粒子와 rubber matrix間에 adhesion이 良好한 것을 나타내는데¹²⁾ 이것은 前報의 物性值를 考慮해보면 그 種은 證據가 된다.

Fig. 3B와 Fig. 3C에서 斷面特徵은 Chakraborty等

의 研究結果¹²⁾에서와 마찬가지로 silica의 reticulate structure가 high strain을 받아서 破壞되므로 因하여 rubber matrix와 silica間의 界面의 分離가 일어나서

顯著的 whitening 現象이 發生함을 볼 수 있는데 이러한 現象은 Fig.1B에서도 觀察되고 있는 것이다.

一般的으로 天然고무의 斷面에서 나타나는 fibrous surface는 結晶性 彈性體를 伸張시킬 境遇에 觀察되는 것으로서¹⁰⁾ 本 研究에서도 이런 現象을 찾아볼 수 있다.

4. 結 論

走査電子顯微鏡을 利用하여 kaolin表面處理가 各種 加黃物에 미치는 效果를 檢討하였다. Sodium polyphosphate와 poly(maleic anhydride)로 處理한 kaolin을 配合한 加黃物에 있어서의 引張破斷面과 反復伸張 處理한 斷面을 觀察한 結果 前報의 研究結果에서 期待한 바와 같이 良好한 것으로 나타났다. 即 Sodium polyphosphate와 poly(maleic anhydride)등의 處理劑로 處理한 充填劑가 配合된 加黃物에 對하여 相當한 補強效果를 볼 수 있었다.

參 考 文 獻

1. 水渡英二, 荒川正文, 長谷川博, 日本ゴム協會誌, 26, 216(1953)
2. 水渡英二, 荒川正文, 長谷川博, 古澤米正, 日本ゴム協會誌, 26, 453(1953)
3. 水渡英二, 荒川正文, 長谷川博, 古澤米正, 日本ゴム協會誌, 28, 540(1955)
4. 水渡英二, 荒川正文, 長谷川博, 古澤米正, 日本ゴム協會誌, 30, 251(1957)
5. P.A. Marsh, A. Voet, and L.D. Price, Rubber Chem. Technol., 40, 359(1967)
6. W.M. Hess, C.E. Scott, and J.E. Callan, Rubber Chem. Technol., 40, 371(1967)
7. T. Shinomura and M. Takahashi, Rubber Chem. Technol., 43, 1015(1970)
8. R.W. Smith and J.C. Andries, Rubber Chem. Technol., 47, 64(1974)
9. W.D. Bascom, Rubber Chem. Technol., 50, 327(1977)
10. A.K. Bhowmick, S. Basu, and S.K. De, Rubber Chem. Technol., 53, 321(1980)
11. A.K. Bhowmick, G.B. Nando, S. Basu, and S.K. De, Rubber Chem. Technol., 53, 327(1980)
12. S.K. Chakraborty and S.K. De, Rubber Chem. Technol., 55, 990(1982)
13. 藤本邦彦, 右田哲彦, 粕谷辰男, 日本ゴム協會誌, 44, 670(1976)
14. 權東勇, 洪性一, 李勇茂, 本誌, 18, 3(1983)
15. J.R. Creasey, D.B. Russell, and M.P. Wagner, Rubber Chem. Technol., 41, 1300(1968)
16. M.H. Walters, Rubber Chem. Technol., 37, 838(1964)