

充填劑를 配合한 NR加黃體의 動的 性質에 關한 研究

全 慶 守·崔 在 煥*

暎園大學校, *國際産業技術院

(1992年 11月 15日 接受)

A Study on Dynamic Properties for Filler Compounded NR Vulcanizates

Kyung-Soo Chun and Jae-Woon Choi*

Department of Chem., Kyund Won College

*Kuk Jae Industrial Technology Institute

(Received November, 15, 1992)

ABSTRACT

The purpose for this study is to examine the vulcanization characteristics, especially the damping, elastic modulus and viscous modulus properties of filler 50 phr filled NR compounds and to find out the compounds which can be used as damping materials in industry.

For this study, compounds were prepared with filler filled compounding formula. Their vulcanization characteristics, elastic modulus, viscous modulus and damping properties were examined by mean of the rheometrics dynamic spectrometer.

The results of this study can be summarized as follows.

1. The elastic modulus values of the maxium under the condition of 1Hz frequency, showed the order as follows, HAF>Silica>FEF>GPF>SRF>Clay>CaCO₃ coated>CaCO₃.
2. The damping values of the maxium under the condition of 1Hz frequency, showed the order as follows Silica>HAF>FEF>GPF>SRF>Clay>CaCO₃ coated>CaCO₃.

I. 緒 論

고무의 架橋反應은 加黃劑, 加黃促進劑, 加黃促進助劑 및 補強劑 등의 添加劑에서 일어나는 化學反應

으로 複雜하고 어렵다. 고무를 加黃하면 不溶, 不融으로 化學的인 構造규명이 어려워 物理的, 機械的인 架橋效果를 研究하여 機構를 推론하는 研究가 많이 進行되고 있으며, 이 反應機構에 대해서는 아직까지

밝혀지지 않은 것이 많아 이에 관한 研究를 계속하고 있다.^{1~7)}

加黃은 化學反應으로 溫度에 따른 反應이 進行되고 物理的 性質의 變化가 일어나면 加黃過程을 究明하는 試驗機로서는 Mooney viscometer, rheometer 등을 利用하여 加黃特性 즉, 初期粘度, 스크오치타임, 最低粘度, 適正加黃時間, 加黃速度 등을 測定하는데 利用되고 있다.⁸⁾

動的性質의 測定 裝置로서 RAPRA의 Sinusoidal-strain machine,⁹⁾ rheovibron¹⁰⁾ 粘彈性 spectrometer¹¹⁾ 등이 있으나 이들 試驗機는 未加黃고무가 加黃고무로 變化過程을 測定하기는 부적당하다.

Mechanical spectrometer는 高精度의 변환기가 부착되어 아주 다양하게 測定이 可能한 萬能試驗機가 여러 方面에서 高分子物質의 測定에 使用되고 있다.^{12~13)} 이 裝置는 orthogonal rheometer로서¹⁴⁾ 偏心形의 動的測定裝置로서 試驗物質은 液體에서 固體까지 測定될 수 있고 治具를 사용하면 伸張粘度, 摩擦, 摩耗 등의 測定도 可能하다. 그리고 高分子材料에 있어서 고무加黃體는 粘性和 彈性的 두가지 特性을 同時에 나타나는 粘彈性物質이며 이 粘彈性物質이

變形되었을 때 에너지의 일부는 축적되지만 나머지 에너지는 열로서 방출된다. 이러한 現象은 hysteresis에 의한 것으로서 기계적인 에너지가 熱로 轉換된 現象이며 熱로 轉換된 機械的인 에너지는 damping 性에 比例한다.^{15~30)}

最近 많은 高分子材料가 이들 粘彈性 特性을 利用하여 産業用 防振材料나 防音材料로 使用되고 있으며 高分子材料가 지니고 있는 damping 特性은 아주 重要하다. 本 研究에서는 各種充填劑를 配合한 配合物이 加黃工程에서 動的特性을 究明함으로써 damping 材料로서 適합한 加黃過程을 찾는데 利用할 수 있을 뿐만 아니라 粘性的 變化를 究明함으로써 押出이나 射出成形의 作業工程을 改善하는데 有用할 수 있다.

本 研究에서는 天然고무 基本配合에 카이본블랙, 실리카, 탄산칼슘, 표면처리된 탄산칼슘, 클레이 등을 各各 變量 配合한 試料에 對하여 rheometrics dynamic spectrometer를 利用하여 周波數 1Hz, 溫度 145°C에서 加黃時間에 따른 動的特性 즉, 彈性 modulus, 粘性 modulus, damping($\tan \delta$)을 測定함으로써 未加黃고무와 加黃고무의 damping($\tan \delta$) 材料 開發에 有用할 수 있는데 그 目的을 두었다.

Table 1. Properties of carbon black

Typical analytical test	N-330 (HAF)	N-660 (GPF)	N-550 (FEF)	N-774 (SRF)
Iodine adsorption number, mg/g	82	36	42	29
Tint strength, % vs IRB #3	102	—	—	—
DBP absorption number, cm ³ /100g	102	91	122	70
DBP absorption number, compressed sample, cm ³ /100g	89	—	—	—
Pour density, kg/m ³ (lb/ft ³)	368(23)	416(26)	352(22)	480(30)
Fines content, % max.	10.0	10.0	10.0	10.0
Mass strength, kg(lb)	27(60)	27(60)	27(60)	23(50)
325 mesh residue, % max.	0.10	0.10	0.10	0.10
35 mesh residue, % max.	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Ash content, % max.	0.75	0.75	0.75	0.75
Heating loss(as shipped), % max.	1.5	1.0	1.0	1.0
Toluene discoloration, % min.	85	80	90	80
Sludge pH	8.5	8.5	8.0	9.0

II. 實 驗

1. 實驗材料

1.1 고무 및 配合藥品

本 實驗에 使用한 試料는 다음과 같다.

- 天然고무: SMR 5L, 말레이지아産
- Stearic acid: 工業用 天光油脂 製品
- Sulfur: 고무용 1種
- Zinc oxide: 고무용 특호, 國際化成(株) 製品
- MBTS(Dibenzothiazyl disulfide): 大內新興(株) 製品

1.2 充填劑

- 카아본블랙: 럭키소재(株) 製品, Table 1과 같다.
- 클레이: Vanderbilt(美) 製品, Table 2와 같다.
- 탄산칼슘(지방산코팅품): 泰和칼슘(株) 製品,

Table 3과 같다.

- 경질탄산칼슘: 영신화학(株) 製品, Table 4와 같다.

- 실리카: 한불화학(株) 製品, Table 5와 같다.

2. 實驗裝置 및 實驗方法

2.1 試料의 調製

本 實驗에 적용한 고무配合比는 Table 6과 같다.

2.2 Rheometrics Dynamic Spectrometer(RDS)에 의한 動的性質의 分析

本 實驗에서는 Rheometrics社의 RDS-7700을 使用하여 melt法으로 未加黃고무를 直徑 23mm, 두께 2mm의 試驗片을 질소가스 분위기로에 장작시켜 周波數 1Hz, 145°C에서 加黃時間에 따른 彈性 modulus, 粘性 modulus 및 damping(tan δ)을 測定하였다.

Table 2. Properties of clay

Typical analytical test	Characteristics & composition
SiO ₂ (%)	51.5
Fe ₂ O ₃ (%)	3.3
Al ₂ O ₃ (%)	43.1
CaO(%)	1.4
MgO(%)	0.1
Humidity(2h at 105°C)	0.6
pH(5g/100cc)	5.2± 0.3
Specific gravity	3.149
Particle collected in sieve 325 mesh(%)	0.0

Table 3. Properties of calcium carbonate(coated with fatty acid)

Typical analytical test	Characteristics & composition
Specific gravity	2.55 - 2.57
Particle size(μ)	0.08
Loss on ignition(900°C)(%)	45
pH	8.7 - 9.0
CaO content(%)	54.1

Table 4. Properties of calcium carbonate, light

Typical analytical test	Characteristics & composition
CaCO ₃ (%)	98.1
Humidity(2hr, at 105°C)(%)	0.26
Particles collected in sieve, 325 mesh(%)	0.1
Loss on ignition(900°C)(%)	42
pH(5g/100cc)	8.0± 0.2
Specific gravity	2.58

Table 5. Properties of silica

Typical analytical test	Characteristics & composition
SiO ₂ (%)	97.2
H ₂ O combined(%)	2.8
Particles collected in sieve, 80 mesh(%)	<5
Loss on ignition(900°C)(%)	13.0
Specific gravity	1.95
pH(5g/100cc)	6.5± 0.3
Humidity(2hr, at 105°C)	8.0

Table 6. Recipe for NR compounds

Material	Filler							
	HAF	GPF	FEF	SRF	Silica	Clay	CaCO ₃ coated (coated with fatty acid)	CaCO ₃
SMR 5L	100	100	100	100	100	100	100	100
Zinc oxide	5	5	5	5	5	5	5	5
Stearic acid	3	3	3	3	3	3	3	3
Sulfur	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
MBTS	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
HAF	0~50							
GPF		0~50						
FEF			0~50					
SRF				0~50				
Silica					0~50			
Clay						0~50		
CaCO ₃ coated. (coated with fatty acid)							0~50	
CaCO ₃								0~50

III. 結果 및 考察

고무와 같은 高分子物質의 彈性은 溫度와 時間에 따라 變化하고 應力이 變形에 比例하지 않은 非線形 彈성을 나타내며 고무에 적용되는 動的特性이란 파괴를 수반하지 않은 주기적인 變形力이 加黃體에 미치는 波勞特性이라 할 수 있다.²¹⁾ 動的特性은 準 평형상태에 도달한 후 25%의 變形이 초과되지 않은 變形力에 對한 粘彈性 特性을 의미한다.²²⁾

고무의 動的性質은 剪斷變形되는 sin波를 利用하여 쉽게 측정할 수 있으며 時間에 따른 stress의 變化는 거의 sin 波의 形態로 變化하지만 strain과는 같은 相에 있지 않다. Sin波의 變形은 일반적으로 實數部와 虛數部로 표현이 가능하며 stress의 두 성분은 strain의 內相에 위치하는 彈性 stress와 外相에 위치하는 粘性 stress이다.^{23~24)}

Modulus는 應力을 變形으로 나눈 比로서 複合 modulus(G^*)는 實數部와 虛數部로 表現이 되며 實數

部에 해당하는 彈性 modulus(G')와 虛數部에 해당하는 粘性 modulus(G'')의 合이라고 定義할 수 있으며 複合 modulus는 다음식으로 나타낸다.

$$G^* = G' + iG'' \quad (1)$$

위 식에서 i 는 90相밖의 成分을 나타내며 複合 modulus G^* 는 彈性 modulus G' 와 粘性 modulus G'' 로 構成되므로 $\tan \delta = G''/G'$ 로 유도될 수 있으며 고무의 波勞特性에 영향을 주는 hysteresis는 工學的인 의미에서 damping係數 즉, $\tan \delta$ 와 같다고 定義할 수 있다.²⁵⁾ 또한 動的性質中 damping은 轉移, 緩和過程, 구조적인 이원성, 多相系의 形態, polymer의 blend, 充填劑로 使用된 物質과 複合物質에 민감한 반응을 나타내며 특히 damping을 산출할 수 있는 特性值는 molecular weight의 測定과 가교밀도의 測定이다.²⁶⁾

또 G'' 와 角速度 ω 와의 比를 動的粘性(dynamic viscosity)라 하고 식(2), (3), (4)로 나타낸다.

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad (2)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad (3)$$

$$\eta^* = \eta' + i\eta'' \quad (4)$$

여기서 η^* 는 complex viscosity, η' 는 dynamic viscosity, η'' 는 loss viscosity를 나타낸다.

本實驗에서는 rheometrics dynamic spectrometer-7700을 利用하여 NR配合에 充填劑의 종류를 달리 配合한 試料를 取하여 RDS로 周波數 1Hz, 145°C에서 加黃時間에 따른 動的特性的 curve를 Fig. 1, 2와 Table 7에 나타냈다.

Fig. 1, 2, Table 7에서 보는 바와 같이 RDS에서 얻은 G_{10}' 의 스킵오치 타임은 카이본블랙 충전제 배합물이 빠르게 나타났으며 무기충진제는 늦게 나타나는 特性을 보여주고 있다. 카이본블랙 배합중에서도 입자가 작은 HAF가 가장 빠르게 나타났다. 카이본블랙이 天然 고무배합물에 미치는 스킵오치 경향은 粒子가 작을수록 빨라지는 현상을 볼 수 있으나 무기충진제중 실리카와 클레이는 늦어지는 현상을 볼 수 있다.

이러한 결과로 부터 카이본 블랙이 가황계를 活性化시킨 이유는 여러가지 원인이 있다고 생각된다.

먼저 促進劑가 活性化되기 위해서는 S-N bond가 破壞되어야 하고 여기에 카이본블랙이 S-N 結合을 破壞시키는 作用을 하는데 촉매적인 作用을 한다.²⁷⁾ 特히 黃을 使用한 加黃系에서 S₈고리는 加黃이 進行되는 동안 黃의 脫水素反應이 進行되어야 한다.

이러한 환고리의 개환은 hydrogen sulfide에서의 HS⁻의 作用 또는 2-mercapto benzothiazole에서 생성되는 C1=CC=C(S1)N=C(S)C에 의해서 개환이 일어난다. 그러나 카이본 블랙은 촉진제가 없는 상태에서도 黃이 hydrogen sulfide로 形成되는 것을 쉽게 함으로써 고무의 脫水素反應을 促進하여 S₈고리의 개환을 빨리

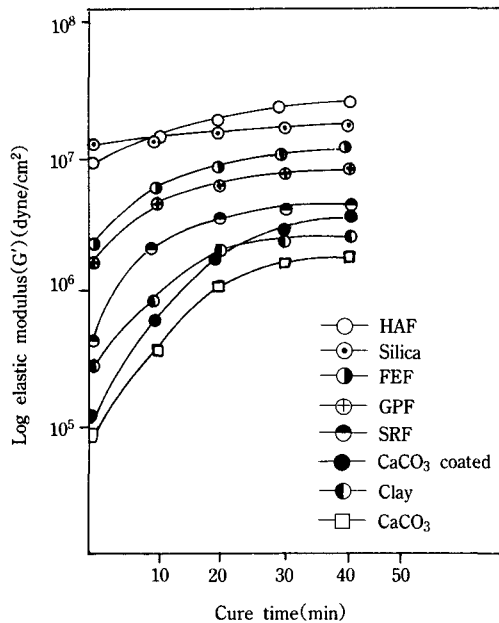


Fig. 1. Comparison of elastic modulus(G') for filler 50phr filled NR compounds with time sweep mode.(Test condition : curing time 145°C, frequency 1Hz)

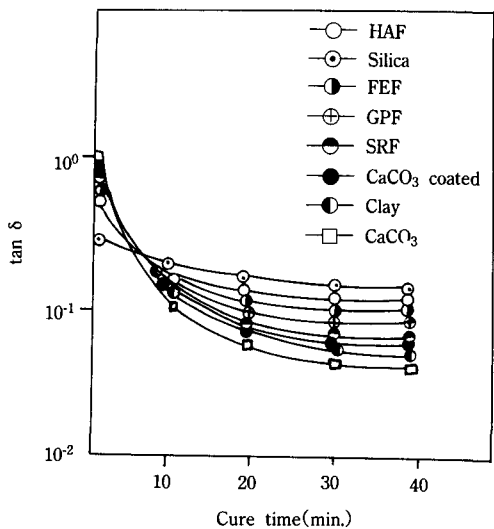


Fig. 2. Comparison of $\tan \delta$ for filler 50phr filled NR compounds with time sweep mode.(Test condition : curing time 145°C, frequency 1 Hz)

Table 7. Comparison of elastic modulus(G') and $\tan \delta$ values for filler 50 phr filled NR compounds

Recepe No. Values	HAF	FEF	GPF	SRF	Silica	Clay	CaCO ₃ coated	CaCO ₃
G'_{\max} (dyne/cm ²)	2.5×10^7	1.1×10^7	7.5×10^6	4.5×10^6	1.6×10^7	2.9×10^6	3.3×10^6	1.7×10^6
G'_{\min} (dyne/cm ²)	8.1×10^6	2.2×10^6	1.6×10^6	4.1×10^6	1.3×10^7	2.5×10^5	1.1×10^5	8.5×10^4
$\tan \delta_{\max}$	5.7×10^{-1}	6.1×10^{-1}	6.8×10^{-1}	7.2×10^{-1}	2.9×10^{-1}	5.7×10^{-1}	1.1×10^0	1.2×10^0
$\tan \delta_{\min}$	1.2×10^{-2}	1.0×10^{-2}	8.5×10^{-2}	7.8×10^{-2}	1.4×10^{-2}	6.1×10^{-2}	4.9×10^{-2}	4.1×10^{-2}

일어나게 한다.²⁸⁾

그리고 황과 고무가 반응이 일어날 수 있는 온도로 加溫되었을 때 hydrogen sulfide의 形成이 지연되는데 이때 카이본블랙이 hydrogen sulfide의 形成을 용이하게 하여 加黃系를 活性化시킨다. MBTS와 黃의 加黃系에서는 카이본블랙의 粒子가 작을수록 促進劑의 分解가 빨리 일어나 MBTS가 쉽게 MBT가 되어 加黃系의 活性化가 빠른 반면 SiO₂成分이 주인 실리카는 充填劑 表面의 silanol과 siloxane와 같은 관능기가 ZnO의 methabolism²⁹⁾을 방해하여 촉진제의 분해가 늦어지고 充填劑 表面에 促進劑가 흡착되어 加黃速度가 늦어지는 경향을 나타냈다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 天然고무 配合物의 彈性 modulus를 比較하여 볼 때 初期의 G' 는 실리카가 가장 크고 그 다음이 HAF>FEF>GPF>SRF>Clay>CaCO₃ coated>CaCO₃의 순위를 보이고 있으며 가황이 진행됨에 따라 HAF가 가장 큰 값을 나타내고 그 다음이 실리카>FEF>GPF>SRF>CaCO₃ coated>Clay>CaCO₃의 순위를 보이고 있다.

고무의 力學的性質은 充填劑의 配合濃度, 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 分子間的 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 등이 고무의 補強性에 영향을 주는 因子이다.^{30~31)}

補強性 充填劑의 특징은 充填劑의 表面積과 構造에 따라 구분된다. 일반적으로 粒子의 表面積이 넓으면 넓을수록 인장강도, 인열강도, 마모저항, 피로저항이

증가하지만 히스테리시스 손실이 증대되고 혼련중의 온도상승과 동적인 조건하에서 사용되는 제품의 온도상승이 증대된다.^{32~33)}

카이본블랙 配合物에서 補強效果가 높은 HAF 카이본블랙이 加黃初期에 彈性 modulus가 높은 경향을 나타내고 補強性이 적은 SRF 카이본블랙은 G' 가 낮은 경향을 나타낸다. 특히 무기질 充填劑는 실리카가 가장 크고 CaCO₃가 가장 작다.

이와같은 結果로부터 粒子가 작은 카이본블랙이 粒子가 큰 카이본블랙보다 G' 가 높게 나타나고 카이본블랙이 무기질충전제보다 높게 나타난 현상은 充填劑와 고무분자에서 生成되는 bound rubber 量에 따른다고 생각되며 bound rubber의 生成量이 많은 充填劑는 상대적으로 彈性 modulus가 높게 나타났다고 본다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 天然고무配合物의 damping를 比較할 때 初期의 damping 값은 실리카가 가장 크고 그 다음이 HAF>FEF>GPF>SRF>Clay>CaCO₃ coated>CaCO₃의 순위를 보이고 있다. 가황이 진행됨에 따라 실리카가 가장 큰 값을 나타내고 그 다음이 HAF>FEF>GPF>SRF>Clay>CaCO₃ coated>CaCO₃의 순위를 보이고 있다.

이와 같이 補強性이 높은 充填劑일수록 damping 값이 높고 補強性이 낮은 充填劑일수록 damping 값이 작음을 보여 주고 있다.

이는 충전제의 입자표면적이 넓을수록 보강성은 증가하지만 고무분자와 충전제간의 마찰이 커지고 발열이 심해져서 히스테리시스 손실이 증대되어 dam-

ping이 커진다. 그러나 무기 충전제중 실리카는 혼련시 polymer와 반응한 bound rubber의 양이 많아 初期의 damping값이 크나 加黃促進劑 흡착에 따른 架橋反應 活性化 정도가 감소함으로써 polymer간의 架橋反應 정도가 감소하여 고무분자와 충전제간의 마찰이 심해져서 HAF보다 damping 값이 크고 G'의 값은 낮아졌다고 본다.

IV. 結 論

天然고무에 各種 充填劑를 配合한 試料에 대해 加黃工程에 따른 彈性 modulus와 damping을 檢討하고 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 各種 充填劑를 配合한 天然고무 配合物의 彈性 modulus를 比較할 때 初期의 彈性 modulus(G')는 실리카가 가장 큰 값을 나타내고 그 다음이 HAF>FEF>GPF>SRF>Clay>CaCO₃ coated>CaCO₃의 순위를 나타냈고 가황이 진행된 후에는 HAF>실리카>FEF>GPF>SRF>CaCO₃ coated>Clay>CaCO₃의 순으로 나타났다.

2. Damping를 比較할 때 初期의 damping값은 CaCO₃>CaCO₃ coated>Clay SRF>GPF>FEF>HAF>실리카의 순으로 나타났고 가황이 진행된 후에는 실리카>HAF>FEF>GPF>SRF>Clay>CaCO₃ coated>CaCO₃의 순으로 나타났다.

종합적으로 彈性 modulus는 HAF가 가장 크고 CaCO₃는 가장 적었으며 damping 材料로 사용시 高 damping 材料에는 실리카 加黃體가 가장 좋고 低damping 材料에는 CaCO₃ 가황체가 좋았다. 따라서 加黃工程上에서 임의의 damping 값을 알 수 있으므로 damping 材料 使用에 有用하게 應用할 수가 있다.

參 考 文 獻

1. P. J. Flory : Principles of Polymer Chemistry, Cornell University, Press, Ithaca, New York

(1953).
 2. P. J. Flory : *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5222 (1956).
 3. P. J. Flory and J. Rehner, Jr : *J. Chem. Phys.*, **11**, 521 (1943).
 4. M. Porter : *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 872 (1978).
 5. R. Mukhopadhyay and S. K. De : *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 713 (1978).
 6. B. P. Holownia : *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 186 (1966).
 7. A. Y. Coran : *Rubber Chem. Technol.*, **39**, 689 (1966).
 8. ASTM D 2084-71T.
 9. A. R. Payne, J. R. Sott : *Engineering Design with Rubber*, 73, Maclaren & Sons, Ltd, London (1960).
 10. 芳野正繼, 高柳素夫 : *材料試驗*, **8**, 330 (1959).
 11. G. E. Decker, R. W. Wise, D. Guerry : *Rubber Chem. Technol.*, **36**, 451 (1963).
 12. C. W. Macosko, J. M. Starita : *SPE J*, **27**, 38 (1971).
 13. C. W. Macosko, W. M. Davis : *Rheol. Acta*, **13**, 814 (1974).
 14. B. Maxwell : *Polymer Eng. Sci.*, **7**, 145 (1967).
 15. John Skelton : *Rubber Chem. Technol.*, **47**, 376 (1974).
 16. P. R. Willett : *Rubber Chem. Technol.*, **47**, 118 (1974).
 17. Gerard Kraus : *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 297 (1978).
 18. J. shim-ton, K. A. Kennedy, M. R. Riggottand R. T. Woodhams : *Rubber Chem. Technol.*, **53**, 88 (1980).
 19. G. S. Fielding-Russel and R. L. Rongore : *Rubber Chem. Technol.*, **56**, 836 (1983).

20. Dennis T. H. Wong and H. Leverne Willians : *J. Polymer Sci.*, **28**, 2187 (1983).
21. 日本ゴム協會 : ゴム試験法, 271 (1978).
22. A. I. Medalia and S. G. Laube : *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 89 (1977).
23. A. I. Medalia : *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 483 (1978).
24. A. R. Payne and R. E. Whittaker : *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 1043 (1972).
25. J. D. Ulmer, V. E. Chiricho and C. E. Scott : *Rubber Chem. Technol.*, **47**, 729 (1974).
26. Lawrence E. Nielson : Mechanical Properties of Polymer, 152 (1978).
27. Gerard Kraus : Reinforcement of Elastomer 342 (1965).
28. M. L. Studebacker : "The Effect of carbon black on scorch", Paper Delivered at the Division of Rubber Chem., American Chem. Soc., Cleveland, Ohio meeting, October, 1962.
29. J. H. Bachmann, J. W. Sellers, M. P. Wagner, and R. F. Wolf : *Rubber Chem. Technol.*, **32**, 1286 (1959) (Rubber Reviews for 1959).
30. Mullins, L. : *J. Rubber Research.*, **16**, 275 (1947).
Mullins, L., Tobin, N. R. : pro, third Rubber Technol, Confy London, 379 (1954).
31. 山下 晋山, 榑谷 信三, 田村 正之 : 日本ゴム協誌, **49**, 518 (1976).
32. A. I. Medalia and J. Coll : *Interface Sci.*, **27**, 511 (1974).
33. A. R. Payne and R. E. Whittacker : *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 1043 (1972).