

〈論 究〉

加硫 고무의 補強化

任 東 鎬

序 論

고무에 微粒子의 物質을 混合해서 引張強度, 引裂抵抗, 耐摩耗性 및 硬度等を 向上시키는 것만이 참된 意味에서 補強制라고 할 수 있다. 보통 Colloidal Carbon 이 補強制로서 좋은 例物임이 인지되고 있는 바, 補強에 관한 根本的 研究가 이들 物質에 關係되었다. 1920年 Channel black 이 高補強性的의 充填劑로서 補強에 관한 研究가 Wiegand 에 의해 發表되었고 1930 年代에 中及高補強度的 Furnace black 의 개발로 과학적 基礎研究門戶가 넓혀졌고 HAF black 이 1940 年代에, 그리고 ISAF 및 SAF 는 오늘날까지 개발되고 있다. 더욱 最近 20年間은 큰 補強성을 가진 微粒子의 Silica 에 관한 연구발전을 볼 수 있다. 樹脂역시 摩損과 높은 引裂의 조건을 必要로하지 않는 配合에 充填劑로 되고 있다.

Colloidal carbon 性質

카아본블랙은 블랙의 形에 따라서 平均直徑이 5~500 m μ 이며 球狀體 및 球狀粒子로 되어 있으며 1940年 電子顯微鏡으로 測定하므로써 좀더 確實해 졌다. 低溫窒素吸着에 관한 技術은 나중에 카아본블랙表面積을 決定짓는데 사용되었다. Dannenberg 와 Collyer 는 질소흡착기 술로 測定된 表面積과 전자현미경에 의한 表面積을 比較研究하므로써 어떤 카아본블랙에는 구멍이 있는 面을 볼 수 있었다. 크기가 다

른 粒子分布에 관한 Hatch 와 Choate 의 관찰로 이들 分布는 카아본블랙의 경우 Log-normal 로 取扱할 수 있다고 본 것이며 또 粒子의 平均直徑과 比面積이 粒子크기를 決定짓는데 必要하다고 했다. 電子廻折에 의한 White, Gesmer 의 研究와 Biscoe, Warren 의 X-線廻折研究로 Colloidal carbon 은 二次元的 結合體即, 大略 平行으로 配列된 石墨層으로 되어 있는 것과, 任意方向으로 構成되고 있는 結晶層임을 밝혔다.

Flemmer 는 X-線과 電子廻折을 使用하여 몇몇 無機充填劑의 內的構造를 研究하였으며 氏의 結論에 의하면 TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ 의 粒子는 單純한 結晶體로 되었고 SiO₂ 는 非結晶體로 되어 있다. 鎖構造로 撐지는 카아본粒子들의 性質을 電子顯微鏡으로 볼 수 있다. (그림 1) 특히 Lamp black 과 Acetylene black 의 경우 특이하며 이들 構造모양이 電氣傳導도와 고무의 硬化에 영향을 준다. 鎖構造는 油吸收에 相關되고 構造指數는 油吸收과 表面積決定에 相關해서 表示된다. 構造를 評價하는 다른 方法은 CCl₄ 吸收, 카아본配合物의 收縮率, 電子顯微鏡寫眞에 의해 行해지고 있다. 그러나 充填劑의 鎖構造를 滿足스럽게 評價할 수 있는 方法은 아직 없다. Channel black 은 Furnace black 에 비해 化學적으로 吸收할 수 있는 酸素의 量은 4배가되며 이로 인해 水스리지의 PH를 5까지 減少시킨다. HAF black 의 PH는 8로 弱한 알카리성을 나타내고 있다. Studebaker 는 블랙의 組成에 관한 研究調査

結果 <表 1> 과 같은 블랙의 組成을 確認하였으며 吸着酸素의 18%가 1:4-quinone 型이고 Furnace & Channel black 에서 Carboxyl 그룹은 全酸素量의 各各의 5와 9%였다.

<表 1> 카아본블랙의 化學的 組成

| Type of black | % Carbon | % Hydrogen | % Oxygen |
|---------------|----------|------------|----------|
| HPC | 96.76 | 0.41 | 2.77 |
| MPC | 96.68 | 0.51 | 2.78 |
| EPC | 96.33 | 0.65 | 2.99 |
| HAF | 98.54 | 0.30 | 0.62 |
| FEF | 98.99 | 0.36 | 0.19 |
| SRF | 98.89 | 0.44 | 0.30 |
| acgtylone | 99.72 | 0.07 | 0.14 |

充 填 劑

카아본으로 補強된 加硫物의 性能을 比較하는데 同一配合劑와 同一 乃至 大略비등한 時間에서 加硫되었으나 Channel black 에는 0.2~0.3 PHR 程度 더 많은 促進劑가 要했다. 그것은 Channel black 에 酸素의 많은 量이 促進劑를 吸收하든가 相互作用으로 加硫에 영

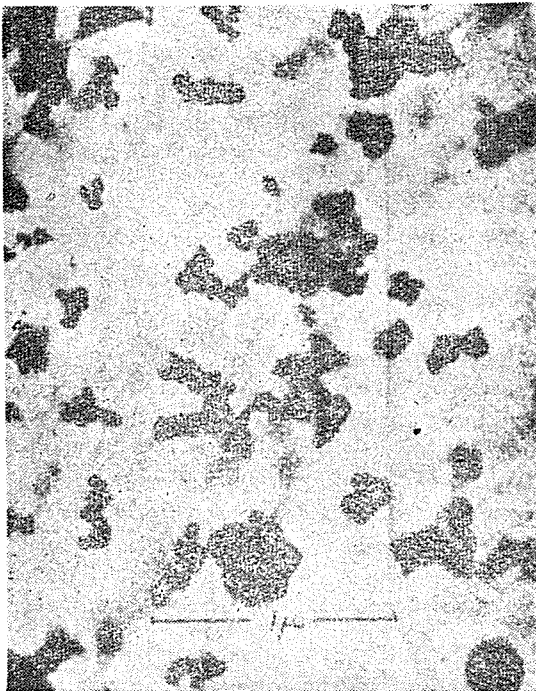


그림 1

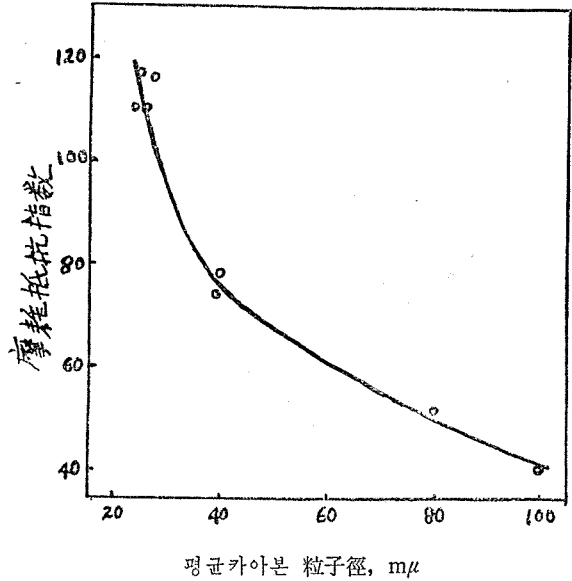


그림 2. 天然고무配合時 카아본 粒子徑對 摩耗

향을 끼치기 때문이다. 一定伸長에 要하는 고무內的 應力은 보통 靜的 Modulus 에 關係되고 Modulus 는 充填劑濃度에 따라 漸次的 增加를 갖는다. 그러나 充填劑의 粒子度에 따라 다소 영향을 받는다. 카아본블랙의 粒子가 작을 때 動的 Modulus 의 增加를 갖는다. (그림 2)는 非石墨化된 카아본블랙 粒子直徑에 相關된 摩耗抵抗性을 나타낸다. 同一 粒子度의 配合이라도 配合質에 따른 摩耗值의 差를 가져오며 類似 카아본이더라도 타이어 走行條件과 試驗條件에 따라 差가 있으므로 特別한 注意를 要한다. 天然고무와 合成고무의 摩耗抵抗性은 카아본블랙의 種類와 適切한 濃度(量)에 의해 最大로 나타난다. (그림 3 참조) 引張強도와 粒子사이즈의 關係를 살피면 粒子사이즈가 클수록 補強力이 커지며, SBR 에서는 非結晶體이므로 補強劑로 充填되기 前에는 매우 弱하다. 引裂抵抗 역시 작은 粒子일수록 增大된다. 引張強도나 引裂抵抗은 또한 最適 充填劑濃度에서 가장 우수하다. 때로 20~30 μ 의 平均 粒子徑을 갖는 Silica 가 인장과 인열에서 우수하더라도 一般 Furnace black 에 비

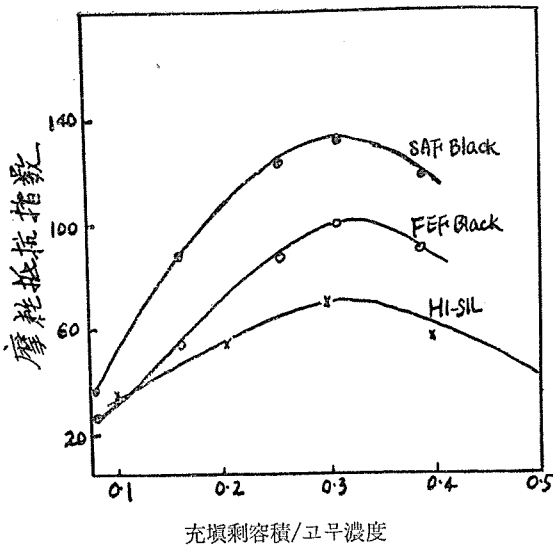


그림 3. 천연고무配合물의 充填劑 濃度對 摩耗

해 耐摩耗性이 弱하고 Lignin 과 Resin 이 SBR, 천연고무의 인장강도, 인열강도를 증가시킬 수 있으나 카아본補強의 것에 비해 마모저항은 매우 나쁘다. 彈性은 충전제濃度增加와 粒子徑의 減少로 下落되는 同時에 加硫物의 硫度上昇과 非加硫物의 Mooney 粘度를 增大시킨다.

充填劑의 最適量

充填劑가 고무에 밀접히 會合됨으로 補強力을 發揮할 수 있는 量에는 確實한 限界가 있다. Wiegand 에 의하면 비교적 큰 고무分子가 고무에 붙어있는 카아본粒子의 層으로 둘러싸일 때 이들 큰 고무分子사이의 空間은 카아본들의 치밀치 못한 會合으로 되어 있음을 假定했으며 나중에 事實의 一部임이 입증되었다. 그러나 Parkinson 은 最適量을 超過하였을 때 彈性은 直線的으로 減少되고 치밀치 못한 부분(pocket)이 이루어진다고는 提示하지 않았다. 最適量을 超過했을 때 Modulus 의 不減少의 增加는 充填劑에 고무의 附着이 계속 增加를 나타내고 있음을 그는 지적했다. (그림 4 참조) 引裂抵抗도 最適量일 때 增

가된다는 것이 20°C 보다 高溫인 100°C 의 惡條件 即, 고무에 더 많은 粒子의 會合이 없는 條件下에서 試驗할 때 볼 수 있다. (그림 9 참조)

高充填量일 때 摩耗補強은 加硫物의 硬化와 결합체를 誘發하는 充填劑量으로 말미암은 것 이라고 볼 수 있다. 보통 摩耗抵抗은 이들 結合체가 파손되고 Pre-stress 로 인한 軟化時에 생각되어야 하겠는데 (그림 5)에서 보듯이 Pre-stress 로 인한 摩耗性이 充填劑의 低濃度時와 같은 現象으로 나타난다. (그림 3 과 8) 에서 보듯이 Silica hisil 이 Pre-stress 前後에 비교적 낮은 Modulus 를 갖는다 하더라도 카아본블랙보다 큰 最適量을 갖지 못한다.

最適充填에 對한 理論的 基準은 다음과같이 말할 수 있을 것이다. (1) 最適補強點에서 反對傾向과 均衡된 狀態로 存在한다. (2) 補強을 爲한 追加粒子의 強向性이 粒子徑에 依해 크게 變한다. 絕對的 補強性은 對立되는 因子에 依해 상쇠된다. (그림 3)에서 보는 바와 같은 充填劑濃度에서도 摩耗抵抗은 對立 因子로 인해 상쇠되고 있다. 이와같이 反對 因子나 또는 같은 因子는 充填劑濃度와 마찬가지로 補強能力을 가지고 增加한다. 더욱 작은 粒子에서 크다.

摩耗抵抗을 制限하는 不利한 因子로 抵觸性을 생각하면 上記原理에 충돌되지 않겠으나 (그림 4)에서 보듯이 Graphon 을 形成하도록 MPC black 을 部分的으로 石墨化하면 反撥彈性이 더욱 작아진다. 그렇지만 이것이 最適 充填濃度를 더욱 낮추는 것은 아니다. 모든 最適量은 加硫物이 伸長될 때 고무鎖片의 配列과 可動性을 갖는 高粒子濃度의 저촉에 依한다. 이들 저촉은 粒子사이의 餘白이 적어 질수록 增加할 것이고 이 사실은 補強性을 저해하는 性質이 작은 粒子에서 더욱 크다는

것과 一致한다. 油展(OER)加硫 고무中 카아본 粒子는 고무中 油의 一部를 추출할 때 더욱 密着하며 同時 引裂과 摩耗性이 低下된다. 이 때의 試料는 추출되지 않고 殘存한 油가 試料內에 均等히 分布되도록 一定時間經過後에 使用한다. 그림 6(1)에서 보듯이 高充填濃度에서 粒子사이의 여백이 油추출로 減少될 때 補強度는 한결같이 低下된다. 引裂抵抗值의 測定에서도 같은 結果를 갖는다. 카아본블랙의 低濃度配合고무로부터 油를 추출함으로

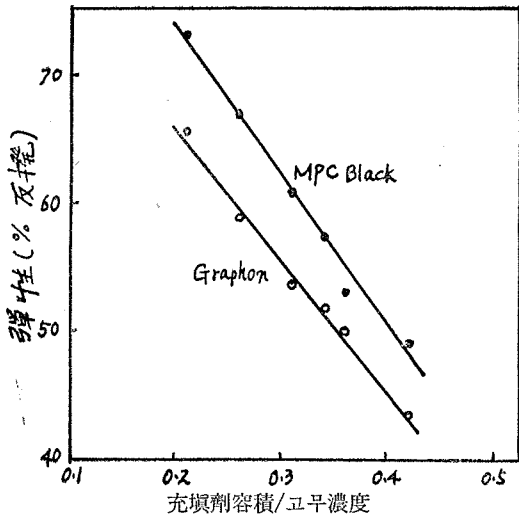


그림 4. MPC, Graphon black의 容積對 彈性變光

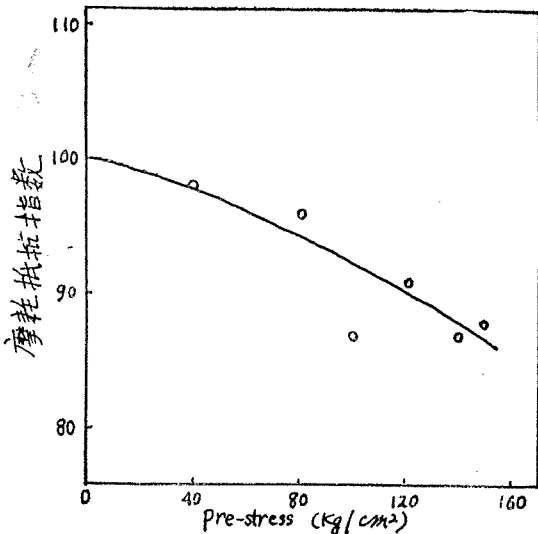
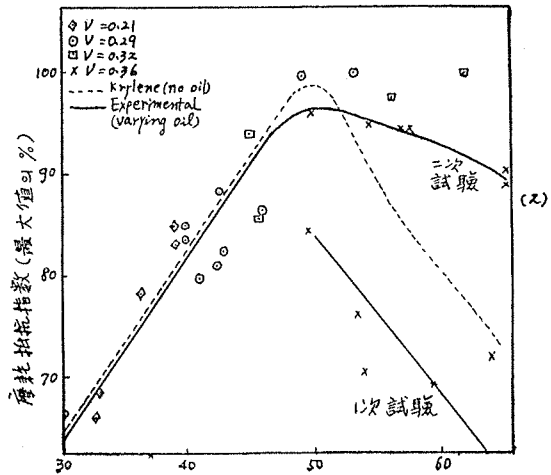
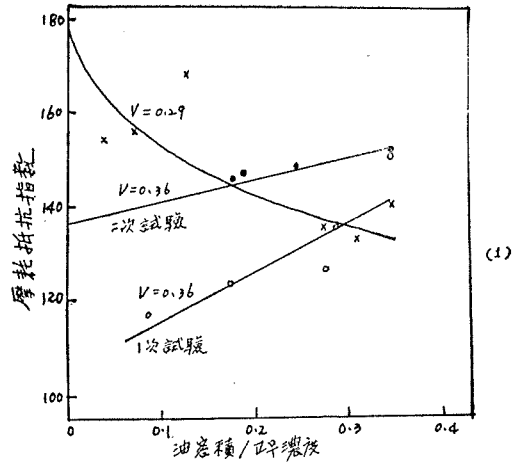


그림 5. 最適量을 超過한 고무의 Pre-stress對 磨耗抵抗變化



Carbon / Oil & rubber % by weight

그림 6. (1) 油量의 影響

(2) SBR Oil의 여러比 對 最適充填劑濃度

磨耗性은 向上된다. 이 때 粒子의 餘白은 油 없이 매우 適節한 것이고 油로 희석(추가)시킴으로 보통 反對結果를 갖는다. 油와 포리마는 粒子의 餘白에 關한 그들의 效果라는 點에서 交代될 수 있다. 그림 6(2)는 補強 充填劑의 最適量을 決定짓는데 油와 포리마가 같은 役活을 하고있는 事實을 보여주고 있다. 이 事實은 OER에 對한 充填劑配合量 表를 만들 때 油를 포리마로 생각할 수 있는 어느 程度의 理論的 正當化를 마련한다. 充填劑로 誘發된 결합체數의 減少는 補強

으로의 強向性은 물론 不利한 영향을 감소한다. 이것은 어찌서 部分的으로 石墨化한 블랙이 不變의 最適量을 갖게 됨을 說明하는 것이 되겠다. 따라서 Modulus가 아주 重要하다고 생각되지 않으나 이 생각은 아주 過加硫된 고무의 과잉결합체에 관한 Zapp의 개념과 다르다. 그러나 이 差는 充填粒子代身 硫黃結合體의 餘白을 考慮할 때 사라진다. Zapp는 初期加硫狀態의 Butyl 고무에 對한 큰 摩耗抵抗으로 그의 개념을 주장하였다.

天然고무는 잡아늘릴 때 規則的 配列이 되고 配列에 依한 鎖片의 會合은 더욱 밀접히 되고 나아가 結晶을 만들도록 결합한다. 이것은 (그림 7, 8)에서 볼 수 있는 큰 引張強度와 引裂強度에 對한 說明이 된다. 低溫에서 引裂抵抗은 結晶機構때문에 充填劑의 저축이 커서 高溫보다 低溫일 때 最適量은 적다. 이것은 또한 왜 天然고무가 SBR에 비해 最適量이 적다는 것에 對한 說明이 될 것이다. (그림 7, 8 참조). (그림 3)에서 보듯이 SBR 配合에서는 最適充填劑濃도가 溫度의 영향을

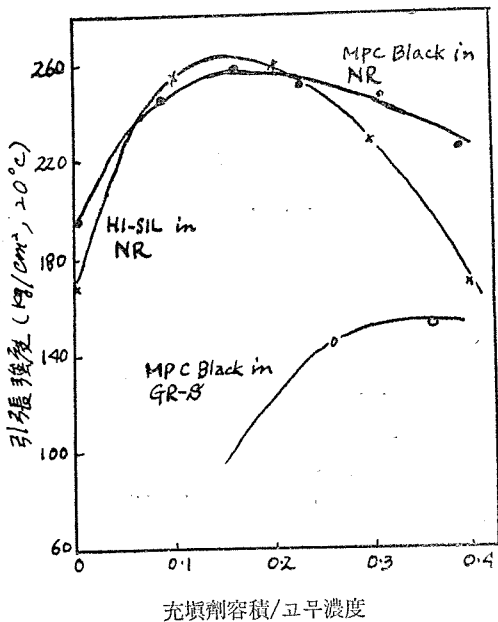


그림 7. 充填劑濃度 對 引張強度變化

덜받는데 포리마가 非結晶性이기 때문일 것이다. 이 결론으로 高速試驗에서 結晶化하는데 制限된 時間은 充填劑의 最適量을 增加시킬 수 있을 것이다.

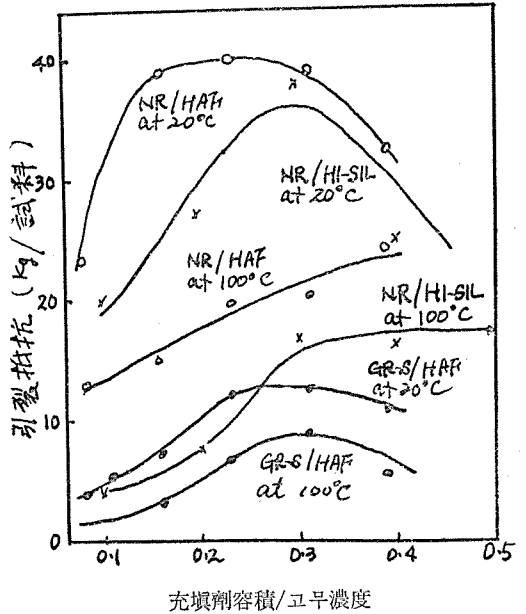


그림 8. 充填劑濃度 對 引裂抵抗變化

Stress-strain 理論

이 問題는 연역적방법에 의해 數學的으로 다른 것과 귀납적방법에 의해 試驗과 現象을 量的으로 論하는 두 型으로 나누어 생각할 수 있다.

연역적 방법은 球狀粒子주위의 고무에 미치는 Stress를 생각하는 것이다. Guth와 Gold는 粒子들 間의 動水學的 相互作用을 計算하는데 Smallwood式에 14.1C²를 더한 다음 식을 얻었다.

$$E^* = E(1 + 2.5C + 14.1C^2) \dots\dots\dots (1)$$

E*는 補強된 고무의 Young's modulus

E는 고무自體의 Young's modulus

C는 充填劑容積/고무와 充填劑의 單位容積 카아본粒子들의 鎖같은 구조를 고려할 때 Guth는 棒狀粒子들을 생각하였고 다음식을 얻었다.

$$E^* = E(1 + 0.67 fc + 1.62 f^2 c^2) \dots\dots (2)$$

f 는棒的形狀係數(Shape factor) ($f \gg 1$)

여기에 다음과 같은 假定이 있다. 配合劑와 彈性體사이에 局部的으로 結合을 갖지 않은 채 고무와 充填劑粒子사이에 보통 젖어들어 감이 있고, 充填劑粒子表面에 고무를 粘着은 고무가 伸長될 때 存在한다고 가정했다. 式(1), (2)는 고무-블랙生地를 熱處理로 變化시킬 때 適用되지 않으며 또 카아본블랙이 爐處理의 效果를 가질 때 適用되지 않는다. 그러나 Schaeffer와 Smith는 Smallwood式이 爐處理한 카아본블랙에 적용된다고 提案했다. 이들 理論은 고무母型이 코로이달粒子的 表面에 附着해서 結合될 수 있는 彈性鎖로 되어 있을 때 이 母型의 硬化를 고려하지 않았다. 보다 귀납적이며 試驗의 方法에 의한 理論이 Pre-strech에 의한 充填고무의 硬化에 관계한다. 根本的 軟化가 1次伸長한 것보다 작은 伸率에서 얻을 수 있고 더 큰 伸率에서는 全然 伸長시키지 않은 고무를 것과 같은 Stress-strain 曲線을 갖는다.

Mullin은 1次的 構造와도 같은 充填劑粒子 鎖구름이 파손된다는 증거로 電氣抵抗이 增加하는 것을 들고 結合破損으로 인한 軟化에 二重의 메카니즘이 있다고 提案했다. Ladd와 Wiegand는 고무內 鎖構造가 深한 밀링중에 存續한다는 事實을 提示하였고 이것은 Blanchard와 Parkinson에 의해 지지되었다. 氏는 Pre-strech로 破損되는 것이 주로 充填劑-고무 結合이라고 하였고 이것으로 말미암아 軟化된다고 했다. Blanchard와 Parkinson은 “特性”構造의 우연한 인접粒子的 接觸으로 形成된 弱한 構造를 識別했다. 不安全構造(接觸)는 늘릴 때 뒤틀리거나 破損되고 加熱로 다시 만들어진다. 이것은 傳導回路가 파괴되고 再形成된다는 電氣的 證明에 따른 것이다. 汚

染面과 접촉된 球狀粒子間的 物理的 接觸은 自然히 弱한 構造를 形成한다고 볼 수 있다. 高構造의 Acetylene black으로 기대할만한 硬化가 Pre-stress後에도 殘存하는데 이것은 未加硫生地를 밀링할 때 存續되는 “特性”構造 탓일 것이다. 加硫中 고무-充填劑間에 結合化가 特性鎖에 應力傳達를 增加할 것이며 Pre-stress로 몇몇 이들 鎖가 파괴된다. 特히 Lamp black에 이들 사실이 適用될 수 있다. 그러나 普通은 Pre-stress에 의한 軟化機構가 鎖構造보다는 고무-充填劑間的 結合體破損으로 나타난다. 이들 軟化는 1次伸長에서 현저하고 例컨데 三回以上 伸長에서 그 度가 아주 작다. Pre-stress한 고무를의 Stress-strain 曲線은 非補強된 고무보다 補強된 고무의 경우 매우 작은 伸長에서 急한 上向轉換을 하고 Pre-strech한 近點에서 轉換이 始作한다. 一連의 Pre-strech 硬質과 軟質고무面으로 構成된 고무를 Pre-strech한 後 Stress-strain 曲線變化는 많이 伸長되는 軟質部에서 急한 轉換을 보여 준다. 이것으로 Pre-stress로 인한 軟化는 硬質部가 아닌 軟質部에서 破損이 일어남을 알 수 있다. 必要한 軟質部의 고무片에 관해 式(3)은 Rivlin, Thomas, Saunders에 의해 提示되었고 Mullins와 Tobin은 補強된 고무의 모든伸長에 적합한 式을 만드는데 式 3을 利用하였다. 이때 變形은 必然的으로 軟質部에서 일어난다고 가정했다.

$$f = 2A_0(\alpha^{-1}/\alpha^2)(C_1 + C_2/\alpha) \dots\dots\dots (3)$$

f 는 힘, A_0 는 原斷面積, α 는 伸長率, C_1, C_2 는 常數, Mullins와 Tobin에 의해 代置된

$$\text{것은 } \alpha = \frac{am-1}{\sigma} + 1 \dots\dots\dots (4)$$

α_m 은 全伸長率, α 는 단지 軟質部의 伸長率, σ 는 式 3을 曲線에 맞추는데 要하는 軟質 고무片, Blanchard는 上記論述의 方法에 따른

Stress-strain 曲線은 充填劑가 영향을 끼친다고 하는 事實에 의심을 품었다. 補強된 天然 고무와 Butyl 의 Pre-strech 後 Stress-strain 曲線은 순고무配合를 가지고도 長時間 加硫해서 高伸長에서 試驗할 때 필적할만한 것을 볼 수 있었고 Modulus 와 急轉換變化 역시 그러하였다. 硬質部와 軟質部分은 참으로 粒子와 結合體의 不均한 分布때문에 만들어진 다. 그러나 充填된 고무의 全결합체濃度로 Stress-strain 曲線에 關한 理論的 檢討가 均等히 分布된 硫黃結合體로된 類似한 結果로 支持된다. 即 이것은 充填劑와 硫黃結合體가 마찬가지로 網狀組織의 伸長을 制限하고 있다는 것을 보여준다. 그리고 Pre-strech 點을 지나 계속적伸장은 단지 고무—充填劑結合이 끊졌기 때문에 可能하다.

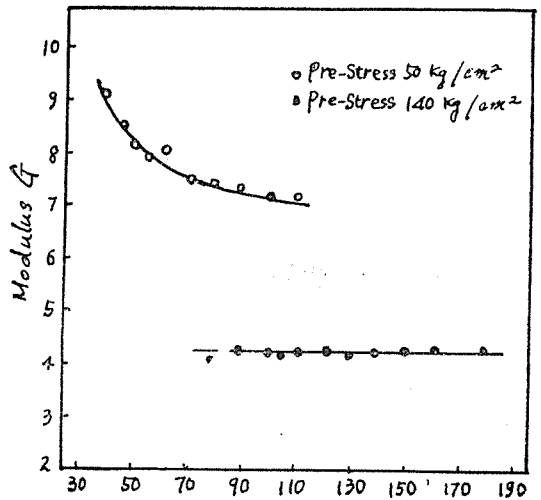
Blanchard 와 Parkinson 은 曲線의 急轉換이 非補強된 고무보다 補強된 고무의 低伸長에서 볼 수 있고 Pre-strech 近點에서 始作되는 이를 曲線을 說明코자 非補強된 고무의 理論的 關係式에 試驗에 의한 變數 μ 를 挿入하였고 이 修正된 式은 Guth 와 James 式 4의 Modulus G 에 大略 一致하는 變數를 갖는다. Skinner 는 高伸長에서 Blanchard 와 Parkinson 式을 調査하였는데 補強된 Butyl 을 가지고 試驗한 결과에 依해 修正된 式의 Modulus 와 修正된 變數 μ 에 依한 結果가 伸長에 따라 變하지 않는다는 것을 알았다. 이 事實은 Stress-strain 曲線의 轉換이 低伸長에서 Modulus 를 決定짓는 結合體에 關係하고 있음을 나타내 보인다.

Guth 와 James 에 依해 순고무加硫物의 低伸長에서 Stress-strain 關係式은 伸率을 α 로 表示할 때 $F=G(\alpha^{-1}/\alpha^2)\dots\dots\dots(5)$

F 는 힘/原單位面積

(그림 9)는 HAF black 으로 補強된 天然고무를 50, 140 kg/cm² 로 Pre-stress 한 後 上記式에 適用한 結果를 나타낸다. Modulus G 는 Pre-strech 에 인접하는 伸長에 一定하지 않으며 70% 以下의 伸長에서 급격히 增加한다. 따라서 伸長은 制限되거나 固定되어야한다. 大略 70~100% 伸率이 Modulus G 를 決定짓는데 適當하다. 이들 Modulus 에 充填劑結合體의 기여도는 分子에 結合하는 附着點들의 數에 比例하고 더 엄격히 말해 結合體로 因해 結合된 고무—鎖片의 數에 比例한다. 이것이 非補強된 고무에 關한 式 5의 理論的 誘導와 一致한다.

<次號繼續>



G 를 決定짓는데 使用된 伸率(%)

그림 9. 伸率對 Modulus G

(筆者：東信化學研究室勤務)