

Bound Rubber 생성에 있어서의 Carbon Black

權 東 勇[※]

1. 머릿말

천연 및 합성고무에 carbon black 을 가하여 혼련(混練)하면 bound rubber 가 생성되어 일부가 benzene 에 불용(不溶)인 고무로 된다. 이러한 benzene 과 같은 용제에 불용인 성분을 bound rubber 라하며 대개 20~45% 정도가 된다.

Sweitzer¹⁾ 등은 이 bound rubber 를 하나의 보강인자(補強因子)로 보았는데 이를 polymer gel 과 구별하여 carbon black gel 이라 했다.

즉 carbon black gel 은 benzene 과 같은 용제에 불용성(不溶性)인 carbon-rubber complex 인 것인데, 이는 미가황혼련물(未加黃混練物)에 대개 존재하는 것이 고 이 carbon black gel 은 고무의 보강작용에 있어서 기본 역할을 하며 여러가지 고무에 대하여 물리적 성질에 미치는 영향이 큰 것이다²⁾, (23)~(24)

Carbon black 과 결합하고 있는 불용성 고무분은 대개 30% 이상이나 되는데 정확한 carbon black gel content 는 polymer 나 첨가된 carbon black 및 혼련조건 등에 따라 달라진다.

일찍이 Boiry³⁾, Depew⁴⁾ Goodrich 와 Park⁵⁾ Stamberger⁶⁾ 및 Fielding⁷⁾ 은 carbon black 과 고무혼련물을 benzene 으로 추출하면 어느 한계에 가서는 가평형(假平衡)에 도달하게 되고, 이 가평형에서 고무는 매우 느린 속도로 추출된다고 했다.

추출정도는 carbon black 의 종류와 miling 정도에 따라 달라지며, 이것은 carbon black 의 흡착력으로 결합되어 있으며 그 흡착력은 carbon black 의 비표면적(比表面積)과 함수관계를 가지고 있기 때문이라고 했다.

이와같이 carbon black 이 고무에 첨가됨으로 해서 생성되는 bound rubber 가 여러가지 면에서 고무에 미치는 영향은 지대(至大)하므로, carbon black 과 bound rubber 와의 상호관계에 대하여 기술해 보겠다.

2. Bound Rubber 의 생성기구(生成機構)에 대하여

Carbon black 의 보강작용은 혼련시 고무에 형성된 유리(遊離) radical 의 작용에 의한 것이다. 다시 말하자면 유리 radical(free radical)이 carbon 입자(粒子)의 표면에 존재하는 화학물질과 결합하여 생성된 bound rubber 에 의하여 보강효과가 나타나는 것이다.

이 carbon black gel 이 생성되는 이유는 혼련시 carbon black 의 흡착력을 포함한 여러가지 인자(因子)에 기인(基因)되며, 또한 polymer 에 대한 산화반응 및 polymer 에 대한 기계적인 전단력(剪斷力)이 작용할때 일어난다.

즉 bound rubber 는 전단력에 의한 탄성체의 분해시 생성되는 radical 과 radical acceptor 로서 여러가지 기능을 가진 carbon black 과의 결합으로 된 물질인 것이다. Carbon black 이 혼입(混入)되지 않을 경우에 있어서 고무 chain 은 mastication 에 의하여 절단되어 free radical 을 생성하게 되는데, 이 radical 은 Pike 와 Watson⁸⁾에 의하면 allylic type, R 이라고 했다.

Rubber-carbon black gel 생성에 대해서 고려 할 수 있는 mechanism 으로서는 free radical 이 생성됨과 동시에 반응이 된다고 볼수 있으며, 이 chemical combination 이 유력하다고 하는 증거로는 radical acceptor 로 작용하는 물질이 gel content 에 미치는 영향이 크기때문이다.

Carbon 의 구조는 미확인이지만 X-ray 분석에 의하면 무정형(無定形) carbon black 은 구조내에 aromatic ring 이 층면(層面)의 형태로 축합(縮合)되어 존재하고 있으며⁹⁾, 이 층면중에서 소수가 작은 결정질과 결합되어 있고 이것이 carbon black 내에서 무질서하게 배향(配向)하고 있다.

층면내에 존재하고 있는 각 탄소원자는 네개의 전자를 세개의 탄소원자에 나누어 주어, 각 carbon-carbon

※ 國立工業研究所

결합에 대해서 1/3 에 해당하는 공유결합의 특성을 나타내며 이 각 탄소에 대한 1/3 공유결합에 공명(共鳴)이 각각 작용하는 것이다¹⁰⁾.

축합환식구조(縮合環式構造)에서의 분자궤도(分子軌道)는 자유전자의 energy 가 거의 증가되지 않게 한다 이러한 분자궤도에 있어서의 부대전자(不對電子)는 carbon black 을 상자성(常磁性)을 띄게 한다¹¹⁾.

마찬가지로 해서 polymer 나 free radical 같은 것에 있는 전자의 수가 기수(奇數)로 제한되어 있기 때문에 항상 전자를 수용(受容)할수 있게 되어있는 것이다.

이와같은 이유로 해서 분자궤도나 혹은 carbon black system 인 π - 전자에 의해서 free radical 이 수용되는 것이다. 층간(層間)에 있어서 불포화(不飽和) 정도와 불연속성은 free radical 이 공격할 수 있는 자리를 제공하며 이렇게 됨으로서 carbon black 이 특수한 여러 가지 기능형(機能型)의 radical acceptor로서의 역할을 하게 된다.

Rubber radical 과 carbon black 이 결합할 경우 carbon black 입자는 rubber chain 이 절단되는 것을 termination 시킨다. 이렇게해서 고무와 carbon black 은 network 를 형성하여 chemical bond 에 의하여 결합되는 것이다. 이러한 network 은 고무용제에 대해서 불용(不溶)이며 다만 팽윤 gel(swollen gel)로 된다.

Carbon black 으로 인하여 고무가 불용화과정(不溶化過程)을 일으킨다는 것은 다음과 같은 두 단계로 생각된다¹²⁾.

즉 polymer 와 carbon black 의 반응이 서서히 일어난후 polymer 가 물리적으로 급속히 흡착되어 bound rubber 가 생성되기 때문에 불용화가 일어나는 것이다. 활성적인 carbon black 이 polymer 와 polymer 가 cross-linking 을 일으키지 못하게끔 충분한 공간을 차지하

며, 대신에 이 공간에 bound rubber 를 생성케 한다. 이러한 현상은 swelling measurement 로서 구명(究明)된다. 즉, swelling test 시 bound rubber 의 생성량과 단위 volume 당의 network chain 의 겔보기 수를 plotting 하던 그 경향을 파악할수 있다. 여기서 network chain 의 겔보기 수를 알려면 Flory 와 Rehner 의 swelling theory 에서 나온 식, 즉

$$\nu = \frac{1}{V_s} \times \frac{\ln(1-v_r) + v_r + \mu v_r^2}{v_r^{1/3} - \frac{v_r}{2}}$$

로 부터 계산할수 있다¹³⁾¹⁴⁾.

여기서 ν 은 팽윤된 gel 중의 polymer 의 volume fraction 이고(이 경우 carbon black 은 제외됨), μ 는 Huggins solubility parameter 이며, V_s 는 solvent 의 molar volume 이다.

Fig. 1 은 GR-S 에 대한 예인데, 모든 carbon black 에 대해서 plot 된 single curve 에서 bound rubber 의 양이 증가할수록 network chain 의 volume density 는 증가한다. 이것은 새로운 chain 이 network 에 첨가될 뿐만 아니라 기존(既存)의 network 가 한층 더 cross-linking 되는 것을 의미하는 것이고, bound rubber 의 경우에서 볼것 같으면 동일한 분자일지라도 새로운 위치에 들어가서 계속하여 carbon black 표면에 부착된다는 것을 말하는 것이다.

Karus 와 Dugone¹²⁾ 및 Wagner 와 Seller¹⁵⁾가 천연고무에 있어서 열간(熱間)에서의 bound rubber 의 생성에 대한 연구결과는 서로 비슷하였다.

즉, bound rubber 생성속도가 온도에 따른다는 것은 대체적으로 불명확하였는데 그 이유는 polymer degradation 으로 인하여 bound rubber 가 파괴되기 때문이었다. 또한 Wagner 와 Seller 는 bound rubber 생성에

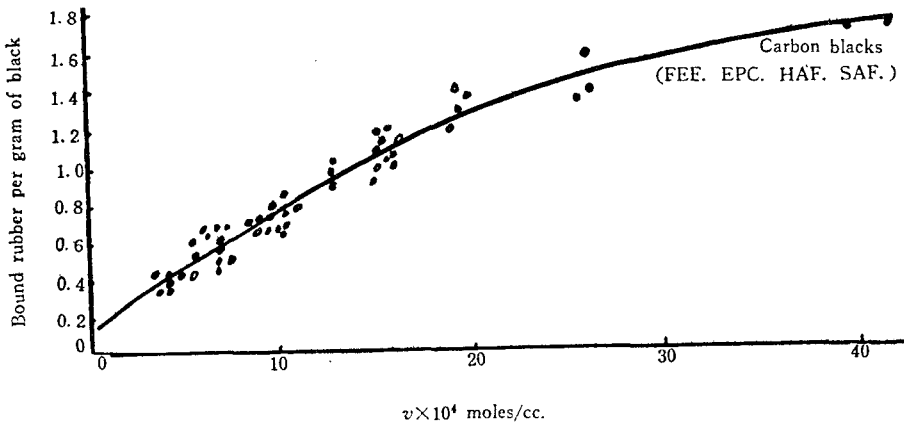


Fig. 1 41° F 에서의 GR-S Carbon black gel 의 network chain 의 겔보기 수

대한 Kinetics 를 구명(究明)하기 위해 carbon black 과 SBR 및 Butyl rubber 의 system 에 대해 연구했다¹⁵⁾.

즉 천연고무와는 대조적으로 SBR 이나 Butyl rubber 에 대해서는 비교적 낮은 온도범위에서는 물론이고(64 °C에서 부터 142°C 까지), 높은 온도범위(105°C 에서 부터 190°C 까지)에서도 bound rubber 생성에 대한 경향이 잘 나타났던 것이다. Philblack O와 SBR 혼합물을 nitrogen 분위기에서 64°C 에서 142°C 까지 이르는 비교적 낮은 온도범위에서 행한 실험결과는 Fig. 2 에서 알수 있는데, 반응정도가 낮은 것에 대해서는 zero-order kinetics 가 적용되므로 시간에 따르는 bound rubber 생성량과의 관계는 거의 linear 하다.

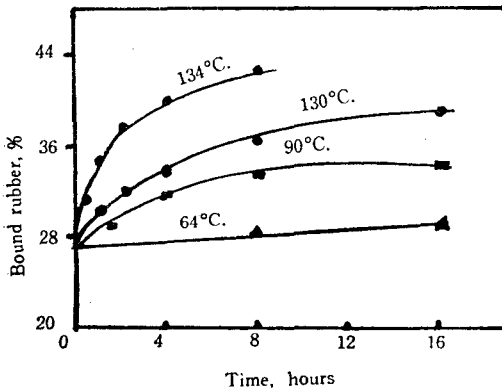


Fig. 2 加熱時間과 bound rubber 生成과의 關係

이 관계를 가장 잘 나타낸 것으로서는 Fig. 3 을 보면 알수 있는데 직선의 기울기로부터 계산한 activation energy 는 105°C 에서 부터 190°C 까지의 온도범위에서 Philblack O와 Butyl rubber system 은 19 Kcal per mole 이고, Philblack O와 SBR-1500 system 은 18 Kcal per mole 이며, 60°C 에서 부터 140°C 까지의 온도범위에서는 전자와 후자는 다같이 18 Kcal per mole 이었다¹⁵⁾. 이것은 Kraus²²⁾ 등이 행한 연구결과와 같았다.

Bound rubber 의 생성기구는 복잡하며 단일원인으로 해서 생성되는 것은 아니다. 水鳥正路²³⁾에 의하면 bound rubber 는 carbon black 의 외부표면적과 흡유량(吸油量)이 밀접한 관계를 가지고 있는 것으로서 이들이 bound rubber 생성에 있어서 중요한 역할을 한다고 하며 일반적으로 carbon black 은 친유성(親油性)이며 고무와 결합하면 탄화수소인 고무분자에 의하여 포위되며 이 양자는 carbon black 표면의 반응성 원자단과 고무분자의 이중결합반응(혼련시의 발열에 의해서 촉진된다고 보았음), free radical 반응, 분극(分極)에 의한 결합, 물리적인 흡착에 의하여 결합하여 bound rubber 를 형성한다고 했다. 그리고 carbon black 의 외

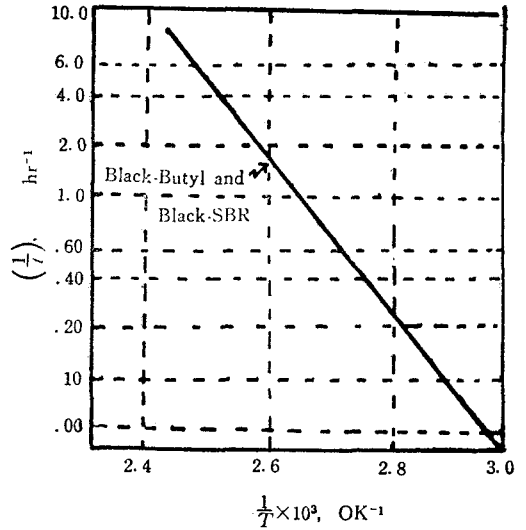


Fig. 3 Bound rubber 生成時의 activation energy 를 決定하기 위한 log 1/t 에 대한 1/T 의 plot

부표면적은 bound rubber 생성량과 밀접한 관계를 가지는 것은 이와같은 여러 원인중에서도 물리적인 흡착이 중요한 영향을 준다. 水鳥正路²³⁾에 의한 bound rubber 생성에 있어서의 중요한 기구로서는

- ① carbon black 이 고무분자에 의하여 포위되어
- ② 물리적인 흡착에 의한 양자의 결합에 의한것으로
- ③ 여기에 다른 기구(機構)가 앞에서 말한바와 같은 여러가지 관련을 가지고 생성된다고 했다.

이와같이 bound rubber 의 생성기구는 free radical에 의한 반응으로 해석되고 있다. 그러면 bound rubber 생성에 미치는 여러가지 인자의 영향을 구분해서 상술(詳述)해 보겠다.

3. Milling 의 영향

A) 대기중에서의 Milling

미혼련(未混練) rubber-carbon black 혼합물은 benzene 중에서 유백색(乳白色)의 현탁물(懸濁物)로 생성되며 일회 혼련시의 분해특성은 여러가지로 상이하다. Benzene 용액중에 현탁되었을 때의 액상(液相)의 색상(色相)은 무색이나, 반면 carbon black 은 상당량의 고무와 함께 응집성(凝集性)의 gel로 존재한다. 진동(振動)이나 충격을 주었을 때의 gel의 분열강도(分열強度)는 거의 증가하고, 건조시킨 불용성물질은 benzene 용액에서 gel 이 swelling 될 정도로 재차 swelling 된다. 다시 말하자면 이것은 rubber network 로 작용하는 것이다.

Table I 은 탈지(脫脂) crepe 에 대한 여러가지 성질을 나타낸 것인데 mill 통과 회수가 100 회 미만의 경우에는 gel %가 증가하지만 그 이후는 점점 감소하며 gel composition 도 마찬가지이다.

Natural rubber (smoked sheet 와 extracted crepe)도 rubber-carbon black gel 생성량, 생성속도, 분해속도는 탈지 crepe 와 유사하다.

Table I. 탈지 Crepe gel 의 성질(Philblack O 50 부 혼입, 대기중에서 milling)

Mill 통과 회	Gel, %	Gel 팽윤도 g. benzene/g. gel	Gel 조성 %rubber	용해성고 부의점도
0	33	6	1.9	5.2
1	49	19	33	4.0
5	64	12	53	2.5
10	65	13	54	2.2
15	64	11	52	—
30	61	10	53	—
100	48	11	38	—
173	37	~4	23	0.5
211	33	~4	27	0.6

B) Nitrogen 중에서의 Milling

대기중에서 milling 할 경우 gel 이 생성될때와 비교해 보건데, 같은 정도의 mastication 일지라도 산소의 radical acceptor로서의 작용이 없다고 가정하면 nitrogen 중에서의 gel 생성이 훨씬 많다. Gel 생성속도는 대기중에서 mastication 할 경우의 gel content가 최대로 되는 정도까지 유사하며, Table II에서 보는 바와 같이 mastication 시간이 일분(一分) 이하일 경우이다.

Table II. Milling 에 의한 Rubber-Carbon Black 혼합물의 성질 (30°C에서 internal masticator 사용)

Mastication 시간, 分	대기중에서 생성된 Gel			질소중에서 생성된 Gel		
	%	팽윤도 g. benzene/g. gel	조성 %, rubber	%	팽윤도 g. benzene/g. gel	조성 %, rubber
0.33	39	16	39	46	14	43
0.66	44	13	41	48	14	45
5	40	17	38	—	—	—
20	36	18	34	50	10	50
45	33	7	29	46	17	45

Nitrogen 중에서의 gel content 는 적어도 30분 정도 더 mastication 을 한다 하더라도 일정하다.

C) Radical Acceptor 와 혼련시의 Gel 생성

Rubber-carbon black gel 이 carbon black 의 radical acceptor로서의 반응성 때문에 생성되며 이때의 gel content 는 acceptor 를 첨가 함으로 인하여 rubber radical 에 대해서 한층더 감소하게 된다.

Pike 와 Watson⁸⁾ 및 Watson¹⁰⁾에 의하면 Internal mixer 에서의 mastication 시와 Open mill 에서의 milling 의 경우 전자에 있어서 산소는 chain 의 절단을 termination 시키지만 후자의 경우에는 비교적으로 효과가 감소된다.

Radical acceptor 는 광범위한 가소효과(可塑效果)를 가지고 있어서 이 가소성에 대응할 정도로 milling 시에 gel 생성을 억제한다는 것은 Fig. 4 를 보면 알 수 있다.

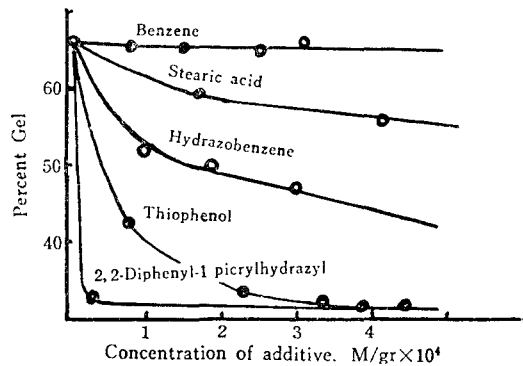


Fig. 4 Radical acceptor 가 gel content 에 미치는 影響

Radical acceptor 에 의하여 carbon black gel 이 감소된다는 사실은 rubber chain 이 절단되었을 때 보다는 오히려 carbon black 입자의 표면에 결합위치를 비활성화(非活性化)한다는 것으로 설명할 수 있다.

Nitrogen 중에서 milling 할 경우 radical acceptor 를 소량 가해주면 대기중에서의 마찬가지로 rubber-carbon black gel 생성에 영향을 준다. 2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl 같은 radical acceptor 는 rubber 가 절단력을 받았을 때 절단된 chain 을 cross-linking 시키지 않고 chain 의 절단을 termination 시키며 또한 carbon-black gel 의 생성을 방지한다.

p-Nitrophenol 과 같은 cross-linking radical acceptor 는 gel 생성을 그다지 효과있게 저하 시키지 못하는 데 Watson¹⁰⁾에 의하면 고무 chain 말단에 제이차 radical 을 형성하기 때문이며, 이것들이 carbon black 과 결합하기 때문에 대기상태에서 산소의 작용은 이러한 cross-linking radical 의 반응성을 효과적으로 억제한다고 했다.

D) Milling Temperature 의 영향

Pike 와 Watson⁸⁾ 및 Watson¹⁶⁾에 의하면 대기중에서 milling 할 경우 정상적인 열반응과는 대조적으로 전단 작용에 의한 radical 생성으로 말미암아 온도계수(溫度係數)가 negative 가 되며, rubber-carbon black gel 생성도 마찬가지로 온도계수가 negative 가 된다고 한다.

Rubber-carbon black 혼합물의 batch 를 대기중에서 roll 의 온도를 각기 달리하여 milling 정도를 동일하게 하면 gel content 는 다른 조건하에서의 maximum value 보다 저하되며, 온도를 저하시킬수록 gel 생성은 증가된다.

Nitrogen 중에서도 rubber-carbon black 을 대기중에서와 같은 milling 조건으로 처리하면 gel content 의 변화가 그다지 없으며, nitrogen 존재하에서의 maximum gel content 와 기타 성질은 온도와는 관계가 없다.

E) 각종 Carbon Black 에 의한 Gel 생성 및 천연 고무에 대한 영향

Carbon black 의 종류에 따라 gel 생성속도, 최대치 및 이에 따른 gel content 의 감소는 milling 정도에 따라 달라짐을 Fig. 5 를 보면 알수 있다.

Smoked sheet 와 탈지 crepe 에 분산된 carbon black 혼합물에서의 gel content 는 유사하며 이것은 자연적으로 존재하는 비고무분은 그다지 큰 영향을 미치지 않기 때문이다.

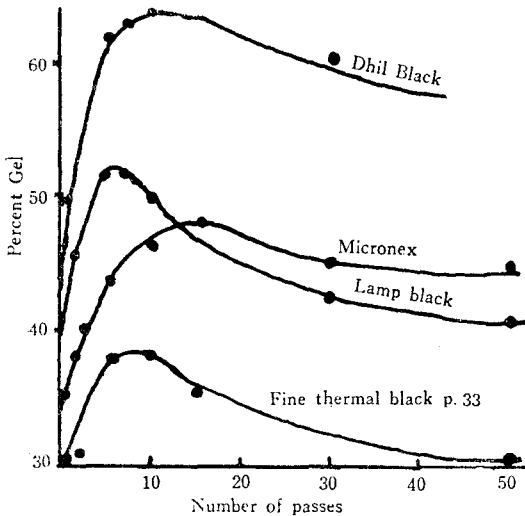


Fig. 5 Carbon black 의 種類에 따른 gel content 의 變化

F) 합성고무에 대한 Gel 생성

Neoprene 이나 GR-S 에 있어서의 carbon black 혼합물에서 생긴 gel 의 용해특성과 천연고무에서의 gel 의

용해특성과는 유사하다. Open mill 에서의 milling 시 초기에는 carbon black 과 상당량의 고무가 gel 을 생성하며 milling 을 반복할수록 carbon black gel 의 응집성은 증가한다.

Philblack O 50 부와 rubber(Neoprene, GR-S, 및 Butyl rubber) 100 부의 혼합물에 대한 cold milling 정도에 따른 gel 의 생성은 Butyl rubber 에서는 생성되지 않는다(Fig. 6). 이 이유는 Butyl rubber 가 cold milling 시 radical acceptor 와 미가소화(未可塑化)된 상태로 있기 때문이다. Cold milling 의 경우에 있어서 radical 이 생성되지 않으면 gel 이 생성되지 않는다는것은 carbon black 이 cold milling 에 있어서 고무와 결합하는데 활성이 아니라는 사실을 말해주는 것이다.

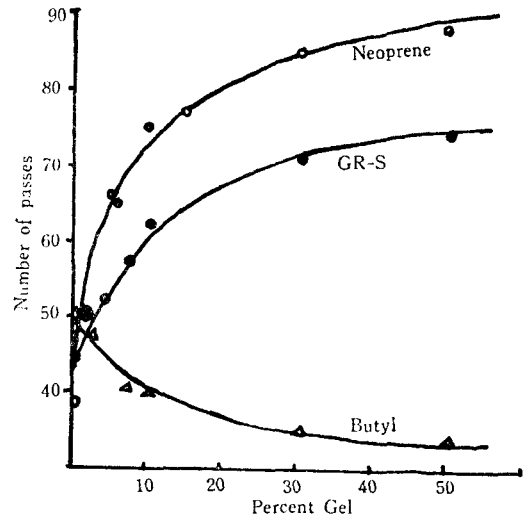


Fig. 6 Neoprene, GR-S 및 butyl rubber 에서의 gel 生成 (Philblack O 56 部 Rubber 100 部)

4. Carbon Black 의 특성치(特性値)와 Bound Rubber 와의 관계

Carbon black 의 특성치로서는 pH, 휘발분, iodine 흡착량, 수분, 흡유량, 비표면적(比表面積), 질소흡착 표면적 등을 생각할수 있는데, 水鳥正路등²⁾은 흡유량, iodine 흡착량 및 전자현미경에 의한 표면적과 bound-rubber 의 생성량과의 관계를 연구한바 있다. 즉, 전자현미경표면적과 iodine 흡착량에 대한 bound rubber 생성량과의 관계는 직선적인 관계가 있고(정비례관계), 흡유량과의 관계는 흡유량의 증가에 따라 bound rubber 생성량은 지수적(指數的)으로 증가한다고 보고 했다.

특히 channel black 과 같은 휘발분이 많은 것은 표면에 화학적으로 활성인 관능기(官能基)가 많이 존재하며, 이 관능기가 고무분자나 혼련중의 고무분자의 절단에 의하여 생성된 free radical 등과 화학적으로 결

합하여 bound rubber 를 생성한다고 했다.

5. 미가황(未加黃) 고무의 점도와 Bound Rubber

Fig. 7 은 100°C 에 있어서 Mooney Viscometer 로 측정 한 점도와 bound rubber 생성량과의 관계를 나타낸 것인데, 혼련시간이 길어짐에 따라 bound rubber 의 생성량이 증가하고 점도는 저하되는데, 이것은 혼련시에 전단력에 의하여 고무분자가 분해되어 polymer gel 이 감소되기 때문이다.

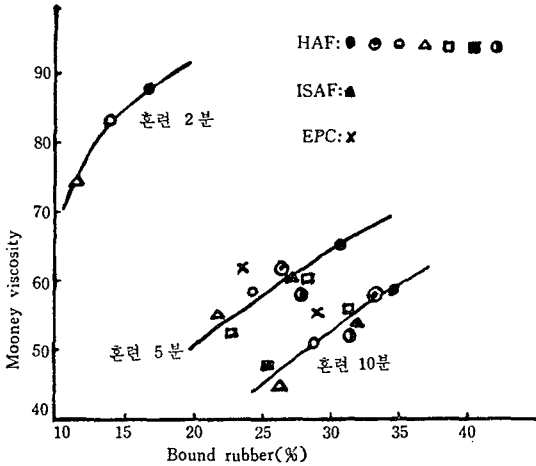


Fig. 7 Mooney viscosity 와 bound rubber 生成과의 關係

6. 가황배합고무의 물리적 성질과 Bound Rubber

水鳥正路²³⁾의 보고에 의하면, bound rubber 가 가황 배합고무에 미치는 영향은 bound rubber 의 생성량이 증가할수록 대체적으로 가황고무의 물리적 성질이 개선되었다.

즉, 경도(硬度), 300%modulus, 마모저항(摩耗抵抗), 굴곡균열(屈曲龜裂)은 증가하였고 인열저항(引裂抵抗)에는 영향을 미치지 않았으며, 항장력(抗張力)은 약간 감소하였고 신장율(伸張率)은 현저하게 감소하였다.

이러한 경향은 고무분자가 carbon black 에 의하여 고정되어 배합고무의 강성(剛性)이 강화되었다는 것을 나타내는 것으로서 이것은 bound rubber 가 충전물의 보강작용에 미치는 중요한 요인이 된다는 것을 말한다.

7. 온도가 Carbon Black 의 흡착력에 미치는 영향

온도가 상승함에 따라 carbon black 에 의한 고무의 흡착량은 증가한다. 그러나 흡착속도는 온도에 따라 심하게 변한다.

Rubber(GR-S X-478) 100 부에 대하여 Staex R(HAF) 각 50 부와 100 부를 분산시킨 혼합물의 예를 볼것 같으

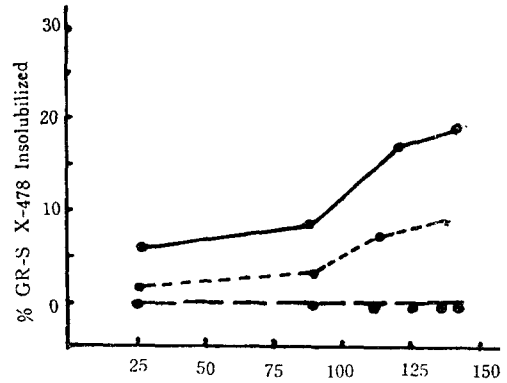


Fig. 8 Polymer gel 生成溫度 以下에서 carbon black 에 의한 GR-S X-478 의 吸着量과 溫度와의 關係

면(Fig. 8 과 9), carbon black 을 혼합하지 않은 것은 불용성 고무분(分)이 저하되는데 비하여 혼합된 것은 온도상승에 따라 증가하며, 특히 100 부의 carbon black 을 혼합시킨 것은 20% 까지 에 이른다. 85°C 에서 부터 120°C 사이의 온도범위에서의 흡착속도는 85°C 이하에서의 속도보다 거의 다섯배(倍)나 크다. 이 온도 범위에서 흡착속도가 변화한다는 것은 polymer 에 있어서 불용성분(不溶成分)이 증가된다는 것이며, 이것은 polymer 내에서 산화가 일어난다는데 기인한다. 온도범위를 135°C 에서 부터 180°C 로 넓히면 불용성 polymer gel 의 생성량은 급격히 상승하는데 180°C 에서 는 80%에 달한다(Fig. 9).

이 온도범위에서 불용성 고무분이 제 이차적으로 급격히 상승한 것은 불용성 polymer gel 때문이고, carbon black 을 첨가한 분산물에 있어서의 불용성 고무분의 증가속도는 carbon black 을 첨가하지 않은 polymer 의 증가속도만치 크지 않은데, 이것은 carbon black 이 혼입됨으로 인하여 polymer gel 의 생성을 억제하기 때문인 것이다.

온도가 고무의 산화에 미치는 영향을 검토하기 위해 Sweitzer 와 Francis Lyon¹⁷⁾은 GR-S와 carbon black 의 분산물의 경우, carbon black 을 혼입시켰을 때와 혼입하지 않았을 때의 양자에 있어서 온도와 점도와의 관계를 구명했다.

즉, 85°C 까지는 carbon black 을 혼입하지 않은 polymer 는 점도의 변화가 그다지 없는데 85°C 를 전후해서 점도가 급격히 감소되며, carbon black 을 혼입했을 경우에는 135°C 까지는 점도변화가 그다지 없었

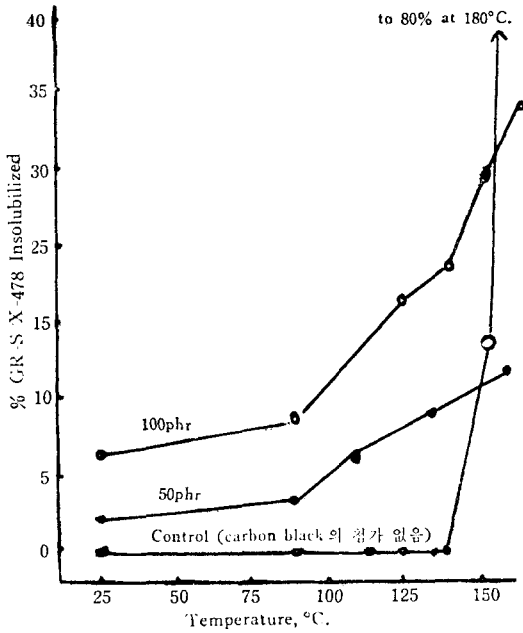


Fig. 9 Carbon black 에 의한 GR-S X-478 의 不溶化와 溫度와의 關係

다.

전자의 경우는 85°C를 경과하고서 부터는 산화로 인한 chain scission 이 급히 증가되기 때문인데, 이것은 solvent 에 대한 흡착속도가 증가되기 때문에 polymer 의 점도가 급히 떨어진다라고도 볼 수 있다. 후자의 경우는 carbon black 혼입에 대한 효과를 두가지로 해석할 수 있다.

즉 저분자량 물질의 chain scission 으로 생성된 물질이 흡착된다는 것이고, 또 한가지는 chain scission 이 진행됨에 따라 산화로 인해서 생긴 중간물질이 흡착되어 불활성화된 것이라고 볼 수 있다. 이것은 전기한 두가지의 흡착효과가 같이 일어날수도 있고 carbon black 을 혼입하지 않은 polymer 의 점도가 감소된 것은 분자구조에 변화가 생긴 때문이라고도 할 수 있는 것이다¹⁸⁾.

Carbon 이 분자량에 따라 polymer 를 선택적으로 흡착한다는 가능성을 검토하기 위하여 nitrogen 에서 시험을 행한 결과 cross-linking 반응이 일어 난다는 것을 알았다¹⁷⁾(Fig. 10).

즉 nitrogen 분위기에서는 carbon black 을 혼입 않은 polymer 의 점도가 상당히 증가됨을 알수있고 반면에 carbon black 을 혼입한것은 점도가 뚜렷이 감소한다. 이것 역시 carbon black 의 효과를 두가지로 설명

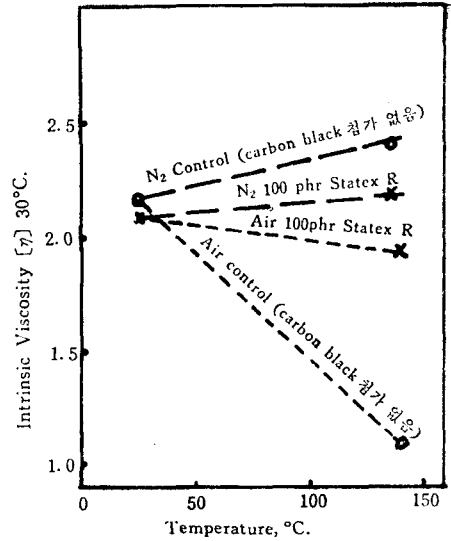


Fig. 10 大氣中에서의와 窒素中에서 熱處理할 경우 Polymer 와 Carbon-Rubber 混合物의 粘度에 미치는 影響

할수 있다.

즉 그 하나는 고분자량의 물질이 흡착되는 것이고, 둘째는 cross-linking 반응이 진행함에 따라 산화에 의해 생긴 중간물질이 흡착되어 불활성화된 것이라고 볼 수 있다.

결과적으로서 이러한 반응들에 있어서 carbon 이 가지는 큰 역할은 polymer 의 chain scission 이나 cross-linking 이 진행됨에 따라 활성중간물질이 흡착력을 가지므로 해서 polymer 의 chain scission 과 carbon black 과 polymer 가 제대로 반응을 하지 못하게끔 억제한다고 볼수 있다.

8. Polymer Gel 생성억제에 미치는 인자

모든 carbon black 은 polymer gel 생성억제 효과를 가지나, 각 carbon black 마다 독특한 효과를 나타내며 carbon black 의 표면의 형태가 하나의 인자로 작용한다. 반면에 비(非) carbon pigment 는 이러한 성질이 거의 없다(Fig. 11).

Carbon black 은 산화중간생성물에 대해서 선택적이고 흡착력이 있으며 반면에 비 carbon pigment 는 이러한 흡착력에 있어서 비교적으로 비 선택적이다.

결과적으로 선택성이 크면 클수록 polymer gel 생성

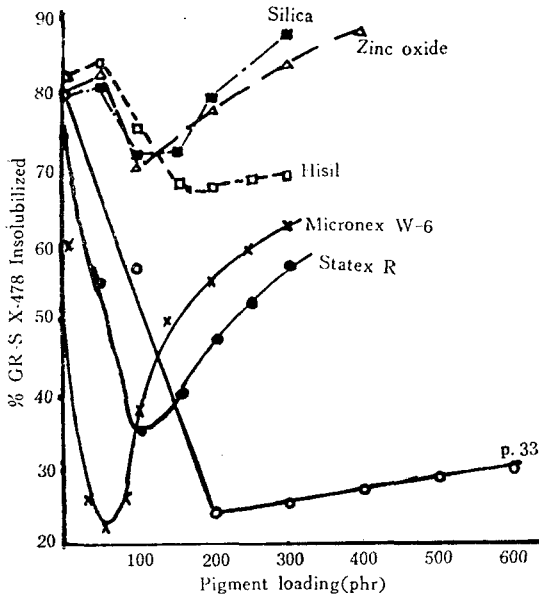


Fig. 11 各種 Pigment 에 있어서 GR-S X-478 에 對한 Polymer Gel 生成 억제 效果

억제효과는 커지고, 선택성이 작으면 작을수록 최소화된다. 미분상(微粉狀) thermal black 에 존재하는 유상물질(油狀物質)을 추출제거 하면 channel black 처럼 gel 생성억제효과가 커지며, thermal black 을 많이 가할수록 gel 생성억제효과는 증가된다. HAF black 은 channel black 보다 gel 생성억제효과는 작은데 효과를 최대함으로 내자면 첨가량을 높여야 한다.

Channel black 과 같은 정도의 입자라도 HAF 량을 증가시켜야 한다는 것은 gel 화 중간물에 대한 활성이 적기 때문이다.

Carbon pigment 가 polymer gel 생성억제에 효과가 있다는 것은 산화에 의한 chain scission 반응을 억제하는 작용과 관련이 있으며, 비 carbon pigment 는 기껏해야 polymer gel 생성억제효과가 극히 작기 때문에 산화에 의한 chain scission' 반응을 억제하는 효과가 거의 없는 것이다.

Channel Black 과 미분상(微粉狀) thermal black 은 표면화학적 면에서 근본적으로 상이할지 모르나 polymer gel 생성을 억제하는 효과가 실제적으로 어느 정도 같다. channel black 은 휘발성이 높은 반면 thermal black 은 휘발성이 낮고 alkali 성의 pH 를 가진 분해 black 이다. furnace black 은 channel black 이나 thermal black 처럼 최대한의 polymer gel 생성억제

효과 없다.

Carbon 이 ethylene 같은 double bond 를 가진 불포화 carbon 일 경우는 polymer gel 생성억제효과가 크다는 것은 Stearns 와 Johnson¹⁹⁾ 및 Sweitzer 와 Francis Lyon¹⁷⁾에 의하여 연구된바 있다.

이와 같이 불포화 carbon 의 산화반응에 대한 억제효과는 carbon 표면의 chemical group 과 free radical 이 상호작용하기 때문이다.

9. 결론(結言)

고무와 carbon black 간의 상호작용의 기구(機構)를 해석하기 위하여 보통 carbon black 입자의 물리적 성질, 특히 carbon black 입자의 크기와 흡착력에 대한 물리적 성질로 볼수도 있고, 충전제로된 가황물의 탄성작용이라고 볼수도 있으며, 혹은 이양자를 비교하기 위한 것이라고도 볼수 있다.

Cold milling 시 결합하는 radical 은 allylic type, R 이거나 peroxide, RO₂ 인데 이것들이 산소분자와 서서히 결합하는 것이다. p-Nitrophenol 이 R 와 RO₂ radical 에 대해서 선택적 작용을 하며 mastication 시 gel content 에 영향을 준다는 것은 R 이 활성 radical 이라는 것을 말한다.

Cross-linking acceptor 는 gel content 를 저하시키지 못한다. 왜냐하면 rubber chain 에 2 차 radical 을 형성하기 때문이다. Rubber-carbon black gel 이 여러가지 조건 밑에서 가지는 성질과 그 생성형태는 radical reaction 으로 설명할 수 있다.

Nitrogen 존재하에서의 초단계 milling 후 gel content 가 평탄하다는 것은 rubber-carbon black 결합속도가 평형에 달했다는 것을 말하고 결합고무의 chain 이 절단력을 받을때에 있어서는 rubber chain 의 절단과 재결합이 평형에 달했다는 것을 말한다.

고무와 carbon black 의 종류가 다르면 동일한 milling 조건하에서 gel content 가 달라진다. 정상적인 비(非) 고무분은 영향력이 그다지 없으나 어떤 고무는 약품처리한 pale crepe 같이 'radical acceptor' 를 가지고 있다.

고무자체의 영향은 주로 분자량에 기인한 것이고 따라서 분자량이 증가하면 gel content 도 증가한다. Carbon black 의 radical acceptor 로서의 효율은 입자가 작으면 작을수록 증가하고 표면적이 크면 클수록 radical 생성을 억제한다.

Carbon black 이 천연고무 보다는 GR-S 와 Neoprene 가황물의 물리적 성질에 미치는 영향은 비교적 크고, Butyl rubber 에 대해서는 훨씬 작다는 사실은 rubber carbon black gel 생성량이 작다는 것과 일치하는 것이다. GR-S 와 Neoprene 을 cold milling 하면 carbon

black 거의 전부가 network 을 형성하지만 Butyl rubber 는 carbon black 과 network 을 형성하지 않는다.

일반적으로 carbon black 과 rubber 의 상호작용에 의하여 rubber 가 보강되는데 이것은 물리적인 흡착을 수반한 free radical 과 carbon black 의 radical acceptor로서의 역할에 의한 chemical combination 의 결과라고 볼수 있겠다.

참 고 문 헌

- 1). C.W. Sweitzer, W.C. Goodrich and K.A. Burgess, *Rubber Age* (N. Y.), **65**, 651 (1949)
- 2). 水鳥正路, 末次健助, 萩原茂示, 河添邦太朗, 福民義民, *工業化學雜誌*, **64**, 643 (1964)
- 3). Boiry, *Rev. gén. caoutchouc.* **8**, 108 (1931); *Rubber Chem. Tech.* **5**, 326 (1932)
- 4). Depew, *Ind. Eng. Chem.*, **21**, 1027 (1929); *Rubber Chem. Tech.*, **3**, 87 (1930)
- 5). Goodrich and Park, *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 621 (1928); *Rubber Chem. Tech.*, **1**, 240 (1928)
- 6). Stamberger, *Kautschuk*, **7**, 182 (1931); *Rubber Chem. Tech.*, **5**, 146 (1932)
- 7). J.H. Fielding, *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 880 (1937)
- 8). M. Pike and W.F. Watson, *J. Polymer Sci.*, **9**, 229 (1952)
- 9). J. Biscoe and B. Warren, *J. Appl. Phys.*, **13**, 364 (1942)
- 10). L. Pauling, "Nature of Chemical Bond," 2nd ed., Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1944
- 11). C. Coulson, *Nature*, **159**, 265 (1947)
- 12). G. Kraus and J. Dugone, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1809 (1955)
- 13). D.J. Flory, *J. Chem. Phys.* **18**, 108 (1950)
- 14). D.J. Flory, and J. Jr. Rehner, *Ibid.*, **11**, 521 (1943)
- 15). P. Wagner, and J.W. Sellers, *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 961 (1959)
- 16). W.F. Watson, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1281 (1955)
- 17). C.W. Sweitzer and Francis Lyon, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 125 (1952)
- 18). W.O. Baker, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 511 (1949)
- 19). R.S. Stearns and B.L. Johnson, *Ind. Eng. Chem.* **43**, 146 (1951)
- 20). 久保田威夫, *ラバーダイジェスト* **9**, 8, (1957)
- 21). 久保田威夫. *Ibid.*, **9**, 9, 18 (1957)
- 22). 久保田威夫. *Ibid.*, **9**, 10, 31 (1957)
- 23). 北山博. *Ibid.*, **18**, 6, 2 (1966)
- 24). 北山博. *Ibid.*, **18**, 7, 44 (1966)

<Topics>

달 開拓에 參與하는 고무産業

아폴로 14 號가 달에 着陸했을때 고무分野에서는 重大한 2 가지 役割을 하였다. 卽 Shepard 와 Mitchell 이 달에서 움직이던 人力車의 고무 타이어는 Goodyear 社에서 만든 것으로 이 성분은 特殊한 配合의

polyisoprene 고무를 使用했으며 카아본 블랙은 包含되어있지 않다고 하며 폴프공의 제조자와 성분은 아직 megstery 이다.

(Rubber World, 4, 1971)

Denka: 유우롭市場 擴大

日本の Chloroprene 生産의 代表的 會社인 Denki Kagaku Kogyo K. K. (Denka)는 유우롭의 販賣擴張을 서둘르고 있다. 그 이유는 Denka 의 總販賣額의 60%以上이 유우롭 40

個國 以上에서 實績을 올렸기 때문이며 지금도 每年 42,000톤을 生産하고있다.

(Rubber World, 4, 1971)