〈번 역〉

고무용 비카아본 보강제와 충전제

우 용 상※

금 세기의 초기 20년간을 통하여 고무 공업의 발전은 non-black pigment에 의해 크게 좌우되었으며 오늘날 까지도 많은 것들이 보급되어 있다. (Fig. 1) clay, whiting, zinc oxid, baryte 및 철과 연의 산화물 등이 사용되었으며 천연 그대로의 것이나 혹은 기타 공업의 부산물들이 고무용 충전제로서 대상이 되어 있었다.

타이어 공업은 non-black pigment로 부터 비롯하였

CHRONOLGY OF NON-BLACK PIGMENTS

	1	zinc oxide, whiting, clay, barytes, etc. in use between
	.5	1850–1900
1900		zinc oxide-prime filler in tires carbon
1910		blacks start move
	.25	titanium dioxide mixed pigments
1920		fine particle zinc oxides
1930		titanium dioxide (anatase)
	.1	precip. calcium carbonates
1940	.07	calcium silcates
	.04	ultrafine calcium carbonates
	.03	extrafine calcium silicates
	.02	precipitated silicas
1950		titanium dioxide (rutile)
	.015	fumed silicas
1960		sodium silicoaluminates
		silane modified clays
1970		fiber reinforcement

Fig. 1. The first non-black filler having a particle size (center column) approaching that of carbon black was calcium carbonate. Today, hydrated and anhydrous silicas have particele sizes as small as any reinforcer.

으며 1차대전 까지는 아연화와 산화철이 타이어에 있어서 중요한 충전제 였다.

고무의 성능을 개량하는데 최초의 카아본 불랙의 성공은 새로운 보강제의 시대를 창시하였다.

이로서 작은 입자 크기를 가지는 충전제를 추구하게 되었다.

초기의 노력은 아연화의 입자 크기를 축소시키는 방향으로 유도 되어 왔다.

30년대 초에는 침강 탄산칼슘 (precipitated calcium carbonate)이 이용할 수 있었는데 초기에는 비교적 입자의 크기가 조잡하였으나 30년대 후반에 와서 0.1미크론(micron) 이하의 초미립자의 것들을 사용할 수 있게 되었다.

최초로 카아본 불랙에 접근하는 입자 크기를 가지고 있는 non-black filler는 1939년에 처음으로 생산된 calcium silicate 이었다.

40년대 초기에 와서 드디어 입자의 크기에 있어서 카아본 불랙과 충분히 비교할 수 있는 calcium silicate 및 calcium carbonate가 생산 되었다.

미세한 카아본 불랙의 분말도와 동일한 입자 크기를 갖는 함수 실리카 (hydrate silica)가 50년대 초에 출현 하였으며 보다 입자 크기가 적은 무수 실리카 (anhydrous silica)가 뒤따라 출현되었다.

함수 및 무수 실리카의 출현으로 인하여 non-black filler는 카아본 불랙을 포함 하는 가능한 충전제와 같이 적은 입자 크기를 가지게 되었다.

이들은 특유한 높은 인장강도, 인열강도, 굴곡저항 및 강성을 제공하여 주고 있다. 내마모성은 보강력이 큰 충전제에 접근 하기는 하지만 아직도 미흡한 형편이다.

이들 염가의 고무 충전제는 년간 약 80,000 톤으로 추정되며 거의 카아본 불랙과 비슷하다.

Fig. 2의 고무용 원부재료 소비현황에서 보는 바와 같이 활석분(talc)의 소비량은 감소하고 있다. 이는 아마도 가격과 물성면에서 다른 충전제와 대치 사용되고 있기 때문으로 생각된다.

지당 및 바라이트(titanium oxide and baryt)의 성장도는 고무의 성장도 보다도 다소 높은데 고무 공업에 있어서 무엇보다도 색상(color)이 중요한 인자가 되고 있음을 나타내 주고 있다.

non-black pigment에서 대부분 급격한 성장이 여러 분야에서 나타나고 있다. 이는 분명히 추정이기는 하

※ 韓國타이어工業協會

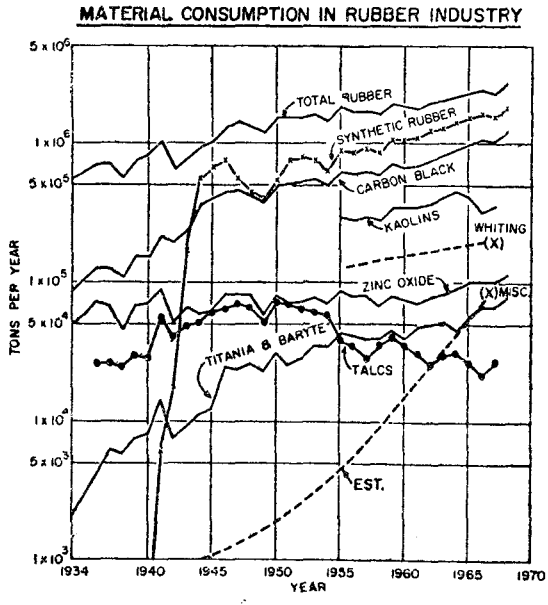


Fig. 2. Total consumption of non-black fillers for rubber is expected to climb to 1,300,000 tons by 1975.

나 전혀 무근한 것은 아니다.

여기에 포함 되는 것은 calcium carbonate, calcium silicate, silicoaluminate, 함수 및 무수 실리카등이며 이들 제품중 대부분의 도표는 나타낼 수 없으나 년간 2 00,000 톤이란 숫자로 훌륭한 평가가 되고 있다.

전체적으로 non-black filler가 고무 공업에 상당이 큰 비중을 점유하고 있다는 사실은 (Table 1.)의 이들 충전제로 배합된 고무 master batch로 부터 용이하게 알 수 있다.

Table 1. Composite recipe (in pounds) for rubber industry in 1967.

Natural rubber ……33	100 lbs. rubber	
Synthetic rubber … 67		
Carbon blacks ……44	44 lbs. llack	
Whitings……(17) Est.	48 lbs. non-black	
Kaolin……15		
Zinc oxide ……4.4		
TiO_2+barytes ……2.3		
Talc……1.2		
Mise. non-black filler ……(8.3) Est.		

고무 매 100 파운드에 대하여 합성 고무는 67 운파드 그리고 각종 non-black pigment 48 파운드에 대하여 44 파운드의 카아본 블랙으로 되어 있다.

non-black 48 파운드 중 2/3는 whiting과 clay이며 나머지의 1/3은 6~8 가지의 주요 물질과 많은 수의 기타 성분을 포함하고 있다.

여기서 아연화는 가황 촉진조제로서 전형적인 양이 사용되고 충전제로써의 2 차적인 역활을 강조한 것은 주목 할만한 흥미가 있다.

그러나 타이어의 백테 싸이드 월부는 충전제로써 아연화의 사용을 대표 하고 있다.

1. Non-black 충전제의 역활

(1) 일반적인 분류

고무용 충전제의 분류는 입자의 크기에 의하며 (Fig. 3) 또한 이를 기초로 하여 non-black filler의 보강현황을 추정한다. 대략 5 미크론(micron) 보다 큰 고형입자는 물성을 저하시키는 작용을 하는데 대부분의 충전제는 입자를 보다 적게 만들려고 할 때에 제조과정에서 비효율적인 분리방법은 충전제 중에 굵은 입자의 잔여분이 남아 있을 수 있다.

1~5 미크론의 충전제들은 고무 강도에 미치는 영향이 대단히 적으며 별다른 강도의 저하없이 다량 사용될 수 있다. 따라서 희석 충전제 (diluant filler)로서 분류한다. whiting과 연질 clay의 최상급품은 이에 가장 많이 사용되는 제품이다.

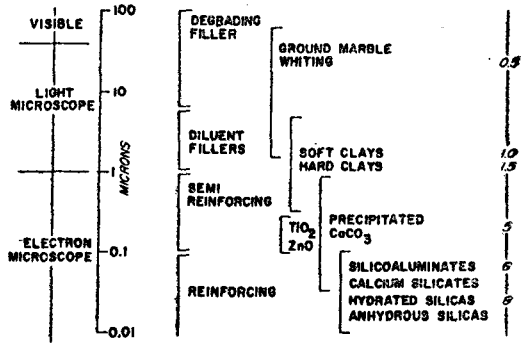


Fig. 3. Classification of rubber fillers is by particle size, Which also approximates their reinforcing status.

대부분의 충전제 입자들은 1 미크론 이하에서 보강력을 나타내기 시작한다. 경질 clay 및 입자가 굵은 침강 탄산 칼슘 (precipitated calcium carbonate)이 대표적인 반 보강성 충전제 (semi-reinforcing filler)에 속

한다.

아연화와 지당도 반 보강성 충전제에 속하기는 하나 보강을 목적으로 거의 사용되고 있지 않다.

고무 강도의 실제적인 향상은 0.1 미크론 이하의 충전제 입자로서 얻어 진다.

초 미립의 탄산칼슘, 함수실리카 및 무수실리카등은 입자 크기를 감소 시킴으로서 보강력을 증가시킨다.

이들 중 함수 및 무수 실리카는 직경이 0.025 미크론 이하로서 입자의 크기로는 ISAF 및 SAF와 견줄 만 하다.

물론 입자의 크기를 적게 하면 단가는 높아 진다.

보통 충전제의 가격은 파운드당 $0.005~0.08 이내이지만 아연화 및 지당은 다소 고가이고 반면에 무수실리카는 상당히 고가이다.

(2) 탄산칼슘

탄산칼슘은 입자경의 한계로 보아 이용 할만 하다. 천연 그대로 생산 되는 탄산칼슘들은 근원과 순도를 바탕으로하여 주로 선택된다(Table 2.).

일반적인 탄산칼슘은 결정 구조와 경도에 있어서 다양하다. 가장 연하고 가장 미세한 것은 whiting 이라

Table 2. Calcium carbonates produced from natural forms are selected principally on the basis of origin and purity.

1. origin		Chalk (whiting)
		Saccharoidal
		Marble
2. purity		Quariz, mica
		Calcium oxide (pH)
		Tarace metals (Cu or Pb)

3. moisture
4. color

고 일컫는 연질 limestone 또는 chalk 이다.

이들은 가장 널리 사용되는 희석 충진제 (diluent filler)들로서 일반적으로 가장 순수하고 가장 색갈이 희며 침전물에 따라 좌우된다.

주로 석영과 운모로된 대단히 굵은 입자의 존재는 둘째로 중요한 사항이다 (Fig. 4) 아무리 최상급의 whiting 이라 할지라도 소량의 굵은 입자를 포함 하고 있다면 최고의 물성을 제공치 않을 것이다. 가령 325 mesh에 2% 의 체잔분 (residue on screen)에 의하여도 인열 강도는 대단히 감소 한다.

인장 강도와 모듈러스에도 또한 괄목 할만한 영향을 미친다.

적당한 가격에서 보다 높은 강도와 색도를 얻기 위하여는 보다 미세한 합성 탄산칼슘이 요청된다(Fig.5)

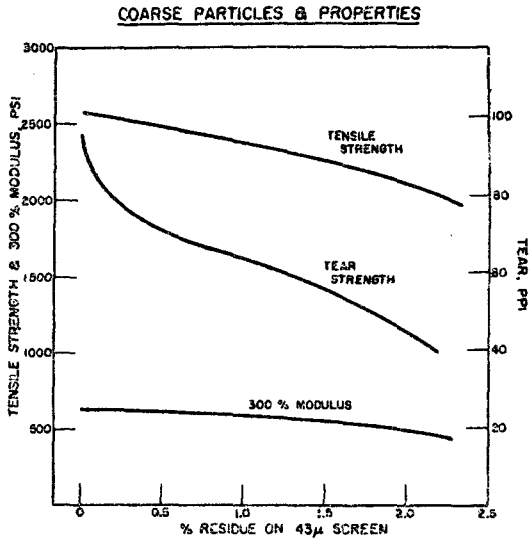


Fig. 4. The presence of coarse pariticles in calcium carbonate reduces effectiveness in rubber reinforcing.

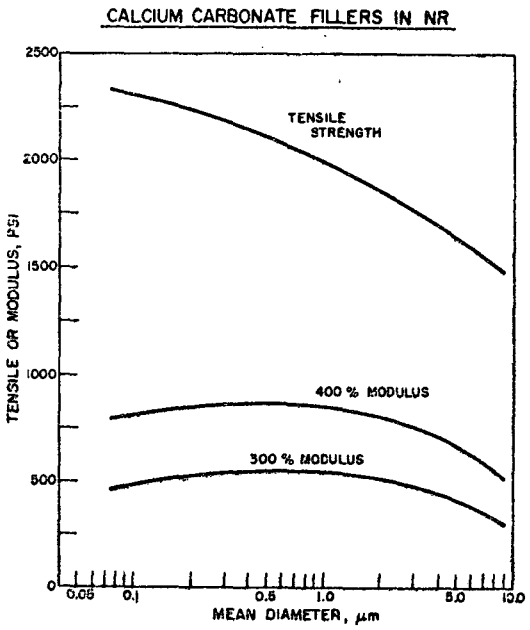


Fig. 5. The finer synthetic calcium carbonates are required where higher strength and color potential at a moderate level of reinforcer cost are called for.

미세하고 부드러운 whiting과 최종적으로는 대단히 미세한 침강 탄산칼슘으로서 보다 굵은 경질 limestone이 대치되었을 경우에는 보강력에 있어서 다소 평탄한 향상이 인장 강도, 인열 강도 및 내마모성에서 입증하고 있다.

최적의 분산을 위하려는 최미립의 탄산칼슘이 종종 oil 혹은 지방산 (fatty acid)으로 표면을 코팅한다.

(3) Clay

고무용 clay는 주로 고령토 (kaolin)로 되어 있는데 미국의 동남부에 주로 존재하고 있다.

일반적인 두가지 종류의 clay가 배합자에 의해서 알려졌다(Fig.6.) 즉 연질고무 제조용 굵은 입자 크기의 연질 clay와 경질고무 배합용 적은 입자 크기를 갖는 경질 clay 이다.

Clay를 완성 하기 위하여는 두가지 공정 처리법이 사용된다.

Air-floated라 일컫는 바람에 의한 분류법이 가장 일반적인 방법이며 이것은 아주 큰 입자를 제거 하는 효과적인 방법이다. 그러나 순도와 색도에 대하여는 침전물에 따라 좌우된다.

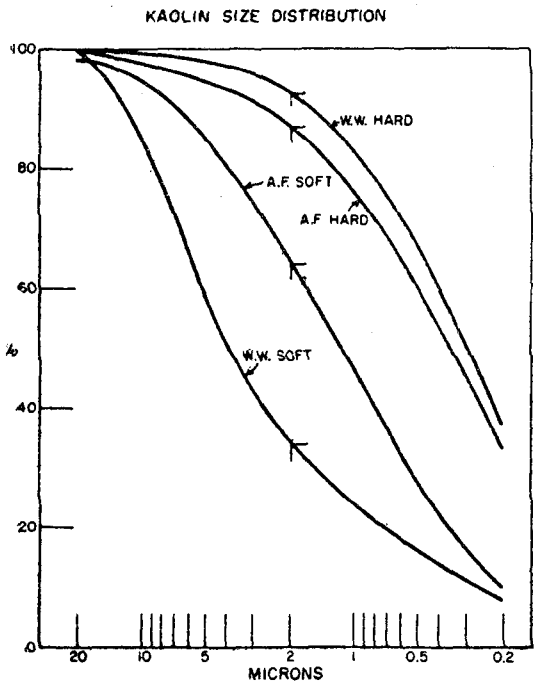


Fig. 6. Rubber grade clays are chiefly kaolins. Two common grades used by compounders include: soft, coarse clays for soft compounds; and hard, small particle-size clays for *compounding* harder rubbers.

수세식에 의한 clay는 일반적으로 색도가 보다 밝으며 pH 와 입자분포가 일정하게 조절된다.

대단히 큰 입자는 수중에 분산되어 있는 clay의 slurry를 걸러냄으로서 제거된다. 크기의 분포는 대형 탱크에 정치한 후에 발취한 부분은 분리함으로서 조절된다.

큰 입자와 미세한 입자의 보다 효과적인 분리는 이 방법에 의해 가능 하다. 경질과 연질 clay의 극단적인 분리는 수세식 분류방법에 의하여 얻어지며(Fig.1.), 송풍식(air-floated) clay는 일반적으로 광범위한 입자 분포를 하고 있는 반면에 수세식 clay에서와 같이 고무중에서 명백한 차이는 없다.

Clay의 특별한 처리는 분산, 개량, 백색도의 향상 혹은 흡수성(water absorption)을 저하 시키는데 목적을 두고 있다.

여러가지 유기 표면 활성제(organic surface active material)는 분산성을 개량하며 따라서 고무의 물성도 개량한다.

수세중에 화학처리는 철, 구리등과 같은 착색 불순물을 제거하며 백색도를 증가 시킨다.

소성처리(calcining)는 결정과 결정층 사이에 있는 수분을 제거하며 따라서 수분 흡수력을 감소 시킨다.

(4) 실리카 및 규산염

최고의 보강성 non-black pigment는 미세입자의 실리카 및 규산염들이다.

마모 및 유연성에 앞서서 피혁을 능가하는 고무화의 외저는 이에 속하는 몇가지의 이용 가능한 안료중에서 1 혹은 그 이상을 포함하고 있다.

함수 실리카는 대부분의 고무 제품에 예외적인 인열 저항을 제공하며 타이어에서 최대 주행거리를 얻기 위하여 카아본 블랙과 함께 사용된다.

이와같은 응용은 과거 20년 동안에 충분히 입증되었다.

무수 실리카는 non-black 충진제 중에서 가장 작은 입자 크기를 보유하며 또한 순도가 높고 적은 수분을 함유하고 있다.

그러므로 전기용으로 사용되는 실리콘고무에 주로 사용되고 있다.

고온보강력, 낮은 친수성 및 높은 전기저항력에 대한 필요성은 실리카와 실리콘고무의 비싼 값을 대변하여 주고 있다. 미국에 있어서는 원료와 제조방법에 따라서 실리카 및 규산염들의 화학적 조성 (Table 3.)이 다르다.

Table 3. Typical compositional properties for silicas and silicates available in the United States.

	Calcium silicate[a]	Sodium silico-alum-inate[b]	Hydrated silica		Anhydrous silica[e]
			Reinf.[c]	Reinf.[d]	
SiO_2, %	65	65	80	88	98
CaO, %	20	...	5	...	...
Al_2O_3, %	...	12	...	...	...
Na_2O, %	...	10	...	...	...
Moisture	5	4	6	5	1
pH	10	10	9.5	7	4
Particle size, microns	0.03	0.04	0.08	0.02	0.015

a. Silene EF, PPG Industries, Inc.
b. Zeolex 23, J.M. Huber Corp.
c. Silene D, PPG Industries, Inc.
d. Hi-Sil 233, PPG Industries, Inc.
e. Cab-O-Sil M-5, Cabot Corp.

Table 3.에서 처음 4가지는 수용성 (Water Souble) 규산염을 산이나 염 (Acid or Salt)을 이용하여 실리카 혹은 규산염으로 전환시키는 수성계(Aquecus System)에서 제조된다. 이 반응생성물은 65~88% 의 실리카와 22%이상의 기타 금속산화물을 포함한다. 또한 정상적인 상태에서는 4~6% 의 수분 (absorbed water)을 함유한다.

그러나 무수 실리카 (Anhydrous silica)는 전혀 다른 공정에 의해서 제조 된다. 상승된 온도에서 silicon tetrachloride는 물과 산소와 반응하여 silica로 직접 산화된다. 반응생성물은 결합수 (bound water), 흡착수 (adsorbed water) 및 금속산화물을 포함하지 않는다.

입자의 크기는 특정한 제조에 따라 다르며 제조공정에서 조절된다.

보강 정도는 Fig.3의 입자크기에 따라 측정된다.

2. 비카아본 충전제의 이용 경향

비카아본 충전제를 이용하고 있는 고무 제품은 다양하지만 이들의 근본적인 응용은 다음과 같이 일반화될 수 있는 기본적 특성에 근거를 두고 있다.

즉 Whiting은 주 용도로서 고무의 물성에 최소한의 변화를 가지는 저렴한 값을 가지고 있으며 clay와 침강 탄산칼슘은 중간 정도의 값으로 알맞는 물성을 제공한다. 함수 실리카와 규산염은 높은 인장강도, 인열강도 및 내마모성을 제공한다.

물론 이들 모두가 불랙에 비하여 색조합에 적합하다. 그러나 특히 지당 (Titanium dioxide)은 백색 혹은 파스텔 (pastel) 식 색조합을 위하여 필수적이다.

충전제들은 각 형태의 독자적인 물성을 얻기 위하여서 공동으로 사용되며 때로는 둘 혹은 그 이상의 충전제나 배합제가 함께 사용될때 합동적인 향상이 되고 있다.

이와 같은 실에는 함수 실리카와 더불러 whiting의 혼합 이용이다 (Fig 7.)

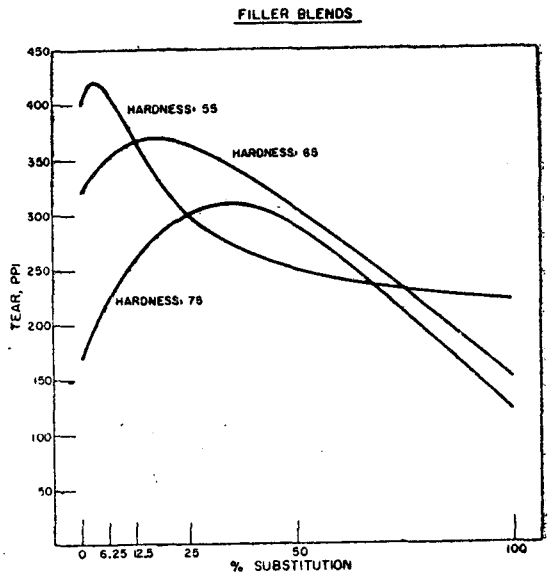


Fig. 7. Combinations of fillers such as whiting and hydrated silica are often employed to gain some combination of the unique but complementary qualities.

충진제를 혼용하는 다른 실에로서 (Table 4.) Silica로 부터 얻어 지는 특유한 인열저항성과 ISAF black의 내마모성을 heavy duty tire용 트레드고무 배합에 합성하였다.

전량 silica로 된 배합은 어떤 카아본 불랙 보다도 우수하였으며 내마모성을 향상 시키기 위한 노력으로 Mercaptosilane (union carbide's silave A-189)이 인열 저항에 손실이 없이 첨가되었다. (Table 4. 참조)

Table 4. Tear strength with Hi-Sil 233.

Natural rubber (SMR-H-5L)	100			
Zinc oxide	5			
Stearic acid	1.5			
Sunolite 240	1.5			
Wingstay 100	1.0			
Thermoflex A	1.0			
Plastogen	5.0			
Hi-Sil 233	45	45	...	15
EPC black (S-3000)	...	...	45	...
IISAF black (N-285)	...	...	...	30
Sulfur	2.5	2.5	2.7	2.5

Santocure NS	1.4	1.0	1.0	1.0
TMTD	0.5	0.5	···	0.2
Mercaptosilane	···	1.0	···	···
ML 4-212	96	77	57	78
Mooney scorch, min./270°F	12	11	17	12
90% ODR cure, Min./300°F	9	7	17	10
300% Modulus, Psi	620	1000	1390	1380
Tensile strength, Psi	3780	3860	4100	3830
Elongation, %	700	660	580	570
Hardness	60	62	60	60
Tear, Die C, ppi	470	620	380	390
Slit tear, ppi RT	217	187	80	110
170°F	171-296[a]	193-340[a]	130	68-168[a]
Compression set,%(B)	25	15	29	19

a:Knotty tear

3. 비 카아본 안료의 새로운 개발

(1) 접 착

Non-Black Pigment는 충전제로서의 역활에만 한정되지 않는다.

한가지 흥미 있는 응용분야는 여러 가지 재질에 대한 고무의 접착력을 증진 시키는 것으로 미립자의 충전제가 더욱 효과적이다.

아연화는 고무의 점착 및 접착력을 향상 시키는 능력에 대하여 특히 주목하였다. 함수 실리카는 금속과 폴리 우레탄에 비극성(Non-Polar) 고무의 접착력을 증가 시키다. 실제로 침강 함수 실리카인 Hi-Sil 233, resocinol 및 hexamethyl-enetetramine을 함유하고 있는 소위 HRH system은 접착제 혹은 라텍스 침적의 필요성이 없이 직물과 금속선에 접착력을 얻을 수 있는 일종의 효과적인 방법이다.

그러므로 "HRH system" 이 벨트, 호스 및 기타 직물로 보강된 고무제품에 이용되고 있으며 다소는 타이어 공업에도 이용되고 있다. (Tabla 5).

Table 5. Adhesion with the HRH modification of a typical carcass stock for passenger car tires.

	A	D
Natural Rubber	70	70
SBR	30	30
SRF Black	45	30
Hi-Sil 233®	···	15
Zinc Oxide	5	5
Stearic Acid	2	2
Process Oil	4	4
Resoricinol	···	2.5
MBTS	0.85	0.85
DPG	0.35	0.35
Sulfur	2.4	2.4
Hexamethylenetetramine	···	1.6
Strip Adhesion, Pounds per inch		
Nylon (Greige)	1.5	90+
Rayon (Greige)	3.5	55

RFL—침적 코드에 대한 카카스 배합고무의 접착력은 우수하지만 비침적 나이론 혹은 레이욘에 대한 접착력은 대단히 낮다. 그러나 비침적 나이론 혹은 레이욘 섬유에 대한 접착력은 HRH system을 이용함으로서 크게 개량될 수 있다. 실제로 HRH system은 정확히 배합되었을 경우에 비침적 코드에 대하여 RFL로 침적시킨 코드의 접착력을 능가하는 접착력을 부여한다.

또한 고온 및 노화후에 접착력의 유지도 우수하다.

와이어에 대한 접착력도 본 system을 이용하므로서 크게 개량된다. 즉 종래의 카카스 배합에 HRH 성분을 단순히 첨가하므로서 Table 6에서 보는 바와 같이 접착력이 거의 배로 된다.

HRH system은 타이어, 벨트 및 호스류에 사용되는 Brass-Plated wire에 특히 효과적이며 고온 및 노화후에도 접착력은 높다. 온도가 높지 않는 한은 표면을 처리하지 않은 강철선에 대한 접착력도 기대할 만하다.

Table 6. HRH adhesion to wire.

	Adhesion[c], Ibs.	
	A	D
Brass-plated wire[a]:		
Original (@R.T.)	77	196
Aged[b] (@R.T.)	64	164
Aged[b] (@250°F)	68	150
Bare steel wire:		
Original (@R.T.)	41	70
Aged[b] (@R.T.)	35	60
Aged[b] (@250°F)	15	23

a:Wire Cord constructure: 5×7×3×1 (0.0059″)
b:Aged 48 hrs. at 212°F
c:ASTM D 2229-T63, 1-inch pull through

그러나 HRH system을 이용할 경우 모든 배합제는 잘 분산되어야 하며 hexa, 및 resocinol의 조기 반응을 반드시 피하여야 한다. 결정성 resocinol은 효과적

으로 분산 시키기 위하여 충분히 높은 혼합 온도에서 반바리에 투입될 수 있으며 이와 같은 투입방법 대신에 고무 masterbatch 형태로 혹은 스테아린산과 공혼합으로서 첨가될 경우도 있다.

이들은 반바리 혹은 오픈 로울 (open roll) 상에서 용이하게 분산되어 진다.

Hexamethylenetetramine 은 분산이 용이한 형태이어야 하고 250°F 이하에서 첨가되지 않으면 안되는데 Hexa. Flo. Powder, masterbatch 및 여러 가지 oil-paste 를 포함하고 있는 몇가지 형태가 이용되고 있다.

Resorcinol 및 Hexamthylenetetramine 을 사용한 스트립의 접착에 미치는 충전제의 영향을 Table 7에 표시하였다.

Table 7. Effect of fillers on strip adhesion using resorcinal and hexamethylentetramine(formulations similar to A and D.)

Filler	Strip Adhesion, lbs.[a]
SRF—black	29
SRF—Hi-Sil 233®	80+
SRF—Silene D®	70
SRF—Silene EF®	80+
SRF—clay	31

a To greige nylon, square woven.

단지 미세한 실리카 및 규산염만이 접착력을 향상시키고 있음을 발견할 수 있다. 분명히 접착력을 증가시키는 데는 크기가 작은 입자와 결합할 수 있는 높은 에너지의 표면 및 큰 표면적을 요한다.

이 외에도 hexamethylenetetramine 이 활성을 가지는 성분일 경우에는 이를 대용제료로 대치 사용함으로서 이에 대한 문제점을 해결할 수 있다.

대용 가능한 재료로는 hexamethoxy-methyl-melamine (Cyrez 966) 및 유사품인 Cohedur A 두가지를 들 수 있다. 예를 들면 Cyrez 966 은 나이론 및 brass-plated wire 에 대하여 이미 소개한 것과 비교 할만한 접착력을 가지고 있으며 Cyrez 966 을 사용하였을 경우에 고온 및 노화후의 영향을 나타내면 Table 8 과 같다.

Table 8. Wire adhesion with modified HRH system.

Natural rubber (SMR-H-5L)	100	100
N-330 black	45	45
Hi-Sil 233	15	15
Stearic acid	2	2
Antioxidant	3	3
Naphthenic oil	8	8
Zinc oxide	5	5
Resorcinol	...	2.5
Morpholino-sulfenamide	0.8	0.8
Sulfur	3.0	3.0
Cyrez 966[a]	...	3.0
Cure, min. 300°F	30	30
300% modulus, psi	1320	1340
Tensile strength, psi	2760	2570
Elongation	490	420
Adhesion to brass-plated wire, (3×1)+(6×1), lb. /in.		
Room temp., original	69	128
Pulled at 250°F, original	82	150
Aged 72 hrs./250°F	76	156
Wire covered, %	30-40	90-100

a: Hexamethoxymethylmelamine, American Cyanamid Co.

(2) 섬유 보강제

HRH system 의 또다른 기능은 단섬유와 기타 Non-Black 충진제로서 보강된 고무의 성능을 개량하는 것이다. (Fig. 8.)

레이온의 단편이 고무 배합에 첨가 될 때 예외적인 강성 (stiffness)을 제공한다. 그러나 재래식 배합에서는 접착력이 약해서 강성의 손실이 있다. 이러한 결함은 HRH 의 첨가 조정함으로서 극복할 수 있다.

일면의 실험 결과 12 volu.% 의 섬유충전은 25volu.% 의 FEF-black 충전에 필적할만 하였다.

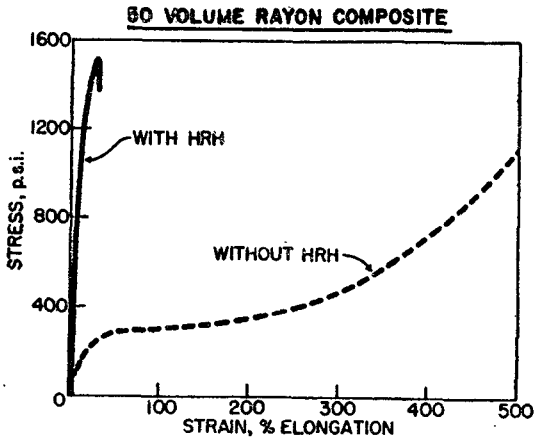


Fig. 8. The HRH system is also used to improve the performance of rubber reinforced with short fibers.

섬유에 의한 고무의 stiffening 효과는 카아본 블랙으로 인한 효과 보다 높았다. 유리 섬유와 calidria HPP (직경 0.02 미크론의 석면섬유)가 가장 높은 효율을 나타 내는데 이는 아마도 보다 높은 강성의 섬유에 기인되는 것으로 생각된다.

섬유 보강제를 포함 하는 배합 고무의 동적 성능을 표 9에 표시 하였다.

이 표에서 섬유 보강제는 종래의 충전제와 동등한 동적 모듈러스에서 보다 높은 resilience 및 낮은 발열을 제공 할 수 있음을 보여 주고 있다.

또한 높은 동적 모듈러스는 resilience 및 발열의 손실이 없이 섬유 보강제로서 얻을 수 있음은 명확한 사실이다.

HRH system으로 얻어진 접착력과 단섬유에 의해서 생성된 보강력의 결합은 고무기술에 있어서 새로운 차원을 이루었다.

Table 9. Dynamic properties with fiber reinforcement.

Natural rubber	100
Hi-Sil 233	12
Filler	12 Vol. % Fiber, or 27 Vol. % FEF Black
Resorcinol	2.5
Zinc oxide	5
Hexa Flo Powder	1.6
MBTS	0.7
DPG	0.3
Sulfur	2.5

	Rayon	Fiber Glass	Calidria HPP	FEF Black
100% modulus, psi	1450	1650	2080	460
Tensile Strength	1840	1650	2510	3560
Elongation, %	150	110	120	430
Yerzley Dynamic modulus, psi	1506	1444	2819	1381
Resilience, %	82	88	71	74
Goodrich Flexometer (212°F, 22.5%, 24.5 Ib.)				
Heat Build-Up,°F	43	25	61	83
Set, %	9.3	4.7	13.2	16.9

(3) 표면 활성

대부분의 non-black pigment의 화학적인 특성은 고무와 강력한 결합을 이루지 못하리라는 것을 시사하여 주고 있다.

즉 고무와 공존할 수 없는 충전제의 부적합성이 몇 가지 경우에서 분산을 저해 하였다.

그러나 여러 가지 non-black pigment는 고무에서 이들의 성능을 향상 시키기 위하여 표면을 변경하였다.

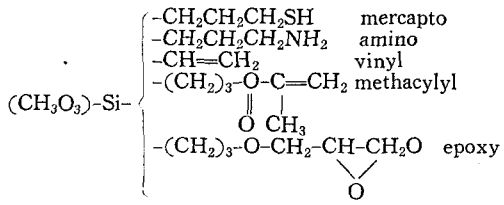
아연화, 침강탄산칼슘 및 clay는 분산도를 향상 시키고 보다 효율적인 충전제로 만들기 위하여 표면 활성제로 표면이 코팅 되었다.

최근에 clay는 고무에 기여하는 물성을 개량키 위하여 화학적으로 활성인 silane으로 변경되었다.

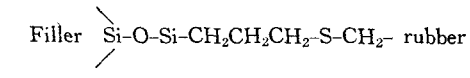
실제로 고무와 화학결합을 제공하기 위하여 충전제 표면의 반응성을 변경할 수 있다.

Table 10의 유기관능기를 가지고 있는 silane은 이러한 목적에 효율적인 물질이다.

Table 10. Organo functional silanes



Typical filler-rubber Bonding:



silane의 왼쪽 methoxysilyl 기는 예를 들면 clay, silica 및 silicate와 같은 silanol 기를 포함하고 있는 충전제와 반응하며 오른편의 관능기는 고무부분과 반응한다.

황 가황고무에 대하여는 mercaptosilane이 효과적이다.

Table 10의 아래 예는 충전제—고무의 결합을 나타내 것이다.

따라서 충전제 표면에 하나 혹은 그 이상의 고무—관능기를 도입한다는 것은 가능하다.

Polyurethane계의 경우는 amino 및 epoxy-silane이 효과적이며 peroxide 가황고무에 대하여는 vinyl 및 methocrylyl이 효과적이다.

Silica 충전 SBR에 대한 mercaptosilane의 영향을 Fig.9에 표시하였다.

60 phr의 Hi-Sil 233과 0.7 phr의 mercaptosilane을 포함하고 있는 SBR 가황고무는 60 phr의 Hi-Sil 233은 포함하고 silane은 포함하지 않는 동일한 SBR 가황고무 보다 전체 신장율에서 보다 높은 응력을 나타내고 있다.

Fig. 9의 두 가황상태는 현저한 가교결합의 증가가 "coupling reaction"으로 일어 나고 있음을 보여 주고 있다. 이와 같은 가교결합의 증가는 자동적으로 높

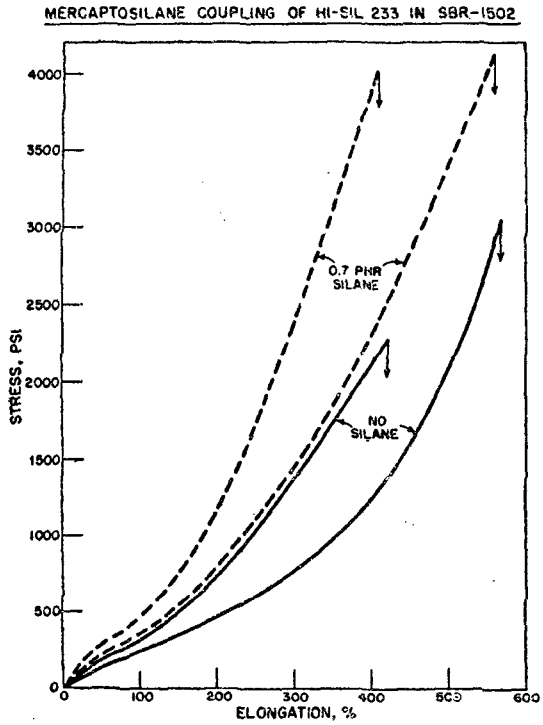


Fig. 9. Mercaptosilane significantly improves *modulus and tensile strength of silica-filled SBRs.* Two cure states show better crosslinking with coupling.

은 모듈러스를 나타 내지만 coupling은 보다 강한 강도를 나타 낸다. 이 coupling 기술은 함수 실리카 혹은 clay를 포함하는 고무물성에 대단한 개량을 나타 내었다.

clay 충진 EPDM 고무에서 Mercaptosilane은 모듈러스와 인장강도를 현저하게 증가 시킨다.

동시에 신장율과 발열은 저하되었다.

clay 충전 poychloroprene에서도 동일한 변화가 일어 나는 것을 알게 되었다.

여기서 신장율에서 감소는 대단히 크다. 이것은 모듈러스에 있어서 상당한 증가를 설명하고 있다.

높은 가황상태에서 인장강도의 보유는 중요한 coupling activity를 표시한다.

Polyurethane 고무에서 amino-silane은 효과적인 coupling agent 이다.

인장강도에 있어서 크나큰 증가는 clay와 고무결합 사이에 coupling을 나타내 주고 있다.

최대의 내마모성을 얻기 위하여는 적은 입자크기의 결합 및 충전제와 고무 상호간의 작용이 근본적인 요소인 듯 생각된다. 광범위한 평가는 silica 충전 고무에서 다루었으며 이들 중 몇가지를 기술하겠다.

SBR 고무에서 mercaptosilase은 Hi-Sil 233으로서의 보강력을 개량한다. (Table 11.) 대표적인 Hi-Sil 충전 SBR 고무가 mercapto-silane이 존재할 경우와 부재시 그리고 트레드용 카아본 배합으로 비교되었다. Mercaptosilane은 카아본 블랙 충전배합의 물성에 필적 할만한 물성치로 신장율과 모듈러스를 증가 시켰다. 동시에 발열은 실용적인 수준으로 감소 하였다.

Table 11. Effect of mercaptosilane coupling on a *Hi-Sil-fijled SBR compound.*

SBR 1502	100	100	100
Hi-Sil 233	60	60	···
N-285 black	···	···	60
Process oil	10	10	10
Zinc oxide	4	4	4
Stearic acid	···	···	2
PBNA	1	1	1
Flexamine	1	1	1
MBTS	1.5	1.5	0.8
DOTG	*1.5*	*1.5*	*0.3*
Sulfur	2.75	2.75	1.85
Carbowax 4000	1.5	···	···
Mercaptosilane	···	1.5	···
ML 4-212	100	77	76
300% Modulus, psi	720	1980	2210
Tensile	2690	3770	3510
Elongation, %	580	460	400
Hardness	71	67	74
Goodrich Flexometer△T,°F	85(BO)	49	73
Compression Set,%(B)	25	12	20
Pico Abrasion index, %	81	131	170
Road wear index	79	114	110

이경우에 가장 괄목 할만한 변화는 트레드 마모로서 Hi-Sil 트레드의 표면 마모 지수를 80%에서 110% 혹은 카아본 충전 트레드와 동일한 수준으로 개선하였다.

Mercaptosilane의 발열 및 트레드마모에 대한 영향은 주목할만 하다. (*Fig. 10*) 0.5 phr 또는 실리카에 대하여 1%이하의 소량일지라도 발열은 25°F까지 감소하며 트레드 마모율은 40% 까지 증가 한다.

트레드 마모에 최대효과는 silica에 대하여 약 2% 정도에서 나타 나고 있다.

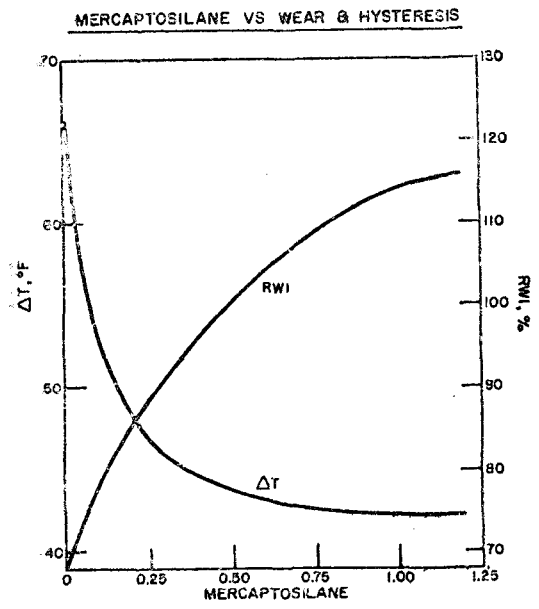


Fig. 10. Even small quantities of mercaptosilane —less than 0.5 phr or 1 per cent on the silica— reduces heat build-up by 25°F, increases tread wear by 40 per cent.

이러한 사실은 물성이 조건에 맞도록 조절될 수 있는 본 기술의 함축성을 표현하는 것이다.

동일한 물성의 향상이 최근 승용차용 트레드에서 mercaptosilane 을 사용함으로서 얻어 졌다.

유전 SBR 고무와 polybutadiene 고무의 혼합 고무를

Table 12. Effect of coupling agents: NBR-Sulfurless Cure.

Medium high nitrile rubber·····	100.0			
Zinc oxide ·····	5.0			
Stearic acid ·····	2.0			
Lubricant ·····	1.0			
DOP ·····	10.0			
Antioxidant ·····	1.0			
Hi-Sil 233 ·····	70.0			
TMTD 3.0 ·····	3.0			
Sulfur ·····	0.2			
A-189 ·····	1.2			
ML-4@212 ·····	106	82		
Stress-strain at 10/300···	Original	Aged[a]	Original	Aged[a]
300% modulus, psi·····	820	···	2010	···
Tensile, psi ·····	3060	3080	3640	3507
Elongation, % ·····	570	560	440	370
Hardness ·····	78	84	78	84
Compression set, %(B)	35		22	
NBS abrasion index, %	86		234	

a: 70 Hrs, @212°F

사용할 때 카아본으로 조절한 경우와 대등한 트레드 마모율이 실현되었다.

Nitrile 고무에 있어서도 mercaptosilane 은 동일한 효과가 있다. (Table. 12)

Silane 1.2 phr 만으로도 모듈러스는 거의 3배 가량 증가하였으며 반면에 영구 압축율은 만족할만한 수준으로 감소하였다.

Silane 을사 용함으로서 얻어지는 이점인 점도의 감소가 이 데이타에서 관찰되었다.

더욱이 mercaptosilane 은 이 무황 가황 (sulfurless cure)에서 노화에 영향을 받지 않는다.

내마모성은 현저하게 증가 되었으며 보강력이 coupling 에 의해서 개량 된 증거이다.

천연고무, EPEM 고무, Chloroprene 고무 및 Epichloro hydrin 고무에서 기타 여러 가지의 연구가 행하여 졌는데 모두 mercaptosilane 의 coupling 활성도와 일치하며 모든 고무에서 개량된 모듈러스, 인장 및 동적성능이 얻어 졌다.

Silane 을 사용함으로서 얻어 지는 개량에 소요된 비용은 여러 가지 용도면에서 볼때 비경제적일지도 모른다. 그러나 몇몇 고무 제품의 특수 조건은 이 방법으로 성취될 수 있다.

High resilience, low set, 기체의 투과력 그리고 어떤 경우에 silica-silane 의 혼합에 의해서만 얻을 수 있는 색상 (color)을 필요로 하는 nitrile 고무, EPDM 고무 및 epichlorohydrine 고무배합을 포함한다.

4. Non-Black Pigment 의 장래

물론 현존 제품으로 발전이 계속될 것으로 믿어 지며 또한 다소의 새로운 품종도 개발될 것이다.

가령 예를 들어서 보다 훌륭한 resilience 및 modulus 를 갖는 non-black pigment 가 요구되고 있으며 보다 안정화된 점도 및 가황 효율을 갖는 non-black pigment 들을 갈구하고 있으므로 이러한 제품은 머지 않은 장래에 개발 될것으로 본다.

섬유질 충전제 (fibrous filler)의 응용분야에 새로운 혁신을 경주하면 향상된 접착력을 갖는 섬유의 특성을 충분히 이용할 수 있을 것이다.

non-black 충전제의 표면 활성의 조작은 보편화될 것이며 이런 가능성은 충분히 있다.

본장에서 몇가지의 예를 들었으나 이 이상으로도 고려할 수 있다.

이제까지 충전제의 입자의 크기와 구조는 뜻한대로 변경해 왔지만 표면활성은 낮거나 높았다 (Fig. 11)

여러 가지 유익한 성능은 활성도, 분광 (Activity Spectrum)의 양단에서 얻었다. 예를 들면 높은 인열강도는 분명히 낮은 활동도와 관련이 있는 반면에 높은 내마모성은 높은 활동도를 요하였다. 우리는 표면 활성을 조절함으로서 단일 안료에서 두가지 성능을 얻을 수 있음을 알았다.

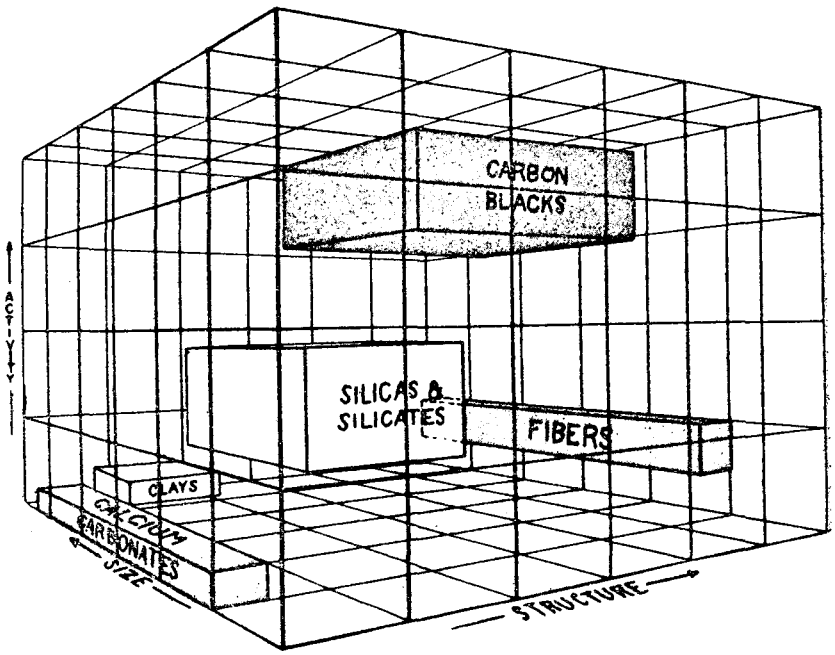


Fig. 11. The broad spectrum of particle size and structure of non-black fillers already provides a wide variety of properties; but, with the coming of tailored surface activity of these fillers, the possibilities for improved modified rubbers could become enormously greater in the future.

Fig.11의 고무용 안료의 위치 배열은 물성의 다양성을 나타내 주고 있다.

아무튼 non-black 충전제의 전망은 의외로 밝다.

아마도 보다 만능적인 충전제가 최종적으로는 등장할 것이며 특수한 배합 첨가제의 현명한 선택으로 여러 가지 크기구조 및 활성에 융통성을 가질 것으로 믿어진다.

<저자>

M.P.Wagner, Chemical Div.

PPG Industries, Inc.

Barberton, Ohio

<Topics>

아연화의 再評價

고무工業에서 중요한 배합제인 亞鉛華(Z_nO)에 대하여 耐光性의 向上, 耐熱性의 向上, 引張特性의 向上 등등에 對한 고찰이 그 요지로서 오래도록 사용되어 오던 탓으로 현재는 거의 묵과되고 있는 실정인 아연화에 대한 再評價의 總說이기에 소개한다.

Zinc oxide pigment. By G.E. Gnove. Rubber Age, 103, 55~64 (1971)에서