

고무보강충진제의 작용과 효과

權 東 勇[※]

1. 서 언

보강충진제의 고무에 대한 기여도는 가황제에 다음가는 중요한 자리를 차지하고 있는 것은 두 말할 나위도 없다.

보강충진제는 고무가황물의 여러가지 물성을 개선한다는 점은 물론이거니와 고무제품의 용적을 증가시키는 증량제(增量劑)로서의 목적을 포함하여 배합 코스트의 절감외에도 가공성을 개선한다든지 특수용도의 제품에 사용된다는 점으로 봐서도 비중이 큰 것이다. 이차대전 후에 와서는 합성고무에 있어서는 필요불가결한 위치에 있는 것이다. 여기에서 이야기하고자 하는 것은 보강충진제의 역할이 문제이지 이것의 구별이 문제가 될수 없다는 점에서 일의적으로 고려하기로 한다. 이하 보강충진제를 충진제라고 부르기도 한다.

2. 고무공업과 충진제

고무에 유황을 배합하여 가교(架橋)시키므로써 고무 특유의 탄성을 가지게 하면 요구되는 더터 물성을 나타낼 수가 없다. 여기서 여러물성, 즉 인장강도, 경도, 탄성, modulus, 마모저항, 인열저항 등을 개선하기 위해 첨가되는 것이 보강충진제이다.

여기서 원료고무 자체에 대해서 고려할 것 같은데 신장시켰을 때 강한 절정강도를 나타내는 “자기보강성(自己補強性)” 고무와 비결정성이기 때문에 보강충진제를 배합하지 않으면 기계적 강도가 나타나지 않는 “비보강성(非補強性)” 고무가 있는데, 자기보강성고무라고 해서 기계적 성질이 있는 것이 아니므로 소요되는 성질을 나타낼과 동시에 고무의 용적을 증가시킬 목적으로 다량의 보강성 충진제나 불활성(不活性) 충진제를 사용하고 있다.

또 제품의 성능향상은 물론이거니와 경비절감을 충진제 선택과 사용여하에 달려 있다.

Table 1은 보강성 충진제를 첨가함으로써 나타내는 영향을 보여 주고 있다¹⁾. 일반적으로 고무용 충진제로서 요구되는 조건으로서의 다음과 같다.

- ① 고무와 친화성이 있어야 하고,

Table 1. 보강성충진제의 영향

고무종류	고무의 물성 (충진제 배합없음)		고무의 물성 (카본블랙 배합)		
	인장강도 (kg/cm ²)	신장율 (%)	인장강도 (kg/cm ²)	신장율 (%)	
차기천인고무	175~250	750~850	250~320	550~650	
보강성클로로부렌고무	210~280	800~900	210~250	500~600	
부틸고무	175~210	750~950	175~210	650~850	
비보강성고무	SBR	14~21	400~600	175~250	500~600
	니트릴고무	42~50	500~700	280~320	500~650

② 고무 중에 입자가 분산가능한 범위내에서 될 수 있는한 크기가 작아야 하고,

③ 입자의 형상은 구형(球形)이어야 하며,

④ 고무 중에서 응집되어 분산성을 해쳐서는 안된다.

3. 고무 보강이론의 개념

a) 보강인자

충진제가 가황고무에 미치는 보강효과를 내가지 인자(因子), 즉 입자의 크기, 형상 및 고무에 의한 충진제의 습윤(濕潤) 정도와²⁾ 입자의 표면구조³⁾에 따라 결정된다는 것은 일반적으로 널리 알려져 있는 사실이다.

입자의 크기는 입자의 직경, 즉 입경(粒徑)을 말하는 것인데 궁극적으로는 비표면적(比表面積)과 직접적인 관계가 있으며 습윤도(濕潤度)는 응집력(凝集力)과 관계가 있다.

여기서 입경과 표면구조가 가장 중요한 인자이며 고무에 완전하게 분산되는 충진제일수록 입경으로 보강효과를 결정지을 수 있는 직접적인 수단이 될 수 있다. 다시 말하자면 충진제의 입경을 작게 할수록 보강효과는 증가한다. 고무가 충진제를 습윤시키지 않는 한 milling에 의해서도 분산이 완전하게 되지 않으므로 습윤도로서 고무에 분산되는 충진제의 유효입경(有効粒徑)을 정할 수가 있고 입자와 고무사이의 결합정도, 즉 응집정도를 결정지을 수가 있다. 여러 가지 충진제와 가황고무 사이의 결합강도는 습윤도에 관계되는 것인데 단지 충진제는 가황공정중에 있어서 화학적으로 불활성이므로 그 입자들은 고무와 접촉된 상태, 즉 고무에 의해서 습윤된 상태로 존재하는 것이다.

※ 工業標準試驗所

Milling 과 calendering 과정 중에 입자가 배일되므로 여기에서 등방성(等方性)입자와 비등방성(排等方性)입자간에 차이가 난다.

비등방성의 경우는 입자가 미세하다 하더라도 보강효과가 비정상적이지만 미세한 등방성의 경우는 분산이 잘 되며 습윤도가 우수하다.

b) 콜로이드계의 표면에너지

지금 액체와 기체사이에 존재하는 표면에 대해 생각해 보자. 표면을 유지하려고 하는 힘이 곧 표면장력이다. 여기에 다른 표면이 개체되면 이때는 계면장력(界面張力)이 된다.

어떤 물질이 어떤 계(系)에 분포되어 있다면, 즉 물속에 어떤 분말이 부유(浮遊)하고 있거나 고무중에 충전제가 분산되어 있다면 여기에는 어떤 상당량의 표면에너지가 생성된다. 이 표면에너지는 두 량(量)의 적(積)으로 표시된다.

먼저번의 현탁액의 경우 표면장력과 면의 넓이의 적으로 표시될 것이고 고무와 충전제의 경우에는 계면장력과 생성된 두면(二面)의 적으로 표시될 것이다. 이와 같이 표면에너지는 표면적이 감소되거나 계면장력이 감소되면 같이 따라서 감소된다. 이러한 표면에너지는 아주 활성적인 형태의 에너지이므로 용이하게 일어나 다른 형태의 에너지로 전환된다.

일반적인 용액에서 나타나는 표면에너지는 그 계에 존재하는 운동에너지에 비해 무시할 수 있는 반면에 콜로이드계에서의 표면에너지는 표면적이 크므로 비교적 크다.

콜로이드계에서는 당초에는 표면에너지가 지배적인 에너지가 되지만 반응이 진행됨에 따라 이 표면에너지는 변한다.

예로서 카본블랙같은 충전제를 고무에 배합할 경우 고무는 카본블랙의 입도(粒度)에 해당되는 만큼 세분(細分)된다고 할 수 있으므로 이때 고무가 세분되므로서 싱기계 되는 표면적의 크기에 해당하는 만큼의 일을 받아야 할 것이다. 즉 고무가 카본블랙에 의하여 충분히 세분되어, 다시 말하자면 카본블랙이 고무에 분산되자면 그만큼 정도의 일을 해 주어야 한다는 것이 된다.

4. 입자의 크기 (粒徑)^{5,6,7)}

a) 용적증가

sippel⁹⁾과 Green⁹⁾에 의하면 배합고무의 체적증가와 strain에 있어서 충전제 입자의 평균직경에 근사적으로 관계가 있다고 했다. 다시 말하자면 고무를 신장했을 때,

Table 2.

충진제의 표면적과 보강력과 신장시의 용적증가²⁾

충진제	표면적 (in ² /m ³)	Modulus 증가도	200% 신장시의 용적증가	탄성에너지
Carbon black	1,905,000	42	1.46	640
Lamp black	1,524,000	41	1.76	480
China clay	304,800		—	405
Red oxide	152,400		1.9	355
Zinc oxide	152,400	25	0.8	530
Glue	152,400	29	—	344
Lithopone	101,600		—	—
Withing	60,950	17	4.6	410
Fossil fluor	50,800	14	3.5	365
Barytes	30,480	8	13.3	360

① 충전제가 조립(粗粒)일수록 용적증가현상은 특이 커지며 미립(微粒)일수록 영(零)에 가까워지며,

② 최고도로 미세한 충전제인 경우에는 입자의 크기와 용적증가 사이의 일반적인 관계에서 생각할 수 있는 사실보다는 용적증가가 훨씬 커지고,

③ 충전제농도가 증가함에 따라 용적증가도 증가한다고 한다.

이와 같이 Sippel 과 Green 은 용적증가를 충전제와 고무와의 관계로서 구명했던 것이며 또 용적증가가 일어나는 원인으로서 외부적인 힘이 작용하면 고무와 충전제 입자가 분리되어 힘의 작용방향, 즉 장력방향과 평행한 방향으로 입자주위에 공극(空隙)(Fig. 13~16 참조)이 생성되므로 용적증가(Table 2 참조)가 일어난다고 했다.

b) 임계입경(臨界粒徑: Critical particle size)¹⁰⁾

고무와의 결합력을 구명하기 위하여 Hock 등¹¹⁾은 팽윤일에 의한 고무와 충전제간의 결합과괴시의 에너지를 측정하였으나 Depew 등은 “임계입경”이라는 개념을 도입하여 결합력을 구명하였다. 즉 신장된 고무를 현미경으로 관찰하여 분리된 입자수와 결합되어 있는 입자수가 각각 반씩일 때의 일정면적에서의 입자들의 평균입경, 즉 비율로 따져서 50%씩을 차지할 때의 입자들의 평균입경을 측정하여 결합력을 연구하였다. Depew 등의 “임계입경” 개념을 이용한 충전제와 고무와의 결합력이라든가 가황시간이 결합력에 미치는 영향을 보면 Fig. 1 및 2와 같다.

Fig. 1에서 사용된 coal은 무연탄인데 카본블랙과 같은 정도의 휘발분을 함유하고 있으며 비표면적도 카본블랙과 같은 정도로 분쇄된 것이다.

ZnO의 영향이 작은 것은 시편용 투명고무 배합이므로 배합량이 작기 때문이고 CaCO₃는 ZnO와 반응하

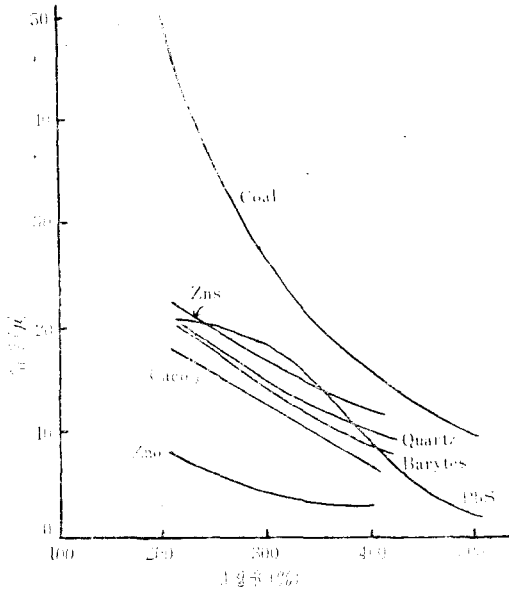


Fig. 1 각종 충전제의 고무에 대한 응집성

의 CO₂와 수분을 생성하게 되므로 결합력의 약화를 초래하기 쉽고 PbS와 ZnS는 표면이 어느 정도 산화되기 때문에 임계입적측정에 약간의 오차가 개재될 우려가 많다.

결합력과 가황시간과의 관계를 보면(Fig. 2) stiffness도 충전제와 고무계면에 작용하는 힘에 다소나마 영향

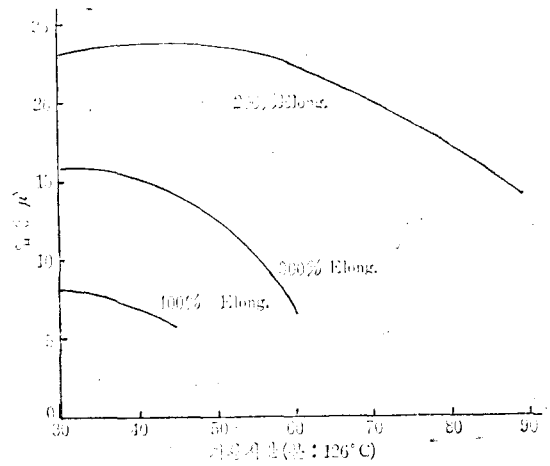


Fig. 2 가황과 응집과의 관계

을 주는 인자가 되고 있다.

c) 입자의 응집현상¹²⁾

흔히 사용되는 충전제, 즉 whiting, lithopone, light calcium carbonate 같은 것들은 침강법으로 만든 것인데 건조공정을 경과되면 입자들이 응집되어 존재하는 경향이 많다. 이런 것들은 milling을 한다 해도 만족

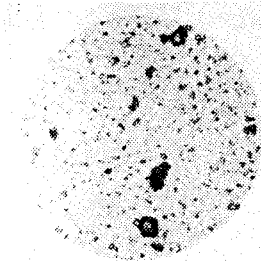


Fig. 3 Antimony Pentasulfide 응집체

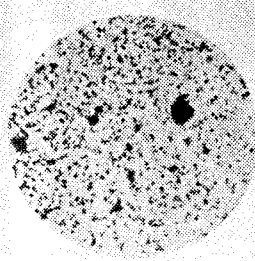


Fig. 4 Iron oxide 응집체

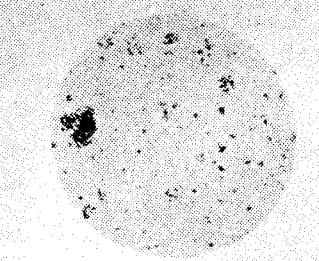


Fig. 5 Whiting 응집체

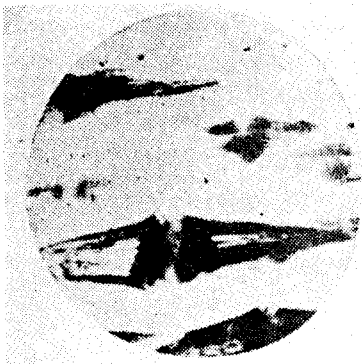


Fig. 6 300% 신장시의 고무중의 whiting의 응집체



Fig. 7 충전제의 응집으로 인하여 고무가 stress를 받았을 때의 전단되기 쉬운 부분

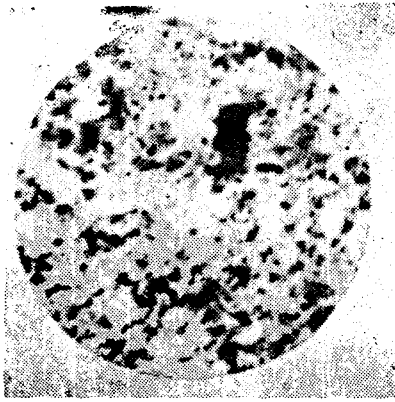


Fig. 8 고온 처리된 Gas Black—심한 응집체가 고무 중에 분산되어 있다.

스더운 분산이 어려워 응집된 상태로 분산이 되기 때문에(Fig. 3.4 및 5 참조)이 응집된 입자들이 마치 한 개의 입자로 작용하게 되므로(Fig. 6) 가황고무에 stress를 주면 쉽게 파괴된다(Fig. 7). 이런 이유로 해서 가황물의 물성이 열화(劣化)된다.

d) 열처리와 보강효과

열처리의 경우도 입자들을 응집시키는 원인이 된다. Zinc oxide의 경우 응집은 물론 lead 성분이 소량 있으면 응집입자들이 치밀질로 된다. 미분상(微粉狀) 카본의 경우도 마찬가지이다. 결과적으로 충전제를 열처리하던 입도가 커지게 되어 milling을 철저히 한다고 해도 분산은 잘 되지 않으므로 보강효과가 감소된다.

5. 습윤도(濕潤度)

a) 입경의 영향

액체가 고체표면에 흡착되면 액상막이 형성되며 고체를 습윤시키게 됨으로서 고체와 액체는 서로 부착되게 된다. 고무배합경우도 이와 같은 이유로 해서 충전제를 분산시킨다. 그런데 이 습윤성은 충전제 입자와 고무 사이에 존재하는 응집력의 크기에 의존하게 되는데 이 현상은 가황고무의 strain에 대한 용적증가를 관찰해 보면 알 수 있다. 즉 장력의 작용을 받아 충전제와 고무의 결합부분에서 생성되는 공극(空隙)의 상태 여하에 따라 충전제 입자와 고무사이의 습윤정도가 결합강도에 비례한다는 것을 알 수 있다¹²⁾.

일반적으로 미립일수록 습윤성은 좋아지고 공극생성이 거의 없다. 따라서 용적증가 정도는 배합충진제의 입경에 의해 결정된다.

b) 불활성 충전제의 보강효과

불활성 충전제는 고무배합물중으로 공기를 함유하는 경향이 있고 입자주위에 기체막을 형성하기 때문에 보

강효과는 거의 없다고 할 수 있다⁹⁾. 즉 충전제와 고무 사이에 기체막이 존재하기 때문에 습윤이 잘 될수 없다.

c) 분산성과 습윤

충진제의 종류에 따라 분산정도가 차이가 나는 것은 흡착기체가 원인이 되기 때문이다. 충전제 입자에 공기가 강력하게 흡착되어 가황고무에 그대로 잔류하게 되는 경우도 있다. 예로서 보강효과가 우수한 zinc oxide와 gas black의 경우 이들은 제조공정을 거치는 동안 캐스가 입자표면에 흡착되어 입자표면을 에워 싸주기 때문에 보관중에도 응집현상이 일어나지 않으며 분산성도 아주 우수한 것이다. 이 흡착된 캐스는 milling과 가황공정을 거치는 동안 용해되기 때문에 입자와 고무가 충분한 접촉을 하게 된다¹²⁾.

따라서 습윤성도 충전제 입자들의 표면활성 여부에 따라 좌우된다. Fig. 9, 10 및 11은 이들 활성 충전제들의 가황물을 변형시켰을 때의 상태를 나타낸 것인데 입자가 클수록 공극이 생성되는 경향이 있음을 알 수 있다.



Fig. 9 균일한 분산상태. 입자가 작고 공극생성도 거의 없다.

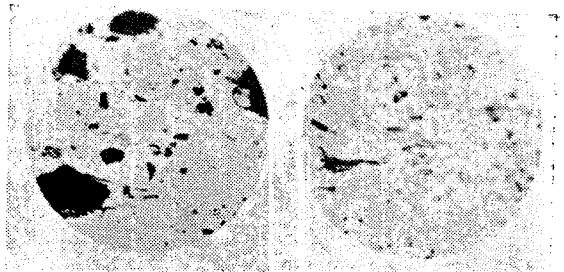


Fig. 10 탄성한계까지 신장했을 때의 ZnO가 첨가된 고무, 큰 공극이 보인다. 입경이 큼

Fig. 11 탄성한계까지 신장했을 때의 함유된 litharge. 입경이 다소 작으므로 공극생성이 작다.

6. 입자의 형상

a) 결정질(結晶質)과 비결정질(非晶質)

결정성 여하에 따라 보강효과는 판연히 달라진다. Calcium carbonate 나 china clay 같은 결정성 충전제는 인입저항을 감소시키지만 zinc oxide 나 carbon black 같은 것들은 이런 영향을 주지 않는다. calcium carbonate 나 china clay 및 magnesium carbonate 같은 무기질 충전제들은 결정형상이 대개 침상(針狀) 혹은 판상(板狀)구조를 하고 있고 비결정질은 거의 구(球)에 가까운 모양을 하고 있다.

따라서 충전제가 결정질인가 비결정질인가에 따라 인장강도, 인입강도, 마모저항, modulus, 경도 등 제 물성(諸物性)에 미치는 영향이 크게 달라진다.

b) 등방형(等方形)과 비등방형(非等方形)

Vogt 와 Evans¹²⁾은 충전제의 결정성에 따라 등방형과 비등방형으로 구분하였다.

거의 똑같은 크기라고 해도 등방형이나 비등방형에 따라 보강효과가 달라진다. Magnesium carbonate 이나 china clay 같은 것들은 입자크기로 보면 보강효과가 그다지 없는것 같으나 비등방형인 관계로 보강성이 크다. 비등방성이 주는 영향이란 modulus가 커지는 점은 있으나 여러 물성에 좋지 않은 영향을 주는 수가 많

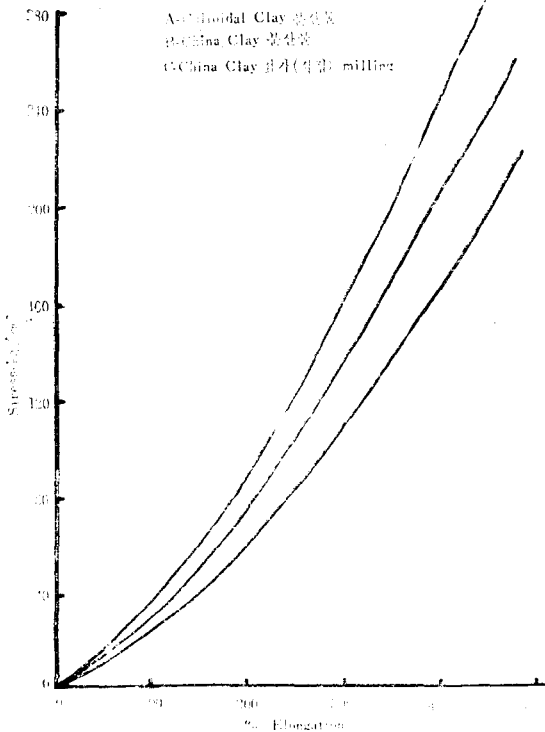


Fig. 12 입자의 형상에 따른 분산성과 물성

다. 따라서 비등방형 충전제의 입경을 조절함으로써 약 영향을 감소시킬 수 있다. Vogt 등이 분류한 등방형과 비등방형 충전제는 다음과 같다.

등방형	비등방형
Carbon black, Red oxide, Whiting, Barytes	Magnesium carbonate, China Clay, Tripoli

입자의 형상이 등방성인 경우라도 입자의 크기에 따라 분산성 및 물성이 달라진다(Fig. 12). 고무배합물에 나타나는 일반적인 현상으로서 입경이 작을수록 경도는 높으나 인장강도가 그다지 크지 않은 것은 입자의 형상이 배합물의 응력변형의 분포를 불균일하게 해주기 때문이다. 비등방형이 주는 영향을 최소로 하자면 입경을 충분히 작게 해야 하는데 그렇지 못하면 고무가황물 내부에 lamination 이 일어나는 수가 있다.

7. 공극(空隙)—결합의 분리

앞서도 언급한 바와 같이 고무가황물을 신장시키면 나타나는 응적증가현상은 가황물내에서 생기는 고무와 충전제 입자의 분리에 의한 공극생성이 원인이 된다고 했다. 현미경관찰에서 본 공극의 형상은 여러 가지이지만 대체로 다음 세가지로 분류할 수 있다.

- 정상분리(正常分離)
- 일방분리(一方分離)
- 완화분리(緩和分離)

a) 정상분리

이것은 Fig. 13에서와 같이 stress를 받는 양쪽 방향으로 공극생성의 형상이 비슷하게 되면서 분리되는 것을 말한다. 대부분 이러한 분리를 하지만 극미세(極微細)한 분말상태인 경우 충전제와 고무와의 분리는 결합장력이 매우 크므로 Fig. 14와 같은 공극형상을 하게 된다.

b) 일방분리

충전제 입자의 양쪽모양이 상이할때 일어나는 형상으로서(Fig. 14) 이런 경우 레게는 한쪽 방향으로만 공극이 형성되지만 입자의 모서리 부분에 미세한 공극이 생성되기도 한다.

c) 완화분리

대개 고무속에 함유되어 있는 입자는 그 주위로 stress를 완화시키는데 두개의 입자가 인접해 있을 경우는 두 입자 주위의 고무에 영향을 준다. Fig. 16과 같이 가해진 stress를 완화시킨 결과로 생기는 이러한 분리현상은 stress가 크지면 없어진다. 이 완화분리가 응적증가의 원인이 되는 큰 이유중의 하나다.

이상에서 언급한 바와 같이 세가지중 한 두가지만 일



Fig. 13 정상분리

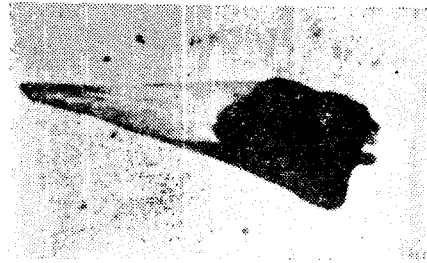


Fig. 14 일방분리
오른쪽 모서리에 미세한 공극(空隙)이 보인다.



Fig. 15 충진제-고무계면에서 표면결합이 고도로 강력하게 작용할 때 일어나는 공격현상

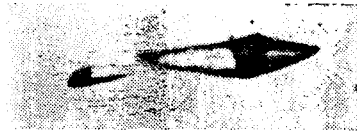


Fig. 16 완화분리

어는게 아니라 전부 같이 일어나는데 Fig. 15와 같이 공격형성이 된 것은 고도의 결합이 된 것이라고 보면 되겠다.

8. 표면구조

충진제 입자의 표면구조와 이에 따른 성질도 보장인자 중에서 중요성을 차지하고 있다. 따라서 표면구조는 충진제의 물리적인 성질보다는 화학적인 성질과 직접적인 관계가 있다. 고무에 의한 습윤도나 계면장력의 크기는 모두가 입자의 표면구조에 따라 영향을 달리한다. 예로서 불활성 충진제는 입자표면이 불활성이어서 충진효과가 미미하지만 표면을 화학처리를 하면 보강효과가 보다 증가된다. 이것 역시 습윤성과 입자 표면에서의 흡착성이 크게 관여되기 때문이다.

a) 카본블랙의 표면구조와 화학적 성질

충진제 중에서도 표면구조에 따른 성질이 가장 크게 작용하는 것으로서는 카본블랙을 들 수 있다. 카본블랙은 앞서 이야기 한 바와 같이 등방형에 속하는 충진제로서 무정형이지만 미세한 결정이 집합되어 있으며 대개 구형(球形)에 가까운 모양을 하고 있다.

카본블랙의 화학구조에 대해서는 Studebaker¹⁴⁾에 의하여 상세히 논의되고 있다. 구조는 X-선적으로는 흑연과 같은 구조를 가지고 있으며 흑연의 미세한 결정의 집합체라고 보면 되겠다. 평균 3~4개의 평행한 탄소육원환(炭素六員環)의 무질서한 층상결정구조(層狀結晶構造)를 하고 있고 이 각 층은 다핵방향족화합물(多核芳香族化合物)을 함유하고 있으며 산소도 약간 함유하고 있는데 $-OH$, $-COOH$, $>C=O$ 의 형태로 존재하고 있다. 특히 벤젠학에 결합되어 일종의 quinone

형태로 되어 radical acceptor로 작용하고 있기도 하며 어떤것은 고무를 탈수소시켜 가교시키기도하고 bound Rubber생성을 촉진하기도 한다.

이와 같이 카본블랙은 free radical과도 반응하는 등 화학적으로 활성인 화합물이라서 충진제로서 뿐만 아니라 고무에 대한 일종의 배합약품의 역할도 한다. 즉 가황중에 고무와 결합하여 고무-유황-카본의 화학결합을 생성하는 역할도 하고 한편으로는 가황촉진제나 zinc oxide를 흡착하기 때문에 가황을 지연시키는 원인이 되기도 한다.¹⁵⁾

b) 무기질 충진제의 표면구조와 성질

무기질 충진제는 카본블랙에 비하여 훨씬 빈약한 보강성을 가지고 있다. 이것은 카본블랙같이 그 표면에 화학적으로 활성이 있는 결합관능기(結合官能基)가 없고 물리적 활성도 적기 때문이다. 그러므로 특히 비정질 고무, 즉 합성고무등 충진제의 경우 표면처리를 하여 활성화시켜 가황물의 물성을 크게 향상시키고 있다.^{16,17,18,19,20,21)}

반응성 탄산칼슘의 경우 수산기(水酸基)와 반응하는 관능기와 고무분자와 반응하는 관능기의 두가지 관능기를 가진 유기질 약품을 가하여 입자표면에 흡착시키는데 이때 고무분자와 반응하는 관능기는 고무의 이중결합과 직접반응하게 하는 외에 적당한 가황제를 검가하여 고무분자와 반응시키고 있다. 아래에 있는 Talbe 3에 있는 것은 보통 사용되는 이러한 유기약품들이다.

함수기산의 경우 입자표면은 다공성으로서 결합수가 OH^- 이온의 형태로 표면에 존재하고 있다. 미분화 될수록 표면적이 커짐은 물론이고 활성도가 강해져서 가황시 충진제를 흡착하여 가황을 지연시키는 경향이 있

Table 3 고무에 대한 반응성 관능기

종 류	고무와의 반응
Mercaptan -SH	직접 직접 혹은 가황촉진제를 통 하여 가황제를 통하여
Polysulfide Sx	
Amine -NH ²	
Double bond -CH=CH-	가황제를 통하여

Table 4

합수규산의 천연고무에 대한 Glycol의 효과²²⁾
(alcohol 3부, 규산 50부 배합)

Glycol	400% Modulus (psi)	절단강도 (psi)	절단신장 율 (%)
Resorcinol	1,200	2,075	560
첨가없음	1,325	2,625	580
Octylalcohol	1,450	2,775	560
Ethylene glycol	1,600	3,000	570
Propylene glycol	1,625	2,925	570
Thio-di-glycol	1,675	3,150	570
Diethylene glycol	1,700	3,225	570
Polypropylene glycol (분자량: 1,200)	1,725	3,000	580
Glycerine	1,725	3,015	550
Diethylene glycol monoethylether	1,725	3,250	540
Polyethylene glycol (분자량: 200)	1,875	3,250	550
di-propylene glycol	2,275	3,275	480

다. 이것은 glycol, amine, 혹은 organic silane¹⁵⁾ 같은 것으로 처리하여 입자의 흡착능을 약화시키고 동시에

Table 5

SBR 배합에 대한 Glycol 과 Amine의 영향의 비교²²⁾

배 합	A	B
SBR	100	100
Hisil	58.5	58.5
아연화	5	5
PBN	1	1
유 황	3	3
MBTS	1.2	1.2
TMTDS	0.15	0.15
쿠마론인덴수지(100°)	10	10
스테아린산	3	3
Diethyleneglycol	3.5	—
Triethanolamine	—	4

배합시간 (280°F)	가 황 300% Modulus (psi)	절 단 강 도 (psi)	절 단 신 장 율 (%)	경 도	인 일 강 도 (lb/in)	
A	15	370	2,710	870	51	270
	20	470	3,080	770	56	270
	30	580	3,350	670	63	230
	60	700	3,380	590	65	190
B	7.5	600	3,110	700	61	250
	10	670	3,300	600	63	220
	15	810	2,890	580	65	210
	30	840	2,840	550	68	240

입자와 고무와의 결합을 촉진하여 물성을 개선하고 있다(Table 4와 5 참조).

9. 팽윤고무-충진제 계의 성질

Zapp와 Guth²³⁾은 충진제가 첨가된 가황물에 대한

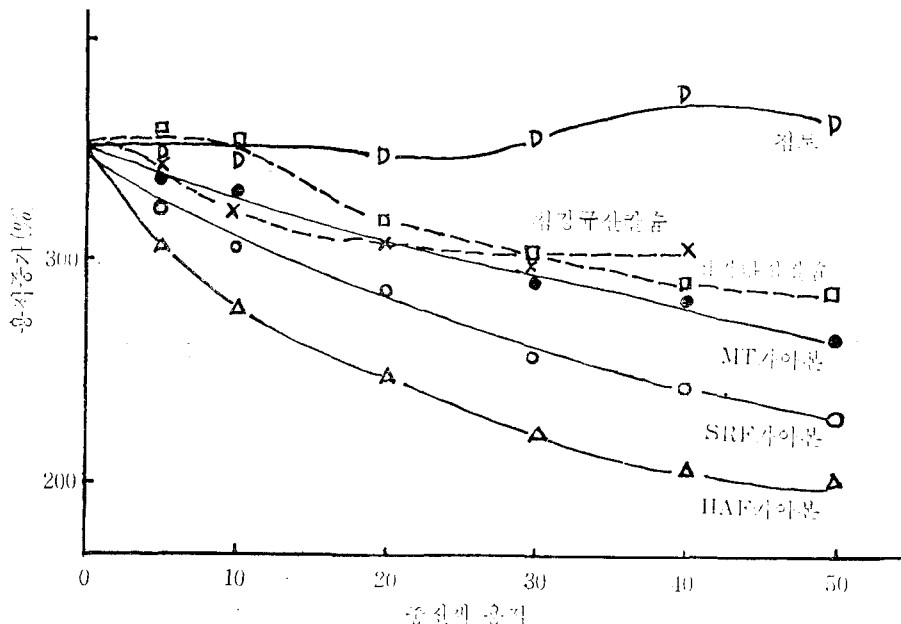


Fig. 17 각종 충진제의 팽윤억제능력

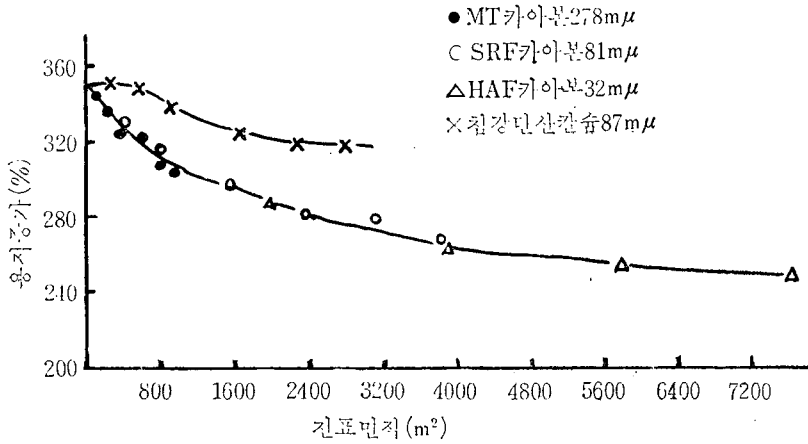


Fig. 18 팽윤억제능력과 진표면적과의 관계

용적팽윤작용과 팽윤 gel에 대한 탄성을 연구하여 보강현상을 구명하였다. 즉 충전제가 가황물의 유기용매 중에서 팽윤할때 이 팽윤작용에 대해 억제를 하며 특히 카본블랙의 팽윤억제성은 다른 충전제들보다 훨씬 그 정도가 크다. 이러한 충전제의 팽윤억제작용은 고무와 충전제간의 결합정도를 말해 주는 것이다.

Fig. 17에서 보는 바와 같이 카본블랙이 억제능력이 가장 큰데 입경이 작을수록 이 억제능력은 커진다. 한편 무기질 충전제는 첨가량이 증가할수록 억제능력은 제한되는 경향이 있다.

용적팽윤과 충전제 첨가량과의 곡선에서 카본블랙의 충전효과가 크다는 것은 다른 충전제가 가지고 있지 않

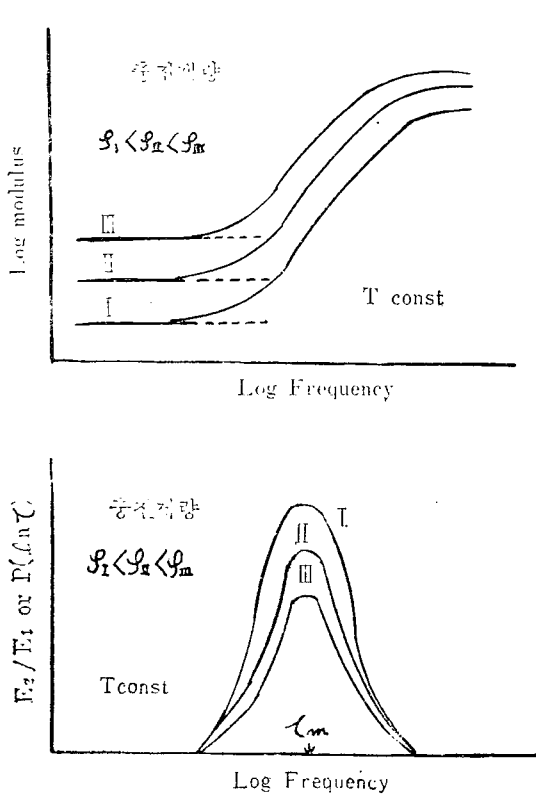


Fig. 19 고무—충진제계의 점탄성—주파수관계
※ τ_m 은 완화시간의 분포중심의 치로서 그 분산은 고무상(相)의 분율분만으로 나타낸 것임

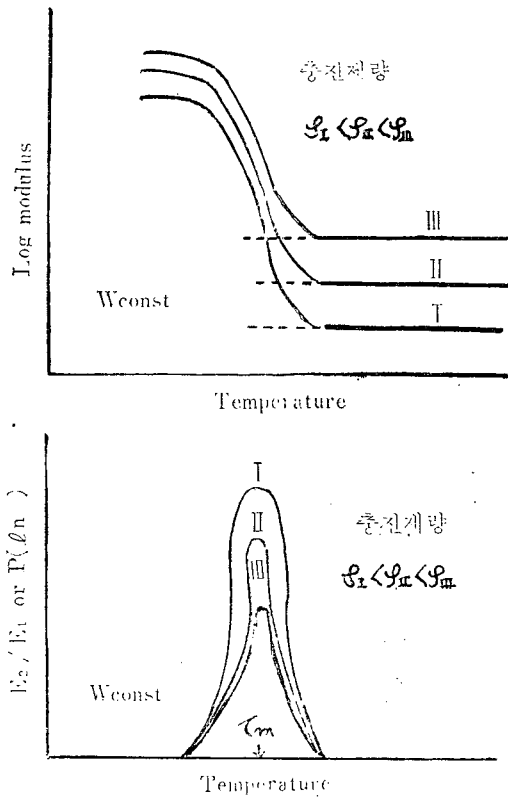


Fig. 20 고무—충진제계의 점탄성—온도관계
※ τ_m 은 견이점으로서 고무상(相)의 분율분만으로 나타낸 것임

은 표면에너지가 있기 때문이다. 팽윤능력은 첨가된 충전제의 전표면적과 연관성이 있음을 Fig. 18에서 알 수 있다.

그런데 팽윤에 의한 용적증가율이란 단순히 고무 탄화수소가 흡수한 용매량에 입각한 용적증가율에다 충전제가 차지하는 용적을 더해 주어 보정(補整)을 해주어야 한다²³⁾. Fig. 18에서 세가지 카본블랙은 동일 곡선상에 놓여 있으나 침강탄산칼슘은 SRF와 거의 비슷한 입경이라도 그 경향이 다르다는 것은 표면에너지의 크기가 각각 틀리다는 것을 말한다.

Flory와 Rehner²⁴⁾에 의하면 충전제가 첨가되지 않은 배합물의 팽윤 gel 중의 고무의 용적분율(容積分率)은 가교사이에서의 chain length와 대수적(對數的)인 관계가 있다고 한다. 즉

$$\text{고무의 용적분율} = \frac{100}{\text{용적증가율} + 100}$$

따라서 가교사이의 chain length가 짧을수록 팽윤능력은 작아진다는 것인데, 다시 말하자면 가교농도(가교수)가 크질수록 용적팽윤은 감소한다. 카본블랙은 망상구조(網相構造)가 팽윤상태가 되어도 파괴되지 않고 elastic modulus에 대한 보강성이 유지되나 무기질 충전제에 대해서는 이러한 작용이 거의 없다.

10. 고무—충진제계의 Rheology²⁵⁾

a) 점탄성(粘彈性)

고무—충진제계의 특징은 미소변형(微少變形)의 경우에서의 점탄성적 거동을 지배하는 것은 고무성분이라는 사실이다. 이 경우의 점탄성이라는 것은 고체의 주파수, 온도의존성(溫度依存性)으로 나타나는 특징적인 역학특성을 가르킨다. 따라서 불균일계(不均一系)인 고무—충진제계의 점탄성은 충전제가 차지하는 분율(分率)을 계에서 제한 고무상(相)의 분율만으로 나타내는 것이 된다. 온도 및 주파수와 점탄성과의 관계는 Fig. 19와 20을 보면 알 수 있다.

b) 큰 변형시의 충전제의 효과

이 경우는 미소변화와는 다르다. 충전제의 농도가 높을 경우에 어떤 온도 이상에서는 마이크로 브라운 운동이 활발한 순고무상(相)만이 존재하게 되는데 이때 큰 변형, 즉 큰 stress-strain에 대해서는 고무의 특징적 성상인 높은 탄성을 상실하게 되며 파괴신도(破壞伸度)도 충전제의 양에 따라 극도로 감소하게 된다. 또 이러한 변형시에는 충전제의 응집구조나 배열된 충전제 자체의 이차적인 변화가 일어남과 동시에 고무—충진제간의 접촉층의 변화, 즉 충전제에 의하여 고무분자의 이동성이나 유동성이 다소간 제한을 받게 되며

공격(空隙) 등이 발생한다.

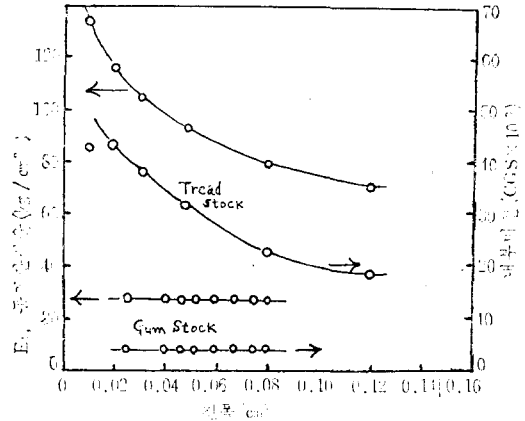


Fig. 21 천연고무와 Gas Black(50부) 배합물의 점탄성 진폭효과

c) 진동변형(振動變形)

무충진제계(無充填劑系)의 고무에서 진동진폭 및 탄성율이나 내부점성이 변화하는 경우는 거의 없으나 충전제가 첨가되면 점탄성진폭에 변화가 나타난다²⁶⁾ (Fig. 21). 또 혼합계에서 미가황물이건 가황물이건간에 변형에 의한 발열현상이 현저한데 이것은 진폭효과와 밀접한 관계가 있으며 또 이때 온도상승도 동반된다. 단 점탄성 진폭효과와는 별 관계가 없다. 표현할

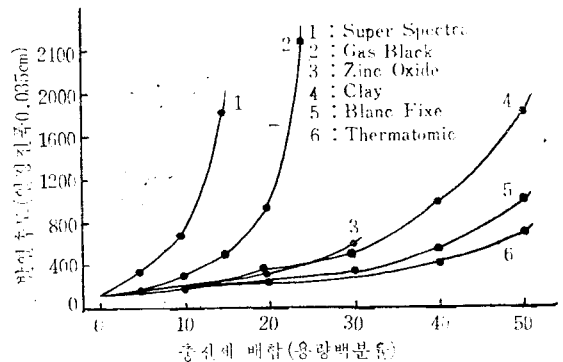


Fig. 22 각종 충전제 배합물의 일정진폭진동시의 열발생속도와 배합량과의 관계

성이 큰 활성충진제(예로서 카본블랙)일수록 크다²⁷⁾ (Fig. 22).

11. 충전제의 작용 및 효과의 이론

a) 이론의 기초

충진제의 보강이론에는 그 취급하는 관점으로 보아 크게 두가지 설(說)로 구별된다. 그 첫째로는 Einstein에 의하여 유도된 유체역학(流體力學)적 이론에 근거를 둔 것으로서 용액—강구체(剛球體)로 된 현탁액울

유체역학적으로 취급하여 탄성을 등을 단순히 충전제의 용적분율에 의하여 계산한 것인데, 즉 충전제—고무 혼합체에 가해진 stress 나 strain 에 의한 역학적 에너지의 소비로 인하여 계의 점성이나 탄성을 등이 증가하는 것에 대한 관점구멍이고, 두째로는 고무와 충전제와의 결합계를 고려하여 고무분자와 충전제표면과의 가교를 통계역학적으로 취급한 것인데 이것은 고무탄성론을 수정발전시킨 것이다. 즉 고무탄성론을 기초로 해서 직접 고무—충진제간의 결합에 의하여 고무의 유효가교수(有效架橋數)가 증가함에 따라 계의 탄성이 높아진다는 이론에 입각한 것이다.

b) 콜로이드용액 점성이론의 확장

충진제의 각 입자들은 크기가 동일하지 않은 강구체라고 가정하고 이 입자들이 액체중에 부유(浮遊)하고 있는 현탁액, 즉 콜로이드용액인 경우 그 점도는 Einstein 이 유도한 바와 같이

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5c) \text{---} \textcircled{1}$$

이다.

여기서 η 과 η_0 는 혼합계 및 액체매체의 점도이고 c 는 콜로이드입자의 용적분율(容積分率)이다. 그런데 고무—충진제계에 대해서 고려해 보면 먼저 입자들은 고무가 충전제를 완전히 흡수시켰다고 한다. 이때는 고무—충진제간의 결합이 국부적인 것이 아니고 충전제표면에서 활동성(滑動性)이 있다고 하고 고무조직과 고무—충진제계에 대해서 Hooke 의 법칙이 성립된다고 가정하면 고무조직과 고무—충진제계에서의 점탄성은 무시할 수 있다. 따라서 상호 탄성작용은 농도가 높은 고무—충진제계에 대해 작용한다고 볼 수 있다. 단 이때에는 입자 한쌍, 즉 입자 두개에 작용하는 경우만 생각한다. 이러한 탄성이론은 Guth³³⁾가 제안한 식, 다시 말하자면 용적분율과 Young's modulus 와의 관계식과 관계가 있는데 이와 같은 식을 “탄성—용적분율 이론식”²³⁾이라 하며 다음과 같이 표시된다.

$$E = E_0(1 + 2.5c + 14.1c^2) \text{---} \textcircled{2}$$

E 와 E_0 는 각각 고무—충진제계와 순고무분(分)만의 Young's modulus 이고 c 는 용적분율인데 E/E_0 의 비(比)는 용적분율에만 관계한다.

②식은 ①식과 비교하여 ②식의 괄호안의 세째 항을 제외하면 동일하다. 그런데 농도가 훨씬 높은 현탁액의 경우에 대해서는 ①식은 다음과 같이 확장된다^{29,30)}.

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5c + 14.1c^2) \text{---} \textcircled{3}$$

②식이나 ③식은 모두 입자의 크기와는 무관계한 식들로써 ②식은 다음과 같이 쓸 수 있다²³⁾.

$$M = M_0(1 + 2.5C + 14.1C^2) \text{---} \textcircled{4}$$

M 은 50% 신장시의 충전제가 첨가된 고무의 탄성

혹은 평형 modulus 이고 M_0 는 무충진제 고무의 탄성 modulus 이다. 그런데 ①식에서 현탁액의 점도에 편차가 생기는 것은 Zapp 와 Guth³³⁾에 의하면 입자표면에서 solvation 이 일어나기 때문이라고 하는데, 이것은 액층(液層)과 입자가 결합되는 현상인 것이며 또 다른 경우로서는 특히 농도가 비교적 높은 경우에 입자들이 망상구조를 형성하기 때문에 일어나기도 한다.

마찬가지로 해서 ③식에서도 편차가 생기는데 고무—충진제계에 있어서 서로 결합이 일어나서 충전제의 망상구조가 형성되기 때문이다. 그러면 이제까지는 입자의 크기, 즉 형상에 무관계한 것만 예를 들었는데 연쇄상입자(連鎖狀粒子)가 미치는 영향을 고무속에 함유된 봉상입자(棒狀粒子)의 경우에 대해 생각해 보면 정성적으로 알 수 있다. 이러한 입자에 대해서는 형상계수(形狀係數: shape factor)를 도입한 식을 사용하여 가황고무의 modulus 를 구한다 .

$$M = M_0(1 + 0.62fc + 1.62f^2c^2) \text{---} \textcircled{5}$$

여기서 f 는 형상계수이다.

그러나 형상계수가 보강효과에 영향을 준다고는 하지만 입자가 비대칭인 경우가 많으므로 보강효과에 약간의 deviation 이 일어나기도 한다. 실제로 규조토 같은 것은 그 입자가 극히 비대칭이며 stiffness 에 영향을 주지만 탄성 modulus 에 미치는 영향은 비교적 적으며 clay 가 이 부류에 속한다.

Weiss³¹⁾는 보강 자유에너지(free energy of reinforcement) 개념을 도입하여 보강기구를 해석하였는데, 이 보강자유에너지는 표면에너지 성분과 탄성에너지 성분으로 되어 있다고 했다.

$$F = F_S + F_E = (\partial E / \partial L)_T + T(\partial f / \partial T)_L \text{---} \textcircled{6}$$

F_S 는 총 표면자유에너지이며 충전제 입자의 전 표면적에 관계되는 것이고 F_E 는 총 탄성자유에너지로서 용적분율에 관계되는 것이다. ⑥식은 표면효과도 고려한 식으로서 장력 F 의 엔트로피효과 F_S 와 내부에너지효과 F_E 와의 관계식인데 E 는 내부에너지, L 은 길이, F_E 는 일정온도로 유지될 때의 신장에서의 장력으로 구할 수 있고, F_S 는 일정신장에서의 장력의 온도 변화에서 구할 수 있다.

또 탄성율이 다른 두 종류의 고무혼합물에서 탄성율 E 가 대수(對數)에 대해 용량평균(容量平均)이 성립된다³²⁾.

$$\log E = (1-y)\log E_1 + y\log E_2 = \log E_1 + y\log(E_2/E_1) \text{---} \textcircled{7}$$

여기서 탄성율은 입자의 크기에 관련을 둔 수치이다.

c) 고무—충진제의 결합³²⁾

이것은 콜로이드용액론에 대한 유체역학적인 해석을

한 앞서의 경우와는 달리 고무와 충전제간에 일어나는 결합, 즉 가교가 생성되기 때문에 보강효과가 나타난다고 보는 이론이다. 古川, 西田³³⁾ 등은 유황가교에 따른 탄성률(E_0)과 충전제의 첨가량(X)과 비표면적(S) 사이에는 유황가교로 환산하여 다음과 같은 관계가 성립된다고 했다.

$$E = E_0 + (SX/\alpha)kT - \text{㉔}$$

α 는 가교점에서의 면적이다. 따라서 탄성률증가계수는 충전제의 비표면적 S 에 비례한다. 이 식을 충전제를 포함한 미가황고무의 고체점성에 적용하면³²⁾ 입자표면에 고무분자가 결합되어 충전제를 핵으로 한 고무분자 덩어리를 고려해서 이것과 나머지 고무분자와의 이성분계(二成分系)라고 생각하고 점도를 구하면 다음과 같이 된다.

$$L_n(\eta/\eta_0) = (1 + SM/\alpha N\rho) \times - \text{㉕}$$

여기서 η : 충전제를 함유한 계의 점도

η_0 : 무충진제의 점도

M : 미가황고무의 분자량

ρ : 미가황고무의 비중

N : Avogadro's number

㉕식은 카본블랙같은 보강성이 큰 충전제에 잘 적용된다.

이제까지의 경우외에 입자의 비표면적과 관계하여 결합관계를 알아 보았으나 이외에도 입자의 배향(配向), 입자의 내침신 및 비대침신, Mullins effect에 대한 검토와 절반적이고도 철저한 고무의 rheology 연구도 행하여져야 되겠다.

12. 맺음 말

보강충진제의 특성을 이용한 보강작용과 그 효과는 다적까지도 미세결의 장이 많이 있다. 그러나 대체로 짐작되는 것은 탄성적 보강효과(여러 가지 탄성률, 경도, 내용매성 등의 향상 등) 및 점탄성적 보강효과(여러 가지 강도, 내마모성 등의 증대)로 나타난다고 볼 수 있겠고, 또 보강효과가 나타난다는데 대한 보강기구에서 만족스러운 학술적인 합치점에 도달하지 않고 있다. 그 이유로서는

① 충전제인 고체입자와 유연탄력성이 있는 고무와의 사이에 분산정도가 불균일계인 관계로 물리 및 화학적인 관계와 더불어 역학적인 구심점을 찾기가 어렵다는 점이 있겠고

② 충전제 입자와 고무와의 사이에 여러 가지 개제되는 조건의 변화가 무수하므로 이들 사이의 변화는 어느 한가지 결만을 가지고 구명(究明)이 될 수가 없다는 점이겠다.

참 고 문 헌

- 1) 鶴飼信雄, 石膏と石灰, No. 94, p. 7 (1968)
- 2) Wiegand, W.B., *Ind. Eng. Chem.*, 13, 2, 118 (1921)
- 3) Wiegand, W.B., *Ibid.*, 17, 939 (1925)
- 4) Barron, H., "Modern Rubber Chemistry," D'Van Nostrand Company, Inc., p. 329 (1948)
- 5) Wiegel, *Rubber Age*, 15, 301 (1924)
- 6) Winkelman, *Inc. Eng. Chem.*, 15, 506 (1923)
- 7) Parleinson, D., *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 19, 131 (1943)
- 8) Sippel, H.F., *Ind. Eng. Chem.*, 12, 33 (1920)
- 9) Green, H., *Ibid.*, 13, 1029 (1921)
- 10) Depew, H.A., and Easley, M.K., *Ibid.*, 26, 11, 1187 (1934)
- 11) Hock, L., and Schmidt, H., *Rubber Chem. Tech.*, 7, 462 (1934)
- 12) Endres, H.A., *Ind. Eng. Chem.*, 16, 11, 1148 (1924)
- 13) Vogt, and Evans, *Ibid.*, 15, 1015 (1923)
- 14) Studebaker, M.L., *Rubber Chem. Tech.*, 30, 1400 (1957)
- 15) 古川, 山下, 伊藤, 日本ゴム協會誌, 30, 665 (1957)
- 16) 古川, 小谷, 山下, *Ibid.*, 34, 89 (1961)
- 17) 山下, 古川, 福田, 小谷, *Ibid.*, 34, 928 (1961)
- 18) Hausch, W.R., *Rubber World*, 130, 59 (1954)
- 19) Gassler, A.M., *Rubber Age*, 78, 73 (1955)
- 20) Stearns, R.S., and Johnson, B.L., *Ind. Eng. Chem.*, 48, 961 (1956)
- 21) 山下, 晋三, 石膏と石灰, No. 94, p. 48 (1968)
- 22) 鎌形, 日本ゴム協會誌, 31, 9, 765 (1958)
- 23) Zapp, R.L., and Guth, E., *Ind. Eng. Chem.*, 43, 1, 430 (1951)
- 24) Flory, P.J., and Rehner, J., Jr., *J. Chem. Phys.*, 11, 512 (1943)
- 25) 野原, 日本ゴム協會誌, 31, 6, 452 (1956)
- 26) Stambaugh, *Ind. Eng. Chem.*, 34, 1358 (1942)
- 27) Stambaugh, Ghan, and Woodford, *Ibid.*, 33, 1032 (1941)
- 28) Guth, F., *J. Applied Phys.*, 16, 20 (1945)
- 29) Cohan, L.H., *Rubber Chem. Tech.*, 21, 667 (1948)
- 30) Guth, E., and Gold, O., *Phys. Rev.*, 53, 322 (1938)
- 31) Weiss, J., *Rubber Chem. Tech.*, 16, 124 (1943)
- 32) 古川, 日本ゴム協會誌, 31, 9, 670 (1958)
- 33) 古川, 西田, 高分化化學, 6, 276 (1949)