

일본의 고무관련 연구 동향

강 용 구 · 윤 정 식

1. 실리카 배합 천연고무의 내열성

실리카 충전 천연고무 가황물의 열 노화 거동을 100℃ 공기 오븐 조건에서 카본블랙 충전 고무 가황물과 비교하였다. 산화방지제가 없는 가황물의 노화실험에서, 인장강도(T_B) 감소율은 실리카가 첨가된 가황고무와 카본블랙이 첨가된 가황고무가 거의 비슷하였다. 신장률(E_B)은 카본블랙 충전 가황물의 감소율이 실리카 충전 가황물에 비하여 높았다. 산화방지제를 첨가한 노화 실험에서는 카본블랙이 첨가된 가황고무보다 실리카가 첨가된 가황고무의 T_B 와 E_B 의 감소가 훨씬 낮았다. 열 노화 동안에 고분자 사슬의 끊어짐과, 가교결합의 파괴에 대한 일반적인 방지뿐만 아니라, 가교 결합 정도와 구조를 나타내는 줄 농도의 변화에서 보여주는 바와 같이, 실리카가 첨가된 가황물에서 산화방지제가 고분자 가교 결합 구조를 변화시키는 것으로 나타났다. 이는 실리카 표면의 실라놀기가 산화방지제로 작용하는 것으로 2-mercapt benzimidazole (MBI)와 같은 실라놀기가 2차 산화방지제와 같은 기능을 한 것으로 보여진다.

2. 유기화 Clay/열가소성 탄성체 복합 재료의 구조와 특성에 관한 연구, Part1. 유기화 clay/SBS복합 재료의 특성에 혼합 방법이 미치는 영향

유기화 clay(stearyl ammonium-modified montmorillonite, C18-Mt)가 분산된 Styrene-butadiene-

styrene triblock copolymer(SBS)복합재료를 용융 혼합(melt-mixing)법과 용액혼합(solution mixing, as-cast and melt-press)법으로 제조하였다. 제조된 복합재료의 구조는 X-ray diffractometer (XRP), scanning electron microscopy (SEM), dynamic mechanical analysis (DMA)를 이용하여 측정하였고, 복합체의 인장 특성을 평가하였다.

용융 혼합법으로 제조된 복합 재료는 부분적으로 삽입(intercalated) 구조를 나타내었다. AS-cast 법에 의하여 제조된 S18-Mt 농도가 3wt% 이하인 복합재료는 삽입 구조를 형성하고 있었으며, S18-Mt 농도가 5wt% 이상의 것은 130℃에서 melting-press를 한 후에 삽입 구조를 나타내었다. 이 복합 재료에서는 약 1 μ m되는 작은 입자가 균일하게 분포되어 있었다. DMA 결과에 의하면, melt-press method로 제조된 복합재료는 C18-Mt 에 삽입된 폴리스타일렌 응집체가 발견되었다. Melt-press method에 의해 준비된 복합 재료의 인장 응력은 용융 혼합법으로 제조된 복합 재료 보다 더 높았으며, C18-Mt 함량이 증가함에 따라 증가 되었다. 두 가지 방법에 의하여 제조된 복합 재료 모두 파괴 시 인장강도는 C18-Mt 가 증가함에 따라 기준 SBS에 비하여 감소되었다.

3. 충전 고무 배합물의 점탄성에 미치는 변형 이력의 영향

변형 이력과 카본블랙의 표면 활성도가 카본블랙이 충전된 고무이 점탄성 거동이 미치는

영향을 연구하였다. $\gamma=0.001\sim 0.4$ 인 인장 영역에서 반복된 인장에 의하여 저장 탄성률(storage modulus(G'))은 감소되었다. G' 의 변화는 최대 strain(γ_{max})에 의존하며, γ_{max} 가 증가함에 따라, 작은 인장 영역의 G' 는 낮아진다. 이 시료들은 주어진 온도에서 일정하게 유지하면 G' 의 회복을 보여주었다. G' 가 회복되는 정도는 온도와 카본블랙의 표면 활성도에 의존함을 알 수 있었다. 폴리머와 충전제 간에 약한 상호 작용이 있는 그래파이트된 카본블랙이 첨가된 배합물에서 G' 의 회복 정도는 그래파이트 되지 않은 된 경우에 비해 높았다. 그래파이트 카본블랙의 G' 의 회복거동은 matrix내의 고무 점도에 의한 것임을 알 수 있었다.

4. 접착 테이프의 기초와 물성. 접착 테이프 특성의 3요소

감압 접착제(PSA)는 물리적, 화학적 변화 없이도 기능을 나타낸다. PSA의 독특한 디자인은 충분한 변형성(deformability)과 젖음성(wettability)을 제공하여 적절히 표면에 밀접하게 접촉이 이루어 질 수 있도록 하여, 분리하고자 하는 힘에 저항할 수 있는 접착력으로 충분한 내부 강도(internal strength) 혹은 접착력을 가진다. PSA의 거동은 세 가지의 기본 성질과 서로 연관된 물리적인 특성, 즉 접착(adhesion), 점착(tack) 그리고 붙어있는 힘(holding power)에 따라 달라진다.

PSA의 경우에, 표면 에너지는 결합을 형성하기 위해 필요한 밀접한 접촉으로 얻어진다. 그리고 계면 접착력은 접착 두께가 증가하면 커지며, 어떤 두께 이상에서는 일정하게 유지된다고 알려져 있다. 응력들은 접착제를 통하여 뒤쪽으로 전달된다. 접착제는 변형되며, 접착제가 변형되기 위하여 요구되는 힘은 측정된 계면 힘의 원인이 된다. 그러므로, PSA 테이프에서 PSA의 넓은 물리적 특성은 접착제 특성을 조절하는 인자이다.

5. 복합 재료의 계면 접착 2. 계면상 성형 효과

모델 충전제로 선택된 유리구슬(glass beads)의 표면처리를 4가지의 실란 커플링제를 사용하여 다층으로 처리하였다. 실란은 아미노프로필(aminopropyl) 혹은 메타아크리록시프로필기(methacryloxypropyl group)와 둘 혹은 세 개의 알콕시기(alkoxy group)를 가진 것을 사용하였다. 유리 구슬 표면에서 검출된 실란의 양은 단층에서 필요한 양의 4~6배 정도였다. 이러한 방법으로 처리된 유리 구슬을 사용하여 유리 구슬이 충전된 Poly(vinyl chloride)의 기계적 물성에 유기 작용기와 실란 중의 알콕시기 수의 효과를 연구하였다. 선택된 Poly(vinyl chloride)는 전형적인 연질 고분자(ductile polymer)이다. 그 결과, 표면 처리로 인해 항복 응력이 향상되었으며, 메타아크리록시프로필기 보다 아미노프로필 그룹을 가진 실란이 더 높은 항복 응력을 가졌다. 두 개의 알콕시기를 가지고 있는 실란으로 표면 처리한 경우가 세 개의 알콕시기를 가진 경우보다 더 효과적이었다. 하지만, 반대로 표면 처리에 의하여 신장률은 감소하였다.

6. 과산화물로 가교시킨 EPDM의 구조와 동적특성에 관한 연구-제3보 분자 운동성과 가교밀도 변화 미치는 카본블랙의 영향

여러 종류의 카본블랙이 충전된 과산화물 가교 EPDM을 H pulsed NMR로 고찰하였다. Haan echo법에 의해 측정된 스핀-스핀 완화시간(T_2) 신호는 T_{2n} 과 T_{2m} , 두 성분으로 분석되었다. 이들은 각각 망상 분자와, 비 망상 분자에 해당된다. 망상 성분의 경우 분자 운동성이 감소 정도가 작음에도 불구하고 카본블랙이 첨가된 미 가교 EPDM에서 카본블랙의 비 표면적이 증가함에 따라 T_{2n} 과 T_{2m} 은 짧아진다. 가교 EPDM에서의 T_{2n} 과 T_{2m} 은 카본블랙의 비

표면적이 증가함에 따라 더 길어 졌다. 이것은 카본블랙의 존재가 가교결합을 억제시킨다는 것을 나타낸다. 고무상의 가교 밀도(ν_R)는 겔보기 가교 밀도(ν_S)와 미 충전 EPDM의 T_{2n} 의 역수($1/T_{2n}$) 관계 사이에서 계산된다. 카본블랙과 관계된 가교 밀도(ν_F)는 카본블랙이 충전된 EPDM의 ν_S 와 ν_R 의 차로부터 구할 수 있으며, ν_F 값은 100% 신장에서의 인장응력과 좋은 상관성이 있음을 보여주었다.

7. 이소부틸렌 공중합체와 폴리아미드 동적가교물 사이의 접착 계면 형성과 구조

동적 가교 혼합 온도에서 나일론11과 작은 양의 halogen moiety를 함유한 BIMS(brominated isobutylene/p-methylstyrene copolymer) 사이의 계면 구조에 대하여 검토하였다. 이 계에서 낮은 접촉 각과 더 좋은 접착 특성은 200~220°C의 혼합 온도에서 관찰되었다. 보름 원자를 열 제거한 후의 공중합체 표면은 나일론11과 빠르게 반응하여 화학 결합을 만들고, 미소 분산 계를 형성을 촉진하는 것으로 추정된다.

8. Prenyl 전이효소 유전자 해명 연구를 통한 천연고무 생합성의 분자 해석

C_{10} (geranyl diphosphate)과 C_{10}^5 (natural rubber) 사이의 광범위한 카본 체인 길이를 가지고 있는 liner prenyl diphosphates를 prenyltransferases라고 불리는 효소의 촉매 기능으로 생합성하였다. Prenyltransferases는 “tran-or(E)-prenyltransferases”와 “cis-or(Z)-prenyltransferases”의 두 주요 그룹으로 분류된다. 1987년부터 (E)-prenyltransferases가 들어있는 많은 유전자들이 복제되고 특성이 잘 확인되었다. 그렇지만, (Z)-prenyltransferases의 구조와 상세한 메커니즘은 *Micrococcus luteus* B-P29에서 얻어진 UPS(undecaprenyl diphosphate synthase)에 들어있는 유전자를 우리가 규명하기 전까지는 확실히 밝

혀지지 않았다. UPS의 일차적인 구조 뿐만 아니라 3차적인 구조도 (E)-prenyltransferases와는 상당한 차이 점이 있다. (Z)-prenyltransferases의 일차 구조의 다중 정렬은 여러 가지 조직으로 구별되어 있는 것으로 나타났고, 이들은 (Z)-prenyltransferases중 5개의 주요한 보존 영역으로 되어있다. Cis-1, 4-polyisoprene으로 구성되어 있는 천연고무의 생합성 경로를 밝히기 위해서, 우리는(Z)-prenyltransferases의 모든 영역에서 서열 정보를 사용하여 *Hevea brasiliensis*내의 라텍스로부터 얻어진 (Z)-prenyltransferases에 들어 있는 두 개의 유전자를 분리하고 특성을 확인하였다. 재 합성된 유전자 물질을 이용한 생체 밖의 고무 전이효소 평가에서 효소는 대략 1×10^4 Da 크기에 가까운 polyprenyl product의 형태로 촉매화되었다. 더욱이, 라텍스에서 세척한 바닥에 가라 앉는 부분이 나타나고, 전이 효소의 활성도와 주 생산물의 크기가 형성된 것으로 보아, 높은 분자량을 가진 고무를 생산하기 위한 세척한 바닥 부분에 어떤 활성 인자 있을 가능성을 제시한다.

9. 고분자 재료에 대한 악취 분석

여러 공학적 제조 산업에서 고분자의 비중이 더 커지면서, 악취에 대해 관심을 가지게 되었으며, 악취 예측은 환경적으로 안락한 생활을 추구함에 따라 중요시 되고 있다. 인간의 악취 측정 메커니즘과, 악취의 분석 방법에 대하여 설명하였으며, 자동차 내부와 고분자에 포함된 악취 해소법에 대하여 소개하였다.

10. 고무의 카본블랙 보강 - No. 1 보강의 기초적인 규칙

카본블랙 첨가로 엘라스토머의 물리적 기계적 특성은 현저히 향상된다. 물리 기계적 특성 중 보강되지 않은 엘라스토머의 응력, 인장 강도, 찢김 강도, 피로 저항과 마모 저항 등이 보강에 의하여 크게 향상된다. 이러한 특성의 향

상은 “카본블랙 보강”이라고 하며, 아주 폭 넓게 토론되어 왔다. 그럼에도 불구하고 대부분의 이론이나, 아이디어 그리고 제안된 모델들은 전체적이고 단일화된 개념을 다루기 보다는 앞에서 말한 현상에 제한 되어 연구되고 있다.

여기서 우리는 보강의 기초 개념을 보편화하고, 고무의 카본블랙 보강에 적용하려고 한다.

저자에 의해 새로운 개념과 이론의 기본이 제안될 것이다.

11. 천연고무/에폭시화 천연고무 블렌드 가교물의 상구조와 물성

천연고무와 에폭시화 천연고무 블렌드의 특성에 미치는 상구조의 영향에 대하여 조사하였다. 블렌드의 상구조를 동역학분석(dynamic mechanical analysis) 및 전자현미경을 이용하여 분석하였으며, 동역학분석 및 전자현미경에 의한 시험 결과는 여러 가지 조성에서 다상(multiphase) 구조를 갖고 ENR의 부피 분율 0.35 부근에서 공연속구조(co-continuous)의 상전이기가 일어난다는 사실을 나타내고 있다. 블렌드의 가스투과성이나 내유성은 상구조에 크게 의존하고 있고 역학적 특성 역시 블렌드의 상전이에 의존하고 있다.

12. 1축신장에 있어서 폴리올레핀 고무의 결정화와 용해

1축신장에 있어서 응력, 변형, 온도의 상관관계를 측정하여 이소프렌 고무 가교체의 결정화와 용해 거동을 조사하였다. 용점은 대략 일정 온도 · 응력 조건에서 결정화된 고무의 공칭 응력에 비례적으로 증가하는 것으로 나타났다. 용해 온도의 신장에 의한 상승은 용융 상태에서의 변형에 의한 엔트로피의 감소보다는 주로 용해에 있어서 수축에 필요한 일에 기인하는 것으로 보여진다.

결정화 속도는 주어진 온도에서 용해 응력 이상에서는 공칭 응력에 따라 강하게 증가한다.

반면, 주어진 응력에서 온도에 대해서는 최대값을 나타낸다. 결정화 개시 단계에서 온도와 공칭 응력 사이의 상관관계는 단순화된 속도론 모델로 해석한 결과를 재현하였다.

13. 카본블랙에 의한 고무의 보강 1. 종래의 카본 보강연구에 있어서 해석되어 있는 것과 되어있지 않은 것

보강에 관한 이론, 모델, 아이디어 등을 포함하여 1950년대부터 1980년대까지의 30여 년간의 카본 블랙에 의한 고무 보강 분야의 연구 결과를 정리하였다. 특히 동역학적 해석이나 보강 기구의 관점에서 가장 필수적이고 중요한 다음의 질문에 초점을 맞추었다.

① 미세 입경의 카본 블랙 충전 고무보다 탄성율이 훨씬 낮을 때, 입경이 큰 카본 블랙으로 충전된 고무의 탄성율 증가를 Guth 식(eq.)으로 추정하는 것이 가능한가?

② 왜 신장이 증가되면서 카본 블랙 보강 고무의 응력이 증가되는가?

③ 왜 무충전 고무에 비하여 카본 블랙 보강 고무의 인장 강도가 10배 이상이 되는가?

④ 왜 반복 변형하에서 카본 블랙 첨가는 그렇게 많은 에너지를 분산시키는가(Mullins Effect)?

비록 정리된 정보가 상기 질문에 대한 부분적인 답변이 될 수는 있더라도 명확한 개념으로 종합적이고 체계적인 답이 되지는 않을 것이다.

14. 점착 테이프의 기초와 물성 - 점착제 박리 거동의 형태학-1

박리과정에서의 점착 테이프의 예사(stringiness) 현상을 관찰하였다.

(1) 기재(backing) 효과: 다공성 기재를 사용할 경우 점착제의 예사 형태는 벌집 구조이고 비다공성 기재인 경우에는 톱니 형태를 나타낸다는 것이 밝혀졌다.

(2) 박리 하중의 영향: 일정 하중 조건하에서 아크릴 점착제의 예사 현상을 관찰한 결과 박

리 거동은 박리 하중에 따라 다음의 두가지 형태로 분류되었다.

a) 비교적 저속으로 박리할 경우로서 박리 하중과 접촉태이프의 변형에 기인한 응력분포의 균형 영역

b) 고속 박리의 경우로서 박리 응력이 접촉체에 균일하게 분산되기 전의 비균형 영역

15. 복합체(composite)의 계면과 접착 실란 커플링제의 나노 구조

판상 마이카의 열리 표면을 여러 가지 실란 커플링제로 처리하여 표면의 실란층의 형태를 원자간력현미경(atomic force microscopy, AFM)으로 관찰하였다. 이러한 목적으로 사용한 실란은 di- 또는 tri-알콕시 그룹과 유기촉 작용기로서 아미노프로필 또는 메타크릴록시 그룹을 갖는 것을 사용하였다. 반응 매질로는 2-프로판올이나 2-프로판올/물 혼합물을 이용하였고 실란의 농도와 pH를 조절하였으며 실란층의 형태와 처리 조건 사이의 상관 관계에 대하여 검토하였다. 표면 형태는 상기 인자에 크게 의존하였으며 상기 조건을 조절하여 평활한 실란층을 얻을 수 있었다.

16. 퍼코레이션 · 프랙탈 이론과 서스펜션 레올로지에 대한 응용

본드에 의해 링크된 사이트와 긴 영역에서 무질서하며 단지 짧은 영역의 힘을 가진 기하학적 불규칙 클러스터로 구성된 무한 격자 구조에 분포되어 있는 입자에 대하여 클러스터 크기의 분포를 다루는 퍼코레이션은 프랙탈 차원으로 묘사할 수 있다. 고분자 가교에 의하여 응집된 서스펜션의 레올로지는 퍼코레이션과 프랙탈 이론에 기초하여 분석된다. 가교 응집체에서 하나의 고분자와 시스템에 의해 형성된 많은 가교는 강한 상호 작용을 하고 있다. 입자와 고분자 가교가 불규칙하고 독립적인 것으로 간주되는 서스펜션의 레올로지는 퍼코레이

션, 스케일링 및 프랙탈 개념으로 정량적으로 설명될 수 있다. 그렇지만 이러한 논의는 강한 상호작용을 하는 서스펜션에는 적용할 수 없다. 수송 현상에 대해서도 퍼코레이션 망목의 기하학과 관련하여 설명하였다.

17. 도전성 충전제 배합 고분자의 PTC 특성과 퍼코레이션

도전체 충전 고분자의 전기 전도도와 PTC (positive temperature coefficient of resistivity) 특성에 대하여 고찰하였다. 2성분계 복합체에 대하여 부피 분율의 함수로서의 전기 전도도(저항)를 해석하기 위하여 퍼코레이션과 실효매질 이론(effective media theories) 및 퍼코레이션과 실효매질이론을 융합한 GEM(general effective medium equation)을 도입하였고, 페놀수지/구리 및 고무/구리와 같은 특정 복합체에 대한 실험 데이터와 비교하였다.

나아가 도전체로 충전된 고분자의 도전성에 대하여 전기저항이 갑자기 감소하는 임계 부피 분율을 예측하기 위한 충전제의 충전 거동에 기초한 모델이 제안되었다.

18. 고분자/도전성입자 2상계에 있어서 입자 지름과 형상이 퍼코레이션 거동에 미치는 영향

저밀도 폴리에틸렌에 분산된 흑연 입자 크기와 형상이 퍼코레이션 거동에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 흑연은 판상과 구상 형태로 평균 입자 크기는 2.1에서 82.6 μm 이었다. 입자의 임계부피분율 ϕ_c 는 판상 흑연의 평균 입자 크기가 증가함에 따라 선형적으로 증가하였다. ϕ_c 의 최대값은 구상 흑연을 사용할 때에 나타났다.

나아가 친수성 산화주석(SnO_2)의 분산도와 소수성 구형 흑연입자 및 도전성 입자/고분자 복합체의 퍼코레이션 현상에 대한 고분자 매트릭스의 극성의 영향에 대하여 정리하였다. 고분

자 매트릭스로서는 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)과 비닐 아세테이트 함량 7 및 15%의 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체를 이용하였다. 산화주석과 고분자 복합체의 ϕ 는 비극성 LDPE에 대하여 극성의 비닐 아세테이트의 공중합에 의하여 증가되었다. 반면에 흑연/고분자 복합체의 ϕ 는 비닐 아세테이트 함량과는 상관 관계가 없었다.

19. 고무의 마찰 표면 형태학과 프랙탈

프랙탈은 종종 자연에서 발생한다. 프랙탈 차원은 자기 유사성을 갖는 대상으로 정의된다. 프랙탈 차원은 표면 형상의 복잡도를 정량화하는 어떤 값이며 표면 평활도(거칠기)를 구분할 수 있는 값이다.

고무의 마모면에서도 프랙탈 특성은 나타났다. 레이저 변위계로 측정된 3차원 표면 형상의 프랙탈 차원은 2.331~2.422 범위였다.

또한, 마모면 형상의 파워 스펙트럼은 프랙탈 특성을 나타내었다.

프랙탈 차원과 마찰 계수 사이에 어떤 상관 관계가 발견되었다.

20. 에폭시계 접착제의 파면과 프랙탈

본고는 접착 방법으로 결합된 조인트의 파면을 프랙탈을 이용하여 특성 평가하는 방법에 관한 것이다. 에폭시 접착제의 파면을 한정된 길이의 표면 궤적에 대하여 프랙탈 차원으로 평가할 때 몇몇 기술적인 문제점에 대해서도 설명된다. 평가된 프랙탈 차원에 대하여 표면 궤적에 대한 파면의 정도(분해능)와 데이터 수의 효과에 초점을 두었다. 파면의 프랙탈 차원으로 정적 하중 조건뿐만 아니라 피로 하중 조

건하에서 집착층에 생성되는 크랙 성장을 분석하는 적용례를 나타내었다.

21. 고무 컴파운드의 미세구조와 프랙탈

고무 컴파운드나 충전제의 혼련 과정에서의 분산의 특성화에 적용될 수 있는 프랙탈 유틸리티의 적용 여부에 대하여 검토하였다. 또한 고무 가교체의 인장 시험 과정에서 발생하는 파단면의 특성화에도 프랙탈을 적용하여 보았다. 이러한 목적으로 혼련 과정의 취급이나 충전제 분산을 해석하기 위하여 각각, 최대 엔트로피법과 Box Counting법을 이용하였다. 이러한 방법은 효과적이었으며 혼련시의 동력 추적과 가교 고무의 파단면에 대한 프랙탈 차원은 혼련 상태의 프랙탈 차원이 감소하는 동안은 혼련 시간과 함께 감소하는 것으로 나타났다. 인장장도나 전기 저항 및 파단면과 같은 전통적인 특성에 의하여 결정된 프랙탈 차원의 상관 관계에 대하여 검토하였다.

최종적으로, 혼련-미세 구조-특성의 관계를 정립하기 위한 프랙탈법을 전기저항법이나 카본 블랙 분산과 같은 전통적이고 잘 정립된 방법과 비교하였다. 프랙탈에 의한 특성화는 전통적인 방법과 잘 일치하는 것을 알 수 있었다. 더욱이 프랙탈 개념을 도입하여 이러한 전통적인 방법들 사이의 관계를 해석할 수 있게 되었다.

일본고무협회의 허락을 득하여 일본고무협회지에 수록된 논문의 초록 부분을 번역하여 수록하였습니다.