

일본의 고무관련 연구 동향

고무기술 편집위원회

카본블랙의 개발동향

카본블랙의 입자크기, 구조 및 표면활성은 고무배합물의 특성을 결정하는 중요한 요소이다. 카본블랙의 특성을 분석하는 기술이 발전함에 따라 고무배합물의 물성을 제어하는 다음과 같은 새로운 파라미터가 제안된다. 카본블랙 집합체의 크기분포를 제어함으로써 고무배합물의 $\tan \delta$ 값을 조절할 수 있다. 카본블랙의 수소함량(hydrogen content, H_c)은 표면활성을 나타내는 파라미터로써 사용된다. H_c 값은 고무컴파운드에서의 보강효과와 전기전도도를 정량적으로 파악하는데 이용된다. AFM분석에 의해 카본블랙표면의 구조를 나노수준까지 분석할 수 있으며, 이로부터 고무분자와의 상호작용을 설명할 수 있다. 이러한 새로운 파라미터들은 종래의 특성치와 함께 카본블랙의 성능을 개선하는데 이용되어진다. 카본블랙의 특성을 효과적으로 제어함으로써 다양한 고무제품을 제조하기 위한 고객의 수요를 만족시킬 수 있다.

카본나노튜브 충전제

카본나노튜브(CNT)는 우수한 전기적, 열적특성 뿐 아니라 매우 높은 강도, 탄성계수, 유연성과 중량비를 가지고 있어 고분자 복합재료 제조에 충전재로써의 사용이 큰 관심의 대상이다. 본 고에서는 CNT를 수지, 금속, 고무에 분산시킨 복합재료 및 CNT함유 알루미늄, CNT함유 엘라스토머 복합체에 관한 최근 연구동향

을 소개한다. CNT를 고무에 균일 분산시킴으로써 인장강도 및 탄성계수를 크게 증가시킬 수 있다. 또한, 미가교고무와 열가소성고무의 경우 CNT를 첨가함으로써 고온물성이 크게 향상된다. 이와같은 CNT로 보강된 복합재료는 고성능고무제품 및 재활용제품의 개발에 적용되어질 수 있다.

실란에 의한 실리카 표면처리와 보강효과

실리카 충전 고무컴파운드에서 실란커플링제의 사용은 실리카 보강효과를 크게 증가시킬 수 있다. 이러한 보강효과의 증가는 실리카-실란-고무간의 화학결합의 생성에 기인하며, 혼합공정은 계면결합의 형성을 최적화하는데 있어 중요하다. 가교공정 중 실리카-고무간의 계면접착에 의한 물리적가교와 매트릭스 고무자체 화학적 가교가 함께 일어나게 되며 이들을 서로 독립적으로 변화시킬 수 없다. 실리카-고무 계면결합에 의한 실리카 표면에서의 고무의 고정화는 “고무내(in-rubber) 구조”를 형성시킨다. 이러한 화학적결합은 전 변형범위에서의 강도증가에 기여하며, 물리적 가교점의 형성은 낮은 변형에서의 강도증가에 기여한다. 실리카-실란에 의해 보강된 고무복합체는 타이어의 트레드 컴파운드로 적용하면 주행 시 연료 감소효과와 동적특성을 크게 향상시키게 된다. 타이어의 적용 외에도 이러한 고무복합체는 산업용 고무제품의 제조에 사용된다. 이러한 컴파운드의 개발은 고무의 성능을 더욱 향상시키는데 지속적

로 기여할 것이다.

고무첨가제로써의 초미세 침전탄산칼슘 (UF-PCC) 분말

본 고에서는 합성탄산칼슘, 특히, 초미세 침전 탄산칼슘(UF-PCC)의 고무첨가제로써의 역할에 대해 요약한다. 침전 실리카가 첨가된 고무 배합물의 경우 UF-PCC를 소량 첨가함으로써 실리카와 고무간의 결합을 향상시킬 수 있어, 분산, 인열강도 및 heat build up 등의 특성을 향상시킨다. 카본블랙이 첨가된 배합물의 경우 UF-PCC는 고무침과운드의 배합에 있어 BIT를 감소시킨다. 또한, UF-PCC를 할로겐고무에 적용 시 알칼리성으로 인하여 양성자받개역할을 할 수 있다.

나노복합체 제조를 위한 점토광물

새로운 기능을 갖는 소재를 개발하기 위한 무기-유기 복합체에 관한 많은 연구가 이루어져 왔다. 이 결과 많은 산업분야에서 이러한 무기-유기 복합체는 중요한 역할을 하고 있다. 무기충전재와 고분자를 분자수준에서 조합시킨 나노복합체의 제조는 수년전부터 시도되어져 왔다. 점토는 이러한 나노복합체 제조에 가장 적합한 무기나노입자이다. 여러 가지 점토광물 중 몬모릴로나이트는 1000:1 수준의 높은 종횡비를 갖고 있어 고분자 나노복합체를 제조할 수 있다. 이러한 판상결정구조를 갖는 몬모릴로나이트를 고분자수지에 나노크기로 박리 분산함으로써 고분자의 기계적강도, 탄성계수, 내열성, 치수안정성, 가스차단성 및 재활용성을 크게 향상시킬 수 있다. 친수성인 몬모릴로나이트와 고분자간의 친화성을 부여하기 위해서는 몬모릴로나이트 층간의 Na^+ 와 같은 무기양이온을 알킬암모늄이온과 같은 유기양이온으로 이온교환이 필수적이다. 본 고에서는 층상점토광물인 몬모릴로나이트와 유기화 몬모릴로나이트 및 유기화벤토나이트의 특성을 종합정리하였으며,

이와함께 고무와 유기화벤토나이트 나노복합체의 제조방법, 가교특성 및 기계적물성을 간략히 정리하였다.

실란커플링제를 이용한 충전제의 표면처리

실란커플링제에 의한 충전제의 표면처리는 실란의 가수분해, 축합반응 및 충전재표면과 실란커플링제와의 결합반응과 같은 세 가지 기본 반응으로 이루어진다. 엘라스토머의 기계적물성은 실란커플링제의 의해 형성되는 충전제의 표면구조에 크게 영향을 받게 되므로 균일한 품질의 고무제품을 제조하기 위해서는 위에서 언급한 반응들의 정밀한 제어가 필수적이다. 본 고에서는 충전재표면의 화학구조, 표면에 흡착된 수분 및 표면개질조건이 이러한 기본반응에 미치는 영향을 요약하였다. 또한, AFM를 이용하여 마이카표면의 개질조건이 충전재 표면의 구조에 중요한 영향을 미치는을 확인한 최근 연구결과가 소개된다.

고무용 실란커플링제

고무첨가제로써 실라커플링제는 실리카함유 고무소재의 물성에 중요한 영향을 미치며, 타이어의 경우 동적특성을 향상시킨다. 최초의 실리카함유 고무는 1991년에 상업화되었으며, 실란커플링제로써 bis-triethoxylpropyl tetrasulfide (TESPT)가 주로 사용되었다. 최근에는 보다 높은 열안정성을 가진 실란인 bis-triethoxysilylpropyl disulfide (TESPD)가 개발되어 고온에서의 혼합공정을 가능케 한다. TESPD를 첨가한 고무의 물성은 황의 양을 조절함으로써 TESPT를 첨가한 고무와 비슷한 수준으로 맞출 수 있지만 이들은 서로 다른 특성을 나타내며 이러한 차이를 나타내는 원인에 대해서 많은 연구가 이루어져 왔다. 본 고에서는 실란커플링제의 화학구조와 실리카함유 고무복합체의 물성간의 상관관계 및 새로운 타입의 실란커플링제 개발

에 관한 연구결과를 정리하였다.

Hahn Echo 법을 이용한 황 가교 EPDM 구조의 분석

황으로 가교시킨 EPDM들을 ^1H pulsed NMR로 분석하였다. 스핀-스핀 완화 시간(T_2)은 Hahn Echo 법을 이용하여 측정하였다. 감퇴곡선은 T_{2n} 과 T_{2m} 의 두 가지 요인으로 분석이 되어졌는데, 이들은 각각 가교분자와 비가교분자들로부터 나타나는 것들이다. 다양한 황함량에 따라 제조된 미충전 EPDM들에 대해 Hahn echo법으로 분석된 고차원 구조는 peroxide로 가교된 EPDM들과 거의 유사한 구조를 보였다. 미충전 EPDM들에 대해 150°C 에서 측정된 T_{2n} 의 역수는 수정된 Flory-Rehner 방정식에 의해 결정된 가교밀도(U_s)가 증가함에 따라 증가되는 경향을 보인다. 카본블랙(CB)로 충전된 EPDM들에 대해서는, 고무상(U_R)의 가교밀도는 미충전 EPDM에 대해 U_s 와 $1/T_{2n}$ 의 관계로부터 계산되어진다. CB과 관련된 가교밀도(U_F)는 U_s 와 U_R 의사이의 차이로부터 얻을 수 있다. U_F 는 가교제의 종류와 무관하게 100% 신장 되었을 때, 인장응력과 좋은 상호관계를 나타낸다.

중합온도가 One-Shot 법에 의해 제조된 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머의 구조와 특성에 주는 영향

중합온도가 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머(TPUs)의 분자응집 구조와 기계적 그리고 용융 특성에 대해 끼치는 영향에 대해 조사하였다. TPUs는 poly(ethylene adipate)glycol, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, 그리고 1,4-butanediol을 $140\sim 230^\circ\text{C}$ 의 다양한 중합온도에서 벌크로 one-shot 법을 이용하여 제조하였다. 중합온도가 증가함에 따라 연결 세그먼트의 유리전이온도는 증가하고 경질 세그먼트의 용융점은 감소하였다. TPUs를 pulsed NMR로 분석한 결과, 경질과 연결상 사이의 계면상에서 상대적 proton 함

량과 그것들의 완화시간(relaxation time)은 중합온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다.

이것은 TPU의 microphase-separation 정도가 중합온도가 증가함에 따라 약해짐을 나타내어 진다고 할 수 있다. $140\sim 170^\circ\text{C}$ 에서 제조된 TPUs의 고무상 평탄 영역에 대해 동적 저장모듈러스는 $190\sim 230^\circ\text{C}$ 의 것보다 훨씬 높게 나타났다. 또한 점도측정값은 낮은 온도에서 제조된 TPUs는 조작되는 온도에서의 잔류 경질 세그먼트 영역 때문에 넓은 전환 속도 영역에 대해 non-Newtonian 거동을 나타내는 것을 보여줬다. 이러한 결과들은 TPUs에서 경질 세그먼트 영역의 녹는 온도와 microphase-separation의 정도에 기인한다.

고기능 콘크리트에 대한 화학 혼합물의 역할과 개발

화학 혼합물은 시멘트 콘크리트 물질에 대해 기능성부여의 목적으로 폭넓게 사용되어지고 있고, 고분자 유화제의 많은 양이 화학적 혼합물의 구성물로 사용되어 지고 있다.

최근 들어, 화학 혼합물 즉, 수용해 그래프트 공중합체로부터 이루어지는 고영역 공기운행 수분감소제(High-range Air Entraining water-reducing agent, HRWR)는 super high-rise RC (Reinforced Concrete) 구조에 대해 초고강도 콘크리트의 개선에 중요한 역할을 하고 있다.

그러므로, 이 보고서는 특별히 초고강도 콘크리트에 대해 HRWR의 역할에 대해 기술하였다. 무엇 보다 더 이 보고서에서는 고강도 시멘트 물질을 얻기 위한 기초원리와 일반 특성을 설명하고, HRWR의 화학적 구조, 시멘트 분산 메카니즘, 초고강도 콘크리트의 응용에 대해 살펴보았다.

무기 충전제를 함유한 고기능 엘라스토머의 개발 3. 가황물의 기계적 특성에 대한 무기 충전제의 보강효과

SBR과 같은 non self-reinforcement rubber의 가황제의 기계적 특성에 대해 무기충전제의 보강효과에 대해 서술하였다. 인장강도(T_B)는 충전제의 비표면적이 증가함에 따라 급격히 증가하였고, 반면에 신장율은 개선되지 않았다. T_B 의 증가는 충전제 면적과 고무 매트릭스 사이의 물리적 상호작용에 의해 설명되어질 수 있는데 충전제의 표면에너지가 입자의 크기가 감소함에 따라 증가하기 때문이다. 달리 말하면

화학적 상호작용은 신장을 개선에 상호 보완한다는 것이다. 화학적 상호작용을 개선하기위한 몇 가지 방법을 거론하였다.

일본고무협회의 허락을 득하여 일본고무협회지에 수록된 논문의 초록 부분을 번역하여 수록하였습니다.