

有機고무藥品の Solubility Parameter

許 東 燮

2. Solubility Parameter

有機化合物에서는 極性이라는 말이 많이 사용되는데 高分子化學에서도 同一視하고있는 術語로서 “Like dissolve like” 即 Polymer 中에서 非結晶性 或은 低結晶率인 것은 常溫에서도 適當한 溶劑의 選擇으로 溶解시킬 수 있는데 極성이 높은 Polymer 에는 極성이 높은 溶劑를 使用하고 極성이 낮은 Polymer 에는 低極性 溶劑를 使用한다는 것이다.

이와 같이 極성이 높다 낮다 하는 것은 抽象的인것은 하지만 單量體 또는 低分子量의 化合物은 別途로하고 Polymer 에 있어서도 때때로 그 解釋에 困難을 느낄 때가 많다. 이와같이 極性の 高低 다시말하면 溶解能의 限界를 數字로 表示할 수 있다면 여러가지 現象을 說明하는 데 좋은 役割을 할 것이다. 이러한 極性的 程度를 數字化하는 것이 溶解能(Solubility parameter, SP)으로써 有機化合物의 SP는 正確하게 求할 수 있으며 Polymer 의 SP를 알면 이것을 溶解시킬 수 있는 溶劑를 求할 수 있다. 따라서 고무의 SP를 알면 어떠한 軟下劑, 可塑劑가 眞溶解型인지 擬溶解型인지를 解明할 수 있다.

SP는 凝集에너지-密度의 平方根으로써 相互分子間의 引力으로 表示되는데 凝集에너지-密度(Cohesive energy-Density, CED)로 物理化學的으로 볼 때 1 cc의 溶劑를 蒸發시키는데 必要한 에너지로 $SP = \sqrt{CED}$ 로 表示되며 分子가 分極이 잘 되어있으면 그만큼 SP가 높은 것으로 SP는 即 極性的 尺度이다. 그러면 SP는 어

1. 序 言
2. Solubility Parameter
3. 軟化劑 및 可塑劑
4. 黃加黃
5. 樹脂加黃
6. 結 言

1. 序 言

合成고무의 生産이 天然고무에 커다란 打擊을 주고있다는 事實은 辯明의 餘地가 없으나 그 加工法에 있어서는 經濟性, 機械化學, 電氣工業等의 時間的 不均等發展으로 在來의 加工機械가 使用되고 있다는 것이 現實이다. 고무의 品質 및 加工性은 分子構造中의 置換基, 分子量, 結晶性 立體配向, 二重結合의 數等に 主로 支配되나 特히 置換基의 影響이 큰 것으로 分子間의 凝集力 差異로 Polymer 의 區分(고무, 플라스틱 및 纖維等)이 생기며 고무에 있어서도 僅少한 分子凝集力의 差異로 그 性質에 對한 誤判이 일어나는데 더우기 加工法, 添加藥品 및 種類에 따라 變更되어야 함에도 不拘하고 天然고무나 合成고무를 同一視하는 傾向이 많다. (例를 들면 SBR 에 使用되는 添加劑, 可塑劑, 軟化劑, 加黃劑 및 樹脂를 NBR, CR 및 IIR 에 적용하면 矛盾이 일어난다).

有機고무藥品の 選擇 및 使用方法에 있어서 凝集에너지-密度(Cohesive energy-Density)의 平方根인 Solubility parameter(SP)를 主로 하여 說明하고자 한다.

떻게 구해지는지 簡單히 살펴보면 蒸發潛熱法, 物理恒數에 의한 Hildebrand法 및 分子構造로부터 推定하는 方法等이 있다.

첫째, 蒸發潛熱法은 다음과 같다.

$$(SP)^2 = \delta^2 = CED = \frac{\Delta E}{V} = \frac{\Delta H - RT}{V} = \frac{d}{M}$$

$$(\Delta H - RT)$$

ΔE 蒸發에너지 (cal/mol)

V Mol 容積 (cc/mol)

ΔH 蒸發潛熱 (cal/mol)

R Gas 恒數 (1.987 cal/mol. ok)

d 密度 (g/cc)

M Gram 分子量 (g/mol)

T 絕對溫度 (°k)

蒸發에너지는 直接 測定하는 가 或은 恒數表에서 引用하여 다음 式으로도 求할 수 있다.

$$\Delta E_{25^\circ C} = \Delta H_{25^\circ C} - 600$$

各種 溶劑의 SP를 <表 1>에 나타내었다.

둘째, 物理恒數에 의한 Hildebrand法은 다음과 같다.

$$\delta = \left(\frac{\alpha T}{\beta} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(T \frac{dP}{dT} \right) = \frac{1.2a^{\frac{1}{2}}}{V} = 25Pc^{\frac{1}{2}}$$

$$= 4.1 \left(\frac{r}{V^{1/3}} \right)^{0.43}$$

α 熱膨脹係數

β 壓縮率

a Van der Waals의 Gas 補正恒數

Pc 臨界壓

r 表面張力

V Mol 容積

셋째, 分子構造로부터 抽定하는 方法. 蒸發潛熱에 의한 直接測定으로 SP를 求할 수 있는 것은 低分子量化合物에만 可能하고 高分子物質은 融點이 높고 沸點에 達하기 前에 分解되는 것이 普通으로 測定이 不可한 것이다. Small 및 Hildebrand^①는 Polymer와 同一한 CED 溶劑에 있어서 膨潤壓은 極大를 나타낸다고 하였고 溶解度에서 直接 測定한 SP值가 蒸發熱에서 얻은 SP值보다 普通 0.2~0.3程度 크다고 하고 있다.

Small^②은 化合物의 分子構造와 密度에서 SP를 推定하였는데 分子引力恒數 G는 分子式 全體의 置換基의 總和로서 G와 SP와의 關係는

$$SP = \frac{d \sum G}{M}$$

이다.

여기서 $\sum G$ 는 分子式中の 原子와 原子團의 分子引力恒數의 總和이고 d는 密度, M은 分子量이다.

Small의 分子間 引力恒數<表 2>를 使用한 計算例로서 天然 고무를 들어보면,

| | | |
|--|----|-------|
| CH_3 | | |
| | | |
| -CH ₂ -C=CH-CH ₂ - | | |
| CH ₃ | 1個 | 214 |
| -CH ₂ - | 2個 | 133×2 |
| -CH= | 1個 | 111 |
| >C= | 1個 | 19 |
| | 計 | 610 |

$$SP = \frac{d \sum G}{M} = \frac{0.91 \times 610}{68} = 8.15$$

이 된다.

各種 Polymer의 SP는 <表 3>에 나타내었다.

<表 1> 有機溶劑의 SP值

| 有 機 溶 劑 | 無極性 | 有極性 | SP |
|------------------------|-----|-----|-------|
| Methane | 0 | | 4.7 |
| Ethylene | 0 | | 5.5 |
| Ethane | 0 | | 5.66 |
| 2,2-Dimethyl propane | 0 | | 6.117 |
| Propylene | 0 | | 6.11 |
| Propane | 0 | | 6.2 |
| 2-Methyl propane | 0 | | 6.25 |
| N-butane | 0 | | 6.618 |
| Butene | 0 | | 6.7 |
| Isobutene | 0 | | 6.7 |
| Isooctane | 0 | | 6.849 |
| Isopentane | 0 | | 6.82 |
| 2-methyl butane | 0 | | 6.747 |
| 2,2,3-Trimethyl butane | 0 | | 6.942 |
| Pentane | 0 | | 7.02 |
| Trans-2-butene | 0 | | 7.0 |
| 1.3-butadiene | 0 | | 7.1 |
| Cis-2-butene | 0 | | 7.2 |
| N-hexane | 0 | | 7.242 |

| | | | | | |
|-----------------------|---|-------|-------------------------|---|-------|
| Tri-ethylamine | 0 | 7.3 | Methyl acetate | 0 | 9.6 |
| Heptane | 0 | 7.423 | Methylen chloride | 0 | 9.7 |
| Octane | 0 | 7.554 | Cellosolve | 0 | 9.9 |
| Isoprene | 0 | 7.45 | Dimethyl benzoate | 0 | 9.9 |
| Nonane | 0 | 7.648 | Acetone | 0 | 9.8 |
| Ethylether | 0 | 7.7 | Ethylenebromide | 0 | 10.0 |
| Decane | 0 | 7.722 | Diethyl phthalate | 0 | 10.05 |
| Methyl cyclohexane | 0 | 7.816 | Dioxane | 0 | 10.1 |
| Dodecane | 0 | 7.841 | 2-Nitro propane | 0 | 10.1 |
| Hexadecane | 0 | 7.997 | Diethyl oxalate | 0 | 10.25 |
| Octadecane | 0 | 8.04 | Acetophenone | 0 | 10.35 |
| Eicosane | 0 | 8.08 | Dimethyl phthalate | 0 | 10.55 |
| Tetradecane | 0 | 7.927 | Propyonnitrile | 0 | 10.7 |
| N-butyl butylate | 0 | 8.0 | Pyridine | 0 | 10.8 |
| Iso-butyl butylate | 0 | 8.1 | Isobutanol | 0 | 11.0 |
| Cyclohexane | 0 | 8.18 | N-butanol | 0 | 11.4 |
| Cycloheptane | 0 | 8.1 | M-cresol | 0 | 11.4 |
| Isobutylacetate | 0 | 8.3 | Methyl isopropyl ketone | 0 | 8.4 |
| N-amylacetate | 0 | 8.3 | N-amyl propionate | 0 | 8.4 |
| Methylisobutyl ketone | 0 | 8.4 | Cellosolve acetate | 0 | 8.7 |
| Isopropyl benzene | 0 | 8.4 | Mesitylene | 0 | 8.8 |
| Tetrachloromethane | 0 | 8.58 | Butyl carbitol | 0 | 8.9 |
| Butyl acetate | 0 | 8.5 | Butyl cellosolve | 0 | 8.9 |
| Amyl benzene | 0 | 8.5 | Amylformate | 0 | 8.8 |
| N-propylbenzene | 0 | 8.65 | Methyl formate | 0 | 10.15 |
| Ethyl butylate | 0 | 8.7 | Ethyl formate | 0 | 9.4 |
| N-propyl acetate | 0 | 8.75 | Mineral spirits | 0 | 6.9 |
| P-xylene | 0 | 8.75 | | | |
| Ethylpropionate | 0 | 8.8 | | | |
| M-xylene | 0 | 8.8 | | | |
| Ethyl benzene | 0 | 8.8 | | | |
| Toluene | 0 | 8.907 | | | |
| Methyl propyl ketone | 0 | 8.9 | | | |
| O-xylene | 0 | 9.00 | | | |
| Butyl cellosolve | 0 | 8.9 | | | |
| Butyl carbitol | 0 | 8.9 | | | |
| Chloral | 0 | 9.0 | | | |
| Butyral | 0 | 9.0 | | | |
| Ethylacetate | 0 | 9.1 | | | |
| Benzene | 0 | 9.147 | | | |
| Diaceton alcohol | 0 | 9.2 | | | |
| Tetrahydrofurane | 0 | 9.2 | | | |
| Trichloro ethylene | 0 | 9.3 | | | |
| Styrene | 0 | 9.3 | | | |
| Methylethyl ketone | 0 | 9.22 | | | |
| Chloroform | 0 | 9.4 | | | |
| Tetrahydronaphthalene | 0 | 9.5 | | | |
| Monochloro benzene | 0 | 9.5 | | | |
| Tetrachlorethane | 0 | 9.5 | | | |
| Isoamylalcohol | 0 | 9.6 | | | |

〈表 2〉 Small 의 分子引力恒數(25°C)

| 置 換 基 | G | 置 換 基 | G |
|--------------------|---------|------------------------|------|
| -CH ₃ | 214 | -O- | 70 |
| -CH ₂ - | 133 | -CO- | 275 |
| | | -COO- | 310 |
| -CH | 28 | CN | 410 |
| | | Cl(平均) | 260 |
| -C- | -93 | Cl(1 個) | 270 |
| | | (Cl)>C Cl ₂ | 260 |
| CH ₂ = | 190 | (Cl)-C Cl ₂ | 250 |
| -CH= | 111 | Br | 340 |
| >C- | 19 | I | 425 |
| CH=C- | 285 | CF ₂ 及 F | 150 |
| Phenyl | 785 | S | 225 |
| Phenylen (o.p.m.) | 658 | SH | 315 |
| Naphthyl | 1146 | CNO ₂ | ~440 |
| 5 員環 | 105~115 | NO ₂ | ~440 |
| 6 員環 | 95~105 | PO ₄ | ~550 |
| 共役結合 | 20~30 | | |
| 活性水素 | 80~100 | | |

〈表 3〉

各種 Polymer 의 SP 値와 그 物性

| Polymer | SP 値 | | 結晶性 | Modulus (室溫) | Tg |
|-------------------------------------|-------|-----------|-----|-----------------|------|
| | 理論値 | 實測値 | | | |
| Poly tetrachloroethylene | 6.2 | | 高 | 中 | -113 |
| Silicon(polydimethyl siloxane) | 7.3 | 7.3 | 低—中 | 中 | -123 |
| Butyl 고무 | | 7.7 | 低 | 低 | |
| Poly propylene | 7.9 | 7.8~8.0 | 高 | 中 | -10 |
| Poly ethylene | 8.1 | 7.9 | 〃 | 〃 | -82 |
| 天然고무 | 8.15 | 7.9~8.1 | 低 | 低 | -72 |
| Poly isobutylene | | 7.8~8.0 | 〃 | 〃 | -70 |
| Poly butadiene | 8.38 | 8.4~8.6 | 〃 | 〃 | -60 |
| Poly butylacrylate | 8.5 | 8.8 | 〃 | 〃 | |
| Poly ethylhexylmetacrylate | | 9.0 | 〃 | 〃 | |
| Poly styrene | 9.12 | 9.1 | 中 | 高 | 100 |
| Thiokol 고무 | | 9.0~9.4 | 低 | 低 | |
| Poly styrene divinyl benzene | 9.1 | 9.1~9.2 | 〃 | 高 | |
| Poly methyl metacrylate | 9.25 | 9.0~9.5 | 〃 | 〃 | 105 |
| Chloroprene 고무 | 9.38 | 9.05 | 異 | 低 | |
| Polybutadiene acrylonitril(75 : 25) | 9.25 | 9.4~9.5 | | | |
| Poly vinylacetate | 9.4 | 9.4 | 低 | 中 | 29 |
| Poly ethylacrylate | 9.7 | 9.4 | 低 | 低 | |
| Poly vinylchloride | 9.6 | 9.5 | 高 | 高 | 82 |
| Poly methylacrylate | 9.8 | 10.1 | 低 | 低 | |
| Epoxy 樹脂 | 9.65 | 9.7~10.9 | 低 | 中—高 | |
| Urethane | 10.0 | 10.0 | 異 | 低 | |
| Ethyl cellulose | | 10.3 | 低 | 中—高 | 43 |
| Poly vinyl chloroacetate | | 10.4 | 高 | 高 | |
| Tetron | 10.7 | 10.7 | 高 | 高 | 69 |
| Cellulose diacetate | 11.3 | 10.9 | 〃 | 〃 | 81 |
| Cellulose dinitrate | 10.48 | 10.6~11.5 | 低中 | 中 | |
| Poly methyloxide | 11.2 | 11.0 | 高 | 高 | |
| Phenol 樹脂 | | 10.5~11.5 | 低 | 高 | |
| Poly vinilidene chloride(Saran) | | 12.2 | 高 | 中—高 | -17 |
| Nylon | | 12.7~13.6 | 〃 | 〃 | 50 |
| Poly metacrylonitril | | 15.0 | 低 | 中 | 120 |
| Poly acrylonitril | | 15.4 | 高 | 中—高 | 130 |

이와 같이 SP 値가 測定되면 어떻게 活用될 것인 가를 살펴보면 非結晶性 Polymer 및 Alcohol, Amine, Carbonic acid 等を 含有하지 않은 Polymer 의 溶解에는 SP 概念이 잘 適用되지만 結晶性 Polymer 에는 경우에 따라 適用되지 않는 때가 있다. 그러나 結晶性を 없인한 狀態나 溶融狀態에 있어서는 잘 適用되는 것으로 總括적으로 보면 結晶性 Polymer 를 溶解시키는 溶劑의 SP 範圍는 좁다.

몇가지 Polymer 와 溶劑와의 關係를 〈表 4〉에 나타내었는데 이 表를 보면 Polymer 의 SP 와 溶劑의 SP 가 어느 程度로 合致되었을 경우에는 좋은 溶劑로써의 性質을 나타내고 있다는 것을 알 수 있다. 그러나 좋은 溶劑를 選擇하기 爲해서는 Polymer 의 置換基와 類似한 置換基를 가진 溶劑로써 Polymer 에 合致되는 SP 値를 갖는 溶劑를 求해야 할 것이다.

또한 可塑劑가 Polymer 에 可塑性을 附與하는

〈表 4〉 Polymer 의 溶劑選擇

| | | | |
|-----------------------------|---|--------------------------|----|
| Cellulose acetate (10.9) | { | ethyl acetate (9.0) | 可 |
| | | butyl acetate (8.5) | 不可 |
| Cellulose acetate (10.9) | { | acetone (10.0) | 可 |
| | | ethanol (12.7) | 不可 |
| | | 混合物 (Ethanol 少量) | 優秀 |
| Cellulose nitrate (11.0) | { | ethanol (12.7) | 不可 |
| | | ether (7.4) | 不可 |
| | | 混合物 | 可 |
| Ethyl cellulose (10.3) | { | Isopropyl alcohol (11.5) | 不可 |
| | | toluene (8.9) | 不可 |
| | | 混合物 | 優秀 |
| Poly styrene (9.1) | { | butanone (9.2) | 可 |
| | | acetone (10.0) | 不可 |
| PVC (9.45) | { | Benzene (9.2) | 不可 |
| | | acetone (10.0) | 不可 |
| | | 混合物(熱時) | 優秀 |

것도 可塑劑가 部分的으로 Polymer 를 溶解시키
기 때문인데 이 역시 SP 의 概念에 合致되어야
하는 것으로 實際 그 相關性을 〈表 5〉에 나타내
었다. 여기서 Poly vinyl-acetate(SP 9.4)의 可
塑劑로서 Dibutyl phthalate(SP 9.4)가 最適이라
는 것도 充分히 理解할 수 있을 것이다.

〈表 5〉 可塑劑와 Polymer 와의 SP 相關性

| 可 塑 劑 | SP | Cellulose acetate Sp=10.9 | PVC SP=9.5 |
|----------------------|------|------------------------------|---------------|
| Diethyl phthalate | 8.9 | I | C |
| Dibutyl phthalate | 9.4 | (C) | C |
| Diethyl phthalate | 9.9 | C | I |
| Dimethyl phthalate | 10.5 | C | I |
| Dihexyl phthalate | 9.1 | I | C |
| Didecyl phthalate | 8.8 | I | C |
| Diethyl adipate | 8.6 | I | (C) |
| Butyl oleate | 9.0 | I | (C) |
| Butyl epoxy stearate | 9.7 | I | C |
| Triphenyl phosphate | 10.5 | C | (C) |
| Tricresyl phosphate | 9.7 | I | C |

註 : I = 不溶 C = 溶 (C) = 部分溶

3. 軟化劑 및 可塑劑

混練한 고무는 柔軟하여 로울러作業이 容易하
고 充塡劑의 分散을 도우며 成型加工上 押出, 壓
延, 粘着을 容易하게 하는 것 등이 軟化劑 및 可

塑劑의 役割인 것으로 고무에 可塑性을 附與하
여 加工性을 向上시키는데는 첫째, 化學反應에
立脚한 軟化 即 化學藥品을 加하여 고무分子를
弱解시켜 分子量을 低下시킴으로써 固體粘度를
低下시키는 것이고 둘째, 物理的인 고무分子間의
凝集力이 低下 即 적당한 高沸點의 化學藥品을
加하여 고무分子間에 化學的인 反應을 일으키지
않고 溶劑에 依하여 고무를 膨潤시키는 것이다.

近間 合成고무의 發展에 따라 合成고무의 可
塑化는 天然고무에 비해 매우 困難하여 軟化 可
塑化를 目的으로하는 새로운 藥品의 出現이 많
아졌으며 또한 이러한 目的의 藥品이 最終 고무
製品에 미치는 影響은 天然고무보다 合成고무에
크게 미치는 故로 軟化劑 및 可塑劑의 選擇은 合
成고무 加工上 아주 重要한 것이다. 이들 藥品
은 고무와 함께 로울러로 加工混練하면 고무에
잘 溶解되어 고무分子의 相互間에 凝集力을 破壞
함으로 加工時에 自由運動力을 增進하여 고무分
子 相互間의 流動을 助成하는 것으로 軟化劑 및
可塑劑의 溶解性을 實際로 測定한다는 것은 어
렵고 또 實際로 測定하고 있지 않으며 軟化 및
可塑化의 型을 다음 두 가지로 大別할 수 있다.

첫째 : 溶解型(眞軟化 및 可塑化型)

溶解力이 크며 混練時에 고무 分子에 均等하
게 分散되어 軟化 및 可塑化된다.

둘째 : Colloid 型(擬溶解型)

溶解力이 弱하고 고무分子에 均等하게 分散溶
解하는 힘이 없으며 組織的으로 Colloid 粒이 되
어 分散介在한다.

그러나 이들 두 가지型은 理論的 考察이며 大
부분의 경우에는 兩者의 混合形態로 在存하고
操作條件에 따라 兩者의 混合比率이 變한다. 溶
劑型은 含有量이 適量以上이면 溶解作用이 커지
며 고무에 流動性이 附與되지만 Colloid 型은 熱
彈性的으로 應力緩和가 순간적으로 作用하고 反
撥彈性이 커진다. Colloid 型이 된 고무에 軟化劑,

可塑劑를 加하면 溶解力이 적기때문에 結晶性 物質은 表面으로 이동하여 Bloom 現象을 일으키게 된다.

一般的으로 SBR 에 對하여 芳香族炭化水素를 主로 한 不飽和도가 높은 것은 溶解型에 屬하며 Paraffin 型이 된다. 그러나 實際로 使用되는 것은 單一成分이 아닌 石油系 芳香族炭化水素, Naphthene 系, Paraffin 系の 混合으로 그 作用은 매우 複雜하며 그 SP 値는 Paraffin 系보다 높은 芳香族의 SP 値가 SBR 에 가깝기 때문이고 經驗的으로 보면 2~3 種의 混合品이 좋은 軟化 및 可塑化를 나타내는 것으로 그 SP 値가 고무에 가깝기 때문이다.

Butyl 고무는 Mooney 粘度 45°C 前後에서 Process oil, Paraffin, Asphalt, Petrolatum 等の 高沸點脂肪族系炭化水素의 少量첨가로 加工性이 容易하게 되므로 많이 使用된다. SP 가 낮은 Butyl 고무(SP 7.7)는 SP 가 낮은 脂肪族系炭化水素 Naphthene 이나 Ester 等이 使用되며 Dibenzyl ether 나 Process oil(芳香族系)를 加한 것은 擬溶解性인 Colloid 型이 된다. 또 Butyl 고무는 고무自體의 二重結合 含有量이 적기때문에 二重結合을 含有한 것, 또는 Rosine, oleine 酸같은 것은 黃加黃을 妨害함으로 軟化劑, 可塑劑의 選擇에 있어서 다른 고무보다 特別 留意해야한다.

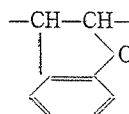
NBR 는 分子內에 Nitryl 基(-CN)를 含有하고 있어 耐油性 接着性이 높고 分子間凝集力이 커서 NR, SBR 에 比하여 同一分子量이면 素練效果가 적다. 따라서 素練溫度를 높이지 低溫에서 로울러 間隙을 좁혀 素練해야할 必要가 있다. 一般的으로 分子間的 凝集力을 低下시켜 加工性을 容易하게 하고 또 加黃後의 硬度를 低下시켜 柔軟性, 彈力性을 附與하기 爲해서는 다른 고무보다 많은 量의 軟化劑나 可塑劑를 使用해야한다. NBR 은 SP(9.25)가 높으므로 天然고무 (SP 8.15)나 SBR(SP 8.4)에 使用되는 軟化劑나 可

塑劑를 使用한다고는 할 수 없다. 만약 天然고무에 있어서 溶解型이면 NBR 에 對해서는 Colloid 型이 되는 것이다. 또 NBR 의 SP 가 PVC 의 SP 에 近似하므로 相溶性이 大端히 좋아서 NBR-PVC 混合물은 相互 長點을 살리는 製品을 얻을 수 있는 것이다.

最近 合成고무의 需要가 增加함에 따라 Cumarone indene 樹脂에 對한 關心이 높아지고 있는데 天然고무에 對한 作用은 그렇게 明確하지 않으나 合成고무에 對한 軟化劑, 可塑劑 및 粘着劑로서의 作用은 加工性 改善에 기여하는 바 크다. Cumarone-indene 樹脂는 Cumaron 과 Indene 의 共重合物으로써 若干의 Styrene 誘導體와 Cyclopentadiene 이 含有되어있으며 고무와의 相溶性에 對하여서는 아니링點이 103~105°C 인 White mineral 油로 混融點을 測定하고 있는데 이것은 芳香族性을 測定하는 것으로 樹脂의 含量을 測定하여 SP 値를 評價하는 것이다. 따라서 原料로서 (165~185°C 의 輕油의 溜分) 高沸點組成物 即 Indene 의 含量이 많으면 SP 値가 높고 反對로 低沸點組成物은 SP 値가 낮다. 一般的으로 고무用 軟化劑, 可塑劑로 使用할 때는 融點 70°C 以下の 樹脂가 좋고 接着劑로서는 70~100°C 의 것이 많이 使用된다.

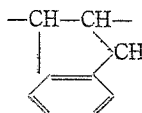
SBR, IIR, NBR 等に 널리 使用되는 이 樹脂는 SP 値를 求해 봄으로써 適否를 알 수 있다.

Cumarone 單一樹脂

| | | |
|---|------------------|------|
|  | O-phenylen | 658 |
| | -CH- | 28×2 |
| | -O | 70 |
| | 計 | 784 |

$$SP = \frac{dSG}{M} = \frac{784 \times 1.08 \sim 1.14}{116} = 7.3 \sim 7.7$$

Indene 單一樹脂

| | | |
|---|------------------|------|
|  | O-phenylene..... | 658 |
| | -CH- | 28×2 |
| | -CH2- | 133 |
| | 計 | 847 |

$$SP = \frac{d\Sigma G}{M} = \frac{847 \times 1.08 \sim 1.14}{114} = 8.02 \sim 8.4$$

여기서 1.08~1.14는 Cumarone-Indene 樹脂(고무用)의 比重을 그대로 利用한 것임.

總括하여 Cumarone indene 樹脂는 SP 値가 7.3~8.4의 範圍로 SP 値가 높은 것은 SBR(SP 8.4)에 近似하여 SBR에 대한 溶液型 軟化劑 및 可塑劑가 된다. 그러나 NBR(SP 9.25)에 對해서는 樹脂 單獨의 경우처럼 거의 Colloid 型으로 생각하여야하며 고무의 軟化 可塑化의 程度는 樹脂의 SP 値가 고무에 가까운가 또는 먼가에 따라 決定된다고 생각한다.

또 고무變性 Phenol 樹脂가 可塑劑, 軟化劑 및 粘着劑뿐만 아니라 補強性 硬化劑로서의 重要한 役割을 하고 있다.

4. 黃 加 黃

1839年 Charles Goodyear가 黃에 依한 加黃法을 發見한 以來 널리 使用되고 있으며 有機過酸化物, 放射線, 樹脂, 有機化合物에 依한 非黃加黃法도 있으나 널리 使用되는 方法은 아니다. 고무에 黃을 混入하면 고무分子間 또는 고무分子와 黃의 反應으로 加黃되는데 Farmar 및 Shipley^③는 Free radical 共鳴機構를 利用하여 加黃機構를 說明하고 있다. 黃의 SP 値는 20.6으로서 매우 높고 또 結晶性도 높으므로 SP 値가 낮은 고무와 로울러로 Blending 하여도 고무에 混込이 잘 안되며 粒子分散型으로 되어 있다고 생각되며 一部는 溶解한 形態로 分散되고 있기 때문에 로울러 混合後 放冷하면 溶融한 것 또는 分散된 것이 한데 뭉쳐 結晶하고 晶出하여 Bloom 現象을 나타낸다. 素練溫度가 높으면 溶融黃이 많아져서 그 만큼 Bloom 現象이 되기 쉽고 代身 不溶性 黃은 이러한 現象이 없다는 것으로 加黃後에도 未反應 黃이 남아있다고 생각된다.

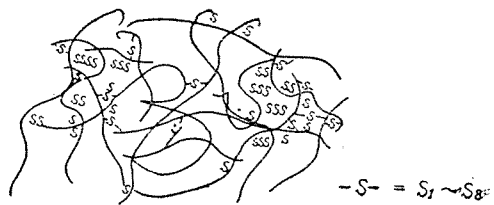
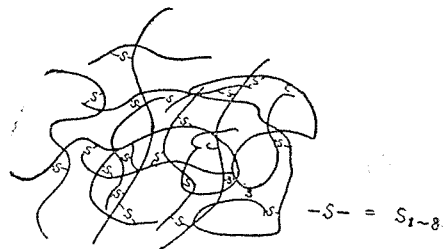
Auerbach^④는 黃에 對한 고무의 溶解는 溫度

依存性이 높고 고무의 種類에 따라 큰 影響이 있다고 하였다. <表 6>

<表 6> 黃에 對한 고무의 溶解度 및 고무種類의 關係

| | 30° C | 40° C | 50° C | 60° C | 70° C | 80° C | OH Kcal/ Mol |
|----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--------------------|
| Poly isobutylene | — | 0.045 | 0.31 | 0.76 | 1.06 | 1.70 | 12.1 |
| SBR #1500 | 1.01 | 1.37 | 1.94 | — | — | — | 6.76 |
| IIR #18 (2.5% Isoprene) | — | 0.05 | 0.35 | 0.79 | 1.13 | 1.68 | 11.9 |
| RSS | — | 1.19 | 1.55 | 2.06 | — | — | 5.67 |
| SBR #1023 (12% Styrene) | 1.28 | 1.80 | 2.52 | 3.45 | 4.60 | 6.13 | 7.32 |
| Air dried Hevea | — | 1.07 | 1.38 | 1.76 | — | 4.11 | 7.9 |

고무와 黃을 混練하였을 경우 高溫에서는 溶解한 形態로 되어있지만 放冷하면 過飽和狀態에서 結晶化하여 고무中에 殘存하거나 表面으로 放出하게 된다. 特히 混練溫度가 95.6°C 以上으로 높아지면 黃은 斜方型에서 單斜型으로 되기 쉽다. 一定한 溫度로 黃을 溶解시켜 混入한 黃은 混込後 放冷하면 結晶化되는 것은 이미 알려



(그림 1) 黃加黃의 狀態圖

진 사실이다. 그리고 配合된 加黃前의 黃은 分子狀으로 存在하고 있는 部分은 적고 大部分 粒子狀으로 存在하여 있다고 생각되는데 이러한 狀態의 것을 150°C 前後에서 加黃하여도 黃은 極存化하고 (그림 1)과 같은 理想的 加黃(I)이 아닌 未反應 黃을 多量 殘存한 實際的 加黃(II) 狀態가 된다고 본다. 即 實際的 加黃고무는 未反應 黃이 많으며 部分的으로 에보나이트와 未加黃고무의 混成形態를 이룬다고 본다.

藤本^⑥은 NR₁₀₀, ZnO₅, Paraffin₄, S₅, Diphenyl guanidine)2.5의 配合比로 加黃한 結果 <表 7>과 같이 5%의 黃中 約 82%가 未加黃으로 殘存한다는 것을 發表하였으며 加黃고무의 振動에 依한 疲勞에서 結合黃과 未結合黃의 動向을 관찰하였다.

實際的인 加黃고무는 어떤 荷重이나 일에 대하여 에보나이트 狀態로된 部分의 근방에서 커다란 歪曲이 생기며 계속함으로써 早期疲勞의 原因이 됨을 볼 수 있는데 이와같은 고무의 黃加黃에 대하여는 研究할 餘地가 있다.

<表 7> 疲勞에 依한 結合黃의 變化

| 返復振動回數 | SF/ST 未反應 S | Sβ/ST -S- 結合 | SH ₂ O ₂ /ST -S _x - 結合 | 綱目濃度 r _s (Mol/g) |
|-------------------|-------------|--------------|---|-----------------------------|
| 0 | 82% | 2.8% | 16.2% | 3.8×10 ⁻⁵ |
| 2×10 ⁶ | 80.5 | 3.3 | 15.5 | 3.8×10 ⁻⁵ |
| 5×10 ⁶ | 79 | 4.7 | 15.3 | 3.9×10 ⁻⁵ |
| 8×10 ⁶ | 77 | 5.6 | 14.5 | 4.0×10 ⁻⁵ |

注 SF : 遊離黃
 Sβ : H₂O₂-HAc 용액에 酸化되지 않은 黃
 SH₂O₂ : H₂O₂-HAc 混液에서 酸化시킨 黃

5. 樹脂加黃

使用되는 樹脂로서는 普通 Aniline 樹脂, Melamine 樹脂, Urea 樹脂, Epoxy 樹脂, Lignin 樹脂, Xylene 樹脂, Phenol 樹脂 等과 같은 熱硬化性 樹脂로서 天然고무에 主로 使用되어왔으나 最近에는 SP 值가 높은 NBR, CR 로 移行되고 있는데 이는 위의 樹脂의 SP 值가 높은 것으로

SP 理論에 依據 當然한 일이라 하겠으며 混合法으로는 Latex 中에 粉末樹脂를 잘 混合시켜 分散凝固시키는 法과 로울러로 混合하는 法이 利用되고 있다.

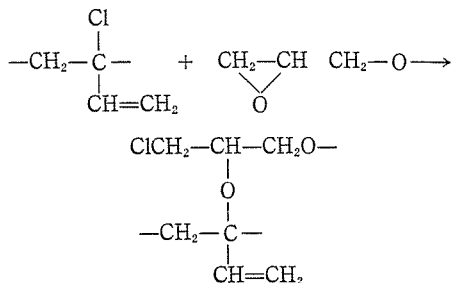
㉞ Aniline 樹脂에 依한 加黃

天然고무를 NBR 과 같도록 改質하려는 뜻에서 Aniline 樹脂의 混合研究가 始作되었지만 樹脂의 SP 值(SP 11 以上)는 높고 天然고무는 낮아 (SP 8.15) 混練은 무리한 일이 되었다. SBR latex 에 Aniline 樹脂의 粉末을 強制分散시켜 沈澱시키고 加黃한 例는 볼 수 있다.

㉟ 加黃劑로서의 Epoxy 樹脂

Butadiene-acrylic acid, Butadiene-acrylonitril-acrylic acid, Butadiene-styrene-acrylic acid 와 같은 組成의 共重合고무는 Carbon 酸을 含有하기 때문에 Epoxy 樹脂-m-phenylene diamine 같은 Epoxy 樹脂硬化組成物을 添加함으로써 높은 架橋反應을 나타내며 Epoxy 樹脂-Amin 附加物 (Epoxy 基를 含有하지 않음)도 同一하게 共反應 加黃劑로서 作用하여 耐溶濟性을 向上시킨다.

水分을 含有하지않은 Epoxy 基는 Chloroprene 고무와 反應하여 Chloroketone, Chlorohydrine 을 生成한다.



天然고무 SBR, NBR 는 Epoxy 基와 反應하는 官能基를 含有하지는 않지만 고무加黃으로 生成되는 中間體인 Thiol 이 Epoxy 樹脂와 反應하여 硬化되며 또 Epoxy 基는 黃化水素와 反應하여 Polymercaptane 이 되고 이 Mercaptane 이 고무를 加黃하는데 Thiol 고무도 이와 같은 反應으로 加黃된다. Nitril 고무도 Epoxy 樹脂로 加黃하면

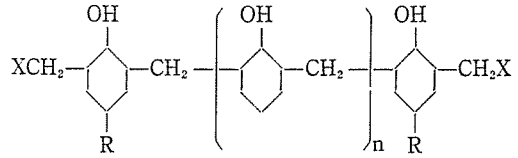
補強 耐溶劑性이 附與된다.

原理的으로는 어떠한 種類의 고무도 Epoxy 樹脂로 加黃할 수 있지만 極性이 낮은 天然고무 (SP=8.15), SBR(SP=8.4~8.6), Polybutadiene (SP=8.4) Polyisoprene(SP=7.7)의 加黃에 SP 値가 높은 Epoxy 樹脂(SP=9.7~10.9)가 使用되는 點에 대해서는 “SP 差異가 1 以上이 되면 相溶性에 制限이 있다”는 것을 생각하여 多少의 문점이 있는 것이다.

⊕ Resol 型 Phenol 樹脂加黃

Butyl 고무는 加黃에 必要로하는 二重結合이 적으므로 促進劑를 使用하여 黃加黃이 될 수 있으나 目的하는 바의 加黃이 困難하므로 P-Quinone dioxime, P,P'-dibenzyl quinone oxime 와 같은 非黃加黃劑를 Pb₂O₄ 같은 酸化劑로 活性化시켜 加黃하고 있는데 最近에는 Phenol 樹脂로 加黃하는 일이 特히 成行되고 있으며 그 樹脂[Ⓞ]로서

는 아래와 같은 構造를 하고 있다.

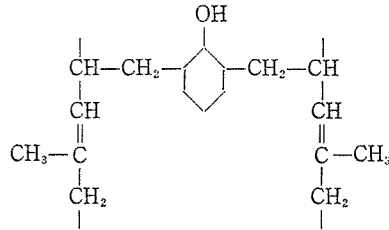


X=OH, OCOR', Cl, Br

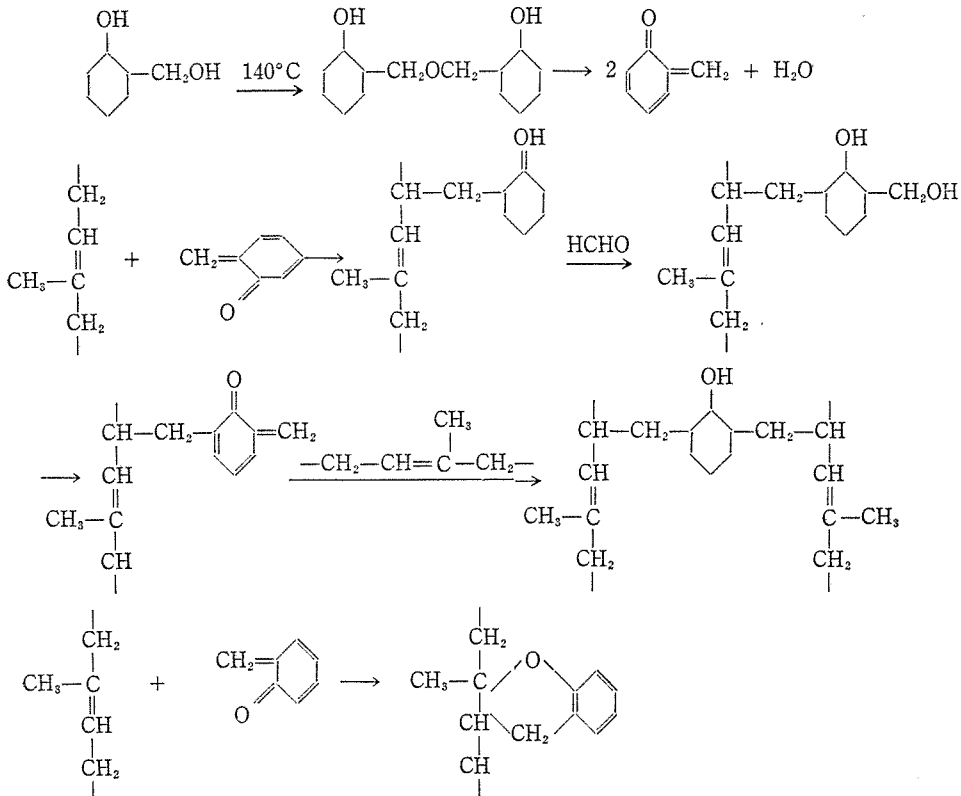
n=0~6

CH₂를 CH₂OCH₂로 置換하는 경우도 있음.

이와같은 Dimethylol phenol 誘導體가 加黃劑로 有效하다는 것은 다음의 Isoprene 單位の 架橋로서도 알 수 있고 O-alkyl phenol methylol은 加黃能力이 없다는 것도 알 수 있다.



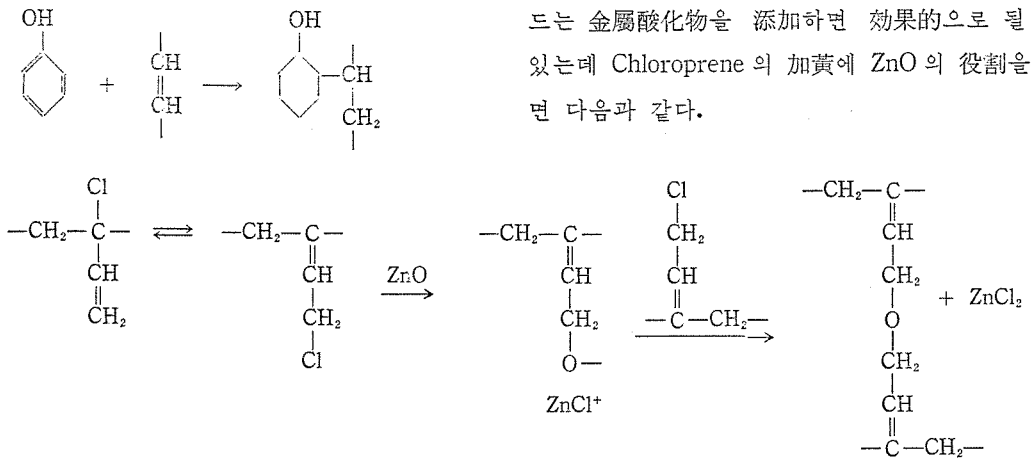
Van der Meer 의 反應機構



Van der Meer^⑦은 Resol型 Phenol formaline 樹脂初期縮合物은 O-quinonemethine 를 거쳐 硬化된다고 主張하여 Phenol性 水酸基와 Methylol 基가 相互 密接해있어야 한다고 했다. 그러나 고무의 SP도 낮고 Phenol樹脂의 SP는 높기때문에 Phenol의 P-位에 T-butyl基를 導入하여 SP를 低下시키면 고무와의 相溶性이 增加할뿐 아니라 抗酸化性을 갖게됨으로 現在 고무 加黃用 Phenol樹脂로 大部分 P-t-butyl phenol formaline 樹脂가 使用되고 있다.

R. Castle^⑧은 Phenol核의 水素가 二重結合과 反應한다고 論述하고 있다.

Castle의 反應機構

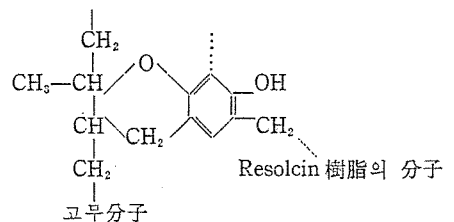


即 ZnO와 Halogen化 고무와의 反應으로 生成된 ZnCl₂가 Methylol化 樹脂와 不飽和基의 Butyl 고무와의 架橋役割을 하게되는데 이때 鹽化第一錫은 Ion化 傾向이 큰 鐵, 니켈, 크롬과의 Ion 交換으로 르올러가 침식당하는 缺點이 있다.

Paccini^⑨는 Tire cord와 고무와의 接着에 對하여 고무 Latex와 樹脂의 Resolcin formaline 混合系에 있어서 Resolcin formaline 樹脂로 고무에 對한 分散效果가 높으며 直接 化學反應을 일으키지 않고 樹脂硬化된 것에 고무가 結合하여 고무 組織中에 補強效果를 나타내는 것이라고 主張하였는데 實驗結果에 의하면 순간적으로 반드시 Methylol基가 存在하여 다음과 같은 Chr-

Butyl고무의 SP는 고무中에서 特히 낮은 7.8로서 SP가 特히 높은 Methylol化樹脂(SP=13.5以上)와의 混合이 어려울 뿐만아니라 金屬鹽化物과의 相溶性이 더욱 나쁘므로 混練은 可及的 얹게하고 한번 混練한 것을 다시 할 경우에는 充分히 分散하였을 때 行하여야하며 만일 混練을 再次할 경우 지나치게 빠른 時間內에 行하면 金屬鹽과 Methylol化樹脂의 局存化가 進行되어 加黃效果는 低下된다. 할로젠化 有機化合物은 金屬鹽化物보다 比較的 낮기때문에 分散效果가 높은 대신에 脫鹽化水素가 적으므로 混練 또는 加黃溫度를 可及的 높여야한다. 또한 脫鹽化水素로 生成되는 鹽化水素와 反應하여 酸性鹽을 만드는 金屬酸化物을 添加하면 效果의으로 될 수 있는데 Chloroprene의 加黃에 ZnO의 役割을 보던 다음과 같다.

oman型을 이룬다고하여 Van der Meer의 說을 支持하고 있다.



이와같은 Resol型 縮合樹脂로 加黃한 Butyl고무는 黃加黃에 比하여 耐熱性이 우수함으로 Packing, 耐熱고무, 벨트, 乘用車 타이어, 電線 등에 實用化되고 있다.

熱硬化性 Phenol樹脂가 NR, SBR 에는 많이

使用되지 않으나 NBR(SP=9.25)에는 많이 사용되는데 NBR은 SP가 Phenol樹脂에 가깝기 때문이다. 實際 Phenol樹脂가 NBR에 利用될 때 SP理論에 合當한 것은 아니고 機械的 강제성을 띠고 있는 것이며 이러한樹脂는 加工操作中에는 軟化劑로 作用하고 硬化後에는 硬度, 耐摩耗性, 耐熱性を 向上시키는 것인데 NBR에 適當한 補強樹脂로서는,

- ① NBR의 SP에 近似한 SP를 가지는樹脂.
- ② 軟化點이 로올러 操作溫度(70°C) 以下에서 加黃溫度(140~150°C)로 熱硬化하는樹脂.
- ③ 不飽和基를 가지는 置換基를 Phenol에 導入하여樹脂와 고무와의 加黃을 容易하게 하는 것 등의 諸點을 살려서 市販되고 있는 것들로서는 NP-70, NP-80, NP-140 등이 있으며 SBR用으로서도 市販되는 것이 生産되고 있다⁹⁾.

6. 結 言

以上으로서 고무工業에 있어서 사용되는 몇몇

有機고무藥品の Solubility parameter로서 選擇方法 및 使用方法에 대하여 理論과 實際적으로 대략 살펴보았는데 Solubility parameter는 最近에 發展한 學問體系로서 아직 集大成되지 않고 있어 앞으로 興味있는 學問이라 하겠다.

—參考文獻—

- ① J. H. Hildebrand; J. Chem. Rev., 44, 37(1949)
- ② P. A. Small; J. Appl. Chem., 3, 71(1953)
- ③ E. H. Farmer, F. W. Shipley; J. polymer Sci., 1, 293(1946)
- ④ Auerbach, Gehman; Rubber Chem. Technol. 27, 773(1954)
- ⑤ 藤本; 高分子, 12, 232(1963)
- ⑥ P. O. Tawney, J. R. Little, P. Viohl; Ind. Eng. Chem., 51, 937(1959)
- ⑦ S. Van der Meer; Rubber Chem. Tech., 18, 853(1945)
- ⑧ I. Piccini; " " 26, 207(1953)
- ⑨ ゴムプラスチック 配合藥品(ラベダイジエスト社編) p. 196
- ⑩ R. Castle; Paint oil color J. 120, 493(1951)

筆者: 國立工業研究所 고무研究室勤務

《特許公報》

타이어 트릿트用 接着劑

(a) 合成고무 100部(이 合成고무는 10% 以上の Cis-polybutadiene 과 70% 以上の 結合 Butadiene 70% 以上の Styrene-butadiene 共重合물이 좋다). (b) 50~90部の 아주 活性이 높은 Carbon black (例, ISAF로서 表面積 115~130 m²/g의 것). (c) 65~90部の Koresin과 같은樹脂狀物質 (d) 0~15部로서樹脂量의 1/6 以下の 기름 (e) 其他 ZnO 2~8部. Stearic

acid 0~2部, 硫黃 1~3部, 促進劑 2.5~3部 등으로 (a)~(e)의 混合物로서 만들어진 接着劑이다. 上記 混合物를 만들 때 Koresin中 20部 以上 적어도 使用量의 1/3~2/3는 Carbon black보다 먼저 고무에 混入시키는 것이 좋다. 고무는 70% 以上이 Mooney 粘度 120~140의 것으로 構成되지 않으면 안된다. 이 以上이면 Koresin과 기름을 上記 配合率로 加하지 않으면 안된다. Hexane이나 "Rubber Maker's Solvent"에 溶解하여 使用한다. (美國特許 6,404,856, 1966年 11月 24日)