

技術資料

고무에 있어서 配合劑 分散不良의 原因

權 道 泓

配合劑의 分散
混合方法 및 分散
配合劑 및 亞鉛華의 分散
다른 鹽基性 活性劑의 分散
高溫混合
고무種類에 依한 分散程度

註：本論稿는 美國 J. M. Huber Corp. (Texas 州 Borger 市 所在)의 C. A. Carlton 氏의 "Poor Pigment Dispersion in Rubber (1966)"를 간 후린 것이다.

配合劑의 分散

고무配合에 있어서 充填劑의 分散이 不良한 것은 고무工業의 始作以後 難題中의 하나로 되어왔다. 이러한 難點의 한 例는 구두창과 같이 表面에 潤澤이 있어야 하는 黑暗色製品에 白色充填劑塊가 露出되어 있는 現象을 들 수 있다. 많은 未加黃 및 加黃고무로부터 採取한 充填劑의 凝集體를 化學分析해보면 大部分의 境遇에 相當한 量의 亞鉛華임이 判明되고 있다. 이러한 現象은 配合고무의 適正加黃을 爲해서는 亞鉛華의 分散이 잘 되어야 한다는 見地에서 볼 때 大端히 重要的 것이다.

充填劑의 凝集을 일으키는 特定한 變數를 주어진 配合公式에서 正確히 알아내는 것은 大端히 어렵다. 充填劑의 凝集現象은 配合고무에 混入되어 있는 하나 또는 그 以上の 配合劑의 組成이나 混合作業의 方法 또는 藥品投入順序等에 依해서 생긴다고 推定된다.

그러나 一連의 試驗結果 凝集現象의 主要

原因은 脂肪酸, 有機酸, 加黃遲延劑와 같은 酸性物質의 添加 또는 石灰, 一酸化鉛, 酸化마그네시움 및 亞鉛華와 같은 鹽基性 活性劑를 天然고무 및 合成고무用 酸性促進劑와 同時에 添加하거나 또 微細粉炭酸마그네시움 및 炭酸칼시움과 같은 鹽基性 充填劑를 酸性促進劑와 同時에 混入함으로써 일어난다는 것이 判明되고 있다.

酸性 또는 鹽基性物質을 同時에 添加할 때는 高溫(約 325°F)에서 混合하는 것이 低溫(約 320°F) 混合보다 分散이 훨씬 좋아진다. 그러나 325°F 以上の 溫度에서도 分散이 나쁠 때가 가끔 있기는 하다. 이 溫度周邊에서 特別히 一酸化鉛 및 酸化마그네시움을 使用하였을 때 分散不良이 일어나는 수가 많다.

亞鉛華 및 스테아린酸을 合成고무에 同時에 加하면 다른 고무에서 보다 分散이 훨씬 좋아진다. NBR 이나 低溫重合의 充填劑不混入 SBR 과 같은 粘度가 높은 고무는 粘度가 낮은 Butyl 고무나 OE-SBR 보다 分散이 잘 된다.

使用고무의 種類에 關係없이 無機酸化合物의

充填劑를 가장 安全하게 分散시키는 方法은 混合時의 酸性物質은 別途로 添加하는 것이다. 이 方法은 樹脂酸이나 Benzoic 또는 Salicylic acid 와같은 加黃遲延性 有機酸이 混合時에 特別히 必要하다.

고무에 酸性 및 鹽基性 物質을 別途로 添加할 수 없을 때는 無機酸化물을 Masterbatch 로 만들어서 混入해야 한다.

混合方法 및 分散

配合劑의 投入順序가 分散에 어떠한 影響을 미치는 가를 研究하기 爲하여 混合條件에 따라 分散狀態에 差異가 있는 天然고무를 使用하였다. 試驗配合 및 使用 Batch 量을 <表 1>에 表示하였다.

<表 1> 配合劑投入順序用 配合

	試驗配合 (%)	Batch 量 (grams)
Pale crepe	100	400
硅酸알루미늄소오다(Zeolox 23)	25	100
Hard china clay	25	100
亞鉛華	5	20
스테아린酸	2	8
Process oil(paraffinic)	5	20

混合作業은 6×12吋의 標準 Roll 을 使用하여 冷却水의 溫度는 70°C(158°F)로하여 行하였다. 配合劑는 混合作業開始 2分後에 添加하였으며 混合時間은 8~19分으로 하였고 이 時間은 添加配合劑<表 2>에 따라 다르게 하였다.

<表 2> Roll batch 의 組成(grams)

配合 고무	Zeolox	Clay	ZnO ₂	Process oil	스테아린酸
A	400	100	—	—	—
B	400	—	100	—	—
C	400	100	100	—	—
D	400	—	—	20	8
E	400	100	—	20	—
F	400	—	100	20	—
G	400	100	—	—	20
H	400	—	100	—	20
I	400	100	100	20	8

스테아린酸 및 亞鉛華를 別途로 分離해서 投入하면 混合作業初期에 投入하는 것과는 關係없이 分散이 좋았다. 그러나 두가지 物質을 同時에 投入했을 때마다 다른 配合劑의 共存與否에 關係없이 거의 모든 境遇에 分散狀態가 좋지 못하였다. 亞鉛華 및 스테아린酸을 Zeolox 나 China clay 와 같이 混入하였을 때는 다른 配合劑의 不投入(同時에)時보다는 分散이 좋았다. 그러나 分散狀態가 滿足할 만한 程度는 아니다<表 3>.

<表 3> 配合劑의 投入順序 및 分散比率

配合 番號	配合劑投入順序	分散狀態
A-1	Zeolox 23	S
B-2	China clay	S
C-3	① Zeolox 23 ② China clay	S
C-4	① China clay ② Zeolox	S
C-5	Zeolox 23 및 China clay 同時混合	S
D-6	① 亞鉛華 ② 스테아린酸	S
D-7	① 스테아린酸 ② 亞鉛華	S
D-8	亞鉛華 및 스테아린酸 同時投入	P
E-9	① Zeolox 23 ② 亞鉛華 및 스테아린酸 同時投入	P
E-10	① 亞鉛華 및 스테아린酸 同時投入 ② Zeolox	P*
E-11	亞鉛華, 스테아린酸 및 Zeolox 同時混合	F
F-12	① China clay ② 亞鉛華 및 스테아린酸 同時投入	P
F-13	① 亞鉛華 및 스테아린酸 同時混合 ② China clay	P
F-14	亞鉛華, 스테아린酸 및 China clay 同時混合	F
G-15	Zeolox 23 및 Process oil 同時混合	
H-16	China clay 및 Process oil 同時混合	S
I-17	① Zeolox 23 ② 亞鉛華 및 스테아린酸 ③ China clay	F
I-18	① China clay ② 亞鉛華 및 스테아린酸 ③ Zeolox	F
I-19	① Zeolox 23 ② Clay ③ 亞鉛華 및 스테아린酸	

S...優 F...良 P...不良

*D-8 및 E-9 보다 良好

Banbury mixer 에서 혼합한 D-6, D-7 및 D-8(表 3)는 Roll 에서 혼합한 것과 同一한 結果를 보이고 있다. 使用 Banbury 는 A 및 B 型(試驗用)이고 Batch 는 900 gram 의 고무로 되어있으며 初期溫度는 125° F로 하였다.

配合劑 및 亞鉛華의 分散

試驗結果 亞鉛華의 分散狀態는 不良하였으므로 亞鉛華를 스테아린酸, 酸性 및 鹽基性, 그리고 中性物質을 같이 添加하였을 때 亞鉛華의 分散에 미치는 이들 配合劑의 影響을 前述한 Banbury 混合法으로 研究하였다. (表 4)에 試驗配合表를 表示하였다.

<表 4> 亞鉛華와 酸性 및 鹽基性 配合劑의 試驗用 基本配合表

Pale crepe (素練된 것)	100
亞鉛華	5
試驗配合劑	<表 5 參照>

酸性物質은 亞鉛華의 分散을 妨害하는 主要한 原因이 된다. Benzoic acid 의 存在下에서는 亞鉛華의 分散은 極히 不良하며 이것은 벤조亞鉛鹽이 267°C(512°F)에서 熔融되기 때문이고 이 溫度以上에서는 分散은 잘 되지만 混合溫度를 여기까지 維持한다는 것은 不可能하다.

Mercaptobenzothiazole(M)는 亞鉛華의 分散을 不良케하는 因子가 되지만 Benzothiazyle disulfide(DM)는 亞鉛華의 分散을 돕는 因子가 된다. 酸性配合劑中 亞鉛華의 分散을 돕는 唯一한 物質은 오레인酸이다. 그 理由는 오레인酸의 亞鉛鹽은 70°C(158°F)에서 熔融하기 때문이다.

Banbury 混合方法을 變更하여 混合初期에 亞鉛華 및 스테아린酸을 고무와같이 混入하였다. 그러나 亞鉛華의 分散이 多少 改良되기는 하였지만 滿足한 狀態는 되지 못하였다.

<表 5> 亞鉛華의 分散에 미치는 酸性 및 鹽基性物質의 影響

配合劑	PH	PHR	分散狀態
Urea 複化合物	中性	1.0	優
老防劑 2246	中性	1.0	優
安息香酸	酸性	1.0	極히 不良
Carbowax 600	中性	2.0	優
Cumar MH 2 1/2	中性	10.0	優
DOTG	鹽基性	1.0	優
Elastopar	中性	1.0	優
無水프타릭酸	中性	1.0	優
Zinc laurate	中性	2.0	優
M	酸性	1.0	不良
DM	中性	1.0	優
DM-Aktone(1:1)	中性	1.0	極優
DM-DOTG(1:1)	鹽基性	1.0	優
Natac	酸性	5.0	大端히 不良
Neozone D	中性	1.5	優
NOBS Special	中性	1.0	優
Octamine	鹽基性	1.0	優
오레인酸	酸性	2.0	優
Polymel DX	中性	10.0	優
Retarder PD	中性	1.0	普通
Retarder W	酸性	1.0	大端히 不良
Santocure	中性	1.0	優
醋酸소오다	鹽基性	1.0	優
Staybelite 樹脂	酸性	5.0	極히 不良
스테아린酸	酸性	2.0	不良
Thionex	中性	1.0	優
Turgum S	酸性	5.0	大端히 不良
Vultrol	中性	1.0	優

다른 鹽基性 活性劑의 分散

酸性配合劑의 存在下에서 다른 鹽基性 活性劑의 分散狀態를 調査하기 爲하여 이들 活性劑를 利用하였다. 이번에는 亞鉛華代身에 鹽基性 配合劑를 各 5 PHR 씩 使用하였다. Banbury 混合條件은 同一하게 하였다.

試驗結果 炭酸칼슘, 酸化鐵, 二酸化치탄 및 Zeolex 23 의 分散은 酸의 存在下에서는 아무런 影響을 받지 않음이 判明되었다. 安息香酸 및 스테아린酸은 Zeolex 23 의 分散을 돕는다는 것이 確認되었다. 그러나 水酸化알루미늄鹽은 安息香酸의 存在로 그 分散이 影

響을 받았고 스테아린酸에 依해서는 아무런 影響을 받지 아니 하였다. 極少數의 例外를 除外하고서는 石灰, 酸化鉛, 酸化마그네시움 및 亞鉛華의 分散狀態는 不良 乃至 大端히 不良 하였다. 大部分의 境遇, 添加한 配合劑는 Banbury rotor 및 쉘(Shell)에 塊狀을 이 름으로 다음 Batch 의 混合을 위해서 이를 淸掃해서 除去해야 한다.

高溫 混合

鹽基性 및 스테아린酸의 分散에 미치는 高溫混合의 影響을 決定하기 爲해서 約 325°F 의 最終溫度를 利用하였으며 이 溫度는 混合 工程以後의 加工溫度와 비슷하다.

여기에 使用한 Batch 는 900 grams 의 素練한 Pale crepe, 45 grams 의 鹽基性 配合劑 및 8 grams 의 脂肪酸으로 組成되어 있다. 即 100 PHR 의 고무, 5 PHR 의 鹽基性 및 2 PHR 의 脂肪酸의 比率이며 이들 配合劑는 모두 試藥級에 屬하는 純度を 가지고 있다.

酸化마그네시움 및 스테아린酸을 混合한 것은 配合고무에서 生成된 스테아린酸-마그네시움鹽이 88.5°C(191°F)임에도 不拘하고 天然고무에 있어서 이들 配合劑의 分散은 大端히 나쁘다. Double pressed stearic acid(高級 脂肪酸이 많은 스테아린酸, 即 스테아린酸含量이 적은 것)는 約 50% Palmitic acid, 40% Stearic acid 및 10%의 Oleic acid 로 組織되어 있다. Magnesium palmitate 는 121.5°C(251°F)에 녹음으로 Magnesium palmitate, Stearate 및 Oleate 는 103°C(218°F) 以上에서 녹고 이 溫度는 配合고무의 平均 最終溫度에 該當한다(表 6).

分散이 나쁠 때는 大部分 添加한 鹽基性 및 酸性 配合劑가 Banbury 의 Rotor 나 Chamber 에 被膜을 이루고 있다. (前술한 바와 같이)

〈表 6〉 鹽基性 活性劑의 分散에 미치는 酸性物質의 影響

鹽基性配合劑	無酸	*安息香酸	*스테아린酸	*오lein酸
알루미늄水化物	優	普通	優	—
沈降性炭酸칼시움	優	優	—	—
水簸—炭酸칼시움	優	優	—	—
石灰	優	不良	大端히不良	不良
酸化鉛	優	大端히不良	〃	〃
Maglite D	普通	普通	〃	大端히不良
Maglite K	—	—	不良	—
Maglite L	—	—	大端히不良	—
Maglite M	—	—	〃	—
Maglite Y	—	—	—	—
炭酸마그네시움	普通	普通	普通	—
Marinco GL	—	—	優	—
酸化鐵	優	優	優	—
Super multifex	普通	優	—	—
二酸化치탄	優	優	優	—
Zeolex 23	普通	優	優	—
炭酸亞鉛	優	優	不良	—
一號亞鉛華	—	大端히不良	不良	—
二號亞鉛華	—	〃	普通	—
三號亞鉛華	—	〃	不良	—
四號亞鉛華	—	〃	〃	—
五號亞鉛華	—	〃	〃	—
六號亞鉛華	—	不良	〃	—

*安息香酸 : 2 PHR 오lein酸 및 스테아린酸 : 2 PHR

48°F 의 冷却水를 使用하였으므로 Banbury 의 Rotor 나 Chamber 의 表面溫度는 溫度計에 나타난 溫度보다 相當히 낮고 使用한 酸性 및 鹽基性 配合劑의 反應生成物의 溫度보다도 낮다. 混合溫度가 높을 수록 天然고무에서의 石灰 및 亞鉛華의 分散은 改良되고, 이 두 物質의 分散은 試驗한 모든 脂肪酸類(表 7) 의 存在下에서도 優秀하였다.

또 酸化鉛의 分散도 改良되었으나 滿足할 만한 程度는 아니다. 酸化마그네시움은 混合溫度에 關係없이 脂肪酸의 存在下에서는 天然고무에서의 分散이 大端히 나쁘다. 그리고 酸性物質이 없을 때 分散狀態는 普通일 뿐이다.

〈表 7〉 高溫에서의 酸性物質과 鹽基性 活性劑의 分散

鹽基性 酸性物質	Banbury 溫度(°F)	最終 溫度	分散狀態 (325°F)	**分散狀態 (220°F)
無 스테아린酸*	315	8.5	—	—
石 灰	Lauric acid	315	6.5	優 優
	Oleic acid	325	6.5	優 不良
	Palmitic acid	325	6.5	優 —
	Stearic acid	325	6.5	優 大端히不良
	Stearic acid*	325	6.5	優 —
酸化鉛	Lauric acid	315	8.5	普通 —
	Oleic acid	316	8.5	普通 不良
	Palmitic acid	320	8.5	普通 —
	Stearic acid	324	8.5	不良 大端히不良
	Stearic acid*	322	8.5	不良 —
Maglite D	Lauric acid	325	6.5	大端히不良 —
	Oleic acid	325	6.0	" 大端히不良
	Palmitic acid	325	6.5	" —
	Stearic acid	325	6.0	" 大端히不良
	Stearic acid*	325	6.5	" —
亞鉛華	Lauric acid	307	8.5	優 —
	Oleic acid	309	8.5	" —
	Palmitic acid	307	8.5	" —
	Stearic acid	305	8.5	" 不良
Stearic acid*	308	8.5	" —	

* Double pressed stearic acid

**〈表 6〉에서 引用

고무種類에 依한 分散程度

亞鉛華 및 스테아린酸을 同時에 添加하였

을 때 고무의 種類에 依한 分散效果의 差異點을 決定하는데 여러가지 種類의 合成고무를 前述한 바와 같은 混合條件 및 方法을 使用(最終混合溫度는 除外하고)하여 試驗해본 結果(配合比; 고무 100 PHR, 亞鉛華 5 PHR, 스테아린酸 2 PHR)使用고무中 2種의 Neoprene 고무는 早期加黃現象이 極甚하였고 Banbury 에서 부스러기(小片形態)가 되었다. NBR 및 SBR 1502 에 있어서의 亞鉛華의 分散狀態는 滿足한 것이었다. 이것은 이들 두가지 고무의 粘度가 높고 그 結果 混合時 剪斷力이 크고 또 溫度가 높아지기 때문이다〈表 8〉. Enjay butyl 365 및 SBR 1712 에서는 分散이 나뉘었다.

〈表 8〉 亞鉛華—스테아린酸 分散에 미치는 고무種類의 影響

고무種類	고무量 (gr)	亞鉛華 (gr)	스테아린酸 (gr)	벤버리最 終溫度	分散 狀態
NBR (Chemigum N 600)	980	49.0	19.6	244	優
Enjay Butyl 365	920	46.0	18.4	196	大端히 不良
Neoprene GNA	1230	61.5	24.6	232	不良
Neoprene W	1230	61.5	24.6	240	不良
SBR 1502	940	47.0	18.8	239	優
SBR 1712	950	47.5	19.0	200	不良

註:

藥品名	成分	供給社
Aktone	複合物成	J. M. Huber Corp.
Antioxidant 2246	2, 2'-methylene-bis	American Cyanamide Co.
Carbowax 6000	Polyethyleneglycols	Union Carbide Chemicals Co.
Cumar MH 2 1/2	Coumarone Indene Resin	Allied Chemical
Elastopar	N-methyl-N, 4-dinitroso aniline	Monsanto Chemical
Maglite D.K.L.M.Y	Magnesium Oxide	Merck Marine Magnesium Div.
Marinco CL	Magnesium Carbonate	"
Neozone D	Phenyl-b-naphthylamine	E. I. du Pont
Natac	Blepd of resin acids and amine resin soaps	J. M. Huber Corp.
Octamine	Dicetyl diphenylamine	Naugatuck Chemical
Polymel DX	Styrene-indene copolymers	Polymel Corp.
Retarder PD	Phthalic anhydride and dicyan-di-amide	American Cyanamide
Staybelite Resin	Hydrogenated rosin	Hercules Powder Co.
Thionex	Tetramethyl thiuram monosulfide	Du Pont elastomer chemicals Dept.
Turgum S	Terpene-rosin acid blend	J. M. Huber Corp.

譯者: 前 太光化學研究室長
現 汎東産業 技師