

〈論 究〉

고 무 에 使 用 되 는 樹 脂 類

白 南 哲

1. 序 言

本稿는 美國雜誌 Rubber Chemistry and Technology, Rubber Reviews for 1963, Vol. 36, No. 5, pp 1542—1569 에 揭載되어 있는 “Resins used in Rubber” 題目下의 總說을 譯抄한 것이다.

고무配合時에 樹脂狀物質을 添加하는 것은 加工性を 好轉시키고 또한 加黃體에 特殊한 性質을 附與시키기 爲한 것으로서 옛날부터 使用되어 오고 있다. 原來 天然의인 樹脂 即 松脂를 使用하였던 것이나 合成樹脂가 出現함에 따라서 天然 및 合成고무에 이들을 使用하게 되었다. 一般의으로 고무用樹脂는 손쉽게 熔融하며 分子量도 比較的으로 낮은 平均 1000 程度의 것이다. 그러나 熱硬化性樹脂도 亦是 使用되며 보통 初期縮合物이 配合에 參與한다.

上述한 바와 같이 樹脂類는 흔히 配合工程上의 加工性を 돕기 爲한 것이나 軟化劑로서는 考慮할 수가 있다. 이때에 加工性を 爲해서는 分子量이 軟化劑로서의 境遇보다 높은 것이 使用됨으로 軟化劑로서의 効果는 어느 程度 減少한다. 그러나 生成된 加黃體는 軟化되지 않고 오히려 硬度가 增加하는 것이다.

따라서 고무加黃體의 硬度를 增大시키기 爲해서도 樹脂를 添加하게 된다. 또한 어떠한 境遇에는 加黃體에 耐油, 耐溶媒性を 改善하기 爲해서도 使用된다. 適當한 樹脂를 使用

함으로써 Cut growth 및 引張強度를 改善시키며 充填劑 또는 顏料의 分散을 効果的으로 助長시킨다. 樹脂/고무系에서는 油展性고무에 있어서 잘 適用되며 特히 芳香族構造를 가진 것이 効果的이다.

고무에 使用되는 樹脂는 여러가지 있으나 그들 중에서도 構造가 炭化水素인 것이 가장 많다. 即 Coumarone-indene 樹脂, 石油樹脂, 芳香族 및 非芳香族型, Styrene 의 同族, 共重合體 및 Terpene 樹脂등이 그것이다. 고무配合에서는 松脂 및 이의 Ester 類도 使用된다. 皮치, 타르, 아스팔트 및 Mineral rubber 도 [炭化水素이다. 熱可塑性 및 熱硬化性 페놀樹脂도 使用된다.

2. 고무에 使用되는 樹脂類

前述한 바와 같이 松脂는 여러世紀동안 軟化劑로 使用되고 있다. 이어서 合成樹脂의 出現에 따라 特히 炭化水素樹脂인 Coumarone-indene 樹脂가 石炭타르 및 가스타르餾分으로부터 처음으로 合成되어 고무에 利用되게 되었다. 石油로부터의 여러가지 樹脂가 生成되어 고무製品生産에 利用되고 있다. Terpene 樹脂도 고무와 함께 接着劑로 廣範圍하게 使用되고 있다. 熱可塑性 페놀樹脂는 特히 Tackness 를 增進시키는데 使用되며 熱硬化性的 것은 어떠한 고무系에서 熱硬化(加黃)에 効果的이다. 尿素-멜라민樹脂에 關하여도 檢討되었으나 이의 用途는 制限되어 있다. 알킨樹脂도 軟化

劑로서 特別한 用途가 있는 것을 알았다. 또한 여러 비닐重合體에 對하여 고무配合藥品으로서의 可能性을 檢討하였다. 리그닌(Lignin)도 고무用 Extender 로 考慮되고 있다.

가. 炭化水素樹脂

1) 쿠마론-인덴樹脂(Coumarone-indene resins)

石炭타르나프사에 含有되어 있는 쿠마론-인덴으로 樹脂를 生成시킬 수 있다는 事實은 1890年에 Kramer 및 Spilker 兩人에 依하여 報告되었다. 쿠마론은 石炭타르나프사 중에 少量成分으로 含有되어 있으며 樹脂生成物의 10% 未滿에 不過하다. Styrene, Methyl styrene 및 Methyl-dimethyl indene 도 樹脂生成物이다.

쿠마론-인덴樹脂는 그 熔融點이 10°C에서 160°C 까지 廣範圍한 여러種類가 生成된다. 이중에서 110°C 以上の 것은 고무配合時 一定量 以上の, 다시 말하면 過量を 使用하면 손쉽게 融解되지 않음으로 使用不可能하다는 것이다. 色度도 多様하여 黃色에서 부터 暗黑色의 것까지 있다.

融解粘度(Melt viscosity) — 石炭타르溶媒나프사(Coal-tar-solvent naphtha)를 重合시켜서 만든 이 樹脂의 Melt viscosity를 測定한 報告가 있다. 160°C에서의 Melt viscosity는 다음과 같은 方程式으로 分子量을 算出할 수가 있다.

$$\text{即, } \log y = 0.01012 M - 5.296$$

여기서 y 는 粘度(Poises)이며 M 는 分子量이다.

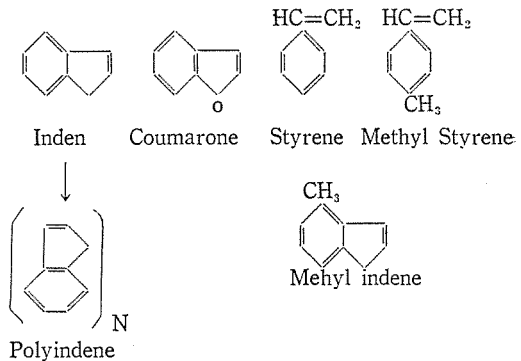
廣範圍의 軟化點을 가진 工業用 Coumarone-indene resins의 Melt viscosity에 關하여 다음과 같은 報告가 있다.

構造—쿠마론-인덴樹脂는 特殊한 비닐重合體로 간주할 수가 있다. 인덴重合體의 臭素價

Melt Viscosity of Coumarone-Indene Resins

Softening point, °C (Ball and Ring)	Temperature, °C		
	1 Poise	10 Poise	100 Poise
10	95	55	40
25	120	85	65
75	150	115	100
100	175	140	120
110	195	162	142
120	207	174	150

는 末端二重結合이 存在하는 것을 보여 주고 있다. 가스크로 및 赤外線分光分析結果에 依하면 이 樹脂는 Polyindene 으로 나타나고 있다. 그러나 이 樹脂는 共重合體로서, Methyl indene, Coumarone, Methyl coumarone, 또 Styrene 및 Methyl styrene의 Segment 들이 存在하고 있다. 따라서 構造上 이들이 不規則的으로 配列되어 있다. 그러나 Styrene 은



2) 石油樹脂(Petroleum resins)

石油樹脂는 過去 몇 10年동안 重要한 工業用原料로서 使用되어 왔으며 繼續하여 새로운 型의 것이 生産되고 있다. 最初의 이 樹脂는 高度로 不飽和性인 暗色の 것이었으나 現在는 良好한 色度로 融點이 130°C까지의 各種의 것이 生産된다. 種類를 大別하여 보면

- ㄱ) 不飽和도가 낮고 芳香族成分이 많은 것.
- ㄴ) 不飽和도가 높고 塗料로 使用되는 것.

ㄷ) 芳香族이 全然없는 것 등이다.

이들의 差異는 原油에 含有되어 있는 울레핀의 量에 左右되며 色도와 融點은 生産方法에 달려 있다.

石油樹脂는 고무配合에 使用된다. 芳香族系는 炭化水素系의 Coumarone-indene 樹脂와 그 役割이 比較되며 非芳香族系는 軟化劑로서 큰 效果를 나타낸다. 現在 各種의 色도와 融點(10°C~120°C)을 가진 樹脂가 生産可能하다.

3) Styrene 의 同族重合體 또는 共重合體

Polystyrene 을 고무에 利用할 수 있도록 하기 위한 여러차례의 試圖가 있었으나 結局 成功하지 못 하였다. 그러나 衝擊強度를 改善하기 위해서 고무 또는 合成고무의 約 10% 까지를 Polystyrene 에 넣어서 使用할 수가 있다. 한 例로 Polystyrene 의 衝擊強度를 增大시키기 爲해서 Cis-polyisoprene 이 使用되고 있다. 이 때에는 Polyisoprene 을 Styrene 에 溶解킨 後 이 混合物을 熱로 重合시키는 것이다.

Styrene 은 고무 또는 合成고무와 Graft 共重合體를 만든다. 例를 들면 Styrene 單量體와 고무의 混合物은 고무配合물에서 촉매를 添加함으로써 重合한다.

前述한 바와 같이 Polystyrene 만은 고무에 成功的으로 利用되지 못하고 있으나 共重合體는 天然 및 合成고무와 함께 使用되고 있다.

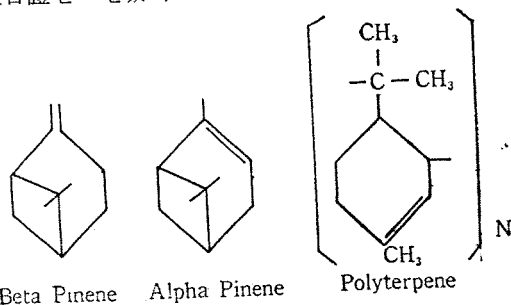
스티렌-부타디엔 共重合體(Styrene butadiene copolymers): 一般的으로 SBR 이라고 불리우고 있으며 고무용에는 特히 Styrene 의 含量이 많은 High-styrene, Butadiene 共重合體를 使用하여 硬度和 剛性을 높이는데 所要된다. 또한 이들 共重合體는 水性페인트로 널리 使用되며 이때에는 라텍스형으로 Styrene 의 含量이 最少 60%이다.

4) 테르펜重合體(Terpene polymers)

Terpene 重合體가 고무에 使用될 때에는 主로 接着劑의 役割을 한다. 이것은 다른樹脂들 중에서 가장 훌륭한 接着性(Tack properties)을 가지고 있기 때문이다. Terpene 重合體 중에서 β -pinene 이 가장 重要한 工業原料가 된다.

이 β -pinene 을 重合시켜서 얻는 樹脂는 보통 固形으로 드럼에 넣어서 供給된다. 融點도 10°~135°C 까지의 것이 있고 色은 엷은 黃色이다.

構造—Terpene 重合體의 構造에 對하여는 아직도 明白하게 究明되어 있지 않으나 β -pinene 의 Cyclobutane 環이 重合時 開環되는 것으로 생각된다. 그리하여 그 構造가 Methyl styrene 重合體의 主鎖와 比較할 수 있고 하나의 비닐重合體라고 提案되고 있다. 赤外線分光分析 등에 依한 試驗으로는 Polyalkylatio 化合物이라고 提案되었다. α -pinene 을 가지고 樹脂를 生成케하는 試圖가 많이 行하여졌으나 硬도가 높은 樹脂를 얻지 못하였고 다만 軟한 重合體를 얻었다.



Limonen 이나 Dipentene 등 高純度의 其他의 Terpene 들은 高融點의 重合體를 얻으나 이와 같은 Terpene 의 供給이 制限되어 있다.

다음 表는 테르펜樹脂의 融解粘度를 나타낸 것이다.

Melt Viscosity of Polyterpene Resins

Softening point (Ball and Ring)	Temperature, °C				
	10	40	70	100	115
1 Poise	110	135	170	200	210
10 Poises	75	100	130	155	175
100 Poises	50	75	100	130	145

5) 아스팔트, 타르 및 피치(Ashphalts, tars and pitches)

이들은 주로 炭化水素가 大部分이며 其他 物質도 廣範圍하게 含有되어 있다. 이들 物質의 大概는 精油工場의 副産物이다. 또한 타르는 石炭타르 또는 가스타르工程에서 잡은 것이다. 아스팔트의 成分은 炭化水素의 熱分解工程에서 操業되는 溫度에 따라서 달라지나, 高溫에서는 芳香族化合物이 增加되며, 또 多核芳香族化合物(Polynuclear aromatic compounds)이 生成된다.

아스시트는 그 主成分으로 炭素및 水素外에 黃, 酸素 및 窒素가 含有되어 있다.

Blown asphalts 란 더운 아스팔트에 空氣를 通過시켜서 만든 것으로서 Mineral rubber 라고도 불리운다. 空氣를 吹込함으로서 軟化點이 上昇된다. 이것은 酸化作用을 받아 脫水素反應이 일어난 것이다.

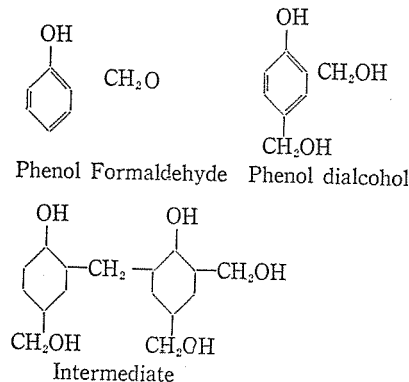
나. 페놀포름알데히드 樹脂(Phenol-formaldehyde resins)

熱硬化性樹脂도 고무配合物로 使用可能하다는 것이 알려졌고 특히 페놀樹脂가 가장 有用한 것이라고 證明되었다. 尿素-멜라민樹脂에 對하여도 檢討하였으나 고무와의 相溶性이 좋지 않으므로 萬一 使用한다면 充填劑로서의 效果外에는 期待할 수가 없다.

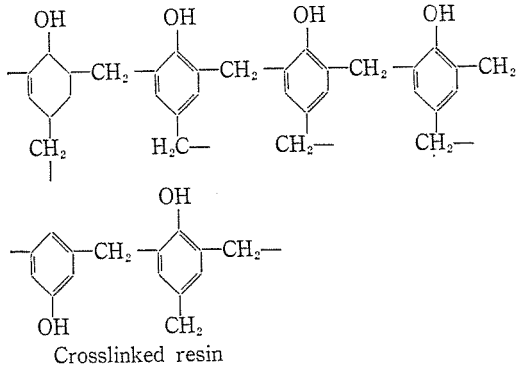
페놀樹脂의 境遇에 있어서는 樹脂生成을 위해서 石炭酸(Phenol)보다 알킬페놀(Alkyl phenols)

을 一般적으로 使用한다. 이 理由는 알킬基가 고무와의 相溶性을 改善시키기 때문이다. 알킬基로는 부유틸, 옥틸 및 보다 긴 알킬基가 페놀核에 붙어 있다. 또 페놀과 포름알데히드의 比를 調整함으로서 生成된 樹脂의 融點을 變化시킬 수 있고 熱硬化性이나, 可塑性이나도 決定지을 수 있다.

天然 및 合成고무에 使用하기 위하여 페놀樹脂를 만들 때에는 Para alkylated phenols(para 位置에 알킬基가 導入된 페놀)가 보다 廣範圍하게 使用된다. 페놀에는 3個의 反應可能한 位置가 있기 때문에 페놀 1몰當 1몰以上의 포름알데히드가 使用되면 不溶性樹脂가 生成된다. 또한 포름알데히드의 比가 낮으면 Tackifiers로 使用될 수 있는 熱可塑性樹脂가 生成된다. 그리고 硬度, 耐마모性 및 耐熱性이 要求될 때에는 포름알데히드의 比가 큰 組成의 樹脂를 使用하여야 한다. 이 樹脂는 고무와 配合된 後 加黃過程에서 어떠한 條件下에 硬化가 進行된다. 即, 熱可塑性樹脂일 때에는 Hexamethylene tetramine을 添加하여 進行시킬 수도 있고 또는 Methylol 基를 含有하는 樹脂를 使用하여도 된다.

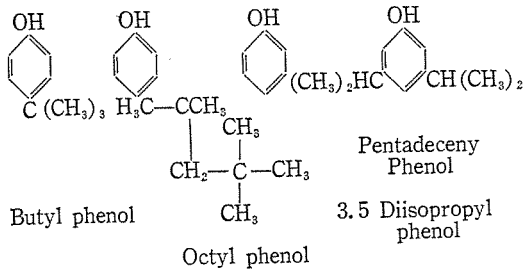


페놀樹脂가 고무에 使用되었을 때에 이들 間에 어떠한 反應이 일어났는 가에 對하여는 아직 알려지지 않고 있다.

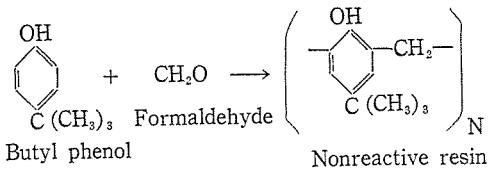


페놀樹脂가 폴리우레탄 고무(Polyurethane rubber)의 架橋結合劑라는 提案이 있다, 卽 3, 5-2 置換페놀, 3, 5-dimethyl phenol, 或은 3, 5-diisopropyl phenol 등은 1.25 몰의 포름알데히드와 縮合하여 Methylol 基含量 10%의 油溶性樹脂를 얻었다고 한다. 이때에 分子量은 500~700 으로 떨어지며 이 樹脂가 Urethane 과 架橋結合한다는 것이다.

이제 몇가지의 알킬기가 붙어있는 페놀을 나타낸다.

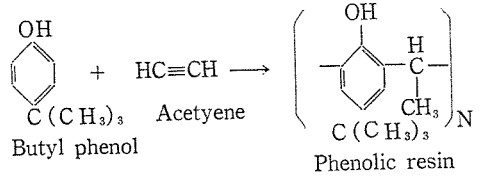


1 몰의 부유틸페놀(Butyl phenol)을 1 몰의 포름알데히드와 酸觸媒下에서 縮合시키면 非反應性인 樹脂가 生成되어 SBR 에 使用하면 Tack 性を 좋게 한다.



포름알데히드代身에 아세틸렌을 使用하여 부유틸페놀과 縮合시킨 것이 있다. 이 縮合物의

構造는 페놀-알데히드樹脂와 同一하다. 卽



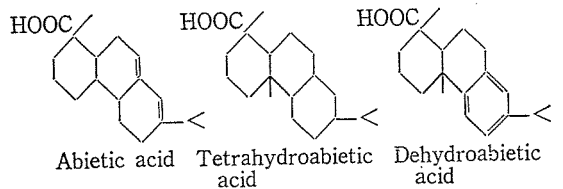
一般的으로 長鎖의 알킬基를 가진 Phenol 와의 反應性樹脂는 Curing agents (架橋結合劑) 로서 効果的이며 非反應性인 것은 Tackifiers 로 有用하다.

다. 松脂 및 그의 誘導體 (Rosin and derivatives)

松脂 및 그의 에스테르(Esters)는 오래 前부터 高무를 包含한 여러 重合體의 可塑劑로 使用되어 왔다. 파인 타르(Pine tar)亦是 高무用 軟化劑로서 널리 使用되고 있고 相當한 量의 로진酸(Rosin acids)이 含有되어 있다.

松脂의 하나의 缺點은 이것이 손쉽게 酸化되어 過酸化물을 形成함으로 高무의 老化를 促進시킨다는 것이다.

Gum 및 Wood rosin 의 組成은 大端히 恰似하며, 約 10%의 中性物質, 2個의 二重結合을 가지고 있는 53%의 로진酸, 1個의 二重結合을 가진 13%의 로진酸, 16%의 完全飽和 로진酸, 및 2%의 Dehydroabietic acid 로 되어 있다.



Rosin 을 軟化劑로 使用하기 위한, 特히 SBR 의 油展性(Oil-extended)을 Rosin-extended rubber 로 하기 위한 廣範圍한 研究가 있었고 結果도 Mineral oil (礦油)와 거의 같은 것을 나타냈다.

實驗室의인 結果는 Rosin을 含有하는 高무는 特히 耐마모性이 뛰어난다는 것을 나타내고 있다.