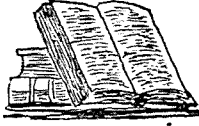


고무용 可塑劑, 軟化劑 및 油展劑 (2)

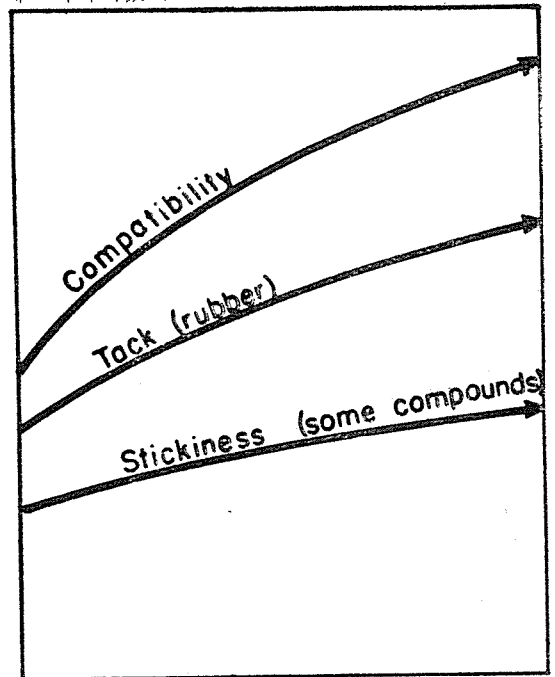


白 奉 基 編 譯

分子 量

軟化劑의 性質을 左右하는 第二의 因子는 軟化劑의 分子量이며 이 分子量은 軟化劑의 粘度를 調整한다. 自動車엔진에 比重이 너무 큰 기름을 使用하던 엔진이 제대로 機能을 發揮하지 못하여 作動이 느리게 되는 것과 마찬가지로 分子量 및 粘度가 높은 軟化劑도 高무를 純化시킨다. 自動車엔진에서와 마찬가지로 이와같은 効果는 低溫에서 가장 顯著하다. 輕油를 使用하면 容易하게 잘 作動하지만 너무 比重이 낮은 기름은 蒸發되어 消失된다. 이와같은 原理가 高무에도 適用된다. 即 低分子量의 軟化劑는 高무를 強靱하게 하고 低溫에서 屈撓性이 있게 만들지만 너무 分子量이 낮으면 配合中 蒸發消失되어 最終製品에 老化가 일어나게 된다. 이 以外도 다른 效果가 있다. 即 低分子量의 軟化劑는 高分子量의 軟化劑에 比해서 高무의 強力 및 引裂強度를 低下시킨다. 이와같은 效果는 前述한 熔球狀鎖型에서 쉽게 觀察할 수 있었다. 自由로히 運動하는 아주 적은 分子들을 多量 添加하면 헝글어진 鎖가 풀려서 보다 더 強한 高무가 되겠지만 高무의 強力을 若干은 떨어트리게 될 것이라는 것은 容易하게 알 수 있다. 그러나 少數의 보다 긴 分子(그림 1-9) 모양으로 되어있는 物質의 總量은 더욱 集中되어 그 結果 高무를 強靱하고 彈性이 있게 하는데는 效果

가 적게 된다. 그러나 強力에는 거의 影響을 주지 않는다. 그러므로 高分子量의 軟化劑로 維持할 수 있는 高抗張力 및 引裂強力, 그리고 低分子量 軟化劑로 얻은 보다 더 優秀한 스냅(Snap) 및 히스테레시스(Hysteresis)를 折衷해야 한다. 이와같은 效果를(그림 1-11)에 나타내었다.



Increasing Aromaticity
and Unsaturation

그림 1-11

實際的인 數字로서 이와같은 定性的인 結果를 例證하기 爲하여 使用한 다음의 Data는 아주 가벼운 기름으로부터 固體 아스팔트에 이르는 一連의 모든 炭化水素系 可塑劑로서 SBR을 配合試驗한 結果이다.

Carbon black 配合 SBR 의 性質에 미치는 軟化劑 分子量의 效果

可塑劑種類	低分子量 (低比重液體)	中分子量 (粘狀液體)	高分子量 (固體)
Mooney 可塑性	31	39	45
抗張力 (psi)	1405	2290	2605
引裂強度 (lb/in)	125	180	390
硬度 (Shore A)	40	40	42
切傷抵抗 (kc/cm)	0.6	2.5	2.8

가장 實際的인 中間折衷點에 이르기 爲해 서는 使用條件에 따라 本來의 性質이 永續 하는 軟化劑를 選擇하려는 傾向이 있으며 따 라서 이 軟化劑는 適當한 強力과 引裂抵抗을 軟化劑의 高分子量으로 因한 加黃고무의 反撥彈性의 弱화를 招來하지 않고 維持해야 한 다. 明白히 이와같은 中間妥協點은 相異한 用 途에 따라 틀린 點이 있게 될 것이나 大部 分の 境遇는 가장 適切한 均衡을 가진 全體 性質은 아주 가벼운 기름이나 또는 樹脂狀의 기름보다 오히려 中間粘度를 가진 液狀可塑劑 로 얻어질 수 있다는 것이 判明되고 있다.

炭化水素系 軟化劑 撰擇用 圖表

兩立性눈금 및 分子量눈금의 이들 두가지 눈금이 같은 圖表上에 놓여 있고 여러가지 軟化劑들이 그 關係를 서로 나타내고 있도록 設 計된 正方形 座標를 그려 놓았다. (그림 1-12)

特殊한 應用目的을 爲해서 特定軟化劑의 選 擇을 試圖할 때는 이 圖表를 參照하는 것 이 便利할 것이다.

化學反應性

第三의 調整性質은 軟化劑의 化學反應性이 다. 本項에서는 酸化로 因한 切斷에 미치는 觸媒效果를 論述코저하며 이것은 또 化學的 活性可塑劑와 關聯시켜 이미 前項에서 論 及하였던 것이다. 그러나 物理的 軟化劑의 境遇는 이것이 加黃中 加黃을 促進 또는 遲

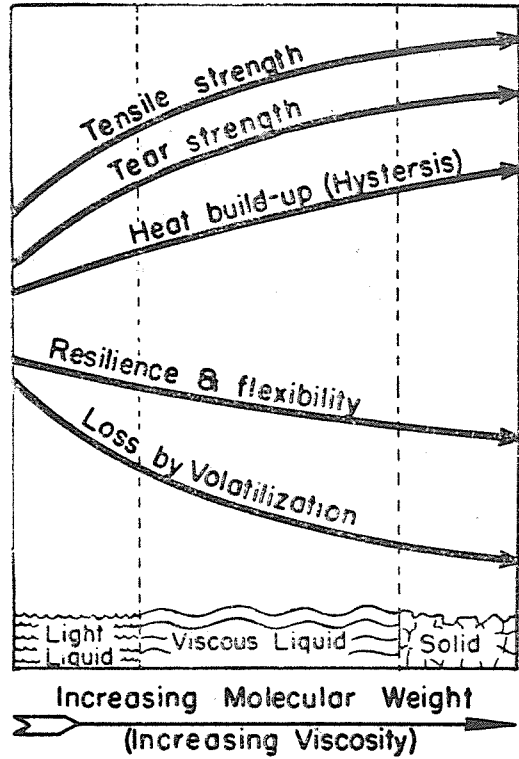


그림 1-12

延시키거나, 그리고 고무의 老化를 增進 또 는 遲延시키는 作用을 하는 다른 因子團의 存在로 影響을 받게 된다. 하나의 가장 좋 은 例는 松炭油이며 이 松炭油는 粘着性을 保持하고 充填劑 濕潤을 改良시키는데 있어 서 그 效果에 도움이 되는 有機酸團을 含有 하고 있다. 即 이들 酸은 低溫에서는 加黃 을 遲延시킴으로 早期加黃의 防止役割을 한다. 이와같은 性質은 松炭油의 價格이 相當히 高價임에도(美國內에서) 不拘하고 天然고무에 繼續해서 쓰게 되는 第1次의인 理由가 된 다. 몰탈 및 몰탈油는 芳香族 炭化水素를 含 有하고 있으나 亦是 石炭酸系이며 어떤 것 은 活性窒素化合物을 含有하고 있다. 이와같 은 反應性 極性團은 兩立性を 帶고 있으나 加黃을 促進 또는 遲延시키는 效果를 가지 고 있다. 이와같은 種類의 軟化劑를 使用할 때는 이들 效果를 미리 勘案해 두어야 할

것이다. 天然油脂는 두가지 正反對의 効果에 依해서 그 特徵을 나타낸다. 即, 大部分의 分子는 性質이 Wax 와 같아서 潤滑性으로 連結된 낮은 兩立性의 긴 Paraffinic 鎖로 構成되어 있다. 그러나 이와같은 分子에는 어떤 程度의 極性을 주어서 兩立性을 多少 改良시키는 Ester 團이 있다. 이와같은 軟化劑는 相當히 少量 使用되고 第1次的으로 軟化效果用으로 利用된다.

코코넛油, 椰子油 및 불로운植物油(Blown vegetable oil)와 같은 軟化劑는 고무配合 特別히 大部分의 天然고무配合에 有用하다. 天然油脂로부터 만들어진 스테아린酸은 그 成分으로부터 推論할 수 있는 두가지 分離된 機能을 가지고 있으므로 特別히 興味있는 配合劑이다. 이 스테아린酸은 Wax 와 같은 긴 Paraffinic 鎖의 性質을 가지고 있으나 亦是 分子의 一團에 酸團을 가지고 있다. 分子의 Paraffinic end 때문에 潤滑效果가 일어나게 되어 兩立性을 制限하게 된다. 即, 酸團이 極性을 일으키며 亦是 化學的으로 反應性을 나타낸다. 充填劑의 表面에 있는 酸團의 吸收作用때문에 스테아린酸은 活性的인 充填劑의 濕潤特性을 가지게 된다. 더우기 이 酸團은 亞鉛華나 促進劑와 反應하는데 充分히 強하므로 加黃系의 一部가 된다. 이것이 또한 加黃活性劑가 되는 可塑劑의 하나의 性質이다.

合成軟化劑

上述한 軟化劑外 物理的 軟化劑中에는 有機合成物로부터 誘導한 것이 있다. 고무配合技術者의 見地에서 볼 때 이런 類의 軟化劑는 一般的으로 特殊品에 屬하기때문에 相當히 價格이 비싸다. 合成軟化劑로서 한가지 큰 種類는 Ester 系 可塑劑이며 大部分 多基酸의 有機알코홀로 構成되어 있다. 그 例로서 Dioctyl

phthalate, Tricesyl phosphate 및 Dioctyl sebacate 등이 있다. 이와같은 可塑劑는 Vinyl 樹脂와 廣範圍하게 使用된다. 그 理由는 이 樹脂는 合成고무 보다 훨씬 甚한 兩立性의 限界를 가지고 있기 때문이며 또 이 Vinyl 樹脂는 低溫에서의 屈撓性의 改良이 大端히 必要하기 때문이다. PVC樹脂는 常溫에서는 아주 단단한 固體이므로 고무에 必要한 通常量보다 더 充分한 可塑劑가 必要하다. Ester 系 可塑劑는 優秀한 低溫屈撓性이 必要한 Nitrile 고무의 配合에 使用된다.

Ester 系 可塑劑에는 大端히 많은 種類가 있으며 따라서 成分이나 性質도 廣範圍하다. 그러나 이들 可塑劑는 고무配合技術者의 見地에서 볼 때 獨立된 特殊分野에 屬하므로 여기서 詳論을 避하기로 한다.

其外 다른 特殊型의 合成可塑劑로는 低分子量 液體重合物이 있다. 이 重合物에는 解重合 天然고무, 液狀 Polybutylene, 液狀 Thiokol, 液狀 Polybutadiene 및 Polyester 可塑劑와 같은 것이 있다. 亦是 고무配合技術者의 見地에서 볼 때 高價의 費用 및 作用性質때문에 이들 可塑劑는 大部分 特殊用途에 局限되어 있다. 그러므로 이들 可塑劑의 性質이나 用途에 關해서 本章에서는 詳論치 않기로 한다.

實際應用法

上述한 原理는 可塑劑를—어떤 境遇에는 石油系 軟化劑에 對하여 圖示한 그림을 利用하여—다음과 같은 代表的인 實際고무配合의 分類를 爲해서 特殊한 可塑劑의 選擇에 應用해 봄으로서 說明될 것이다.

天然고무配合: 最高의 強力을 維持해야 하고 Modulus를 低下시킬 必要는 없다고 假想하여야 한다. 天然고무는 化學的 可塑化에 容易하게 順應되며 天然고무自體에 다른 干涉

의인 配合劑가 含有되지 아니하였으므로 化學的인 可塑劑는 必然的인 選擇을 必要로 한다.

天然고무 Friction stock : 이 Friction stock 에는 粘着性이 있는 軟質配合고무가 必要하며 加黃고무에는 高度의 強力이 重要치 않다. 松炭油는 그 化學構造上 高度로 極性이고 天然고무에 對하여 粘着效果가 大端히 棼으므로 이 目的으로는 大端히 適合한 配合劑이다.

Cold rubber tread : 이 配合에는 大端히 많은 相異한 性質을 考慮해야 한다. 빠른 混合時間 및 優秀한 分散이 必要하기 때문에 加工性을 改良하는 軟化劑를 使用해야 한다. 이때 使用하는 軟化劑는 加黃고무의 強力이나 磨耗 및 引裂抵抗을 크게 減少시켜서는 안되며 軟化劑 自體에 性質의 多變性이 없어야 한다. 卽, 여기서 使用하는 軟化劑는 非揮發性이라야만 한다. 이와 反面에 고무의 反撥彈性이나 Hysteresis 를 減少시켜서는 안된다. 棼으로 軟化劑는 廉價라야 한다. 이와같은 모든 要素를 考慮해 볼 때 石油炭化水素에서 誘導한 物理的 軟化劑를 使用하는 것이 가장 合理的인 것 같으며 可塑劑 圖表(그림 1-12)에서 볼 때 上述한 條件에 가장 適當한 軟化劑는 中高分子量의 芳香性 液狀軟化劑類에 包含되어 있다는 것이 明白하다.

Neoprene 호오스配合 : 加黃고무의 Modulus 는 낮은 것이 좋고 Roll 에서나 押出機에서 고무는 潤滑性이 있어야 함으로 化學的 可塑劑를 初期의 素練作業에 使用하더라도 物理的 軟化劑가 좋다. 物理的 軟化劑는 兩立性的의 制限때문에 Paraffinic 系는 不適當하다. 粘着性을 避해야하기 때문에 高度의 芳香性系도 不適當하다. 이 配合에는 潤滑效果가 가장 必要한 것이다. 分子量은 反撥彈性的의 損失을 避하기 爲하여 必要條件이 許容하는 限度內에서 낮아야하며 여기에는 Neoprene 가 特히 影響을

받기 쉬운 고무이다. 이와같은 條件 때문에 Naphthenic 系의 Light process oil 이나 아주 낮은 芳香族系의 Process oil 을 쓰게 되는 것이다.

Nitrile 고무 호오스 : 여기에도 같은 一般的인 性質이 必要하다. 그러나 Nitrile 고무의 높은 耐油性때문에 高度의 極性的의 方向에서 軟化劑의 選擇을 해야할 것이다. 可塑劑의 量이 너무 많지 않고 다른 必要條件들이 許容하는 限, 高度의 芳香族系油를 使用한다. 그러나 萬一 多量의 可塑劑가 必要하고 또 低溫 屈撓性에 對한 苛酷한 條件을 規定해 두었다면 亦是 高價이기는 하지만 보다 더 效果的인 Ester 系 可塑劑에 依存하는 수 밖에 없다.

Butyl 고무押出製品 : 不飽和基를 가졌거나 또는 硫黃에 對하여 反應性이 있는 可塑劑는 Butyl 고무의 配合劑인 硫黃을 奪取하여 加黃을 顯著히 遲延시키기 때문에 이 製品의 配合에는 化學反應性에 特히 注意해야 한다. 潤滑效果도 押出 및 低溫에서 適切한 性質이 必要한 低溫屈撓性을 改良하는데 必要하다. 이와같은 모든 條件들 때문에 低分子量의 Paraffinic 油를 使用하게 되는 것이다.

油 展 劑

고무의 油展劑에 密接하게 關聯된 題目을 論述하고자 하는 大部分은 이미 前述한 說明에서 論及되었던 것이다. 油展劑로 使用하는 많은 原料가 前述한 可塑劑中에 包含되어 있고 可塑劑의 舉動 및 이의 選擇을 支配하는 모든 原理가 油展劑로 使用하는데 同一 또는 보다 큰 比重으로 應用되고 있기 때문이다.

모든 고무配合은 어떤 意味에 있어서는 擴大해서 생각할 수 있다. 萬一 어떤 重要한 性質 卽, 고무의 含量에 對한 抗張力을 決定하려고 하였을 때 一般的으로 抗張力은 고

무의 함유 100%에서는 最高値를 나타내지 않는다. 一般적으로 行하여지고 있는 配合에는 고무의 함유가 約 60 乃至 70%의 範圍에서 最高의 抗張力을 나타내며 이 때문에 配合고무에는 相當한 充填劑, 特히 補強性 Carbon black 을 配合하게되며 合成고무인 때는 10 또는 15%의 可塑劑가 配合된다. 이 水準以下에서는 勿論 고무의 物理的 性質은 떨어진다. 고무油展의 原理는 이 低下點을 줄이기 爲하여 混入可能한 配合劑를 發見해 내어 物理的 性質의 如何한 甚한 損失을 일으키지 않고 보다 많은 量의 充填劑를 添加할 수 있도록 하는 것이다. 이 原理의 適用이 成就되면 生産費의 切減外에도 많은 加工上利點을 가져올 수 있으므로 大端히 有用한 것이다.

單一配合劑

고무油展劑나 고무代用物로 使用되고 있는 많은 配合劑는 모든 必要한 物理的 性質을 반드시 保有하고 있지는 않으나 몇가지 性質은 떨어지는 反面 餘他 性質은 잘 維持 또는 改良되고 있으므로 이들은 그 用途로서의 價値가 있다. 그 例는 다음과 같다.

再生고무 : 再生고무는 油展劑로 자주 使用되는 代表的인 配合劑이다. 實際에 있어서는 勿論 이 再生고무는 單一 物質이 아니고 고무炭化水素 및 充填劑의 混合物이다. 再生고무의 用途는 廣範圍하여 어느 곳이나 使用되고 있다.

Factice : 이것은 不飽和植物油에 硫黃을 反應시켜서 만든 彈性고무의 一種이다. 가장 많이 쓰이는 곳은 고무지우개이다. Factice 는 高率로 天然 및 合成고무에 混合되며 이를 混合한 고무는 高度의 彈性을 나타낸다. 이 Factice 配合고무는 大端히 軟해서 強度 및 磨耗抵抗에 많은 損失을 받는다. 이것이 바로

지우개용 고무에 必要한 性質인 것이며 軟化性 및 彈性이 同時에 要求되는 다른 고무製品에도 이러한 性質이 必要하지만 高度의 強力이 必要없는 곳에도 Factice 는 가끔 使用된다. Factice 가 使用되는 또 다른 用途는 合成고무配合에 있어서 液體軟化劑에 對한 耐久力을 增加시키는 것이다. 例를 들면 50部の Factice 를 100部の 特殊型 Light process oil 과 使用하여 10以下の 硬度를 가진 Neoprene 配合고무를 만들 수 있다. 耐油性고무인 Neoprene 는 이와같은 高率의 기름에는 一般적으로 耐성이 弱하지만 Factice 가 配合됨으로써 이 高率의 기름이 Neoprene 와의 結合을 持續하게 된다.

Mineral rubber : 이 Mineral rubber 는 第二의 代表的인 油展劑 또는 고무代用物이다. 이것은 美國 Utah 州에서 採掘되는 自然生成의 Pitch 와 같은 物質인 Gilsonite(天然아스팔트의 一種)이다. 그러나 至今은 大部分의 Mineral rubber 는 Blown petroleum asphalt (天然아스팔트 및 石油아스팔트를 250°C 附近에서 空氣를 吹込시켜서 만든 아스팔트)이다. (그림 12)의 石油系 炭化水素可塑劑 圖表에서 알 수 있는 바와같이 이와같은 種類의 配合劑는 단지 抗張力 및 引裂抵抗을 適切히 低下시키는 效果를 가지고 있으나 反撥彈性 및 屈撓時의 熱生成이 相當히 나쁘다. 이것은 即, 高度의 彈性이 必要치 않고 使用中 苛酷한 屈撓抵抗이 必要치않는 配合에 가장 適當하다.

混合使用

上述한 配合劑는 眞正한 油展劑에 關해서 여기서 規定코자 하는 本來의 定義에 完全히 一致하지는 못하고 있다. 即, 加黃고무의 가장 必要한 重要性質에 큰 影響을 주지 않고 고무配合에 쓰이는 單一配合劑 또는 여러 配

合劑의 混合使用等과 같은 當初의 企圖에 반
드시 充足되지 못하고 있다. 이와같은 目標
은 두가지 配合劑를 混合함으로써 一即, 使用
코자하는 Carbon black 및 고무炭化水素系 可
塑劑의 種類를 精選해서 使用比率의 均衡을
잘 取함으로써 一가장 가까이 接近시킬 수 있
다. Carbon black 및 軟化劑混合物 그 自體
만으로서의 고무의 性質에 아무런 影響을 주
지 않는다. 이 配合物은 彈性도 없고 伸張
性이나 強度는 存在하지 않으며 選擇한 配合
劑를 別途의 比率로 充填劑가 混入된 合成
고무 配合物에 添加하면 고무의 物理的 性質
을 크게 低下시키지 않고 고무 100部當 40
部를 配合添加할 수 있다. 이와같은 原理는
SBR Tread 配合고무에 特히 많이 適用되고
있는데 이와같은 配合고무에 關해서 試驗한
Data에서 이것이 證明되고 있다. 이와같이
Carbon black 및 軟化劑의 特殊한 結合이 成
就되게 된 動機는 이 두가지 配合劑가 本質
의으로 다르고 따라서 SBR에 따로 添加했
을 때 平衡效果를 가지고 있다는 偶然한 事
實에 根據를 두고 있다. 試驗室 試驗結果에
依하면 고무 100部當 Carbon black 45部로부
터 結合 Carbon black 및 軟化劑를 96部까지
混入한 고무는 強力, 引裂抵抗, Modulus, 硬
度 및 反撥彈性, 그리고 熱生成에 까지도 變
화가 極히 적었다. 勿論 Tread 配合고무의 試
驗은 實際 先行試驗을 해 봐야 한다. 지금 여
기서 論述한 몇가지 Tread 配合은 이러한 方
法으로 試驗이 行하여지고 있으며 그 結果는
基本配合과 配合劑가 가장 많이 混入된(60部
의 Black, 19.5部の 軟化劑)配合間의 磨耗抵抗
에 큰 差異가 없었다. 여기서 論述하는 大
部分의 油展劑는 SBR에 限한 것이며 이 SBR
이 油展劑의 用途를 大部分 開發해온 分野가
된 것만은 틀림없다. SBR 以外의 다른 고무

用 油展劑에 關해서는 이와같이 詳細히 論述
하려는 것이 아니지만 이와 同一한 配合劑의
原理를 다른 고무에 어느 範圍까지 研究코자
하는 것이다. 예를 들면 Neoprene WHV는
값이 싼 良質의 配合고무를 만들기 爲한 芳
香族系 油展劑의 配合를 爲해서 特別히 開發
된 것이다. 和蘭國 Delft 市에 있는 고무研究所
는 芳香族油 및 補強性 Furnace black을 混
入한 天然고무 Tread는 試驗室 및 實際 道
路試驗에서 모두 優秀한 性質을 나타내고 있
다는 것을 發表했다. 한편 Carbon black 및
軟化劑의 配合고무도 若干의 失望을 주는 結
果를 보였던 것이다.

參 考 文 獻

- (1) Ludwig, *et al*, *India Rubber World*, 111, 55, 180 (1944); *ibid.*, 112, 731 (1945).
- (2) McMillan, Wheeler, and Blackburn, *Rubber Age* 61, 555(1947); McMillan, Winkler, and Anderson *ibid.* 66, 663 (1950).
- (3) de Decker and van Amerongen (Rubber Stich-
tung, Delft, Holland) "Further Investigations on
Natural Rubber Tires," paper presented before
Deutsche Kautschuk Gesellschaft, Munich, Ger-
many, Oct. 21-23, 1954.
- (4) Swart *et al.*, *India Rubber World*, 124, 309(1951).
- (5) Dunkel *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 578 (1954).
- (6) Rostler and White, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 578
(1954).
- (7) D'Ianni *et al.*, *Rubber Age*, 69, 371 (1956).
- (8) Rostler and White, *Rubber Age*, 71, 223 (1952).
- (9) Taft *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, 47, 1077 (1952).
- (10) Kurtz and Martin, *India Rubber World*, 126, 495
(1952).
- (11) Mitchell *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, 48, 345 (1956).
- (12) Taft *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1043 (1953); 46,
396 (1954); 47, 1077 (1955); 48, 336 (1956).
- (13) Rostler and White, *Ind. Eng. Chem.*, 48, 1220
(1955).
- (14) Taft *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, 48, 1200 (1956).
- (15) Rostler and White, *loc. cit.*
- (16) Reynolds, "Control of Degradation in Oil-Extender
Styrene-Butadiene Rubber," *Ind. Eng. Chem.*, 50,
785 (1958).