

白 奉 基
〈本會技術課長〉

補強劑 · 無機充填劑
및 着色劑 (II)

註: 本章에서는 前號에서 論述한 Carbon black 을 除外한 各種 고무用補強劑, 無機充填劑 및 着色劑를 解説키로 한다. 論題에서는 세가지 配合劑로 分類하였으나 便宜上 이들 세가지 配合劑를 充填劑란 한 語彙로 表現하였다.

1. 總 論
2. 亞鉛華
3. 炭酸칼슘
4. 粘 土
5. 再生粘土
6. 硅酸칼슘
7. Silica
8. 其他 充填劑
9. 着色劑
10. 各種 充填劑의 比較

4. 粘 土

粘土와 白堊粉은 無機充填劑로서 가장 廣範圍하게 쓰이고 있다. 粘土는 亦是 低廉한 充填劑이지만 白堊粉과는 달리 配合고무의 Modulus 에 顯著한 硬化效果를 賦與한다. 또 硬度 및 若干의 磨耗抵抗性도 賦與한다. 粘土는 引張強力에 미치는 效果에 있어서는 白堊粉 보다 적으나 白堊粉과 併用하면 引張強力 및 Modulus는 增加한다. 粘土는 長石의 天然分解生成物로서 알루미늄 酸化硅素로된 礦物性物質이다.

粗質粘土는 約 25%의 水分을 含有하고 있는데 回轉式乾燥機로 이 水分을 除去한다. 이 乾燥된 粘土는 粗粒子除去用 遠心脫水機型 空氣分離機가 붙어있는 Raymond 로울러로 粉碎한다. 이 粉碎된 粘土를 送風法으

로 貯藏탱크로 모은다. 어떤 粘土는 白堊粉처럼 粗粒자를 除去하기 爲하여 水과式을 利用한다.

이렇게 해서 生成된 粘土는 主로 製紙工業에 使用된다. 고무用 粘土의 色갈이 灰褐色인 것은 鐵分때문인 것이다.

이것은 酸處理 및 洗滌에 依해서 除去할 수 있다. 이렇게 하여 生成된 粘土는 白色을 나타내지만 代身에 生産原價가 비싸진다.

고무用 粘土의 大部分은 二層構造型 Kaolin 粘土이며 이 構造때문에 Modulus 및 硬度에 效果를 주게된다. Modulus 에 미치는 效果는 粘土의 種類에 따라 크게 틀리며 硬化作用을 가장 크게하는 것을 硬質粘土(Hard clay), 이 作用이 보다 적은 것을 軟質粘土(Soft clay)라고 한다. 硬質粘土는 少量의 0.1~1.0 μ 의 粒子를 含有하고 있지만 相當히 많은 量의 2~5 μ 의 粒子도 含有하고 있다.

硬質粘土는 低廉한 費用으로 加黃 또는 未加黃고무에 硬度를 賦與하는데 大端히 適當한 配合劑이다. 이 때문에 이것은 Hi-Sil 233 과 併用해서 구두뮌굽고무에 쓰이며 Silene E.F. 와 併用하면 구두앞창용으로도 좋다. 이 以外 여러가지 고무成型製品 및 電線配合에도 쓰이며 加黃中 고무原型을 維持하기 爲한 押出製品에도 有用하다.

軟質粘土의 補強 耐磨耗效果는 硬質粘土보다 적고 硬度가 크게 必要하지 않은 곳에 쓰인다. 이 두가지 粘土는 모두 耐酸性이 있어 탱크 라이닝配合에 많이 쓰인다. 粘土를 고무에 配合할 수 있는 量의 範圍는 相當히 크며 고무타일配合에는 200~300 phr 을 使用할 수 있는 反面 고무호오스, 押出製品, 구두창類 및 絕緣製品에는 50~150 phr 까지 쓰고 있다.

粘土를 고무에 混入하는 것은 容易하며 生成된 配合고무는 乾性を 나타낸다.

粘土는 DPG 와 같은 促進劑를 吸着하는 性質이 있을 뿐만 아니라 一般의으로 酸性이므로 加黃을 遲延시키는 效果를 가지고 있다. 이와같은 傾向은 配合時 少量의 Triethanolamine 을 使用함으로써 防止할 수 있다.

天然고무에 미치는 粘土의 效果는 다음과 같다.

配 合

RSS No. 3	100
亞鉛華	5
粘 土	아래와 같음
Age rite resin D	1
DM	1
Methyl zimate	0.1
硫黃	2.75
스테아린酸	2

粘土 (phr)	加黃 (298°F) (分)	300% Modulus (psi)	引張強度 (psi)	伸張率 (%)	硬度
0	20	310	3820	765	37
硬質粘土					
50	20	970	2770	555	49
100	20	1550	2360	425	61
200	20	—	1640	750	79
軟質粘土					
50	20	775	2900	605	48
100	20	1075	2210	510	58
200	20	1370	1525	345	71

SBR에서 粘土의 效果는 다음과 같다.

配合	硬度
SBR 1500	100
亞鉛華	5
粘土	아래와 같음
老防劑	1
DM	1.5
Cumate	0.1
硫黃	2
스테아린酸	2

粘土 (phr)	加黃 (307°F) (分)	300% Modulus (psi)	引張強度 (psi)	伸張率 (%)	硬度
硬質粘土					
36	30	370	1390	750	47
73	30	510	2000	830	53
109	30	690	2060	800	62
146	30	850	1770	700	68
軟質粘土					
36	30	430	650	600	47
73	30	460	1300	820	53
109	30	530	1310	860	60
146	30	660	1200	800	65

5. 再生粘土

고무工業에 새로이 登場한 充填劑의 하나는 Zeolex 23인데 이의 主成分은 水酸化나트륨-珪酸알루미늄鹽이다.

Zeolex는 粘土로 부터 만들지만 磨碎粘土와 同類로 보아서는 안된다. 그 理由는 粒子가 보다 가늘고 補強 效果도 크기 때문이다. 이것은 또 酸化珪素칼슘鹽이 아니므로 여기에도 屬하지 않는다. 그러므로 Zeolex는 不得已 “再生粘土”라는 分類를 다시 만들어 이에 屬하게 한 것이다.

고무用 粘土로 부터 Zeolex를 만드는 方法은 磨碎한 石灰石粉으로 부터 沈降性 炭酸칼슘을 만드는 方法과 비슷하다. 이 두가지 物質은 모두 天然 生成原料인 粘土 및 石灰石인 바 이들은 磨碎와 같은 機械的인 方法으로 必要로 하는 작은 微粒子로 만드는 것은 不可能하다. 그러므로 粒子를 적게하는 化學的인 方法 即 原料를 化學的으로 處理해서 다시 原狀으로 還元시켜 보다 微粒으로하는 方法이 採擇되고 있다. 沈降性 炭酸칼슘을 再生石灰石이라고 할 수 있는 것과 마찬가지로 Zeolex도 再生粘土이다.

Zeolex를 만들 때는 카오린粘土를 黃酸으로 處理하여 黃酸알루미늄溶液 및 酸化珪素로 分解시킨 다음 珪酸소오다 溶液을 添加해서 沈澱物을 生成시켜 이를 濾過乾燥해서 磨碎한다. 天然고무 및 SBR에 Zeolex 23을 混合했을 때의 여러가지 物理的 性質의 效果는 다음과 같다.

配合	硬度
RSS 井 3	100
亞鉛華	5
Zeolex 23	變量
老防劑	1.5
促進劑(El-sixty)	1.5
DOTG	0.5
硫黃	3.5
스테아린酸	1.5

Zeolex 23	加黃 (287°F) (分)	300% Modulus (psi)	引張強度 (psi)	伸張率 (%)	硬度
40	8	750	3760	650	46
60	12	1230	3290	563	58
80	12	1760	2960	473	63

配合	硬度
SBR 1502	100
亞鉛華	3
Zeolex 23	變量
MBTS	2
DOTG	1
硫黃	2.5
쿠마론인덴樹脂	7.5
스테아린酸	2

Zeolex 23	加黃 (320°F) (分)	300% Modulus (psi)	引張強度 (psi)	伸張率 (%)	硬度
40	6	560	1700	553	56
60	6	900	1820	487	61
80	6	1050	1760	450	68
100	6	1360	1650	373	75

6. 矽酸칼슘

Silene EF란 商品名으로 市販되고 있는 沈降性 水化物狀의 矽酸칼슘은 硬度 및 優秀한 磨耗抵抗性을 必要로 하는 고무配合에 쓰인다.

矽酸칼슘은 矽灰石과 같은 鑛石에서나 石綿, 長石, 石榴石, 角閃石, 粘土 및 石灰石 등에서 찾아 볼 수 있다. 이것 亦是 燒成에 依해서 만들며 Portland 水泥의 重要한 配合劑로 쓰인다. 天然生成 矽酸칼슘이나 燒成에 依해서 만들어진 矽酸칼슘은 모두 고무用 配合劑로서는 不適當하다. 이들은 모두 크고 단단한 結晶으로 構成되어 있어 磨碎해서 充分히 고운 粒子로 만들어서 經濟的인 配合劑를 만들 수 없다.

1930년에 美國의 Columbia Chemical 社는 고무用 補強性 充填劑로서 滿足할만한 沈降性 矽酸칼슘을 開發하였다. Silene 이란 商品名을 가진 이 充填劑는 고무工業에 直刻的으로 利用되었다. 1942年 SBR 고무가 天然고무로 代替되기 始作했을 때 Silene 보다 더 적은 粒子일수록 合成고무에 適合하다는 事實이 判明되었다. 그 結果 이의 生産方法이 開發되었으며 이것은 Silene EF (EF=Extra Fine)라는 商品名으로 市販되었다. 이 Silene EF는 SBR 뿐만 아니라 다른 合成고무 및 天然고무에도 優秀한 補強性을 賦與한다.

天然고무에 使用되는 普通 促進劑의 한가지 外에는 모두 Silene EF 에 滿足한 結果를 주고 있다. MBT 는 單獨使用時는 滿足하지 못한 結果가 일어 나는데 이것은 不活性 칼슘鹽을 生成하기 때문이다. 그러나 1~2部의 MBT 를 0.5~1 部의 Guanidine 과 같이 使用하면 加黃이 아주 잘 된다. 비록 MBT 가 Silene EF 配合 天然고무에서는 좋은 結果를 주지 못한다 할지라도 SBR 配合에서는 아주 좋은 性質을 준다.

加黃速度 및 SBR 加黃體의 物理的 性質에 미치는 水分의 重要한 効果는 SBR 에 關한 配合技術이 開發되었을 때 이미 觀察되었다. 이 効果는 Silene EF 配合에서는 特別 顯著하다고 한다. 물은 揮發性 때문에 좋은 配合劑가 되지 못하는데 이 揮發性으로 因하여 配合量의 變化가 생기고 또 加黃고무에 多孔性을 일으킨다. 물 보다 優秀한 非揮發性 極性配合劑는 Ethyleneglycol 이다.

Silene EF 混入의 天然고무 또는 SBR 고무에 미치는 Glycol 의 效果로서는 加黃速度의 促進 및 Modulus, 引張強度, 引裂抵抗性 및 硬度의 增加 등이 있다. 實地經驗에서 얻은 結果에 依하면 Silene EF 100 部에 對하여 6部의 Glycol 을 使用하는 것이 가장 좋다고 한다.

다음은 46部의 Silene EF 1.25 部의 MBT 및 2.5 部의 硫黃混入의 天然고무 配合의 物理的 性質이다.

Glycol (phr)	加黃 (287°F) (分)	Modulus 300%	引張強度 (psi)	伸張率 (%)	硬度
0	20	555	2950	690	46
2.7	20	710	3320	680	52

Silene EF 는 非黑色 로올러 配合用 Neoprene 에도 많이 쓰인다. 이 고무에서는 加黃速度, 引張強력이나 引裂抵抗에는 全然 效果를 미치지 못한다. 그러나 硬度는 相當히 높아 진다.

다음은 天然고무 및 SBR 에서의 Silene EF 의 性質을 나타낸 것이다.

配合

RSS No. 3	100
亞鉛華	5
Silene EF	變量
PBNA	1
DOTG	1.25
硫黃	3
스테아린酸	3

Silene EF (phr)	加黃 (287°F) (分)	Modulus 300%	引張力 (psi)	伸張率 (%)	硬度
21	15	400	3990	720	44
42	15	710	3930	660	51
63	15	1020	3050	580	58
84	15	1350	2850	520	68

配合

SBR 1500	100
亞鉛華	5
Silene EF	變量
PBNA	1
Santocure	1.5
硫黃	3
쿠마론인덴樹脂	7.5
Diethylene glycol	變量

Silene EF (phr)	Glycol (phr)	加黃 (280°F) (分)	Modulus 300% (psi)	引張強度 (psi)	伸張率 (%)	硬度
42	2.5	15	530	2520	670	57
63	3.75	15	710	2480	590	66
84	5.0	20	960	2300	530	69
105	6.25	20	1230	2100	470	77

7. Silica

天然 Silica 를 前述한 充填劑類에서 分類시켰지만

本章에서는 沈降 또는 燻煙시킨 補強性 Silica 類에 對하여 說明키로 한다.

天然 Silica 에는 磨碎砂, 石英 및 矽藻土 등이 있다. 모래類는 지우개 配合에는 잘 쓰이지 않으며 矽藻土 또는 化石粉은 矽藻와 有機微生物의 骨格을 같아서 만든다. 이것은 純粹한 Silica 이며 化學的으로 不活性이다. 그러나 促進劑를 吸收해서 加黃에 影響을 미친다. 이것은 配合고무의 硬度를 높이고 膨潤性이 없이 押出되는 大端히 기운이 없는 配合고무를 만든다. 一般的으로 Aerosil 또는 Hi-Sil 과 같은 補強劑와 같이 쓰인다.

補強性 Silica 는 沈降性 無定形微粒으로 工業的으로 만들 수 있기 때문에 最近數年間 고무化學에 있어서 劃期的인 變革을 가져왔다. 이것이 바로 Hi-Sil 이란 것이다. 補強性 Silica 는 여러가지 開發된 가장 優秀한 非黑色 補強性 充填劑이며 고무에 賦與하는 物理的 性質도 카아본 블랙 다음에 간다.

이들 補強性 Silica 가 카아본 블랙 만큼 優秀한 補強性이 있도록 만들어 질 수 없는 物理化學的인 理由는 밝혀지지 않고 있다. 現在 市販되고 있는 補強性 Silica 의 粒子는 카아본 블랙 만큼 곱고 또 아주 反應性이 강한 表面을 가지고 있다.

補強性 Silica 가 最近에 와서 많이 쓰이게 된 理由는 Hi-Sil 이 나오기 前까지만 해도 價格이 비싸서 극히 少量만 使用되었기 때문이다. 이들 Silica 類는 生産費가 높은 高溫法 또는 高價의 原料를 썼기 때문에 비싸진 것이다.

“白카아본”이라 불리는 Hi-Sil 은 矽酸소오다溶液으로 부터 Silica 를 沈澱시켜 만드는데 이에 쓰이는 原料는 比較的 低廉한 것이다. X線分析에 依하면 Hi-Sil 類는 完全히 無定形으로서 結晶形은 全然 찾아 볼 수 없다. 이 점에서 矽酸소오다溶液을 酸性化해서 沈降시킨 단단하고 유리狀의 結晶 Silica gel 과 判異하게 다르다. 現在 고무工業에 經濟的으로 實用되고 있는 唯一한 補強性 Silica 는 Hi-Sil 233 이다. Hi-Sil 233 과 같은 補強性 Silica 는 容易하게 混合되어 分散도 아주 잘 된다. 그러므로 Masterbatch 로 할 必要는 없다. 로울에서 混合하는 것 보다 Banbury 에서 混合할 때는 特別히 注意해야 할 點은 없으며 一般的으로 行하여지고 있는 方法대로하던 된다.

Hi-Sil 을 로울상에서 合成고무와 混合할 때는 別問題點은 없으나 天然고무와 混合할 때는 特別한 注意를 기울여야 하며 잘못하면 必要로 하는 物理的 性質을 얻을 수 없게된다. 이것은 過度한 混合으로 因한 고무의 老化가 問題된다. Silica 는 고무에 分散이 잘 되는 데 어떤 配合師들은 Silica 는 粒子가 너무 곱기 때문에

分散이 잘 되지 않는다고 생각하고 있으며 그래서 大部分 長時間 混合하거나 또는 Remilling 法을 쓴다. Banbury 에서 混合하면 아무런 問題點이 일어나지 않는다. 로울상에서 混合하거나 硫黃이나 促進劑를 混合하는데 必要한 時間 以上으로 過度하게 Remilling하면 아주 좋지 못한 結果가 일어난다.

物理的 性質의 低下를 防止하기 爲해서는 다음 두가지 方法을 利用하면 좋다.

1) 로울에서 混入할때는 完成된 Batch 를 混合해야 하며 可能한 限 빨리 로울로 부터 切斷해 버린다.

2) 고무와 Silica 만 混合하고 軟化劑, 脂肪酸, 促進劑 또는 Silica 에 依해서 吸着될 다른 配合劑는 모두 빼어버린다.

이와같이 混合한 고무 Silica 混合體를 하루동안 放置한 後 特別한 注意를 할 必要없이 로울상에서 全配合劑 混入을 끝낸다. 이렇게 하면 物理的 性質의 低下는 일어나지 않는다.

이 方法은 軟化劑나 吸着可能한 配合劑가 除外됨으로 一般的으로 일컬어지는 Masterbatching 과는 다르다. 一般的으로 行하여지는 Masterbatching 에서는 分散이 잘 되게하기 爲하여 充填劑와 함께 軟化劑를 添加한다.

萬一 Silica masterbatch 를 後者의 方法대로 만든다면 軟化劑와 같이 物理的 性質의 低下를 避하기 爲하여 可能한 限 빨리 最終 混合을 끝내야 할 것이다. Silica 配合의 이와같은 作用에 對해서는 그 原因이 明白히 밝혀지지 않고 있다. 充填劑에 依해서 吸着되는 다른 配合劑가 存在하지 않을 때 고무는 充填劑 UNG속으로 뚫고간다. 充填劑에 依해서 容易하게 吸着되는 物質을 다음에 添加해도 存在하는 如何한 고무-充填劑 結合과의 干涉이 일어나지 않는다. Silica 와 거의 同時에 軟化劑를 고무에 添加하면 이 軟化劑는 優先的으로 吸着되어 고무를 充填劑 表面으로부터 떨어지게 한다.

補強性 Silica 는 混合고무를 相當히 硬化시킨다. Hi-Sil 233 이 混入되어 있는 天然고무 Batch 의 Mooney 性質은 다음과 같다.

Hi-Sil 233 (고무 100 에 對한 phr)	Mooney 粘度 (ML. 212°F 에서 4分)
0	25
10	40
15	65
20	105
25	143
30	202

Hi-Sil 은 엷은 色의 고무製品에 아주 많이 쓰이고

있으므로 非汚染性 軟化劑의 可塑化效果는 黑色 또는 汚染性 軟化劑, 樹脂, 타르, 피치 등의 效果 보다 더 깊은 關係가 있다.

다음 表의 Mooney 및 Williams 可塑度는 天然고무에 25部の Hi-Sil 233 및 代表的 軟化劑를 混入한 것이다.

	Mooney plasticity (ML 4 at 100°C)			Williams plasticity (3 min at 100°C)		
	Parts of softner per 100 parts rubber					
	3	5	10	3	5	10
Softner	3	5	10	3	5	10
Fortex	—	70	45	—	325	265
Liquid plastone	—	65	37	—	340	280
Liqro	—	78	53	—	340	265
Rosin oil	—	85	49	—	350	265
Stearic acid	108	86	—	405	360	—
Lauric acid	109	85	—	410	360	—
Oleic acid	110	90	—	410	355	—
Cottonseed fatty acid	115	88	—	415	355	—
HSC 13	—	86	49	—	365	300
Wool grease	—	85	51	—	370	285
Palm oil	114	100	—	435	400	—
RPA #3	—	102	89	—	435	400
Peptone 22*	—	101	92	—	460	430
Cumar P-10	—	108	85	—	415	370
Sundex 53	—	110	88	—	425	380
Circosol 2XH	—	109	95	—	455	390
Petrolatum	—	112	90	—	460	395
Forum 40	—	112	94	—	460	420
Dipolymer oil	—	114	96	—	445	430
Circo light	—	114	95	—	460	440
Bondogen	—	128	118	—	465	435
Diethyleneglycol	—	59	50	—	480	435
No. Softener	—	138	—	—	480	—

上記 表에는 軟化效果를 比較하기 爲하여 몇가지 代表的인 脂肪酸을 包含시켰다. 이들은 모두 그 效果가 비슷하다. 實際配合에서는 脂肪酸의 可塑效果는 軟化劑로 부터 生成效果에 더 加算되어 全體效果는 上述한 表에서 나타난 結果보다 더 커진다는 事實을 알아야 할 것이다.

가장 優秀한 軟化劑는 植物性油이다. Fortex는 植物性 酸性物質이고 Liqro는 Tall油이고 Plastone은 松脂로 만든 것이다. 化學的 可塑劑는 石油系 보다 좋지만 그 效果는 적어 거의 使用價値가 없다. Williams 可塑計에서는 Diethylene glycol이 좋지 못하지만 Mooney에서는 훌륭한 可塑劑이다. 여기서는 Williams

可塑度가 可塑劑로서의 Glycol值들 보다 正確히 나타내고 있다.

補強性 Silica는 吸着성이 大端히 強하다. 그러므로 이 Silica類가 混入되어 있는 天然고무 配合를 할 때는 普通量의 促進劑 보다 더 增量하거나 또는 活性劑를 써야 한다. Hi-Sil 配合는 普通促進劑를 使用하면 加黃이 大端히 느리다. 예를 들면 30部가 混入되어 있는 配合고무는 1.5部の Guanidine, 1部の Aldehyde-amine 또는 Thiazole類, 0.5部の Thiuram類 또는 Dithiocarbamate類와 같은 促進劑의 單一配合에서는 加黃時間이 無慮 2時間이나 所要된다.

加黃時間을 줄일려면 一次 및 二次 促進劑를 併用하여야 한다. 30部の Hi-Sil이 混入되어 있는 天然고무에 Thiazole-thiuram 促進劑를 併用했을 때의 結果는 다음과 같다.

配合

RSS No. 3	100
亞鉛華	5
Hi-Sil 233	58.5
老防劑	1
硫黃	3
MBTS	1
TT	0.5
Triethanolamine	2
스테아린酸	3

加黃 (287°F) (分)	Modulus 300% (psi)	引張強力 (psi)	伸張率 (%)	硬 度
10	1180	3740	590	70
15	1210	3750	590	71
30	1190	3520	580	74
45	1140	3450	580	76
60	1110	3320	580	78

初期의 Silica 配合에서는 Thiazole-thiuram을 使用했으나 결코 滿足할만한 것이 못되었는데 그 理由는 Scorch 性質이 크고 平坦加黃性이 없기 때문이다. 이點에 있어서의 보다 滿足할만한 結果는 Thiazole-thiuram 併용으로 얻을 수 있다. 이 加黃系의 實驗結果는 다음과 같다.

配合

RSS No. 3	100
亞鉛華	5
Hi-Sil 233	58.5
老防劑	1
MBTS	0.8

— 다음 號에 繼續 —