

<技術資料>

Synthetic Rubber 의 하나의 問題點

仁荷工大 合成고무研究室

李 賢 五

<前號에서 繼續>

있다는 것으로 보는 것도 좋을 것 같다.

표 4. IIR Inner tube 配合의 粘着力에 미치는 Scorch 의 effect

135°C 에 있어서 押出時間 (min)	Williamson 可 塑 度	粘着力 (psi)
0.5	138-1	22.1±0.9
2.0	136-3	22.0±1.5
4.0	137-2	20.4±1.0
6.0	145-3	20.3±1.3
8.0	174-36	19.0±1.0
8.2	215-113	(19.0)

註 粘着力測定은 接觸壓 10 psi, 接觸時間 6 sec, 引張速度 10 in/min 으로 행하였다.
配合은 IIR:100, SRF:50 ZnO:5 黃:2 TT:1 M:0.5

可 塑 劑	Stock 의 強度 psi	粘 着 力		
		接觸壓 (12psi)		接觸壓 33.6psi
		30分接觸	60分接觸	10分接觸
없 음	49.7±0.2	36.3±0.9	44.9±0.6	39.5±0.6
Glycevol	48.3±0.4	36.6±1.4	41.7±0.8	41.1±0.6
Forum 20	45.1±0.2	33.6±0.8	39.9±1.3	39.1±0.8
Petrolatum	42.5±0.2	33.8±0.9	36.7±1.0	36.0±0.9
Dibenzyl ether	44.6±0.4	36.4±1.3	39.8±0.5	37.8±0.8
Paraffine	42.0±0.2	<16.3	16.8±0.4	17.3±0.2
Stearic acid Al	50.8±0.9	37.8±0.6	42.5±0.9	40.7±0.5
Stearic acid Zn	50.1±0.5	37.4±0.5	42.9±0.5	42.8±0.5
Stearic acid	48.8±0.6	22.9±1.2	24.1±0.5	31.7±1.5

配合 IIR:100 SRF:30 EPG:20 可塑劑:3 引張速度는 13in/min Hot Knife

用을 하는 以外에 거의 effect 가 없는 것으로 보인다.
可塑劑는 Stock 의 強度를 低下시키는 作用은 있으나 Stock 의 強度와 粘着力의 比는 오히려 크게 되는 것이 다.

6-2 NBR 의 粘着性

合成고무 중에서도 NBR 은 粘着성이 貧弱한 고무 중의 하나이다.

Drum 이나 tank 의 lining 이나 Hose Roll 의 成形 또

표 5. IIR 의 粘着力에 미치는 Carbon Black 의 effect

Carbon Black	Stock 強度 (psi)	粘 着 力		
		接觸壓 12 psi		接觸壓 33.6psi
		30分接觸	60分接觸	10分接觸
EPC	56.6	43.1	48.4	47.1
HMF	54.6	42.4	47.4	45.8
SRF	43.5	33.7	37.9	35.2
MT	38.1	30.3	34.9	33.1

配合 IIR;100 Carbon:50 引張速度 13in/min.
Hot Knife

① 可塑劑, 軟化劑

IIR 100 에 對하여 3phr 의 可塑劑를 配合한 Stock 에 對하여 그의 粘着力을 표 6 에 나타냈다.

Paraffine 과 Stearic acid 가 粘着力을 低下시키는 作

	粘 着 力		
	接觸壓 (12psi)		接觸壓 33.6psi
	30分接觸	60分接觸	10分接觸

	36.3±0.9	44.9±0.6	39.5±0.6
	36.6±1.4	41.7±0.8	41.1±0.6
	33.6±0.8	39.9±1.3	39.1±0.8
	33.8±0.9	36.7±1.0	36.0±0.9
	36.4±1.3	39.8±0.5	37.8±0.8
	<16.3	16.8±0.4	17.3±0.2
	37.8±0.6	42.5±0.9	40.7±0.5
	37.4±0.5	42.9±0.5	42.8±0.5
	22.9±1.2	24.1±0.5	31.7±1.5

는 Calender 成形 따위의 高度의 粘着性을 要求하는 일 이 많다.

6-2-1 NBR 의 粘着機構

이 Polymer 의 粘着性的 粘着機構는 不明한 點이 많 으나 粘着力을 얻기 위하여 第一段階로서 고무 配合物 界面이 接近되지 않으면 아니되며 그 다음 接近된 界面 間에 어떠한 相互作用이 作用됨으로써 粘着성이 나타 나는 것이다.

이 相互作用으로서는 Vander waals force, 水素結合 化學結合 따위가 생각되나 고무狀物質에서는 다시 고무分子끼리의 相互擴散이 重要的 것이다.

그리고 充分히 고무分子끼리의 擴散이 이러한 후에 두 고무配合物은 同一化되어 粘着力이 고무分子의 凝集力에 가까워진다.

NBR은 極性基-CN을 가지기 때문에 分子凝集力이 크며 고무分子의 움직임이 억제되어 고무分子의 相互擴散은 제어된다. 따라서 結合 Nitril 量이 增加하면 粘着性이 低下되는 것이다.

그러나 NBR의 配合物을 長時間에 걸쳐 壓着하고 다시 溫度를 올리고 壓着壓力를 增加시키면 充分히 고무分子의 相互擴散이 행하여진 狀態에서 粘着力은 凝集力 그것이 되고 結合 Nitril 量이 增加되면 粘着力도 上昇되는 것이다.

그러나 實際의 加工工程에서 完全한 相互擴散이 행하여지는 成形方法이 행하여지지 않기 때문에 粘着性이 나타나는 第一段階의 고무配合物間의 接近의 程度及 接觸面積 따라서 고무配合物表面의 平滑度나 分子間의 움직임의 難易가 問題가 된다.

(가) 各種 NBR의 粘着性

NBR은 강한 極性基-CN를 가지고 그의 結合 Nitril 量에 의하여 耐油性이 支配되기 때문에 結合 Nitril 量이 다른 NBR이 여러가지의 用途에 使用된다.

結合 Nitril 量과 粘着性과의 關係를 표 7에 나타낸다. 結合 Nitril 量 50~34% (Hycar 1000×132, 1041, 1042)의 範圍에서 Nitril 量이 增加하면 粘着性이 減少되나 Nitril 量이 그 以下の 경우에는 이 傾向이 없다.

표 7. 各種의 NBR

NBR	含有 Nitril 量	配合 M50ney Viscosity	粘着力 gr/cm
NBR	100	Stearic acid 1	
ZnO	5	SRF Black 40	
S	1.5	DM 1.5	
Hycar 1000×132	50	74	400
" 1041*	40	89	470
" 1001**	40	90	330
" 1041L	40	71	700
" 1051	40	86	410
" 1042	34	87	490
" 1032	34	74	570
" 1043	28	89	220
" 1014	22	76	310

* 低溫重合 ** 高溫重合

또한 配合物의 粘度の 影響이 크며 配合物粘度의 낮은 것일수록 粘着性이 크다. 즉 Hycar 1041과 Hycar

1041L) 그 理由는 粘度가 낮은 고무配合物을 壓着시키면 그의 界面의 距離를 接近시키고 接觸面이 增加가 되고 다시 고무분자의 相互擴散을 쉽게 하기 때문이다

(나) 結合 Nitril 量과 Autohesion 과의 關係

또한 Voyutskii 氏는 結合 Nitril 量과 Peeling strength 及 autohesion 과의 關係를 求하고 있으며 結合 Nitril 量이 增加하면 Autohesion은 減少되고 (그림 12) 粘着에 對한 分子相互擴散으로서 說明할 수 있다.

이와 同時에 Autohesion의 溫度依存性을 求하고 있다. 結合 Nitril 量을 增大시키면 autohesion의 活性化 Energy가 增加되고 結合 Nitril이 많은 NBR일수록 溫度上昇에 의한 粘着性이 크고 實際成形에서도 溫度

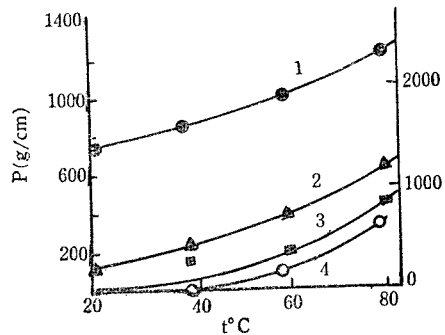


그림 12. Butadiene-Acryl nitril 共重合體의 接觸溫度의 effect P: peeling strength, Au: Autohesion Content ①11.7 ②19.6 ③28 ④36.9

를 上昇시키면 粘着性도 改善되는 것이다.

또한 高溫重合으로 얻어진 Polymer는 粘着性이 貧弱하나 結合 Nitril 量이 40%이며 重合溫度가 다른 NBR의 粘着性은 표 7에서 알 수 있다.

다. 配合劑와의 關係

配合劑中에서는 粘着劑가 第一 效果가 있으나 이것도 種類에 있어서 差가 있다.

다음으로 可소劑가 效果가 있으며 그리고 充填劑는 反對로 粘着性이 低下된다. 그러나 경우에 따라서는 增進시키는 경우도 있다.

④ 粘着劑의 경우

粘着劑의 경우의 粘着機構는 粘着劑에 의한 고무分子間의 凝集力을 弱화시켜 고무分子間의 運動을 쉽게 하고 다시 그의 極性이 고무表面에 配列되어 그의 相互作用에 의하여 粘着性을 向上시키는 것이라고 생각 된다.

표 8. 粘着劑의 效果

配合			
Hycar 1042	100	SRF Black	40
ZnO	5	粘着劑	5
S	1.5	DM	1.5
Stearic acid	1.0		

粘 着 劑	直後	2日後	5日後
없 음	470	450	500
Conmaron Indean 수지	760	640	720
Koresin KL-1	1. 210	1200以上	1200以上
石油樹脂	950	1200以上	830
不齊 Resin	670	340	390
Alkyl Phenol	790	1200以上	1200以上
水漆 Rosin	560	380	310
Pine tar	650	330	450

표 8에 各種粘着劑의 效果 及 그의 經時變化를 나타내고 있다.

즉 Koresin, Alkyl phenol은 SBR의 경우와 같이 效果가 있으며 Conmaron Indean Resin이나, 石油樹脂도 效果가 있다.

그러나 Pine tar는 粘着性이 經時에 低下된다. 그리고 經時에 極端으로 低下되는 것으로는 Rosin이 있다.

그리고 反對로 經時에 粘着性이 向上되는 것은 Koresin과 Alkyl phenol이다.

① 可塑劑의 경우

可塑劑가 NBR의 粘着性을 向上시키는 機構에 對하여 생각하여 보면 可塑劑의 混入에 의하여 NBR分子間의 凝集力을 弱화시키 分子의 屈曲性을 增大시키고 고무分子의 相互擴散을 促進시키며 또한 配合物의 粘度低下 때문에 配合物壓着에 接觸面積을 增加시키기 때문이라고 생각된다. 그러나 反面 고무分子間의 凝集力이 減少되기 때문에 完全粘着이 될 때에는 凝集破壞強度가 低下된다.

그리고 可塑劑의 選擇은 NBR의 製品의 使用條件(耐油性, 高溫, 揮發性, 耐熱老化性)과 NBR과의 相溶性과도 關係(配合物表面에 滲出)가 깊으므로 이 兩點을 充分히 考慮하여 選擇하지 않으면 아니된다.

표 9는 各種 可塑劑의 粘着效果를 나타낸 것이다.

표 9. 可塑劑의 效果

配合			
Hycar 1042	100	SRF Black	60
ZnO	5	可 塑 劑	15
S	1.5	DM	1.5
Stearic acid	1.0		
可 塑 劑	粘 着 力 (gr/cm)	可 塑 劑	粘 着 力 (gr/cm)
없 음	300	Thiokol TP-90 B	350
DOA	280	Sudex 53	100
DOP	380	Paraplex G 25	200
DOS	280	Conmaron oil	570
TCP	310	Hycar 1312	430
DBP	390		

追而 Thiokol TP-90 B는 高分子量脂肪族 Poly Ether Paraplex G-25는 Polyester型 高分子可塑劑

Hycar 1312는 低分子量液狀 NBR DOP DBP 나 Hycar 1312 따위는 效果가 있다. Sundex 53이 粘着性이 極 低下된다.

이것은 NBR과 相溶性이 不良하며 滲出이 되기 때문이 아닌가 한다.

표 10은 Nitril量이 다른 NBR에 對하여 DBP의 粘着性의 效果와 DBP와 Hycar 1312의 充塡量의 效果를 나타낸 것이다.

DBP는 充塡量을 增加시켜도 粘着性이 그리 向上되지 않는다. 그러나 Hycar 1312는 極 效果가 있다.

표 10. 可塑劑의 變量의 效果

配合			
NBR	100	SRF Black	60
ZnO	5	可 塑 劑	變 量
S	1.5	DM	1.5
Stearic acid	1.0		
可 塑 劑	Hycar 1041	Hycar 1042	Hycar 1043
없 음	330	300	190
DBP (5phr)		400	
" (15phr)	540	390	280
Hycar 1312 (5phr)		350	
" (15phr)		430	

② 充塡劑의 경우

一般的으로 充塡劑를 配合하면 고무配合物中の 粘着性을 附與하는 고무分子 減少되고 또한 配合物粘度가 커져서 粘着性이 低下된다.

그러나 sheeting 할 경우 表面이 平滑하게 되고 壓着시킬 경우 고무의 二面間의 接觸은 良好하게되어 反對로 粘着性이 上昇되는 일도 있다.

표 11은 各種 Carbon Black의 粘着性에 미치는 效果를 나타낸 것이다.

표 11. Carbon Black의 效果

配合			
Hycar 1042	100	Stearic acid	1
ZnO	5	Carbon Black	變種
S	1.5	DM	1.5
Carbon Black	粘 着 力 (gr/cm)	Carbon Black	粘 着 力 (gr/cm)
ISAF (50phr)	250	SRF (75phr)	380
HAF (50phr)	260	MT (50phr)	450
FEF (50phr)	260	" (75phr)	390
SRF (25phr)	440	" (100phr)	420
" (50phr)	520	EPC (50phr)	360

Channel Black이나 補強性 Furnace Black은 粘着性이 貧弱하다. 그러나 SRF나 Thermal Black은 同一 充塡量에서 比較하면 粘着性이 良好하다.

특히 Thermal Black은 充塡劑를 增加하여도 配合

物の 粘度나 黄化物の 硬度를 높이는 일이 없고 粘着性은 그리 低下되지 않는다.

白色充填劑에서는 微粒徑表面處理沈降性 CaCO₃ 가 효과가 있다.

Calender 加工(특히 Friction)에서는 Roll 와 織布와 의 配合物의 粘着性이 重要하므로 MgCO₃ 와 Carbon Black 의 併用이 효과가 있다고 한다.

㉑ 可 소劑와 粘着劑와의 併用의 경우

표 12 는 粘着 효과가 있는 可塑劑와 粘着劑와의 併用 효과를 나타낸다. 그리고 併用함으로써 粘着性이 向上 되는 것이다.

표 12. 可 소劑와 粘着劑와의 併用 효과

配 合			
Hycar 1042	100	SRF Blach	60
ZnO	5	可塑劑	15
S	1.5	粘着劑	3
Stearic acid	1.0	DM	1.5
粘 着 劑	DBP	Hycar 1312	
없 음	340		300
Koresin	580		920
Alkyl phenol	370		480
石油樹脂	540		670
Conmaron Indean Resin	410		340
水漆 Rosin	400		510

引 用 文 獻

1. 下光太郎著 合成ゴム (1940) 丸善株式會社 發行
2. 佐竹省二 建林賢司 著 合成ゴム 日刊工業新聞社 發行
3. SS Voyutskii and yu. L. Morgolina: Rubber chem. Technol 30 531 (1957)
4. J.R. Scott: paint Technol 9 218 (1944)
5. 國譯 ゴム 13 10 (1966)
國譯 ゴム 12 292 348 (1965)
國譯 ゴム 13 229 (1966)
6. Forbes W.G. and Mc Leod L.A Trans Inot Rubber Ind 34 154 (1958)
7. Beckwith RK, Welch L.M. Nelson J.F. Chany, A.L. Mc cracher E.A: Ind Eng Chem 41 217 (1966)
8. Skewis J.D Rubber Chem Technol 39 217 (1966)
9. Smith W.C.: India Rubber world 129 55 (1953)
10. SS Voyutskii: Autohesion and Adhesion of Hig^h Polymer (1963) 43, Inter science publesher
11. Bikerman, J. J "Surface chemistry" 2nd Ed 1958) p382
12. Bikerman J.J and Marshall: J Appl polymer Sci 7 1031 (1963)
13. 高分子學會編: 接着の理論 と 應用(1965)
14. 黃慶雲著 接着の理論と 實際 (끝)

政治·經濟·社會 經濟界實踐事項
風土淨化推進

1971 4/4 에 힘을 기울일 事項

1. 철저한 管理會計制度를 導入하여 企業財務構造의 健實化에 總力을 기울일 것이며 특히 過剩投資를 止揚 함으로써 資源의 浪費를 막고 過當競爭을 서로 自制, 企業의 不實化를 豫防하는 데 步調를 같이 한다.
2. 先進國의 經營技法과 經營方式 등 最新技術을 果敢하게 導入, 國際競爭力을 培養함과 아울러 海外市場 開拓과 産業·技術情報의 交換에 온갖 努力을 다 함으로써 輸出立國體制를 確立하는데 寄與한다.
3. 사치성 消費物品을 주로 한 輸入需要의 節減에 힘을 기울임으로써 國際收支改善에 이바지함과 아울러 生産의 增強에 따른 國民消費性向의 正常化運動을 통하여 國民經濟의 健全한 發展에 寄與한다.
4. 어음과 手票의 決済 및 契約履行을 生命같이 여김으로써 不渡·違約 등에서 오는 不信事態가 發生되지 않도록 留意하여 信用社會建設과 企業人의 信義를 守護한다.
5. 企業人들은 祝·吊花, 선물 보내기, 內國人士間의 年賀狀交換, 各種 請牒狀 濫發, 景品費, 宣傳費 過多 支出 및 年末年始에 걸친 頻繁한 「파티」 등 社會的 浪費와 虛禮虛飾을 排除 하는데 步調를 같이 하기로 한다.

1971年 10月 1日