

## 고 무 용 아鉛華에 對하여

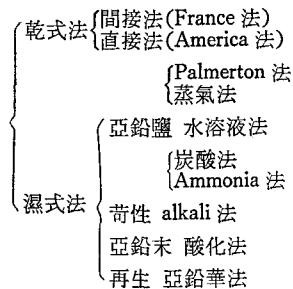
李 源 善\*

\*\*\*\*\*

<註> “Polymer 의 友”에 發表된(九五고무工業株式會社 沖繁喜) 것중 발췌 補完 했음.

### 1. 亞鉛華의 製法

#### 1. 亞鉛華 製法の 分類



이 以外에도 表面處理를 한 亞鉛華도 알려져 있다.

#### 2. 間接法(France 法)에 依한 亞鉛華의 製法

金屬亞鉛을 도가니에 넣어 約 1000°C로 加熱溶融시키면 亞鉛蒸氣가 發生하는데 이 蒸氣를 空氣에 接觸시키면 亞鉛華가 生成된다. 이것을 濾過袋를 使用하여 分離 採集한다. 沈降場所에 따라 粒子의 差가 있는 것을 얻을 수 있으며 空氣酸化時 冷却시킬 空氣를 接觸시키면 0.1micron 以下の 微細한 亞鉛華를 얻을 수 있다. 原料인 金屬亞鉛 種類에 따라 製品의 品質이 다르며 電氣分解 亞鉛을 (電氣亞鉛) 使用하던 最高 品質의 亞鉛華를 얻을 수 있다.

#### 3. 直接法(America 法)에 依한 亞鉛華의 製法

鑛石을 反射爐에서 燃燒 粗亞鉛을 제조하여 이것을 微粉의 코크스로서 還元 蒸溜하여 發生하는 金屬亞鉛 蒸氣를 直接 空氣로서 酸化하여 제조한다. 間接法 보다 저렴한 價格으로서 原料亞鉛의 95%를 亞鉛華로서 얻을 수 있다. 燃燒 gas 中에 SO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>가 接觸하기 때문에 ZnSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>3</sub>가 混入되지만 고무용으로서는 耐老化性이 좋게 되고 Scorch 防止 效果가 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 水溶性이기 때문에 氣泡의 原因이 되는 경우도 있다. PbO도 混入되어 있지만 이것은 鹽基性 PbO, PbO·PbSO<sub>4</sub>로서 이 Pb는 PbS가 되지 않기 때문에 黑色으로 着色 시키지는 않는다. 天然고무 合成고무는 (-)電荷를 갖고 있고 直接法 亞鉛華도 SO<sub>4</sub> Radical 때문에 (-)電荷입으로 鋼製 Roll에서 고무 混合時에는 間接法 보다도 高溫 長時間을 要하는 缺點이 있지만 分散은 間接法의 製品보다 良好하다. 間接法의 長點으로서는 作業性이 優秀하다. 卽 可塑性이 優秀하여 Scorch에 安全하고 加黃 고무의 發熱이 적다.

#### 4. Palmerton 法에 依한 亞鉛華 製法

亞鉛을 800°C에서 酸化亞鉛으로 제조하여 0°C 以下로 冷却시켜 採集하면 微細한 粒子의 亞鉛華가 되면서 이 亞鉛華의 表面은 Zn(OH)<sub>2</sub>가 되었다가 다시 또 亞鉛華가 된다. 이 亞鉛華가 되는 것을 防止하기 위하여 CO<sub>2</sub> gas로서 亞鉛華 表面에 mZn(OH)<sub>2</sub>·nZnCO<sub>3</sub>·pH<sub>2</sub>O가 되도록 한 것이 Palmerton 法으로 제조한 亞鉛華이다. 이 Palmerton 法으로 제조한 亞鉛華의 特徵은 (1) 粒子가 大塊히 攪雜하다. (2) 燃熱 熱量은 많지만 表

\*韓國타이어 製造株式會社

面に 있는 鹽基性物質인  $Zn(OH)_2$ 가 有効한 作用을 한다. (3) 普通の 亞鉛華보다 親和力이 크다.

### 5. 蒸氣法에 의한 亞鉛華의 製法

金屬 亞鉛의 蒸氣를 空氣 酸化한 直後에 水蒸氣를 作用시키는 方法이다.  $Zn + H_2O \longrightarrow Zn(OH)_2$  一般의 亞鉛의 水酸化物은 普通の 狀態에서 比較的 不安定한 것도 있지만 이 方法으로 얻은 것은 安定하다고 말하고 있다. 實際는  $Zn(OH)_2$ 의 表面은 空氣中の  $CO_2$ 와 反應하여  $ZnCO_3$ 가 된다. 이  $ZnCO_3$ 는 純粹한 것이 아니고 단지 鹽基性 炭酸亞鉛의 形이 되는 것이라고 생각한다. 이것은 고무에 對한 親和力이 큰 것이 理想的이다. 蒸氣法으로 제조한 亞鉛華는 (Palmerton 法 亞鉛華도 同一하지만) 灼熱減量이 5%나 되는 것도 있다. 灼熱減量은 普通の 경우 적을수록 좋은 것이지만 灼熱減量으로서 고무用 亞鉛華의 優劣을 論할 수는 없고 加黃 試驗하여 評價하는 것이 合理的이고 實際的이다.

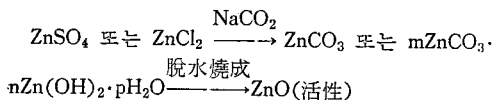
### 6. 濕式法에 의한 亞鉛華의 製法

濕式法은 亞鉛을 含有한 鑛石이라든가 또는 合金, 亞鉛鐵板 等に 鹽酸 또는 黃酸을 作用시켜 亞鉛을 일 단 可溶性鹽이나 比較的 純粹한 亞鉛鹽酸 또는 黃酸鹽에 沈澱劑  $NaCO_3$  등을 加하여 生成된 沈澱 [ $ZnCO_3$ ,  $mZn(OH)_2 \cdot nZnCO_3 \cdot pH_2O$ ,  $Zn(OH)_2$  등]을 焙燒하는 方法과 溶液中에 金屬亞鉛末을 酸化劑로 使用하여 酸化하면  $Zn(OH)_2$  또는  $ZnO$ 가 되는데 이것을 加熱하는 方法이다. 濕式 亞鉛華의 特徵는 微粒子로서 間接法, 直接法의 1/7~1/10 程度의 粒子를 얻을 수 있다. 고무와 親和力이 強해서 加黃고무의 強度가 높게 한다. 純度 不良한 原料를 使用時에는 三號 以下의 格外品으로 商品化한다.

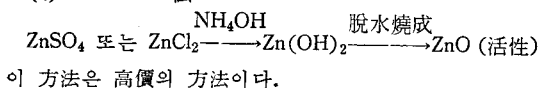
[註] 焙燒: 鑛石을 融解點 以下에서 加熱하여 化學的 組成을 變化시키는 것을 말함.

#### 1. 亞鉛鹽 水溶液法

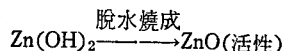
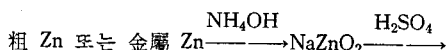
##### (1) 炭酸法



##### (2) Ammonia 法



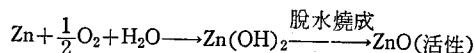
### 8. 苛性 alkali 法에 의한 亞鉛華 製法



이 方法으로 제조한 亞鉛華는 表面 活性度는 높고 優秀하지만 苛性 soda가 高價임으로 一般的으로 採用되지 않고 있다.

### 9. 亞鉛末 酸化法에 의한 亞鉛華 製法

金屬 亞鉛의 微粉末을 適當한 媒體中에서 (例 Alcohol, water) 酸化劑로서 處理하면 亞鉛華를 제조할 수 있다. 이 中의 一部分은 加水分解하여  $Zn(OH)_2$ 가 된다. 反應의 促進劑로서는  $NH_4OH$ , 苛性 alkali를 使用하지만 絕對的으로 必要한 것은 아니다. 酸化劑로서는 Nitroso 化合物을 使用하면 가장 活性도가 높은 것을 얻을 수 있다.



이 方法에서는 처음에는 亞鉛末은 表面으로부터 점점 酸化되어 微細한 沈澱이 되고 이 酸化物 沈澱은 亞鉛과 分離됨으로 金屬 亞鉛은 없어지게 된다. 反應의 促進劑로 使用하는 alkali는 極히 微量이지만 亞鉛酸 soda가 된다. 이것은  $H_2SO_4$ 로 中和하여 水洗하든가 또는 그대로 水洗하여 完全히 除去한다. 純度は 98.5% 以上 灼熱減量은 0.01% 以下이다.

### 10. 再生亞鉛華 製法

化學工場으로부터 副產物로 나오는 여러가지 亞鉛鹽類를 單純히 水籤, 水洗, 乾燥, 燒成, 工程으로 제조하는 것으로서 경우에 따라서는 多少의 化學的 處理, 또는 工程을 改善하여 제조하는 경우도 있다. 卽 原料 自體에 큰 變更를 하지 않고 제조한 것이므로 外觀, 觸感은 큰 差가 있다. 이것은 粒子의 發達을 無視하고 단지 色調를 보면서 제조한 것이므로 粒子가 粗大하고 色調도 좋지 않은 경우가 많다. 純度は 89~86% 범위이다.

### 11. 表面處理한 亞鉛華

Propion 酸亞鉛 [ $(CH_3CH_2COO)_2Zn$ ]은 亞鉛華의 活性 分散劑로서 有効한 것이다. Protex-166(美國 New Jersey Zinc 社製)라고 말하는 市販品은 亞鉛華의 表面을 Propion 酸鹽으로 被覆한 것이다. 亞鉛華 粒子의 凝集을 防止하고 分散을 良好하게 한다. 卽 고무에 對하여 濕潤性을 크게 하고 可塑化作用을 크게 한다. Protex-167은 Protex-166의 表面을 Process oil로서 處理한 것이다. Protex-267은 Protex-167의 粒狀品이다.

以上과 같이 亞鉛華 製法에 對하여 記述하였지만 우리 나라에서는 大部分 乾式法中에서도 間接法, 直接法으로 제조하고 있는 것으로 알고 있다.

## 2. 亞鉛華 製品의 解說

### 1. 一號亞鉛華

電氣亞鉛을 焙燒하여 發生하는 亞鉛蒸氣를 酸化·冷却 제조한다. 粒子經 0.44 Micron 程度이고 針狀 結晶이다(亞鉛華는 一般的으로 針狀 또는 柱狀이다). 電氣亞鉛의 亞鉛分은 99.99% 로서 純度가 높기 때문에 이 亞鉛華는 Pb가 가장 적고 痕跡 程度이다.

### 2. 二號亞鉛華

亞鉛을 retort 中에서 約 1000°C의 熱로써 亞鉛華를 製造하는 것으로서 原料 亞鉛中에 Cd가 많은 경우에는 亞鉛華가 黃色을 나타내기 때문에 少量의 黃을 亞鉛華에 混合하여 反射爐에서 焙燒하면 Cd는  $CdSO_4$ 로 變化하여 白色이 된다. 이와 같이 제조한 亞鉛華를 漂白 亞鉛華라고 한다.  $SO_2$  Radical을 가지고 있기 때문에 고무용으로는 고무用으로는 使用할 수 없고 Paint用으로 使用 된다.

### 3. 三號亞鉛華

亞鉛滓를 還元하여 製造한 金屬亞鉛(蒸溜亞鉛)을 原料로 하여 間接法으로 製造한 것으로 고무용으로 많이 사용된다.

### 4. 活性亞鉛華와 Colloid 亞鉛華

濕式法으로 製造한 透明亞鉛華 [ $xZnCO_3 \cdot yZn(OH)_2$ ]를 焙燒시켜 만든 것을 活性亞鉛華라고 한다. 活性亞鉛華 제조시 焙燒·溫度가 가장 重要하다. 粒子經이 普通亞鉛華의 1/10 程度로서 0.1 micron 前後의 超微粒子로서 極성이 크다.

乾式法으로 焙燒爐에서 나오는 亞鉛 蒸氣를 空氣 酸化時 熱空氣 代身 冷 空氣를 使用하여 亞鉛華를 急冷시켜 製造한 微細한 粒子의 亞鉛華를 colloid 亞鉛華라고 말한다. 活性亞鉛華 보다 colloid 亞鉛華가 粒子가 크고 活性度가 높아서 加黃助劑로서는 普通亞鉛華의 1/3~1/5 量으로서도 充分하다. 때문에 透明고무 配合에 使用할 수가 있다. 透明고무 配合에 普通亞鉛華를 使用하면 透明성을 저해하기 때문에 少量 使用時에도 活性亞鉛華를 使用한다. 使用量은 0.5~1.2 phr 이지만 실제로는 0.8~1.0 phr 사용하는 경우도 많다. 活性亞鉛華와 透明亞鉛華의 活性力을 比較하면 活性亞鉛華 1 phr 과 透明亞鉛華 2 phr 과 거의 同一하다. 活性亞鉛華는 pH 測定 結果로 보아서는 약간  $Zn(OH)_2$  가 含有된 것으로 생각된다. 成分이  $ZnO$ ,  $Zn(OH)_2$ ,  $ZnCO_3$

의 複合體라고 말하는 사람도 있다. 卽 活性亞鉛華의 活性力이 큰것은 [粒子가 微細하고 pH가 크기 때문이다. pH를 比較하면 一號亞鉛華:6.7 透明亞鉛華:7.8 活性亞鉛華:9.6 이다. Latex 配合에는 오래전부터 colloid 亞鉛華가 使用되어 왔으며 일반적으로 0.5~2.0 phr 使用된다. 文獻에서는 活性亞鉛華와 colloid 亞鉛華의 製法을 明確히 記述한 것이 없고 또 兩者의 粒子經, 成分, 作用, 用途等의 差異點에 對해서도 記述한 것을 볼 수가 없다. 活性亞鉛華는 濕式法으로 製造한 것이라고 말하는 것은 pH가 높아 活性度가 크게 되기 때문이라고 記述한 것도 있고 Zn 蒸氣를 冷却 空氣에 接觸시켜 活性亞鉛華를 製造한다는 文獻도 있지만 活性亞鉛華의 pH가 높은 것을 보면 濕式法으로 製造한 것으로 생각된다.

### 5. 透明亞鉛華

$ZnSO_4$  溶液에  $Na_2CO_3$ 를 加하여 沈澱 脫水하여 제조하지만 Zn 과  $CO_3$  와  $H_2O$ 가 적당한 比例가 되도록 反應시켜야 된다. 透明亞鉛白이라고도 부르며 透明고무 配合에 使用된다. 透明亞鉛華의 活性能力은 普通의 亞鉛華 보다 많이 低下되므로 注意하여야 된다. 粒子經은 活性亞鉛華는 물론 一號亞鉛華 보다도 큰 0.56 micron 程度이다. 主成分은  $ZnCO_3$  이지만 組成은  $xZnCO_3 \cdot yZn(OH)_2$  이다.  $2ZnCO_3 \cdot 3ZnO \cdot 4H_2O$  라고 말하는 사람도 있다. 加黃되면은 亞鉛石鹼이 되어 強力한 助劑가 된다. 亞鉛華도 亞鉛華석질이 되지만 安定하기 때문에 一部分은 亞鉛華 그대로 남는다.

### 6. 新製亞鉛華 Actox

配合 고무의 Gel 및 Scorch의 大部分은 亞鉛華의(容量으로서는 1% 以下) 分散不良이 原因이라고 말하고 있다. 이것을 改良한 것이 美國의 NJZ(Nw Jersey Zinc社)가 "Actox"라고 發表하였다. 이것은 粒度的 分布를 넓게하고 또 3%의 鹽基性  $ZnSO_4$ 를 含有하고 있는 것이 特徵이나 粒度的 不平均 卽 粒度 分布가 넓으면 粒子의 凝集을 防害하여 分散을 좋게한다.  $ZnSO_4$ 는 加黃促進 效果를 가지고 있다.

### 7. 含鉛亞鉛華

白色 Paint用으로서 鉛白 代身 使用되고 있다고 하며 美國에서 製造하고 있다고 함. 成分은 亞鉛華 70% PbS 30% 다. 白色 Paint用으로서는 含鉛亞鉛華, 酸化 Titan, 鉛白 3種類가 使用된다고 함.

### 8. 亞鉛華 Paste(Neopaste)

이것은 他 고무에도 使用하고 있지만 主로 Chloro

prene 配合고무에 적당하다. 組成은 亞鉛華가 66% 이며 灰色이다. emulsion 形으로서 安定시킨 特定한 脂肪酸과 이 ester 로 된 混合物로서 paste 狀이다. 中性으로서 無毒이며 白色 또는 灰色을 나타내지만 약간의 芳香族系의 냄새가 있다. 亞鉛分의 分析 結果는 ZnO 99.5% PbO 0.18% CdO 痕跡 Fe 0.005% Mn 0.000% 平均 粒子徑은 0.1~0.2 Micron 이다. 使用效果는 配合物의 自然 溫度 上昇을 防止하는데 있지만 Scorch 가 문제되는 경우가 있다. 使用量은 普通 亞鉛華를 5phr 配合하는 代身 7.5phr 配合하면 좋다.

7.5phr × 66.7% = 5phr 即 factor 는 1.5 이다.

### 3. 亞鉛華의 性質

#### 1. 直接法과 間接法 亞鉛華의 特性 比較

直接法 亞鉛華의 粒子는 0.4~0.6μ 程度로서 0.3~0.4μ 程度의 間接法 亞鉛華보다 粗大하다. 直接法 亞鉛華는 不純物을 多量 含有하고 있고 白色度 鉛化合物 Cd 化合物 Cd 酸의 含有量에 따라 多種으로 grade 를 分類하고 있다. 間接法 亞鉛華는 不純物이 적고 純白하기 때문에 直接法 亞鉛華 보다 良好하다. 直接法 亞鉛華는 SO<sub>2</sub> gas 를 吸着하는 경우가 많기 때문에 天然 고무의 Protein 과 亞鉛華가 結合하여 생기는 硬化物質의 生成을 妨해한다. 混練中에 發生하는 硬化 現象 (Scorch 라고 誤認되는 경우가 많음)을 防止하는 作用이 있다고 말하고 있다. 따라서 押出 壓延等의 作業을 容易하게 하지만 加黃을 지연시키는 缺點이 있다. 間接法 亞鉛華는 고무에 對한 物理的 性質도 直接法 亞鉛華보다도 優秀하다.

#### 2. 直接性, 間接法 Palmerton 法 亞鉛華의 性質比較

	間接法 (France 法) (F)	直接法 (America 法) (A)	Palmerton 法 (P)
粒子的 크기	0.3~0.4 micron	0.4~0.6 micron	0.1 micron 前後
粒子的 形	Priom 形	針 狀	
고무와의 反應	A 보다 빠르다	高溫長時間 要한다.	
表面活性度	空氣를 吸着한다.		最大 (CO <sub>2</sub> gas 吸着)
分散度	A 보다 不良	良好	長時間 要한다
可塑度	A 보다 不良	良好	不良
고무에 對한 濕潤性	A 보다 不良	"	良好
電 荷	(+)	(-)	(+)
作 業 性	普通	優秀	困難

混練性	低溫短時間	高溫長時間 (scorch 에 安全)	困難
加黃速度	빠르다	늦다	빠르다
酸性促進劑에 對하여	中性	中性	
鹽基性促進劑에 對하여	活性化한다	中性	
PbO 및 其他 不純物	少量의 PbO·CdO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	鹽基性硫酸 鹽可溶性 SO <sub>4</sub> , CdO	PbO
補強性	조금 不良	良好	優秀
耐磨耗性 modulus	小	良好	優秀
引裂抵抗		良好	優秀
熱傳導度	100	108	
配合고무 生地의 性質	硬	壓延後의 表面은 粘着性이 있고 光澤이 있다.	硬하고 friction 困難
發 熱		특히 낮다	높다
吸水性	小	大	小

#### 解 析

(1) 고무와의 反應: 間接法 亞鉛華는 고무中の Protein 과 反應하여 強固한 反應物을 生成하기 때문에 直接 亞鉛華 보다도 結合이 빠르며 이것은 分散도와는 區別하여 考慮할수 있는 性質이다.

(2) 表面活性度: Palmerton 法 亞鉛華는 表面에 CO<sub>2</sub> gas 를 吸收하여 鹽基性 亞鉛華가 된다. 灼熱減量이 많은 것도 이때문이다.

(3) 分散度: 直接法 亞鉛華는 고무와의 結合은 不良하지만 分散은 良好하다. Palmerton 法 亞鉛華는 많은 動力으로서 長時間을 要한다.

(4) 電荷: 鋼製 Roll 上의 天然고무 또는 SBR 은 (-) 電荷다. 直接法 亞鉛華도 (-)이기 때문에 처음에는 고무와 混合이 困難하다. 이것은 Stearie Acid 로서 改善할 수 있다. 直接法 亞鉛華를 表面處理하면 反對로 (+)電荷가 된다.

(5) 作業性: 直接法 亞鉛華는 可塑性이 良好하기 때문에 作業성이 가장 優秀하다.

(6) 混練性: 直接法 亞鉛華가 Scorch 에 安全한 것은 SO<sub>4</sub> 때문이다.

(7) 加黃速度: 亞鉛華의 加黃速度는 活性化에 必要한 最低量을 配合한 (5phr) 경우나 促進劑 M 와 같은 酸性 促進劑에서는 明確하게 判斷할 수가 없다. 最初에는 促進劑 808 (Butyl aldehyde aniline) 과 같은 鹽基性 促進劑를 使用하여 고무에 對하여 100 部の 亞鉛華를 配合하여 決定한다. 促進劑 M 를 사용하여 亞鉛華 5 部를 配合하는 경우에는 直接法 亞鉛華가 間接法 亞鉛華보다 加黃이 빠른 것을 알 수 있다. 亞鉛華의 加黃速度比

較를 酸性도를 測定하여 決定하는 方法이 있다. 卽 試料 5gr 에 水 100cc 를 加하여 1/100N 의 NaOH 로서 適定하여 SO<sub>3</sub> 로서 0.15~0.25% 의 것을 加黃速度가 빠르다크 하며 0.02% 것을 加黃速度가 늦다고 말한다.

(8) 不純物: PbO 는 促進劑 M 를 活性化하고 TT 를 加黃을 늦게 한다. 또한 加黃中에 PbS 가 되어 고무를 汚染시킨다. mPb(OH)<sub>2</sub>·nPbSO<sub>4</sub>·pH<sub>2</sub>O 는 加黃時 中性으로서 汚染성이 없다.

(9) modulus: 濕式 亞鉛華는 一般的으로 어느 程度의 差는 있지만 modulus 가 높다.

(10) 熱傳導性: 一般的으로 亞鉛華는 熱傳導性이 良好하다. ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, Lithophone 順이다.

(11) 發熱性: 直接法 亞鉛華가 特히 적은 것은 SO<sub>3</sub> 와 SO<sub>4</sub> 때문이라고 생각된다.

(12) 用途: 間接法 亞鉛華 Palmerton 亞鉛華는 吸水性이 적기 때문에 吸水性이 적은 성질을 요구하는 제품에 사용한다. 直接法 亞鉛華를 gasket packing 電線, Cable 等에 使用할 경우에는 吸水性을 적게 하기 위하여 PbO 또는 mPb(OH)<sub>2</sub>·nPbSO<sub>4</sub> 를 配合한다.

### 3. 一號亞鉛華, 三號亞鉛華 및 濕式亞鉛華의 性質比較

	一號亞鉛華	三號亞鉛華	濕式亞鉛華
外觀	白色粉末	白色粉末	微橙色粉末
純度(ZnO分)	99.66%	98.82%	98~99.5%
PbO	痕跡	0.53%	最大 0.58%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01%	0.14%	0.02~0.75%
黃酸根(SO <sub>4</sub> )	0.01%	無	0.03%
Cu	無	無	無
Zn <sub>2</sub> O	無	無	無
灼熱減量	0.2% ↓	0.2% ↓	0.01%
200mesh 篩殘分	1.8~3.0%	1.8~3.0%	0.26~1.26%
比重	5.6	5.6	5.6
酸不溶分	無	0.29%	0~0.30%

參考로 K S 規格에는 下記와 같이 되어 있다.

#### 1. France 法 亞鉛華

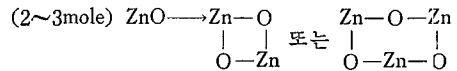
項目種類	1 號	2 號	3 號	4 號
外觀	白色	白色	白色	白色
酸化亞鉛(%)	99.5% ↑	99.5 ↑	98.5 ↑	98.0 ↓
水分(%)	0.3 ↓	0.3 ↓	0.3 ↓	0.3 ↓
水可溶分(%)	0.1 ↓	0.1 ↓	0.1 ↓	0.1 ↓
납 (%)	0.005 ↓	0.03 ↓	0.3 ↓	0.3 ↓
Cd (%)	—	—	0.1 ↓	0.1 ↓
篩殘分(%) (325 mesh)	0.1 ↓	0.2 ↓	0.2 ↓	0.2 ↓

#### 2. America 法 亞鉛華

項目種類	1 號	2 號		
水分(%)	0.3 ↓	0.3 ↓		
酸化亞鉛(%)	98.5 ↑	98.1 ↑		
水可溶分(%)	0.1 ↓	0.1 ↓		
Pb (%)	0.3 ↓	0.8 ↓		
Cd (%)	0.2 ↓	0.3 ↓		
篩殘分(%)	0.1 ↓	0.1 ↓		

표시에 있어서는 France 法 亞鉛華는 表示하지 않아도 두방하나 America 法 亞鉛華는 반드시 표시하여야 된다.

解析 (1) 外觀: 濕式 亞鉛華의 色相은 純度와는 關係없이 微黃橙色으로 着色하는 것이었다. 이것은 最後의 加熱 處理 工程에서 亞鉛華가 아래와 같이 2~3 mole 重合하여 光에 대한 性質이 變化한 것이라고 생각한다.



(2) 純度: 表面이 Zn(OH)<sub>2</sub>, ZnCO<sub>3</sub>, Propion 酸 亞鉛으로 된것, 또는 吸濕된 것도 있지만(主로 저장 운반중)에 市販品은 大體로 98% 以上の 純度を 가지고 있다. 間接法 亞鉛華의 純度는 原料 亞鉛의 純도에 따라 달라진다.

(3) 鉛化合物 PbO: 市販品으로 最高 많이 含有된 것이 0.8% 이다. 間接法 亞鉛華는 一般的으로 PbO 로서 存在하지만 含有量은 0.01~0.53% 범위이다. 1號 亞鉛華와 3號 亞鉛華의 區分은 PbO 의 含有量에 따라 區分 決定된다.

(4) 鹽基性 黃酸鹽: 直接法으로 제조한 것은 一般的으로 Pb(OH)<sub>2</sub>·PbSO<sub>4</sub> 形으로서 存在한다. 含有量은 0.08~0.11% 이다.

(5) 酸化鐵: 使用設備의 鐵製裝置, 機械에 依하여 生成된 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 로서 微量이므로 問題가 되는 것은 아니다.

(6) 黃酸根(SO<sub>4</sub>): 直接法으로 제조한 것은 0.37% 含有한것도 있다. 製品에는 좋은 영향을 준다. 間接法으로 製造한 것은 大端히 적어서 0.01% 程度이다.

(7) 銅分: 어떤 방법으로 製造한 것이든 別差없다.

(8) 亞酸化鉛(Zn<sub>2</sub>O): 空氣酸化가 不完全하면 Zn<sub>2</sub>O 가 된다. 이것은 고무에 영향을 주지 않지만 paint 用으로서는 剝離의 原因이 된다고 말한다. 이것은 灼熱하면 容易하게 Zn<sub>2</sub>O 가 된다. 間接法, 直接法의 亞鉛華에 Zn<sub>2</sub>O 가 存在할 可能性은 있다.

(9) 灼熱減量: 水分, CO<sub>3</sub> 根, Zn(OH)<sub>2</sub>, 有機物質이 많으면 灼熱減量이 많다. 大體로 兩期인 경우에는 1.2

% 程度 吸濕한다. (ZnO)<sub>2-3</sub>의 形은 吸濕性이 적다. 前記의 直接法 亞鉛華에서 SO<sub>4</sub>, SO<sub>3</sub> 根을 0.37% 含有한것은 灼熱殘量이 5% 程度이다.

(10) 體殘分: 亞鉛華는 凝集할려는 性質이 있기 때문에 微粉末이지만 체를 通하지 않기 때문에 普通濕式法으로 體殘分을 測定한다. 그러나 Roll 上에서 配合時에는 容易하게 分散이 된다. 1號 亞鉛華도 吸濕한것은 長時間 量과 교환하지 않해도 200 mesh에서 3% 程度 體殘分이 남는 경우도 있다.

(11) 比重: 別差 없다.

(12) 鹽酸不溶解分: 別差 없이 적다.

#### 4. 亞鉛華의 標準規格

項 目	1 號	2 號	3 號
加 熱 減 量 (%)	<0.3	<0.3	<0.3
強 熱 " (%)	<0.3	<0.4	<0.5
水 可 溶 分 (%)	<0.1	<0.1	<0.1

#### 5. 亞鉛華의 色에 對한 考察

亞鉛華는 白色 顏料로서 많이 使用하고 있다. 化粧 品界에서는 오래前부터 毒性이 많은 鉛白을 使用하다가 다시 亞鉛華로 使用하고 現在는 酸化 Titan을 使用하고 있다. 亞鉛華는 白色과 밀접한 關係가 있기 때문에 關係되는 것을 설명하면 物體가 白色을 나타내는것은 色을 全部 反射하기 때문이다. 透明體와 같이 光을 全部 通過시키든가 카본 配合고무와 같이 光을 全部 吸收하여 反射하지 않는 것은 白色을 나타내지 않는다. 고무를 不透明하게 하고 可能한限 光의 吸收를 적게하여 反射를 많게 하면 白色을 나타내는 것을 알 수 있다. 卽 粒子가 적을수록 反射하는 光의 量은 많게 된다. 光의 屈折率이 큰 것은 白色도가(着色力) 良好하게 되고 隱蔽力(被覆力)도 良好하다. 屈折率이 클수록 最少量으로서 最高의 反射率과 不透明度를 얻을수 있다. 亞鉛華, TiO<sub>2</sub>, Lithophone 같은 白色劑를 反射性 付與劑라고도 말한다. 反射性 부여제는 濁色, 暗色의 고무 제품을 鮮명한 明色 제품으로 하기 위하여 사용된다. 이와 같은 반사성 부여제를 使用하므로써 Black Smoke Sheet 再生 고무를 使用하는 配合고무에서도 아름다운 着色 고무를 얻을 수 있다. 반사성 부여제를 配合하면 이 부여제를 消耗시키므로 부여제를 충분히 使用하지 않으면 안된다. 亞鉛華, TiO<sub>2</sub>, Lithophone의 着色度를 比較할 경우에는 比重이 서로 다른 경우가 있으므로 同容量의 것을 使用하여 比較하여야 한다. 白色度를 比較하는데는 여러 가지 方法이 있지만 그中의 一方法은 粉末 1gr에 被覆할 수 있는 面積(cm<sup>2</sup>)으로

表示한다.

##### ◦ 亞鉛華의 着色力(白色度)

亞鉛華의 着色度를 他와 比較하기 위하여는 다음과 같은 方法이 있다. 比較하는 方法에 따라 Data가 다르기 때문에 2種類의 값을 表示했음(括弧內에 表示한것은 發表源이 다른 것이다.)

品 名	着色力 cm <sup>2</sup> /gr
TiO <sub>2</sub> (Rutile)	1600(1450)
" (Anatase)	1300(1250)
黃化亞鉛	640 (540)
Lithophone	280 (260)
亞 鉛 華	210 (225)
鉛 白	120~150(100)

##### ◦ 亞鉛華의 隱蔽力(被覆力)

亞鉛華의 음폐력을 他와 比較하면 다음과 같다. 고무工業에 使用되는 TiO<sub>2</sub>는 Anatase type 이다.

品 名	隱 蔽 力
酸化 Titan(Rutile)	183
" " (Anatase)	120
Lithophone	27
亞 鉛 華	20
鉛 白	15

##### ◦ 亞鉛華의 屈折率

亞鉛華의 屈折率을 加黃고무, 白色고무에 關係가 있는 他의 것과 比較하면 다음과 같다. 고무 屈折率이 1.525에 가까운 配合劑는 色에 對하여 不活性이다. 卽 透明하게 되어 着色力이 적다.

品 名	屈 折 率
TiO <sub>2</sub> (Rutile)	2.70
" (Anatase)	2.52
硫化亞鉛	2.30~2.37
亞 鉛 華	1.99~2.02
鉛 白	1.94~2.09
Lithophone	1.84
黃酸 Barium	1.63~1.64
炭酸 calcium	1.57~1.60
Talc	1.57~1.59
黃酸 Calcium	1.52~1.59
Silica	1.55
clay	1.53
加黃 고무	1.525
群 青	1.50~1.54
鹽基性炭酸 magnesium	1.50~1.53

##### ◦ 亞鉛華의 加熱에 依한 變色

亞鉛華는 灼熱하면 黃色으로 變하고 冷却하면 白色으로 變하는 性質이 있다.

◦ 鍍金滓로부터 回收한 亞鉛華의 色

亞鉛 鍍金滓로부터 回收한 것을 原料로 하여 제조한 亞鉛華는 一般의 cream 色을 나타내는 경향이 있다. 3號 亞鉛華 以下の 亞鉛華에는 含有되어 있다고 생각된다.

◦ 活性 亞鉛華의 色

活性 亞鉛華의 色은 약간 透明性 黃色이나 고무에 配合時에는 약간 靑色을 나타낸다.

6. 亞鉛華의 粒子의 크기와 形狀

亞鉛華 粒子의 크기는 0.1~1.0 $\mu$  範圍이다. 濕式法 亞鉛華의 粒子의 크기는 間接法 亞鉛華의 約 1/10 程度 적다. 亞鉛華 粒子의 結晶은 大部分 針狀 結晶이지만 그 外는 cream 狀을 나타내는 것도 있다. 그러나 亞鉛華의 粒子의 形狀과 加黃고무의 物理的 性質과는 特殊한 關係가 없는 것 같다. 亞鉛華의 粒子의 直徑(크기)를 다른 것과 比較하면 다음과 같다.

品 名	粒子直徑 (micron)
Silica	0.015~0.050
Carbon black	0.02~0.45
沈降性表面處理炭酸 Calcium	0.02~0.2
炭酸 magnesium	0.1~0.5
亞鉛華	0.1~1.0
Lithophone	0.2~10.0
Hard clay	0.5~2.0
Soft clay	1~10
輕炭 Calcium	1~3
重炭 "	2~10

7. 亞鉛華의 고무에서 分散性

配合劑의 分散과 Scorch 關係에 對하여는 黃, 促進劑의 分散 不良이 되면 即 部分的으로 高濃度로 고무中에 配合되어 있기 때문에 그 部分에 黃 促進劑의 配合量이 많게 되어 Scorch가 發生하지만 亞鉛華 分散 不良 때문에도 Scorch가 發生하는 경우도 있다. 亞鉛華는 보기에는 빨리 고무中에 配合되는 것 같지만 實際는 分散이 困難하기 때문에 Chloroprene, Thiokol 과 같이 亞鉛華가 架橋劑로 使用되는 경우 以外에는 可能한 限 빨리 고무에 配合되도록 하면 分散에 對하여 노력할 必要는 없다.

8. 亞鉛華의 熱傳導性

亞鉛華는 熱傳導性이 가장 良好하다. 다른 熱傳導性이 良好한 配合劑와 比較하여 보면(亞鉛華의 熱傳導性

을 100으로 하는 경우) 다음과 같다.

品 名	熱傳導性
亞鉛華	100
酸化鐵(弁柄)	80
鹽基性炭酸 magnesium	62
Lithophone	57
TiO <sub>2</sub>	57
炭酸 calcium	50

亞鉛華를 100으로 하는 경우 天然고무 熱傳導性은 20으로서 不良하다. 그러나 合成고무는 天然고무 보다 熱傳導性이 良好하다.

9. 亞鉛華의 고무에 依한 濕潤性

고무 配合劑에 있어서는 粒子가 微細한 것일수록 補強性이 良好하지만 亞鉛華는 고무에 依하여 잘 濕潤이 되는 特性이 있어 亞鉛華는 고무와 配合은 잘 되지만 Carbon black 은 고무에 依하여 잘 흡윤이 되지 않기 때문에 配合이 困難하다. 이와 같이 濕潤이 잘 되는 것은 고무와 配合劑와 表面引力이 높기 때문에 粒子의 凝集을 防止시켜야 된다.

10. 亞鉛華의 螢光

物體에 紫外線을 쬐이면 螢光을 發한다. 螢光에 依하여 고무의 加黃狀態, 藥品의 良否, 再生고무中의 合成고무분을 感覺할 수가 있다. 亞鉛華에 紫外線을 쬐여서 發하는 螢光은 黑色, 褐色, 黃色等 여러 가지 色을 나타내지만 이것은 不純物에 依하여 活性化된다고 본다. 純度가 좋은 亞鉛華는 黃白色의 螢光을 나타낸다. 亞鉛華는 PbO가 많을수록 진한 黃色을 나타낸다. 不純物이 적을수록 黃白色을 表示하지만 白色螢光을 나타낼수록 純度가 좋은 것이다. 粒子의 크기에 따라 螢光이 다르다. 他的 配合劑의 螢光을 表示하면 다음과 같다.

配合劑의 名	螢光의 色
白  艷  華	白  灰  色
炭酸 magnesium	淡  暗  鼠  色
輕炭 calcium	鼠  色
黃	黑  褐  色
促  進  劑 D	黑  色
" M	紅  色
" DM	褐  色
亞鉛華	黃  白  色

11. 亞鉛華의 加黃性能

間接法 亞鉛華는 加黃速度가 빠르고 直接法 亞鉛華

는 加黃速度가 늦다.

## 4. 亞鉛華의 成分

### 1. 亞鉛華에 含有되어 있는 不純物

亞鉛華에 含有되어 있는 不純物은 亞鉛華 製法에 使用되는 原料, 製法, 製成 장치 등에 따라 많은 差가 있다. 一般적으로 含有되어 있는 不純物으로서는 Pb, Cd, Si, Al, Fe, Ca 等の 酸化物, 水酸化物, 黃化物, 鹽化物, 亞黃酸鹽, 炭酸鹽等이지만 이中에서 問題가 되는 것은 Pb 化合物, Cd 化合物, 黃酸鹽 等이다. 亞鉛華에 包含되어 있는 亞黃酸鹽 黃酸鹽(酸度는 普通  $\text{SO}_3$  로서 0.15~0.18%)은 고무의 加黃을 遲延시킨다. 亞鉛華中의 可溶性 黃酸鹽은 고무中의 水分과 作用하여 고무에 氣泡를 발생시키는 경우가 많으므로 고무用 亞鉛華로서는 0.5% 以上( $\text{SO}_3$  로서) 含有된 것은 使用해서는 않된다.

### 2. 亞鉛華中의 鉛化合物

色고무 白色고무 配合에 使用하는 亞鉛華中에 鉛化合物이 含有되어 있으면 제품이 暗色으로 됨으로 問題가 된다. 亞鉛華中의 1% 程度의 PbO는 加黃에 支障을 주지는 않으므로 黑色 고무用 亞鉛華에서는 亞鉛華의 等級에 구애할 필요가 없다.

### 3. 亞鉛華中의 Cd 化合物

Cd 도 亞鉛華中에 여러가지 化合物로 含有되어 있다. 三號 亞鉛華中에는 0.1% 以下이나 一號 亞鉛華에서는 痕跡이다. 即 一號 亞鉛華의 原料인 전기 亞鉛의 亞鉛華는 99.99% 로서 거의 순수하다. Cd의 促進劑에 對한 影響을 보면 例外는 있지만 化合物을 含有하는 亞鉛華는 促進劑 TS의 作用을 阻害하고 DOTG, M 等の 作用을 조금 促進한다. 이 作用의 強弱은 Cd 鹽의 形에 따라 다르다. 그러나 Cd 化合物의 含有量에 따라서 볼 때는 큰 影響이 없는 것으로 생각된다. 三號 亞鉛華를 配合하면 고무는 약간 黃色을 나타내지만 이것은 酸化 Cadmium에 依한 着色이므로 이와 같은 着色을 防止하기 위하여 亞鉛華를 黃과 같이 焙燒하여  $\text{CdSO}_4$  로(白色)하는 경우도 있다. 이것이 전에 說明한 것과 같이 漂白 亞鉛華이다.

### 4. 亞鉛華 純度 分析法

稀黃酸, 稀鹽酸을 作用시켜 溶解되면은 粘土를 含有한 것으로 推定할 수 있다. 또 氣泡가 發生하며는 炭酸 Calcium의 混入을 의심할 必要가 있다.

## 5. 亞鉛華의 純度

亞鉛華의 不純物로서는  $\text{PbO}$ ,  $\text{SiO}_2$  系統의 것이 主가 된다. 우리 나라에서는 現在 KS 表示 工場이 없는 것으로 알고 있기 때문에 使用時 品度 評價에 많은 時間을 消費하고 있으며 포장에 表示된 것을 全部 믿을수 없는 실정이다. 고무用으로서의 特殊제품 以外에는 여러가지 面을 考慮하여 純도가 좋은 亞鉛華를 꼭 使用할 必要는 없다고 생각한다. 그러나 化粧品, 醫藥用으로는 一號 以上의 高純度의 亞鉛華를 使用하는 것으로 안다.

## 5. 亞鉛華의 作用

### 1. 亞鉛華 使用의 目的

亞鉛華를 使用하는 重要한 目的은 다음과 같이 3가지가 있다. (1) 促進助劑(活性劑) 또는 加黃劑 (2) 白色顏料 (3) 補強劑(耐熱等 特殊 用途包含) 亞鉛華는 一般적으로 促進劑로서 가장 많이 使用한다. 合成고무 發達에 따라 加黃劑로서 使用되는 경우가 많아졌다. 即 Chloroprene 고무, Thiokol 等の 加黃劑로서 使用된다. 補強劑로서 使用되는 경우는 많지 않고 高價이기 때문에 布와 고무와의 接觸을 良好하게 한다든가 熱傳導性을 좋게 하기 위하여 使用한다. Scorch 防止 目的에 使用되는 경우도 있다. 그 以外에 加黃고무의 硬度 調節에도 使用되는 경우가 있다.

### 2. 亞鉛華 補強作用에 對한 因子에 對하여

亞鉛華의 促進劑에 對한 活性劑로서의 作用은 어느 程度 明確한 說明을 할 수 있지만 補強性 理論에 對하여는 抽象적으로 說明할 수 밖에 없다. 補強性을 支配하는 要因은 粒子의 크기이다. 그러나 Lithophone 은 亞鉛華 程度의 粒子이지만 補強性이 없다(粒子가 적지만 補強性이 없기 때문에 지우개 고무에 많이 使用한다). 이와 같이 補強性은 粒子의 크기만을 가지고 論할 수 없다는 것을 알 수 있다. 少量의 亞鉛華를 配合하는 경우에는 粒子가 적은 경우가 補強性이 良好하지만 多量 配合하는 경우에는 粒子가 큰 경우가 補強性이 良好하다. 粒子의 크기도 重要하다. 고무表面과 亞鉛華 表面의 引力, 即 親和力이 클수록 補強性이 크게 된다. 活性 亞鉛華와 Palmerton 法 亞鉛華는 粒子의 크기와 表面 活性을 目的으로 한 것이다. 증기法 活性亞鉛華, Palmerton 法 亞鉛華 表面은 고무와 親和力을 크게 하는 鹽基性 炭酸亞鉛( $m\text{ZnCO}_3 \cdot n\text{Zn}(\text{OH})_2$ )로 되어 있어서 活性도가 크다.  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 는 鹽基性 炭酸亞鉛이 되어서 安定化되는 것으로 생각하지만 活性 亞鉛華를



인 방법은 卽 表面을 活性化하는 방법은 여러가지가 있지만 濕式法 亞鉛華가 아니고서  $Zn(OH)_2$  를 경유하는 방법에 對하여는 最後의 加熱 工程에서 一部는 重合하여 亞鉛華의 性質이 一部 變하는지도 모른다. 間接法 亞鉛華는  $PbO$  가 存在하지만  $PbO$  의 作用도 어떤 측면에서는 영향이 있다. 例를 들면 Thiazole 系에서는 強力한 活洗劑로서 作用하지만 Thiuram 系에서는 加黃을 늦게하는 作用을 한다. 그러나 0.5% 存在하더라도 亞鉛華 5phr 配合하는 고무에 對하여 0.025% 가 되므로 問題가 되지 않는다.

### 3. 亞鉛華의 고무에 對한 解重合 作用

亞鉛華의 촉진劑의 效果는 촉진劑間의 化學反應機構로서 說明한다. 촉진劑가 高무를 解重合시켜 고무와 黃의 化學반응을 용이하게 한다고 說明하지만 亞鉛華도 고무에 對하여 解重合 作用을 한다는 것을 실험으로 증명한 사람도 있다. 亞鉛華가 高무를 解重合할 수 있으므로 促進劑가 될 수 있다고 說明한다. 卽 다음과 같이 說明하고 있다. 특히 亞鉛華가 他의 粉類와 比較하여 高무를 解重合시키는 것은 多量の 亞鉛華를 配合한 고무는 軟化하여 氣泡가 發生하기 쉽고 型加黃時 食出이 많이 發生하는 것으로도 알 수 있다. 또한 解重合을 받지 않는 촉진劑 TT를 使用하는 경우에도 亞鉛華를 配合하지 않으면 거의 加黃이 되지 않는다고 말하는 것으로 보아서도 알 수 있다. Thiuram 無黃 加黃에 亞鉛華가 꼭 必要한것에 對하여 說明하면 Thiuram 無黃 加黃時에 Tetra methyle Thiourea 와 活性 黃이 生成된다. 이 Tetramethyl Thiourea 는 安定하여 熱에 依하여 分解하지 않고 黃이나 亞鉛華와 反應하지 않는다는 것과 같이 生成된 活性 黃으로서 加黃할 수가 없다. 卽 TT로서는 加黃할 수가 없다. 卽 亞鉛華가 絕對으로 必要하다. 亞鉛華를 配合해서 TT 無黃 加黃을 하면 活性 黃과 Zndimethyl- $\alpha$ -thio- $\beta$ -dithio carbamate 가 되어 이 活性 黃은 高무의 加黃을 促進한다. TT 無黃 加黃에서는 加黃中  $H_2S$  gas 가 發生하지 않고 加黃고무中에  $ZnS$  가 없는 것으로 판단하고 있다. 또한 “金子秀男” 博士도 亞鉛華의 Peptizing 效果에 對하여 다음과 같이 말하고 있다. “亞鉛華를 多量 配合하여(伴創膏 配合에서는 例外이지만) Ro.l에서 長時間 混練하면 粘度가 많이 低下되어 粘着性을 나타낸다. 亞鉛華를 Peptizing Agent 라고 단언할 수는 없지만 Peptizing Agent 라고 볼 수도 있다.

### 4. 亞鉛華의 고무 軟化 作用

亞鉛華를 多量 配合하면 위에서 말한 바와 같이 고무는 軟化되어 加工性은 良好하게 되지만 氣泡가 發生

되는 경우가 있으므로 注意하지 않으면 안된다. 氣泡가 發生하는 理由는 確實히 알 수 없지만  $ZnCl_2$   $ZnSO_4$  가 가지고 있는 水分( $ZnCl_2$   $ZnSO_4$  가 水溶性으로 存在) 이 原因이 아닌가 생각하고 있다. 微粉 脂肪酸 處理한 炭酸 calcium을 配合하면 加黃後 고무는 딱딱하게 되지만 亞鉛華를 配合하면 加黃後에도 軟하게 된다. 그러나 反對로 炭酸 magnesium 이나 carbon black 을 多量 配合한 것은 氣泡가 들기 쉽고 亞鉛華를 多量 配合하면 氣泡가 들지 않는다고 하는 사람도 있다.

### 5. 亞鉛華의 加黃機能 및 促進劑로서의 作用

亞鉛華가 促進劑로서 作用하는 mechanism 을 亞鉛鹽 生成說로 說明한다. 加黃中에 生成하는 酸性 物質이 亞鉛華에 依하여 中和되어 加黃 促進劑作用을 한다. 또한 亞鉛華가 Stearic Acid 樹脂酸 存在下에서는 亞鉛 석검이 되어 高무의 抗張力을 크게 한다는 것으로 說明하는 경우도 있다. 促進劑 M.DM. TT같은 強力한 促進劑를 使用하는 경우에 促進劑 亞鉛華를 配合하지 않으면 基準 加黃 狀態의 1/2 程度도 加黃이 되지 않으며 거의 加黃이 不可能하게 되므로 亞鉛華는 加黃 促進劑 助劑 역할을 한다고 말할 수 있다. 그러나 D 와 같은 促進劑를 使用하는 경우에는 亞鉛華는 促進劑로서의 역할을 充分히 하지 않는다. 亞鉛華와 促進劑와의 關係에 對하여는 一般의으로 Thiazol 系에서는 현저하지만 Thiuram 系에서는 현저하지 않고 反對로 遲延性을 나타내는 경우도 있다.

### 6. 亞鉛華의 加黃에 미치는 영향

外國의 亞鉛華는 Fast Curing 과 Slow curing 이라고 區分하여 命名하고 있다. Fast Curing 亞鉛華는 直接法으로 제조한 것으로서 鑛石을 直接 燃燒하여 제조한 것으로서 不純物로서는  $PbO$ ,  $CdO$  黃 化合物이 包含되어 있어 加黃을 促進하지만 Slow Curing 亞鉛華는 金屬 亞鉛으로서 제조한 것이므로 不純物이 적고 加黃을 촉진하지 않는다. 日本, 歐州의 亞鉛華는 間接法으로 제조한 亞鉛華가 많지만 同一 제조회사의 亞鉛華 1號과 3號 중에서도 3號 亞鉛華가 加黃에 不純物 때문에 약간 빠른 경우가 있다. 黃을 含有한 亞鉛華는 粒子 表面에 黃鹽과 亞黃酸이 形成되어 酸性이 되기 때문에 aldehyde Amine 系의 促進劑인 경우에는 效果가 없다. 따라서 不純物이 적고 酸性이 弱한 Slow Curing 亞鉛華를 使用하는 것이 좋다. 酸性이 강한 Fast Curing 型은 M.DM. EZ BZ 같은 促進劑의 平坦加黃에 특히 效果가 있다.

### 7. 黃 加黃에 있어서의 亞鉛華

促進劑나 亞鉛華 2 種類中 一種類만이라도 配合하

지 않으면 實質的으로 加黃은 促進되지 않는다. 加黃에 對한 亞鉛華의 作用은 金屬 酸化物中에서도 特異한 것이다. PbO, CdO 와 같이 二價의 再性 金屬 酸化物은 亞鉛華와 同一한 作用을 하지만 兩性이 아닌 金屬 酸化物 例로서 SrO, BaO, CaO, MgO, CuO, NiO, CoO, MnO, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등은 促進劑를 活性化하는 作用이 없다. 促進劑 TT에 依한 無黃 加黃에 있어서는 PbO, CdO는 效果가 없고 亞鉛華만이 效果가 있다. 三價 兩性の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 全혀 活性化 作用이 없다. TT 加黃에 있어서 亞鉛華가 特히 有效한 理由로서는 (1) 分散이 良好하고 (2) 加黃中에 發生하는 H<sub>2</sub>S를 解離하기 困難한 ZnS로 固定하는 作用이 있고 (3) H<sub>2</sub>S는 물론 그외의 酸性 成分도 中和하여 加黃系 全體의 pH 調節 作用이 있다는 것으로 說明한다. 普通의 加黃系에서는 同一하다. 加黃中에 發生하는 H<sub>2</sub>S는 金屬 酸化物과 反應한다. 例를 들면 CaO는  $H_2S + CaO \rightleftharpoons CaS + H_2O$  와 같이 平衡狀態가 되는데 H<sub>2</sub>S의 固定이 不安全하기 때문에 H<sub>2</sub>S의 發生 反應 即 加黃 反應이 平衡에 도달하여 그 以上の 進行이 阻止되므로 金屬 酸化物 中에는 亞鉛華가 가장 優秀한 效果를 가지고 있다.

## 8. 亞鉛華 및 無機 促進劑의 스테아르산鹽에 對하여

無機促進劑로서 알려져 있는 金屬 酸化物과 Stearic Acid 와의 反應에 對하여(兩者 混融 加熱 및 고무中에 分散되어 加熱하는 경우) 그 反應 狀態를 시험하였다. 그 結果 Roll 上에서만 混練하여도 그 反應量은 50~60%에 達했고 加黃 溫度까지 加熱하는 경우에는 80~90% 以上 되는것을 알았다. 이 生成된 金屬석검의 加黃 促進效果에 對하여는 一般의인 軟化劑配合 경우 보다도 加黃時間이 많이 단축되었다. 金屬의 種類에 依한 영향은 Fe, Ca, Pb, Zn, Mg의 Stearic 酸鹽의 順이다. 特히 Stearic Acid 鐵 石검은 促進 性能이 가장 良好하다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 少量 配合時에는 오히려 加黃을 遲延시키는 傾向을 나타내지만 補強性은 比較的 좋다. 亞鉛化合物에 對하여 Stearic Acid 鹽은 他的 分屬鹽과 比較하여 補強性은 最下位이지만 加黃 促進 性能은 가지고 있다. 또한 酸化物인 亞鉛華는 有機促進劑의 活性劑로서 가장 重要한 것이지만 有機 促進劑 不在下에서는 促進 效果 및 補強性이 없다.

## 9. 亞鉛華의 熱傳導성을 耐熱 配合에 應用

亞鉛華는 粉末 配合劑 中에서 가장 熱傳導성이 좋으므로 耐熱 配合에 使用된다. 그러나 耐熱 Conveyer Belt 와 같이 外部로부터 熱을 받는 耐熱 製品은 熱傳導率이 큰 亞鉛華, 辨柄, 炭酸 magnesium Lithophone 등은

不適當하다. 이와 같은 경우는 反對로 熱傳導率이 적은 炭酸 Calcium, Carbon black, Clay, Talc 등을 使用하는 것이 좋다. 耐熱 conveyer belt의 Cover 配合에 亞鉛華를 配合하면 고무와 布의 接着을 良好하게 하고 熱源을 反射하는 作用을 하고 고무 硬化時 均열 發生을 적게 하고 加黃時를 防止하므로써 耐熱성을 向上시킬 수 있으므로 一般的으로 20~25 phr 使用한다. 고무 自體에서 發生하는 熱을 發散시키는데 必要한 힘이 크기 때문에 Tire에서 tread Carcass 配合에 適當하다. 亞鉛華를 配合하여 亞鉛華의 熱傳導성을 利用하므로써 tire가 走行中 發生한 熱을 發散시킬 수 있다. 亞鉛華를 多量 配合한 경우(30phr 程度)에는 Calendering時 熱傳導성이 良好하기 때문에 고무가 빨리 冷却되므로 Scorch에 安全하다고 한다.

## 10. 透明 고무에 對한 亞鉛華의 作用

透明고무 配合에 亞鉛華를 配合하면 亞鉛華가 光에 對한 屈折率이 크기 때문에 透明성은 不良하게 한다. 少量(0.15% 程度) 配合하던 天然 고무中에 含有되어 있는 脂肪酸(約 2%)에 의하여 溶解되어 亞鉛華의 白色은 나타나지 않는다. Stearic Acid를 고무 配合에 約 2% 配合하던 比較的 多量의 亞鉛華(1.5~2%)를 使用하여도 透明성이 不良해 지지 않는다. 天然고무나 Batyl 고무에 white Carbon을 配合하여 透明고무를 제조時 酢酸 Ammonium을 配合하면 透明성이 良好하게 되고 物理的 性質도 改善된다. 亞鉛華가 Ammonia에 可溶性으로 變化하여 透明성이 良好하게 되고 透明고무 配合에 亞鉛華를 어느 程度 少量 使用할 수 있으므로 物理的 性質을 改善할 수가 있다. white carbon 60phr에 對하여 亞鉛華 2phr 配合하면 透明성이 優秀한 것을 얻을 수 있다. NBR SBR 配合에서는 效果가 없는것 같다. 透明고무 제조 비결은 촉진劑配合에 있어서 Hexamethylene tetramine(H)를 M+H+TT 또는 DM+H+TS 등과 같이 使用하는 것이다. 即 H는 Ammonia와 Aldehyde의 化合物임으로 加黃 溫度에서 分解하여 Ammonia가 發生하여 이것이 亞鉛華를 可溶性으로 만들고 또는 aldehyde가 天然 고무中の Protein과 反應하여 一種의 透明性 物質로 變化시키는 것이라고 생각한다.

## 11. 無機 促進劑의 加黃 促進 mechanism

無機 促進劑로서는 PbO, Litharge, MgO, Ca(OH)<sub>2</sub> 등이 있다. PbO가 가장 많이 使用된다. 單獨 使用하는 以外에 PbO+MgO, PbO+Ca(OH)<sub>2</sub>, PbO+MgO+Ca(OH)<sub>2</sub> 같이 併用하는 경우도 있다. 亞鉛華는 單獨으로 無機 促進劑로서 使用되어 왔고 PbO, MgO와 併用

되 는 경우도 많다. 그러나 一般的으로 亞鉛華는 無機 促進劑라고 말하지는 않는다. 參考로서 無機 促進劑의 加黃促進 mechanism 이 對하여 “莊林伍郎”博士가 發表한(日本 고무協會誌 昭和 17年) 것에 依하면 金屬酸化物中 Mg, Pb, Ca 의 酸化物이 使用되었고 Bedford 氏 (Ind. Eng. Chem. 1924)가 發表한 것에 依하면 이 金屬酸化物은 天然고무中에 含有된 樹脂中의 酸性物質이 存在하여야만 促進效果를 나타낸다. 天然고무를 Acetone 추출하여 酸性 物質을 完全히 除去하면 全혀 效果를 나타내지 않는다. 따라서 고무中에 있는 有機酸 金屬酸化物이 各各 單獨으로 存在하는 경우에는 促進效果가 없다. 이 兩者가 結合하여 金屬석검으로 變化 溶解하여 加黃中에 發生하는  $H_2S$  와 金屬석검이 作用하여 遊離酸과 多黃化合物로 分解하므로써 이 遊離酸이 金屬酸化物과 反應하여 一定 濃度의 可溶性 金屬석검을 補給하여 다음과 같이 多黃化合物에 依한 活性化黃을 防出하여 이것이 促進效果를 나타낸다고 說明한다. 即

- 金屬 酸化物+酸性 物質(有機酸)→金屬 석검
- $H_2S$ +金屬석검→遊離酸+多黃化合物
- 遊離酸+金屬 酸化物→金屬 石검
- 多黃化合物→發生期 黃(促進性能이 있는)

“淺谷祝三郎”氏 發表에 依하면(昭和 18年 日本 고무協會誌)  $Ca(OH)_2$ ,  $PbO$ ,  $MgO$  등 無機 促進劑는 어떤 것이든 鹽基性 物質이기 때문에 고무中의 不純物인 Protein 과 加黃 溫度에서 作用하여 Ammonia 또는 鹽基性 Amine 을 生成하여 이것이 直接 加黃 促進劑로 作用하기 때문에 鹽基성이 강한  $Ca(OH)_2$  는 效果가 적고  $PbO$ ,  $MgO$  와 같이 鹽基성이 弱한 것이 加黃 促進 效果가 크다는 모순이 된다. 促進 效果는  $PbO$  가  $MgO$  보다 優秀하다. “大北忠南”博士의 發表에 依하면(合成 고무 昭和 34年) 無機 促進劑는 고무中의 脂肪酸 또는 ester 와 反應하여 鹽을 生成하고 이 鹽이 고무中에 溶解하여 黃의 活性化劑가 된다.

## 12. 亞鉛華에 依한 고무의 加黃

亞鉛華는 特殊한 合成고무에 對하여는 加黃劑가 된다. Neoprene 고무에 對하여는 亞鉛華가  $MgO$ ,  $PbO$ ,  $Pb_3O_4$  와 같이 加黃劑가 된다. 一般的으로  $MgO$  와 亞鉛華는 4:5 의 Combination 하여 使用한다. 但 耐水性 耐藥品性으로서는  $MgO$  를 使用할 수 없으므로  $PbO$  또는  $Pb_3O_4$  와 Blend 하여 使用한다. 臭素化 Butyl 고무에 對하여 亞鉛華가 加黃劑가 된다고 말하고 있다. 多黃化 고무(Thiokol) 고무加黃劑는 金屬 酸化劑가 使用되고 있지만 Thiokol A, FA 는 亞鉛華를 使用한다. 이 경우 黃을 配合하면 加黃이 빠르게 되지만 一般的으로 加黃 促進劑는 必要없다. Chlorosulfonated polyethylene

(Hypalon)의 加黃은  $MgO$ ,  $PbO$ ,  $MgO+PbO$  등의 酸化物이 使用되지만 亞鉛華로서도 加黃이 된다. 그러나 亞鉛華는 加黃中 또는 加黃物을 高溫에 曝曬할 경우에는  $HCl$  gas 를 發生시키는 觸媒 作用을 하는 傾向이 있으므로 一般的으로 作用하지 않는다.

## 13. 亞鉛華의 Chloroprene 에 對한 作用

亞鉛華가 Chloroprene 고무의 加黃劑로서 作用하는 것은 설명했지만 그 외에 加黃 고무의 酸 吸收劑로서 作用한다. 特히 Chloroprene 고무는 高溫( $100\sim 120^\circ C$ )이 되면  $HCl$  量도 增加하므로 強力한 酸 吸收劑를 配合하지 않으면 布類가 酸에 依하여 老化를 받으므로 亞鉛華를 配合하면 酸 吸收劑의 作用을 하므로 老化를 防止할 수 있다(천연고무의 黃 加黃에서 亞鉛華는 發生하는  $H_2S$  의 吸收劑로서 作用한다고 알고 있다).

## 14. Butyl 고무의 樹脂 加黃에 對한 亞鉛華의 作用

Butyl 고무의 樹脂 加黃에는 鹽化物은 促進劑로서 使用할 必要가 있지만 金屬 酸化物을 使用할 경우에는 亞鉛華는 加黃 促進 作用을 妨害한다. 그러나 有機 halogen 化合物(Chloroprene 고무 Chlorosulfonated polyethylene 등)를 促進劑로서 使用할 경우에는 亞鉛華가 必要하다

## 15. EPM 의 過酸化物 加黃에서 亞鉛華의 作用

Ethylene Propylene 고무의 過酸化物 加黃에서 亞鉛華는 老防劑로서 重要하다고 말하고 있다.

## 16. 고무와 黃銅 接着에서 亞鉛華의 作用

黃銅과 고무의 接着에 있어서 黃銅의 合金比 即 銅과 亞鉛의 比率이 重要한 것과 같이 基本고무와 接着劑 고무에 있어서도 配合고무中의 亞鉛華의 配合比率이 重要한 接着 factor 가 된다. 普通 加黃에 必要한 5phr 의 亞鉛華로서는 不足하다. 一般的으로 多量 配合할수록 接着強度가 커지고 40 phr 程度에서 가장 優秀하다. 特殊한 活性 亞鉛華는 少量 配合하여도 充分하다. Isocyanate 系 接着劑에 亞鉛華를 單獨 使用하면 Gel 化를 促進시킨다고 한다. 接着 mechanism 에서 亞鉛華의 作用은 (1) 黃銅面에 加黃에 依하여 生기는 酸性 黃化銅에 鹽基性 亞鉛華가 作用하여 一種의  $Zn$ ,  $Cu$ ,  $SO_4$  가 生成되기 때문에 接着力이 向上된다. (2) 黃銅中의 亞鉛이 黃化銅의 生成을 억제하는 것과 같이 고무配合中의 亞鉛華도 黃化銅의 生成을 억제하여 完全히 接着되도록 한다. (3) 亞鉛華에 依한 熱傳導性이 向上하므로 고무의 flow 가 良好하고 接着面의 接着을 良好하게 한다. 接着고무의 경우에는 고무自體의 加黃

에 必要한 亞鉛華量 以外에 接着自體에도 亞鉛華가 必要하므로 亞鉛華를 增量 配合하므로서 좋은 結果를 얻을 수 있다.

### 17. 活性 亞鉛華의 耐 Scorch 性과 硬化 作用

活性 亞鉛華는 다른 亞鉛華와 比較하여 Scorch 에 安全하다. 活性 亞鉛華 配合量을 增加시키면 Scorch time 은 길게 된다. 普通 亞鉛華는 未加黃 配合고무를 軟化하는 性質이 있지만 活性 亞鉛華는 反對로 硬化作用을 한다.

### 18. 亞鉛華의 粘度의 問題

微粒子の 亞鉛華는 特殊한 作用을 하지만 一般의인 普通 亞鉛華는 반드시 微粒子 이어야 할 필요는 없다.

### 19. White Carbon 에 對한 亞鉛華의 作用

White Carbon 과 亞鉛華를 同時에 配合하면 White Carbon 은 酸性이기 때문에 亞鉛華와 反應성이 強하고 Silica 表面이 亞鉛鹽이 된다.

## 6. 亞鉛華의 使用法 및 使用量

### 1. 亞鉛華의 使用量에 對하여

亞鉛華를 配合하는 目的은 促進劑의 活性劑 뿐만 아니라 配合고무의 混練性 加工性을 改善하고 加黃고무의 物理的 性質을 改良하는데 있다. 促進劑中 Aldehyde Amine(K), Guanidine(D), Thiazol(M, DM), Thiuram (TT)에 對하여 加黃試驗을 한 結果 促進劑의 活性化 現象은 促進劑의 種類에는 關係가 없고 加黃時間의 短縮面에서 보면 고무 100 에 對하여 亞鉛華 0.5phr 微量에서도 加黃時間 短縮 및 引張程度에서도 效果를 나타낸다. 一般의으로 亞鉛華 1~2.5phr 에서 加黃時間 短縮 및 引張程度가 급격히 變化하고 그 以上에서는 큰 變化가 없고 平坦한 加黃曲線을 表示하며 磨耗, 彈性, 永久歪, 引裂, 分散性 등이 良好하게 되며 特히 hysteresis loss 도 적어지고 配合고무의 加工性도 改善된다. 亞鉛華는 直接, 間接으로 反應하여 亞鉛鹽을 生成하여 여러 段階를 거쳐서 活性黃을 防出하여 促進劑를 促進한다. 고무 配合物中에 있는 酸性物質과 接觸 反應하여 酸性物質을 中和하여 亞鉛鹽을 生成한다. 이 경우 反應條件에 따라 反應量은 달라진다. 各成分과 反應하는 亞鉛華의 化學 容量에 對하여 考察하여 보면 고무配合物中의 酸性物質로서는 (1) 天然 고무中에 含有되어 있는 고무 樹脂中에 存在하는 物質 (2) Stearic Acid (3) 各種 鹼化性 物質 (4) 어떤 種類의 有機 促進劑이다.

#### ◦ Stearic Acid 에 對한 亞鉛華의 化學當量

一般的으로 使用하는 고무용 Stearic Acid 는 Oleic Acid 가 10% 程度 含有되어 있지만 分子量은 Stearic Acid 가 284.3, oleic Acid 가 282.3 으로서 別差가 없으므로 全部 Stearic Acid 로 計算할 수가 있다. Stearic Acid 2mol 은 亞鉛華 1mol(81)과 反應하여 Stearic Acid 1gr 은 亞鉛華 0.143 gr 과 當量이 된다.

#### ◦ 天然 고무 樹脂中의 酸性 物質에 對한 化學容量

이 酸性 物質은 Acetone 抽出로서 分離되는 物質로서 고무 種類에 따라 差가 있지만 大體로 2.2~3.5% 범 위이다. 平均 2.8% 라고 할 수 있다. Hevea 고무 種의 Acetone 抽出物은 有機酸으로서 Oitic Acid, Linoleic Acid, Sbearic Acid 가 大部分으로서 Acetone 抽出物의 約 51% 이다. 51% 라면 고무 樹脂中의 酸性物質은 1.4%가 된다. 天然고무 100gr 中에 있는 有機酸을 全部 Stearic Acid 라고 考慮하여 이것이 全部 亞鉛華와 反應하면  $0.143 \times 100gr \times 1.4\% = 0.2002gr$  이 된다. 即 고무 100gr 에 對하여 亞鉛華의 當量은 0.2002gr 이다.

#### 有機促進劑에 對한 亞鉛華의 化學當量

##### (1) M(Mercapto Benzothiazol)

酸性인 M에 對하여 亞鉛華는 容易하게 反應하여 亞鉛鹽을 生成한다. M 1gr 에 對하여 亞鉛華는 0.243 gr 이다.

##### (2) D(Diphenyl Guanidine)

D 는 鹽基性이지만 이 反應은 加黃中에 發生하는 H<sub>2</sub>S 가 D 와 反應하여 ≡C-SH Radical 을 含有하는 物質이 生成되어 이것이 x s 를 結合시켜 直接 多黃化物을 生成한다는 多黃化說을 主張하는 사람도(Scott 또는 Bed ford) 있다. 亞鉛華 存在下에 ≡C-SH Radical 이 生成되므로 亞鉛鹽이 生成한다고 하면 D 1gr 에 對하여 亞鉛華는 0.193gr 이 當量이 된다.

##### (3) TT(Tetramethyl Thiuram disulfide)

TT 도 H<sub>2</sub>S 와 反應하여 Dimethyl di-thio Cabamate 를 生成, 이것이 亞鉛華와 反應하여 亞鉛鹽을 生成한다면 TT 1gr 에 對하여 亞鉛華의 當量은 0.339 gr 이 된다. 配合物 全體에 對한 亞鉛華의 計算量을 求하여 보면

1)	고무	100gr	0.2002gr
	Stearic Acid	1gr	0.143gr
	M	2 × 0.243gr	0.486gr
	其他		
	亞鉛華 必要量 計		0.8292gr
2)	고무	100gr	0.8292gr
	Stearic Acid	1gr	0.2002gr
	D	2 × 0.193gr	0.143gr
	其他		0.386gr
	亞鉛華 必要量 計		0.7292gr

3) 고무	100gr	0.7292gr
Stearic Acid	1gr	0.200gr
TT	0.3×0.339gr	0.143gr
其他		0.1017gr
亞鉛華 必要量 計		0.444gr

이 외에도 松炭油와 反應하는 것도 있지만 省略한다. 天然고무 100에 亞鉛華를 1.0~2.5phr 配合하여도 活性效果를 나타내는 것을 試驗에 依하여 알 수 있지만 實際 配合에 있어서는 計算量의 2~3倍 過剩량을 安全量으로 보고 配合한다. 理由로서는 計算時에는 分量에 對하여 全部 100% 反應한다는 가정에서 算出한 結果이지만 實際로는 全量 反應하지 않는다. 例로서 M와 亞鉛華의 反應 試驗에서 이 兩者가 加黃中에 100% 反應하는 경우가 없고 또한 Stearic Acid와의 反應에서도 反應은 80% 程度라는 것을 試驗에 依하여 알 수 있기 때문이다. M와 D는 當量 計算量의 2~3倍 配合時 活性效果를 나타내지만 TT에 있어서는 試驗值와 計算值의 差가 많아 計算量의 3~5倍 程度의 過剩量이 된다. 이상과 같이 促進助劑로서의 亞鉛華의 所要量을 配合內容에 따라 計算으로서 大略은 求할 수 있다.

## 2. 亞鉛華의 理論必要量과 實際配合量

促進劑 TT를 配合하는 경우에는 加黃中에 (COS), CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, HSCN, HCN 등의 酸性 物質이 生成된다. 酸性物質이 많이 生成되는 黃 加黃의 一例로서 TT를 配合하는 경우 어느 程度의 亞鉛華를 使用한다면 고무 제품의 引張強度가 가장 優秀한가를 試驗에 依하여 다음과 같은 結論을 얻었다. 고무 100, 黃 3.0, TT 0.3 亞鉛華 0.5 4.0 4.1 20 各 phr에 對하여 試驗한 結果 亞鉛華 4.0~8.1phr에서 가장 良好한 結果를 얻을 수 있었다. TT 1mol(240)에 對하여 亞鉛華(1mol=81)는 約 1/3 임으로 TT의 使用量 0.3phr 부터 計算하면 亞鉛華는 理論의으로 0.1phr이 된다. 實際 試驗結果를 보던 고무 100에 對하여 亞鉛華 使用量은 4.0~8.0phr (理論量의 40~80倍)이다. 一般의으로 5phr이 理論量이라고 하는 從來의 試驗 結果와 一致한다.

## 3. 活性劑로서 亞鉛華의 實際 使用量

加黃反應 mechanism을 알고 있는 促進劑에 對한 亞鉛華의 必要 理論量은 一般의으로 促進劑의 使用量 보다도 적으므로 亞鉛華가 고무中에 理想的으로 分散하여 完全히 反應한다면 亞鉛華의 必要量은 적은것이 좋다고 할 수 있지만 앞에 說明한 것과 같이 理想的으로 反應하는 것은 期待할 수 없으므로 理論量보다 많이 配合하지 않으면 안된다. 加黃反應을 억제하는 酸性物質

또는 後 加黃時 生成되는 酸性物質의 中和作用을 考慮 活性劑로서 作用하는 亞鉛華의 量은 고무 100에 對하여 5phr이 基準이 되고 있다. 그러나 2.5~3.5phr도 充分한 것으로 생각하는 사람도 있지만 습관상 5phr 使用하는 경우도 있다. 基礎 配合量 試驗에서도 경험으로 산출한 5phr을 配合하는 경우도 있지만 引張強度 modulus, 耐老化性을 考慮하면 5phr 以下 配合는 考慮할 必要가 있다. 注意할 것은 低 亞鉛華 配合는 Scorch가 發生하기 쉽고 加黃고무의 物性이 低下된다.

## 4. 亞鉛華 必要性和 使用量의 多少

(1) 亞鉛華를 必要로 하지 않는 促進劑亞鉛華를 必要로 하지 않는 促進劑로서는 P-nitroso dimethyl amine, Aldehyde Ammonia 등을 말할 수 있지만 이 경우에도 亞鉛華를 配合하지 않으면 硬度가 低下되고 耐老化性이 不良하게 되므로 實用品으로서의 使用할 수가 없다 特殊한 경우를 除外하고는 亞鉛華는 使用하는 것이 좋다.

(2) 亞鉛華의 配合量을 적게할 必要가 있는 경우

### A) 透明 고무

亞鉛華는 被覆力이 강한 顔料이므로 透明 고무 配合에서는 最少限度의 亞鉛華를 配合하지 않으면 안된다. 即 고무에 含有되어 있는 樹脂酸(天然고무 경우는 約 2%)에 依하여 溶解되는 程度면 된다. 가장 效果의인 方法으로서는 特殊性能을 갖는 透明亞鉛華를 使用하거나 活性亞鉛華를 少量 使用하면 된다.

### B) 耐酸 耐 alkali 性 고무

亞鉛華는 兩性의 化合物이므로 酸 alkali에 溶解된다. 따라서 耐酸 耐 alkali 性 제품을 製造하는 경우에는 引張強度 耐老化性을 어느 程度 희생하더라도 可能한 限 使用量을 減少시켜야 한다.

### C) 着色고무제품

亞鉛華는 被覆力이 크므로 鮮명한 着色 고무 製造時에는 多量 使用하면 多量의 着色劑를 必要하기 때문에 亞鉛華 使用量은 原料고무의 色이 없어질 정도면 된다 가장 效果의인 方法은 光을 잘 透過하는 透明性 亞鉛華를 使用하는 것이 좋다. pale crepe와 透明亞鉛華를 使用하는 경우에는 着色劑의 使用量은 數分의 一로 감수시킬 수 있다.

### D) Ebonite

Ebonite 加黃은 促進劑의 種類에 따라서 亞鉛華의 使用量을 變化시킬 必要가 있다. “水內”氏의 研究에 依하면 M, DM, K, D 등의 促進劑를 使用하는 경우에는 亞鉛華 使用量은 적은것이 좋고 TT, TS, H를 使用하는 경우에는 亞鉛華의 配合量은 많은것이 좋은 것으로 發表되었다.

(3) 亞鉛華를 多量 必要로 하는 경우

(A) 白色 고무제품

亞鉛華를 使用하는 경우는 普通 10phr 以上 配合한다. 低級 Smoke Sheet 를 使用하는 경우에는 亞鉛華의 被覆力을 利用하여 多量 使用한다.

(B) 耐熱性 耐老化性 고무

加黃中, 加黃後에 여러 種類의 酸性物質이 生成되어 加黃고무의 老化의 原因이 되므로 高溫에서 使用하는 제품, 耐老化性의 要求되는 제품은 10~20phr 의 亞鉛華를 配合하는 것이 合理的이다.

### 5. 亞鉛華 多量 使用의 問題

白色고무 耐老化性고무는 위에서 說明한 것과 같이 多量의 亞鉛華를 配合하지만 20phr 以上 配合하면 加黃이 늦게 된다는 說도 있지만 Phiazol 促進劑를 使用하면 問題가 되지 않는다고 함. 오히려 亞鉛華는 熱傳導性이 良好하므로 配合고무를 熱傳導性을 向上시켜 良好한 結果를 얻게하고 特히 高溫 短時間의 射出成型 加黃에 適當하게 된다.

### 6. Ebonite 에 亞鉛華 使用 可否에 對하여

(1) 亞鉛華 使用이 不可하다는 說

亞鉛華를 少量 配合하여도 硬質고무의 加黃을 遲延시킨다는 說(Rubber Age 1949 年 7 月號)을 發表한 것이 있다. 따라서 Ebonite 는 MgO, Ca(OH)를 促進劑로 使用한다. 但 Ebonite 加黃物을 黑色으로 被覆할 必要가 있는 경우에는 亞鉛華를 着色劑로서 使用하면 効果의 이라고 말하고 있다.

(2) 亞鉛華를 使用하여도 支障이 없다는 說

Ebonite 配合에 亞鉛華를 配合할 수 없다는 것이 아니고 다른 配合劑를 配合하는 경우에는 可能하다. Ebonite 는 고무분이 많으므로 다른 配合劑를 配合하기 위하여는 加黃에 必要로 하는 亞鉛華가 問題가 되기때문이다. (島田慶一氏)

### 7. 耐酸 耐alkali 고무用 促進劑에 對하여

위에 說明한 것과 같이 耐酸 耐alkali 性 고무配合에는 亞鉛華를 配合할 수가 없다. 따라서 亞鉛華가 必要 없는 Acet aldehyde Amine(K) 등이 効果의이고 亞鉛華를 많이 必要로 하지 않는 Diphenyl Guanidine(D)를 使用하면 된다고 함.

### 8. 活性 亞鉛華에 對하여

◦ 活性 亞鉛華의 混練法

活性 亞鉛華는 超微粒子로서 普通 亞鉛華의 1/2 以下 量을 配合하여도 充分하지만 超微粒子이므로 分散

이 어렵기 때문에 少量이라도 特히 注意하지 않으면 안 된다. 特히 Stearic Acid 와 同時에 投入하면 덩어리가 되는 성질이 있기 때문에 使用上 注意하지 않으면 안 된다.

◦ 活性 亞鉛華의 使用量

고무의 耐疲勞性을 向上하기 위하여는 8~35phr 을 配合하며 이렇게 配合하므로써 耐引裂性 補強性도 向上된다. Latex 配合에는 0.5~2.0phr 使用한다.

### 9. 亞鉛華의 最適 使用量에 對한 試驗

Smoke Sheet 100 Surfur 3. 促進劑 M 1.2 Stearic Acid 1의 基本配合에 亞鉛華를 0.5, 10, 20을 配合 試驗한

亞鉛華 配合量(phr)	引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )
0 phr	39 kg/cm <sup>2</sup>
5 "	171 "
10 "	182 "
20 "	182 "

結果 아래와 같음. 이 結果를 보고 알 수 있지만 亞鉛華를 配合하지 않으면 안된다는 것과 5~10phr 配合하는 것이 가장 良好한 것을 알 수 있음 亞鉛華는 一般的으로 5phr 配合하면 充分하다. 亞鉛華의 量은 最適量이 있으므로 過剩으로 使用하는 경우에는 위에서 說明한 바와 같이 反對로 加黃을 늦게하는 作用도 한다.

### 10. Velt 接着과 亞鉛華 使用의 問題

Velt 의 帆布 配合이나 Friction Topping 고무 配合에 亞鉛華를 多量 配合하면 接着이 良好하게 된다. 亞鉛華를 많이 配合하면 配合고무가 軟하게 되어 織物의 織目에 깊숙히 잘 침투하기 때문이다. 10~30phr 配合해도 좋다고 한다.

### 11. 亞鉛華 使用量을 감소시키는 方法

促進劑 TT와 亞鉛華는 黃 存在와는 關係없이 直接 反應한다. 化學當量은 1.1mol 이다(TT=240 ZnO=81) 加黃中에 亞鉛華가 完全히 反應하고 TT 와 反應하는 以外에는 必要가 없다면 亞鉛華는 TT 當量(TT 의 約 1/3) 配合하면 된다. 그러나 시험결과 無黃 加黃에 있어서는 一般的으로 理論量의 亞鉛華로서도 되지만 黃 加黃에 있어서는 理論量의 約 80 倍 정도 亞鉛華를 配合하여야 된다는 것이 시험 結果로 알 수 있었다. 이상과 같이 兩者間 差의 主原因은 無黃 加黃에 있어서는 加黃中 H<sub>2</sub>S gas 가 發生하지 않지만 黃 加黃에서는 多量의 H<sub>2</sub>S gas 가 發生하므로 H<sub>2</sub>S 가 亞鉛華와 反應하여 ZnS 가 되어 亞鉛華를 消費하기 때문이라고 생

<207페이지에 繼續>

長의 權限으로 處理해도 좋을 範圍를 具體的으로 各各定하여 標準化 해준다. 이에 따라 社外處理가 Speed化 되어 消費者에 對한 安心感 및 信賴感을 받게 된다.

다만 그 Claim 가 어느 정도의 重要度を 가지고 있는지 判斷하는 基準을 考慮해 두지 않으면 안된다.

## 2.7 處理報告

當面 處理의 報告의 發生者, 書式, 配布先等を 定해 둘 것

## 2.8 Claim 處理費用的 檢討

當該 Claim 에 依한 直接的인 損害, 處理에 所要된 費用等の 經理上의 處理方式, 原價計算 그 報告方法等を 定하여준다. 또한 原因調查를 위한 諸試驗이나 必要한 경우에는 再現試驗도 行하지만 이와같은 費用에 對해서도 規定해두는 것이 좋다.

## 2.9 Claim 現品の 處理

Claim 이 申請된 製品 및 그 關聯製品의 再檢査, 選別, 修正, 修理, 調製, 再使用, 出荷先變更, 廢棄其他의 處置에 對하여 方式 各部門의 權限, 責任者, 報告樣式等を 定해준다.

## 2.10 根本的인 對策(再發防止의 樹立)

今後 같은 原因으로 Claim 發生을 防止하기 위하여 技術上으로 또는 管理上으로 根本的인 對策이 必要하고 이를 行하여야 하는 責任者와 方式을 規定해준다.

### <187페이지에 이어서>

- (106) 遠山「接着—理論과 應用」p. 658
- (107) 雲英「工業 材料」15, No. 3, p. 13
- (108) Solprene Catalogue, (A.A.Chemical)
- (109) 笠坊, 高分子 加工 別冊, 接着 p. 153(1971)
- (110) W.H. Brown; Official Dig., 26 No.47, 599(1966)
- (111) 山田, Plastic 配合劑, p. 128~129
- (112) O.L.S., 1809124
- (113) 地畑建吉, Rubber and Plastic, Vol. 26 No. 9, 10, 11. (1974)

이외에 示方書 및 契約의 檢討 或은 改訂, 需要者에 對한 啓蒙等の 處理——(이때문에 消費者를 위한 製品의 用途, 使用方法의 說明書等を 作成한다)——原材料 作業標準等の 改訂, 檢査方法 或은 基準의 改訂等を 包含하는 경우도 있다.

## 2.11 Claim 統計의 作成

Claim 統計를 每月 作成하여 Claim 月報, 期報等으로 하고 Pareto 曲線, 度數分布表, 其他 統計解析을 하고 報告하는 責任部門(一般的으로 管理部門)과 提出處를 定해준다. 이는 今後의 投資計劃, 組織改善計劃에 도움이 된다.

## 2.11 Claim 關係書類의 樣式

接受票, 調查, 報告書, 對策處理報告, 不良品處理報告, 處理費用報告, Claim 統計, Claim 關聯事項 改善報告書等 Claim 關聯書類의 用紙, 記入樣式, 回覽樣式, 整理保管, 活用の 方式, 月報年報等の 作成配布方法等에 對하여 定하여준다.

## 2.13 監査制度

Claim 處理의 制度가 具體的으로 實施하기 쉽도록 그리고 監査를 行하여 檢討하는 것을 記入해두는 것이 좋다. 이를 위한 責任者도 定해준다. 이는 Claim 處理의 效率的인 判定을 行하는데 도움이 된다.

### <201페이지에 이어서>

각한다. 以上과 같은 事實로 보면 亞鉛華의 使用量을 減縮하기 위한 가장 좋은 方法은  $H_2S$  gas 發生의 原因이 되는 黃을 可及的 減量하는 所謂 low Sulfur, High Accelerator 配合으로 하면 된다. 또는 Stearic Acid 亞鉛華를 中和하는 성질을 갖고 있는 酸性 配合劑를 減량하거나 使用하지 않으면 된다. 反對로 黃 酸性 配合劑를 多量 配合하는 경우에는 亞鉛華 配合量은 增量할 必要가 있다.