

石油系軟化劑의 性質과 作用

北島 孫一

1. 石油系軟化劑와 고무와의 相溶性

重質의 石油가 合成고무에 또 天然고무에 伸展劑로서, 加工助劑로서 多量으로 使用되고 있으나 그 고무에 對한 作用에 對해서는 널리 일컬어지고 있다. 주로 炭化水素로부터 되어 있는 分子量의 작은 液狀油는 고무分子鎖間에 浸透해서 고무分子鎖에 潤滑劑로서 作用하며 分子間的 液集力을 弱화시켜서 分子의 移動을 容易하게 한다. 即 고무를 軟化해서 加工을 도운다. 2種類의 物質이 單純한 混合(mixing)이 아닌 混和(Blending)가 되는 條件은 무엇이겠느냐 하는 것이 있는데 一般적으로 일컬어지고 있는 것은 于先 그라스 轉移溫度 또는 結晶化溫度以上, 即 融解點(Met) 以上の 狀態에 있을 것, 勿論 固體狀態에선 混和는 안 될 것이다. 分子量이나 粘度의 差가 큰 境遇에는 混和하는 것이 어렵다. 極性的 相異나 溶媒力이, 파라메타어(S.P)의 差가 큰 境遇에도 混和는 어렵다.

그러나 混和하지 않는 代表例로 들러지는 물과 기름이라도 하기에 따라서는 Oil In Water 또는 Water In Oil의 分散도 可能하며 加해지는 에너지에 依해서 混和를 阻止하는 諸條件에 堪耐할 수는 있을 것이다. 特히 分子量이 작은 것의 境遇에는 混和는 容易해진다. 石油系 프로세스油를 포리머어에 混合할 경우에 기름과 포리머어의 極성에 質이 같고 特히 S.P.가 가까우면 기름은 고무에 溶劑의 作用하여 浸透도 良好하고 相溶性을 보인다. 기름은 포리머어에 比하여 分子量이 훨씬 작으며 포리머어 同志의 경우보다도 容易하게 分散되어 兩者의 混合比率에 應해서 兩者가 갖는 유리 轉移點(Tg)의 中間에 單一の Tg를 表示하게 끝된다. 如斯한 경우에 兩者는 相溶性이라고 일컬어진다. 要約하면 相溶性이란 2個의 物質이 混合될때에 兩者의 相이 均一混合物로 되어 單一相을 表示하는 것이다. 포리머어만으로서 分子狀의 混合은 어렵다고 일컬어지나 相異한 Tg를 가진 2個物質이 混合되어 그 中間에 單

一の Tg를 表示하게끔 하는 것을 相溶性이라고 말하고 있다. 어느 限界以下로 微細混合되면 接近한 粒子는 獨自의 分子運動을 하는 것이 阻止되어서 中間의인 運動을 하게끔 된다.

2. 포리머어의 S.T와 Tg

포 리 머 어	부타덴의미 크로構造		지라스 토메에 타아 Tg°C	S.P.
	%1.2	%1.4		
CIS-BR	5	100	-110	8.22
Phillips-BR	3	97	-105	8.21
Diene-BR	11	89	-95	8.17
Emulsion-BR	21	79	-85	8.13
Buna 85-BR	37	63	-72.5	8.16
High-Vinyl-BR	71	29	-46	7.91
All-Vinyl-BR	100	—	-25	7.78
SBR 1500(스치렌 23.5)	21	79	-52	8.29
中高스치렌 SBR(40)	21	79	-32	8.41
" (48)	21	79	-20	8.47
低 AN-NBR (AN 20)	21	79	-58	8.93
中高AN-NBR(AN 40)	21	79	-12	9.92
NR	—	—	-68.5	8.25
Neoprene GNA	—	—	-43	9.25
EPR(애치렌 50%몰)	—	—	-62	7.78
Butyl Rubber	—	—	-70	7.6
石油軟化劑	—	—	-90~	7.5~
			-43	8.5

● 포리머어브랜드의 比較

A. 相溶性포리머어브랜드

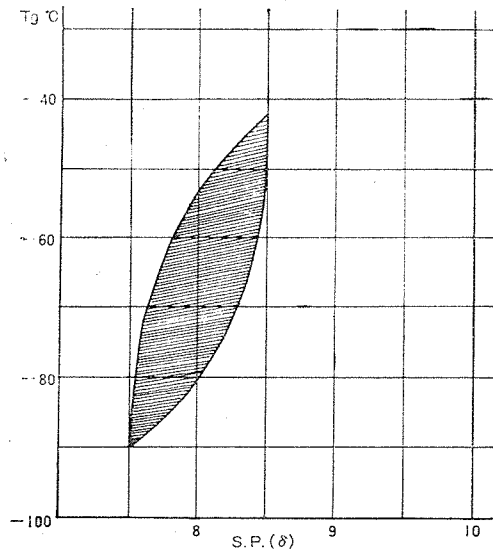
포 리 머 어	Tg, °C	極性	SP(δ)	Δδ
NR	-68.5	—	8.25	0.00
Solprene 1204	-58	—	8.25	
50/50	-63.5	—		0.04
Diene 55 NF	-95	—	8.17	
SBR 1712	-50	—	8.13	

58/42-SBR/Diene	-78.5			
NR	-68.5	-	8.25	0.03
SKB(Na-BR)	-48	-	8.22	
75/25 50/50 } NR/SKB 25/75 }	單一 T _g			
SK N-18(AN-18NBR)	-48	+	9.15	
SKN-40 (AN-40NBR) 50/50	-23 單一 T _g	+	9.7	

B. 非相溶性브렌드

NR	-68.5	-	8.25	1.34
中高니트릴 NBR 50/50	-30 (-67.5 -28)	+	9.55	
中高 AN-NBR CIS-BR	-30 -105	+	9.55 8.21	1.34
50/50	(-107 -33)			
CIS-BR	-105	-	8.21	0.94
中低 AN-NBR	-43	+	9.15	
60/40-BR/NBR	(-103 -43.5)			
NR	-68.5	-	8.25	1.01
Neoprene GNA	-43	+	9.26	
50/50	(-65 -40)			

圖 1 = 石油系軟化劑의 T_g 와 S.P. 의比較



極性和非極性的 폴리머어 및 폴리머어의 S.P. 差가(Δδ) 클 때에는 兩者の T_g 가 그대로 殘存해서 있으므로 相溶性이라고는 할 수 없다. S.P. 단이 가까와도 極性に 差가 있는 경우에는 混和는 困難하다. 極성이 같고 Δδ가 작아도 即時로 單一의 T_g가 얻어진다고도

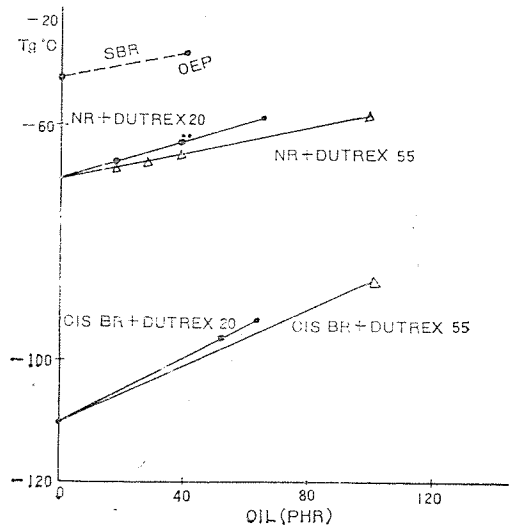
할 수 없다. 分子量의 差, 構造의 複雜性等 混和를 妨害하는 要素가 있어서 即時로는 相溶性이 表示되지 않는다. 素練해서 粘度를 갖게 한다가 混合時間을 길게 하든가 또는 高溫으로 混合하면 Δδ가 크더라도 分散은 改善된다. 極性に 差가 있어도 Δδ는 크더라도 極性이나 S.P. 또는 凝集力 에너지가 보다는 混練이나 高溫의 에너지가 현저하게 크므로 混和가 안 될 것은 없다.

石油系軟化劑는 分子量이 작으므로 이것을 폴리머어에 添加하면 特히 適當한 溫度로 混合하면 比較的 容易하게 混和하며 混合의 比에 應에서 브렌드物의 T_g는 單一의 것이 된다는 것은 이미 말했으나 例를들면 CIS-BR 또는 NR에 아로마油를 添加하여 그 量이 增加하면 量에 應해서 直線的으로 T_g는 上昇한다. SBR의 T_g는 相當히 높으므로 아로마油의 混合量이 增加하여도 T_g의 上昇은 比較的으로 적다. 카아본블랙의 配合에 依해서 일어나는 硬度의 上昇을 油量으로 調整하는 것이 一般的으로 선택되는 方法이지만 카아본블랙은 폴리머어鎖의 運動을 抑制하며 또한 기름에 依한 T_g의 上昇과 兩者가 서로 어울려서 폴리머어의 彈性을 抑制한다.

彈性의 低下는 타이어트렛드의 濕潤미끄럼 抵抗性を 增加시키므로 CIS-BR 이라든가 NB등이 油展 SBR에 匹敵하는 스킷드抵抗性を 지탱할 수 있음을 알았다.

極성이 相異한 폴리머어 Δδ가 큰 폴리머어間에선 混合의 方法으로 混和가 適當히 行해질 수 있으나 長期 保存되던 相分離의 傾向이 일어날 수 있다.

圖 2 = SBR, NR, CIS-BR 配合의 T_g 에 對한 아로마 系油의 作用



특히 粘度가 낮은 경우에 많다. 기름의 混合物에 있어서는 分子量이 작아서 移動이 行해지기 쉬우므로 極性이나 S.P.의 選擇이 充分히 行해지며 또 相溶限界內에서 添加되지 않으면 기름이 고무의 表面에 나오는 수가 있다. 파라핀系油에서 가장 이 경향은 크다. 線狀 構造部分이 많기 때문이다.

2個의 포리머어를 브랜드할 경우에 兩者의 사이에 凝集力에 差가 있다든가 Δδ가 크고 또는 極性에 差가 있어서 브랜드를 抑制하는 수가 있다. 凝集力이 큰 포리머어에 가까운 S.P.를 갖는 기름을 選擇해서 適量을 이에 加해서 凝集力을 多少 低下시켜두면 브랜드 物의 分散이 도음을 받을 수 있을 것이다. 極性의 相違가 있는 포리머어間에 있어서는 兩者의 中間的인 極性 및 S.P.를 갖는 기름을 使用하면 그 사이의 相溶性을 증대할 수도 있다.

3. 카아본블랙의 고무속으로의 分散에 對한 加工油의 效果

카아본블랙의 고무속에 있어서의 分散의 良否는 그 後의 加工法 및 最終製品의 物理的諸物性에 주는 影響이 甚大한 것은 既知와 같다. 카아본블랙의 混合에 있어서 나프텐系油나 나프텐系油보다도 아로마系的 기름이 카아본의 分散에 效果가 크다는 것이 알려져 있다. 특히 粘度가 높은 것이 이 作用에 뛰어나 있다고 生覺된다.

Sun Oil Co.의 研究者들이 伸展油 및 加工油의 아로마의 含有率, 기름의 粘度 密度 等の 諸性質과 카아본블랙의 고무속으로의 混合이나 分散과의 關係를 檢討했다.

加硫고무의 物理的性質이 카아본블랙의 分散에 關係한다는 것이 알려져 있으나 그 分散만에 依하는 것이 가 또는 기름이 混合되어 있는 것 그것에 關係하는 것은 없는가를 檢討하고 싶다는 希望도 있었다. 實驗에 는 다음의 配合이 사용됐다.

SBR 1500	100
카아본블랙	50
油	20
酸化亞鉛	3
스테아린酸	2
酸化防止劑	1
D.P.G.	0.6
D.M.	0.5
硫黃	1.75

● 混合法

B型반바라이 使用, 負荷容積 80%, 람壓 401 ds/inch²
로오타아 回轉速度 119r.p.m.

	時間(分)
SBR	0
添加劑(ZnO, 스테아린酸, 老防)	1
1/2 카아본블랙	2
油	3
1/2 카아본블랙	4
排出(마스타아 뱃치) 約 149°C	6.5
冷却	
加硫劑의 添加 水冷, 람壓 40psi, 55r.p.m.	
마스타아, 뱃치	0
硫黃, 其他의 藥品	1
排出, 93°C 以下	2.5
로오루機上에서 混練	
加硫, 143.3°C, 60分	
카아본블랙, HAF. ISAF. SAF.	
카아본의 分散測定法, Leigh-Dugmore法 (2μ 以下의 두께의 切片을 顯微鏡으로 測定)	

● 使用油의 性質

	Aromatic	Naphthenic	Paraffinic
타일			
粘度(SUS@210°F)	88	85	85
密度(g/ml)	0.976	0.946	0.883
V.G.C	0.929	0.890	0.806
Aroma含有量(wt%)	77	49	23
카아본타일分析			
%CA	34	22	4
%CN	32	40	28
%CP	34	38	68

기름에 앞서 카아본블랙 全部를 混合하면 分散은 良好했으나 混合時間은 오래 걸렸다. 기름을 먼저 加하면 分散이 極히 不良이었다.

A. 카아본블랙의 分散에 對한 기름의 性質의 影響

粘度의 影響을 적게 하기 爲해서 粘度가 거의 같으며 化學的타일의 相異한 기름을 選擇했다. 아로마系的 기름이 3種의 카아본블랙 全部에 있어서 最良의 分散度를 주었다. 파라핀系的 기름이 分散度에 있어서 가장 劣等하며 나프텐系的 기름이 中間이었다. 3種의 기름은 比重이 相異하여 있으므로 重量配合에선 添加容積이 相異하여 있으므로 重量配合의 代身에 容積으로 20部 添加했다. 容積基準의 配合에선 아로마系油의 分散效果는 重量配合의 경우보다도 多少 低下하나 아로마의 含有量이 增加하면 分散은 增進한다는 것이 表示되었다. 따라서 重量配合이든 容積配合이든 아로마系油의 境遇에 카아본블랙의 分散은 가장 良好하며 파라핀系油가 가장 못하고 나푸란系油가 兩者의 中間의

成績을 示顯했다. 아로마系油의 S.P.는 가장 8.5에 가깝고 SBR 1500이 8.29에 가까우나 파라핀系油의 最低 7.5와는 相當히 떨어져 있는 故로 相溶性도 못할 것이다.

더우기 카아본블랙의 아로마構造 및 表面의 키노이드 構造에 아로마系油의 性質이 가장 類似해있으므로 類似性에 依해서 카아본블랙과 相溶性이 있으며 카아본粒子的 凝集이 파괴되어서 기름의 아로마에 依해서 고무속에 導入된다고 推測할 수가 있다.

기름의 粘度的 카아본블랙 分散에 對한 影響을 보기 爲해서 아로마의 含有量이 거의 같으며 그 粘度가 40~120 SUS @ 210°F의 範圍에 있는 一連의 기름을 使用한 分散의 豫備試驗에 있어서는 기름의 粘度에 依한 카아본블랙의 分散效果는 比較的 작은 것 같았다.

B. 카아본블랙의 分散과 物理的性質과의 關係

配合고무의 무우니이粘度는 카아본블랙의 粒度和 生成한 카아본결에 基因하는 것으로 思料된다. SAF의 경우에 무우니이 粘度는 最高이며 HAF로서 最低이다.

各 블랙共히 分散이 進行하면 粘度는 上昇한다. 이와 同時에 加硫고무의 引張强度도 上昇한다. 따라서 加硫고무의 最高의 引張强度는 各 카아본블랙에 있어서 分散을 가장 改善하는 아로마系油의 配合에서 얻어지며 파라핀系油에서 最低이었다. 고무의 加硫强度 增強이 바로 카아본블랙의 分散에 依한 것인가 또는 기름의 타일自體에 依하는 것인가는 明確하지가 않다. 그러나 파라핀系油와 SAF를 使用해서 分散度의 影響을 시험한 結果로선 良好한 카아본블랙의 分散이 確實히 强度를 增進했다. 카아본블랙의 分散과 마모抵抗을 Pico試驗기를 使用해서 測定한 結果로선 分散이 摩耗性을 增進함을 보였다.

HAF를 配合한 경우에는 나프텐系油이든 아로마系油이든 같은 마모指數를 주었으나 ISAF, 또는 SAF에선 위와 同一한 마모지수를 얻기 爲해서 아로마系의 기름을 使用해서 分散을 改善할 必要가 있었다.

同量의 카아본블랙을 포함하여 같은 分散도에선 파라핀系油보다도 아로마系油의 편이 높은 動的 彈性率을 준다. 이 作用은 試驗資料의 스티프네스가 크다는것을 表示하며 카아본블랙이 最良으로 分散한 試料에 있어서는 고무와 카아본間의 結合이 많음에 依한 것일 것이다.

유리 轉移點以上에선 如何한 溫度에 있어서도 아로마系油를 포함한 配合이 파라핀系油를 포함하는 配合보다도 動的 彈性率이 높다. 이렇게 해서 기름 自身이 配合고무의 動的 性質에 影響을 미칠수가 있다. 이것은 아마도 기름의 粘度에 關係하는 것일 것이다.

어느 기름을 使用해도 3種의 카아본블랙의 分散의 容易性은 다음의 順임을 觀察할 수 있었다.

HAF > ISAF > SAF

類似한 粘度的 기름에선 기름의 타일이 카아본블랙의 分散程度에 현저히 影響을 끼친다. 그 順序는 아로마系油 > 나프텐系油 > 파라핀系油 카아본블랙의 分散度는 무우니이 粘度, 引張强度, 摩耗度, 모듈러스 및 動的 彈性率 등의 物理性質을 改善한다. 粘彈性的 性質에는 기름의 精度도 影響을 미친다.

4. 極性고무와 石油系可塑劑

普通 널리 使用되는 極性고무는 NBR와 CR이다. 極性고무에 있어서는 鎖上의 活性基가 이웃에 있는 鎖上의 活性基와 分子間相互作用을 일으켜 分子運動이 阻止되어 고무가 强靱하게 된다. 可塑劑를 加해서 分子間의 結合을 못하게 하여서 鎖의 强靱性을 減少시키지 않으면 안된다. 이 可塑劑가 極性인 경우에는 이것은 프리머의 活性中心과 강한 相互作用을 일으켜 分子結合을 만드는 수가 있다. 如斯한 可塑劑는 NBR에 현저하게 뛰어난 彈性을 준다.

極性고무의 可塑劑로서는 DOP 등의 合成物이 必然적인 것처럼 使用되고 있다. 이들의 合成可塑劑는 코스트가 극히 높다는 것과 合成物이며 分子量이 一定하기 때문에 沸點 등은 높으나 加工中の 揮發이라든가 高溫으로 使用될 경우의 휘발損失 등은 石油系可塑劑보다도 一般的으로 많은 것 같다.

石油系의 可塑에 對해서 考慮해 볼 必要가 있다.

A : NBR

NBR의 아크리리니트릴(AN)의 함유량은 一般的으로 18~50%程度이다. AN의 結合量이 많아지면 極성이 낮고 分子間 相互作用에 依據 强靱해지며 炭化水素系의 기름에 對한 溶解抵抗性이 강해진다. 重合의 條件 등에 依해 粘度가 높고 젤의 含有量도 많아지며 構造도 複雜해지며 MEK 등의 極性溶劑에도 溶解가 困難해진다. NBR의 AN含有量에 依해서 極성은 勿論이나 Tg도 S.P.도 현저히 變化되어 온다. 다음으로 NBR의 Tg S.P.(δ) 및 아로마油의 S.P. 兩者의 S.P.,의 差($\Delta\delta$)를 表示한다.

포 리 머 어	Tg°C	S.P.(δ)	아로마油의 S.P.(δ)	$\Delta\delta$
NBR(低 AN)	-58	8.93	8.5	.43
NBR(中高 AN)	-12	9.92	8.5	1.42
CR(GNA)	-43	9.26	8.5	.76

中高 AN의 NBR와 高아로마系油와의 사이에는 $\Delta\delta$ 에 상당한 크기가 있는 故로 相溶性은 없는 것같이 生覺

되나 기름의 分子量이 작으므로 多少 높은 溫度로 混練되면 可塑劑로서 어느 限界까지는 作用할 수가 있다
 低 AN의 NBR에는 Aroma系油가 可塑劑로서 充分히 作用할 것이다. NBR에 數種의 合成可塑劑와 아로마油와를 添加한 경우에 얻어진 加硫 고무物理性質의 比較를 表示한다(圖 3). 引張強度는 모든 可塑劑의 添加에 依해서 低下하나 아로마油添加에 依한 低下가 가장 적음을 表示한다(圖 4).

아로마油添加의 경우에 伸張率이 特殊하게 上昇을 表示하는 것은 注目할만 하다(圖 5).

아로마系油는 特히 큰 伸張率을 주므로 모듈러스는 낮다. 合成可塑의 사이에는 현저한 差는 보이지 않는다. Shore A 硬度도 모듈러스와 同樣으로 기름에 依

해서 低下가 현저하다(圖 7).

기름을 混合해서 配合物의 Tg가 내려가므로 反撥彈性은 조금 改善되나 油량이 增加하여 相溶의 限界를 넘으면 低下한다. 合成可塑劑에는 AN과 結合해서 複合物을 만드며 架橋에 의해서 彈性을 높이는 것이있으므로 油系의 可塑劑와는 내용이다르다(圖 8).

아로마系油에서 低濕屈曲性은 조금改善되나 油량이 增加하면 劣化한다.

石油系 可塑劑는 低코스트이며 NBR 및 CS에 可塑劑로서 効果의으로 使用될 수 있음을 表示했으나 耐寒性を 강하게 要求當하는 境遇에는 NBR 및 CR에 더욱 가까운 S.P.를 가지며 Tg가 特히 낮은 것, 即 合成可塑劑로 부터 適當한 것을 選擇할 必要가 있다. 合成可

圖 3 = 合成可塑劑와 아로마油의 NBR에 주는 引張強度

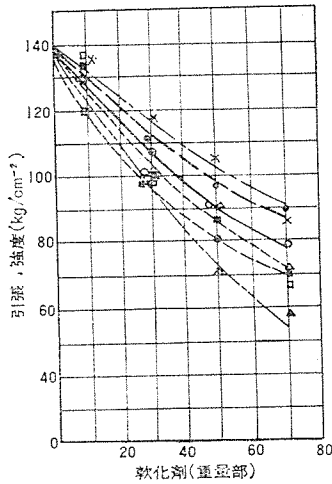


圖 4 = 可塑劑와 NBR 加硫物의 伸張率

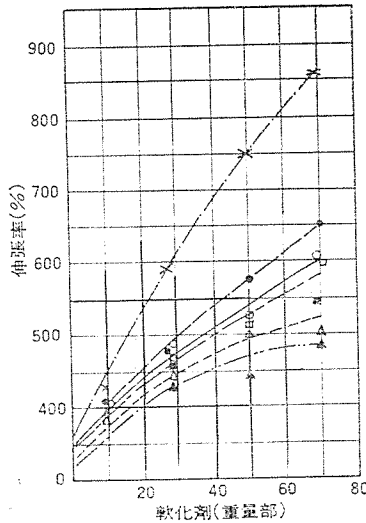


圖 5 = 可塑劑와 NBR 加硫物의 300% 모듈러스

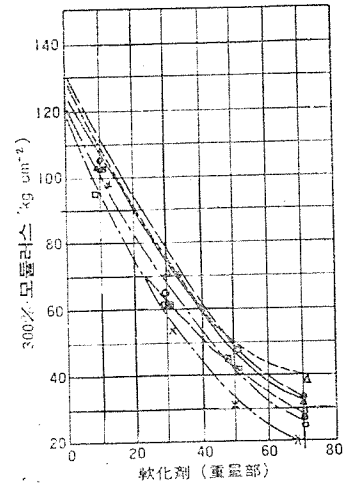


圖 6 = 可塑劑와 NBR 加硫 고무의 Shore A 硬度

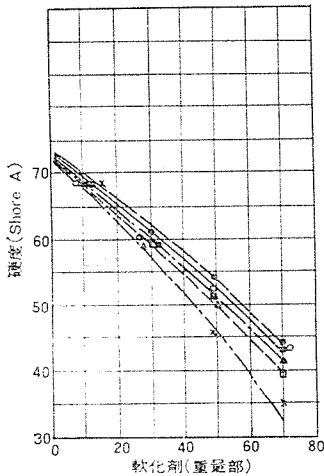


圖 7 = 可塑劑와 NBR 加硫物의 反撥彈性

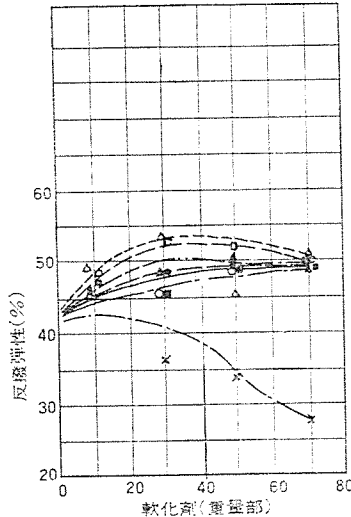
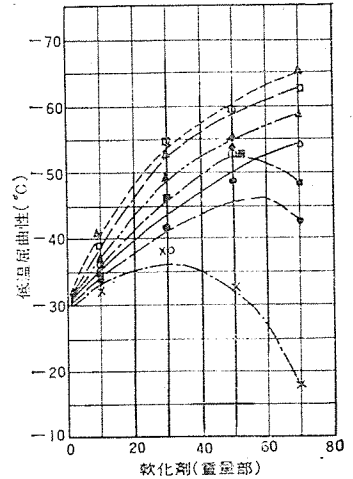


圖 8 = 可塑劑와 NBR 加硫物의 低溫屈曲性 (T-50 Test 에 依함)



塑劑는 沸點, 其他의 耐寒性은 良好한 것처럼 보이나, 合成物은 分子量이 一定하며 이들을 使用한 경우에 加工過程에서 或은 高溫으로 製品이 使用될 때에 揮發해서 喪失되는 것이 石油系보다도 一般的으로 많으며 고무製品의 品質이 劣化할 餘려가 있다. 오일실 등처럼 石油系의 기름에 接觸해서 使用되는 製品으로부터는 石油에 依해서 合成可塑劑가 徐徐히 抽出되어 다시 置換되므로 合成可塑劑를 使用하는 意味가 없는 것 같다.

NBR에 있어서 高 S.P.의 石油系可塑劑는 넓은 範圍로 使用되는 것으로 思惟된다.

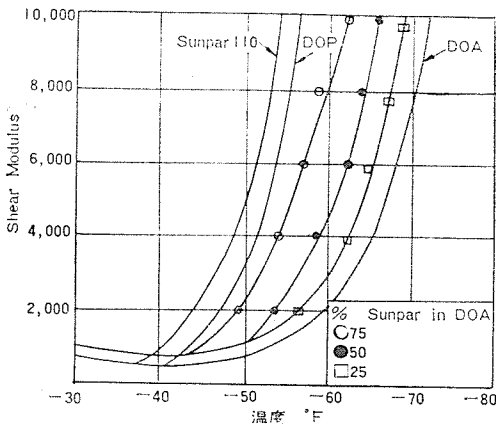
B: CR

多量의 鹽素를 포함하기 때문에 極성이 強하고 S.P도 相當히 높으나 Δδ는 그다지 크지 않으므로 NBR (中高 AN)보다도 현저하게 아로마系油에 가까우며 分子量이 작으므로 相溶性도 좋고 기름의 使用가치는 크다.

네오프렌 WHV 처럼 特히 高分子量에 高合된 CR에는 아로마油가 伸展劑로서 使用되는 것은 一般的인 方法이다. S.P.值가 낮은 파라핀油는 Δδ가 커지므로 多量使用되면 製品의 表面에 滲出되어오는 수가 있다. 極低溫에서 使用되는 製品에는 合成可塑劑를 使用하러 것이 當然할 것이다.

또 白色製品에 아로마油를 使用하면 빛에 依해서 變色할 念慮도 있으므로 注意가 必要하다.

圖 9 = 모듈러스 對溫度
Butyl, Sunpar110-DOA 브랜드



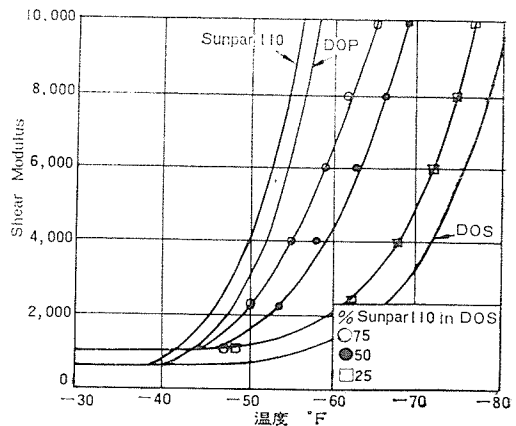
5. 飽和性고무와 石油可塑劑

부틸고무(IIR)라든가 EPDM 등의 飽和性的의 고무는 S.P.值가 낮으므로 이에 相應하는 S.P.值의 낮은 파라핀系의 기름을 使用하는 것이 普通이다. EPDM에선 極히 多量의 카아본블랙이 負荷되어 그 硬度를 調節하기 때문에 相當히 多量의 기름이 加해진다. 카아본블랙에 對해서는 아로마油가 適合하다는 것을 말했으나 고무에 對해서는 파라핀油가 適合할 것이다. 妥協을 말하는 것은 아닐런지 모르나 兩者의 기름의 中間인 나프테닉油로부터 適當한 것이 選擇되어서 使用된다. 耐寒性을 要할 경우 파라핀系油는 Tg도 낮으므로 많은 경우에 이 기름으로 充分히 滿足될 것으로 生覺되나 더우기 낮은 耐寒性을 要求當할 경우에는 合成可塑劑로부터 軟化劑를 選擇할 必要가 있을 것이다.

그러나 前에 말한 것처럼 喪失되는 量이 많을 수도 있으므로 合成可塑劑를 파라핀系 또는 이에 가까운 性質인 나프텐系油를 갖고서 25~50%程度 置換하고 混合해서 使用하면 充分한 耐寒性이 얻어질 것이다.

DOS(Dioctyl Sebacate), DOA(Dioctyl adipate) 등이 耐寒可塑劑로서 勸獎되고 있으나 石油系의 可塑劑의 混用으로 良好한 耐寒性과 코스트의 切下가 可能할 것이다. (74年刊 日本合成고무誌 第17卷 第1號)

圖10 = Modulus 對 부틸고무
Sunpar110-BOA 브랜드



◆ 알 림

75年 2月號 50P의 百分比는 全고무製品에 對한 것임을 알립니다.