

## SBR 白色 配合고무의 變色試驗

李 洪 燮\*

要旨 : SBR 白色 配合고무의 日光變色은 老防劑나 軟化劑의 種類와 量에 依한 영향보다는 加黃劑나 促進劑의 種類에 큰 影響을 받으며, 特히 加黃의 程度는 變色에 가장 큰 影響을 미친다.

### 1. 諸 言

白色 또는 淡色고무 製品의 日光變色은 可能한 限 작아야 한다는 것은 두말할 나위가 없다.

고무의 變色을 일으키는 因子로 생각되는 것은 使用하는 고무의 type, 配合劑의 種類와 量, 加工條件 등이 있으나 良好한 結果를 期待하기 위하여는 이와 같은 點을 考慮하여 適當한 方法이 選擇되지 않으면 안

된다.

SBR 白色 고무製品의 경우에도 配合이나 加工條件 등이 適當치 않을 경우에 豫期치 않은 結果가 종종 나타나기 때문에 SBR 變色에 關係하는 因子를 찾기 위하여 몇가지 試驗을 行하였다.

SBR 1502에 대한 加黃劑, 促進劑 및 活性劑의 영향과 加黃程度의 영향, 軟化劑의 영향, 老防防止劑, 樹脂 其他의 영향 등에 關한 變色試驗 結果를 報告한다.

### 2. 實 驗

#### 2.1 配 合

配合은 表 1 및 表 2, 表 3과 같다.

表 1. 加黃劑 促進劑 活性劑의 配合

Compound No. Ingredients	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10
	KOSYN 1502 : 100									
	ZnO : 10									
	TiO <sub>2</sub> : 10									
Sulf	2	2	2	2			2	2	2	2
Di-cup 40C						3				
TT	0.5	0.5			3				0.5	0.5
D			0.5							
M	1			0.5					1	1
DM		1	1	1						
NS								1.5		
CZ							1.5			
DEG									2	
Acting SL										2

\* 韓國合成고무工業株式會社

表 2.

軟化劑의 配合

Ingredients	Compound No.	Control	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8
				KOSYN 1502 : 100			Sulf : 2			
				ZnO : 10			DM : 1			
				TiO <sub>2</sub> : 10			M : 0.5			
				ZeO-Sil 45 : 45			TT : 0.2			
				Stearic Acid : 1						
DEG		2	2.5	3	3.5	2.5	3	2.5	3	2.5
Paraffinic Oil			10	20	30					
Naphtenic Oil						10	20			
Spindle Oil								10	20	
DOP										10

表 3.

老防劑 樹脂類 其他의 配合

Ingredients	Compound No.	Control	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	D-1	D-2	D-3	E-1	E-2	E-3
					KOSYN 1502 : 100					Sulf : 2			
					ZnO : 10					MD : 1			
					TiO <sub>2</sub> : 10					M : 0.5			
										TT : 0.2			
老防劑	STP	0	1	2	3								
	BHT					2							
	Sunnoc						2						
樹脂類	Petroleum Resin							5					
	Rosin								5				
	CIR									5			
其他	Paraffin Wax										5		
	Fatty Acid											5	
	White Factice												10

表 4. Paraffinic & Naphtenic Oil 組成表

	P-Oil	N-Oil
Color (union)	1	1½ (-)
Specific Gravity (15.6/15.6°C)	0.8806	0.8993
Viscosity (99°C SUS)	57.06	56.41
Refractive Index (Nd <sup>20</sup> )	1.4854	1.4917
VGC	0.8084	0.8377
Carbon type Analysis C <sub>A</sub>	6	4
C <sub>N</sub>	26	43
C <sub>P</sub>	68	53

配合 2의 軟化劑 組成은 表 4와 같다. 또한 配合 2는 軟化劑의 增量에 따라 告 Batch間的 加黃速度를 비슷하게 하기 위하여 DEG를 變量 시켰다.

2.2 混 合

混合은 6''×13'' Roll(rpm: 24×33.6, temp: 50±5°C)을 利用하여, 配合 1 및 3은 各 Batch間的 混合

誤差를 줄이기 위하여 共通部分 配合劑를 1次 일괄 混合한後 一定量으로 等分 變色因子 試驗用 配合劑를 Roll에서 各各 다시 追加混合하였다.

配合 2는 總 混合時間이 25~30分 程度로 하여 全 Batch를 各各 분리 混合하였다.

2.3 加 黃

引張試驗用 Mold를 깨끗이 청소한後 150±1°C에서 Press 加黃을 行하였다.

2.4 變色試驗

1) 공기熱老化에 依한 變色

日光變色과 比較키 위하여 Geer Oven 試驗機를 使用 70°C에서 一定時間 공기 熱老化 變色을 시켰다.

2) 屋外 曝露에 依한 變色

當社 試驗室 屋上 曝露臺를 利用 60日間 日光變色을 시켰다.

表 5.

加黃劑 促進劑 活性劑の 變色試驗 結果

種 別	試驗項目 加黃時間 (分)	Original	屋 外 曝 露					空氣 熱老化(70°C)		
			3日	7日	15日	30日	60日	3日	5日	10日
A-1	5	10	7	4	3.5	3	2	9.5	9	9
	10	9.5	7.5	7	6.5	5	脫色	9	8.5	8.5
	20	9.5	8	7	7	5.5	"	9	8.5	8
	30	9	7.5	7	7	5.5	"	9	8.5	8
A-2	5	9.5	5.5	3.5	3	2	1	9	9	9
	10	9.5	6.5	5	4	3.5	1.5	8.5	8.5	8
	20	9	7.5	6.5	6	5	3	8.5	8	7.5
	30	9	7	6.5	6.5	5	3	8.5	8	7.5
A-3	10	9	5.5	4.5	4.5	3.5	1.5	9	8.5	7.5
	20	8.5	5	4.5	4.5	4	2	8.5	7.5	7
	30	8.5	4.5	4.5	4.5	4	2	8.5	7.5	7
	40	8	4.5	4.5	4.5	4	2	8	7.5	7
A-4	15	9	5.5	4	3	2	1	9	8.5	8.5
	20	9	5.5	4	3	2	1	9	8.5	8.5
	30	8.5	6.5	4.5	4	3	2	8.5	8.5	8
	40	8.5	6.5	5	4	3	2	8.5	8	8
A-5	3	9	8	7.5	7	5.5	脫色	9	8.5	8.5
	5	9	8	7.5	7	5.5	"	9	9	8.5
	10	9	8	8	7	6	"	9	9	9
	20	9.5	8	8	7.5	6	"	9	9	9
	30	9	8	8	7.5	6	"	9	9	9
A-6	3	10	10	10	8	7	6.5	10	10	9.5
	5	10	10	10	8	7	6.5	10	10	9.5
	10	10	10	10	8	7	6.5	10	10	9.5
	20	10	10	10	8	7	6.5	10	10	9.5
	30	10	10	10	8	7	6.5	10	10	9.5
A-7	20	8.5	7	5	5	5	脫色	8	7	6.5
	30	8	7	6	6	5	"	8	7	6.5
	40	8	7	7	6	5	"	8	7	6.5
	60	7.5	6	6	6	6	"	7.5	6.5	6.5
A-8	20	9	6.5	5	4	3.5	2	8.5	8	7.5
	30	8.5	7	7	6.5	5	脫色	8.5	8	7.5
	40	8.5	7	6.5	6.5	5	"	8.5	8	7.5
	60	8	7	6.5	6.5	5	"	8.5	8	7.5
A-9	3	10	8	7.5	7	6	"	9.5	9	9
	5	9.5	8	7.5	6	6	"	9.5	8.5	8.5
	10	9.5	8	7	6	6	"	9.5	8.5	8.5
	20	9.5	8	7.5	7	6.5	"	9	8.5	8.5
	30	9	8	7.5	7.5	6.5	"	9	8.5	8.5
A-10	3	9.5	7	6	5.5	5	"	9	8.5	8.5
	5	9.5	7	6	5.5	5	"	9	8.5	8.5
	10	9.5	7	6	5.5	5.5	"	9	8.5	8.5
	20	9	7	6	5.5	5.5	"	8.5	8.5	8
	30	9	7	6	5.5	5.5	"	8.5	8.5	8

曝露日數	期 間
3日	'78 2月 11日~'78 2月 14日
7日	" ~ 2月 21日
15日	" ~ 3月 1日
30日	" ~ 3月 16日
60日	" ~ 4月 15日

變色の 程度는 다음과 같이 表示하였다.

試料 A-6을 5分 加黃시켰을 때의 色(白色)을 "10"으로 하고 試料 A-4의 15分 加黃物을 60日間 日光 曝露 變色시켰을 때의 色(황갈色)을 "1"로 하여 그 사이를 肉眼으로 10단계로 나누어 各 試料의 色을 數值로 示 表示하였다.

또한 朝光페인트工業(株)의 色見表를 써서 함께 比較하였다.

色 度	基準點	色 見 表 No.
White	10~9	
Slight yellow	8~7	CKW 807(7點)
Yellow	6~4	" 803(5")
Brownish yellow	1~3	" 801(3")

따라서 數值가 클수록 白色度가 크고 數值가 작을수록 着色이 크다.

(肉眼的으로 判定한 Data이기 때문에 多少의 誤差는 있게 된다)

### 3. 物性試驗

變色後의 物性을 調査하기 위하여 KS-M 6518에 따

라 引張試驗을 行하였다.

## 3. 試驗結果

### 3.1 加黃劑 促進劑 活性劑의 영향

1) 變色試驗 : 表 5와 같다.

① 加黃고무의 色(適正加黃時)

白色의 順位

1. A-6(Di-cup 40C)
2. A-9(TT.M.DEG) A-1(TT.M) A-2(TT. DM) A-10(TT.M.Acting SL) A-5(TT)
3. A-3(D.DM) A-4(M.DM)
4. A-8(NS) A-7(CZ)

A-6가 特히 白色度가 좋고 A-7이 못하다.

② 變色後의 色(日光變色)

變色의 順位

1. A-4(M.DM)
2. A-3(D.(M) A-2(TT.DM)
3. A-1(TT.M) A-7(CZ) A-8(NS) A-10 (TT.M.Acting SL)
4. A-5(TT) A-9(TT.M.DEG)
5. A-6(Di-cup 40C)

A-4가 特히 變色이 심하다.

### 2. 加黃速度

Curelastermeter(at 150°C)에 依한 加黃速度는 다음과 같다.

방치 時間 Compound No.	1日 방치後(min)		15日 방치後(min)		60日 방치後(min)	
	T10	T90	T10	T90	T10	T90
A-1	4.9	8.9	5.0	11.7	3.2	8.3
A-2	6.8	14.7	6.2	15.3	4.5	12.9
A-3	9.9	14.1	11.2	15.5	8.0	10.7
A-4	16.4	48.0	18.8	62.0	11.5	41.2
A-5	2.8	11.0	2.3	11.3	1.9	8.8
A-6	3.1	35.3	3.2	39.6	2.0	22.7
A-7	17.7	23.1	21.5	28.1	12.2	16.2
A-8	20.1	27.7	24.0	36.5	14.9	20.2
A-9	0.4	12.0	0.2	12.4	Scorch	—
A-10	0.9	8.7	Scorch	—	—	—

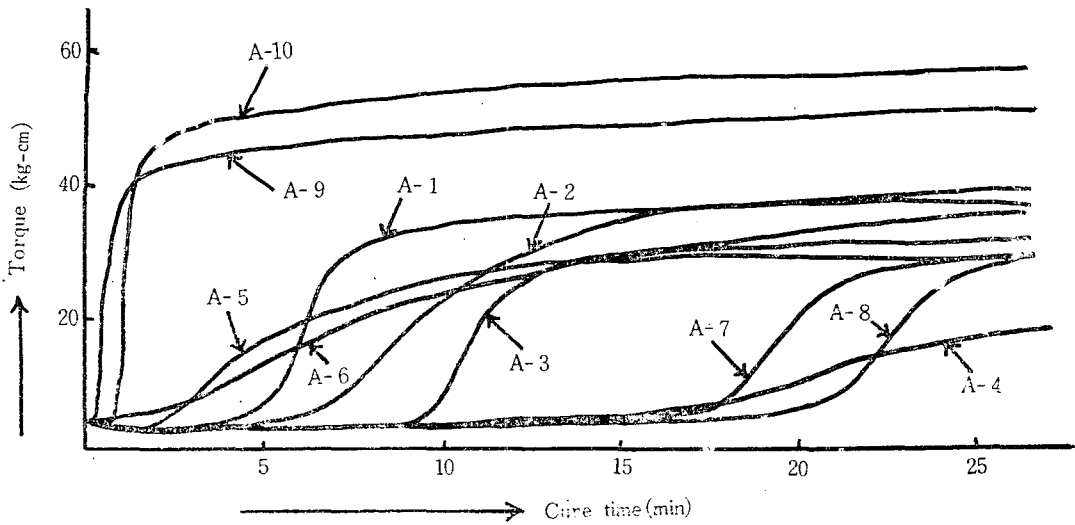


그림 1. 配合物の 加黃曲線(방치前)

### 3.2 軟化劑의 영향

- 1) 變色試驗 : 表 6과 같다.
- 2) 物性試驗 : 공기熱老化 및 變色試驗後의 物性結果는 表 7과 같다.

日光變色 試驗後의 物性結果는 일면만 日光曝露시킨 Data이나 공기 熱老化에 比하여 引張強度가 현저히 低下한다.

### 3.3 老防劑, 樹脂, 其他의 영향

- 1) 變色試驗 : 表 8과 같다.

## 4. 考 察

- 1) SBR 白色 配合物의 日光變色은 老防劑나 軟化劑에 依한 영향보다 加黃劑나 促進劑에 依한 영향이

表 6. 軟化劑의 曝露變色 試驗結果

種 別	曝露日數	加硫時間(分)	Original	3日	7日	15日	30日	60日
Control		15	9.5	6	5	3	3	2
		30	9	7	6	5	4.5	3.5
B-1		15	9.5	7	5	3.5	3	2
		30	9	7	7	5	4.5	4
B-2		15	9.5	6	5	3.5	3.5	3
		30	9	7	6.5	5	4.5	4
B-3		15	9.5	6.5	6	4.5	4	3.5
		30	9.5	6.5	6	4.5	4.5	4
B-4		15	9.5	6	5	3.5	3.5	3
		30	9	7	6.5	5.5	4	4
B-5		15	9.5	7	6.5	4.5	4	3.5
		30	9	7	6.5	5.5	4.5	4
B-6		15	9.5	6.5	5	3.5	3.5	2.5
		30	9.5	7	5.5	4	4	3.5
B-7		15	9.5	6.5	5	4	3.5	3
		30	9.5	7	6	4.5	4.5	4
B-8		15	9.5	6.5	4.5	3.5	3	2.5
		30	9.5	7	6	4	4	3.5

空氣熱老化與變色試驗後之物理性結果

表 7.

種別	老化條件		Original	空氣熱老化 (70°C × 72hrs)	日光曝露 (60日)	種別	老化條件		Original	空氣熱老化 (70°C × 72hrs)	日光曝露 (60日)	種別	老化條件		Original	空氣熱老化 (70°C × 72hrs)	日光曝露 (60日)
	試驗項目	試驗項目					試驗項目	試驗項目									
Control	Hardness 15'		58	71	73	B-3	Hardness 15'		54	58	62	B-6	Hardness 15'		61	68	68
	(JIS-A) 30'		62	72	75		(JIS-A) 30'		55	57	64		(JIS-A) 30'		63	70	70
	500% Mod' 15' (kg/cm <sup>2</sup> ) 30'		32	60	42		500% Mod' 15' (kg/cm <sup>2</sup> ) 30'		33	41	37		500% Mod' 15' (kg/cm <sup>2</sup> ) 30'		28	44	40
	Tensile 15' (kg/cm <sup>2</sup> ) 30'		40	66	61		Tensile 15' (kg/cm <sup>2</sup> ) 30'		36	43	37		Tensile 15' (kg/cm <sup>2</sup> ) 30'		42	55	45
			181	182	95			149	146	53					155	169	77
			183	199	100			143	143	52					164	145	72
	Elong' 15' (%) 30'		900	770	850		Elong' 15' (%) 30'		830	750	680		Elong' 15' (%) 30'		1020	830	810
			840	770	730			820	770	640				860	740	750	
B-1	Hardness 15' (JIS-A) 30'		62	67	72	B-4	Hardness 15' (JIS-A) 30'		59	65	69	B-7	Hardness 15' (JIS-A) 30'		54	67	66
	500% Mod' 15' (kg/cm <sup>2</sup> ) 30'		64	68	74		500% Mod' 15' (kg/cm <sup>2</sup> ) 30'		61	70	74		500% Mod' 15' (kg/cm <sup>2</sup> ) 30'		60	70	70
	Tensile 15' (kg/cm <sup>2</sup> ) 30'		30	58	49		Tensile 15' (kg/cm <sup>2</sup> ) 30'		30	51	44		Tensile 15' (kg/cm <sup>2</sup> ) 30'		28	46	37
			40	63	60			35	55	55				34	51	38	
			186	186	95			189	185	93				137	170	70	
			190	192	90			192	190	89				139	158	61	
	Elong' 15' (%) 30'		930	770	810		Elong' 15' (%) 30'		890	80	850		Elong' 15' (%) 30'		1000	840	800
			850	750	720			830	750	730				810	780	740	
B-2	Hardness 15' (JIS-A) 30'		56	60	66	B-5	Hardness 15' (JIS-A) 30'		60	63	66	B-8	Hardness 15' (JIS-A) 30'		58	65	67
	500% Mod' 15' (kg/cm <sup>2</sup> ) 30'		58	63	68		500% Mod' 15' (kg/cm <sup>2</sup> ) 30'		61	65	68		500% Mod' 15' (kg/cm <sup>2</sup> ) 30'		63	69	72
	Tensile 15' (kg/cm <sup>2</sup> ) 35'		30	36	34		Tensile 15' (kg/cm <sup>2</sup> ) 30'		32	45	41		Tensile 15' (kg/cm <sup>2</sup> ) 30'		25	43	41
			30	39	37			38	45	46				43	53	56	
			156	167	73			170	158	80				150	178	89	
			155	148	69			174	144	75				168	180	86	
	Elong' 15' (%) 30'		940	820	830		Elong' 15' (%) 30'		900	760	760		Elong' 15' (%) 30'		1040	860	830
			890	760	770			830	760	730				810	760	780	

表 8.

老防劑 樹脂 其他의 曝露 變色 試驗結果

種 別	曝露日數	加黃時間(分)	Original	3日	7日	15日	30日	60日
Control		20	9	6.5	5.5	5	5	3.5
		30	9	7	6	6	5.5	4
C-1		20	9	7	5	5	5	3.5
		30	9	7	6	6	5.5	4
C-2		20	9	7	5.5	5	4	3.5
		30	9	7	6	6	5	3.5
C-3		20	9	6.5	5	5	4	3.5
		30	9	7	5.5	5.5	5	4
C-4		20	9	6	4.5	4	3	2
		30	9	6.5	5	5	4	3.5
C-5		20	9.5	6	5	5	4	2.5
		30	9	7.5	6	6	5	3
D-1		20	9	6	5	4.5	3.5	2.5
		30	9	7	6	5.5	5	3.5
D-2		20	9.5	7	5	4	3.5	7.5
		30	9	7	5.5	5.5	4	3
D-3		20	9	6	5	4	3	2
		30	9	7	6	5.5	3.5	2.5
E-1		20	9.5	6	5	5	3.5	3
		30	9.5	6.5	5.5	5.5	5	4
E-2		20	9.5	6	4.5	4	3	2
		30	9	6.5	5	4	3.5	2.5
E-3		20	8.5	6	4	3	2	1.5
		30	8.5	6	4	3	2	1.5

크다.

특히 加黃의 程度는 變色에 가장 큰 영향을 미친다. 過酸化物(Di-cup 40C) 加黃이나 無黃(TT) 加黃 등은 變色도 적지만 加黃時間에 의한 變色의 영향도 적다.

그러나 黃一促進劑 加黃에서는 加黃의 程度가 영향이 크다.

즉 同一配合物에서 加黃時間이 적을수록 變色이 크고 加黃時間이 길어짐에 따라 變色이 적다.

이는 유리黃이 變色에 크게 영향을 미친다고 보아진다.

한편 活性劑는 變色에 別로 영향을 미치지 않는다.

2) 軟化劑에 의한 變色은 使用한 軟化劑의 組成이

대게 비슷하긴 하지만 軟化劑의 種類에 의한 變色의 差異는 加黃의 程度에서 오는 差異에 비하여 極히 적다.

그러나 軟化劑는 變色에 미치는 영향보다 物理的 性質에 미치는 영향이 크다고 보아진다.

공기熱老化 物性比較에서 老化前 物性は Naphtenic > Paraffinic > Spindle Oil 順으로 良好하나 老化後의 物性 즉 耐老化性은 逆으로 S > P > N 順으로 良好하다.

3) 老防劑 역시 變色에는 큰 영향을 미치지 않고 그 種類에 의한 差異도 적다.

樹脂나 脂肪酸등도 變色에는 無關하다. 그러나 Fac-tice는 크게 變色에 영향을 미친다.

<끝>