

틀作業 向上을 위한 프로세스用 配合劑

朴 永 南

1. 紹 介

彈性體의 加工성과 틀호름을 向上시켜 주기 위하여 100餘種 以上の 프로세스用 配合劑(processing agent)가 商品化되어 있다. 이들 各種 配合劑中 大部分이 脂肪酸으로 組成되어 있는 바, 本稿에서는 이들의 種類와 彈性體에 混合時 고무에 미치는 代表的인 特徵에 關하여 紹介하기로 한다. 다시 말하면 脂肪酸을 基礎로 한 프로세스用 配合劑의 簡單한 化學的 側面 뿐만 아니라 틀호름의 向上, 고무와의 配合時 取扱上的 注意 등에 關해서 考察하기로 하자.

프로세스用 配合劑는 少量의 脂肪酸이지만 彈性體는 물론 高分子物質에 對하여 이들 內部사슬에 潤滑役割을 한다. 例컨대 少量인 0.5phr의 스테아르酸 亞鉛을 熱可塑性 彈性體에 混合하면 호름성을 向上시켜 준다. 고무에 使用되는 代表的인 脂肪酸誘導體를 整理하면 다음과 같이 分類할 수 있다.

가. 脂肪酸

스테아르 酸

팔미트 酸

나. 脂肪酸 비누

1) 飽和 脂肪酸

스테아르酸 亞鉛

脂肪酸 칼슘

脂肪酸 나트륨 또는 칼륨

스테아르 酸 알루미늄

스테아르 酸 마그네슘

2) 不飽和 脂肪酸

올레 酸 亞鉛

다. 脂肪酸 에스테르

多官能 알코올 에스테르

에스테르 왁스

2. 脂肪酸 誘導體의 種類

2.1 脂肪酸類

스테아르酸은 加黃時 活性劑로서 各種 配合物에 널리 使用되고 있다. 活性劑의 役割 뿐만 아니라 로올러 作業效果와 틀에서의 成型物 離脫을 容易하게 하여 준다. 때문에 스테아르酸이 고무工業에 一般적으로 使用되는 配合加工劑이다. 스테아르酸의 添加量은 普通 2~3phr이며 低分子量이기 때문에 溶解度가 낮다.

우리가 흔히 스테아레이트(Stearate)라고 말하는 것은 脂肪酸混合物을 總稱하는 莫然한 表現이다. 이 混合物중에는 主로 팔미데이트類가 含有되어 있으며 이 외에도 不飽和 脂肪酸을 包含한 少量의 몇몇 脂肪酸이 含有되어 있다.

2.2 脂肪酸 金屬(비누)類

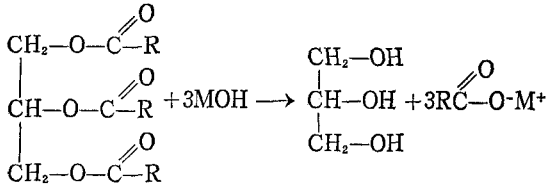
알칼리金屬과 脂肪酸과의 비누化反應으로 부터 多樣한 비누(金屬石鹼)를 製造할 수 있다. 이와같은 비누는 그림 1과 같이 製造된다.

飽和 또는 不飽和 脂肪酸비누들은 上記方法으로 製造되며, 特히 Zinc Oleate는 代表的인 不飽和 脂肪酸 비누에 屬한다.

Zinc Oleate의 主用途는 混合된 配合物의 表面 코팅劑 外에도 로올러上에서 粘性이 강한 配合物의 粘性防止用 加工助劑로 使用된다.

Zinc Stearate는 加黃에 無關하게 配合物에 添加할

*韓國東海工業(株)



MOH=金屬히드록시이드

M=K, Na, Ca, Mg 또는 Al

그림 1. 脂肪酸의 비누화

수 있는 바, 이는 酸基가 鹽形態로 中性化하여 遲延劑 役割을 하기 때문이다. 이의 分子量은 約 760으로 고무와의 相溶性 및 溶解性을 向上시켜 준다. 이의 添加量은 一般의 1~3phr程度이다.

脂肪酸의 亞鉛鹽 外에도 나트륨 또는 칼륨으로 부터 脂肪酸의 金屬鹽을 만들 수 있다. 이들의 代表的 用途는 니트릴고무와 같은 高極性彈性體, 一般彈性體의 프로세스用 加工劑로 利用된다. 이들의 添加量은 配合物表面이 充分히 混合될 수 있는 相當量을 添加할 수 있으며, 이의 作用은 마치 配合物의 內部的 脫離型劑 役割을 한다.

2.3 不飽和 脂肪酸 鹽類

不飽和 脂肪酸의 亞鉛鹽은 天然고무 또는 polyisoprene 등의 物理的 내립促進劑 役割을 하며 이들의 添加量을 높여 주면 脂肪酸이 作用하는 프로세스의 加工效果 뿐만 아니라 熱 또는 酸化에 의한 사슬切斷을 防止하는 安定化 役割도 한다. 이 鹽의 二重結合은 化學的 機械的 粉碎를 하는 동안 遊離 라디칼 發生의 安定化 役割을 한다. 同 方法으로 配合된 고무는 티오페놀類 등과 같은 化學的인 내립促進劑 보다 高引裂強度 및 高彈性을 나타낸다.

2.4 脂肪酸 에스테르類

脂肪酸과 이들의 金屬鹽(비누)은 고무配合物에 制限된 溶解性을 가지고 있다. 前述과 같이 이러한 特性 때문에 어떤 配合에서는 오히려 長點이 될 수가 있다. 그러나 技術者가 프로세스의 加工助劑와 불르음 問題 등의 相溶性을 顧한다면 脂肪酸 에스테르를 使用하면 解決할 수 있다. 特히 多官能의 알코올로 構成된 脂肪酸 에스테르는 脂肪酸 또는 金屬비누 보다도 相溶性이 좋다. 脂肪酸 에스테르의 製造方法은 다음 그림 2와 같다.

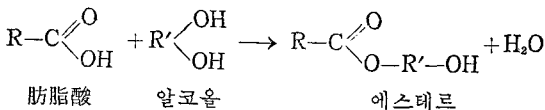


그림 2. 脂肪酸에스테르의 製造

이들의 物理的 形象 및 녹는 點은 反應度에 따라 調整할 수 있다. 한편 微細粉末의 실리카에 이들 에스테르를 懸濁化한 것은 飛散되지 않으므로 고무와의 配合時, 取扱이 簡便하며 能率的인 作業을 할 수 있다. 配合面에 있어서도 이들 脂肪酸 에스테르는 카아본 블랙 또는 非黑色 充填劑와 고무와의 配合作業을 向上시킨다.

2.5 脂肪酸 誘導體의 混合物

上記에서는 各各 獨立된 配合劑에 關하여 紹介되었다. 그러나 여기서는 이들 各各을 混合하여 相乘效果를 나타내는 混合物, 다시 말하면 脂肪酸, 亞鉛 및 칼슘비누를 왁스에서 混合製造할 수 있다. 이들의 代表的인 化合物은 Myricyl palmitate로서, 이는 單獨化合物이 發揮할 수 없는 溶解度를 向上시킨다. 이들의 性狀은 大體로 페이스트狀이며 加工性을 上昇시킨다.

어떤 경우에는 이들이 脂肪酸化合物의 混合外에도 에스테르類의 可塑劑를 含有한 것이 있는데, 이들의 特徵은 니트릴고무와 같은 高極性 彈性體에 매우 效果的인 것이다.

3. 프로세스用 配合劑의 評價實驗

各種 配合劑의 化學的 考察과 함께, 여기서는 이들을 作業性 및 흐름성에 끼치는 影響을 評價하고자 實驗室的으로 行하였다.

이를 評價하기 위하여는 다음 表 1에서와 같이 4種의 脂肪酸 配合劑를 選擇하였는 바, 脂肪酸 에스테르는 一定한 反應條件下 官能性 알코올類와 脂肪酸과의 反應生成物이며 이 生成物을 微細粉末의 실리카에 懸濁시킨다. 懸濁된 脂肪酸 에스테르는 飛散 또는 흐트러지지 않기 때문에 容易하게 무게를 달 수 있고 取扱이 容易하다. 이의 녹는 點은 約 50°C인 바, 이는 고무와의 混合이 容易함을 뜻한다.

表 1. 프로세스用 配合劑

品 名	商品名	녹는點(°C)
脂肪酸 에스테르	WB 212	50
脂肪酸 칼슘	WB 16	95
脂肪酸 亞鉛	A 60	75
脂肪酸과 알코올 및 에스테르의 混合物	W33 Flakes	50

두번째 物質은 3個 以上の 飽和 脂肪酸混合物의 칼슘鹽이다. 이들은 化學的으로 極성이기 때문에 極性 彈性體에 效力이 높다. 이것도 不活性 媒體에서 懸濁시켜 製造하기 때문에 工場에서 容易하고 便利하게 使用되고 있다.

不飽和脂肪酸의 亞鉛鹽은 flake狀이며 이 속에 少量의 不活性 充填劑가 含有되어 있다.

4번째의 프로세스用 配合劑는 flake狀으로서 脂肪酸, 脂肪酸에스테르 및 脂肪族 알코올의 混合物이다.

4. 고무와의 配合試驗

4.1 天然고무

天然고무의 配合는 2段階로 混合하였고 加黃促進劑 및 黃을 除外한 모든 配合藥品를 密閉式 混合機에 添加하였다. 加黃시스템을 밑에서 加하였다.

프로세스用 配合劑들은 密閉式 混合機에서 添加하였다. 天然고무配合는 表 2에서와 같이 射出用 몰드配合에 準하였다. 이때 使用된 4種의 配合劑 添加量은 各 各 1.5~2.0phr 이었다.

表 3은 表 2에 의한 配合物의 實驗室的 資料에 關한 것이다. 이에 의하면 脂肪酸의 亞鉛鹽이 무으니粘度를

表 2. 天然고무配合

配合藥品	1	2	3	4	5
RSS #1	100	100	100	100	100
스테아르 酸	2	2	2	2	2
酸化 亞鉛	5	5	5	5	5
老化防止劑	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
카아본블랙 FEF	35	35	35	35	35
카아본블랙 MT	25	25	25	25	25
黃	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
MBTS	1	1	1	1	1
TMTD	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
脂肪酸 에스테르	0.0	2.5	—	—	—
脂肪酸 칼슘	0.0	—	2.5	—	—
脂肪酸 亞鉛	0.0	—	—	2.5	—
混合物	—	—	—	—	2.5

表 3. 天然고무加黃體의 物理的 特性

試驗項目	配合種類				
	none	脂肪酸 에스테르	脂肪酸 칼슘	脂脂肪酸 亞鉛	混合物
무으니粘度* ML ₁₊₂ , 100°C	64	71	68	55	63
押出率(%) 增加	0.0	+12	+6	+8	+3
Spiral Mold 흐름速度 (cm/min)	42	39	41	41	35
硬度(쇼아A)	68	69	68	68	68
引張强度(MPa)	19	19	19	19	20
伸張率(%)	470	430	480	380	360
300% 모듈러스 (MPa)	12	12	12	15	15

* 143°C에서 加黃

가장 낮게 하는 役割을 하는데 이 粘度測定은 오랫동안 加工性測定의 主要方法중의 하나이다. 고무工場에서는 여러가지 剪斷速度를 規定하는데 一般的으로 徐徐히 움직이는 일은 10~20sec⁻¹이며 射出成形에서는 1000sec⁻¹이다.

에스테르型 프로세스配合劑는 무으니粘度試驗에서 別다른 效果를 나타내고 있지 않으나, 實際 現場에서는 이 에스테르가 天然고무의 分解에 相當한 效果를 주며 壓縮成型 및 移送成型의 特性도 向上시켜 준다.

高速 押出試驗은 全 試料에 實施하였는데 2mm「다이」를 使用하였다. 資料에 의하면 脂肪酸誘導體가 含有된 配合物만이 押出速度가 좋았다. 이 중에서도 脂肪酸 에스테르配合劑가 顯著的 增加를 보였고 그 다음이 不飽和 脂肪酸의 亞鉛鹽이었다.

틀에서 나선형으로 押出되어 나오는 Spiral mold는 낮은 剪斷速度(移送)試驗이다. 同 試驗 即, 配合物의 흐름速度는 混合脂肪酸誘導體만이 多少 速度가 늦을 뿐 나머지는 큰 差異가 없었다.

大量 生産體制인 現場에서는 모두가 틀 흐름을 조금씩이나마 向上시키는 것으로 알고 있다.

나머지 引張强度, 伸張率, 모듈러스 및 硬度에 있어서 어떠한 配合物이라도 큰 差異가 없었다.

4.2 니트릴고무

니트릴고무는 主로 耐油性이 要求되는 部門에 利用되는 바, 例컨대 射出成型品 또는 移送成型品의 시일類, O-링類, 各種 耐油用 部品에 需要가 增加하고 있다. 다음 表 4는 5가지 配合 即, 프로세스用 配合劑가 含有된 5種의 配合劑를 加한 것이다.

配合劑의 添加量은 各 各 3phr씩이며 表 5는 이들에 關한 粘度, 흐름性 等이다. 이들 配合劑가 含有된 配

表 4. NBR配合

配合藥品	1	2	3	4	5
NBR-med. ACN	100	100	100	100	100
DOP	10	10	10	10	10
카아본블랙(FEF)	70	70	70	70	70
카아본블랙(SRF)	30	30	30	30	30
스테아르 酸	2	2	2	2	2
酸化亞鉛	5	5	5	5	5
老化防止劑	1	1	1	1	1
黃	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
CBS	1	1	1	1	1
TMTD	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
脂肪酸 에스테르	0	3	—	—	—
脂肪酸 칼슘	0	—	3	—	—
脂肪酸 亞鉛	0	—	—	3	—
混合物	0	—	—	—	3

表 5. NBR加黃體의 物理的 特性

試驗項目	配合種類				
	none	脂肪酸 에스 테르	脂肪酸 칼슘	脂肪酸 亞鉛	混合物
무오니粘度 ML ₁₊₄ , 100°C	102	89	88	97	100
押出率(%) 增加	0	+35	+40	+38	+29
Spiral mold 흐름速度 (cm/min)	26	45	48	47	44
硬度(쇼아A)	68	69	68	68	68
引張強度(MPa)	19	19	19	19	20
伸張率(%)	470	430	480	380	360
300%, 모듈러스 (MPa)	12	12	12	15	15

加黃條件: 166°C에서 20分

合物的 무오니粘度는 含有치 않은 것 보다 낮는데, 이 중에서도 高極性인 脂肪酸의 칼슘鹽이 가장 效果의인 데 이는 니트릴고무가 極性이기 때문으로 推定된다. 그 다음 脂肪酸 에스테르가 2번째의 效果를 나타내었다.

4種의 脂肪酸誘導體 모두가 押出速度 및 Spiral mold flow를 向上시키지만 脂肪酸의 칼슘鹽이 가장 優秀하였다. 實際 이같은 事實이 現場에서도 一致하다. 이와 같은 製品은 니트릴고무의 押出成形과 作業에 生産性 高潮 뿐만 아니라 壓縮成形, 移送 및 射出成形 時의 트라블緩和를 위하여 널리 使用되는 方法이다.

硬度, 引張強度, 伸張率 및 모듈러스에 있어서, 이들 配合劑를 니트릴고무에 添加하여도 物理的 變化를 미치지 않는다. 때문에 니트릴고무配合時 脂肪酸誘導體를 添加하여 相當한 效果를 보고 있다.

4.3 폴리클로로프렌의 射出成形

射出成形은 機械的인 製品의 連續生産이란 理由로 서 이의 人氣는 점차 增加되고 있는 바, 相當量의 自動車用 製品이 이에 屬한다. 射出成形時의 剪斷速度는 一般的으로 800~1000 sec⁻¹인데 이는 다른 고무에 비하면 매우 높은 數值이다.

自動車용으로 柔軟하면서도 彈力이 좋은 bellows(柔軟性이 좋고 주름이 잡힌 고무製品)를 評價하기로 하자. 우선 40리터 容量의 密閉式 混合機에서 다음 表 6의 配合와 같이 行하였다. 肪飽酸의 칼슘鹽 配合劑는 카아본 블랙과 함께 mix cycle의 中間에 添加하였다.

이들 混合配合物의 物理的 特性은 表 7에 나타내었는데, 이에 의하면 프로세스用 配合劑가 含有된 配合物은 무오니 스크오치時間이 增加되었다. 이는 配合溫度가 配合劑가 含有치 않은 것 보다 낮기 때문이다.

硬度, 引張強度, 伸張率 等の 餘他 物理的 特性에 있어서는 配合劑가 別다른 影響을 미치지 않았다.

表 6. 폴리클로로프렌고무의 配合

配合藥品	1	2
CR-WHV	34	34
CR-WRT	66	66
酸化 마그네슘	4	4
酸化 亞鉛	5	5
카아본 블랙(FEF)	40	40
카아본 블랙(SRF)	30	30
왁스	2.2	2.2
老化防止劑	3	3
폴리에스테르 可塑劑	15	15
Rape seed oil	8	8
ETU	1	1
TMTD	1.5	1.5
脂肪酸 칼슘	—	3

表 7. 폴리클로로프렌고무加黃體의 物理的 特性

試驗項目	配合種類	
	none	脂肪酸 칼슘
무오니스코오치, 140°C		
T ₅ (分)	5	5.5
T ₃₅ (分)	7.5	7.8
比重	1.35	1.35
硬度(쇼아A)	60	59
引張強度(MPa)	16	16
伸張率(%)	350	370

實際 Werner and Pfeleider社의 射出成形機인 GSP 400/63p에 의한 生産(現場) 實驗을 試圖하였는 바, 이에 따른 여러 條件과 試驗結果는 表 8과 같다.

表 8. 폴리클로로프렌고무의 射出試驗

項 目	none	脂肪酸 칼슘
射出時間(초)	17	9
사이클當 平均 不良	0.6	0.1
사이클當 金型에 의한 不良	0.9	0.3
生産量(%)	74.6	93.2

射出條件, 틀의溫度 200°C, 射出壓力 1260Kp/Ocm, Clamping 壓力 250MP, 加黃時間 1.5分

프로세스用 配合劑가 含有된 配合物은 射出時間이 顯著히 짧았다. 이는 配合劑에 의한 높은 剪斷速度 때문이다.

또한 사이클當 射出에 따른 不良率, 틀흐름의 不良이 減少되었다. 結局 生産效率面에 있어서, 配合劑가 含有치 않은 것은 74.6%임에 비해 配合劑 含有 配合物의 生産效率性은 93.2%임과 同時에 物理的 特性的 低下를 가져오는 어떤 要因도 發見할 수 없었다.

<p.45에 계속>

結 論

溶液重合 프로세스로서 IR의 製造技術의 特徵을 論하였다. 프로세스의 綜合的 結論은 表 5를 參照하면 하나 하나 列學하지 않아도 理解할 것으로 思料된다. 世界的으로 IR의 工業的 生産을 始作한 會社는 아직 몇 個社에 지나지 않는다. 이같은 理由는 ① 天然고무의 價格이 安定勢에 있고, ② 高價인 原理로 부터 이 스프렌을 抽出하려면 比例的으로 높은 코스트가 따르며, ③ 아직도 低廉한 IR고무의 合成方法이 確立되어 있지 않기 때문이다. 그러나 最近의 文獻과 特許에 의하면 이들과 關聯된 內容을 많이 接할 수 있는 바 相當한 改良技術이 蓄積되었을 것으로 생각된다. 또한 將次天然고무의 安定價格이 무너지던 IR고무의 生産은 本格的으로 始作될 것이다.

參 考 文 獻

- 1) 關稅廳, 貿易統計年報(1973~1978年)
- 2) 崔 俊鐵, 고무學會誌, 13 (2) 133 (1978)
- 3) Chem. & Eng. News, May (17) 50 (1969)
- 4) 前田, 工業材料, 15 (4), 43 (1967)
- 5) R. E. Lynn, J.C. Healy, Chem. Eng. Progre-

- ss, 57 (5), 46 (1961)
- 6) C.T. Winchester, Ind. Eng. Chem., 51 (1), 19 (1939)
- 7) Shell, U.S. Patent 3,065,218 (Nov. 20 1962)
- 8) 山崎, 高分子의 合成, 121, 化學同人 (1961)
- 9) Goodrich-Gulf, U.S. Patent, 3,165,503 (Jan. 12, 1965)
- 10) W.M. Saltman, F.S. Farson, E. Schoenberg, Rubber and Plastics Age, 46 (5), 502 (1965)
- 11) Goodrich-Gulf, U.S. Patent 2,977,349 (Mar. 28, 1961)
- 12) M. Bruzzone, W. Marconi, S.Noë, Hydrocarbon Processing, 47 (11), 179 (1968)
- 13) E.F. Engel, J. Shafer, K.M. Kiepert, Rubber Age, 96 (3) 410 (1964)
- 14) Rubber Age, June 114 (1967)
- 15) CMC 發行. Cost and Price, 3, 365 (1977)
- 16) Phillips, U.S. Patent 3,223,693 (Dec. 14, 1965)
- 17) International Pacific Economy Corp., 日本特許 45-5513 (Feb. 24, 1970)

<p. 55에 이어서>

5. 結 論

商品化되고 있는 各種 프로세스用 配合加工劑의 化學的인 系統的 分類와 이들의 化學에 關하여 論하였다. 여기서의 主要因子는 配合劑와 고무와의 相溶性뿐만 아니라 效率性에 對한 것이다.

여러가지 프로세스用 配合加工劑의 흐름特性에 關한 評價資料는 天然고무와 니트릴고무에 添加하여 이들의 效果를 評價하였다. 틀의 性흐름을 行하는 동안 物理的 特性의 低下를 주지 않았다. 이것은 配合物의 過多 흐름 또는 다이스內에 엉겨 붙는 것을 防止할 수 있음은 물론, 作業性과 物理的 特性에 나쁜 影響을 끼치지 않고서도 生産性을 增加시켜 준다.

射出成形的 現場試驗에서는 脂肪酸의 칼슘鹽 配分劑가 含有된 폴리클로로프렌고무配合物을 使用하였다. 試驗結果에 의하면 脂肪酸 誘導體를 添加한 配合物은

射出時間이 짧았고 成形에 따른 問題點을 減少시켰다.

이러한 여러가지 資料들은 고무工業에서 널리 使用되는 複雜한 프로세스用 配合劑의 技術的인 理論을 紹介하였다.

同 資料는 어디까지나 實驗室的인 條件에서 行하였기 때문에 現場條件과는 多少 差異가 있다. 그러므로 各 工場에서는 自體의 條件에 맞도록 配合劑의 添加量을 調整·修正하는 것이 當然하다. 一般的으로, 實驗室에서 彈性體의 흐름 또는 加工性이 조금이라도 改善되어 現場에서 實施하면 이들의 效果는 더욱 增大되는 것이 普遍的이다.

6. 參 考 資 料

- W.H. Klingensmith, D. Brichzin & E. Bottcher, *Elastomerics*, 28 (1978)