

# 配合고무의 加黃溫度 係數

李 洪 燮\*

## 要 旨

Mooney 粘度計의 scorch time을 利用하여 加黃溫度 係數를 測定하였다.

그 結果, 加黃溫度 係數는 溫度가 10°C 上昇時마다 대개 1.6~2.6의 値를 나타내나 加黃劑나 促進劑의 種類와 量에 따라 變한다.

특히 黃一促進劑 配合物에서의 加黃溫度 係數는 配合劑에 대한 黃과 促進劑의 使用量에 關係하며 그 영향은 黃쪽이 크다.

또한 黃은 加黃溫度가 145°C 근처에서 가장 活性化되며, 加黃溫度 係數는 높게 된다.

## 1. 머릿말

一般的으로 고무의 加工製品은 配合劑의 混合에서 加黃前 工程까지 몇차례 熱을 받게 되고, 또한 長時間 저장도 하게 된다.

이로 因하여 흔히 우리들은 calender나 押出工程中에 이와 같은 긴 熱履歷으로 因하여 早期加黃현상(scorch 현상)을 당하게 된다. 이는 加黃劑가 混合된 配合고무가 室溫에서도 서서히 化學反應이 일어나고 있으며 溫度가 上昇함에 따라 그 反應時間은 더욱 빨라지기 때문이라 생각한다.

따라서 이와 같은 溫도와 加黃時間과의 關係, 즉 加黃溫度 係數(일명  $\alpha$ 로 表示)를 알므로서 加工工程中에 일어날 수 있는 scorch 현상을 미리 豫상할 수 있고, 測定時間을 短縮할 수 있으며, 나아가 製品의 最終 加黃時間 推定에도 좋은 參考가 될 줄 안다.

\* 韓國合成고무工業(株)

## 2. 實 驗

### 2.1. 配 合

6" test roll을 利用하여 roll溫度 50±5°C (rpm : 24×33.6)에서 batch當 混練時間을 30分으로 하였다.

### 2.2. 測定方法

Mooney 粘度計를 利用하여 測定溫度를 125~135°C, 135~145°C의 10°C 간격으로 2단계로 구분, scorch time ( $t_s$ )을 測定하고 그 各各의 測定倍數를 平均하여 加黃溫度 係數로 表示하였다.

## 3. 結果 및 考察

### 3.1. Polymer別 加黃溫度 係數

各種 polymer의 標準配合(表 1)에 依한 加黃溫度 係數는 表 2와 같다.

表 2에서 金屬酸化合物 加黃인 CR의  $\alpha$ 值가 가장 낮다.

黃 加黃物 中에서는 BR이 比較的 낮고 IIR, EPDM 이 높다.

이 結果에서 加黃溫度 係數는 配合고무中的 配合劑에 대한 黃과 促進劑의 使用量이  $\alpha$ 值에 關係함을 알 수 있다.

그러나 IR만은 例外이다.

한편 表 3에서 polymer에 대한 測定溫度別  $\alpha$ 值를 比較하면 高溫으로 갈수록  $\alpha$ 值는 낮게 되며 145°C 근처에서 가장 높음을 알 수 있다.

表 1. Polymer의 標準配合

| Ingredients  | Polymer | NR     | IR     | SBR    | BR    | NBR   | CR     | EPDM  | IIR    |
|--------------|---------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|-------|--------|
| Polymer      |         | 100    | 100    | 100    | 100   | 100   | 100    | 100   | 100    |
| ZnO          |         | 5      | 5      | 3      | 3     | 3     | 5      | 5     | 3      |
| Stearic acid |         | 2      | 2      | 1      | 2     | 1     |        | 1     | 1      |
| HAF black    |         | 35     | 35     | 50     | 60    | 40    |        | 50    | 50     |
| SRF black    |         |        |        |        |       |       | 30     |       |        |
| Aromatic oil |         |        |        |        | 15    |       |        |       |        |
| PBNA         |         |        |        |        |       |       | 1      |       |        |
| Sulfur       |         | 2.25   | 2.25   | 1.75   | 1.5   | 1.5   |        | 1.5   | 1.75   |
| MgO          |         |        |        |        |       |       | 4      |       |        |
| TBBS         |         | 0.7    | 0.7    | 1.0    | 0.9   | 0.7   |        |       |        |
| TT           |         |        |        |        |       |       |        | 1.5   | 1.0    |
| M            |         |        |        |        |       |       |        | 0.5   |        |
| Na-22        |         |        |        |        |       |       | 0.35   |       |        |
| Total        |         | 144.95 | 144.95 | 156.75 | 182.4 | 146.2 | 140.35 | 159.5 | 156.75 |

表 2. Polymer의 加黃溫度 係數

| Polymer    | $\alpha/10^\circ\text{C}$ |
|------------|---------------------------|
| NR         | 1.97                      |
| IR         | 1.86                      |
| E-SBR 1502 | 1.92                      |
| E-SBR 1712 | 1.90                      |
| S-SBR 2003 | 1.99                      |
| BR         | 1.82                      |
| NBR        | 1.97                      |
| CR         | 1.56                      |
| EPDM       | 2.05                      |
| IIR        | 2.07                      |

表 3. 測定溫度別 加黃溫度 係數

| 測定溫度(°C) | 中間溫度(°C) | NR   | SBR  | BR   | NBR  | CR   | EPDM |
|----------|----------|------|------|------|------|------|------|
|          |          |      |      |      |      |      |      |
| 115~125  | 120      | 2.02 | 1.83 | 1.70 | 1.83 | 1.51 | 1.75 |
| 125~135  | 130      | 1.92 | 1.85 | 1.81 | 1.94 | 1.59 | 2.02 |
| 135~145  | 140      | 2.02 | 1.98 | 1.82 | 2.00 | 1.53 | 2.08 |
| 145~155  | 150      | 1.63 | 1.70 | 1.85 | 1.76 | 1.51 | 1.99 |
| 155~165  | 160      | 1.48 | 1.67 | 1.78 | 1.62 | 1.58 | 1.77 |

이는 高溫으로 인한 熱損失도 생각할 수 있겠으나 黃-促進劑 加黃에서 加黃溫度가 145°C 근처에서 黃이 가장 活性化함을 알 수 있다.

그러나  $\alpha$ 值의 drop경향은 BR, EPDM과 같은 合成고무인 경우 155°C까지는  $\alpha$ 值가 평탄하나 天然고무인 경우는 낮은 溫度에서  $\alpha$ 值가 크며 高溫으로 갈수록 drop 현상이 크다.

따라서 天然고무를 合成고무 보다 加黃溫度를 낮게 하는 것도 이와 같은 理由中の 하나가 아닌가 생각된다. 그러므로 現場에서 그림 1과 같은 配合고무에 대한 等價加黃 曲線(溫度-時間對數關係 曲線)을 만들어 두면 경사 角  $\theta$ 의  $\tan \theta$ 로서 容易하게  $\alpha$ 值를 알 수 있게 된다.

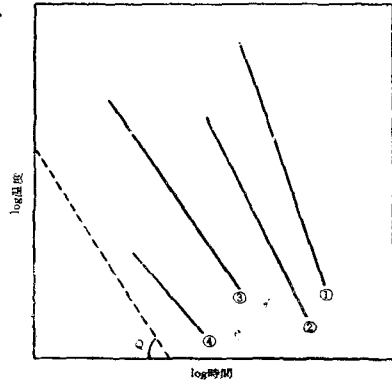


그림 1. 等加黃 曲線

### 3.2. 加黃劑 및 促進劑

加黃溫度 係數는 加黃劑 및 促進劑의 種類와 量에 따라서도 變한다.

表 4의 NR 및 NBR의 實用配合에 대한 加黃溫度 係數를 表 5에 나타내었다.

表 5에서 過酸化 物 加黃의  $\alpha$ 值가 높다. 黃-促進劑 加黃物에서 天然고무의 경우는 黃의 量이나 促進劑의 種類에 따라 別로 差異를 볼 수 없으나 NBR의 경우는 큰 差異를 나타낸다.

즉 同一配合物에서  $\alpha$ 值에 미치는 영향은 促進劑 보다 黃쪽이 크다고 보아지며 TT加黃은 현저히 낮다.

表 4. 實 用 配 合

| NR配合         |       | NBR配合        |       |
|--------------|-------|--------------|-------|
| NR           | : 100 | NBR          | : 100 |
| ZnO          | : 5   | ZnO          | : 5   |
| Stearic acid | : 2   | Stearic acid | : 1   |
| HAF black    | : 50  | FEF black    | : 40  |
| Aromatic oil | : 5   | DOP          | : 5   |
| 加黃劑, 促進劑     | : 變量  | 加黃劑, 促進劑     | : 變量  |

表 5. 加黃劑 促進劑別 加黃溫度 係數

| Polymer | 加黃劑, 促進劑 (phr) |            | $\alpha$ |
|---------|----------------|------------|----------|
| NR      | DCP-40C        | : 2.5      | 2.64     |
|         | Sulfur+DM      | : 2.25+1.0 | 1.88     |
|         | Sulfur+DM      | : 2.25+1.5 | 1.90     |
|         | Sulfur+DM      | : 3.0+1.0  | 1.89     |
|         | Sulfur+CZ      | : 2.25+1.0 | 1.91     |
|         | Sulfur+TS      | : 2.25+0.5 | 1.92     |
| NBR     | DCP-40C        | : 2.5      | 2.30     |
|         | Sulfur+DM      | : 1.5+1.5  | 1.97     |
|         | Sulfur+TS      | : 1.5+0.4  | 1.92     |
|         | Sulfur+TT      | : 0.2+3.0  | 1.83     |

參考로 黃의 量이  $\alpha$ 值에 미치는 影響의 一例를 그림 2에 나타내었다.

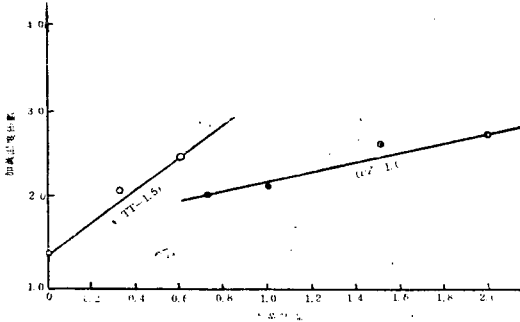


그림 2. 黃의 量과 加黃溫度 係數

### 3.3. 補強劑

加黃溫度 係數에 대한 補強劑의 影響을 表 6 및 表 7에 나타내었다.

表 6. 補強劑 配合

|              |         |
|--------------|---------|
| NR           | 100phr. |
| ZnO          | 3       |
| Stearic acid | 2       |
| Sulfur       | 2.3     |
| CZ           | 0.6     |
| 補 強 劑        | 變 量     |

表 7. 補強劑別 加黃溫度 係數

| 補強劑 種類         | $\alpha$ |
|----------------|----------|
| 純고무 配合         | 2.00     |
| HAF 30phr.     | 1.95     |
| HAF 50phr.     | 1.89     |
| Zeo-sil 30phr. | 2.35     |
| Zeo-sil 50phr. | 2.20     |
| Clay 100phr.   | 2.03     |
| Ebonite 配合     | 2.50     |

(但: Zeo-sil, Clay 配合은 DEG 2phr 追加  
Ebonite 配合: NR100+Sulfur 40phr)

이 結果에서도 補強劑의 量이 增加할수록 다시 말해 配合劑에 대한 黃과 促進劑의 使用比率이 적을수록  $\alpha$  値는 낮게 된다.

한편 white carbon과 clay 配合物의  $\alpha$ 值가 높은 것은 活性劑 DEG의 影響이라 생각한다.

## 4. 結 論

以上の 結果를 볼때 고무의 實用配合物에서 加黃溫度 係數는 加黃溫度가 115~165°C 範圍에서 溫度가 10°C 上昇時 마다 대개 1.6~2.6值를 나타내며 이 結果는 Ambelang의 實驗報告書 1.5~2.5值와 거의 일치한다.

또한 Allenius의 反應時間과 反應速度와의 關係式

$$K_0 = K_T \alpha \frac{\theta - T}{10}$$

$\alpha=2$ 로서 溫度가 10°C 當 scorch time은 1/2이 된다고 報告하고 있다.

이와 같이 一般的으로 溫度 10°C 當 加黃溫度 係數는 2로 通하고 있으나 加黃劑나 促進劑의 種類와 量에 따라 差異가 있으며 加黃溫度에 따라서도 差異가 있을을 再言해 둔다.

## 參 考 文 獻

1. J.C. Ambelang, et al, Rubber Chem. & Tech., 35, 92(1962)
2. 古川, 金子, 日本고무協會誌, 33, 915(1960)
3. Whitby, Synthetic Rubber, p. 396
4. Alliger, Vulcanization of Elastomers, p. 58