

NR, SBR, CR 및 NBR의 Reinforcing agent

効果에 관한 研究

崔 在 煥*

I. 諸 論

고무工業에 있어서 配合劑의 種類 및 量을 決定하는 것은 대단히 重要하다.

그리고 크게 영향을 주는 것은 配合劑의 種類를 잘 선택하므로써 고무의 物理的 性質을 向上시킬수 있다.

最近의 고무工業은 國際競爭力을 이기기 위해 저렴한 가격으로 좋은 製品을 만들려고 補強劑의 研究가 계속되고 있다.

配合劑中에는 充填劑 및 補強劑가 원가에 미치는 영향이 크고 또多樣하게 使用되고 있다.

또 少量의 補強劑를 使用하여 고무의 特性인 彈性을 높이고 物理的 性質을 向上시키는 研究도 하고 있다.

本 研究에서는 고무分子와 反應하여 補強效果를 높이는 reinforcing agent인 bis-(3-[triethoxisilyl]-propyl)-tetrasulfane을 NR, SBR, CR 및 NBR에 少量씩 變量 使用하였을 때 이들 加黃物의 scorch time과 引張強度, 引裂強度, 反撥彈性 등의 物理的 性質을 比較 檢討하였다.

II. 實 驗

1. 實驗材料

- 1) NR: 말레이시아産, RSS #3
- 2) SBR(Styrene-Butadiene Rubber)
韓國合成고무, KOSYN 1502
- 3) NBR(Acrynitrile-Butadiene Rubber)
日本合成고무, (日)제품, JSR N230 SH

- 4) CR(Chloroprene Rubber)
東洋曹達, (日)제품, Skyprene B-30
- 5) ZnO(Zinc Oxide)
國際化成, (韓)제품, 特號亞鉛華
- 6) MgO(Magnesium Oxide)
協和化學, (日)제품, Kyowamag 150
- 7) Sulfur
고무用 1種
- 8) White Carbon
韓佛化學, (韓)제품, Zeosil 45
- 9) 促進劑 DM
大內新興, (日)제품, Nocceler DM
化學名: Dibenzothiazyl disulfide
- 10) 促進劑 CZ
大內新興, (日)제품, Nocceler CZ
化學名: N-cyclohexyl-2-benzo thiazole sulfenamide
- 11) 促進劑 D
川口化學, (日)제품, Accel D
化學名: Diphenyl guanidine
- 12) 促進劑 22
川口化學, (日)제품, Accel-22
化學名: 2-Mercaptoimidazoline
- 13) Stearic acid
天光油脂, (韓)제품
- 14) 促進劑 TT
川口化學, (日)제품, Accel TT
化學名: Tetramethyl thiuram disulfide
- 15) Reinforcing agent
Degussa社, (獨)제품, Si 69
分子式: C₁₈ H₄₂ O₆ S₄ Si₂, MW: 537.4, 比重: 1.074(20°C) PH: 7~8, 점도: 11.4CP

*平和産業株式會社

(20°C), 인화점 : 218°C

2. 實驗機器

- 1) Openmill : 8"×16", 日本 Roll社製(日)
- 2) Mooney Viscometer : Toyoseiki社製(日)
- 3) Hardness tester : JIS, Shore A, Tecoki社製(日)
- 4) Tensile Testing machine : 300kg, 東光精密機械(韓)
- 5) Resilience tester : Uesima社製(日)

3. 實驗方法

1) 配合表

本實驗에 適用한 고무配合은 다음 Table. 1과 같다.

Table. 1. Recipe for NR, SBR, CR and NBR Vulcanizates.

Recipe No	NSI-0	NSI-0.5	NSI-1.0	NSI-1.5	NSI-2.0	NSI-2.5
RSS #3	100	100	100	100	100	100
Zeosil 45	40	40	40	40	40	40
ZnO	5	5	5	5	5	5
Stearic acid	2	2	2	2	2	2
S	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
DM	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
D	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Si 69	—	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5

Recipe No	SSI-0	SSI-0.5	SSI-1.0	SSI-1.5	SSI-2.0	SSI-2.5
SBR 2502	100	100	100	100	100	100
Zeosil 45	50	50	50	50	50	50
ZnO	5	5	5	5	5	5
Stearic acid	2	2	2	2	2	2
S	2	2	2	2	2	2
C Z	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
D	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
Si 69	—	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5

Recipe No	BSI-0	BSI-0.5	BSI-1.0	BSI-1.5	BSI-2.0	BSI-2.5
NBR N230SH	100	100	100	100	100	100
Zeosil 45	40	40	40	40	40	40
ZnO	5	5	5	5	5	5
Stearic acid	2	2	2	2	2	2

S	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
DM	1	1	1	1	1	1
TT	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Si 69	—	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5

Recipe No	CSI-0	CSI-0.5	CSI-1.0	CSI-1.5	CSI-2.0	CSI-2.5
Skyprene B-30	100	100	100	100	100	100
Zeosil 45	40	40	40	40	40	40
ZnO	5	5	5	5	5	5
MgO	4	4	4	4	4	4
Stearic acid	2	2	2	2	2	2
Accel-22	1	1	1	1	1	1
Si 69	—	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5

2) 混合 및 加黃

混練은 지름 8", 길이 16", 회전비 1 : 1.25의 Roll 를 使用하여 混練하였다.

Roll 간격은 3mm로 조정하고 Roll 溫度는 65°C로 하여 고무와 補強劑 Si 69, 黃, 亞鉛華, MgO, 맥카본 Stearic acid, 促進劑 順으로 配合하였다.

電氣加熱式 프레스로 NR, SBR, CR은 150°C, NBR은 165°C에서 NR은 15분, SBR은 25분, CR은 20분, NBR은 20분 加黃시켜 物理的 試驗을 하였다.

3) 試驗方法

(1) 무으니 점도試驗

KSM 6605(未加黃고무 物理 試驗方法)에 따라 예열 시간 1분, 로우터 作動時間 4분으로하여 試驗溫度 121 ± 1°C에서 t_5 , t_{35} , V_{min} , V_{max} 를 測定하였다.

(2) 硬度

KSM 6518(加黃고무 物理 試驗方法)에 따라 spring 式 Shore A 硬度로 測定하였다.

(3) 引張強度

KSM 6518에 따라 3호형 試驗片으로 引張速度 500 ± 25mm/min, 표선길이 20mm로 하여 引張強度, 伸張率, 300% 引張應力을 測定하였다.

(4) 反撥彈性

KSM 6518에 따라 試驗片은 두께 12.7 ± 0.13mm, 지름 29mm의 직원주형으로 하여 反撥彈性率을 測定하였다.

(5) 引裂強度

KSM 6518에 따라 試驗片은 B형을 使用하여 測定하였다.

Ⅲ. 結果 및 考察

本 研究는 Table 1과 같이 NR, SBR, CR 및 NBR에 Reinforcing agent Si 69를 配合하여 加黃工程에 影響을 미치는 scorch time과 이들 加黃物들의 物理的 性質을 比較 檢討하였다.

1. 무으니 스코치 타임(Mooney scorch time)

未加黃 고무가 加黃工程에 미치는 影響을 Mooney Viscometer로 測定한 것을 Fig. 1, 2, 3, 4와 Table 2에 나타낸 바와 같이 NR 配合에 있어서는 補強劑 Si 69의 配合量이 많아질수록 scorch time이 조금씩 빨라지고

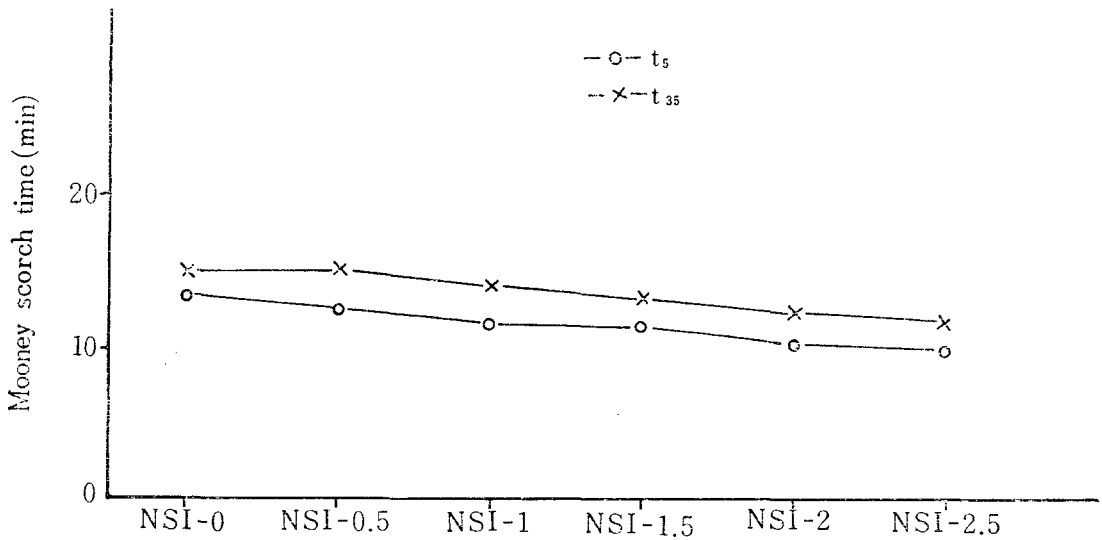


Fig. 1 Comparison of the Mooney scorch time at 121°C.

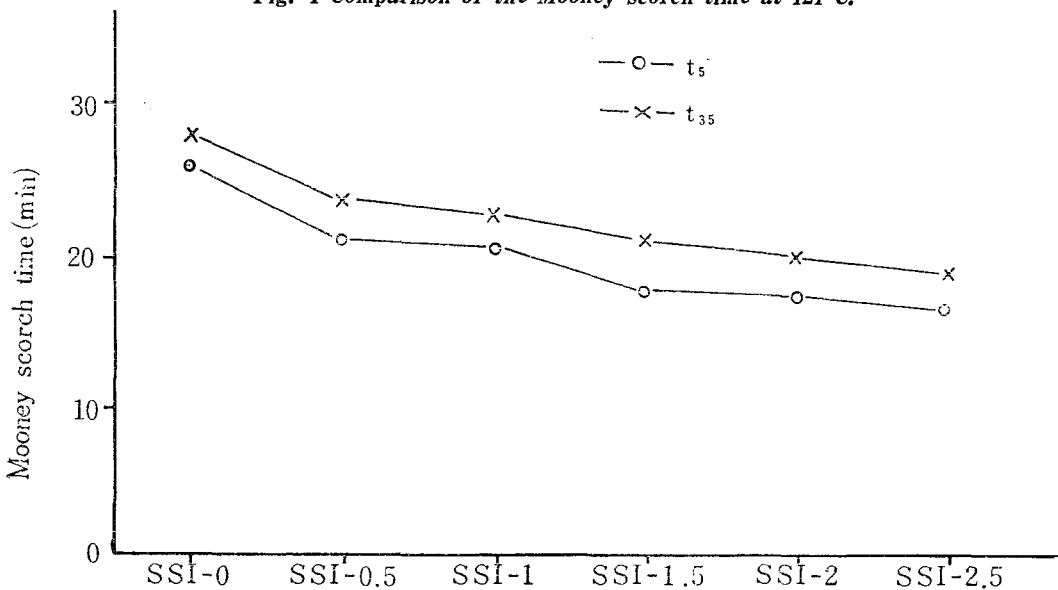


Fig. 2 Comparison of the Mooney scorch time at 121°C.

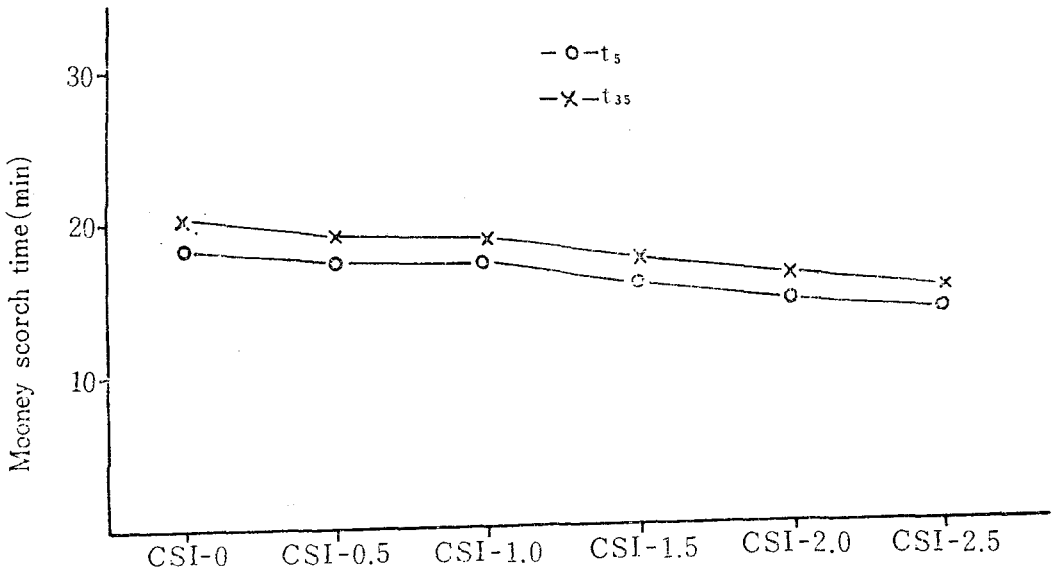


Fig. 3 Comparison of the Mooney scorch time at 121°C.

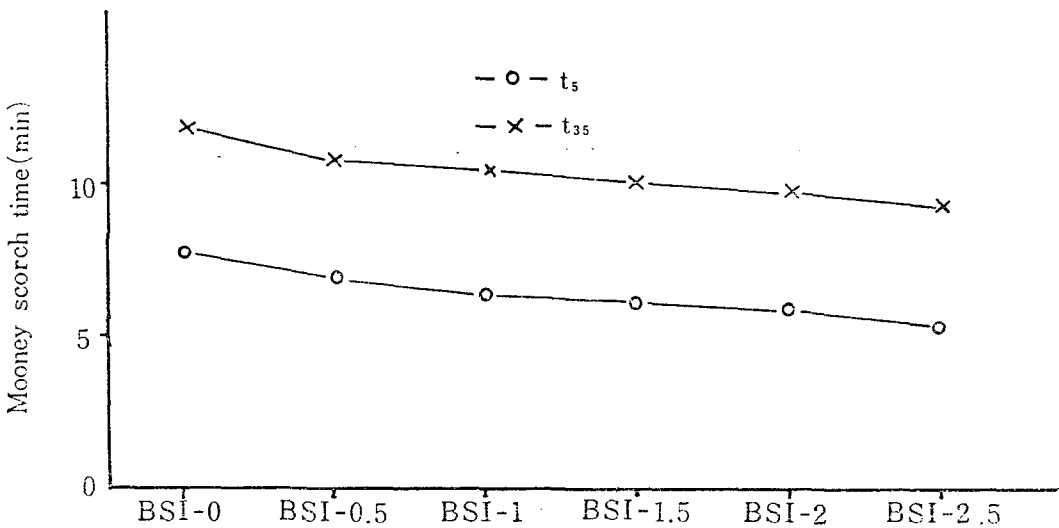


Fig. 4 Comparison of the Mooney scorch time at 121°C.

있으며 SBR配合에 있어서는 配合量이 많아질수록 더욱 빨라지고 있다.

또 CR配合에 있어서는 補強劑 Si 69의 配合量이 많아질수록 scorch time이 조금씩 빨라지고 있으며 NBR

配合에 있어서는 配合量이 많아질수록 scorch time이 빨라지고 있다.

즉 NR, SBR, CR 및 NBR配合에서 補強劑 Si 69를 첨가하므로써 scorch time이 빨라지고 있다.

Table. 2 Mooney Viscosity Cure Curve Values of Comparison of dependence on Vulcanization of Si 69 in NR, SBR, CR and NBR Compounds.

Cure Value \ Recipe No	NSI-0	NSI-0.5	NSI-1.0	NSI-1.5	NSI-2.0	NSI-2.5
t ₅	13'.12"	12'.24"	11'.54"	11'.06"	10'.00"	9'.42"
t ₃₅	14'.54"	14'.00"	13'.48"	13'.12"	12'.06"	11'.54"
t _{Δ30}	1'.42"	1'.36"	1'.54"	2'.06"	2'.06"	2'.12"
V _{min}	29.9	27.0	21.8	21.3	19.2	18.0
V _{max}	64.5	61.6	56.3	56.1	53.8	52.7

Cure Value \ Recipe No	SSI-0	SSI-0.5	SSI-1.0	SSI-1.5	SSI-2.0	SSI-2.5
t ₅	26'.18"	21'.00"	20'.30"	18'.18"	17'.12"	16'.30"
t ₃₅	26'.06"	23'.06"	22'.48"	21'.24"	19'.54"	18'.48"
t _{Δ30}	1'.48"	2'.06"	2'.18"	3'.06"	2'.42"	2'.18"
V _{min}	84.8	80.8	64.3	62.4	54.0	52.8
V _{max}	119.5	115.5	98.8	96.8	88.7	97.4

Cure Value \ Recipe No	CSI-0	CSI-0.5	CSI-1.0	CSI-1.5	CSI-2.0	CSI-2.5
t ₅	18'.36"	17'.42"	17'.18"	15'.54"	14'.42"	14'.00"
t ₃₅	20'.18"	19'.18"	18'.54"	17'.24"	16'.12"	15'.42"
t _{Δ30}	1'.42"	1'.26"	1'.36"	1'.30"	1'.30"	1'.42"
V _{min}	93.5	86.6	85.1	78.5	76.7	71.8
V _{max}	128.3	121.6	120.1	113.3	111.2	106.2

Cure Value \ Recipe No	BSI-0	BSI-0.5	BSI-1.0	BSI-1.5	BSI-2.0	BSI-2.5
t ₅	7'.48"	6'.48"	6'.36"	6'.24"	6'.00"	5'.30"
t ₃₅	11'.48"	10'.42"	10'.30"	10'.18"	9'.48"	9'.24"
t _{Δ30}	4'.00"	3'.54"	3'.54"	3'.54"	3'.48"	3'.54"
V _{min}	96.4	78.0	72.6	68.5	66.7	64.4
V _{max}	130.8	112.7	107.1	103.7	111.3	99.0

2. 物理的 性質

NR, SBR, CR 및 NBR 配合에 있어서는 引張強度가 Fig. 5와 Table. 3에 나타낸바와 같이 補強劑 Si 69의 配合量이 많아질수록 좋은 結果를 나타내고 있으며 2.5PHR부터는 약간 떨어지는 結果를 보이고 있다.

또 伸張率은 Fig. 6와 같이 Si 69의 配合量이 많아질수록 떨어지는 結果를 나타내고 있으며 2.5PHR부터는 떨어지는 경향이 줄어들고 있다.

300% 引張應力은 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 Si 69의 配合量이 많아질수록 아주 좋은 結果를 나타내고 있으며 NR과 SBR配合에서 더욱 좋게 나타나고 있다.

反撥彈性은 Fig. 8에 나타낸 바와 같이 Si 69의 配合量이 많아질수록 조금씩 좋아지는 結果를 나타내고 있다.

또 引裂強度는 Fig. 9에 나타낸바와 같이 Si 69配合量이 많아질수록 좋은 結果를 나타내고 있으며 NR과 SBR配合에서 더욱 좋게 나타나고 있다.

앞에서 未加黃고무의 scorch time이 빨라지고 이들 加黃物의 物理的 性質이 向上되는 結果는 補強劑인 Bis-(3-(triethoxisilyl)-propyl)-tetrasulfane이 Silica와 反應하여 hydrophobic silica가 生成되고 hydrophobic silica가 고무分子와 反應하여 結合되는 것으로 생각된다.

이들 反應機構는 다음과 같이 反應하여 結合된다.

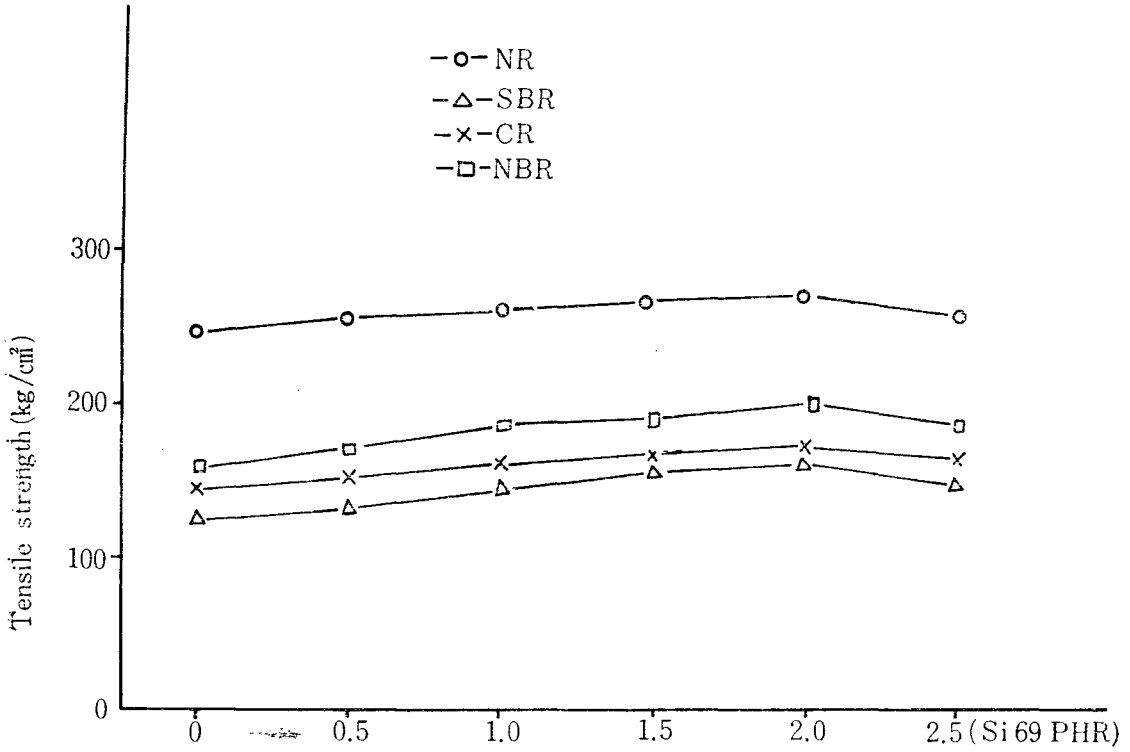


Fig. 5 Comparison of tensile strength.

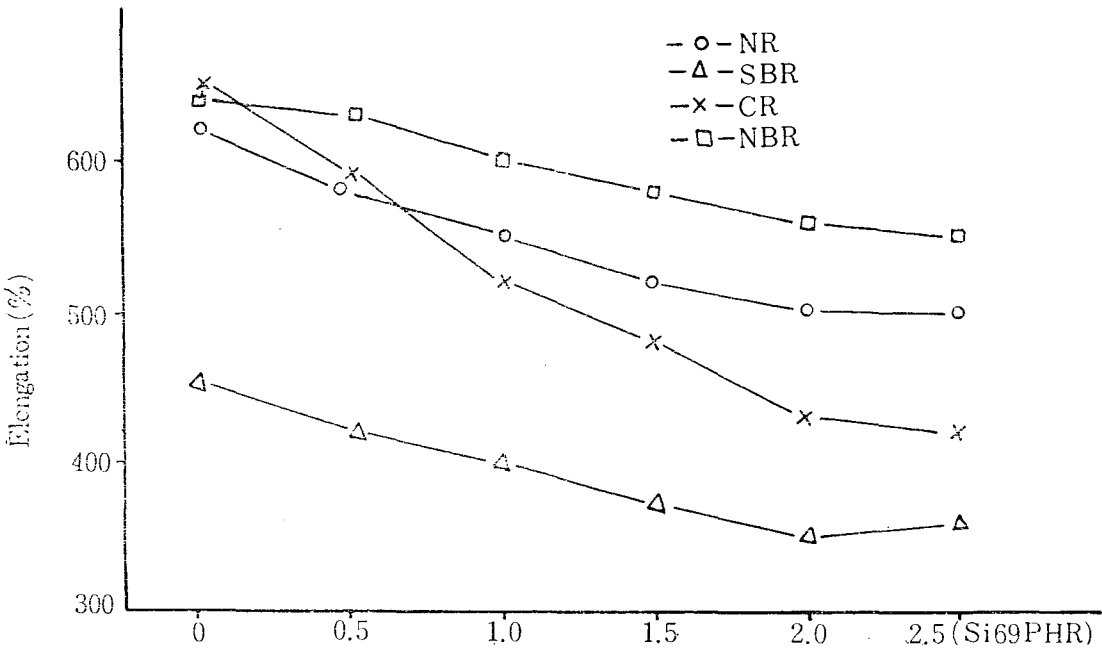


Fig. 6 Comparison of elongation.

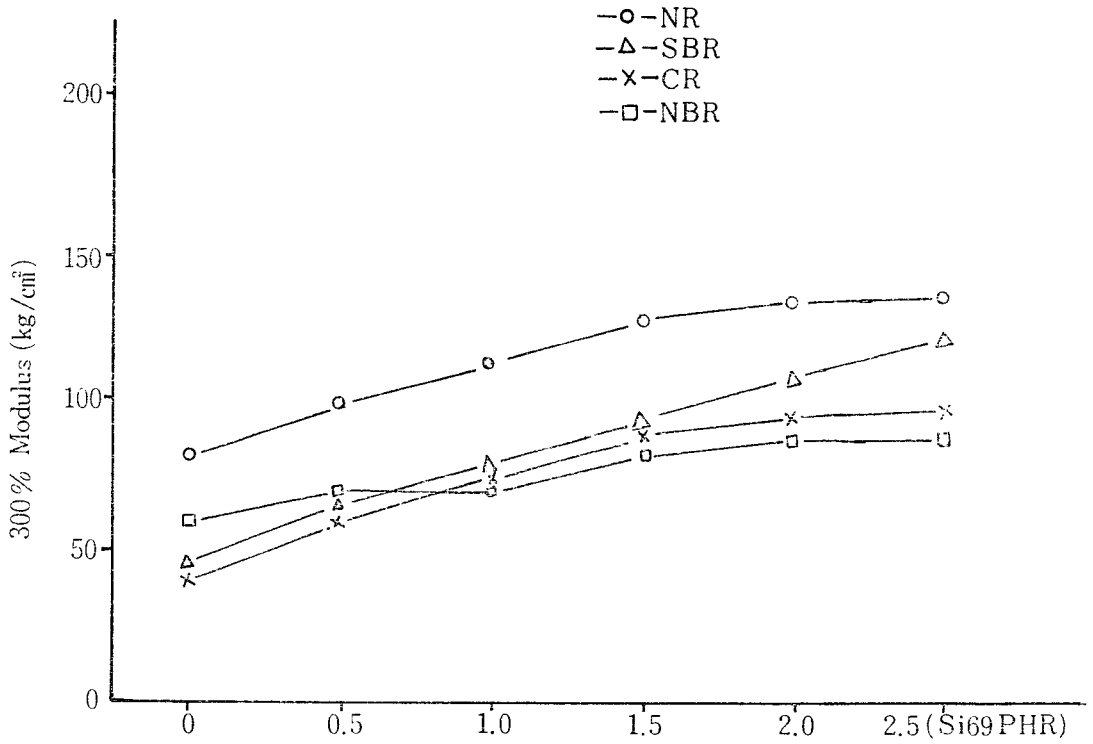


Fig. 7 Comparison of 300% modulus.

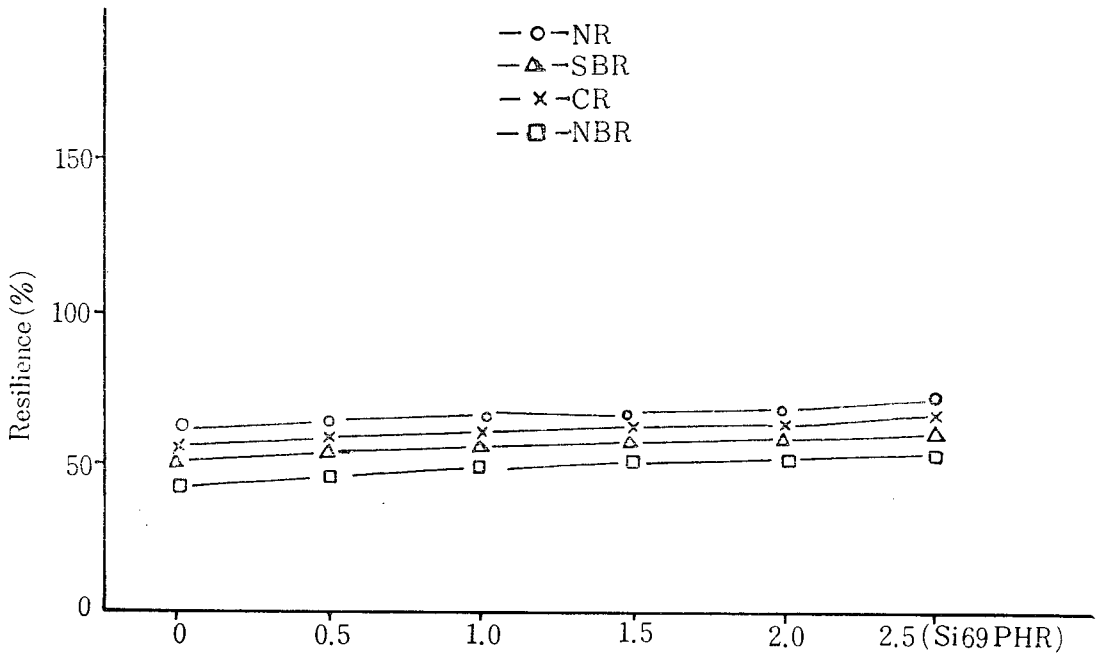


Fig. 8 Comparison of resilience.

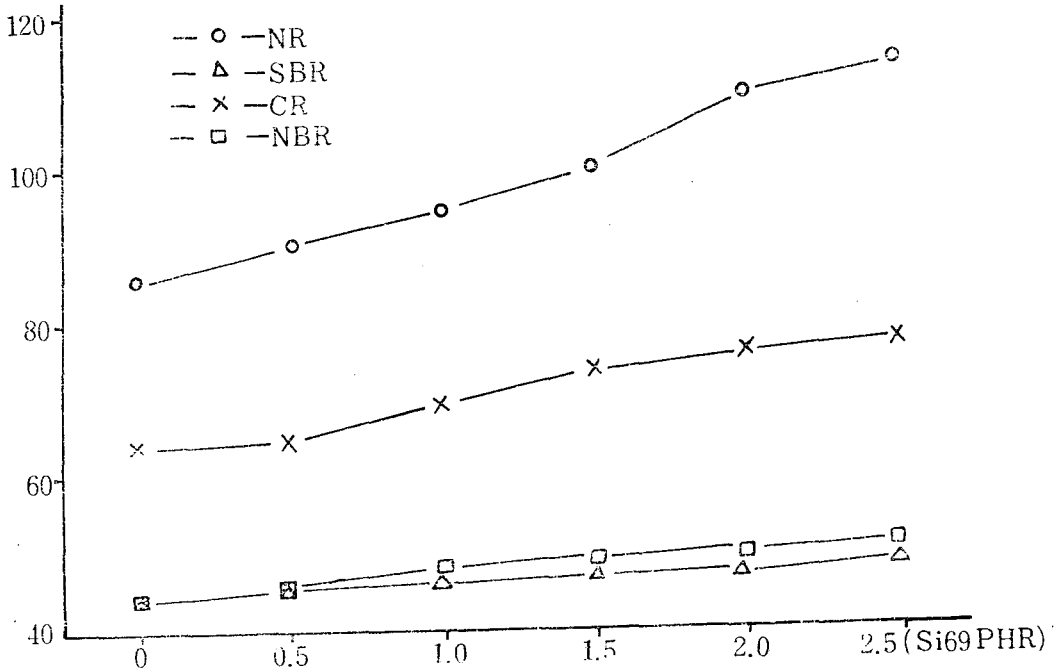


Fig. 9 Comparison of tear strength

Table 3. Physical properties of vulcanizates.

Test item	Recipe No	NSI-0	NSI-0.5	NSI-1.0	NSI-1.5	NSI-2.0	NSI-2.5
Hardness(HS)		75	76	76	76	76	76
Tensile strength(kg/cm ²)		245	252	258	265	268	255
Ultimate elongation(%)		620	580	550	520	500	500
300% Modulus(kg/cm ²)		79	98	112	124	130	132
Resilience(%)		61	63	64	66	66	69
Tear strength(kg/cm)		86	91	95	104	112	116

Test item	Recipe No	SSI-0	SSI-0.5	SSI-1.0	SSI-1.5	SSI-2.0	SSI-2.5
Hardness(HS)		75	76	76	75	76	75
Tensile strength(kg/cm ²)		125	132	145	156	160	148
Ultimate elongation(%)		450	420	400	370	350	360
300% Modulus(kg/cm ²)		45	67	78	91	106	117
Resilience(%)		52	54	56	57	57	58
Tear strength(kg/cm)		44	46	47	48	49	50

Test item	Recipe No	CSI-0	CSI-0.5	CSI-1.0	CSI-1.5	CSI-2.0	CSI-2.5
Hardness(HS)		70	70	70	71	70	70
Tensile strength(kg/cm ²)		146	153	162	164	170	165
Ultimate elongation(%)		650	590	520	480	430	420
300% Modulus(kg/cm ²)		42	63	78	88	92	95
Resilience(%)		55	57	58	58	60	58
Tear strength(kg/cm)		63	65	70	75	77	78

Test item	Recipe No	BSI-0	BSI-0.5	BSI-1.0	BSI-1.5	BSI-2.0	BSI-2.5
Hardness(HS)		72	72	73	72	72	72
Tensile strength(kg/cm ²)		158	172	186	187	201	185
Ultimate elongation(%)		640	630	600	580	560	550
300% Modulus(kg/cm ²)		58	66	72	81	83	85
Resilience(%)		44	47	49	51	53	54
Tear strength(kg/cm)		43	45	47	48	50	52

IV. 結 論

本實驗에서 NR, SBR, CR 및 NBR配合에 補強劑인 bis-(3-[triethoxisilyl]-propyl)-tetra sulfane을 使用하였을 때 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. Reinforcing agent의 配合量이 增加할수록 scorch time이 빨라진다는 事實이다.

2. Reinforcing agent의 配合量이 增加할수록 引張強度, 300%引張應力 및 引裂強度가 좋아지는 事實을 알았다.

3. Reinforcing agent의 配合量이 增加할수록 反撥彈性率이 좋아짐을 알았다.

그러므로 이 Reinforcing agent을 少量 配合하였을때 고무의 物理的 性質이 向上되고 品質向上 및 原價節減을 기할 수 있을 것이다.

參 考 文 獻

1. G. Kraus: Rubber Chem. Technol., 38, 1070 (1965)
2. Rubber Digest: Compounding Ingredients for Rubber and Plastic, 11, 22, (1978)
3. Y. Sato, J. Furukawa: Rubber Chem. Technol. 35, 857(1962)
4. 韓國工業規格: KSM 6605
5. 韓國工業規格: KSM 6518