

고무配合과 配合고무의 物性

M.L. Studebaker* J.R. Beatty**

李 源 善 譯***

1. 序 論

配合의 基本은 使用條件에 맞는 配合 고무를 만들기 위하여 고무 및 配合劑를 選擇, 組合하는 일이다.

配合設計時 考慮하여야 할 가장 重要的 事項은 配合劑의 價格, 加工性 및 고무物性이다. 配合고무의 價格이 最終製品의 販賣價格에 맞지 않는다면 아무리 좋은 特性이 있는 고무製品이라고 하더라도 販賣를 할 수 없기 때문에 결국 이 配合고무는 쓸모가 없게 된다. 또한 加工性도 重要的 因子가 된다. 즉 充填劑의 混合이 잘 안되고 스코치도 잘 되며, 또 配合고무가 粘着性이 없으면 押出, 壓延, 成形工程에서 加工性이 不良하여 價値가 없는 配合고무가 되고 만다. 加工原價도 製造原價의 主要한 몫을 차지하고 있다. 配合고무는 위와 같은 條件을 滿足시킬뿐만 아니라 物性이 使用條件에 맞지 않으면 안된다. 一般的으로 配合技術이라고 말할 때는 항상 加工技術面과 理論的인 面 두가지를 意味하므로 모두 잘 알고 있어야 된다.

配合技術者는 配合고무의 物理的인 特性으로부터 結論을 얻어내지 않으면 안된다. 즉 주어진 條件에 맞는 物性을 選擇할 수 있는 能力을 기르는 일이 가장 重要的 일이다. 어떤 고무製

品이 使用條件에 잘 견디어 내기 위해서는 配合고무의 必要條件이 무엇이라는 것을 例示하는 意味에서 實用고무製品을 만드는데 使用한 各種實用配合을 說明하고자 한다. 여기에서 實用配合에 대한 各種資料는 앞으로 說明할 各種物性을 說明하는데 使用하였다.

配合에 對하여는 所有權을 侵害하지 않기 위하여 老化防止劑와 加黃促進劑는 名稱을 省略하였으며 process oil과 充填劑의 配合量은 約 5phr 程度이다. 그러나 같은 物性의 配合고무는 sulfenamide系 加黃促進劑와 黃 및 適當한 老化防止劑를 使用한다면 充分히 얻을 수 있는 것이다. 이와같은 實用配合은 特定한 고무製品을 設計할 때는 基本이 되지만 現在 保有하고 있는 機械에서 加工성을 체크하여 問題가 있으면 配合를 變更할 必要가 있다. 또한 製品의 要求物性에 맞으면서 價格이 저렴한 配合고무를 만들기 위해서는 配合劑를 變更하는 方法도 좋은 方法인지 모른다. 配合劑에는 고무, 加黃劑, 充填劑, 加工助劑, 其他 配合劑로 分類할 수가 있다. 配合劑와 그 機能에 對하여 說明하고자 한다.

2. 配合劑의 選擇方法

(1) 고 무

配合고무에서 가장 重要的 原資材는 고무이다.

* Phillips Chemical Company, Stow, Ohio, U.S.A.

** The B.F. Goodrich Research & Development Center Breckville, Ohio, U.S.A.

*** 大韓타이어 工業協會

表 I. 고무의

고무種類	標準市場價格 (\$/Lb) ^b	고무 比重	硬度範圍 (Duro- meter)	引張強度 (psi) (室溫)	伸張率 (%) (室溫)	使用可能溫度		特		
						最高 (°F)	最低 (°F)	耐油性	耐燃料 油性	耐水性
ACM.ANM (Polyacryl Rubber)	1.5	1.10	40~100	1,000~2,200	100~400	300	0	VG	F	VP
IIR (Polyisobutylene Rubber)	0.55	0.92	30~100	1,000~3,000	100~700	212	-65	VP	VP	VG
U (Urethane Rubber)	2.00	0.85	62~95	1,000~3,000	100~300	212	-65	E	VG	F
EPDM (Ethylene Propylene Rubber)	0.60	0.85	30~95	1,000~8,000	100~700	300	-40	VP	VP	VG
FPM (Fluorocarbon Rubber)	12.0	1.4~ 1.95	60~90	1,000~2,400	100~350	450	-40	E	E	E
CSM (Chloro Sulfone Polyethylene Rubber)	0.85	1.10	50~95	1,000~2,800	100~500	250	-65	G	F	E
NR (Natural Rubber)	0.45	0.93	20~100	1,000~4,000	100~700	180	-65	VP	VP	VG
CR (Chloroprene Rubber)	0.70	1.23	20~90	1,000~4,000	100~700	212	-65	G	F	G
NBR (Nitril Rubber)	0.80	1.00	30~100	1,000~4,000	100~600	250	-65	VG	G	VG
BR (Polybutadiene Rubber)	0.4	1.92	30~100	1,000~3,000	100~700	212	-80	VP	VP	VP
IR (Polyisoprene Rubber)	0.5	0.94	20~100	1,000~4,000	100~750	180	-65	VP	VP	VG
T (Polysulfide Rubber)	1.50	1.34	20~80	500~1,250	100~400	180	-65	E	E	VG
SBR (Styrene Butadiene Rubber)	0.36	0.94	40~100	1,000~3,500	100~700	225	-65	VP	VP	G
Si (Silicone Rubber)	4.70	0.98	20~95	500~1,500	50~800	450	-120	F	P	E
CHR, CHC (Epichlorohydrin Rubber)	1.50	1.27	60~90	1,000~2,500	100~400	250	-50	G	G	G

a: Rubber Age 1975年度 8月號에서 引用

b: 1978年 3月の 大略的인 價格

c: S: 秀, E: 優秀, VG: 優, G: 良, F: 可, P: 劣, VP: 不可

d: 室溫에서 應力을 가해서 老化

고무는 使用條件에 맞는 物性을 갖는 고무中에서 가장 價格이 저렴한 것을 選擇하여 使用하여야 한다. 고무種類別로 一般的인 價格과 性能을 表 I에 나타냈다. 이 表는 概念的인 것이지 絕對的인 것은 아니다. 경우에 따라서는 表 I에 없는 고무를 使用하는 경우도 있겠지만 一般的으로 市販되고 있는 大部分의 고무는 表 I에 包含

되어 있는 것으로 알고 있다.

고무를 選擇할 때 가장 重要하게 考慮하여야 할 事項은 加工性으로서 配合도 잘 되고 成形加工도 잘되어야 한다. 天然고무(NR)와 SBR고무(Styrene Butadiene)의 價格은 變動은 하지만 一般的으로 이 두 고무는 價格競爭을 하고 있다. 이 두 고무中에 어떤것을 選擇하여 使用할 것인

고무配合과 配合고무의 物性

特性和用途^a

性 ^c				電氣特性	金屬의 接着	金屬 腐食	特 徵	主要한 用途	備 考
引強	裂度	接着性	耐老性						
F	G	E	VG	P	G	P	177°C까지 耐油, 耐熱性	高溫 Transmission Seal	高分子化學의 發展에 따라 低溫特性이 改善될 것이다.
VG	G	E	VG	VG	G	G	耐老性, 耐熱性 良好	洗濯機 乾燥機 真空 清掃機用 Insulation, Diaphragm	一般用品은 耐熱性이 良好하고 反發彈性이 적음
E	S	E	E	F	E	G	耐油, 耐磨耗性이 優秀	Grease Seal, Gear Insulation	微細한 氣泡 Form을 만들 수 있다.
G	E	E	VG	VG	F	E	比重이 낮고 耐水性은 良好	驅動 Velt, 洗濯機 및 乾燥機의 Drum 用 Grommet	一般用品은 耐熱, 耐候性이 良好
F	G	E	E	E	VG	F	耐乾熱性 및 耐油性이 가장 優秀함	高溫耐油性 Seal(高價格)	高溫에서의 耐油, 耐燃料油用으로서 가장 優秀함
G	E	E	E	F	VG	F	耐老性, 耐藥品性	乾燥機 및 金屬機器類의 耐藥品性 部品	耐老化性, 耐候性, 色安定性
VG	E	P	F	E	E	E	反發彈性이 높고 耐磨耗性이 良好	緩衝材, 驅動 velt Juicer用 bush	오래전부터 各種用途에 使用
G	E	G	VG	G	E	F	耐老性, 耐油性 100°C에서 耐熱性 良好	空調用 Seal, Grommet Bush	Oil blend性이 良好 耐候性, 耐老性
G	E	F	P	F	E	F	121°C까지의 耐油性	洗濯機 Diaphragm	自動車用 耐油性 標準品
VG	E	P	F	G	E	G	低溫特性 및 耐磨耗性 良好	Juicer用 mount seal	耐磨耗性은 NR와 같으며 低溫特性이 優秀하다.
VG	E	P	F	G	E	G	合成天然고무	Juicer用 mount 驅動 velt Bush	NR보다 引張強度가 낮으나 價格이 安定
G	P	G	E	VG	E	F	耐候性, 耐油性이 優秀	Diaphragm, Seal, gasket, gas調節器	냄새가 獨特하고 強하다.
G	E	F	F	F	E	F	100°C까지의 耐熱性 良好	Juicer用 mount seal	一般用品은 NR代替用으로 使用할 수가 있다.
P	P	E	E	E	E	G	引張強度를 低下시키지 않고 白色製品 製造可能	gas range, T.V用 seal, gasket Insulation	電氣特性이 良好 耐乾熱性이 良好
G	F~G	G	G	F	E	P	空氣透過性이 적고 耐候性, 低溫特性, 耐油性 良好	냉장고용 gasket Seal, gas調節器 pump valve 部品	새로운 고무로서 各種用途에서 評價를 받고 있다.

가 할때는 物性和 價格을 考慮하여 決定하는 것이 一般的이다. 그러나 경우에 따라서는 어떤 特定한 고무를 使用하지 않으면 안되는 경우가 있다. 예를 들면 引張強度 및 伸張率이 높아야 되고 또 어느 程度의 耐疲勞性이 必要한 경우에는 天然고무를 使用하여야 된다.

天然고무는 100~200%의 高伸張下에서 耐疲

勞性이 優秀하다. 반면 SBR은 0~100%의 低伸張下에서 耐疲勞性이 優秀하며 反復壓縮疲勞에서도 天然고무보다 優秀하다(表 2 參照).

고무를 選擇할 경우 考慮하여야 할 物性은 引張強度, 伸張率, 引張應力과 引裂強度이다. 一般的으로 고무製品은 特定한 應力-變形을 갖고 있다. 表 3 에는 21種類의 實用配合을 性能을 基

表 2. 疲勞壽命에 대한 各種고무種類와 變形사이클의 影響

配合 No	고무種類	壽命×10 ⁶ (사이클)	
		-75~0%	+50~+125
7	油展 SBR	30	5.8
8	油展SBR/BRblend	13	11.3
9	EPT	20	23.5
2	SBR	22	0.2
1	NR	4	30.0

配合 表

配合 No	重 量 部				
	1	2	7	8	9
配合劑					
NR	100	—	—	—	—
SBR	—	100	—	—	—
油展 SBR	—	—	137.5	103	—
BR	—	—	—	25	—
EPT(Nordel1070)	—	—	—	—	100
酸化亞鉛	5	5	5	5	5
Stearic Acid	3	—	1	1	1
EPC Black	50	40	—	—	—
HAF Black	—	—	75	75	—
SAF Black	—	—	—	—	80
石油系 oil	—	—	—	10	55
老化防止劑	1	—	1	1	—
MBTS	1	1.75	—	—	—
CBS	—	—	1	0.9	—
TMTM	—	—	—	—	1.5
MBT	—	—	—	—	0.75
黃	3	2	2.5	2.5	1.0
計	163.0	148.75	223.0	223.4	244.25

準으로 하여 引張強度가 높은 順으로 나타냈다.

그러나 引張強度를 基準으로 했지만 經驗을 土臺로 하여 例를 들면 耐磨耗性等 其他 性質도 包含하여 判斷할 必要가 있다. 一般的으로 充填劑가 많이 配合된 것 일수록 配合고무의 引張強度는 低下된다. 補強性카본블랙을 適當히 配合하며 引張強度가 높은 것을 얻을 수 있지만 카본블랙 配合에 clay, CaCO₃, silica같은 無機充填劑를 配合하면 引張強度가 低下한다. 表 3에 表示한 것과 같은 고무配合에 對하여 適當히 加黃을 하여 活性化시키면 補強性能이 나타나지만 粒子

徑이 큰 카본블랙은 比表面積이 크지 않기 때문에 引張強度가 올라가지 않으며 특히 白色充填劑를 併用하면 더욱 引張強度가 低下된다. 만약 純고무 配合에 補強性 充填劑 카본블랙을 增量하면 一般的으로 引張強度가 올라가 最大로 되지만 더 많이 增量 配合하면 오히려 低下된다. 補強性이 없는 充填劑의 경우에는 充填劑量을 增量하여도 引張強度가 最大로 되지 않는 경우도 있으며 값싼 고무製品에는 充填劑를 많이 使用하고 있지만 이렇게 많이 使用하면 引張強度가 많이 低下된다. 天然고무 및 네오프렌 고무에 카본블랙을 配合하는 경우 引張強度-充填劑量 曲線에서 引張強度가 最大가 되는 點이 나타날지 안나타날지는 配合고무의 性質 및 配合條件에 달려 있다.

引張強度가 높은 純고무 配合에서는 引張強度의 最高值가 나타나지 않는 경우도 있다. 한편 SBR과 같이 非結晶性 고무인 경우에는 引張強度의 最大值가 있다. IIR 및 EPDM과 같이 低不飽和高무인 경우에는 引張強度-充填劑 曲線에서 引張強度의 最大值를 찾을 수 없다. 各種 充填劑 및 고무의 引張強度-充填劑量에 對한 關係資料는 商業文獻에 많이 있다. 柔軟하면서 引張強度가 높은 配合고무는 天然고무 또는 Neoprene과 같은 結晶性고무나 또는 結晶性이 아주 弱한 Butyl고무로 하는 것이 가장 簡單한 方法이다.

이와같은 고무는 純고무 配合에서도 SBR, NBR, ABR(Polyacryl Rubber)와 같은 非結晶性 고무와 比較하여 引張強度가 높다. 表 4에 一般用 고무의 代表的인 카본블랙 配合고무 및 純고무 配合에 대한 物性 및 配合內容을 나타냈다.

同一한 時間에 加黃이 될 수 있도록 配合設計를 하였지만 CR과 IIR의 경우에는 Oscillating Disk Rheometer曲線이 좀 다르지만 같은 時間에 加黃할 수 있었다. 引張應力이란 것은 變形시키는 힘에 對한 單位面積當 抵抗이다 靜的彈性率은 試料를 1分當 20인치의 速度로(20인치/分) 伸張시켜서 應力-變形試驗을 해서 求한다.

動的彈性率은 一般的으로 어떤 一定한 荷重을 反復 加하면서 생기는 應力 또는 變形을 測定하

므로서 求할 수 있다.

21種類의 配合고무에 對하여 300%의 伸張時의 引張應力, 動的彈性率, 硬度, 資料를 表 5에 表示하였다. 위의 配合고무에 對해서는 動的 modulus는 比較的 적은 變形下에서 測定한 것이기 때문에 Shore硬度和 相關關係가 많다.

配合고무의 引張應력과 硬도를 올리는 方法으로서는 主로 充填劑를 配合하는 方法을 利用하고 있다. 引張應력과 硬도는 充填劑의 構造(특히 카본블랙의 경우는 structure)와 架橋密度에 가장 影響을 많이 받기 때문에 여기서 說明하는 一般的인 實用配合 資料만을 생각하여 一般化하는 것은 困難한 일이다. 充填劑를 配合하는 경우 充填劑의 配合量을 變化시켜 가면서 引張應力の 變化를 正確히 알아두는 것이 좋다. 充填劑 種類와 量은 要求物性 即 引張應力, 物性바란스 및 價格을 考慮하여 決定하면 된다. 고무를 選擇할때 가장 重要한 項目은 耐磨耗性이다. 앞에서 說明한 實用配合에 對한 Pico磨耗試驗結果를 表 6에 나타냈다. 配合에 따라 物性が 各各 다르지만 引張強도와 耐磨耗性과는 相關關係가 있음을 알 수 있다. 이 資料는 例外가 많기 때문에 活用할 때는 注意를 하여야 되며 특히 NR/BR 및 SBR/BR 브랜드시에는 더욱 신중을 기하지 않으면 안된다. 引張強도가 높을 수록 pico磨耗指數는 올라가고 耐磨耗性이 良好하다. 一般的으로 BR을 使用하면 耐磨耗性이 向上되며 타이어 트레드 配合에 BR을 使用하는 것도 耐磨耗性이 좋기 때문이다. 優秀한 타이어 트레드 配合고무나 品質이 좋은 벨트카바 配合고무는 一般的으로 耐磨耗性이 좋다.

耐疲勞性은 타이어 트레드같은 配合에 있어서 아주 重要한 特性이다. 龜裂成長은 耐疲勞性의 하나로서 說明할 수 있으며 벨트疲勞試驗機에서 얻은 龜裂成長의 資料가 表 6에 있다. 耐疲勞性에 對한 配合技術은 아주 複雜하다. 특히 SBR配合고무에 있어서는 屈曲壽命이 充填劑의 分散과 加黃狀態에 큰 影響을 받는다. 分散이 不良하면 龜裂成長이 많이 되어 耐疲勞性이 不良하다.

또한 加黃이 많이 될수록 耐屈曲成長성은 不

良해진다. 즉 耐屈曲成長성은 加黃이 進行되면서 良好해지다가 最大로 되며 다시 過加黃이 되면 不良해진다. 經驗의인 事實이지만 一般的으로 優秀한 耐屈曲成長성을 갖는 配合고무는 伸張率이 조금 높다. 또 고무를 選擇할때 耐油性도 考慮하지 않으면 안된다. 一般的으로 耐油性고무는 比較的 高價이며(表 1參照) 耐寒性和 耐油性은 逆相關關係가 있다. 즉 耐油性이 良好하면 耐寒성은 不良하다. 또 고무의 重要한 特性에는 接着性(Tack)이 있다.

이 接着성은 2個의 同一한 고무 sheet를 接觸시켰을 경우 서로 接着하는 性質을 말한다. 粘着은(stickiness) 고무가 롤 또는 金屬類같은 異物質에 粘着하는 性質을 말한다. Tack와 stickiness는 直接 測定할 수가 있다. 配合고무는 成形時에는 Tack가 充分히 있어야 되지만 Stickiness가 너무 좋아도 加工에 妨害가 된다. Tack가 너무 좋아도 取扱하기가 困難하며 고무製品에서 空氣入의 原因이 되는等 問題가 發生한다.

여기에서 說明한 21種類의 實用配合에 對하여 一般的으로 充填劑 配合量을 增加시키면 Tack가 떨어진다. 充填劑와 oil을 配合하여 고무를 稀釋시키면 Tack가 떨어진다. Tack를 좋게 할려면 고무分子를 切斷할 必要가 있으며 素練 및 混練에서는 分子가 切斷되므로 Tack가 좋아지게 된다. 또 配合고무중에는 難燃성을 必要로 하는 경우가 많다. 一般的으로 難燃劑를 配合하면 難燃性이 向上된다. 難燃劑로서는 主로 Halogen化合物을 使用한다. Halogen化合物은 熱을 加해도 Halogen原子를 放出하여 이것이 Free Radical補促劑로 作用하므로써 酸化反應이 잘 일어나지 않게 된다. 酸化 Antimony를 併用하면 더욱 效果의 이다. 其他 亞鉛酸, 硼酸칼시움같은 燐酸含有配合劑도 使用된다. 이것은 脫水 또는 脫水素에 의한 炭化反應을 도와서 不揮發性的 Lewis酸으로서 作用한다. Neoprene 및 弗萊고무는 고무自體에 充分한 Halogen을 含有하고 있기 때문에 優秀한 耐炎성을 갖고 있다. 燐 또는 Halogen含有化合物을 出發原料로 하여 難燃化할 수 있다. 連續的으로 應力을 받는 고무製品은 고무의 永久變形率이 重要한 性質이므로 이것을 考慮하여

表 3. 引張強度順으로

配合 No	用 途	全配合量 ($\frac{\text{g}}{\text{g}} = \frac{\text{g}}{100}$)	配合單價 (\$/Lb) ^b	比重	고 무
188	高荷重自動車用 Tread (트럭 및 버스用)	163	0.1757	1.13	NR
224	自動車用 Bush	150	0.1706	1.11	NR
189	耐熱 Belt cover	164	0.1738	1.13	NR
206	第 2 Grade Belt	175	0.1677	1.13	SBR 1606
197	耐熱, 耐磨耗性 Belt cover	174	0.1592	1.12	SBR 1502
227	灌漑用 Tube valve gasket	187	0.1610	1.11	SBR 1608 SBR 1603
194	Brake cap	158	0.1606	1.11	SBR 1503
211	乘用車用 Tread	252	0.1362	1.15	SBR 6778
208	一般的인 自動車用 Tread	239	0.1596	1.14	SBR 6779
219	自動車用 高級 mat	274	0.1364	1.19	SBR 1815
190	耐熱 Belt cover	161	0.1672	1.14	SBR 1500
191	高負荷 Brake bush	220	0.1463	1.21	SBR 1801 SBR 1502
192	自轉車用 Tire Tread	267	0.1091	1.14	SBR 1708
217	窓 枠	229	0.1020	1.33	SBR 1815
220	自動車用 mat	361	0.1026	1.29	SBR 1815
195	Door Seal	430	0.0891	1.29	SBR 1805
221	Brake paddle	510	0.0834	1.51	SBR 1821
228	Battery Case	1250	0.0502	1.33	SBR 1712
229	Drop wire Insulation	453	0.0741	1.53	SBR 1503
225	防水布	298	0.0947	1.55	SBR 1006
223	靴 底	348	0.1188	1.37	SBR 1506

a: Rubber Age 1975年度 8月號에서 引用

고무配合과 配合고무의 物性

나타낸 實用 配合*

Carbon black 配合量(phr) 및 種類	Carbon black의 表面積 ^c	白色充填劑 (phr)	全 oil resin量 (phr)	引張強度 (psi)	300% 引張應力 (psi)	伸張率 (%)	硬 度 (shoreA)
45. N285	45	—	5	4700	2100	550	59
40. S315	34	—	—	4490	1970	580	68
45. N326	36	—	5	3730	1000	600	64
50. N330	41	—	10	3530	1490	570	64
50. N330	41	—	15	3210	1610	530	65
35. N220 15. S300	60	—	30	3070	950	640	57
40. N550	18	—	—	2860	1360	530	66
82.5. N339	76	—	62.5	2740	1330	570	64
75. N330	61	—	50	2590	1130	610	59
75. N330	61	25 clay	60	2440	1380	490	59
45. N326 25. N774	36	—	5	2340	1330	460	62
20. N330 35. N990	52	12 clay	17.5	2100	890	720	59
90. N660	29	—	70	1980	1220	510	51
30. N770 40. N990	72	40 Laminar	80	1750	—	280	70
75. N330	61	90 clay	80	1480	1090	410	62
75. N330	61	100 clay	75	1360	950	430	62
15. N660	40	120 clay	80	1030	1030	300	72
—	—	900 carbofil(石炭粉末)	175	920	—	10	95
80. N990	6	95 whitex No 2 100 Atomite	65	700	570	470	82
—	—	75 clay, 75 백연화 20 TiO ₂	15	640	—	—	64
—	—	45 Zeolex. 20 TiO ₂ 45 clay 45 백연화	75	440	—	240	68

b: 1975年の 配合單價, C: 고무 1gr當의 表面積(m²)

表 4. 使用量이 많은 6種類 고무의 純고무 및 HAF(N330) 配合고무에 對한 應力變形值 比較表*

項目	SBR 1500 (SBR)			天然고무 (NR)			Hycar 1052 (NBR)			Neoprene WRT (CR)			Vistalane 6505 (EPDM)			Butyl 218 (IIR)		
	고무 種類			고무 種類			고무 種類			고무 種類			고무 種類			고무 種類		
	純고무	카블	분쇄	純고무	카블	분쇄	純고무	카블	분쇄	純고무	카블	분쇄	純고무	카블	분쇄	純고무	카블	분쇄
最適加黃時間 307° F (分)	25	20	20	20	25	20	80	60	25	25	6	0						
應力變形值(25°C)																		
100% 引張應力(psi)	100	280	100	390	70	210	110	960	110	330	70	310						
" 200% 引張應力(psi)	140	830	170	1130	90	520	170	—	160	770	110	870						
" 300% 引張應力(psi)	180	1700	260	2120	110	1050	240	—	210	1350	160	1450						
" 400% 引張應力(psi)	—	2580	400	3120	130	1580	300	—	—	2090	260	2030						
" 500% 引張應力(psi)	—	3330	680	—	160	2180	460	—	—	—	—	—						
" 600% 引張應力(psi)	—	—	1480	—	—	2750	1130	—	—	—	—	—						
引張強度 (psi)	190	3430	2890	3960	200	2800	1290	2720	230	2240	320	2490						
伸張率(%)	310	520	690	480	590	610	620	200	310	410	440	490						
配合(重量部)																		
Philprene 1500(SBR)	100	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—						
RSS#1(NR)	—	—	100	100	—	—	—	—	—	—	—	—						
Hycar1052(NBR)	—	—	—	—	100	100	—	—	—	—	—	—						
Neoprene WRT(CR)	—	—	—	—	—	—	100	100	—	—	—	—						
Vistalane6505(EPDM)	—	—	—	—	—	—	—	—	100	100	—	—						
Butyl 218 (IIR)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	100						
Philblack N330(HAF)	—	50	—	50	—	50	—	50	—	50	—	50						
Philrich5 (High Aromatic oil)	10	10	5	5	—	—	—	—	—	—	—	—						
Circo Light oil (Naphthenic oil)	—	—	—	—	—	—	10	10	—	—	—	—						
Flexon 580 (〃)	—	—	—	—	—	—	—	—	25	25	—	—						
Cumar P-25	—	—	—	—	10	10	—	—	—	—	—	—						
Dibutyl Sebacate	—	—	—	—	10	10	—	—	—	—	—	—						
Neozone A	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—						
PBNA	—	—	—	—	1.5	1.5	—	—	—	—	—	—						
Agerite Stalite S	2	2	2	2	—	—	—	—	—	—	—	—						
Stearic Acid	2	2	3	3	1	1	0.5	0.5	1	1	1	1						
MgO	—	—	—	—	—	—	4	4	—	—	—	—						
ZnO	4	4	5	5	5	5	5	5	5	5	3	3						
NA-22	—	—	—	—	—	—	0.5	0.5	—	—	—	—						
Methyl Tuads	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1	1	1						
Thionex	0.15	0.15	—	—	0.6	—	—	—	—	—	—	—						
MBT	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	0.5	—	0.5						
Santocure	1.1	1.1	0.6	0.6	—	—	—	—	—	—	—	—						
Methyl Zimate	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	0.5						
黃	1.8	1.8	2.5	2.5	1.0	1.0	0.5	0.5	1.0	1.0	1.75	1.75						

a: 1975年度 Rubber Age 8月號에서 引用

고무配合과 配合고무의 物性

表 5. 動的 彈性率이 큰 順序*로 본 實用配合

配合 No	用 途	Hysteresis* (tan δ)	動的 彈性率* $E' \times 10^{-7}$ (dyne/cm ²)	硬 度 (shoreA)	300% 引張應力 (psi)
228	Battery Case	높아서 測定不可		95	—
229	Drop Wire Insulation	0.269	13.95	82	570
221	Brake paddle	0.354	9.83	73	1030
223	靴 底	0.415	8.84	68	b
189	NR耐熱 Belt cover	0.247	7.46	64	1000
217	窓 枠	0.176	7.45	70	c
195	Door Seal	0.270	7.33	62	950
197	耐熱, 耐磨耗性 Belt cover	0.176	7.15	65	1610
224	自動車用 Bush	0.051	7.05	68	1970
206	第 2 grade Belt	0.197	6.69	64	1490
220	自動車用 mat	0.228	6.67	62	1090
194	Brake cap	0.109	6.59	66	1360
190	耐熱 Belt cover	0.139	6.20	62	1330
211	乘用車用 Tread	0.247	5.94	64	1330
208	一般的인 自動車用 Tread	0.263	5.93	59	1130
219	自動車用 高級 mat	0.158	5.25	59	1380
188	高荷重 自動車用 Tread(트럭 및 버스用)	0.112	4.78	59	2100
227	灌溉用 Valve gasket	0.176	4.77	57	950
191	高負荷 Brake bush	0.134	4.44	59	890
192	自轉車用 Tire Tread	0.062	3.28	51	1220
225	防水布	試驗不可能		64	—

a: Roelig法, 10%伸張, 10cps, 70°C에서 測定
 b: 伸張率 240%, 引張強度 440psi,
 c: 伸張率 280%, 引張強度 1750psi

表 6. 實用配合고무의 pico摩耗와 cut成長抵抗^a

配合 No	用 途	配合量合計 (고무 = 100)	原料고무	카본블랙 (phr.種類)	白色充填劑	oil Resin 合計	引 張 力 (psi)	伸張率 (%)	pico 摩耗 指數	Cut成長 (5倍外 成長하는 時間)
188	高荷重自動車用 Tread (트럭, 버스用)	163	NR	45N285	—	5	4700	500	125	159
224	自動車用 Bush	150	NR	40S315	—	—	4490	580	92	34
189	耐熱 Belt cover	164	NR	45N326	—	5	3730	600	81	19
206	第 2 grade Belt	175	SBR1606	50N330	—	10	3530	570	121	37
197	耐熱, 耐磨耗性 Belt	174	SBR1502	50N330	—	15	3210	530	102	22
227	灌漑用 Valve gasket	187	SBR1608 SBR1603	35N220 15 S300	—	30	1070	640	92	31
194	Brake cap	158	SBR1503	40N550	—	—	2860	530	82	12
211	乘用車用 Tread	252	SBR6778	82.5N339	—	62.5	2740	570	217	23
208	一般的인 自動車用 Tread	239	SBR6779	75N330	—	50	2590	610	123	28(平均)
219	自動車用高級 mat	274	SBR1815	75N330	25clay	60	2440	490	67	45
190	耐熱 Belt cover	161	SBR1500	45N326	—	5	2340	460	76	21(平均)
191	高負荷 Brake bush	220	SBR1801 SBR1502	25N774 20N330	12clay	17.5	2100	720	54	38
192	自轉車用 Tire Tread	267	SBR1708	90N660	—	70	1980	510	93	24
217	窓枠	229	SBR1815	30N770 40N990 75N330	40Laminar	80	1750	280	47	17
220	自動車用 mat	361	SBR1875	75N330	90clay	80	1480	410	36	116(平均)
195	Door Seal	430	SBR1805	75N330	100clay 50CaCO ₃	75	1360	430	28	45
221	Brake paddle	510	SBR1821	15N660 80N550	120clay 100CaCO ₃	80	1030	300	27	16
228	Battery case	1250	SBR1712	—	900carbofil (石炭粉末)	175	920	10	8	硬化되어 測定不可
229	Drop Wire Insulation	453	SBR1503	80N990	95Whitex No.2 100Atmite	65	700	470	24	5
225	防水布	298	SBR1006	—	75clay 75CaCO ₃ 20TiO ₂	15	640	—	19	1.5
223	靴 底	348	SBR1506	—	55Zeolex 20TiO ₂ , 45clay 45CaCO ₃	75	440	240	17	1

a: 1975年度 Rubber Age 8月號에서 引用

야 한다.

고무製品이 長時間 應力을 받으면 永久的 또는 不可逆의인 流動을 일으키는 現象이 있다. 應力變化가 큰 配合고무는 gasket用途에는 좋은 것이 아니다.

Hysteresis 즉 內部摩擦熱에 依한 機械的 에너지의 不可逆 損失은 고무에 있어서는 基本的인 性質이다. 고무가 變形을 받으면 變形應力을 除去해도 이 變形 에너지의 一部는 回復하는데 使用하고 나머지는 熱로서 損失된다.

타이어와 같은 製品에서 溫度上昇을 가져오게 하는 것은 屈曲變形에 依한 損失에너지이다. 實用上 이와같은 性質은 고무뿐만 아니라 充填劑 및 기타 配合劑의 種類, 量, 加黃劑, 加黃狀態에 따라 다르다. 實際에 있어서는 靜의보다도 動的인 性質이 必要하고 重要하기 때문에 Hysteresis에 影響을 주는 因子는 重要하다. 21種類 實用配合의 Hysteresis ($\tan\delta$)의 測定結果를 表 5에 表示했다.

引裂抵抗은 고무製品의 破損, 疲勞, 타이어 트레드의 cutting, chipping性能과 關係가 있으며 其他 破壞特성과도 關聯이 있다. clutch tip, 고무장갑, 고무靴, 水泳모자 등은 白色 및 低價格의 配合고무인데 引裂抵抗이 가장 重要한 性能으로서 이것이 壽命을 좌우한다. 老化에 의해 硬化되면서 引裂抵抗이 떨어지면 이 고무製品은 致命的이 되고 만다. 引裂抵抗을 높게 하기 위해서는 切斷時의 伸張率을 높게 할 必要가 있다.

伸張率은 熱, 過加黃, 老化에 의하여 떨어진다. 現在까지도 效果의인 引裂抵抗 試驗方法이 開發되어 있지 않다. 경우에 따라서는 經驗이 많은 配合設計者가 손으로 하는 引裂試驗이 가장 좋은 方法인지도 모른다.

(2) 고무 브렌드(Polymer Blend)

고무 브렌딩(Blending)을 하면 特性이 있고 物性的의 바란스가 맞는 配合고무를 얻을 수 있기 때문에 現在 많이 하고 있다. 例로서 耐疲勞性 및 타이어 트레드의 耐 Groove Crack性を 向上시키는 데는 어떤 고무에 다른 고무를 조금 넣으면 많이 改善된다. 즉 耐 Groove Crack性を 向

상시키기 위해서는 SBR 및 NR타이어 트레드 配合에 BR을 브렌딩하면 된다. 또 天然고무에 少量의 SBR을 브렌딩하여도 같은 效果가 있다. 또한 고무브렌딩을 하면 押出性, 成形性, 流動性이 改善된다. 또한 고무브렌딩을 하므로써 고무特性이 低下되는 경우는 없으며 대부분 向上되는 경우가 많지만 原價節減을 하기 위해서 하는 경우도 있다. Tack가 적은 고무에 天然고무를 브렌딩하면 成形시에 Tack를 向上시킬 수 있다. 네오프렌같은 딱딱한 고무의 加工性を 改善하는 데는 Styrene-Butadiene共重合體를 브렌딩하면 좋다. Block共重合體에 熱을 가하면 Styrene Block이 溶解되어 粘度가 低下, 딱딱한 고무에 效果의인 可塑劑로서 作用하며 冷却되면 Block構造와 剛性を 갖는 원상태로 된다.

(3) 加黃劑

加黃劑가 加黃物의 物性に 주는 影響은 대단히 크다. 加黃劑 選擇條件에 대하여 說明하고자 한다. 고무를 選擇할 때와 같은 選擇基準이 加黃劑를 選擇할 때도 適用되는 경우가 많다.

그러나 加黃劑의 경우 加黃速度, 加黃狀態, 物性바란스 등이 가장 重要하며 價格은 二次的인 問題이다. 고무 種類를 選擇 使用하는데는 융통성이 조금은 있지만 加黃劑에 대해서는 最適의 特性을 發揮시키도록 한다면 거의 選擇의 여지가 없다. 加黃劑를 選擇할때 檢討할 事項은 고무種類, 酸化亞鉛의 種類, 脂肪酸의 量, 使用溫度, 耐老化性, 加黃速度, 스코치性, 分散性, 毒性(皮膚炎을 일으키는 것인지 아닌지) 등이다. 一般的인 黃促進劑加黃, Semi EV加黃, 無黃加黃도 고무種類에 따라 加黃速度가 變化하기 때문에 어떤 고무種類를 選擇 使用할 것인가가 가장 重要하고, EV加黃이라는 것은 促進劑/黃의 比가 큰 加黃系를 말하는 것으로서 黃은 架橋效率을 向上시키는 作用을 하며 配合設計를 잘한 EV加黃은 加黃時間을 길게 하면 주로 monosulfide結合이 된다.

그러나 EV加黃도 限界가 있다. 특히 天然고무의 EV加黃은 耐屈曲性이 좀 나쁘기 때문에 이를 解決하기 위하여는 EV加黃과 一般的인 黃促進

劑加黃과의 中間加黃系를 採擇하는데 이것을 Semi EV加黃이라고 말한다. monosulfide를 많이 만드는 方法으로서는 TMTD(Tetramethyl thiuram disulfide) 또는 Morfax(2-(morpholinothio) benzothiazol)를 사용한 無黃加黃 方法이다. 또 加黃系로서는 加黃時間을 길게 하는 方法이다.

TMTD를 配合한 고무는 Scorch가 잘 發生한다. Morfax를 配合한 고무는 耐 Scorch性은 있지만 加黃이 늦기 때문에 一般的으로 TMTD (Tetramethyl thiuram monosulfide)과 MBT (Mercapto benzothiazol) 같은 二次促進劑를 使用한다. 酸化亞鉛의 量과 種類도(coating有無, 粒子徑, 製造方法, 즉 France法 America法等) 加黃에 影響을 준다. 다음으로 重要한 것은 最適의 加黃速度가 되도록 加黃系를 選擇하는 일이다.

Oscillating Disk Rheometer(ODR)와 같은 試驗機로 測定하는 경우 Scorch時間이 지난 Torque-時間 曲線의 Slope(勾配)가 加黃速度다. 이 曲線에서 最適加黃狀態 또는 最適加黃時間을 求할 수 있다. 一般的으로 最適加黃時間은 最大 Torque의 90%가 되는 時間을 말한다. 同一한 加黃系이지만 ODR로서 測定한 Scorch time, 加黃速度, 最大 Torque값이 고무 種類에 따라 差가 있는것을 그림 1에 나타냈다. 그림 2에는 HAF(N330)를 50phr配合한 結果를 表示한 것으로 引張應力 및 Torque의 上昇은 같고 카본블랙은 一般的으로 加黃速度 및 加黃時間에 대하여 促進效果가 있는 것을 알 수 있다. 그림 3, 4에는 고무에 適合한 加黃劑를 使用하여 거의 같은 程度의 加黃狀態가 되도록 配合設計한 純고무 配合고무와 카본블랙 配合고무의 加黃度를 表示했다. 그림 3, 4의 Rheometer data는 各 Torque의 最大值에 대한 百分率을 plot했다. 脂肪酸(Stearic Acid)은 加黃을 適正하게 되도록 하여 Reversion이 되지 않도록 한다. 스테아린酸은 고무 batch間의 差를 없애는 同時에 加黃速度를 均一하게 한다. 이것은 舊 Type의 天然고무가 있었던 時代에는 重要한 역할을 했다.

現在에는 天然고무와 合成고무가 과거보다는

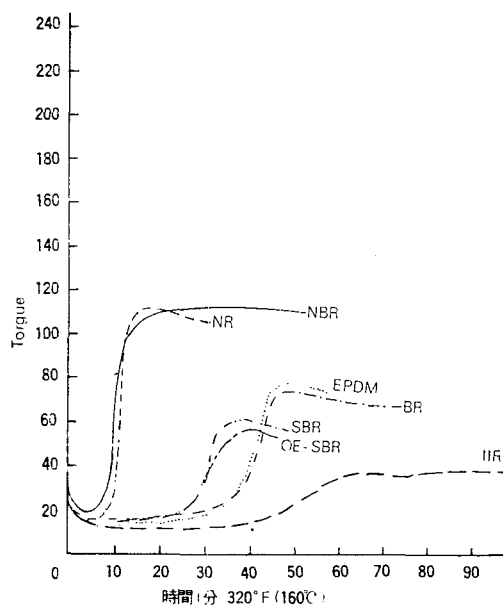


그림 1. 同一한 加黃系의 各種 純고무 配合의 oscillating disk Rheometer 曲線

配合 : 고무:100, Stearic Acid:2, ZnO:5 Santocure MOR:1, 黃:2.5

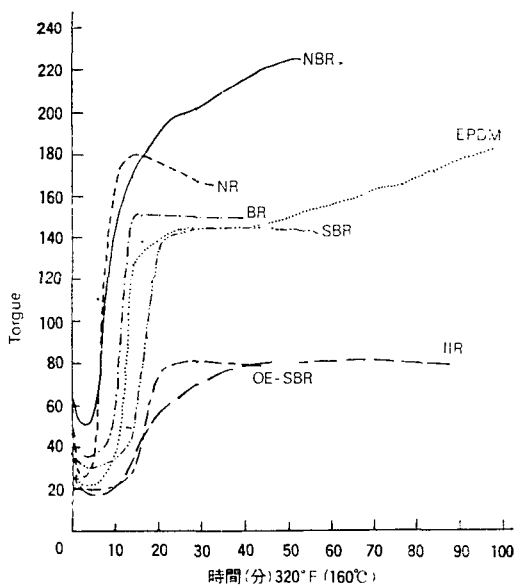


그림 2. 同一한 加黃系의 카본블랙 配合고무의 oscillating disk Rheometer 曲線

配合 : 고무 : 100, Stearic Acid : 2, ZnO : 5 카본블랙(N330) : 50, Santocure MOR : 1, 黃 : 2.5

加黃特性이 均一하지만 安全을 위하여 스테아린酸을 使用하고 있다.

耐熱性, 耐老化性의 物性 保持率은 使用條件

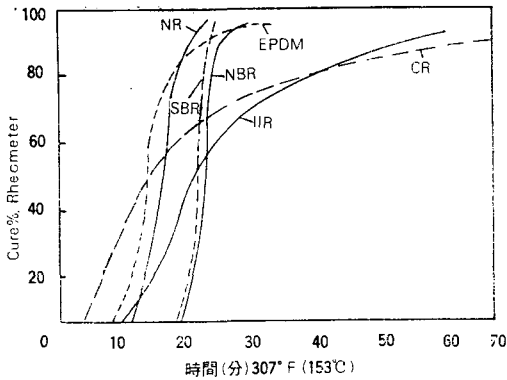


그림 3. 最適의 加黃系를 使用한 各種純고무 配合의 加黃度

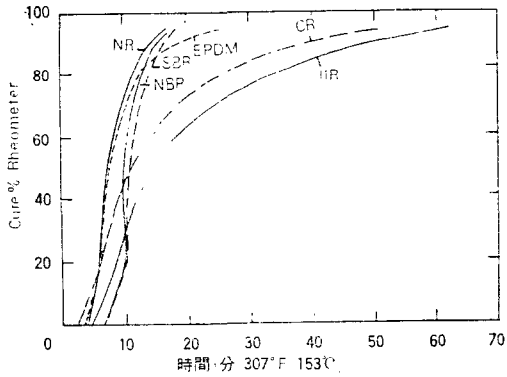


그림 4. 最適의 加黃系를 使用한 카본블랙 N330 50phr 를 配合한 各種 配合고무의 加黃度

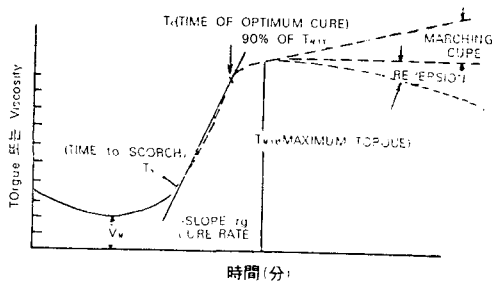


그림 5. Oscillating disk Rheometer 曲線

에 따라 變化한다. 熱이 있는 곳에서의 耐久性은 加黃劑를 正確히 잘 選擇한다면 向上시킬 수

가 있다. 똑같은 加橋密度의 경우에도 加黃劑가 低溫, 高溫에서의 Modulus와 같은 物性에는 큰 影響을 주지 않지만 長期間 高溫에서 使用하는 고무製品의 耐久性에는 큰 影響을 미친다. 加工上에 있어서는 Scorch를 調整하는 것이 가장 重要한 일중의 하나이다. 加黃劑는 빨리 Scorch가 發生하지 않고 加工할 수 있는 性質은 가져야된다. 表 7에 各種 促進劑가 Scorch Time에 어떠한 影響을 주는지를 나타냈다. 化學名은 앞에 商品名, 略稱은 뒤에 表示했다. SBR과 BR의 경우 促進劑의 相對的 活性度는 NR와 本質의으로 같다.

表 8에서 알 수 있는바와 같이 카본블랙은 Scorch를 促進시킨다. 50phr의 카본블랙을 配合한

表 7. 各種促進劑가 純고무配合 및 카본블랙 配合고무의 Mooney Scorch time比較(250°F)

加黃促進劑(商品名 또는 略稱)	Scorch Time (分)	
	天然고무 純고무配 合	天然고무 카본블랙 配合
1. N,N-Diisopropyl-2-benzothiazol Sulfenamide(DIBS)	63	21
2. 2,6-Dimethyl morpholin, benzothiazol-2-Sulfenamide (santocure 26)	60+	27
3. N-oxidiethylene-2-benzothiazol sulfenamide (NOBS Special)	60+	24
4. 90% NOBS Special 10% MBTS 混合物(NOBS#1)	60+	20
5. N-tert-butyl-2-benzothiazol Sulfenamide(Santocure NS)	60+	23
6. 2-benzothiazol-N,N'-diethyl thiocarbamoyl sulfide (Ethylac)	26	15
7. N-cyclohexyl-2-benzothiazole Sulfenamide(santocure)	60+	20
8. Benzothiazyl sulfide(Altax)	73	12
9. 2-mercaptobenzothiazol (captax)	12	9
10. Tetramethylthiuram monosulfide(Monex)	25	12
11. Tetraethyle thiuram disulfide(Ethyl thiuram)	18	9

12. Dibutyl thiocarbamine(酸亞鉛 (Butyl Ziram))	5	4
13. Dimethylthio carbamine(酸亞鉛 (Methyl Ziram))	6	4
14. Butylaldehyde aniline의 縮合物(Accelerator 808)	19	5
15. Diphenyl guanidine(DPG)	16	10
16. Tetramethyl thiuramdisulfide(TMTD)	13	6

- a: 配合 : NR : 100, ZnO : 5,
Stearic Acid : 3, 黃 : 3
促進劑:1
b: carbon black을 HAF(N330)을 50phr配合

경우의 Scorch가 發生하기 쉬운 카본블랙을 順序대로 表 8에 나타냈다. High Structure카본블랙은 Regular Structure의 카본블랙보다 粘度가 올라가기 때문에 Scorch가 일어나기 쉽다. High structure카본블랙은 分散性은 좋지만 混練 및 加黃溫度가 上昇되므로 Scorch가 일어나기 쉽다.

表 8. 各種카본블랙을 配合한 黃加劑 配合고무의 Scorch性

Scorch가 發生하기 쉬운 카본블랙 種類	
Thermal black	
Channel black	
SRF black	
HMF black	
FF black	
FEF black	
HAF black	
ISAF black	
SAF black	

促進劑는 普通 몇가지 種類의 促進劑를 組合하여 使用하고 있지만 配合量이 많은 加黃促進劑를 一次促進劑라고 말하고 적은것을 二次促進劑라고 한다. Thiuram系 및 Thiocarbamate系는 Thiazol系 및 Sulfenamide系の 二次促進劑로서 使用되는 것이 一般의이다. MBT는 普通 Thiuram의 二次促進劑로서 使用한다.

DPG는 三種類의 一次促進劑(Thiuram系 Thiazol系, Sulfenamide系)의 二次促進劑로서 使用

된다. 二次促進劑는 普通 加黃速度와 Scorch 모두를 促進시킨다. 興味있는 二次促進劑로서는 Ethylac(N,N'-diethyl thiocarbamoyl Sulfide)이 있지만 이것은 Scorch time에는 별 影響을 주지 않고 加黃速度를 빠르게 한다. 加黃系로서 三角加黃促進法(Triangular)이라고 부르고 있는 加黃劑는 NR, SBR 특히 EPDM加黃에 많이 使用하고 있다. 이 三角加黃促進法은 Scorch Time은 길고 加黃速度는 빠르며 또한 適當한 mono-sulfide架橋의 加黃고무를 얻을 수 있다. 또한 加黃系를 選擇할 때는 分散이 잘되는지의 여부를 알아야 된다. 促進劑 및 加黃劑 會社들은 製品의 分散性을 向上시키기 위하여 많은 努力을 하고 있다.

加黃劑를 均一하게 分散시킴으로서 耐疲勞性을 向上시키고 加黃物性도 좋게 할 수 있다. 또 우리가 加黃劑를 選擇할때 마지막으로 考慮하여야 할 項目은 毒性이다. 加黃劑로 使用하는 어떤 種類의 藥品은 毒性이 있어 取扱하는 사람이 皮膚炎을 일으키는 경우가 있다. 이런 問題는 加黃劑를 選擇할때 注意를 하든가 毒性이 있는 藥品의 使用을 피하든가 또는 毒性을 防止하는 方法을 강구하지 않으면 안된다.

(4) 카본블랙

配合고무의 物性を 카본블랙의 種類와 量으로서 調整할 수 있다. 즉 카본블랙은 加黃을 促進시켜 加黃劑의 配合量을 減少시킬 수 있으며 加黃時間도 短縮시킬 수 있어서 生産原價를 節減할 수 있다. 카본블랙을 選擇하는 경우 考慮하여야 할 事項은 混練性, 押出性, 壓延性같은 加工性 및 價格이다. 價格이 저렴하면서 引張應力 및 耐摩耗性같은 物性を 滿足시키는 카본블랙을 選擇 使用하는 것이 바람직한 일이다. Floor mat와 같은 값싼 고무를 配合設計하는 경우에는 카본블랙은 單位重量當 價格보다도 單位容積當 價格이 重要하다. 카본블랙은 補強性이 있어 配合하면 耐摩耗性이 좋아진다. 고무와 카본블랙의 相互作用 範圍는 粒子徑의 크기와 逆關係에 있는 表面積에 따라 決定되는데 粒子徑은 耐摩耗性을 決定하는 主要한 因子가 된다. 使用條件이

苛酷하지 않은 中程度의 苛酷度에서 타이어트레드의 耐摩耗性은 粒子徑이 적을 수록 좋다. 이러한 概念을 그림 6에 나타냈다.

95miles/mil의 使用條件의 苛酷度에서의(6020 km/스키드깊이 1mm : 즉 트레드 홈깊이 1mm當 走行距離를 말하며 1mil는 $\frac{1}{1000}$ 인치임) 타이어트레드의 耐摩耗性은 카본블랙의 比表面積이 增加할 수록 좋아진다. 이경우 카본블랙의 stru-

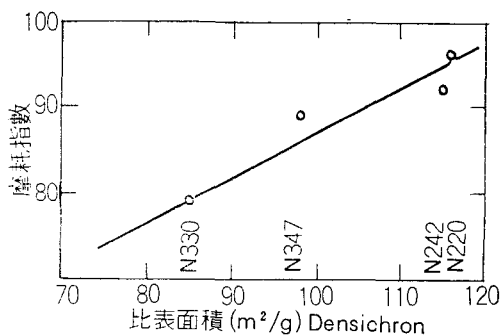


그림 6. a 카본블랙 粒子徑과 트레드摩耗 走行條件의 苛酷度 : 中(95mile/mil)

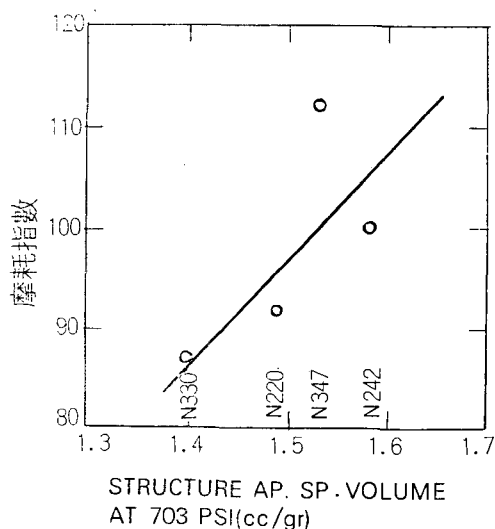


그림 6. b 카본블랙의 structure와 트레드摩耗 走行條件의 苛酷度 : 高(15miles/mil)

cture는 重要하지 않지만 15miles/mil(950km/타이어 스키드깊이 1mm)와 같은 苛酷한 走行條件에서는 structure가 트레드 摩耗를 支配하는 因子가 된다. 이와같은 資料는 studebaker가 여러

가지 方法으로 求했다. 카본블랙이 High structure가 되면 引張應力이 올라가고 특히 苛酷한 使用條件인(경우에는 引張應力이 올라가면 耐摩耗性이 좋아진다. 따라서 非鋪裝路(惡路)를 走行하는 타이어의 트레드 配合에 High structure (HAF, ISAF)를 配合하면 耐摩耗性이 向上된다. 카본블랙의 粒子徑이 적으면 耐摩耗性은 좋지만 問題가 없는 것은 아니다. 즉 價格이 높고 粒子徑이 큰 카본블랙과 比較하여 同一한 分散狀態가 되는데 걸리는 混合時間이 길다는 것이다. 타이어 트레드 配合의 경우 이러한 短點을 잘 補完 問題를 解決하고 있다. 粒子徑이 아주 적은 SAF를 充分히 分散시킬 수 없기 때문에 合成고무製造工場에서 SAF를 고무와 混合하여 Carbon master batch를 만들어 使用하므로써 解決하고 있다. Carbon master batch를 使用하면 混合에서 分散은 問題가 없으나 發熱이 많아서 Banbury mixer나 다른 加工機械에서 scorch가 發生하기 쉽다. High Structure카본블랙을 配合하면 混合時間이 短縮되고 混合溫度 및 混合에 必要한 Peak電力이 올라간다. 또 Die Swell이 적고 押出速度가 빨라진다. 또 走行條件의 苛酷도가 심한 타이어 트레드에 High structur카본블랙을 配合하면 耐摩耗性이 좋아진다. 또한 引張應力과 硬度가 올라가며 Hysteresis는 一定한 荷重인 경우에는 差가 없지만 一定한 變形에서 苛酷한 條件인 경우에는 크다. 따라서 SBR 또는 SBR/BR의 타이어 트레드 配合에 High Structure카본블랙을 配合하면 耐 groove Cracking性이 좋아진다.

表面積은 거의 같지만 structure가 다른 카본블랙을 SBR 1500에 配合하여 試驗한 結果를 그림 7에 나타냈다. 카본블랙 structure는 未加黃고무에 주는 影響을 考慮하여 選定 使用할 수도 있다. High structure카본블랙은 配合한 고무는 押出時 Die Swell이 크다. Structure는 24M4 DBP (Dibutyl phthalate)의 吸着量으로 測定한다. 즉 High structure카본블랙이 DBP吸着量이 많다. 比表面積은 電子현미경 또는 다른 光學的인 方法, 界面活性劑分子 吸着方法等으로 測定할 수 있다.

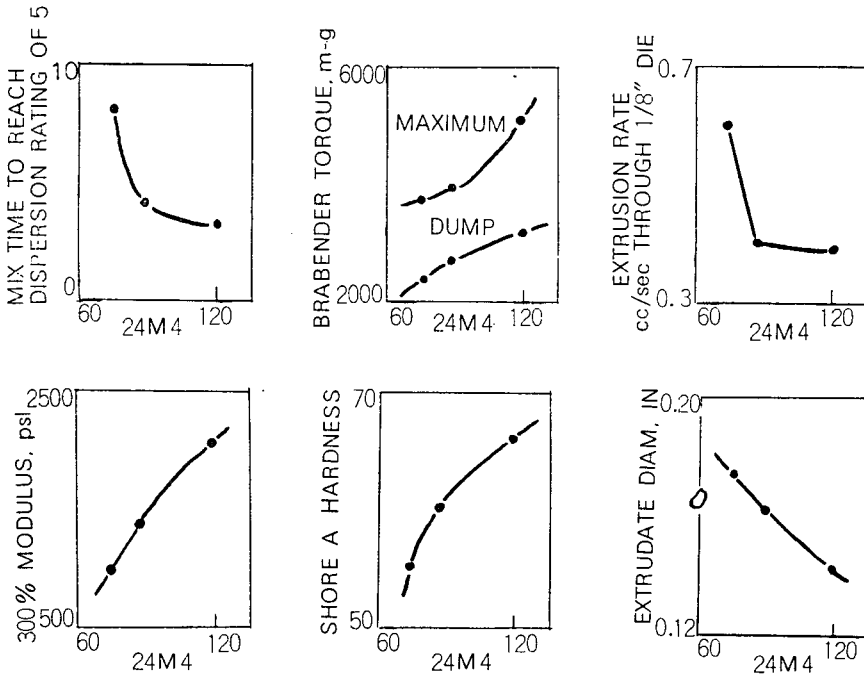


그림 7. 表面積이 같은 카본블랙의 structure가 物性에 미치는 影響

카본블랙은 HAF級의 同一한 粒子徑으로서 100gr에 對한 24M4DBP吸着量을 ml로 求했으며 카본블랙은 Structure의 差가 있는 N336 (69) N326 (88) N358 (120)을 使用했다.

粒子徑이 적은 High structure Furnace black (HAF : High Abrasion Furnace, FEF : Fast Extrusion Furnace)의 開發生産에 따라 SBR이 現在와 같은 汎用고무가 되었다. 最初로 生産된 SBR은 GR-S라고 불렀다. 그러나 이 고무는 아주 강인하여 加工하기가 어려웠으나 High structure FEF가 開發生産되면서 解決되었다. 또 最初의 타이어 트레드 配合은 SBR에 EPC를(Easy Processing Channel) 使用하였기 때문에 耐 Groove Cracking性이 아주 불량했으나 現在는 HAF High Structure를 配合하므로서 좋아졌다. 서로 다른 여러가지 分子構造를 갖는 고무를 만들 수 있으나 이 分子 構造의 差때문에 原料고무의 加工性 및 物性의 差가 생긴다. 補強性 充填劑인 카본블랙을 適當量 配合하면 이 分子構造가 서로 다른 고무들끼리의 加工性 및 物性 差를 줄일 수 있다.

(5) 加工助劑 및 伸展油.

加工助劑 및 伸展油를 選擇할때 考慮하여야할

事項은 相溶性, 價格, 效率, 汚染性, 低溫特性 등이다. 生産量이 많은 炭化水素系 고무는 一般的인 石油系 oil을 伸展油 또는 可塑劑로 使用하고 있다. 제일 먼저 생각하여야할 일은 고무와 oil과의 相溶性이다. 만약 oil과 고무와의 相溶性이 없으면 Bleeding되어 物性이 떨어지고 粘着性도 不良하여 타이어코드 또는 金屬과 接着시키는 경우에는 接着력이 弱해진다. 相溶性은 고무와 加工助劑 또는 伸展油의 溶解度 Parameter로서 代表되는 分子의 性質에 依存하며 고무와 伸展油의 溶解度 Parameter가 같은 경우 溶解性이 가장 좋다. 表 9에 相溶性이 좋은 加工助劑, 伸展油에 對한 溶解度 Parameter를 나타냈다. Vistanex 및 Butyl고무와 相溶性이 좋은 伸展油는 Paraffine系 oil이다. 極性を 갖고 있는 고무에 可塑劑를 配合하는 경우 可塑劑의 極性が 큰 影響을 미친다. 이 경우 水素結合 또는 分子構造에 따라 큰 影響을 미치며 이와 같은 可塑劑의 影響은 Polyacrylonitril, Polystyrene, Polyacrylate같은 플라스틱에 더욱 크다.

表 9. 고무와 伸張油의 溶解度 Parameter와 相溶性

고무種類	$\frac{8(\text{cal})}{\delta(\text{cc})}^{1/2}$	相溶性이 좋은 oil	$\frac{8(\text{col})}{\delta(\text{cc})}^{1/2}$
Vistanex	(7.5) ^a	Paraffine系	7.5
IIR	(7.5)	Paraffine系	7.5
EPDM	(7.5)	Paraffine系	7.5
NR	8.15	Aromatic系 ^b	8.9
SBR	8.54	Aromatic系 ^b	8.9
Cis BR	8.38	Aromatic系 ^b	8.9
Neoprene(CR)	9.38	High Aromatic系 또는 Ester	8.9이상
NBR	9.25	High Aromatic系 또는 Ester	8.9이상

a: () 内の 數字는 概算値

b: 이 oil의 飽和結合部分은 Paraffine系 oil이 아니고 주로 Naphthene系 oil이다.

이와같은 프라스틱에서는 分子間的 힘의 고무보다도 강하기 때문에 可塑劑를 配合하여 이 可塑劑가 分子間的 힘을 약하게 하여 常溫에서 柔軟性을 주게 한다. 고무의 경우에는 프라스틱과 같이 分子間的 結合이 強하게 된것도 있지만 通常使用하는 溫度에서 고무와 같은 性質을 나타내는 경우는 없다. Styrene과 Acrylonitril과 같은 monomer는 Butadiene과 共重合하면 廣範圍한 溫度範圍에서 고무와 같은 特性을 갖는다. 共重合시키는 monomer比를 調整하므로써 中間程度의 分子特性을 갖는 것도 만들 수 있다. 이렇게 만들 수 있는 原理는 monomer比를 調整하므로써 可塑劑와 같이 水素結合 및 極性を 減少시킬 수 있기 때문이다. 石油系 oil을 使用해서는 低溫特性이 좋은 配合고무를 얻을 수 없는 경우에는 高價의 可塑劑를 使用하여야 되는데 價格이 問題로 대두된다.

可塑劑의 效率은 고무의 加工性 및 最終物性を 向上시키는데 必要한 oil의 配合量으로서 評價한다. oil을 生産供給하는 會社의 各種 資料에는 各種 oil의 效果를 分析한 것이 있으나 그 以外의 資料에는 없다. oil을 重量基準으로 配合하면 比重이 적은 oil은 容積이 크게 된다는 것을 알아야 된다. Carbon black master batch와 고무 및 配合藥品等を 配合하는 경우 少量의 oil(例 5phr)을 配合하면 混合性, 押出性, 壓延性같은

加工性이 많이 向上된다. 기타 重要한 事項은 汚染性인데 Whitesidewall같은 配合에는 非汚染性을 使用하여야 된다. oil의 種類에 따라 汚染性은 差가 있지만 가장 安全한 것은 Paraffine系 oil과 Ester系 oil이다. 어떤 種類의 Naphthene系 oil은 汚染性이 조금 있는 것이 있다. 型成形品 및 Diaphragm과 같은 工業用品의 경우에는 低溫特性이 重要하다. oil 또는 可塑劑의 融點이 고무의 glass 轉移點, Tg보다 낮은 것을 配合하면 配合고무의 低溫可撓性은 좋아진다. 配合고무의 低溫特性을 向上시키는데는 Ester系 可塑劑를 많이 使用한다. 加工助劑가 고무를 一部 또는 全部를 溶解시킨다. oil은 配合고무를 軟化시키지만 Die Swell은 별차 없으며 또 加黃고무의 引張強度를 조금 低下시키지만 다른 物性에는 거의 影響을 미치지 않는다. 溶解度가 限定된 軟化劑를 使用하면 押出時 收縮이 적고 Tack, Stickiness도 떨어진다. 또한 軟化劑는 配合고무가 熱이 있는 경우에는 溶解되어 있다가 冷却되면 Bleeding하는데 이 Bleeding現象을 어떤 面에서는 希望하는 경우도 있지만 어떤 경우에는 希望하지 않는 경우도 있다. 耐 Ozone性 때문에 使用하는 wax는 希望하는 경우에 속하는데 wax는 고무製品 表面에 移行되어 耐 Ozone性이 있는 膜을 形成한다. 고무加工用 oil에 대하여는 oil種類와 物性과의 關係를 精確히 表示한 것이 많으며 oil種類에 따라 Hysteresis 및 引張強度 差가 많다. 이와같은 差가 생기는 原因에 대하여는 여러가지의 報告資料가 많지만 混合方法이 同一한 경우 配合劑의 性質, 分散性때문인지? 加黃不足때문인지? 고무가 混合中에 고무分子의 切斷때문인지 알 수가 없다.

Dunkel의 油展에 대한 研究報告에 의하면 oil種類에 따라 押出收縮, Hysteresis, 引張強度의 差가 많은 것을 알 수 있다. SBR의 경우 Latex 段階에서 oil을 混合시키는 경우나 또는 Banbury mixer에서 直接 oil을 混合시키는 경우 모두 oil成分中에서 Aromatic oil含量이 많을 수록 引張強度는 높아지고 Hysteresis 및 押出收縮은 적어진다. 引張強度의 差가 생기는 原因은 카본블랙

의 分散의 差 때문이며 High Aromatic oil을 使用하면 分散이 가장 좋다. 또 再練을 하면 引張強度의 變化가 적다. 고무特性에 對한 oil效果를 正確히 評價하기 위해서는 混合에 대한 研究를 더 하여야 된다. 分子量, 密度, 粘度가 낮은 揮發性의 oil은 같은 種類의 oil로서 分子量이 큰 oil과 比較하여 一般的으로 相溶性이 크다. 그러나 低分子量의 oil은 加工時 熱이 發生되지만 成形時 大部分 揮發하고 난다.

(6) 白色充填劑

白色充填劑에는 여러가지 種類가 있지만 아래와 같이 補強性, 非補強性, clay系등의 3種類로 나눈다.

- ① 補強性
 - a. Hi-Sil系
 - b. Silene EF
- ② 非補強性
 - a. CaCO₃
 - b. TiO₂
- ③ Clay와 Clay類

Hi-Sil(比表面積이 크다) 및 Silene D(比表面積이 比較的 적다)와 같은 補強性 充填劑를 配合한 配合고무는 純고무 또는 카본블랙을 配合한 配合고무와는 加工 및 配合方法이 다르다. 이와같은 充填劑를 配合한 配合고무는 딱딱한 느낌을 주며 水分問題를 解決하기 위해서는 高溫 加工을 할 必要가 있다. Silica는 가볍고 混合이 잘 안되기 때문에 混合하는데 時間이 많이 걸리며 또한 酸性이기 때문에 加黃을 늦게 한다. 따라서 Amine 또는 glycol같은 것을 配合할 必要가 있다. Silene D는 比表面積이 Hi-Sil보다 적기 때문에 Hi-Sil보다는 加黃이 빠르다.

TiO₂ CaCO₃같은 非補強性 充填劑는 實際로 補強성은 없지만 一般的으로 使用하고 있는 充填劑라기보다는 增量劑에 가깝다. TiO₂는 純白色을 내는데 또는 고무 및 配合劑의 色을 없애는데 使用된다.

Clay는 耐摩耗性 및 引張應力을 向上시키기 때문에 補強성은 조금 있는 것으로 보고 있다. Hard Clay가 Soft Clay보다 引張應力을 높게 한

다. Clay는 押出性을 改善시켜주며 또 他充填劑와 比較하여 加黃收縮이 적다. 이와같이 Clay는 加黃收縮을 적게 하여 精確한 수치의 제품을 만드는데 效果가 있다. 또 Clay는 板狀의 形狀이기 때문에 gas 및 空氣 透過性이 적다.

(7) 其他 重要한 配合劑

- ① Resin
 - a. 伸展用 Resin
 - b. 粘着附與用 Resin
 - c. 加黃用 Resin
- ② 加黃遲延劑
 - a. 舊 Type
 - b. Cyclohexyl-n-thiophthalimide (PVI)
- ③ 難燃劑, 附香劑, 潤滑劑等과 같은 特殊目的의 配合劑

① Resin

Resin은 軟化劑 또는 伸展劑로서 使用되고 있지만 다른 用途에 使用되는 경우도 많기때문에 一般的인 軟化劑 및 伸展劑와는 區別되고 있다. 高分子量의 Resin은 고무의 伸展劑, 기타 Resin은 oil과 같이 單純한 軟化劑로 생각하고 있다.

Resin은 주로 Tack를 增加시키는 役割을 한다. Tack와 Stick의 뜻을 생각한다면 Resin은 配合고무를 Stick하게 해주기 때문에 Tackifier라고 하는것 보다는 Stickifier라고 말하는 것이 正確하다. 고무製品을 加黃하기 前에 成形 및 接着을 시키는 工程에서는 Stick가 必要한 경우가 많다. 松脂가 이 目的에 使用되지만 加黃을 遲延시킨다. Resin加黃劑는 2가지 作用을 하는데 하나는 熱可塑性이기 때문에 加工初期段階에서는 可塑劑 또는 軟化劑로서 作用하며 또 한가지는 加黃時에 加黃劑 또는 補強劑로서 作用한다. Resin加黃劑 및 카본블랙 配合量에 대한 Mooney 粘度變化를 그림 8에 나타냈으며 Resin加黃劑 配合量에 따른 加黃고무의 引張應力 및 硬度變化를 그림 9에 나타냈다. Resin加黃劑는 어떤 경우에는 充填劑 및 加黃劑로 使用할뿐만 아니라 또 어떤 경우에는 加黃劑 겸 補強劑로도 使用된다.

② 加黃遲延劑(Retarder)

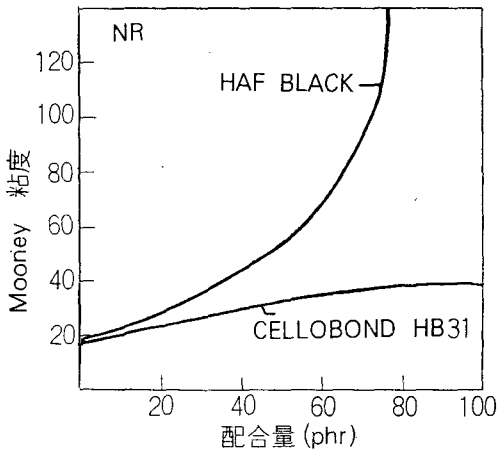


그림 8. Resin加黃劑 및 카본블랙이 加工性(Mooney 粘度)에 미치는 影響

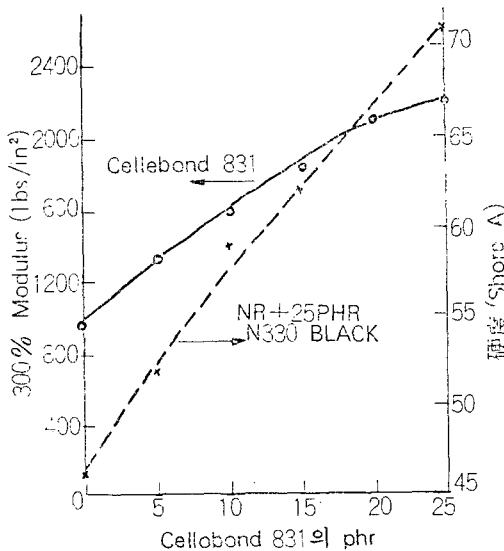


그림 9. Resin加黃劑의 補強效果

加黃遲延劑. 正確히 말하면 Scorch遲延劑는 過去부터 오래동안 고무配合에 使用되어 왔다. 1957年 Craig는 Retarder는 主鎖結合의 切斷에 關係가 있다고 說明하였다. Retarder는 加工溫度에서 加黃을 防止하는 것이 主要한 일이며, 加黃溫度에서 作用하는 것은 意味가 없다.

Juve와 Sheater는 當時의 Retarder는 이와같이 理想的인 Retarder 즉 加工溫度에서 加黃을 防止하는 Retarder가 없다고 말하였다. 各種

Retarder를 使用하고 있으며 이 Retarder의 Mooney Scorch time에 대한 影響을 그림 10에 나타냈다. 여기에서는 配合고무試片의 溫度上昇이 늦은 것을 考慮하여 Mooney粘度가 35까지 올라가는데 所要된 時間을 Scorch time이라고 한다. 이 Scorch time을 溫度의 逆數에 대하여 Arrhenius plot하면 그림 10와 같이 平行線이 된다.

이 直線은 Retarder가 Scorch time을 길게 하는 동시에 加黃도 늦게 하는 것을 나타낸다. 때문에 舊 Type의 Retarder를 使用하는 경우에는 加黃時間을 길게 할 必要가 있다. 最近에는 新 Type의 Retarder인 Cyclohexyl-n-thiophthalimide (PVI)가 市販되고 있는데 이 PVI는 加黃速度를 늦게 하지 않기 때문에 Scorch가 되는 配合고무에 使用된다. 加黃時間에 影響을 주지 않으며 加黃時間을 길게 한다. 또한 加黃고무의 모듈러스도 低下시키지 않는다. 그림 11에 PVI 添加量에 따른 Mooney Scorch time變化에

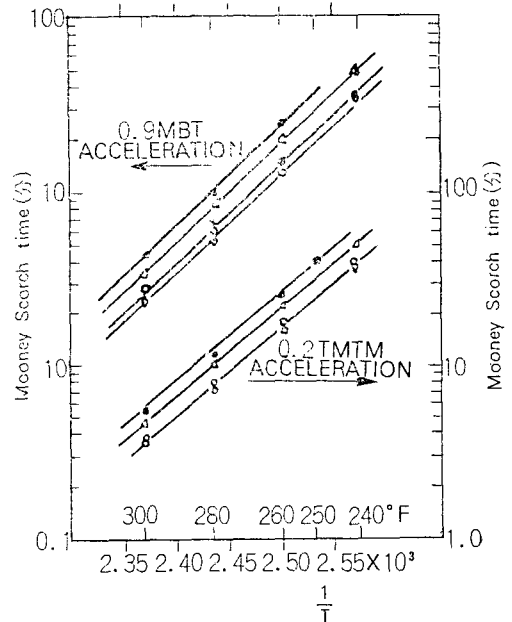


그림 10. Scorch time과 加黃速度를 遲延시키는 Retarder

- × : 標準
- : 0.8phr Salicylic Acid.
- △ : 0.8phr Phthalic anhydride
- ⊗ : 0.8phr Diphenyl nitrosoamine
- : 0.8phr Benzoic Acid(安息香酸)

대한 것을 나타냈다. Scorch가 되기 쉬운配合 고무에 PVI를 添加하면 效果의이다. 그림 12에서는 PVI를 增量하여도 加黃速度(加黃領域에서의 ODR曲線의 勾配 즉 Slope)에 影響을 미치지 않으며 Scorch time은 길어지는 것을 알 수 있다.

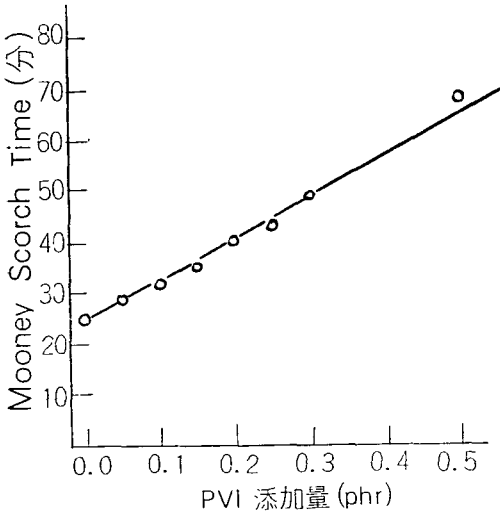


그림 11. 天然고무 配合에서 PVI添加量에 따른 Mooney Scorch time의 影響

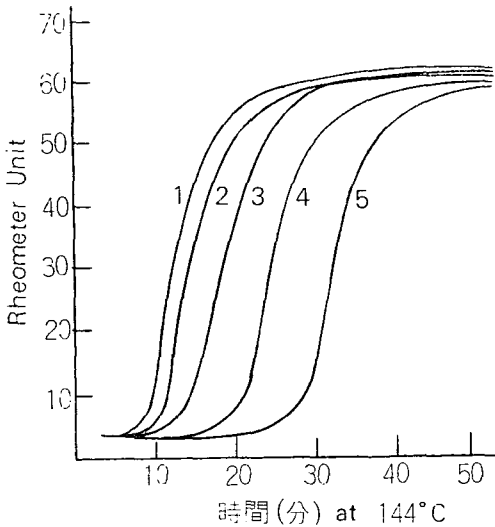


그림 12. 天然고무 配合에서 PVI添加量에 따른 加黃速度의 影響
PVI 添加量(Phr) : 1(0), 2(0.1), 3(0.25) 4 (0.50), 5(1.00)

3. 配合고무의 價格

고무部品 특히 工業用部品을 購入하는 경우 引張強度가 높으면 品質이 良好하다는 생각 즉 引張強度와 品質은 같다고 알고 있으며 이런 생각은 例外가 있기는 하지만 거의 맞는 생각이다. 一般的으로 配合고무의 價格을 내릴려면은 ① 고무 選擇을 잘하고 ② 카본블랙과 oil配合量을 늘리고 ③ 값싼 非補強性 充填劑를 使用하면 된다. 카본블랙은 硬度를 올리고 oil은 硬度를 내린다. 카본블랙 種類, 配合量을 調整하고 oil과 카본블랙의 配合量도 調整하므로써 硬度를 一定하게 할 수 있다. 카본블랙과 oil配合量을 늘리면 늘리지 않는 配合고무보다 耐磨粒性이 떨어지는 경우가 많다. 또한 一般的으로 引張強度가 低下된다. 價格이 저렴한 充填劑를 配合하면 原價가 떨어진다. 또한 充填劑의 種類 및 配合量에 따라 oil 配合量을 調整할 必要가 있다. 充填劑의 配合量을 增加시키면 配合고무의 價格은 떨어진다.

어떤 種類의 고무에는 많은 量의 oil, 카본블랙 充填劑를 充填시킬 수 있지만 實際에 있어서는 고무製品을 만들 수 있을 만큼만 配合한다. EPDM에 MT, SRF, FEF같은 카본블랙을 500部以上 配合하여 만들어진 Drain hose가 市販되고 있다. 또한 고무분이 10%以下인 물을 뿌리는 Hose도 값싼 價格으로 販賣되고 있다.

4. 配 合

물은 적은量뿐만 아니라 꽤많은 量까지 配合할 수 있는 適應性이 넓은 機械이다. 물은 密閉式混合機보다 配合速度가 늦지만 高品質의 고무製品을 配合하는데 또는 密閉式混合機에서 排出된 고무를 冷却시키는 데도 使用되고 있다. 密閉式混合機에서 配合되는 고무에는 높은 剪斷力이 걸리고 溫度가 上昇되기 때문에 排出된 고무는 溫度가 높다. 물은 押出, 壓延, 成形前에 저장한 配合고무에 熱을 넣어서 粘度를 내리는데 또는 고무브렌드, 顔料 및 加黃劑配合에 使用된다. 물간의 剪斷力은 물간의 간격 및 물의 回轉

比로 決定된다. 물간의 간격은 물을 通過하는 고무두께로 물의 回轉比는 앞물에 대한 뒤물의 相對速度로 決定한다. 물에서의 粘着問題를 解決하기 위하여 Banbury mixer 밑에는 等速의 물을 使用하는 工場이 많다. 그러나 配合를 잘하기 위해서는 물의 回轉比를 올리면 剪斷力이 올라가서 配合이 잘된다. 그림 13에는 물의 斷面에 대한 速度勾配를 나타냈으며 그림 14에는 典型的인 密閉式混合機를 나타냈다. 配合고무량이 많은 것은 密閉式混合機에서 配合하고 있다. 密閉式混合機를 만들고 있는 會社는 많지만 混合機 原理는 거의 같다.

充填劑를 고무에 넣어서 높은 剪斷力으로 고무에 充填劑가 混合 分散되도록 한다. 連續混合機는 여러가지 長點을 갖고 있기 때문에 앞으로는 이 混合機가 主宗을 이룰 可能性이 있다. 連續混合機의 長點을 配合고무의 品質이 均一하고 또한 押出機, Calender, 其他 連續作業에 連續的으로 配合고무를 供給할 수가 있다는 점이다. 이것은 Batch式과는 對照的이다. Batch式으로 配合한 配合고무는 一時 保管시켜 押出機(cold feeder가 없는 경우) Calender에 供給하기 전에

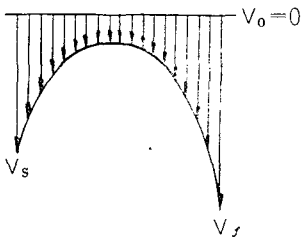


그림 13. 롤 니프(Nip) 斷面의 速度勾配(Slope)
 $V_0=0$, V_s 는 低速을 斷面에서의 고무의 速度
 V_s 는 高速을 表面에서의 고무速度

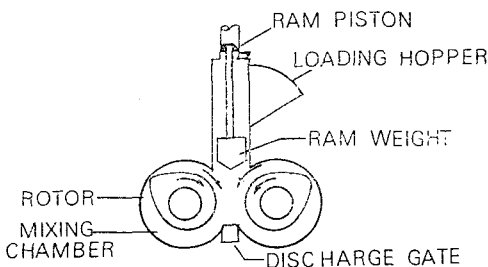


그림 14. 密閉式 混合機의 斷面圖

는 다시 물에서 熟入作業을 하여야 된다.

5. 耐老化性

고무製品은 貯藏中 또는 使用中에는 容認할 수 없는 物性變化가 있어서는 안되지만 實際에 있어서는 大氣中에 있는 酸素 오존에 의한 耐化性이 있어야 된다. 고무製品의 使用場所, 配合고무의 種類에 따라 다르지만 老化는 熱, 光, 屈曲, 酸化觸媒, 微量의 金屬에 의하여 促進된다. 耐老化性을 決定하는 主要한 要因은 ① 使用條件 ② 고무의 性質 ③ 架橋形態 ④ 老化防止劑의 選擇이다. 耐老化性이 良好한 配合를 設計하기 위해서는 우선 고무製品의 貯藏 및 使用條件을 알아야 된다. 고무를 選擇하는 경우에는 價格도 考慮하여야 된다. 이외에도 壽命을 考慮하여 加黃系를 選擇하여야 되며 老化防止劑를 잘 選擇 使用하여 耐老化性을 向上시켜야 된다. 또한 最終的으로는 다른 配合劑의 影響도 알아 볼 必要가 있다. 특히 카본블랙은 老化防止劑와 相互作用하여 老化防止劑를 效果的으로 作用시켜 耐老化性을 좋게한다. 白色充填劑도 加黃劑 및 老化防止劑와 相互作用을 하는 것도 있어 耐老化性을 갖도록 한다. 天然고무 및 炭化水素系고무는 老化防止劑를 使用하지 않고서도 TMTD와 같은 Sulfide나 또는 EV加黃(高促進劑低黃加黃)을 하면 長期間의 老化에서도 物性が 變化하지 않는다. TMTD 또는 EV加黃系를 使用하여 長時間 加黃을 하면 여기서 생긴 monosulfide結合은 常溫에서 長時間 耐老化性이 優秀하다. 이와는 反對로 Isoprene系 고무를 除外한 炭化水素系合成고무는 一般的인 黃加黃에는 貯藏 및 熟老化에 의하여 硬化現象이 發生한다. 심한 경우에는 硬化뿐만 아니라 伸張率, 引張強度, 引裂強度, 耐疲勞性이 低下된다. 이 硬化現象에 따른 物性變化는 炭素-炭素架橋의 形成때문에 일어난다. 2種類의 單純한 SBR 1500配合고무를 8年間 老化시킨것과 100°C에서 4日間 老化시킨것을 比較하여 表 10에 나타냈다. TMTD加黃(無黃)을 하면 monosulfide架橋가 일어나고 加黃促進劑 NOBS Special을 配合한 黃加黃에서는 mono-

sulfide와 Polysulfide (R-S-Sx-S-R)가 혼합된 加橋가 일어난다. 自然老化和 促進老化的 兩條件에서 TMTD加黃의 物性變化는 通常의 促進劑-黃의 加黃과 比較하여 적기 때문에 耐老化性이 優秀하다.

表 10. 黃加黃과 TMTD無黃加黃의 耐老化性比較 (室溫 및 100°C에서 老化後의 物性變化)

		TM-TD 無黃加黃	促進劑黃加黃	
配合	SBR 1500	100	100	
	Carbon black HAF (N330)	40	40	
	ZnO	5.00	5.00	
	Stearic Acid	1.00	1.00	
	TMTD	3.50	—	
	NOBS Special	—	1.00	
	Sulfur	—	2.00	
物性變化	硬 度 (Shore A)	老化前	62	65
		室溫(8年間老化)	62	70
		100°C(4日間老化)	65	72
	300% 引張應力 (1bs/in ²)	老化前	1,600	1,950
		室溫(8年間老化)	2,340	—
		100°C(4日間老化)	2,250	—
	引張強度 (1bs/in ²)	老化前	3,800	3,700
		室溫(8年間老化)	4,025	3,165
		100°C(4日間老化)	3,540	3,000
	伸 張 率 (%)	老化前	480	540
		室溫(8日間老化)	445	270
		100°C(4日間老化)	390	270
含有酸素增加率(%)	100°C, 4日間老化	0.10	1.25	

a : 試料는 老化後 CHCl₃에서 24時間 抽出乾燥하여 Unteraucher法에 準하여 全酸素量을 測定하였으며 未老化 試料도 같은 方法으로 抽出後 測定하였음.

原料고무에 들어있는 安定劑는 除去하였으며 이 配合고무에는 老化防止劑는 配合하지 않았다. 天然고무에 카본블랙 HAF(N330)을 配合한 配合고무에서도 같은 結果를 볼 수 있다. 그러나

一般的으로 NR 및 IR配合고무에서는 架橋와 切斷反應이 同時에 많이 일어나는데 이 바란스에서 硬化(酸化)와 軟化가 決定된다. 切斷反應과 架橋反應과의 바란스는 配合劑, 加黃狀態, 酸化條件에 따라 左右된다.

天然고무에 카본블랙을 配合한 配合고무가 酸化되는 條件에서는 同一한 條件에서 加黃한 純고무 配合고무를 軟化되는 경우가 많다. 그러나 酸化가 많이 되는 것인지? 軟化가 많이 되는 것인지? 하는 것은 天然고무 配合이나 合成고무 配合이나 똑같이 老化되면 耐引裂強度, 耐龜裂成長性, 耐疲勞性이 不良해진다. 現在 量産되고 있는 프라스틱등을 包含한 炭化水素의 酸化 mechanism에 대하여는 많은 資料가 있으나 一般的인 고무의 加黃 mechanism은 아주 複雜하다. 過氧化物 및 放射線 加橋를 除外하고 一般的인 炭化水素의 酸化와 老化防止劑에 의한 酸化防止에 대한 廣範圍한 研究 및 資料도 加黃고무 酸化에 대하여는 別 도움이 되지 못한다. 黃을 包含한 架橋 및 反應副生成物이 고무의 酸化學動을 變化시키기 때문에 耐化性이 좋은 配合고무를 만드는 데는 試行錯誤 겪어야한다.

고무工業에 使用되고 있는 主要한 老化防止劑에 대한 用途, 性能을 表 11에 나타냈다. 오존龜裂은 屈曲과 垂直方向으로 發生하는 特徵이 있다. 이것은 타이어사이드월과 같은 部分의 急激한 老化的 原因이 된다. P-phenylenediamine은 屈曲을 받는 고무製品의 오존龜裂防止劑로서 效果가 있는 老化防止劑이다.

Microcrystalline Paraffine wax는 靜的條件에서 優秀한 오존老化防止劑이다. wax는 고무에 溶解 表面에 Blooming되어 이것이 오존 保護層을 形成한다. 프라스틱 製品은 一般的으로 紫外線에 의하여 酸化가 促進되기 때문에 酸化를 防止하는 添加劑 또는 紫外線吸收劑를 配合하여야 되지만 고무配合에서는 使用하지 않고 있다. 유일하게 Alphen氏의 老化防止劑 說明資料中에 Irgastah 2002 (3,5-ditertiarybutyl-4-hydroxy benzolphosphoric Acid mono ethylester의 Nickel鹽)가 光安定劑로서 紹介되어 있다. 다행히도 가장 優秀한 紫外線吸收劑는 카본블랙이다.

表 11. 고무用老化防止劑, 오존老化防止劑의 分類 및 用途, 性能比較

老化防止劑의 分類 化學名(商品名)		特 徵	用 途	老化防止劑效果		
				酸 化 防止性	耐屈曲 龜裂性	耐오존 老化性
monophenol系	2,6-Di-tert-butyl-4-methyl phenol (Ionol)	低價格 變色無, 非汚染性 FDA 認可品有 고무와의 相溶性이 良好 加黃速度에는 無影響	고무의 安定劑 Carcass配合 Sidewall配合 明色工業用製品	大~小	中~小	없 음
Bisphenol系	2,2-methyl-bis(4-methyl-6-tert-butylphenol) (AO 2246)	中價格 變色, 汚染性少 FDA認可品有 低揮發性 加黃速度에는 無影響	프라스틱安定劑 明色製品 고무의 安定劑	대단히 大~中	中~小	極 少
Polyphenol系	P-cresol dichloropentadiene의 Butyl 反應生成物(wing stay L)	中高價格 變色, 汚染性이 아주적음 低揮發性, 持續性大 FDA認可品有	Latex安定劑 Latex配合 白色 Sidewall	대단히 大~中	中~小	極 少
Phenol Sulfide系	4,4'-Thiobis(6-tert-butyl-3-methyl phenol) (Santowhite crystals)	中高價格 多少着色性 低揮發性	Latex配合 Foam配合	大~中	中~小	極 少
亞磷酸 Phenol系	(Age Rite Geltrol)	中價格 各成分의 複合的 性質 相乘效果	고무의 安定劑 Latex配合	大~中	中~小	없 음
Alkyl化 phenylamine系	4,4'-dioxyl diphenyl amine (Octamine)	低價格 變色 汚染性이 적음 加黃速度에는 無影響 Phenol系보다 良好	NBR의 安定劑 Latex配合 特殊用途	大~中	中	極 少
Aryl Naphthylamine	Phenyl-β-naphthylamine (Neozone D)	中價格 老防效果大 中揮發性 加黃速度에는 無影響 着色力이 크다 毒性不明	고무의 安定劑 工業用品 타이어	大	大	極 少
Hydro quinoline系	1,2-Hydro-2,2,4-trimethyl quinoline 重合物(Age Rite Resn D)	中價格 低揮發性 耐熱性이 良好 變色性中	耐熱配合全般	中	中	中
Acetone-diphenylamine 反應物系	(BIE-25)	中價格 老防效果大 耐屈曲龜裂性 一部揮發性	고무用安定劑 一般用老防	大	대단히 大~大	中

N.N'-dialkyl-P-Phenylenediamine	N.N'-di(1-methylheptyl)-P-Phenylenediamine (Elastozone 30)	中價格 低揮發性 着色性有 汚染性有 加黃을 促進한다 分子量에 따라 毒性에 差가 있다.	老防效果大 短期間の 耐오존성이 優秀	大	大~中	대단히 大~大
N-alkyl-N-Phenyl-P-Phenylene diamine	N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-Phenol-P-Phenylene diamine(UOP-588)	中價格 揮發性, 毒性은 alkyl 基의 크기에 따라 決定된다. 老防效果大 耐屈曲性大 着色性有 汚染性有 加黃을 促進한다	耐屈曲龜裂性 老防劑 Tread配合 工業用品 Sidewall配合 고무의 安定劑	대단히 大	대단히 大	대단히 大~大
N.N'-diaryl-P-Phenylenediamine系	N-Phenyl-N'-O-tri-P-Phenylenediamine	中價格 低揮發性 低毒性 難相溶性 老防效果大 耐屈曲龜裂性良好 着色性有 低汚染性 加黃에 影響을 조금 미친다.	고무의 安定劑 Tread配合 Sidewall配合 工業用品	대단히 大	대단히 大	大~中

品質의 고무製品에 많이 使用되고 있다. 카본블랙을 配合하지 않는 경우에는 一般的으로 老化防止劑를 2배로 增量使用한다. 이런 습관때문에 高品質의 타이어 카카스 配合고무에도 耐紫外線 老化性을 向上시키기 위하여 老化防止劑를 使用하고 있다. 合成고무 製造에도 鐵, 銅, 망간같은 金屬에 의하여 酸化가 促進되기 때문에 酸化를 防止할 必要가 있다. 그러나 金屬이온의 대부분은 加黃中에 害가 없는 不溶性의 黃化合物이 된다. P-phenylenediamine과 같은 多目的 老化防止劑는 金屬에 의하여 促進되는 酸化老化에도 效果가 많다. 老化防止劑는 各各의 特定의 用途가 있기 때문에 함부로 사용해서 안된다.

P-Phenylenediamine과 같은 老化防止劑는 한 種類 以上の 老化에는 效果가 있지만 使用條件

에 따라서는 效果가 없는 경우나 酸化를 防止하지 않는 경우도 있다.

6. 結 論

配合의 調整, 配合고무의 性質에 대하여 說明하였다. 고무, 고무의 브랜드, 카본블랙의 選擇(種類와 量), Scorch, 加黃助劑, 伸展油의 效果, 白色充填劑, Resin, Retarder 및 配合劑 選擇要件에 대하여도 說明하였다. 高品質의 고무製品을 만드는 경우 配合劑中에서 가장 重要한 것은 고무와 고무브랜드이다. 다음에는 加黃系, 세번째가 카본블랙이다. 그외의 配合劑 選擇도 重要하다. 또한 어떠한 경우에도 價格은 製品販賣 利益을 考慮하여 決定하지 않으면 안된다.