

EPDM: 黃, 有機過酸化物
U: 디이소시아네이트, 디아민
ACM, AMM: 폴리아민, 비누
FKM: 디아민

3.2.2 加黃促進劑(vulcanization accelerators)

加黃劑와 併用하여 加黃時間의 短縮, 加黃溫度의 低下, 加黃劑의 減量을 目的으로 하는 配合劑를 加黃促進劑라고 한다.

고무工業의 初期에 使用된 加黃促進劑는 鹽基性炭酸鉛, 리타아지, 라임 등의 無機藥品이었으나 1906년에 오엔스레가에 依하여 아니린 및 디오갈바리니드의 加黃促進效果가 發見되고서는 繼續하여 새로운 有機加黃促進劑가 開發되고, 오늘날 加黃促進劑라고 하면 有機加黃促進劑를 指稱하고 無機促進劑는 오히려 加黃促進劑로서의 作用效果를 갖는 것으로 分類되고 있다.

加黃促進劑라고 불리는 것은 大部分이 diene系고무의 黃加黃用으로 開發된 것으로 암모니아誘導體의 알데히드·암모니아類, 알데히드·아민類, 구아니딘類, 二黃化炭素誘導體의 티오尿素類, 티아졸類, 티우라類, 디티오酸鹽類, 크산테이트類 등이 있고, 市販되고 있는 것 중 主된 것만도 數10種類에 達하고 그 促進效果도 조금씩 差異가 있어서 製品의 品質特性과 加工條件을 考慮하여 選擇에 慎重을 期하여야 할 것이다.

NR, SBR 등의 diene系 고무用 促進劑로서 가장 普遍的인 것이 티아졸, 설펜아미드類이다. 티우라類, 구아니딘類는 티아졸類의 二次促進劑로서 使用되는 境遇가 많다. 加黃促進劑의 使用方法으로서 이와같이 主促進劑, 二次促進劑의 組合으로 使用되는 境遇가 많고 또 그렇게 하는 것이 加黃效果도 좋다.

加黃劑와 加黃促進劑의 組合(여기에 促進劑를 包含할 때도 있다)을 加黃시스템이라고 하지만, 어떠한 加黃시스템을 選擇할 것인가는 加工性能과 製品性能과의 바란스에 依하여 決定될 것이고, 반드시 이 시스템이어야 한다는 것은 있을 수 없다. 個個의 加黃劑와 加黃促進劑의 諸特性을 充分히 理解함과 同時에 組合時의 相互作用도 考慮하여 어떤 시스템이 가장 適合한가를 決定하여야 한다.

3.2.3 加黃促進劑(activators)

加黃促進劑를 活性化하고 促進反應을 더욱 促進시키는 것을 加黃促進劑라 한다. 酸化亞鉛(亞鉛華)을 代表로 하는 金屬酸化物, 스테아르酸을 代表로 하는 脂肪酸이 있으며 diene系 고무의 境遇에는 반드시 配合된다고 할 程度이다. 그 밖에 白色補強劑를 多量 配合한 때에는 트리에타놀아민이나 디에틸렌그리콜等도 使用된다.

3.2.4 加黃遲延劑(retarders)

고무配合物의 早期加黃을 抑制하고 scorch를 防止한

目的으로 使用되는 藥品을 加黃遲延劑 또는 스크오치 防止劑라고 한다. diene系 고무用으로 無水프탈酸 등의 芳香族系 有機酸, N-니트로소디페닐아민 등의 니트로소化合物이 主로 使用된다.

3.2.5 老化防止劑(antioxidants, antiozonants)

一般的으로 고무製品이 時日의 經過에 따라 硬化, 軟化, 粘着化, 龜裂發生 或은 彈性喪失 등의 物性低下를 일으키는 現象을 老化라고 부르고 이 老化를 防止할 目的으로 고무에 加하여지는 配合劑를 老化防止劑라고 한다.

이와같이 老化를 일으키는 原因으로서는 酸素, 오존, 熱, 光, 力學的疲勞 등의 外的 要因과 고무의 種類, 加黃方法, 加黃度, 配合劑의 種類等 內的 要因이 있다. 一般的으로 主鎖에 二重結合을 갖지 않는 飽和고무(非diene고무)는 酸化나 오존劣化에 本質적으로 強하고, 老化防止劑의 添加는 別로 必要로 하지 않지만 不飽和고무(diene고무)는 多少 程度의 差異는 있으나 耐候性, 耐오존性, 耐熱老化性이 弱하고 따라서 老化防止劑의 添加는 必須的이다.

老化防止劑는 그 作用效果面에서 ㉠ 酸化防止劑 ㉡ 오존劣化防止劑 ㉢ 熱老化防止劑 ㉣ 日光龜裂防止劑 ㉤ 屈曲龜裂防止劑 등으로 分類되고 化學機造面에서 ㉠ 아민系老化防止劑 ㉡ 페놀系老化防止劑 ㉢ 왁스系老化防止劑로 大別된다.

아민系老化防止劑는 고무를 着色하게 하든지, 變色케 하든지 하는 缺點이 있으나 老化防止性能은 뛰어나다. 特히 파라페니렌디아민系는 오존劣化防止劑로서의 效果가 크다. 페놀系는 無着色, 非汚染의 利點은 있으나 老化防止效果는 작다. 왁스系 중에서는 마이크로 크리스타린왁스가 特히 오존龜裂이나 日光龜裂防止劑로서의 效果가 있다.

老化防止劑는 大端히 種類가 많고 또 個個마다 그 機能이 다른 것은 勿論이고 原料고무에 對한 作用 或은 溶解度等도 다르기 때문에 選擇에 細心한 注意를 要한다. 大體로 單獨으로 使用되는 것은 적고 여러가지를 併用하므로써 그 作用效果를 높이는 方法이 쓰이고 있다.

3.2.6 補強劑 및 充填劑(reinforcing agents & fillers)

고무製品의 力學的性能을 높이기 위하여 使用되는 配合劑를 補強劑라 하고, 고무製品의 單價를 낮추고 加工성을 改善하고 고무의 物理的性能을 特別한 用途로 改良할 目的으로 使用되는 配合劑를 充填劑라고 한다.

補強劑는 NR 등의 非結晶性폴리머에서도 重要하지만, 非結晶性的 合成고무에서는 더욱 重要하다. 補強劑중에서도 가장 重要하고 普遍的인 것이 카아본블랙

이고 카아본블랙을 빼고는 고무工業을 생각할 수 없다. 카아본블랙의 補強性이 發見된 것은 20世紀初이고 이以後 오늘날까지 이를 凌駕하는 補強劑는 發見되고 있지 않다.

現在 使用되고 있는 고무用 카아본블랙은 大部分이 퍼베이스블랙이고 粒子徑, 스트릭 차 등으로 細分類되고 있다. 粒子徑이 작을수록 補強力이 크고 스트릭 차가 發達되어 있는 것일수록 加工性이 良好하다.

白色 또는 淡色の 고무製品에는 카아본블랙이 使用될 수 없으므로 無機質의 補強劑가 使用된다. 無機補強劑중에서는 超微粉性的 無水硅酸이 最高의 補強性을 나타내지만, 카아본블랙에는 미치지 않는다. 오히려 加工性 其他의 點에서는 含水硅酸이 보다 一般의이고 硅酸칼슘 등의 硅酸鹽도 良好한 補強劑로 된다. 無機補強劑로서 이 밖에도 하드클레이, 表面處理沈降性炭酸칼슘, 微粉탈크 등이 있으나 補強性은 그다지 크지 않다.

어떤 種類의 樹脂도 고무의 優秀한 補強劑가 되는 境遇가 있다. SBR에 있어서의 하이스티렌樹脂, NBR에 있어서의 페놀樹脂, IIR에 있어서의 폴리예틸렌이 그 경우이고 有機補強劑라고 부른다.

充填劑는 前述한 바와 같이 고무製品의 單價를 引下는 것을 첫째 目的으로 하기 때문에 增量劑라고도 한다. 炭酸칼슘系, 클레이·카오린系, 탈크, 硅藻土, 마이카, 아스베스트, 그라파이드, 黃酸바륨, 木粉等 大部分의 粉類가 使用될 수 있지만 一般의인 것은 炭酸칼슘系와 클레이系이다. 充填劑는 單純한 增量劑로서 뿐 아니라 後述하는 軟化劑나 可塑劑와의 組合으로 고무의 最終物性과 加工性과의 바란스를 갖는다는 重要한 役割을 잊어서는 안된다.

3.2.7 軟化劑 및 可塑劑(softeners & plasticizers)

軟化劑 및 可塑劑는 고무에 可塑性을 附與하고, 配合劑의 混入이나 分散을 도우며, 壓延, 押出 등의 加工性을 改善 또는 加黃製品의 硬度를 낮추기 위하여 使用된다. 植物油系, 鑛物油系, 合成品系로 大別되지만 充填劑와 달라 고무와의 相溶性이 問題가 되기 때문에 選擇에 慎重을 期하여야 한다.

植物油系軟化劑는 주로 NR, SBR 등의 非極性고무에 使用된다. 파인타일은 가장 오래 前부터 使用되는 代表的인 植物油系軟化劑의 하나로 軟化力, 可塑性性能이 優秀하고 또한 고무에 適宜한 粘着性을 주어 加黃物의 性能을 阻害하지 않는다는 特徵이 있다. 리놀酸, 올레인酸 아비에틴酸을 主成分으로 하는 蠟油도 또한 優秀한 軟化劑이고, 菜種油, 綿實油, 落花生油 등의 脂肪油도 마찬가지로 非極性고무用 軟化劑로 널리 使用되고 있다.

植物油系 軟化劑로 特異한 性質을 갖는 것에 사부가

있다. 菜種油 등의 植物油와 黃과 的 反應生成物 即 黃化油로 彈性이 있는 分子量 固形物이다.

多量의 軟化劑를 配合하지 않으면 안될 極軟劑質고무의 製造에는 없어서는 안될 配合劑이고 또 未加黃고무의 sagging이나 cold-flow를 防止하는 作用도 한다. 黃加黃의 軟質 또는 半硬質配合이면 어떠한 고무에도 쉽게 混合되고 未加黃物의 押出性, 壓延性 등의 加工操作性을 向上시킨다.

鑛物油系 軟化劑中에서는 伸展油 또는 프로세스油로서의 石油系 軟化劑가 이를 代表한다. 1935년에 Roestler가 石油의 黃酸스라지에서 不飽和도가 높은 芳香族系 炭化水素를 取出하여 이것을 고무의 익스텐더(一種의 增量劑)로 使用하는 特許를 얻어 갑자기 注目되기 始作하였고 特히 高分子量 SBR의 加工性 改善을 目的으로 한 油展 SBR의 發明은 石油系 軟化劑가 不動의 位置를 굳혔다 하여도 過言은 아니다.

極性이 작고, 非極性고무에 少量 配合하여 加工性의 改善을 圖謀하는 파라핀系, 非極性고무의 軟化劑 兼 可塑劑로서 가장 普遍的으로 使用되고 있는 나프텐系, 高極性이고 고무와의 親和性이 가장 큰 아로마틱系까지 極히 넓은 範圍의 製品이 만들어져 있고 一部分의 芳香族系油는 非極性고무 뿐 아니라 極性고무에도 使用되고 있다.

鑛物油系 軟化劑에는 이 밖에도 아스팔트, 파라핀왁스, 와세린, 오조케라이트, 미네랄라바 등이 있다.

合成品系 軟化劑로는 프탈酸에스테르類로 代表되는 鹽化비닐樹脂用 可塑劑가 가장 많이 使用되고 있다. DBP, DOP는 NBR의 可塑劑로서 없어서는 안될 配合劑이고 또 耐寒性을 向上시키기 위하여 세바신酸에스테르系의 DOS, 아디핀酸에스테르系의 DOA도 많이 使用되고 있다. 合成可塑劑는 大端히 種類가 많고 그 特色도 多樣하지만, 고무用으로서 上記의 모노에스테르系가 主이고 使用量의 殆半을 占한다. 其他 에폭시系, 폴리에스테르系, 鹽素화파라핀系, 에테르系, 티오에테르系 등이 있다.

合成品系로서 低融點의 合成樹脂가 軟化效果를 나타내지만 이것은 오히려 粘着附與劑의 範疇에 屬한다.

3.2.8 粘着附與劑(tackifiers)

特히 合成고무에 있어서 重要한 配合劑이고, 未加黃고무에 粘着性을 주어 加工性을 改善한다. SBR用 粘着附與劑로서는 파라라-티 부틸페놀아세틸렌樹脂(商品名 Koresin)를 爲始하여 크마론인덴樹脂, 페놀포르마린樹脂, 크시렌포르마린樹脂, 테레핀樹脂, 石油樹脂 등의 合成樹脂系와 로진, 水添로진, 로진酸에스테르, 길소나이트 등의 天然樹脂系의 것이 使用되고 있다. 粘着附與劑는 前述한 軟化劑와 마찬가지로 고무와의 相溶性이 問題가 되므로 使用에 充分한 注意가 必要하다.

3.2.9 滑劑(lubricants)

未加黃 고무 加工機械의 金屬面에 對한 摩擦抵抗을 減少시켜서 粘着을 防止함과 同時에 未加黃 고무에 分散하여 流動性을 높이는 役割을 하는 配合劑를 滑劑라 한다. 스테아르산, 스테아르산에스테르, 高融點 왁스, 低分子量폴리에틸렌, 폴리에틸렌그리콜 옥타데실아민 등이 사용되고 있다. 그 중에서도 스테아르산 및 스테아르산에스테르는 카아본블랙 등의 補強劑의 分散劑, 加工助劑로서의 效能을 갖는다.

3.2.10 내립(素練)促進劑(peptizers)

내립할 때 고무에 可塑性을 빨리 주고, 내립時間을 短縮할 目的으로 加하는 配合劑이다. 一般의 內립 促進劑의 效果는 內립溫度가 높을 때에 크지만, 比較的低溫用內립促進劑도 있다. NR, SBR와 같은 diene系 고무에 사용되는 것으로 高溫用의 시릴머칼탄, 低溫用의 2-벤즈아미드티오페놀亞鉛鹽, 低溫 및 高溫兩用의 펜타칼로티오페놀亞鉛鹽 등이 있다. 非diene系의 特殊合成고무의 內립促進劑는 아직 適合한 것이 開發되어 있지 않다.

3.2.11 着色劑(coloring agents)

文字대로 彩色을 위한 配合劑로 有機顏料과 無機顏料이 있다. 着色力, 色彩鮮明度에 있어서는 有機顏料이 優秀하지만 耐久性, 耐熱, 耐光性은 無機顏料이 一般의 良好하다. 顏料은 主로 裝飾的인 立場에서 사용되기 때문에 보다 鮮明한 有機顏料을 採用하는 傾向이 있다. 고무用顏料로서 具備하여야 할 條件은 다음과 같다.

- 1) 耐熱性이 있을 것. 加黃하기 때문에 耐熱性이 첫째로 要求된다.
- 2) 黃, 黃化水素에 對하여 安定할 것
- 3) 加黃促進劑, 老化防止劑 등의 配合劑에 依하여 變化를 일으키지 않을 것
- 4) 고무를 老化시키는 銅, 망강 등을 包含하지 않을 것
- 5) 耐水性일 것
- 6) 耐溶劑性일 것
- 7) 分散性이 좋을 것
- 8) 無毒性일 것

3.2.12 硬化劑(stiffener)

未加黃 고무에 섞어서 이를 硬化하고 內립生地의 型틀림을 防止하기 爲하여 사용하는 藥品으로 파라아미노페놀, 파라페니렌디아민 등이 있다.

3.2.13 發泡劑(blowing agents)

스폰지 고무(連泡 및 單泡)나 고무공의 製造에 使用된다. 고무生地속에 混練하여 氣를 發生시켜서 海綿狀의 製品을 얻게 되는데 예전에는 炭酸가스와 水蒸氣를 發生하여 連續氣泡를 만드는 重炭酸나트륨이나 炭

酸암모늄 등의 無機化合物을 使用하였으나 最近에는 微細한 獨立氣泡스폰지(microcellular rubber)를 만들기 爲하여 窒素가스를 發生시키는 各種의 有機發泡劑가 使用되고 있다.

이들 有機發泡劑는 니트로소化合物, 아조化合物, 설포닐히드라지드化合物 및 其他로 大別된다. DPT는 니트로소化合物의 代表品으로 分解溫度는 205°C이지만 사로티르산 또는 尿素化合物을 助劑로 使用하면 分解溫度를 90~130°C의 範圍로 調整할 수 있으므로 널리 使用되고 있고, 그밖에 AIBM, BSH, OBSH 등도 使用되고 있다. 그 중에도 설포닐히드라지드化合物의 代表品인 BSH 및 이의 誘導體는 分解溫度가 100~150°C 範圍에 있어서 使用하기가 쉽고 無臭 無毒 非汚染性이며 安定性이 좋은 것이 特徵이다.

3.2.14 分散劑(dispersion agent)

配合劑가 고무중에 잘 分散되도록 하기 爲하여 사용되는 藥品으로 카아본블랙의 分散을 도우는 스테아르산, 矽酸系補強劑用的 有機아민類, 그리콜類가 있다. 모노에타놀아민, 트리에타놀아민 등의 有機아민類는 加黃促進劑의 活性化劑로서의 作用도 한다.

3.2.15 加工助劑(processing aid)

極히 最近에 開發된 것으로 軟化劑, 分散劑, 滑劑를 兼한 새로운 타일의 配合劑인데, 押出性 카멘더壓延性 射出性 등의 成型加工性을 少量配合으로 顯著하게 改善하는 性能을 가지고 있다.

高級脂肪酸에스테르 또는 그들의 金屬鹽類가 主體라고 생각되지만 詳細한 것은 不明이다. 商品名으로 스탁락, 악티프라스트, 디스파감, 엑스톤 등이 있다.

3.2.16 溶劑(organic solvent)

配合劑이라기 보다는 副資材에 가깝다고 할 수 있으나 고무물의 製造에는 없어서는 안될 配合劑이다. 非極性고무에 使用되는 고무用揮發油(가솔린)를 爲始하여 톨루엔, 크시렌 등의 芳香族炭化水素, 三鹽化에탄 등의 鹽素化炭化水素, MEK MIBK 등의 케톤類 醋酸에틸, 세로솔브 등의 에스테르類가 極性고무에 使用되고 있다.

3.2.17 其他的 配合劑

고무製品에 難燃性을 附與하기 爲한 難燃材, 帶電防止 또는 積極的으로 導電性을 갖게 하는 導電附與劑, 接着性을 附與하는 變性樹脂, 고무特有的 臭氣를 없애는 付香劑 등의 配合劑 또 界面活性劑, 크리밍劑, 乳劑, 潤滑劑 등의 特殊配合劑를 包含하는 라텍스用 配合劑도 있다.

또 最近에 關心을 갖게 하는 配合劑 가운데 카프링劑가 있다. 고무마도릭스와 無機充填劑와의 界面에 分子架橋를 만들고, 充填劑의 補強性을 顯著하게 向上시키는 作用을 한다. 시란系와 티타네이트系의 2種類로

大別되며, 시란系는 머캄트시란, 아미노시란, 에폭시란 등이 있고 티타네이트系에는 모노알코키시티타네이트, 모노알코키시피로麟酸티타네이트, 티타네이트 키레이트 등이 있다.

3.3 配合劑의 使用方法

上述한 바와 같이 고무의 配合劑는 種類가 極히 많고 3,000種 以上이 市販되고 있으며 또한 實用化되고 있다. 天然物自體도 있고 天然物을 加工한 것, 天然物에서의 誘導體, 純粹한 工業合成品도 있어서 고무에 對한 作用效果도 각각 다르다. 同一한 化學組成을 갖는 것이라 할지라도 嚴密한 意味에서는 그 性能에 若干의 差異가 있다. 例를 들면 다같은 加黃促進劑라 하더라도 A社製品과 B社製品과는 加黃性能에 差異가 나타남을 發見할 수 있는데 이것은 試藥이 아니고 工業藥品이기 때문에 當然한 理致이다.

化學組成이 알려져 있는 것은 그렇다 하고, 配合劑 중에는 化學組成이 明確하지 않는 것이 意外로 많다. 天然物 或은 天然物의 加工品, 그의 誘導體인 경우에는 특히 그러한 傾向이 짙으며, 고무의 加黃이 폴리머의 架橋라는 化學反應이라는 것을 前提로 할 때, 添加物의 化學組成이 不明確하면 配合設計上 바람직하지 못하다. 그러한 理實의 問題로 이들 모두를 明確화하는 것은 不可能에 가깝다. 그러므로 配合劑로 使用한 경우에 加黃에 對한 影響의 程度를 確認해 둘 必要가 있다.

또 天然物의 경우는 勿論이고 合成品の 경우도 粉體 配合劑에 混入되는 異物(主體의 配合劑와 다른 材質로

서 大體로 粒徑이 큼)을 避할 수 없는 事情이다. 製品의 用途에 따라서는 商品價値上의 問題뿐 아니라 致命의인 경우도 있으므로 그러한 경우에는 配合劑의 選擇에 充分한 注意를 要한다.

配合劑의 作用效果는 原料고무에 따라 다르다는 것을 알아 두어야 한다. 例컨데 NR, SBR等의 加黃促進劑로서 使用되는 MBTS는 T에 對하여는 내립促進劑로 作用할 따름이다. 또 配合劑 相互의 化學的 및 物理的 相互作用도 重要한 問題이다. 配合劑의 化學組成을 알고 있는 경우는 豫測이 可能하지만 組成이 不明確하면 過去의 經驗에 依할 수밖에 없다. 配合劑의 原料고무에 對한 溶解性(고무와의 相溶性)은 특히 樹脂類有機液體의 경우에 大端히 重要한 問題가 된다. 原料고무의 SP와 配合劑의 SP에서 어느 程度 豫測은 可能하다. 粉體配合劑의 경우에는 불르음, 프로스팅의 問題가 있으나 불르음은 주로 有機藥品의 原料고무에 對한 溶解度에 起因하므로 事前에 溶解性을 檢討할 必要가 있다.

粉體配合劑, 특히 補強性, 充填劑의 粒度, 形狀, 活性度, 吸着性等의 物性은 分散性, 壓延列理, 押出性等의 加工性能에 影響하는 바가 크고 또 pH는 加黃에 미치는 影響이 크다.

또한 있어서는 안되는 것으로 安全性의 確認이다. 作業環境上의 問題는 勿論이고 製品으로서의 安全性, 例컨데 食品과 接觸하므로서 食品에 미치는 安全性 與否, 醫療用에 따르는 諸般問題等에는 그에 必要한 安全性을 갖는 配合劑의 選擇이 要望된다.

(다음 號의 繼續)

<토막 소식>

英國의 London Rubber Co., 말레지아에 고무장갑 工場 建設중

英國의 London Rubber Co.는 쿠알라룸푸르 北쪽 200마일 位置한 Kulv에 고무장갑工場을 建設중이며, 來年初 美國, 日本, 濠洲 等地에 輸出을 始作하리라고

함.

\$ 200만 規模로 세워지게 될 同工場이 完全稼動되면 年間 6천만 켈레를 生産하게 되며, 雇傭人員만도 450 명이 될 것으로 알려짐.

(海外市場 3950號)