

# Elastomer-Bound Rubber Chemical

T. Redfern  
S. Wahl

## I. 서 론

오늘날 고무산업에서 elastomer-bound 고무화학품이 잘 정착되어지고 있다. 이것은 1948 년 미국의 Wyough & Loser 사에서 시작되었으며 지금은 Rhein Chemie Corp이다. 독일에서는 1970년 이후 같은 종류의 제품이 개발되기 시작했으며 이의 출판물및 강연, 이론및 제품의 목적에 대한 필요성에 많은 참고가 있다. 초기에는 고무제품의 독성에 관한 해결책이 주요목적이었다고 점차적으로 전반적인 고무공정상의 해결책으로 발전했다.

\*Elastomer-bound 고무제품을 사용하는 주요 목적

- 대적인 분진문제해결-독성해결에 중요한점
- 취급의 청결성-mixer 청소에 시간절약
- 각 batch간의 균등한 물성치
- 용량측정이 용이
- 빠른 작업성
- 뛰어난 분산력
- Scorch 안정성
- Color code 가능성
- 소량 주문 생산에 대한 약품사용 편리

- 간편한 처분법
- 뛰어난 저장 안정성

이와같은 기술적 잇점은 경제적인 잇점과 함께 고려할 수 있다. 이는 elastomer-bound 화학품이 고가임에도 불구하고 여러가지 경비를 절감할 수 있다.

에너지, 생산비, 시간, 기초원자재, 가격 등을

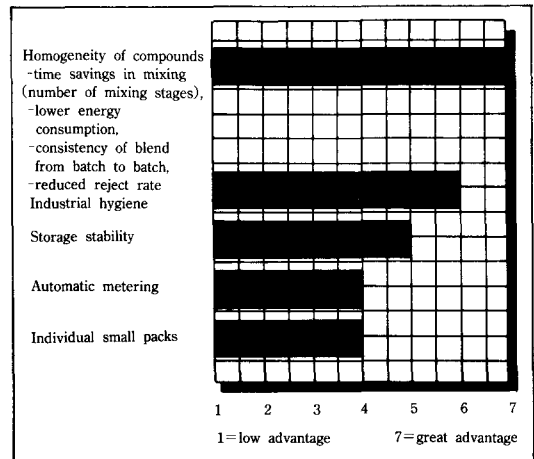


Fig. 1. Advantages of elastomer-bound rubber chemicals with the use of basic chemicals and other pre-dispersed forms.

고려하여 총체적인 계산이 필요하다. 보다 나은 제품과 일정량의 양질의 제품보장과 지속적인 일정량의 투입과 같은 고품질의 생산이 보장 될 수 있다.

### III. Elastomer Binder의 이상적인 선택기준

이상적인 Elastomer binder 로는 포화된 Elastomer로 구성되며, 이는 생산 및 저장시에 가교성은 배치(batch)의 증가된 정도로 나타날수 있으며 그결과 배합시간이 더 많이 걸릴 수 있다. 또한 Elastomer binder는 모든 극성 및 비극성 Elastomer와의 상용성을 고려하여 가장 일반적인 상용성 group을 가진 elastomer로 구성 되어야 한다. 이는 상대적인 높은 열가소성을 요구하며 자연안정성과 저장시 및 배합중에도 낮은 배합온도와 교반을 필요로 한다.

Elastomer binder 자체로는 화학적으로 불활성이어야 한다. 이는 외부영향에 반응이 되지 않아야 한다. 이는 또한 주위의 부정적인 환경요인에 화학적으로 보호할 수 있어야 한다.

#### 1. Master batch형을 사용함으로써 Elastomer의 선택

가장 적절한 Elastomer binder 를 선택하기 위하여

각각의 binder에 DDP가소제(70 : 30)를 포함한 여러 binder를 선택하였고 여기에 NR, SBR, EPDM, EVA 및 EBTM/EVA(1 : 1) 혼합 등을 선택하였다. 여기에 온도와 교반율에 따라 각각의 점도 차이점을 관찰하였다.

#### 2. 온도에 따른 점도 측정으로본 Elastomer

Table 1은 Elastomer를 각 50°C 및 100°C 에서 무니 점도를 측정한 결과를 나타내고 있다.

먼저 밀접한 교반율에서 온도 변화에 따른 점도를 측정하였다. 20°C와 50°C에서 각각 측정하였고 이는 저장을 위한 가장 일반적인 범위로 생각했으며 50°C와 80°C는 배합온도와 Compound의 냉각온도로 고려하였다. 온도에 따른 점도는 변형에 대한 저장 안정성의 잇점을 찾을 수 있으며 낮은 점도는 작업온도에서 빠른 분산성을 요구한다. Table 2와 Fig. 2는 각 Elastomer의 열가소성을 나타내고 있다. EVA는 높은 열가소성을 나타내며, 또한 EPDM과 EPDM/EVA 혼합물도 높은 열가소성을 보이고 있다. 다른 diene계통의 NR, SBR, NBR 등은 상대적으로 낮은 열가소성을 나타내고 있다. 여기서 EVA/EPDM의 분산이 가장 나은것으로 나타내고 있다.

Table 1. Viscosity of different binding systems

Elastomer-plasticizer batches(70 : 30)	NR	SBR	NBR	EPDM	EVA	EPDM/EVA
ML1+4/50°C	11	31	36	12	9	6
ML1+4/100°C	4	15	9	8	3	4
$\eta$ (kPas) : ( $\dot{\gamma}=1, 8s^{-1}$ )						
20°C	59	102	106	104	170	106
50°C	20	54	52	24	11	10
80°C	8.8	44	21	19	7.5	8.8
$\eta$ (kPas) : (50°C) $\dot{\gamma}(S^{-1})$ : 1.8	20	54	52	24	11	10
22.5	3.3	10	11	4.9	4.7	3.6
45.0	2.1	6.2	7.0	3.1	3.0	2.5

Table 2. Viscosity of different sulfur batches

Sulfur-elastomer binder(80 : 20)	NR	SBR	NBR	EPDM	EVA	EPDM/ EVA
ML1+4/50°C	63	148	160	134	101	110
ML1+4/100°C	44	95	80	90	42	47
$\eta$ (kPas) : ( $\dot{\gamma}=1, 8s^{-1}$ )						
20°C	150	230	270	243	310	220
50°C	138	130	154	136	139	125
80°C	82	120	106	125	96	104
100°C	70	115	105	123	65	90
$\eta$ (kPas) : (50°C) $\dot{\gamma}(s^{-1})$ :						
1.8	82	130	144	136	123	115
22.5	14	17	24	17.5	21	21
112	4.2	4.7	6.6	5.1	6.0	5.7
225	2.4	2.7	3.8	2.7	2.0	2.3
$\eta$ (kPas) : (100°C) $\dot{\gamma}(s^{-1})$ :						
1.8	69	115	125	123	65.8	89.6
22.5	10.0	15.3	16.5	16	14.5	14.8
112		3.8	4.8	4.2	4.3	3.8
225		2.0		2.3	2.4	2.2

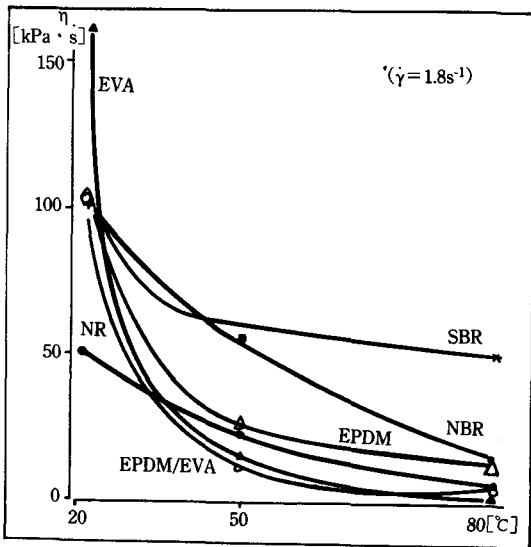


Fig. 2. Viscosity dependence temperature.

3. 교반율에 따른 점도차이에서 본 Elastomer 선택

낮은 교반율이 낮은점도 compound의 좋은 분산

성을 얻기 위해서 필요로한다.

예로서 스폰지 화합물에서 교반율은 적절히 binder를 사용하지 않으면 granule의 점도를 낮추기 위해서 충분하지 못할 것이다. 교반율에 의한 점도는 EVA가 가장 낮고 다음이 EPDM/EVA 다음에 소련의 NR 그리고 EPDM 순이며 SBR과 NBR은 상대적으로 높다.

이상에서 본 결과로서 EVA와 EPDM/EVA binder elastomer가 가장 쉽게 혼합되며 또한 낮은 교반율에서 가능함을 알 수 있다.

III. Sulfur elastomer bound의 결과

황 80%와 20%의 elastomer binder로 구성된 물질의 혼합 및 분산성을 비교 시험 하였다.

1. 혼합이론

이론적 설명으로 배분적 mixing, laminar mixing 그리고 분산적 mixing 이론이 보고되고 있다.

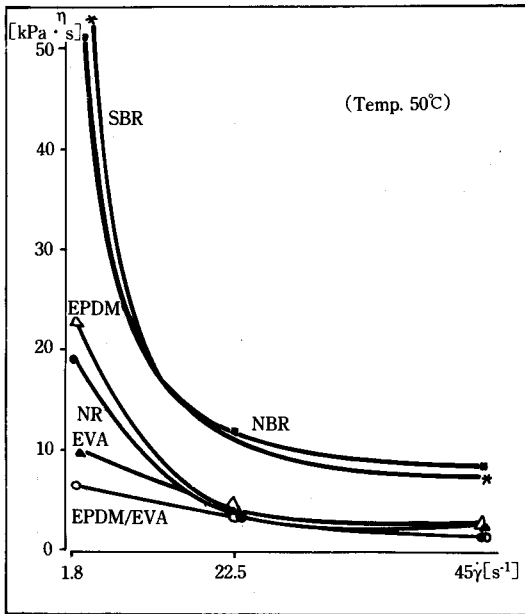


Fig. 3. Viscosity dependence on shear rate.

2. 황 Elastomer bound 물질의 비교치

황 elastomer bound 화학물을 온도와 교반율에

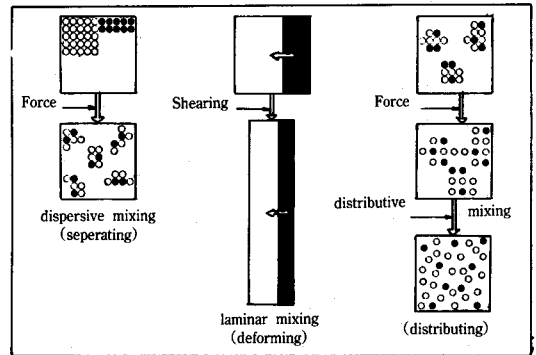


Fig. 4. Theory of mixing.

따른 점도를 측정하였다. Table 3에서 보는 바와 같이 여러 황 분산제 제품에서도 많은 차이점을 발견할 수 있다. NBR-S 결합물은 높은 열가소성을 나타내며, 높은 점도치를 보이고 있다. EVA와 EVA/EPDM에서도 높은 열가소성을 볼 수 있다.

다음으로 고압 capillary Rheometer에서 점도를 측정하였다. 전반적으로 황이 분산된 제품에서 나온 혼합 및 분산성 효과를 관측할 수 있었다.

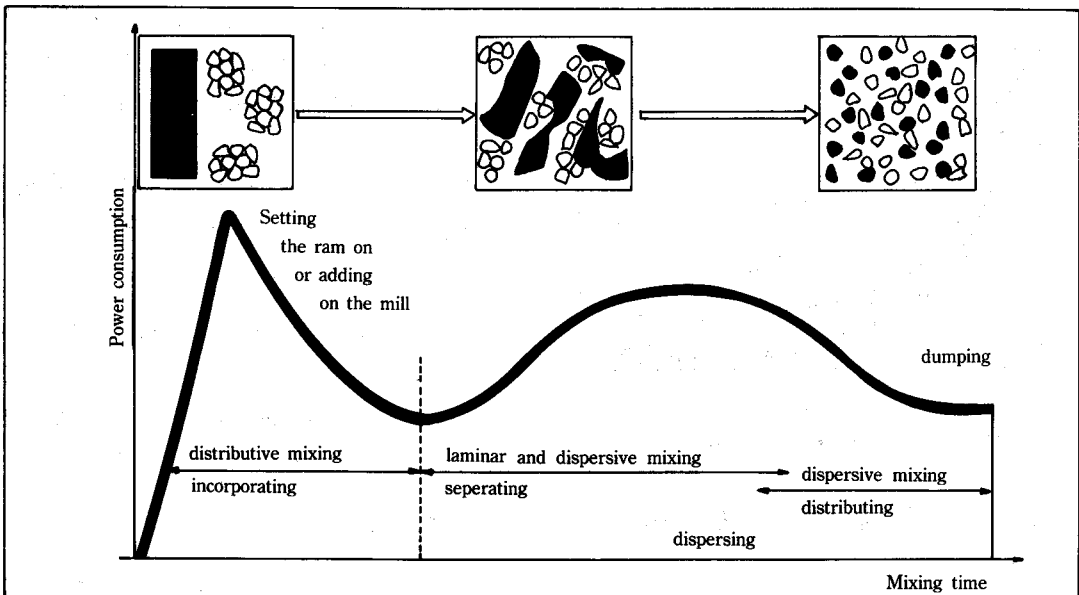


Fig. 5. Sulfur dispersion in IR/BR compounds.

Table 3. Transparent test compounds based on IR/BR or NBR

Transparent test compound : IR/BR	Pbw.
CariflexIR500	80
Buna CB 10	20
Zno	1.2
MBTS	1
HEXA	1
ZEPC	0.7
Stearic acid	0.5
Vulkasil S	20
Antilux 500	0.6
Schwefel	3
Vulc. 10min/150°C(2mm sheet)	
Transparent test compound : NBR	Pbw.
RhenoblendNV6011	40
Perbunan N 2807 NS	60
Aerosil 200	15
Aerosilc acid	1
ZnO	1
DOS	5
Rhenocute M	1
TMTD	2.5
Schwefel	1.9
Vulc. 10 min/175°C(2mm sheet)	

### 3. 황 분산제품의 육안측정결과

IR/BR 및 NBR base의 시험편으로 황 분산제품의 분산성을 비교하였다.

여기서 최상의 binder EVA 또는 EPDM/EVA binder를 발견할 수 있다. EVA/EPDM binder의 선택은 다음과 같은 요인에 의해 결정되었다.

- 점도와 온도와의 관계
- 점도와 교반율과의 관계
- 분산과 혼합 시간과의 관계

### 4. 분산시간에 따른 인장강도로서본 Elastomer bound

실험시험편을 Banbury에서 배합하고 위에 황 분산 제품을 open mill에 granule 형상으로 첨가하였다.

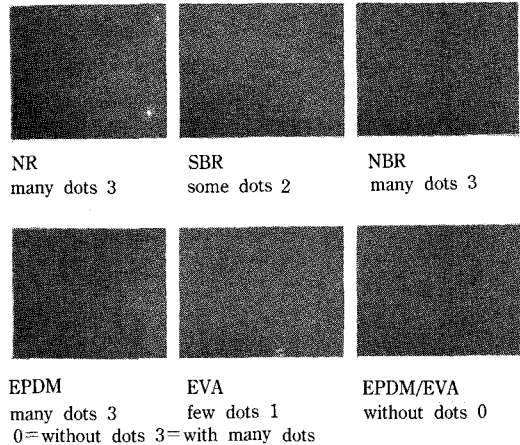


Fig. 6. Sulfur dispersion in NBR compounds.

Table 4와 5에서 보는 바와 같이 EPDM/EVA에서 가장 좋은 결과를 나타낸 다음으로 EVA와 NR에서 조금씩 나은 결과치를 볼 수 있다.

SBR, EPDM, EPDM/EVA에 근거한 황분산제품을 교반시간 SBR, EPDM, EPDM/EVA에 근거한 황분산제품을 교반시간 0.5~10분으로 하여  $\bar{X}$ ,  $s^2$ ,  $s$ ,  $v$ 를 산출했다.

종합적인 결과로서 EPDM/EVA와의 황 분산제품이 가장 유리함을 보여주며 올바른 중합체 결합체의 선정이 우수한 분산성 및 짧은 교반시간을 얻을 수 있다.

### 4. 보호제로서 Elastomer binder 선택

많은 고무약품들은 HEXA와 CAO와 같이 흡수성을 가지고 있다. 또한 ZnO, MgO, 산화철 등에는 특히 흡습보호 기능이 필요하다. 여기서 CaO를 Elastomer bound로 결합하여 각각 Elastomer bound를 48시간 동안 80%의 습도 상태에서 노출한 결과치를 비교시험 하였다.

Fig. 7에서 보는 바와 같이 EVA binder 가 가장 좋은 결과를 보이고 있다. HEXA 또한 수분에 굉장히 민감한 제품이다. 이는 bonding agent로 resorcinol과 함께 사용되며 특히 나은 질과 완전한 분산성을 위해 상당한 주의가 필요하며 또한 Elastomer bound로서

Table 4. Effect of incorporation time on tensile strength

Test compound	A	B	C	D	E	F
SBR 1500	70					
BR	30					
Stearic acid	2					
Paraffin	1					
IPPD	2	=	=	=	=	=
Mineral oil	15					
Carbon black N-330	60					
ZnO	3					
CBS	1.5					
TMTD	0.2					
Sulfur	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25
Elastomer binder	NR	SBR	NBR	EPDM	EVA	EPDM/ EVA
Vulcanization 30min/130°C						
Hardness(Sh A)	64	64	65	64	64	64
Elasticity(%)	37	37	37	37	38	38
Tear strength(N/mm)	22	21	21	21	18.4	21
Modulus100(MPa)	2.2	2.0	2.3	2.2	2.2	2.2
Modulus300(MPa)	12.2	11.6	12.3	11.8	12.2	12.3
Tensile strength(MPa)	20.5	18.9	17.7	19.9	20.2	20.1
Elongation(%)	430	420	400	430	440	430

Table 5. Statistical scattering of tensile strength

Test compound	A	B	C	D	E	F
Elastomer binder	NR	SBR	NBR	EPDM	EVA	EPDM/ EVA
Tensile strength(MPa) after 2min mixing time :						
$\bar{x}$	20.5	18.9	17.7	19.9	20.2	20.1
$S^2$	3.9	9.1	13.0	7.3	3.8	0.6
S	2.0	3.0	3.6	2.7	2.0	0.9
V	9.7	15.9	20.3	13.6	9.6	3.4
after 3min mixing time :						
$\bar{x}$	19.4	17.8	20.0	19.0	19.9	19.6
$S^2$	7.4	4.6	3.4	7.0	1.6	0.4
S	2.7	2.9	1.9	2.7	1.3	0.65
V	1.4	16.5	9.3	14.0	6.2	3.3

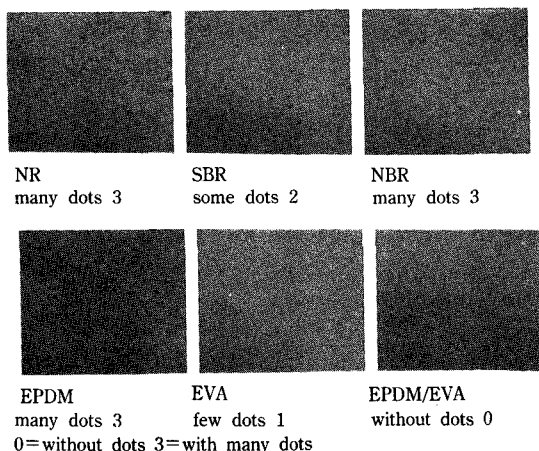


Fig. 7. Influence of binder system on elastomer-bound CaO.

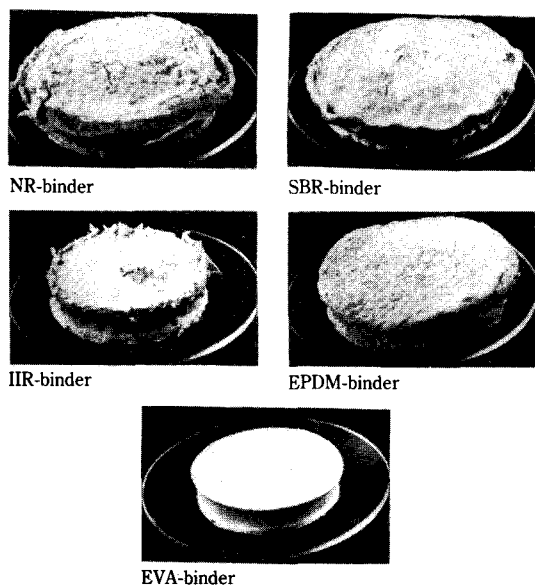


Fig. 8. Dispersion of crystalline and elastomer-bound HEXA in a red-colored NR batch.

해결할 수 있다. Fig. 8은 뛰어난 분산성을 나타내고 있다.

5. Rhenogran 제품으로 Elastomer binder의 장점

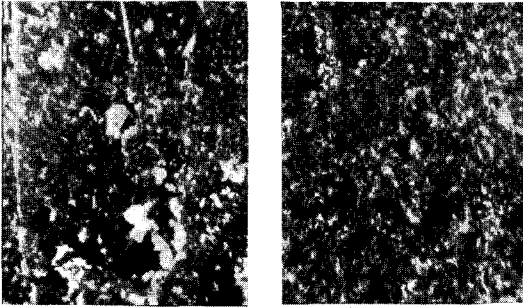
거의 포화된 elastomer로 구성되며 극성 group과

Table 6. Statistical scattering of tensile strength for selected compounds

Test compound	B	D	F
Elastomer binder	SBR	EPDM	EPDM/EVA
Tensile strength(MPa) after 0.5min mixing time :	$\bar{x}$ Mixing time too short	16.0	12.2
	$S^2$	2.9	1.02
	S	1.7	1.1
	V	10.6	8.3
after 1min mixing time :	$\bar{x}$	15.9	17.9
	$S^2$	2.46	1.42
	S	1.57	1.2
	V	9.9	6.7
after 3min mixing time :	$\bar{x}$	18.6	16.4
	$S^2$	1.56	4.4
	S	1.25	2.1
	V	6.7	12.8
after 5min mixing time :	$\bar{x}$	18.3	19.9
	$S^2$	1.66	0.92
	S	1.29	0.96
	V	7.0	4.8
after 10min mixing time :	$\bar{x}$	18.3	18.6
	$S^2$	1.76	2.62
	S	1.33	1.62
	V	7.2	8.7

Table 7. Comparison of  $\bar{x}$  and  $S^2$  after 1 and 3 minutes

Test compound	B	D	F
Elastomer binder	SBR	EPDM	EPDM/EVA
Tensile strength(MPa) after 1min mixing time :	$\bar{x}$	15.9	17.9
	$S^2$	2.46	1.42
after 3min mixing time :	$\bar{x}$	18.6	16.4
	$S^2$	1.56	4.4



HEXA, crystalline powder      HEXA, elastomer-bound  
 Fig. 9. Dispersion of crystalline and elastomer-bound HEXA in a red-colored NR Batch.

높은 열가소성, 화학적인 불활성과 여타 여러 Elastomer와의 상용성이 뛰어나다.

#### 참 고 문 헌

1. H. Ehrend. Chemikalengranulate für die moderne Mischungsfertigung. SGF-Meeting, 09. 05. 1974 Biras, Sweden.
2. Ehrend. Polymergebundene Kautschukchemikalienm FGF-Meeting, 05. 11. 1981 Nyborg, Denmark.
3. H. Ehrend. Neue Erkenntnisse beider Verarbeitung polymergebundener Chemikalien. DGF-Meeting, 29, 09, 1982 Nyborg, Denmark.
4. H. Ehren und K. Morche. Polymer-bound rubber chemicals-some aspects of optimized polymer binders. ACS-Meeting 25-28. 10. 1983 Houston, USA
5. H. Ehrend. Chemical Specialities for High-Quality-Rubber Production. German Technology Transfer Symposium 28. 10-04. 11. 1986 Seoul south Korea
6. H. Ehrend. Vordispergierte, elastomergebundene Kautschukchemikalien-Einsatzrends. Kautschuk-Symposium 09-11. 05. 1990 Dubrovnik, Yugoslavia
7. Factor determining the use of different types of ready-made chemicals in the rubber-processing industry Universität Mannheim/Market Team Mannheim : Faculty of General Business Economics and Marketing Economics , II, Prof. Dr. Hans Raffee. (unpublished manuscript, 1987).
8. Market Survey USA 1987/88. Predispersed Chemicals, Processing Aids, Anti-Check Waxes for the Rubber Industry(unpublished manuscript of Rhein Chemie, 1988).
9. Prospects of predispersed elastomerbound chemicals in the Japanese Rubber Industry(unpublished study of Rhein Chemie and Bayer Japan, 1988).
10. F. Syrowatka. Ein strategisches Marketing-Konzept für polymergebundene Kautschukchemikalien in den USA, (Diplomarbeit 1988, Faculty of General Business Economics and Marketing Economics II, Prof. Dr. Hsns Raffee, University of Mannheim)
11. W. Michaeli. Das Mischen von Kautschuk und Zuschlagstoffen. In : Der Mischbetrieb in der Gummiindustrie, VDI-Verlag Gmb), Düsseldorf, 1984.