

## 고무配合劑의 特性 및 開發傾向

權 東 勇\*

### 1. 序 言

加黃法이開拓되기始作하면서부터 고무의 物性을向上시키기爲한數多한研究와開發이進行되어왔다. 고무工業에서 加黃이라는過程만으로는所要의質의向上을期하기어렵게되면서加黃工程에必要한附隨의인工程이必要하게되었고여기에따라여러가지配合劑가出現하게되었다.

現在 고무配合에 있어서加黃에 벼금가리만치重要한것이充填劑와加黃促進劑이다.勿論이들도고무의物性에影響을주는要素로서는오히려크다고보겠다.

Carbon black만으로는適合치않는物性이나오며또Carbon black의添加가要求되지않는特殊製品에對해서는無機材料를利用하여化學의活性을賦與함으로서架橋反應을일으키게하는方法等은이미始作된지가오래이다.

이러한 추세에따라새로운配合劑가研究되고있으며또한製品化되고있다.本稿에서는이러한配合劑의特性을廣範圍하게把握하여,또한새로운活用分野開發을爲해어느程度의物性이向上되고있는지를檢討해보고자한것이다.

### 2. Lignin

#### 2-1. 化學的性狀

이는木材成分中cellulose에含有되어있는것으로서化學pulp製造에있어서이成分을除去하는것을目的으로하고있기때문에多量의lignin이抽出되고있다.

Alkali法의경우에는alkali回收를目的으로燃燒시켜

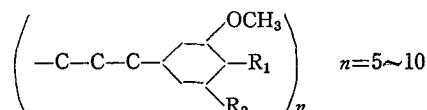
버리지만亞黃酸法의경우에는lignin의回收및그利用이考慮되고있다.

Lignin은複雜한化合物로서樹種이나抽出法에따라各各 다른化學組成을가진것이언어지며phenyl-propane構造를主要構成單位(C=Cc1ccccc1-C-C-C)로하는高分子量의化合物이다. Sulfite pulp廢液을例로들것같으면一般的으로固形分은10%程度인데이것의半以上이Lignin슬픈酸鹽이다. Lignin슬픈酸鹽은分散性이있기때문에顏料類,Cement,粘土等의分散剤로서使用되며其他粘着剤,土質安定剤等으로서도使用된다. 또한고무充填剤로서도使用되고있다.

따라서이러한Lignin을回收하여고무에添加利用함으로서滿足할만한諸物性을가진加黃物을製造할수있다<sup>1)2)3)</sup>.

그런데從來고무用補強剤로서研究되고있는것은Kraft法에依한廢液에alcohol釀酵에依해生成되는純粹한炭酸ガス를使用하여分離沈澱시켜精製採取한高純度의Spruce thiolignin인데이構造에對하여言及하자면thio group이少量含有되어있는것은添加된黃化소오나에依한것이라고生覺되며그組成은다음과같다.

C:61.33 O:30.43 H:5.64 S:2.6 OCH<sub>3</sub>:13.8  
pH:3.5比重:1.30分子量:1,000~1,500이것은다음과같은構造單位의連鎖重合體로서여기에alcohol性OH및phenol性OH를가지며그外약간의COOH,C=O,C—S—C基를contains하고있다.即다음과같은構造單位를하고있다.



R<sub>1</sub>: phenol 性 OH 또는 ether

R<sub>2</sub>: 水素 또는核에直結된炭素鎖各成分基의含有

\* 國立工業標準試驗所

量을 上記한 單位當의 數라고 할 경우 다음과 같은 平均值로 된다.

alcohol 性 OH : 1.0	phenol 性 OH : 0.5
-COOH : 0.25	C=O : 0.45
-S- : 0.15	二重結合 : 0.05

따라서 thiolignin 的 構造를 把握코자 假想的인 構造式을 上記한 原理로 부터 導出할 것 같으면 그림 1과 같다<sup>4)</sup>.

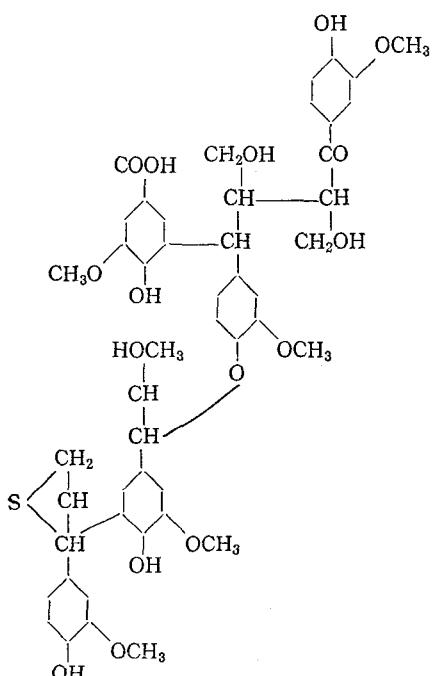


그림 1. Thiolignin 的 構造

## 2-2. Lignin 및 lignin-고무共沈物

前述한 keilen 과 pollak의 研究는<sup>5)</sup> 二次大戰中 그需要가 急增하는 GR-S用 補強劑에 对을 수 있는 配合劑를 檢討한 結果 lignin 이 大端히 有望하다는 見解에 到達하기에 이르렀다. 그러나 SP廢液에서 沈降分離된 固形分散物을 加熱함으로서 응결된다고 하더라도 aqueous

phase는 大體的으로 粘液性의 colloidal suspension 을 含有하고 있기 때문에 澱過作業이나 水洗 및 乾燥過程에서 大端히 非能率的으로 된다.

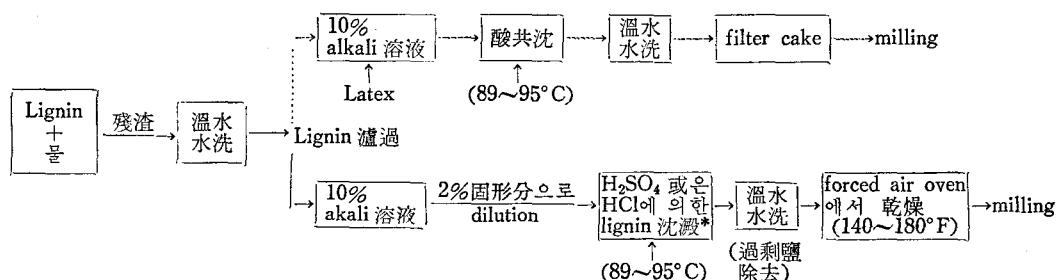
그리나 乳化劑存在下의 alkali溶液中에서 沈降된 lignin은 고무에 對한 補強性이 良好하며 表面積이  $36m^2/g$ 에서  $52m^2/g$ 의 範圍에 걸쳐 있는 再沈降 lignin을 使用할 경우도 補強力이 나타난다<sup>6)</sup>. 表面積이 달라지면 普遍的인 製造工程에 따라 製造했다 할지라도 補強性이 크게 달라진다. 原來의 pulping liquor에 含有되어 있는 非lignin 含量에 따라 lignin-rubber latex共沈物의 澱過乾燥 및 物理的인 性狀에도 至大한 영향을 미친다.

따라서 Canada 의 National Research Council(NRC)의 Siriani 等<sup>7)</sup>은 從來의 lignin 製造工程을 改善하여 고무의 補強性이 優秀하게끔 研究하였다. 即 이들은 alkali solution 및 이의 中和에 sodium silicate, borax 或은 trisodium phosphate를 使用하여 Lignin-latex共沈物과 dry lignin을 製造하였는데 그림 2와 같다.

그런데 Canada 의 National Research Council(NRC)에서 開發한 pulp廢液에서 lignin을 回收하는 新方法의 長點으로서는 不純物이 많은 原液을 使用할 수 있음은 뿐만 아니라 고무와 plastic에 아주 效果的으로 使用할 수 있는 저렴한 補強材를 生產할 수 있으며 工程이 比較的 간단하고 公害問題도 아울러 解決할 수 있다는 것이다.

使用可能한 原廢液으로서는 Kraft (sulfate) pulping process에서 나오는 black liquor이나 其他工程, 例えば sulfite process에서 나오는 liquor는 NRC process 用으로는 化學的으로 아주 複雜하므로 追加處理(desulfonation)가 必要하다는 것이다. NRC process에 依하면 沈澱前에 弱酸性溶液으로 leaching하여 原 lignin에 含有되어 있는 어떤 成分를 除去하면 分散性이 좋고 補強性이 높은 것을 製造可能하다고 한다.

그리고 latex-고무共沈物의 情況에 있어서는 lignin을 처음에는 GR-S에 配合하여 본 結果 거의 그 補強性이 보이지 않아서 結局 latex와의 共沈物을 만들기에 이르



\* Sodium silicate, borax 或은 trisodium phosphate 添加도 可함

그림 2. Lignin 精製

혔는 것이다. Lignin 은 alkali 에 可溶이며 latex 와는 어떠한 比率로도 完全히 混合한다. Lignin 과 共沈시키는 latex 는 勿論 天然 및 合成 兩者 모두 可能하다. 그런데 lignin-rubber latex 共沈體의 灘過操作이 工程中에서 가장 問題가 되고 있는데 Keilen, Dougherty 및 Cook<sup>6)</sup>에 依하면 灘過以前의 工程, 例컨테 lignin 溶液과 latex 를 混合前의 搅拌, 이들 混合液의 酸添加前의 搅拌, 硫結用 酸의 少量添加 및 共沈後 灘過前에 加熱하든지 渦度가 낮을 경우등의 諸工程이 灘過速度 및 共沈物의 物性에 影響을 미친다고 한다.

### 2-3. Lignin 补強加黃物의 性質

Siriani 等<sup>3)</sup>에 依하면 lignin 的 純度와 初期 pH 와 加黃物의 引張强度사이에는 定性的인 關係가 存在한다고 한다. 即 lignin 을 두개의 cover glass 사이에 넣고 sintering temperature 까지 加熱했을때 나타나는 ruby 색 갈의 球體의 數가 작을 수록 高純度인데 표 1 을 볼 것

표 2. 初期 pH 와 再沈澱 lignin 补強加黃物의 物性

初期 pH	水洗溫度 (°C)	回收 lignin (%)	表面積 (m <sup>2</sup> /g)	Modulus (300%)	引張强度 (psi)	伸張率	硬度
7.8(natural)	90.5	80	67	300	450	530	55
soaking 없음	86	78.3		300	1,250	830	53
6.0	86	85.7		365	1,875	790	54
5.3	25	86.8		380	2,870	830	56
3.8	86	87		450	2,900	770	58
3.2	86	86.6		340	2,950	870	54
1.9	86	85.0	36.9	345	2,850	850	54*
1.9	61	85	48.3	440	3,170	820	59
2.6	61	84	51.5	450	2,900	830	58*
2.9	90.5	85		560	2,800	790	56**

\* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 使用하여 lignin 溶液沈澱

\*\* Sodium silicate 없이 lignin 溶液沈澱

그런데 补強性이 良好하고 加工性이 좋은 乾燥 lignin 은 alcohol 類, aldehyde 類, Ketone 類 및 기타 乳化劑 와 같은 “活性” 物質의 存在下에 lignin solution 을沈澱시켜서 만들 수도 있다.

### 2-4. Lignin-GR-S latex 共沈物의 物性

Keilen 等<sup>1)</sup>의 研究에 依하면 고무 100 部에 對하여 各種充填劑를 容積配合量 38.5 部 및 77 部를 加頸을 경우 (이때는 lignin 以外의 充填劑는 Roll 에서 混合)의 性質을 要約하여 다음과 같이 結論짓고 있다. 即

1) 38.5 部의 경우 抗張力, 硬度, 引裂强度는 같은 容量配合의 EPC carbon 配合의 경우에 比해 遲色이 없으며 300% modulus 는 약간 低下되며 伸張率은 약간 높아진다.

같으면 球體의 數가 減少할수록 加黃物의 sintering temperature 와 引張强度는 增加함을 알 수 있다.

표 1. Lignin 의 純度와 加黃物의 引張强度와의 關係

Lignin	引張强度 (psi)	溶融點(°C)	球體數
未精製	500	205	많음
精製	2,300	210	적음
精製	2,800	214	아주적음
精製	3,100	221	없음

또한 初期 pH 와의 關係를 볼것 같으면 (표 2 參照) soaking 段階에서 lignin 的 初期 pH 的 變化에 따라 引張强度가相當히 變化함을 알 수 있는데 이와같이 soaking 이나 leaching 過程이 再沈澱物의 貧弱한 补強性을 극복하는데 필수적인 것이 된다. pH 6 以下에서 lignin 을 soaking 하면 한층 더 選擇的인 分溜가 可能해 지는데 이것은 再沈澱物의 补強性을 改善한다고 生覺할 수 있는 것이다.

표 2. 初期 pH 와 再沈澱 lignin 补強加黃物의 物性

初期 pH	水洗溫度 (°C)	回收 lignin (%)	表面積 (m <sup>2</sup> /g)	Modulus (300%)	引張强度 (psi)	伸張率	硬度
7.8(natural)	90.5	80	67	300	450	530	55
soaking 없음	86	78.3		300	1,250	830	53
6.0	86	85.7		365	1,875	790	54
5.3	25	86.8		380	2,870	830	56
3.8	86	87		450	2,900	770	58
3.2	86	86.6		340	2,950	870	54
1.9	86	85.0	36.9	345	2,850	850	54*
1.9	61	85	48.3	440	3,170	820	59
2.6	61	84	51.5	450	2,900	830	58*
2.9	90.5	85		560	2,800	790	56**

2) 77 部配合의 경우 抗張力은 다른 充填劑에 比해 떨어지며 modulus 는 carbon black 에 比해 약간 낮으며 伸張率은 높다.

3) 硬度가 높아진다.

4) Lignin 是 carbon black 과 같이 完全한 黑色이 아니므로 白色顏料의 添加로 淡色化 할 수 있다.

5) 粘着性이 極히 優秀하다.

6) 耐老化性은 優秀하나 耐熱性은 좋지 않다.

7) 耐水性, 耐寒性이 優秀하다.

8) 耐摩耗性은 良好하다.

### 2-5. 其他 고무와의 共沈物

Acrylonitrile 含有量 47.6%의 butadiene acrylonitrile, 固形分含有量 26%의 latex 및 neoprene 固形分含有量

50%의 latex를 使用하여 共沈物을 製造하여 配合한 加黃物에 있어서 nitrile rubber의 경우 GR-S와 neoprene에 比해 lignin의 补強效果는 極히 優秀하다. Nitrile rubber에서 硬度, 引張强度, 摩耗性은 相當히 良好하다. Lignin-neoprene共沈物의 物性에서 硬度는 carbon black에 比해 優秀하나, 다른 性質은 떨어진다.

天然고무에 對한 补強性은 다른 充填劑를 同容積量配合한 것과 比較하여 高度의 抗張力이 얻어지며, 또한 modulus는 높으며 伸張率은 높고 硬度도 合成고무의 경우와 같은 程度로 優秀하지는 않지만 充填劑로서는 優秀하다.

## 2-6. Black Liquor로 부터 共沈物製造

Spruce Kraft black liquor를 使用하여 NRC方法에 依해 良質의 lignin-latex共沈物을 製造할 수 있다. 即粗粒의 alkali不溶性物質의 black liquor을 遠心分離시켜서 CO<sub>2</sub>로 酸性化한다. 生成된 沈澱物을 真空瀘過시킨 후 冷水로 leaching하여 水溶性 物質을 除去하여 約 2~3% NaCl或은 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 加한後 酸性化시키면 lignin이 沈澱分離된다.

Lignin-rubber latex分散物의 組成을 여러가지로 달리 하여 製造할 수 있는데 이때는 alkali를 追加하지 않고서도 filter cake와 latex를 混合하여 製造한다. 且 3은 black liquor을 使用하여 分離된 lignin으로 补強된 加黃物의 物性을 나타낸 것인데 lignin의 添加量이 많아짐에 따라 物性이 向上됨을 알 수 있다.

표 3. Black liquor\*로부터 製造된 lignin 补強加黃物의 物性

Lignin-rubber 比	表面積	Modulus (300%)	引張强度 (psi)	伸張率	硬度
70 : 100	6.2m <sup>2</sup> /g	670	3,000	750	72
100 : 100	—	530	3,400	760	67

\* Spruce Kraft black liquor

## 3. Magnesium Oxide(MgO)

Magnesium oxide가 고무工業에 使用되기始作한 것은 고무工業의 歷史만치 오래된다. 硫黃만으로 고무를 加黃시키면 curing rate가 매우 느리므로 1906年頃 有機加黃促進劑가 導入되기 以前까지 促進劑로서 使用되었던 것은 litharge, quick lime 또는 slaked lime, magnesium oxide와 white lead 같은 無機質 oxide나 hydroxide 계통이었다. 그러나 有機促進劑가 使用되고 부터는 Magnesium oxide는 第2次促進劑로서 繼續使用되었다.

1906年 Esch에 依해 light magnesia 보다 heavy ma-

gnesia가 한층 더 促進劑로서 效果가 있다는 것을 報告한 바 있고 1931年에 du Pont社가 고무工業에 magnesium oxide를 使用하기 為해 새로운 活用分野를 開拓하여 neoprene을 導入했다. 그러나 magnesium oxide가 加黃物의 安定性을 增加시킨다는 오랜 觀念으로 부터 最近에 와서는 分解物에 對하여 中和劑로서 機能을 하고 있다는 Bedwell의 報告도 있다<sup>7)</sup>.

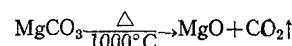
現在에 와서는 heavy magnesia의 應用이 고무工業에 있어서 그 重要性이 減滅되고 있으며, 反面에 neoprene의 重要性이 擡頭됨으로 해서 새로운 形態의 magnesium oxide가 出現하였으며 合成고무製品의 性能을 高揚시키기 為해 複數적인 添加劑로서 받아들여지고 있는 形便이다.

### 3-1. Magnesium Oxide의 種類

#### 1) Heavy MgO

고무工業에 使用되고 있는 MgO 가운데 使用來歷으로 보면 가장 複數적으로 使用되고 있는 것은 오직 한 가지 뿐이었다. 即 heavy magnesium oxide, 다시 말하자면 死燒(dead-burned) magnesia即 magnesite였다.

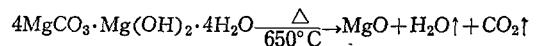
Heavy magnesia는 天然產 magnesite를 다음과 같은 反應式에 따라 熱分解시켜 製造한 것이다.



이것은 大體的으로 不純成分이 많고 粒子가 크며 活性이 그다지 크지 않다. 現在 天然고무와 몇가지 合成고무에 使用되고 있으며 根本的으로는 hard rubber 配合時 第2次加黃促進劑의 用途로, 또는 low cost用充填劑로서 大部分 使用되고 있다. 活性이 적으므로 neoprene이나 其他 할로겐화彈性體에는 使用되지 않고 있다.

#### 2) Extra light MgO

이것은 鹽基性 magnesium carbonate(MgCO<sub>3</sub>)나 magnesium carbonate trihydrate를 다음과 같이 熱分解시켜 製造한 것이다.



이렇게 해서 製造된 magnesium oxide는 neoprene계통에相當量이 使用되고 있으며, 比較的 純度가 높고活性이 中間程度이고 부피比重이 작다. 50年代中半期까지 使用되었으나 이후부터 漸次로 새로운 形態의 輕燒magnesium oxide로 代替되고 있다.

1958年頃부터는 extra light oxide는 用途가 줄어들기始作했는지 그 理由는 高價인데다가 새로 出現한 輕燒magnesium oxide에 比해 效果가 적기 때문이었다.

#### 3) Light MgO

이것은 magnesium hydroxide 를 热分解시켜 만든 것으로 比重이나 純度 및 價格等이 heavy MgO 와 extra light MgO 의 中間程度에 屬한다.



輕量 MgO 의 主機能으로서는 加黃工程이나 配合後의 貯藏中에 할로겐化彈性體로 부터 發生되는 hydrogen chloride(HCl)를 中和시키는 것이다. 또한 이렇게 함으로서 弹性體가 auto-catalytic decomposition 되는 것을 防止하여 安定시키게 되며 次後 諸加工工程에 대비하여 보다 安定한 配合物로 유지될 수 있도록 해주는 것이다<sup>9)</sup>.

### 3-2. MgO의 活性과 關聯된 因子

粒子가 작으면 粒度分布를 最大로 하여주는 反面 表面積이 크지면 hydrogen chloride 를 漸次로 吸收한다. 表面積은 “活性”과 直接關聯되는 것으로서 이것은 BET(Brunauer, Emmett, 및 Teller)窒素吸着法이나 iodine吸着法으로 測定할 수 있다. 또한 活性은 加黃工程의 機能과 相互關聯을 갖고 있다.

窒素吸着法과 iodine吸着法에 依한 表面積間의 相互關係는 어떤 一定한 形態의 magnesium oxide 에 對해서 究明할 수가 있지만 粒子크기와 모양에 相違點이 存在하기 때문에 여러가지 다른 形態의 magnesium oxide 에 對해서 同一한 相互關係를 究明할 수는 없다.

또 한가지 magnesium oxide 的 特性을 究明하는데 活用할 수 있는 活性과 關聯된 parameter로서는 結晶크기를 들수 있다. 平均結晶크기는 X-ray line broadening에 依해서 결정할 수도 있고 電子顯微鏡에 依해서도 할 수 있다.

이렇게 해서 얻어진 結晶크기를 獨立된 表面積을 測定하는데 使用할 수 있다. 粒度分布는 Stoke 法則을 適用한沈降法에 依하거나 electron counter로 測定할 수 있다. 그런데 아주 微細한 screen size 를 가진 sieve 일지라도 이것으로는 活性 oxide 的 粒度分布를 測定하기는 어렵다.

### 3-3. 應用分野

#### 1) Neoprene

Murray 와 Thompson 에 依하면<sup>9)</sup> magnesium oxide 는 neoprene 的 加工, 加黃 및 老化過程中에 主로 acid acceptor 로 作用하며 有機促進劑와 더불어 加黃을 促進시킨다. Neoprene에 存在하는 다른 構造單位中不安定한 allylic chlorine 은 約 1.6%가 合有되는데 이것이 여러가지 有機促進劑와 더불어 neoprene 的 curing 을 迅速하게 해준다. 二管能機促進劑는 實際的으로 polymte

chain 사이에서 cross-link 하게 되면 그 結果 hydrogen chloride 를 放出한다. 放出된 hydrogen chloride 가 混練過程이나 貯藏中에 선택적으로 magnesium oxide 에 吸收되지만 加黃工程中에 加黃溫度에서 放出되어 zinc oxide 와 反應하여 zinc chloride 를 形成하며 强 Lewis 酸인 zinc chloride 는 架橋를 促進한다고 보고 있다<sup>10)</sup>.

Magnesium oxide 가 neoprene 配合物에 미치는 영향을 究明코자 MgO 의 濃度, 活性 및 粒度의 視點에서 研究해본 結果<sup>11)</sup> MgO 의 濃度가 1phr 일 때는 硬化速度에 영향을 미치지 않으나 3 및 5phr 일 때는 初期에는 硬化가 지연되며 隨後 그 speed를 加速시킨다. 가장 優秀한 加黃狀態는 大部分이 活性 magnesium oxide 에서 나타나며 이의 表面活性이 크면 률수록 加工安全性은 커진다.

分散이 良好하고 活性이 높으며 微粒의 MgO 일수록 neoprene 的 加工工程中에서나 ageing 段階에서 hydrogen chloride 를 中和시키는 効果가 增大되며 따라서 安全性 있는 加工은 勿論 scorch 防止를 더욱 効果의으로 해준다.

#### 2) Chlorosulfonated Polyethylene

Hypalon 같은 것이 여기에 屬하는데 構造的으로 보아 가장 反應性이 있는 位置는 Sulfonyl chloride group 인데 여기에 모든 sulfur(1.0~1.5%)가 合有되어 있다.

Magnesium oxide 는 chlorosulfonated polyethylene 的 curing 過程에서 架橋劑로서도 作用하며 acid acceptor 로 作用하기도 한다<sup>11)</sup>. 一般的으로 magnesium oxide 가 cross-linking에 參與하면 大略 10~15phr 이 所要되는 데 正確한 量은 活性度와 粒子의 크기에 따라 달라진다. 活性이 强한 magnesium oxide 일수록 curing 이 빨라지며 相對的으로 이에 따라 少量添加하지 않는 한 scorch 防止는 어려워 진다.

Magnesium oxide는 水分이 微量만 存在하여도 sulfonyl chloride group 과 反應하여 金屬이온架橋를 形成하는데 이렇게 되면 加黃物에 compression set resistance 를 除外하고 優秀한 物性을 부여한다. 그러나 dipenta-methylen thiuram hexa 및 di-sulfide 類 같은 有機促進劑를 使用하여 covalent cross-link 를 導入하면 compression set resistance 를 改善할 수 있다.

#### 3) Fluoroelastomer

이는 Vinylidene fluoride 와 hexafluoropropylene 的 co-polymer로서 一般的으로 methylene 과 difluoromethylene group 이 perfluoro-carbon chain에 번갈아 가면서 分枝되어 있는 構造를 하고 있으며 이들 group 이 있으므로 해서 構造의 安定을 하고 있으나 curing 이 어렵게 되는 點이 있다. Curing agent로서는 二管能機 amine(difunctional amine) 類, dithiol 類, 遅酸化物 類等이 있다.

Magnesium oxide 같은 acid acceptor 가 加黃工程에서 펼수적으로 使用된다. 2段階 curing 過程中 第 1段階인 press cure 過程에서 polymer 로 부터 hydrogen fluoride 가 分離되면서 이것이 difunctional curing agent 와 反應한다. 第 2段階에 가서 hydrogen fluoride 가 追加로 除去되면서 安定한 aromatic cross linkage 가 된다.

여기서 Magnesium oxide 는 hydrogen fluoride 를 中和하는데 가장 效果가 있으며 活性이 아주 強한 magnesium oxide 는 그 濃度가 적을 때에 效果가 있으므로 充填剤를 追加할 必要가 생기며 이것은 全體의配合物의 cost 를 切減하기 위한 것이다.

#### 4) Butyl Elastomer

Isobutylene 과 isoprene 의 copolymer 인 butyl elastomer<sup>r</sup>는 不飽和程度가 거의 없으므로 酸素나 오존에 對한 저항성이 높다. 架橋는 tetramethylthiuram disulfide(TMT DS), ethylene thiourea 나 dicatechol borate의 di-orthotolyl guanidine 鹽을 使用하면 充分하게 시킬 수 있다. 이 配合物은 架橋가 빨리 일어나므로 magnesium oxide 같은 除酸劑를 加하여 scorch 를 調節한다.

#### 5) Polyolefin

Polyethylene(PE), ethylene-propylene copolymer(EPR), 및 ethylene-propylene terpolymer(EPDM)等이 여기에 屬한다. 大部分이 化學的으로 飽和되어 있기 때문에 sulfur-accelerator 의 curing system 과는 架橋가 되지 않으나 過酸化제 통은 carbon-carbon 架橋를 通해 加黃作用을 한다. 이 계통의 polymer 를 alkali system에서 過酸化物로 curing 하면 훌륭하게 된다. 非卡본 pigment 와 같은 酸性 pigment 를 사용할 때 過酸化物의 量을 增加시켜 alkali 性物質과 같이 加한다.

Triethanolamine 과活性 magnesia 를 1對1의 比率로 使用하면 滿足스럽게 curing 이 된다. 表面積이 큰 magnesium oxide 는 過酸化物의 分解物을 中和하여 惡臭를 除去하여 耐老化性을 向上시킨다.

### 4. 强化 Starch 및 誘導體

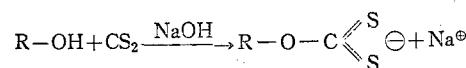
Starch 를 고무補強材로 活用하기 為해 最近에 와서 各種研究가 進行되고 있다. 元來 水溶性인 Starch 를 化學的인 方法을 使用하여 고무補強性이 있는 물에 不溶性成分으로 하는 것이 根本目的이 있다. 이러한 過程에 이르기 까지는 일찍이 Sekhar 等<sup>12)</sup>은 tapioca 粉末을 天然고무에 使用하여 그 補強性을 檢討해 본 結果 補強性이 없다고 하였으나 그 뒤 Buchanan 等<sup>13)14)15)</sup>은 化學的인 方法으로 處理된 强化 Starch 또는 그 誘導體를 天然고무, SBR 및 nitrile 고무 latex 와 共沈시키면 補強性이 나타난다고 했다. 이와 같이 化學的인 方法에

依해 處理된 强化 Starch 또는 그 誘導體로서는 Xanthate, Xanthide 또는 이를 物質과 resorcinol-formaldehyde 와의 反應物이 있다.

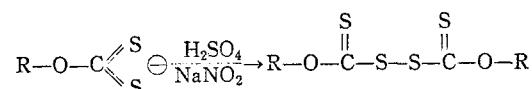
#### 4-1. Starch Xanthate 와 Xanthide

Xanthate 類와 Xanthide 類는 고무에 보통으로 使用되는 加黃促進剤이다. Xanthate 的 誘導體인 sodium isopropyl Xanthate는 latex 의 室溫加黃에 있어서 第 2 次의 促進剤이다.

Starch Xanthate 生成反應은 starch 의 hydroxyl group 이 鹽基性媒體中에서 二硫化炭素와 反應하여 우선 Xanthide 를 生成시킨다.

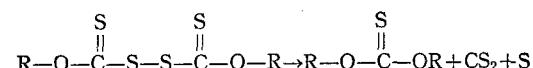


生成된 Xanthide 를 다음과 같은 酸性媒體中에서 酸性化시켜 沈澱시킨다.

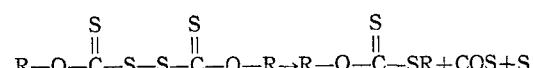


여기서 R 은 starch chain 을 表示한 것이다.

Xanthide 沈澱物은 熱分解條件下에서 thiocarbonate CS<sub>2</sub> 및 硫黃으로 되며



또한 Xanthate ester, carbonyl sulfide 및 硫黃으로 分解되기도 한다.



最近의 研究에 依하면<sup>16)</sup> Xanthide 의 70퍼센트가 上記한 機構에 따라 150°C에서 10分以内에 分解되며 同一時間內에 175°C에서는 100퍼센트가 分解된다고 한다.

#### 4-2. 補強 Starch 및 고무共沈物 製造

補強 Starch 製造方法에는 一括的으로 同一한 方法에 따르고 있으나<sup>17)18)19)</sup> 普遍的인 方法으로서는 Bagley 等<sup>19)</sup>의 方法이 있는데, 即 Starch 源으로서는 여러 가지가 있겠으나 주로 corn starch 를 原料로 하여 이것을 蒸溜水에 重畳으로 約 10퍼센트程度되게 分散시켜 Starch 의 無水 glucose 單位 mole 當 NaOH 1 mole 을 加하여 gel 化시킨 후 二硫化炭素(CS<sub>2</sub>)를 가한다. 二硫化炭素의 添加量은 最終의 量으로 要求되는 Xanthate 化程度에 따라決定된다. CS<sub>2</sub>에 依해 分散된 gel 狀態의 starch 混合物을 3時間동안 激烈하게攪拌한 후 5°C에서 最小限 24時間동안 貯藏하였다가 使用한다.

이렇게 製造된 强化 starch 를 여러 가지 고무, 例컨베

天然고무, nitrile 고무, SBR 等과 共沈시켜 補強性을 고무에 나타나게 한다.

다시 말하자면 Starch Xanthate 溶液에 고무 latex 를 分散시켜 pH 를 10~12 로 한후 酸性條件下에서 이 混合物을 酸性化시켜주면 고무와 Starch 가 共沈하게 되고 Starch 는 架橋를 일으켜 Starch Xanthide 가 된다.

이러한 過程에서 두가지 利點이 存在하게 된다. 첫째로 共沈物은 比較的으로 粒子크기가 均一한 粉末狀態로 되며, 두째로 Starch Xanthide 는 아주 效果의 補強劑로 作用하게 되며 여러가지 工業的인面에 適用할 수 있는 物性을 加黃物에 賦與하게 된다.

Starch Xanthide 를 補強된 고무라는 것은 大體의 置換度(D.S.: degree of substitution) 가 0.06~0.07 인 比較的 낮은 程度의 Xanthate 에서 誘導된 Xanthide 가 고무에 나타내는 補強性으로 解釋하고 있다.

여기서 置換度라는 것은 starch-chain 에 있어서 glucose monomer 單位當의 誘導分率, 다시 말하자면 어떤 starch chain 的 glucose 單位가 100 이고 이 가운데 10 개가 反應하여 Xanthate 를 生成한다고 하면 置換度는 0.1 이된다.

共沈物製造는 고무 latex 를 starch xanthate 溶液에 混合한 후 sodium nitrate( $\text{NaNO}_2$ ) 를 加하고  $\text{H}_2\text{SO}_4$  로 酸性化시켜 주면 沈澱이 일어나게 된다. 여기서  $\text{NaNO}_2$  1 mole 을 대개 xanthate 1 mole 에 對해 加하게 된다. 또한 黃酸으로 酸性化시킬때는  $\text{HNO}_2$  가 生成되며 이것이 酸化的으로 starch xanthate 를 架橋시켜 starch xanthide 로 만든다. 앞서의 沈澱物을 排水하여 2 回 水洗한 後 alcohol(Methanol, absolute alcohol 或은 95% ethanol) 로 3 回 washing 하여 vacuum oven 에서 70°C 에서 3~4 時間 乾燥시킨 다음 antioxidant 1.0 phr 加하여 貯藏하여 使用한다.

### 4-3. 各種共沈物

#### 1) Styrene-butadiene/starch xanthate

SBR 1500 latex, Starch Xanthate 및 酸化防止剤分散物(dry rubber에 對해 1.25% phenyl-beta-naphthylamine)을 混合하여 pH 를 10 으로 ( $1\text{M}\text{H}_2\text{SO}_4$  使用)하고  $1\text{M}\text{H}_2\text{SO}_4$  와  $1\text{M}$  zinc sulfate 를 50/50 混合物로 한 것을 사용하면 pH 는 한층 더 낮은 7 로 된다.  $1\text{M}$  zinc sulfate 를 약간 과잉으로 使用하면 凝固가 일어난다. 生成된 crumb 을 澄過하여 (16 mesh stainless screen sieve 로) 混練한 후 70°C 에서 乾燥시킨다.

#### 2) Styrene-butadiene/starch xanthate/resorcinol-formaldehyde

Formaldehyde 와 resorcinol 의 mole 比는 3:1 로 하며 latex, starch xanthate 溶液 및 酸化防止剤分散物을 混合

한후 formalin 과 resorcinol 을 加한다.  $\text{H}_2\text{SO}_4(1\text{M})$  을 加하여 pH 를 10 으로 하고  $1\text{M}\text{H}_2\text{SO}_4$  와  $1\text{M}$  zinc sulfate의 混合物의 重量比를 50/50 으로 하여 pH 를 7 로 내린다. 약간 과잉의 zinc sulfate 를 加하여 凝固시켜 澄過乾燥시킨 후 混練過程으로 들어간다.

#### 3) Styrene-butadiene/Starch xanthide

Starch xanthide 는 1 mole 의 sodium nitrate( $\text{NaNO}_2$ )와 混合物中의 xanthate group 각 mole 을 反應시켜 製造한다. Latex, starch xanthate 및 sodium nitrite 溶液의 混合物로 masterbatch 를 만들어  $1\text{M}\text{H}_2\text{SO}_4$  로 pH 를 4 로 調節하여 凝固될때까지 유지시킨다. 酸化防止剤는 亞窒酸과 反應하므로 使用할 수 없다. 乾燥前에 澄過된 crumb 을 徹底하게 水洗하여 残存하는 酸化剤를 모두 去除해야 한다.

#### 4) 天然고무 및 nitrile 고무共沈物

SBR 의 경우와 同一하게 製造하여 固形分이 많고 低 ammonia 의 天然 latex 를 물로 회석하여 固形分이 거의 20% 程度가 되게 하여 共沈物을 만든다.

上述한 바와 같은 共沈物을 ASTM D15-64T 에 따라 配合한(표 4 參照) 加黃物의 物性은 표 5, 6 및 7 과 같다. 표 5에서 NR 配合物에 나타난 補強性을 볼 것 같으면 modulus 가 增加되고 있으며 50phr 을 添加했을 경우에 높은 數值를 나타내고 있다(그림 3 參照). 마찬가지로 그 量이 增加함에 따라 相對的으로 elongation 과

표 4. 配合例(ASTMD 15-64T 에 따름)

	NR	SBR	NBR
ASTM 基準 No.	2A	2B	1F
配合物			
NR 配合	100	—	—
SBR 配合	—	100	—
NBR 配合	—	—	100
Zinc oxide	5.0	5.0	5.0
Sulfur	2.5	2.0	1.5
Stearic acid	2.0	1.5	1.0
Benzothiazyl disulfide	1.0	3.0	1.0
Phenyl-beta-naphthylamine	1.0	1.25	1.25
加黃溫度 °F	284	293	302

rebound 가 減少하는 反面 硬度가 急速히 增加되고 있음을 알 수 있으며 Starch Xanthate 만이 變化가 그다지 없는 適切한 引裂強度를 나타내고 있다. 그러나 25phr 과 50phr 을 加했을때 나타나는 物理的性質은 carbon black 이나 無機質充填剤를 使用할 수 없는 製品에 對해 適切히 使用할 수 있는 物性이라고 보겠다.

SBR 的 경우는 引張強度가 輝씬 떨어지고 있으며(그림 4 參照) 이것은 zinc sulfate로 凝固시킨 것은 starch xanthate로 補強한다 해도 補強性이 貧弱하다고 하는

표 5. Zinc Sulfate 凝固 Masterbatch 의 加黃物의 物性

加黃物 物 性	NR/starch xanthate					NR/starch xanthate/ resorcinol formaldehyde			SBR/starch xanthate		
	Starch xanthate					Starch xanthate/RF*			Starch xanthate		
Starch(phr)	0	25	50	75	100	25	50	75	0	25	50
加黃時間(分, 284°F) (90% Rheometer cure)	35	21	27	23	13	14	15	16	89	14	8
300% Modulus(psi)	220	525	1250	—	—	1050	2100	—	130	90	600
引張強度(psi)	3060	2870	2650	1200	1260	3100	2870	2130	230	500	735
伸張率(%)	750	650	520	220	200	550	410	280	450	570	380
引裂強度(lb/in)	168	165	175	143	211	71	64	57	39	88	89
Bashore rebound(%)	70	56	52	36	41	56	48	49	53	51	44
硬 度(Shore A)	37	44	57	80	71	45	63	68	40	52	65
水中膨潤(%)	0	9	15	62	50	11	42	29	5	7	11

\* RF : Resorcinol-formaldehyde

표 6. Zinc Sulfate 凝固 Masterbatch 加黃物의 物性

加黃物 物 性	SBR/starch xanthate/ resorcinol-formaldehyde			NBR/starch xanthate			NBR/starch xanthate/ resorcinol-formaldehyde		
	Starch xanthate/RF			Starch xanthate			Starch xanthate/RF		
Starch(phr)	25	50	75	0	25	50	25	50	—
加黃時間(分, 284°F) (90% Rheometer cure)	23	23	22	63	52	52	52	47	—
300% Modulus(psi)	1140	—	—	280	430	550	1780	—	—
引張強度(psi)	1460	1550	1220	490	600	700	2410	930	—
伸張率(%)	400	250	120	420	400	400	410	280	—
引裂強度(lb/in)	123	215	149	77	140	153	221	193	—
Bashore rebound(%)	42	36	31	14	8	8	8	8	—
硬 度(Shore A)	61	80	87	52	61	71	67	76	—
水中膨潤(%)	14	37	46	0	15	29	24	23	—

표 7. Zinc Sulfate 凝固 Masterbatch 加黃物의 物性

加黃物 物 性	NaNO <sub>2</sub> 凝固 NBR/starch xanthate		NaNO <sub>2</sub> 凝固 NBR/starch xanthate/ resorcinol-formaldehyde		NaNO <sub>2</sub> 凝固 SBR/starch xanthate	
	Starch xanthide		Starch xanthide/RF		Starch xanthate	
Starch(phr)	25	50	25	50	25	50
加黃時間(分, 284°F) (90% Rheometer cure)	50	28	57	50	32**	14**
300% Modulus(psi)	1170	1000	1300	1880	980	1750
引張強度(psi)	1280	1730	2300	1910	1450	1750
伸張率(%)	380	570	510	330	450	300
引裂強度(lb/in)	231	239	196	243	221	263
Bashore rebound(%)	10	13	11	12	50	42
硬 度(Shore A)	63	79	67	80	62	83
水中膨潤(%)					9	28

\*\* 加黃時間(分) — 239°F

것이 되지만(1000 psi 以下) resorcinol-formaldehyde 와 sodium nitrite 를 凝固시킨 것을 使用하여 適當한 补強性을 유지할 수 있다. 50phr 以上 參加했을 때 elongation

은 急激히 떨어지는데 이 50phr 가 SBR 配合에 添加되는 量으로서는 가장 適切한 것이 된다. Nitrile 고무에서는 补強性이 가장 優秀하게 나타나며 resorcinol-

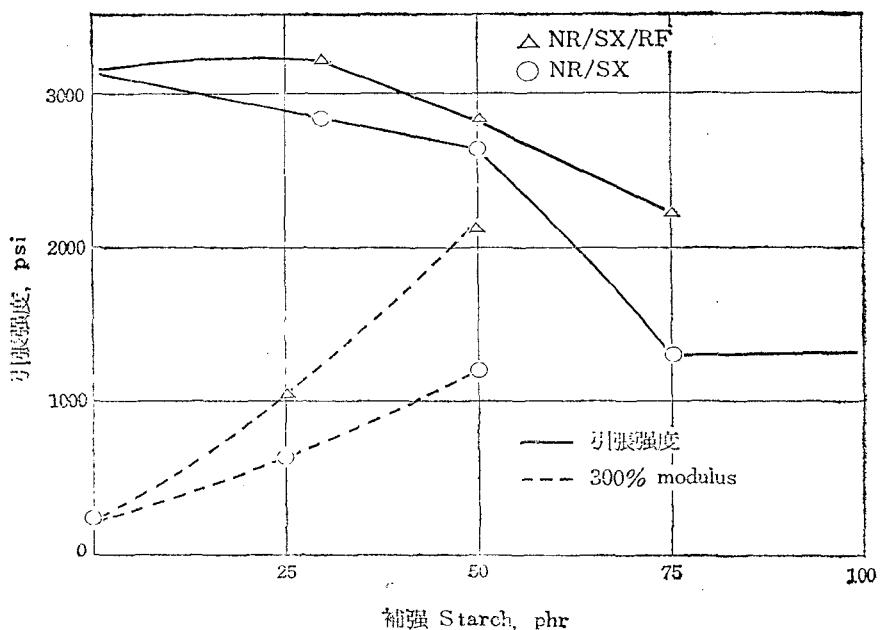


그림 3. 天然高粱 Masterbatch 加黃物의 物性

SX: Zinc Starch Xanthate

RF: resorcinol-formaldehyde

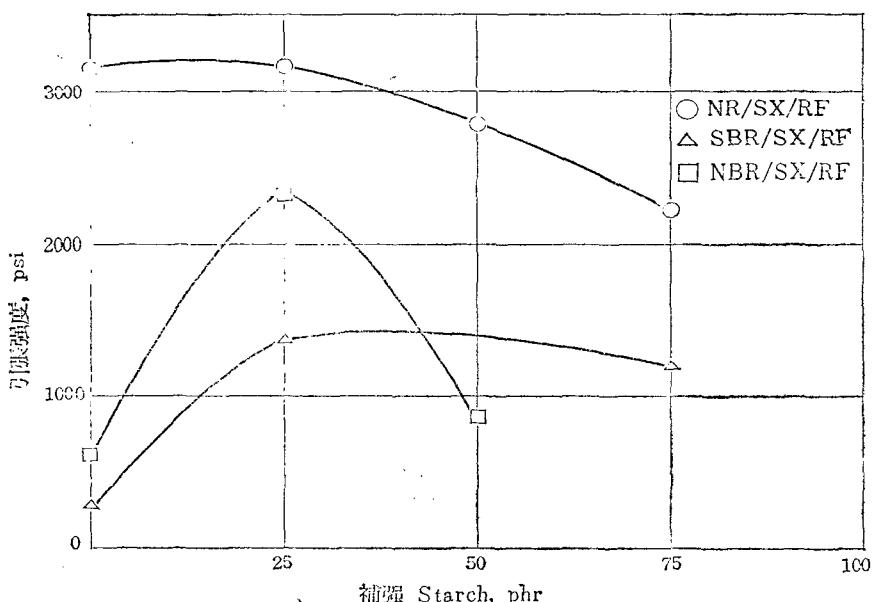


그림 4. Resorcinol-formaldehyde(RF) masterbatch 의 比較

SX: Zinc starch xanthate

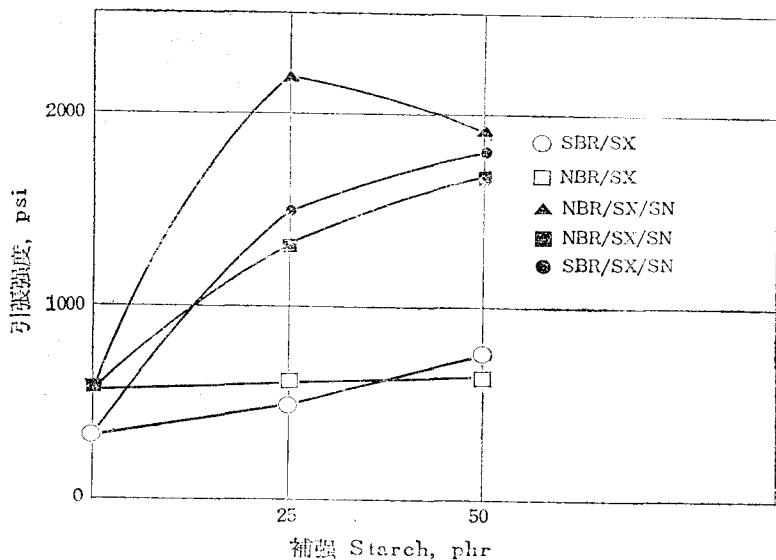


그림 5. Zinc sulfate 와 sodium nitrite 凝固 加黃物의 物性比較

NBR/SX/SN : Starch Xanthide-nitrile 고무 masterbatch

NBR/SX 系 : Zinc starch xanthate-nitrile 고무 masterbatch

formaldehyde 로 捷強된 starch 를 25phr 만 加해도 引張强度가 2,400psi 程度나 된다(표 6 參照). 따라서 分明히 알 수 있는 것은 이러한 凝固方法이 實施可能하다는 것이고 SBR 의 경우에서 보더라도 sodium nitrite 에

依해 製造된 starch Xanthate 는 zinc starch xanthate 보다 優秀한 捷強性을 가지고 있다는 것을 알 수 있다.

그 한例로서 두가지 凝固方法으로 製造된 SBR 과 NBR 配合에서 나타난 引張强度를 보면(그림 5) NBR

표 8. Starch Xanthide 捷強 SBR 1502 의 物性

試片	Xanthate 置換度	硫 黃 (Xanthide 에서) g	浸水前乾燥試片			浸水(70時間)後試片		
			引張强度 psi	伸張率 %	300% Modulus, psi	引張强度 psi	伸張率 %	300% Modulus, psi
A. Starch Xanthide 로서 添加된 Starch : 45phr								
1	0.07	0.31	2300	390	1700	400	285	—
2	1.36	6.08	1120	125	—	1100	175	—
B. 硫黃配合 없음 (Starch Xanthide 로서 添加된 Starch : 45phr)								
3	0.25	1.19	1690	520	1220	1005	460	615
4	0.50	2.24	1980	435	1620	1260	395	865
5	0.75	3.35	1880	390	1690	1480	410	1140
6	1.00	4.47	1760	380	1555	1435	425	1020

A 및 B의 配合表

SBR	100部
Starch(xanthide 로서)	45
스테아르산	1.5
亞鉛華	5.0
Benzothiazyl disulfide	3.0
Phenyl-beta-naphthylamine	1.25
硫黃	2.0

加黃溫度 : 150°C

에서 가장 큰 數値를 나타내고 있는데 이것은 nitrile group 과 補強 starch 사이에서 hydrogen bonding 이 일어나기 때문이라고 解釋하고 있다.

#### 4-4. 置換度와 加黃파의 關係

置換度가 높은 物質로 補強된 加黃物은 架橋程度가 高度로 되며 따라서 starch xanthide 의 補強作用이 훨씬 改善됨을 나타낸다. 더욱이 高度로 置換된 starch 일 수록 疏水性을 나타내며 이것은 吸水程度가 더욱 減少됨을 말하는 것이다. 표 8에 있는 바와 같이 置換度가 높은 것이 吸水程度가 減少됨을 알 수 있다. 그런 폐 elongation 에 있어서 添加된 硫黃을 考慮한다고 해도 그變化가 差異가 나는 것은 置換度가 1.36에서 相當한 overcure 가 되었음을 나타내고 있다. 이것은 過剩의 硫黃이 加黃中에 xanthide 分解로 因하여 生成되었음을 말한다. 이러한 傾向은 표 8-B를 보더라도 알 수 있는데 即 여기서는 xanthate 의 置換度가 體系的으로 變하고 있으며 xanthate 의 置換度가 增加함에 따라 elongation 은 漸次의으로 520%에서 부터 380%로 減少하고 있는 것이다.

#### 4-5. 用 途

Stephens 等<sup>17)</sup>에 依하면 補強 starch 의 고무 補強性充填劑로서의 役割은 認定되므로 여러가지 共沈物의 配合에 依한 加黃物의 物性은 特殊用途에 까지 이르고 있다. 即 SBR 1500/starch xanthide 는 透明靴底用으로, SBR 1500/starch xanthate 나 xanthide/resorcinol-formaldehyde 는 一般 成形用으로, NBR/starch xanthide 는 耐油性用으로, 그리고 NBR/starch xanthide/resorcinol formaldehyde 는 fuel resistant 配合用으로 추천하고 있다.

### 5. Zinc Oxide

Zinc oxide 는 數世紀前부터 銅製鍊時 副產物로 產出되는 것으로서 고무工業에 있어서 가장 重要한 配合藥品이 되고 있다. Zinc oxide 의 一般的의 性質을 볼 것 같으면 水不溶性의 白色固體로서 加熱하면 黃色으로 變한다. 自然界에서는 紅亞鉛礦으로 存在하며 zinc 를 加熱하면 輕質의 白色粉末이 된다.

工業의 大規模生產은 Zinc vapor 를 蒸溜過程中에 酸化시켜 凝縮시키는 直接法(direct American process) 과 凝縮後에 沸騰의 Zinc metal vapor 를 酸化시키는 間接法(indirect French process)에 依하고 있다. Zinc oxide 는 多樣한 形態를 가진 粒子로 形成되거나 結晶화될 수 있는 特質을 가지고 있다.

Zinc oxide 가 고무工業에 使用된 것은 이것이 지난 光學의 特性을 利用하기 為한 것이며 柴外線에 對해 不透過性을 가지고 있기도 하다(그림 6 參照).

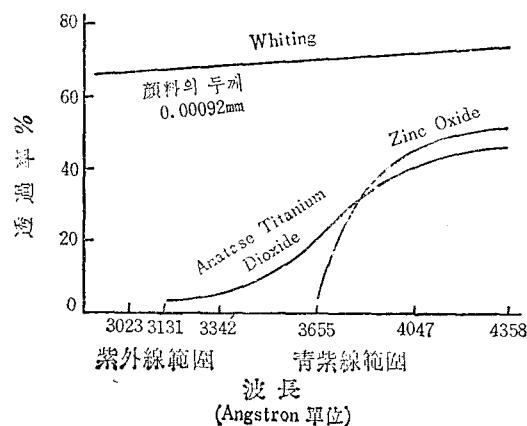


그림 6. 各種顏料의 光學的性質

天然 및 合成고무에 對한 化學的性質은 加黃過程에서 有機促進劑를 活性化시키며 latex foam 을 gel 化시키며 neoprene 과 thiok 이 고무加黃에 依어서 加黃을 促進시킨다. 또한 热抵抗, 热傳導 및 높은 彈性이 要求되는 天然 및 合成고무에 對해 補強劑로서도 使用되며 特히 日光堅牢度가 要求되는 白色配合物의 補強劑로서도 使用되는데 이것은 zinc oxide 가 紫外線을 透過시키지 않는 性質을 利用한 것이다. Zinc oxide 的 热的特性은 低溫特性 및 連續屈曲에 따른 두께가 두꺼운 고무製品의 使用壽命을 길게 하여 준다. 其他 用途로서는 良好한 電氣的特性을 利用한 insulated wire 와 cable, 고무接着劑 및 고무—金層接着劑等 多樣하다.

Zinc oxide 는 單純한 特性이 要求되는 特殊分野에 依어서 實際의 用으로 補強劑로서 作用한다. 高熱容量, 高熱傳導率, 低蓄熱性, 高彈性等의 特性은 彈性界에 必要한 性質인데 이리한 正確한 使用標準이 要求되는 用途에 아주 適切히 使用된다.

#### 5-1. Zinc Oxide의 機能

Zinc oxide 없이는 大部分의 有機促進劑는 그 効力이 없는데 이것을 加하는 理由로서는 補強이라는 目的外에도 附加의 目的이 있는 것이다. 大多數 促進劑는 그 活性이 Zinc oxide에 依해 向上되며 Zinc oxide의 活性은 stearic acid 와 같은 脂肪酸의 存在下에서 促進된다. 따라서 한마디로 말하자면 "stearic acid는 zinc oxide의 活性을 促進시켜주며 zinc oxide는 促進劑의 活性을 促進시켜주고 促進劑는 加黃工程에서 硫黃의 活性을 促進시킨다"라고 할 수 있다. 이리한 mechanism 을 理解

한다는 것은 有機促進劑, 特히 thiazole 類와 dithiocarbamate 類 같은 促進劑를 使用할 때 큰 도움이 된다.

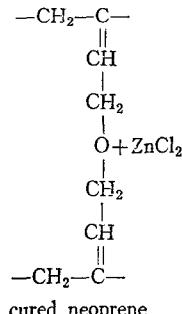
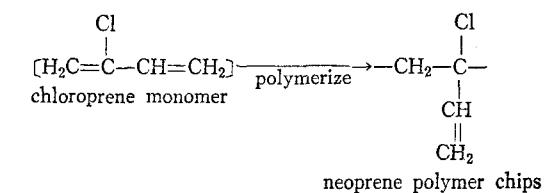
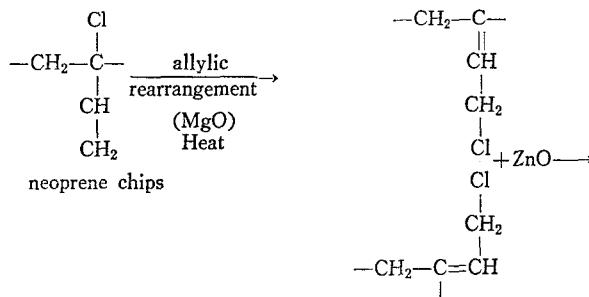
## 5-2. 配合上의 Zinc Oxide 의 類型과 添加量

고무配合上 가장 먼저 선택되는 것이 zinc oxide 인데 化學的인 純度와 微粒 및 中粗粒分을 考慮하고 있다. 微粒分은 脂肪酸과 促進劑와 即時 溶解하여 反應하므로서 加黃反應을 誘起시킨다. 中粗粒分은 加黃 및 고무製品의 使用中에 生成된 酸性分解物을 中和시키는 作用을 한다.

一般的으로 말해서 最少 3phr의 zinc oxide 를 SBR에 對해 加하고 있으며 天然고무에 對해서는 4~5phr 加하는 것이 適切하다. 또한 配合量이 작으면 작을수록 加黃狀態가 不良해진다. MBT 와의 配合에서 zinc oxide 量이 增加할수록 modulus 가 急速히 增加하며 3phr 以下일때는 over cure 에 있어서 reversion 이 減少되며, 3phr 以上일때는 reversion 이 減少된다.

## 5-3. Zinc Salt

Zinc stearate 같은 zinc salt 를 使用하면 flash cure 가



비록 이러한 neoprene 的 硬化機構가 充分히 理解가 가지 않는다 하더라도 活性 magnesia 와 zinc oxide 가 없으면 neoprene 的 加黃은 아주 느리다는 것은 알 수 있다.

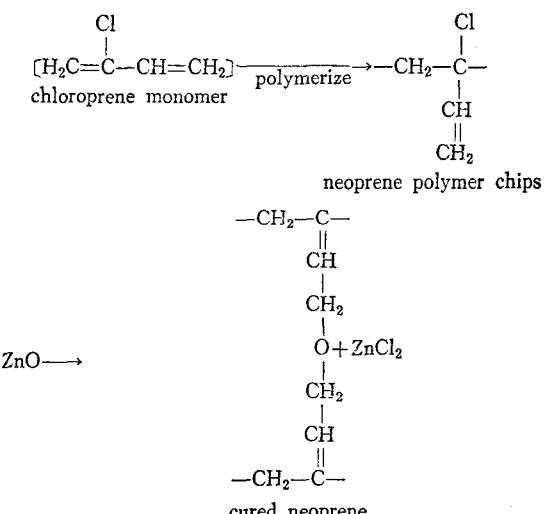
活性 magnesia 라고 하더라도 불과 몇 가지 만이 알칼리性이 있어서 carbon에 불어 있는 chlorine 을 allylic rearrangement 되도록 誘發시켜 vinyl group에 있는 carbon 으로 轉位시킨다. 이렇게 轉位된 chlorine 은 zinc oxide 와 連鎖 reaction하여 각각 다른 두개의 chain 을 ether linkage 시킴으로서 加黃이 되게 한다. Zinc oxide 는 비록 少量일지라도 分散만 良好하게된다면 典型的인 觸媒로서 作用하는 것이다.

反應에서 生成된  $\text{ZnCl}_2$  는 强 Lewis 酸이며 Friedel Crafts 反應機構에 依해 架橋가 더 進行되게 할 수 있다.  $\text{ZnCl}_2$  가 매우 迅速히 neoprene 을 curing 시키며 또한 scorch 를 發生시킨다는 것은 既知의 事實이며 magnesia 는 特히 活性이 있고 알칼리性과 分散性이 充分히 調節되었을 때 neoprene 中에 含有되어 있는 微量

될 可能性이 있으나 reversion 이 일어나서 加黃時間이 길어지면 物理的性質은 急速히 劣化된다. 間接法에 依해 製造된 微粉狀 zinc oxide 와 直接法에 依한 普通程度의 zinc oxide 를 고무一硫黃混合物에 廣範圍하게 添加했을 때 나타나는 促進效果는 間接法에 依한 것이 直接法에 依한 것보다 越等한 效果가 있으며 比較的 그 量이 작더라도 투여된다.

## 5-4. Neoprene 의 硬化와 Zinc Oxide

Chloroprene 이 重合되면 neoprene, 即 polychloroprene 으로 되며 이것은 magnesia 와 zinc oxide 로 加黃이 된다. Neoprene(G type)은 热帶으로도 徐徐히 curing 이 進行된다.



의  $\text{HCl}$  을 緩衝(buffer) 시켜 加工工程中이나 貯藏中에 生成되는  $\text{ZnCl}_2$  量을 最少로 制限시킨다<sup>20)</sup>.

이와같이 zinc oxide 는 neoprene 的 硬化를 促進시키는데 必要하며 이렇게 作으로서 flat cure 가 얻어지며 熱老化性에 對한 耐久力이 나타난다. 만일 zinc oxide 가 分散이 잘 되지 못하면 永久歪, 老化性, 電氣的特性 및 引張強度等에 影響을 미치게 된다.

Neoprene 加黃에 있어서 zinc oxide 는 實用的인 促進劑인데 대개 5phr を 使用하지만 耐熱性이 要求되는 것에 對해서는 10phr 을 使用한다.

## 5-5. Zinc Oxide 와 耐熱性

硬化剤로서 zinc oxide 를 10phr 配合한 chlorobutyl 配合物의 耐熱性이 從來의 butyl 配合物에 比해 300°F 以上的 溫度에 對해 適初한 耐熱性을 가지며 smoked sheet 같은 高度의 不飽和고무에 對해 特異한 利點을 가지고 있다.

Thiokol FA 에 對한 zinc oxide 的 配合은 加工工程에

使用된 軟化劑에 依해 나타나는 영향을 相殺시켜주므로 해서 弹性體의 toughness 를 向上시키는데 이것은 zinc oxide 와 chain 中에 存在하는 terminal hydroxyl group 間에 反應이 일어나기 때문이다.

再生고무의 경우 適當量의活性 Zinc oxide 가 含有되어 있지만 再生고무가 配合된 고무配合物은 zinc oxide 가 不充分하므로 Zinc oxide의 追加配合이 必要하다.

그림 7, 8 및 표 9는 zinc oxide 를 1, 2, 3 및 5phr 加했을 때 純再生고무配合物, 再生고무-SBR配合物 및 再生고무-天然고무配合物의 stress-strain에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 두 그림에서 알 수 있다 싶이 大略 3phr 의 zinc oxide 를 加한 것이 加黃狀態가 가장 良好하다.

표 9. Zinc Oxide의 再生고무配合

配 合	A	B	C
再生고무	200	200	200.0
Smoked sheet	—	40	—
SBR	—	—	40.0
硫黃	3	3	3.0
MBTS	1	1	—
CBS	—	—	1.0
DPG	—	—	0.4
酸化防止剤	1	1	1.0
ステアロイド酸	1	1	1.0
아스팔트軟化劑	5	5	5.0
Wood rosin	5	5	5.0
MAF black	15	15	15.0
亞鉛華	그림 7 및 8 참조	그림 7 및 8 참조	그림 7 및 8 참조

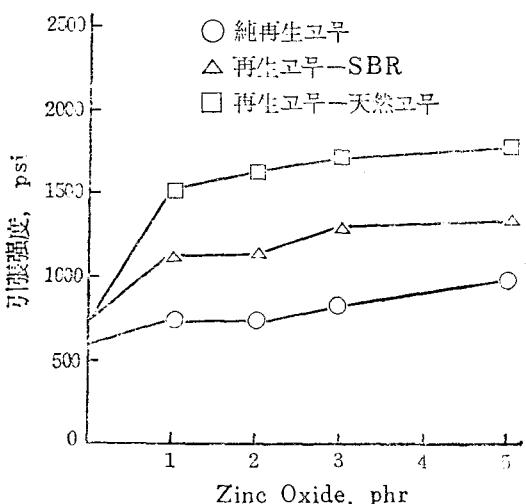


그림 7. Zinc Oxide와 Stress-Strain 과의 관계

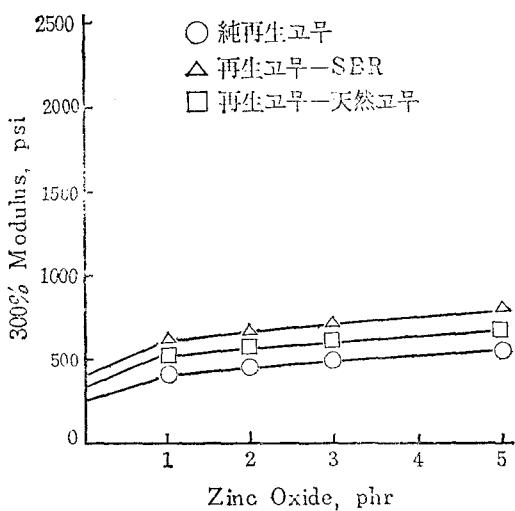


그림 8. Zinc Oxide와 Modulus 과의 관계

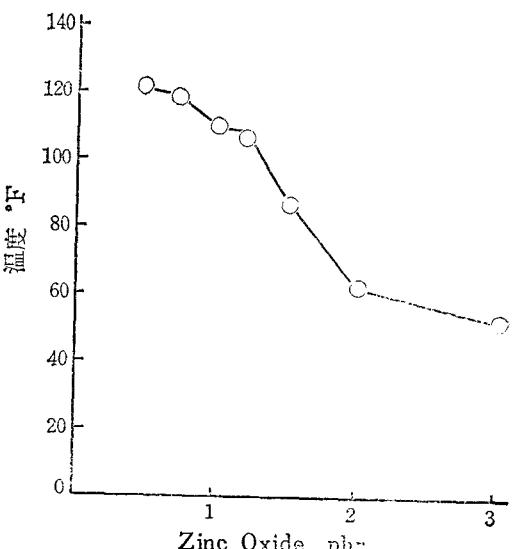


그림 9. Zinc Oxide가 蓄熱에 미치는 영향

蓄熱의 경우를 보면 그림 9에서 zinc oxide 와 温度와의 關係는 zinc oxide 量이 增加할수록 温度는 降低되고 있다.

### 5-6. Neoprene 用 Zinc Oxide

Neoprene 加黃에 있어서 metal oxide 를 使用하는 것 이 보통인데 magnesia 와 zinc oxide 를 使用하면 加工性

이나 加黃速度 및 加黃物의 品質을 均衡되게 할 수 있다. Neoprene 加黃에 있어서 zinc oxide는 實用的인 促進劑로서 混練始初에 magnesia 를 4phr 加하고 混練最終段階에 가서 5phr 的 zinc oxide를 加하는 것이 數 10年 동안의 通例이 있다.

그리나 近來에 와서 magnesia 로 緩衝된 zinc oxide(略字로 MBZ: magnesia-buffered zinc oxide)의 出現으로 配合工程이 簡素化 되었으며 諸般物性의 向上을 가져오게 되었다.

即 MBZ는 1972年에 出現한 것으로서 1973年에 商品化되기 始作하였는데 이것은  $MgO-Mg(OH)_2-ZnO$  複合物을 oil paste 狀으로 分散시켜 製造된 것이다.<sup>21)</sup>

따라서 從來의 配合工程에서 zinc oxide를 最終의 으로 加하게 됨에 따른 分散의 不均一로 因한 製品의 品質이 劣化되는 일이 없으며, 單一回의 配合으로 scorch 와 配合物의 粘度가 增加됨이 없게 安全한 配合을 할

표10. MBZ 配合에 依한 加黃物의 物性

配合例	A	B
Neoprene W	100	100
스테아르酸	0.5	0.5
Akroflex DAZ	3	3
SRF black	75	80
芳香族프로세스오일	18	18
PE-1702	2	2
$MgO(150M^2/g)$ (最初添加)	4	—
$ZnO(4M^2/g)$ (mill 混合)	5	—
MBZ(最初添加)	—	5
NA-101(最終添加)	1.25	1.25
Pigment 分散物의 質	極히 優秀	極히 優秀

	A	B
100% 老化前 Modulus, psi	675	675
200% Modulus, psi	1975	2150
引張強度 psi	2950	3075
伸張率 %	260	260
硬度, Durometer A	71	70
老化後(250°F에서 3日)		
100% Modulus, psi	1225	1200
200% Modulus, psi	2600	2675
引張強度, . .	2700	2725
伸張率, %	210	210
硬度, Durometer A	76	76
永久歪, %(212°F에서 70時間)	30	21

※ Press cure, 370°F에서 30分

수 있게 한 것이다.

MBZ를 配合함으로서 얻어지는 利點으로서는 첫째 加黃物의 品質이 優秀하다는 것이다. 그 한 예를 볼 것 같으면(표10 參照) 從來의 banbury를 거쳐 2回의 roll mixing 過程을 거친 것 보다 單一回의 混練으로서도 stress-strain modulus가 아주 높은 數值를 나타내며 elongation도同一하고 또한 永久歪도 낮은 數值를 나타내고 있다.

### 5-7. Zinc Oxide 와 热傳導度

고무, 硫黃 및 zinc oxide의 이들 3者는 製紙와 紡織產業에 使用되는 rubber roll製造에 있어서 가장 基本이 되는 物質인데 이 중 zinc oxide는 가장 重要한 要素이며 重量單位로 100~200phr 까지 使用된다. 각 roll 配合物에 一次의 으로 要求되는 것은 特殊用途에 對한 特定된 硬度인데 이것은 고무에 對한 硫黃 使用量의 比率을 높여줌으로서 可能하다. 大多數의 roll에 對한 配合比率은 hard rubber 製造에 使用된 것과 같으며 그려한 것은相當量의 zinc oxide가 配合되지 않더라도 製品을 만들 수 있다. 그러나 zinc oxide가 發揮하는 特異한 性質中의 하나가 加黃反應을 變化시켜 roll이 優秀한 使用特性을 가지게끔 强靱한 配合物을 形成할 수 있다는 것이다.

고무配合에 있어서 热移動速度는 加黃에 있어서나 最終製品의 使用性能에 있어서나 最終製品의 使用性能에 있어서 主要한 役割을 하고 있다. Roll cover 같은 두꺼운 고무部分에 있어서 热傳度가 높게될 部分은 加黃을 促進시켜 配合物의 全斷面에 걸쳐 한층 더 均一

표11. 配合劑의 热傳導度

配合劑	热傳導度 cal./cm <sup>3</sup> /sec./°C
亞鉛華(直接法)	0.00220
亞鉛華(間接法)	0.00166
酸化티탄(anatase型)	0.00115
粘土(hard clay)	0.00105
石綿	0.00097
滑石粉	0.00089
Blanc Fixe	0.00078
炭酸마그네슘	0.00057
Whiting	0.00083
Lamp black	0.000138
Furnace black	0.00100~0.00140
Thermal black	0.00067
Channel black	0.00067
天然고무	0.00032

한 加黃이 되도록 한다.

配合物의 配合量에 따라 热傳導率이 廣範圍하게 變하는데 고무의 量을 가장 적게 하는 것에서 부터 zinc oxide 量을 增加시켜 주는 等 여러가지 配合이 있게 되며 어떤 種類의 zinc oxide는 고무보다도 热傳導度를 7倍나 크게 해주는 것도 있다. zinc oxide의 热傳導度에 가장 重要性을 가지고 있는 것은 粒子의 모양이 特殊할 때이다. 표 11은 各種 고무 配合物質의 热傳導度에 관한 것이다.

### 5-8. 表面處理된 Zinc Oxide

고무製品이 優秀한 物性을 가지고 使用壽命이 길며 加工效率이 良好한 것을 얻자면 zinc oxide를 表面處理해서도 可能하다.<sup>22)</sup> 이것은 zinc oxide個個의 粒子를 polymer로 被膜을 입혀 活性化시킨 것인데 反應性有機物로 zinc oxide의 表面을 處理하여 彈性體와 反應性을 가지게끔 한 것이다.

Zinc oxide 表面이 處理되면 zinc oxide 粒子는 親有機性이 되며 同時に 順水性이 되어 高度의 陽電荷를 띠게 한다. 이 陽電荷는 粒子를 混練過程中에 陰電荷를 띤 rubber polymer 쪽으로 이끌리게 한다. 따라서 迅速한 混合이 일어나서 分散性이 優秀하게 된다.

## 6. 補強 Kaolin

### 6-1. 고무充填用 clay

Clay의 定義로서는 天然產의 微細粒子의 集合體로서 濕하면 可塑性이 있으며 乾燥하게 되면 剛性을 나타내고 高溫에서 燒成하면 燒結이 되는 것을 말한다. Clay는 大部分의 岩石이 热水作用或은 風化作用을 받은 것으로서 그 組成은 Si와 Al을 主體로하여 Mg, Fe, alkali 土金屬, alkali 金屬 및 水分等을 含有하고 있으며 硅酸鹽礦物或은 普通粘土礦物이라 부르고 있다

Clay mineral는 여려가지가 있으나 最近 結晶構造에 立脚한 分類方法에 따라 다음과 같이 大別되고 있다. 即 ① Talc, ② Pyrophyllite族 ③ Mica族(綢雲母, 黑雲母, 白雲母, sericite, illite 等 包含), ④ Montmorillonite族 ⑤ Kaolin族(halloysite, kaolinite, dickite, nacrite 等 包含) ⑥ sillimanite族(sillimanite, kyanite, andalusite 等 包含)等이 있다.

여기서 고무用充填劑로서 使用되고 있는 것으로는 talc, kaolin族中의 kaolinite, 및 pyrophyllite族이다. 그런데 pyrophyllite族中에 kaolinite質 pyrophyllite가 使用되고 있다. Kaolinite는  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 組成式으로 表示되며 kaolin族粘土는 一般으로 粘土類가 生成된 位置에 남아 있는 것은 一次粘土 또는 殘留粘土라 하며 一次粘土가 물에 쟁겨 가서 網물질이나 細粉에

沈積된 것을 二次粘土 또는 堆積粘土라 부르고 있다.

Pyrophyllite는  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 組成式을 가지며 Talc는 pyrophyllite의 Al代身 Mg가 置換된 것이다.

### 6-2. Kaolin

Kaolin은 水和硅酸알루미늄으로서 고무에 使用되는 것으로는 두 種類, 即 soft clay와 hard clay가 있다. 이들은 化學的인 組成은 아니나 粒子크기 및 表面積에 있어서 区別되고 있다. Soft clay는 微粉狀의 hard clay보다는 粗粒이며 表面積이 적다.

一般的으로 kaolinite의 경우 平面網狀의 으로 發達된 Si層과 Al層이 그 頂點을 그림 10와 같이 연결시켜 중첩된 2層狀의 格子를 形成하며 이 2層格子가 하나의 單位가 되어 이것이 平行하게 反復되면서 중첩된 構造를 가진다. 그런데 고무用 clay類는 層狀構造型에 屬한 것으로 大部分이 二層 或은 3層構造型에 屬하고 있다.

前述한 바 있는 soft clay와 hard clay는 天然고무, chloroprene 및 butyl 고무같은 結晶性고무에 配合할 경우兩者間에 物理的인 差異는 없으나 SBR이나 NBR 같은 合成고무에 配合할 경우에는 補強性이 顯著해지는 等 明確한 区別이 되며 또한 未加黃고무의 硬度나 可塑性이 달라지게 된다.

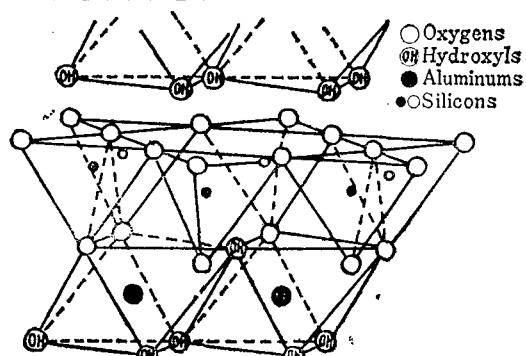


그림 10. Kaolinite의 層構造

이와 같이 固體配合劑가 補強性이 있는 原因으로서는 고무와 配合劑兩者間의 界面積이 넓고, 界面間의 結合力이 있으며 고무의 plastic flow가 架橋即 加黃에 依하여 阻止되기 때문이다. 一般的으로 알려진 바로는 充填劑에 依하여 補強性이 나타나는 것은 充填劑表面과 彈性體의 polymer molecule間에 化學的인 架橋反應에 依하여, 反面에 充填劑의 粒子크기와 分散特性이 그 程度가 크게 polymer下部構造의 補強에 영향을 미친다고는 하지만 充填劑의 架橋能은 粒子表面의 化學的인 特性에 依해 決定된다.

Kaolin表面은 比較的 反應性이 없는 silica sheet로 되어 있으며 從來의 彈性體와는 弱한 架橋反應을 하지

만 粘子크기가 微細할수록, 또 表面積이 클수록 補強性으로 크진다. 따라서 kaolin으로 彈性體에 對한 補強性을 向上시키자면 clay粒子의 表面活性과 架橋能을 改善해야 한다.

### 6-3. Kaolin 의 補強

따라서 이러한 目的을 達成하기 爲해一般的으로 "coupling agent"라고 일컬는 有機管能性 silane은 kaolin의 silica sheet表面과 反應하여 化學的으로 結合된 有機活性機能을 發揮하게끔 하는 性質을 가지고 있는데 이 反應은 silanol condensation이라고 알려져 있다.

그림 11에서 보는 바와 같이 두개의 각각 다른 有機 group이 粘土板上에 附着되어 있으며 이렇게 됨으로써 silanol condensation이 되는 것이다. 即 A構造는 kaolin에 diamino functional silane이 condensation된 것이고 反面에 B構造는 mercapto functional condensation이 된 것이다. 그러나 silane으로 kaolin을 補強할 때 이들 有機 group을 未反應인채로 残存시켜 clay表面에 永久하게 附着시켜 놓은 것이다. 그 이유는 아직까지 化學의인 方法으로는 이들 group을 抽出할 수 있는 技術이 開發되지 않았기 때문이다.

kaolin 補強에 使用된 mercapto-silane과 amino-silane

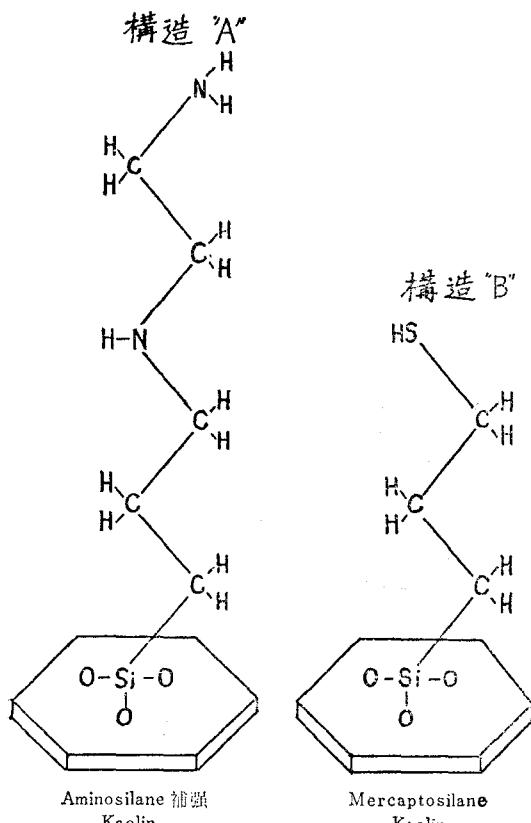


그림 11. 有機 Group 附着 clay 板

에서 兩者의 silane은 二管能性이다. 分子中의 silane은 kaolin 中의 silica sheet와는 强한 親和力を 가지고 있어서 製品加工中에 化學的으로 強하게 附着한다. 粘土板에 附着되어 있는 mercapto나 amino radical은 未反應으로 存在하며 加黃中에 架橋를 하게 되는데, 그結果充填劑와 polymer間에 强한 化學結合을 하게 된다. 이 경우에 있어서 強調해 둬야 할 점은 clay에의 附着은 強力한 化學結合이지 단순한 coating이 아니라는 點이다.

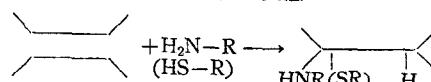
Aminosilane과 mercapto silane은 그 自體가 毒性이 있는 物質이며 더욱이 mercapto silane은 強力한 惡臭를 가지고 있다.

補強 kaolin과 고무와 配合했을 때 나타난 物性으로서는 다음과 같다. 即 ① modulus가 높고 ② 熱發生이 적으며 ③ 耐磨耗性이 良好하고 ④ 永久歪가 적고 ⑤ Mooney粘度가 낮다는 것이다. 여기서 永久歪가 적어진 것은 充填劑와 polymer間에 化學結合이 된다는 것으로 解釋하고 있다.<sup>23)</sup>

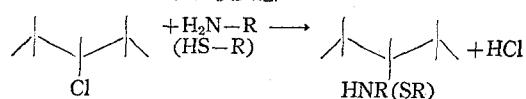
### 6-4. Silane Compound의 架橋反應

Clay表面에 存在하고 있는 이들 有機 group의 反應을 살펴볼 것 같으면 그림 12와 같은 架橋反應을 한다.<sup>24)</sup> 即 補強充填劑는 直接 彈性 polymer와 反應하여 polymer matrix를 形成하게 되는데 이러한 機構가 實際의으로 進行된다면 從來의 kaolin代身에 補強 clay를 使用하여 고무配合物을 製造하면 物性에 크다란 變化가 오는 것이다.

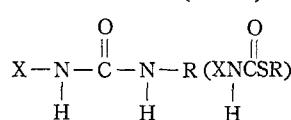
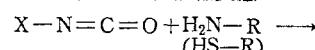
#### 1. Double bond에의 附加反應



#### 2. Chloride ion의 置換反應



#### 3. Isocyanate와 凝縮反應



#### 4. Saturated polymer의 反應

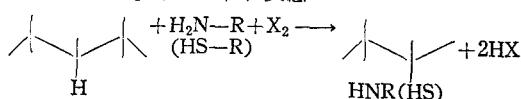


그림 12. 有機 group의 몇 가지 架橋反應例

따라서 이러한 充填劑와 polymer 間의 結合이 實際的으로 얼마나 向上되었나 하는 것은 그림 13을 보면 알 수 있는데 補強되지 않은 kaolin 은(그림 上) 多數의 空胞가 形成되어 있어서 clay 와 고무간의 結合이 되지 않았음을 나타내고 있으며 補強된 것은(그림 下) 彈性體로부터 clay 粒子가 分離된 것이 거의 보이지 않는데 이것은 結合이 잘 되었음을 나타내는 것이다.

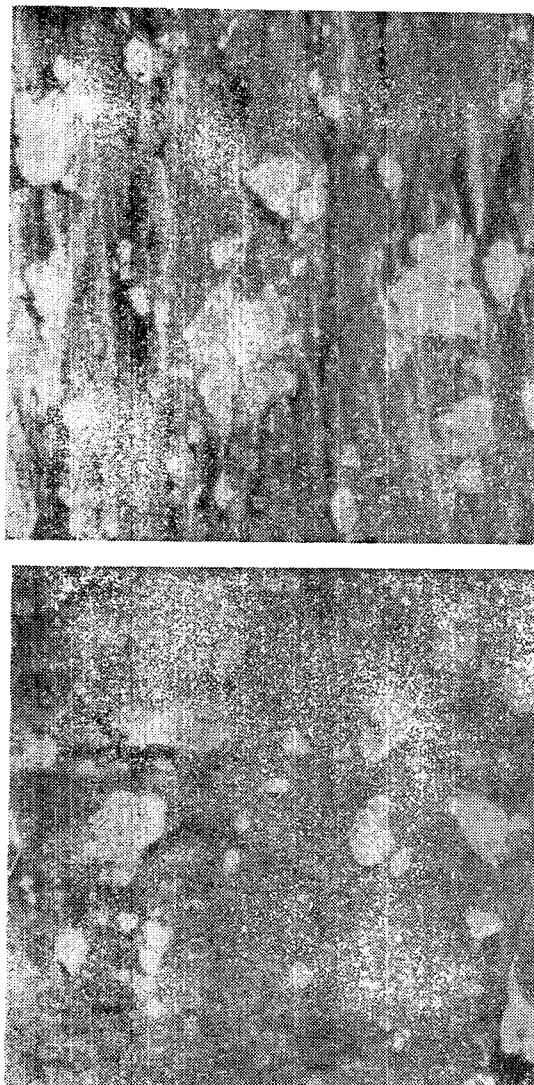


그림 13. 補強 kaolin 과 非補強 kaolin 의 充填性比較

이와 같이 kaolin 을 活性化시켜줌으로서 架橋反應을 圓滑하게 進行시키게되며 그 結果 고무加黃物의 諸物性을 向上시킬 수 있음을 알 수 있다.

#### 6-5. 補強 kaolin 配合에 依한 物性

Mercapto silane 으로 補強된 kaolin 을 Natsyn 400, 天

然고무, neoprene, tire carcass 및 天然고무/EPDM 配合物에 使用했을 경우 補強되지 않았을때보다 括目할만한 物性이 나타났다.<sup>22)</sup>

먼저 Natsyn 400에 對한 例로서 표 12와 같은 配合에서 나타난 物性을 보면(표 13参照) mercaptosilane 으로

표 12. Natsyn 配合例

Natsyn 400	100.0	100.0
亞鉛華	5.0	5.0
스테아르酸	2.0	2.0
AgeRite White	1.0	1.0
硫黃	2.75	2.75
Amax	1.25	1.25
Methyl Tuads	0.2	0.2
未補強 kaolin	75.0	—
補強 kaolin	—	75.0

표 13. Natsyn 400 加黃物의 物性  
(加黃溫度 : 293°F)

	加黃時間 分	未補強 kaolin	補強 kaolin
300% Modulus, psi	15	770.0	1770
Oven 老化*	15	1140.0	2060
O <sub>2</sub> Bomb 老化**	15	930.0	1760
引張强度, psi	15	3080.0	3240
Oven 老化	15	3240.0	3240
O <sub>2</sub> Bomb 老化	15	2100.0	2240
伸張率 %	15	580.0	480
Oven 老化	15	540.0	450
O <sub>2</sub> Bomb 老化	15	490.0	380
硬度, Shore A	15	58.0	65
Oven 老化	15	60.0	66
O <sub>2</sub> Bomb 老化	15	59.0	64
壓縮歪, % (158°F에서 22時間)		29.6	14
Mooney Scorch 分 MS-3/250°F		18.0	23
Mooney Viscosity ML-4/212°F		33.0	42

\* 72時間-158°F \*\* 72시간-176°F 300psi

補強된 것은 補強되지 않는 것보다 modulus 가 두배나 되는데 이것은 mercaptosilane 으로 補強된 것이 強力한 結合이 되어 polymer chain 的 運動을 拘束하기 때문이다.

壓縮歪은 반이하가 되는 優秀한 物性을 나타내고 있다. 또한 scorch 에 對한 安定性도 훨씬 改良되는 것을 알 수 있다. 引張强度가 그다지 크게 向上되지 않은 理由는 polymer 間의 linkage 의 張力가 不變인 체로 存在하기 때문이라고 解釋하고 있으며 伸張率이若干減少한 것은 充填劑와 polymer 間의 結合이 增加됨으로 因해 polymer 的 移動性이 減少되었기 때문이다.

天然고무에 對한 特性을 보면 mercapto silane 과 amino silane 을 混合하여 補強한 kaolin 과 Hi-Sil 233 및 HAF black 과의 配合物에서 나타나는 stress-strain 은 그림 14 와 같다. 여기서 HAF black 을 配合했을 때 보다는 modulus 가 약간 높고 Hi-Sil 配合물보다는 훨씬 높다.

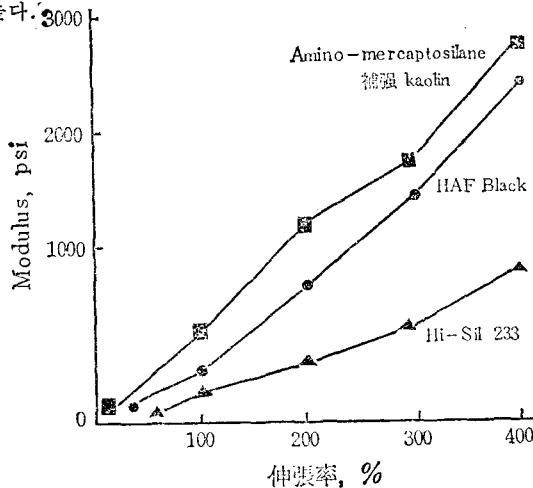


그림 14. 天然고무의 Stress-Strain

Neoprene 에 對해서는 Hi-Sil 233 과 HAF black 을 比較해보면 표 14에서 보다 심이 諸物性이 거의 비슷하게 나타나며 그림 15에서는 150%伸張까지는 mercapto silane 으로 補強된 kaolin 이 HAF black 보다 modulus 가 높으나 이 點을 넘어서는 HAF black 이 높은 modulus 를 가지며 Hi-Sil 配合物은 天然고무의 경우에서와 마찬가지로 훨씬 낮은 modulus 를 나타내고 있다.

표 14. Neoprene 配合 및 加黃物의 特性  
(加黃溫度 : 307°F)

Neoprene W	80	프로세스오일	4	
Neoprene WB	20	Neozone D	2	
MgO	4	亞鉛華	5	
파라핀 왁스	2.5	NA-22	0.5	
蠟油	2.5	充填劑	아래 參照	
부/고무 100부	加黃時間, 分	Mercaptosilane 補強 kaolin	Hi-Sil 233	HAF black
		80.0	40.0	40.0
引張强度, psi	30	2620.0	2600.0	2680.0
伸張率, %	30	580.0	720.0	300.0
硬度, Shore A	30	63.0	60.0	66.0
壓縮歪(158°F, 22時間) %	30	30.4	46.5	10.5
NBS磨耗指數%	30	96.0	93.0	375.0
Mooney Scorch MS-3/250°F, 分		11.0	9.0	7.0
Mooney Viscosity ML-4/212°F		50.0	87.0	57.0

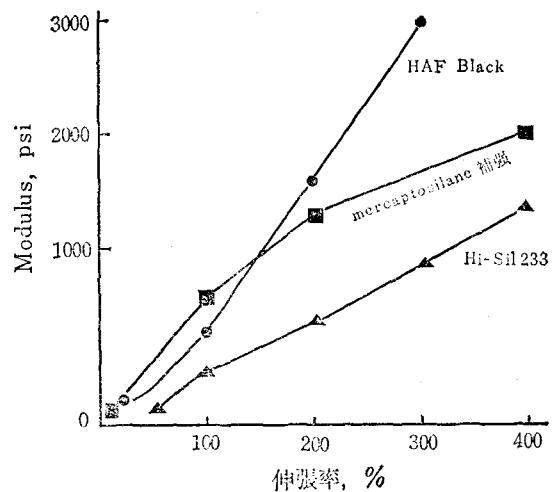


그림 15. Neoprene 의 Stress-Strain

## 6-6. 用 途

이와 같이 mercaptosilane 이나 aminosilane 혹은 이들兩者로 補強된 kaolin 的 用途로서는 廣範圍한대 大體的으로 白色 및 着色物, tire carcass, V-belt, 모터 mounting, vibration damper, 工業用 roll, neoprene masking 配合物 및 neoprene latex glove 等이다. 結論的으로 말하자면 이를 補強 kaolin 充填劑는 單獨으로든지 carbon black 과 더불어 使用하면 諸物性, 例컨테 hysteresis 가 낮으면서도 modulus 가 높게되며 壓縮歪가 적어지며 mooney 粘度 亦是 低下됨으로 extrusion 및 injection 을 容易하게 하여주기 때문에 mold flow 를 良好하게 해준다.

## 7. 結 論

고무配合剤로서 要求되는 物性에 適應되게 한다는 것은 配合이나 加工技術 以前에 先決되어야 한다는 일이다.

現在 우리나라 實情으로보아 거의가 輸入에만 依存하고 있는 實情이고 보면 이러한 配合剤들의 開發이 時急하다고 보겠다. Lignin 的 경우로 보면 우리나라 製紙工場에서 廢棄處分되다시피 하고 있으며 이를 活用하는 研究가 先行되어야 할 것이며, 또한 kaolin 的 경우도 마찬가지로 充填剤로서 開發可能이 있는 良質의 것이 多量으로 產出되고 있다.

앞으로 이러한 國內資源을 活用하여 開發할 수 있는 研究姿勢가 있어야 하겠다.

## 參考文獻

- Keilen, J.J., and Pollak, A. *Rubber Chem. Tech.*, 20, 1099(1947)

- 2) Raff, R.A.V., Tomlinson, G.H., Davies, H.T.L., and Watson, W.H. *Rubber Age*(N.Y.), 64, 197 (1948)
- 3) Sirianni, A.F., Barker, C.M., Barker, G.R., and Puddington, I.E. *Rubber World*, 166, 1, p. 40(1972)
- 4) 橋本康平, 日本ゴム協会誌, 31, 9, p. 140(1958)
- 5) U.S. Pat. 3,223, 697(1965)
- 6) Keilen, Dougherty and Cook, *India Rubber World*, 124, 178(1951)
- 7) Bedwell, R.W., *Rubber Age*, 92, 613(1962)
- 8) Bedwell, R.W., *Rubber Age*, 91, 962(1962)
- 9) Murray, R.W., and D.C. Thompson, "The Neoprenes," pp. 21, 22, 93, 94, E.I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington(1963)
- 10) Richard B. Kron and J.W. Palmer, *Rubber World*, 156, 2(1967)
- 11) Maynard, J.T., and P.R. Johnson, *Rubber Chem. Tech.*, 36, 963~74(1963)
- 12) Sekhar, B.C. and Nielsen, P.S., "Proc. Nat. Rubber Res. Conf.," 572(1961)
- 13) Buchanan, R.A., Weislogel O.E., Russell, C.R., and Rist, C.E., *Ind. Eng. Chem.*, Prod. Res. Develop., 7, 155(1968)
- 14) Buchanan, R.A., Russell, C.R. and Rist, C.E., "Starch in Rubber: Reinforcement of Rubber by Starch-Resorcinol- Formaldehyde Resin." Presented at Division of Rubber Chemistry Meeting, ACS, Cleveland, Ohio, April 23~26, 1968.
- 15) Buchanan, R.A., Kwolek, W.F., Katz, H.C., and Russell, C.R., Staerke, 10, 350(1971)
- 16) Trimnell, D., Shasha, B.S., Doane, W.M., and Russell, C.R., 164th Meeting, Division of Carbohydrate Chemistry, A.C.S., August-September, 1972
- 17) Stephens, H.L., Murphey, R.J. and Reed, T.F., *Rubber World*, 161, 2, (969)
- 18) Abbott, T.P., Doane, W.M., and Russell, C.R., *Rubber Age*, 105, 8, (1973)
- 19) Bagley, E.B. and Dennenberg, R.J., *Rubber Age*, 105, 6, (1973)
- 20) Murray, R.M. and Thompson, D.C., "The Neoprenes," E.I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del. 1963
- 21) Vickery, G.C. and Snyder, J.E., *Rubber Age*, 106, 5, (1974)
- 22) Sage, A.H., *Rubber Age*, 103, 12, (1971)
- 23) MacDonald, G.W., *Rubber Age*, 102, 4, (1970)
- 24) Grillo, T.A., *Rubber Age*. 103, 8, (1971)