

乳化重合 SBR 의 化學特性이 고무物性에 미치는 影響

李 洪 燮*

1. 머릿말

SBR 의 製造歷史가 60 餘年前 獨逸에서 시작된 이래 오늘날 SBR 全生産量의 80% 程度가 이 乳化重合法으로 製造되고 있다.

乳化劑로서는 Rosin 酸 Soap 또는 脂肪酸 Soap 가 使用되고 重合溫度에 따라서 高溫重合과 低溫重合으로 나누어 진다. 初期에는 50°C에서 重合하는 高溫重合法이 開發되었다. 그러나 5°C에서 重合하는 低溫重合法이 高溫重合에 比하여 分子量 分布가 좁고, 連鎖生長速度에 比하여 架橋反應 速度가 느려 主鎖의 分枝가 적고, 規則性이 豊富하여, Gel 含量이 적은 特徵을 가지고 있다.

따라서 物理的性質이 優秀하여 現在에는 大部分 低溫重合法을 採擇하고 있다. 이와같이 SBR 은 製造方法이나 重合溫度에 따라 그 分子構造나 化學的인 組成이 달라지며 따라서 加黃고무에 대한 物理的 性質도 달라진다.

本 試驗은 低溫乳化重合 SBR 에 대하여 그 化學的 特性이 고무 物性에 미치는 影響을 檢討하였다.

乳化重合 SBR 의 化學分析值는 製造會社에 따라 多少差異는 있으나 大略 다음과 같은 組成으로 되어 있다.

灰分 : 0.5~1.0%. 有機酸 : 5.0~6.0%. 結合스티렌量 : 23.0~24.0% 伸展油 : 27.0~28.0%. 老化防止劑 : 1.0~1.5%. 其外 微量의 揮發分(0.1%), 및 비누分(0.01%) 등으로 되어있다.

이들 組成은 製造工程에서 重合이나 凝固, 기타 여

러가지 條件 變更에 따라 變化될 수 있는 要素들이다. 이中 揮發分은 乾燥工程에서 未乾燥된 水分에 해당하며 이는 로올러 또는 Banbury 加工作業時 蒸發되어 없어지게 된다. 또한 비누分은 乳化劑로 使用한 Rosin 酸 Soap 또는 脂肪酸 Soap 가 有機酸으로 轉化되지 않고 남은 極히 적은 量이다. 따라서 이들은 物性上에 미치는 影響이 거의 微少하기 때문에 本 試驗에선 省略하고 灰分, 有機酸, 結合 Styrene, 伸展油 및 老化防止劑를 生 고무 또는 로올러 混合中에 試驗室的으로 變量시켜 本 試驗에 試料로 使用한다.

2. 灰 分

生 고무中の 灰分은 凝固工程에서 凝固劑로 使用된 소금물이 洗滌過程에서 未洗滌된 소금분이 그 主成分을 이루고 있으며 이밖에 極微量(PPM 單位)의 金屬分(철망간등)이 含有되어 있다.

1. 試料準備

本 試料의 準備는 未洗滌된 #1502 凝固고무를 採取 試驗室에, 洗滌을 계속하여 Mooney Dryer 로 100°C에서 1時間 乾燥시켜 洗滌程度에 따라 灰分含量이 相異한 아래와 같은 3種의 試料를 얻었다.

2. 灰分含量의 測定

灰分測定은 試料를 550±25°C로 維持된 진기로 속에서 3~4時間 灰化시켜 남은 灰分의 무게를 測定 計算하였다.

3. 結 果

生 고무속의 灰分의 含量이 고무物性에 미치는 影響

* 韓國合成고무工業株式會社

은 表 1 과 같다.

表 1. 灰分이 物性에 미치는 影響

試料	試料 1	試料 2	試料 3
Ash Content(%)	1.93	0.90	0.31
Raw Mooney(ML1+4)	53.5	53.5	53.5
Compound Mooney (ML1+4)	83.5	82.5	79.0
Curelometer at 145° C	T10	12'25"	14'20"
	T90	25'50"	27'40"
	T△80	13'40"	15'15"
	Topt	39'30"	42'55"
Slab Test			
300% Modulus (kg/cm ²)	25'	174	170
	35'	193	191
	50'	202	203
Tensile strength (kg/cm ²)	25'	292	302
	35'	300	302
	50'	295	296
Elongation(%)	25'	490	510
	35'	430	450
	50'	410	420
Hardness (JIS-A)	25'	68	68
	35'	70	69
	50'	70	70
Rebound(%)	53.0	53.1	53.6
Heat Build up.			
△T° C	34.0	34.0	34.0
Permanent Set(%)	1.5	1.5	1.4
Cut Growth (mm/1,000 cycles)	12.7	11.9	9.5
Abrasion Loss (cc/1,000 rev.)	0.112	0.107	0.100

Aging Test

原料立早熟老化(Tube test method at 90° C):

Mooney 變化

日数	試料 1	試料 2	試料 3
0日	53.5	53.5	53.5
2日(變化率)	62.0 (15.9)	61.5 (15.0)	60.5 (13.1)
4日(")	69.5 (29.9)	67.5 (26.2)	65.0 (21.5)
7日(")	74.0 (38.3)	73.0 (36.4)	71.5 (33.6)

加黄立早熟老化(Geer Oven: 70° C × 70hrs)

項目	試料 1	試料 2	試料 3
Tensile.(變化率)	281 (-4.8)	283 (-4.4)	290 (-4.0)
Elong. (")	360 (-13.9)	370 (-11.9)	370 (-11.1)
Hardness.(變化點)	72 (+2)	71 (+1)	70 (0)

配合: SBR1502:100 HAF Black:50 Stearic Acid:1
Zinc Oxide:3 Accelerator TBBS:1 Sulphur:1.75
加黄條件: 145° C 에서 Press 加黄

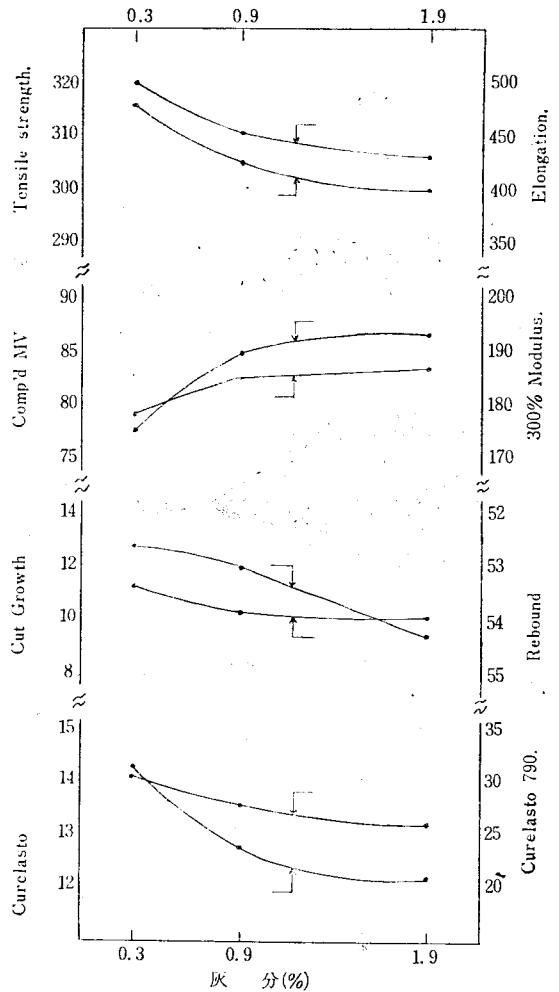


그림 1. 灰分含量과 고무物性과의 關係曲線

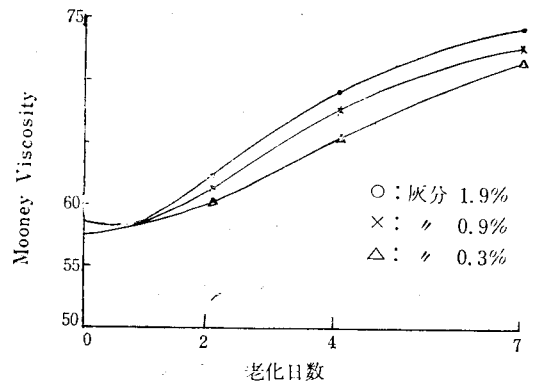


그림 2. 灰分含量과 熟老化曲線

灰分含量이 增加할수록 고무 物性上에는 나쁜 影響을 미치게되며 그림 1에서 보논바와 같이 灰分含量 1.0%을 基準으로 하여 1.0% 以上에서 보다는 1.0% 以下의 範圍에서 더욱 物性的 差異가 큼을 알 수있다.

大體로 灰分の 含量이 增加함에 따라 未加黃고무의 Compound Mooney를 增加시키고 加黃速度를 빠르게 한다.

引張強度, 伸張率을 低下시키고, 引張應力을 增加시킨다.

動的特性 特히 耐屬曲性을 나쁘게 한다. 또한 그림 2에서와 같이 生 고무에 대한 熱老化를 促進하고, 加黃고무에 대해선 耐熱性을 低下시킨다.

3. 有機酸

有機酸은 Latex 凝固工程에서 Latex 粒子表面에 吸着되어 있는 Soap가 稀釋酸에 依하여 有機酸으로 變하게 되고 이 有機酸은 水溶性이 거의 없어 洗淨되지 않고 고무속에 남게된다. 이러한 有機酸은 使用한 乳劑의 種類에 따라 Rosin酸 또는 脂肪酸으로 存在한다.

乳劑로서는 Rosin酸 Soap나 脂肪酸 Soap를 단독 또는 混合 使用하게 되어 따라서 生 고무속에 남은 有機酸의 種類에 따라 고무物性에 差異를 가져온다.

1. 試料準備

生 고무속에 有機酸의 含量을 단계적으로 變化시켜 본 試驗에 試料로 使用하면 더욱 좋은 效果를 가져오겠으나 生 고무 自體에 有機酸을 폭넓게 變化시키는 것이 不可能하기 때문에 이미 有機酸을 5% 程度 含有한 生 고무에 乳劑로 使用하는 Rosin酸 및 脂肪酸을 Roll 上에서 各各 1, 2, 3, 5 및 10, part를 追加하여 본 試驗에 試料로 使用하였다.

2. 結果

一般的으로 乳化重合 SBR 生 고무속에는 5% 程度의 有機酸이 含有되어 있기 때문에 加黃促進劑나 軟化劑로서 別途로 過量 使用할 必要가 없다.

本 試驗에 試料로 使用한 脂肪酸의 主成分은 炭素數가 18개인 飽和(스테아르酸) 및 不飽和(오레인酸) 脂肪酸中에서도 飽和脂肪酸인 스테아르酸은 加黃促進劑, Carbon Black의 分散劑, 軟化劑, 滑劑 Scorch 防止劑, 離型劑 등의 目的으로 現在 많이 使用되고 있다. 또한 Rosin酸 역시 軟化劑 및 粘着부여제로서 使用되고 있다. 한편 스테아르酸은 軟化效果가 있는 軟化劑로서 SBR의 경우는 加黃고무의 硬度를 軟하게 하나 이와 반대로 NR이나 CR의 경우는 硬度를 上昇시킨다.

表 2. 有機酸이 物性에 미치는 影響

有 機 酸 使 用 量(Parts)	Control	Rosin 酸				脂 肪 酸				
	0	1	3	5	10	1	3	5	10	
Compound Mooney (ML ₁₊₄)	77	76	71	66	59	73.5	66	61	51	
Curelasto meter at 145°C	T ₉₀	15'25"	15'35"	15'45"	15'50"	16'05"	15'10"	13'30"	11'30"	11'00"
	T ₁₀	35'10"	36'00"	40'55"	45'20"	60'45"	35'45"	39'00"	40'15"	47'30"
	T△ ₈₀	19'45"	20'25"	25'10"	29'30"	44'40"	20'35"	25'30"	28'45"	36'30"
	Topt	54'55"	56'25"	66'05"	74'50"	105'25"	56'20"	54'30"	69'00"	84'00"
Slab Test										
300% Modulus (kg/cm ²)	25'	147	134	104	77	38	144	130	112	79
	35'	182	171	140	118	68	179	161	146	105
	50'	210	190	171	147	99	198	184	171	125
Tensile strength (kg/cm ²)	25'	295	292	283	248	154	295	300	302	265
	35'	295	294	304	300	252	299	307	315	285
	50'	300	291	315	314	295	288	291	312	299
Elongation(%)	25'	530	560	680	720	890	540	600	650	730
	35'	450	460	560	620	790	470	500	540	620
	50'	410	430	500	550	690	420	430	490	570
Hardness (JIS-A)	25'	67	67	66	63	60	67	66	65	64
	35'	68	68	67	65	62	68	67	67	66
	50'	69	69	68	67	64	69	68	68	67
Tear Resistance(kg/cm)	42	44	47	50	56	44	45	46	46	

—●— Rosin 酸
 - - -●- - 脂 肪 酸

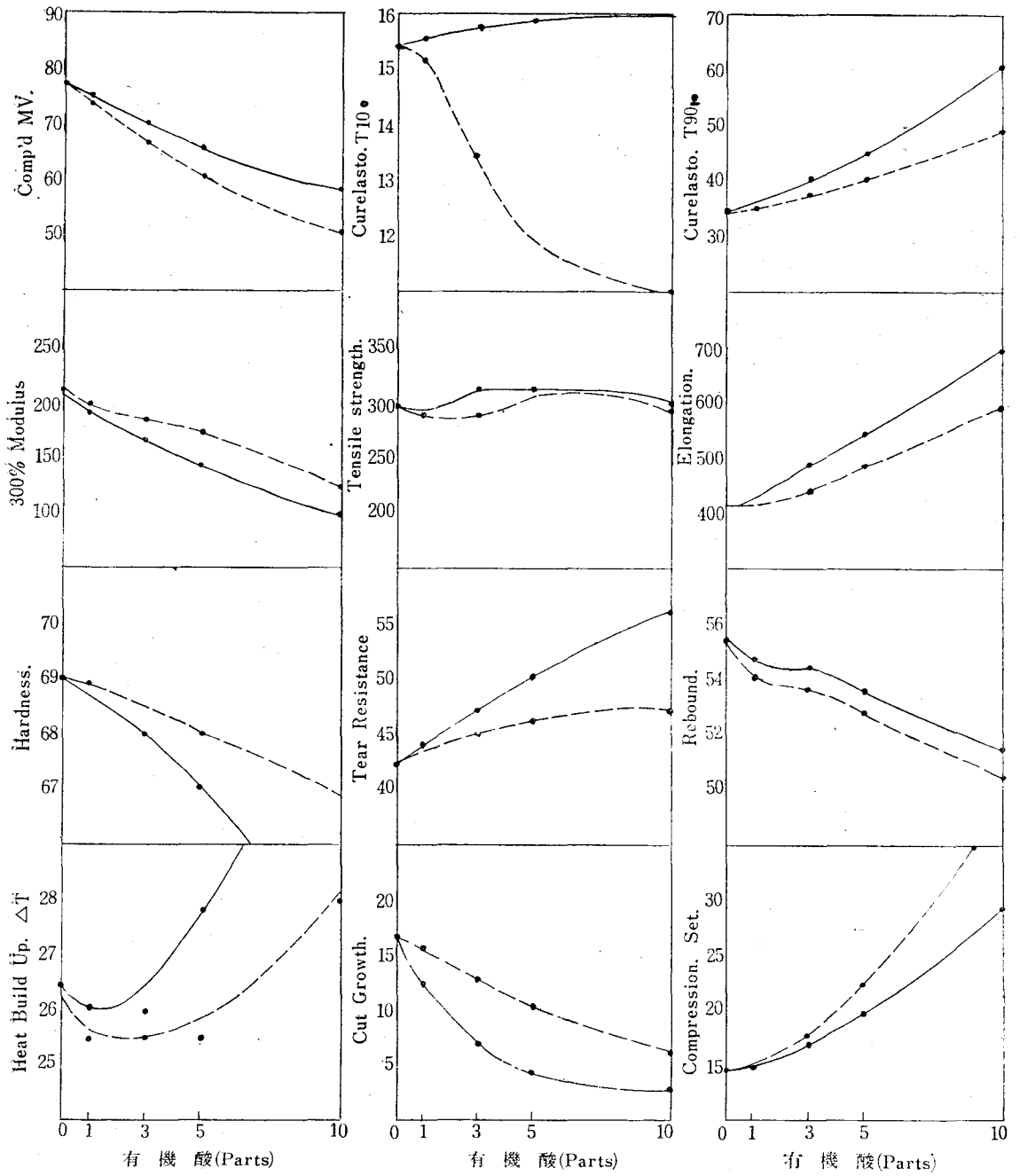


그림 3. 有機酸과 고무物性과의 關係曲線

Rebound(%)	55.5	54.8	54.4	53.6	51.5	53.9	53.7	52.7	50.5
Heat Build up △T°C	26.5	26.0	26.0	28.0	33.5	25.5	25.5	25.5	28.0
Permanent Set(%)	0.9	1.2	1.4	2.1	5.4	1.1	1.4	1.7	3.1
CutGrowth(mm/10,000 cycles)	16.9	12.5	6.9	4.6	3.3	16.1	12.8	10.6	5.9
Abrasion Loss(cc/1,000 rev.)	0.09	0.09	0.08	0.07	0.05	0.08	0.08	0.08	0.08
Compression Set(%) /70°C×22hrs)	14.4	14.8	17.3	20.3	24.4	15.0	17.5	22.6	40.4

配合 : SBR1502:100 HAF Black:50 Stearic Acid:1 Zinc Oxide:3 Accelerator TBBS:1 Sulphur:1.75
 有機酸 : 變量
 加黃條件 : 145°C에서 press 加黃

表 2 및 그림 3의 結果로서 有機酸을 增量함에 따라 고무物性에 미치는 影響으로서는,

첫째, Compound Mooney를 低下시키고, 適定加黃時間을 길게하며, 引張應力 및 硬度를 低下시키고, 引裂強度를 向上시킨다.

둘째, 動的的特性인 耐屈曲性은 向上시키나 反撥彈性, 耐壓縮性을 低下시킨다.

한편 Rosin酸과 脂肪酸의 差異를 比較하면, 脂肪酸은 未加黃고무의 初期加黃 速度를 빠르게 하고, Rosin酸은 느리게 한다. 따라서 適定加黃時間도 差異가 있다. 또한 軟化劑로 作用할때의 軟化力은 脂肪酸 쪽이 크다.

引張強度는 서로 差異가 없으나 引張應力, 硬度는 脂肪酸 쪽이 크고, 伸張率 引裂抵抗은 Rosin酸 쪽이 크다. 또한 發熱量은 脂肪酸 쪽이 적고, 耐屈曲性 反撥彈性, 耐壓縮性은 Rosin酸 쪽이 良好하다.

4. 結合 스티렌

一般的으로 乳化重合 SBR은 Butadiene에 23.5%의 스티렌을 Ramdum하게 共重合시킨 것으로 이러한 共

重合率은 SBR의 加工性과 物性上에 依하여 選擇된 것이다. 이 結合 스티렌 含量은 Monomer Charge Ratio, Conversion 등에 따라 變化될 수 있는 것이다. 따라서 이 結合 스티렌量을 聯重合上에서 任意로 變化시켜 스티렌 含量 差異에 依한 고무物性 變化를 追跡해 본다.

1. 試料準備

試料는 小規模 試驗室의 聯重合機에서 低溫乳化重合 SBR 製造處方에 따라 Monomer Charge Ratio를 變化 重合시켜 스티렌含量이 各各 다른 4種類의 試料를 準備하였다.

2. 結合 스티렌의 測定

一定量의 試料에 溶劑를 加하여 Reflux를 行하고, 일은 抽出物을 屈折計를 利用하여 屈折率을 測定하여 結合 스티렌量을 計算하였다.

3. 結果

結合 스티렌量이 고무 加工性 및 物性에 미치는 影響은 表 3, 그림 4 및 그림 5와 같다. 여기서 Mill Shrinkage, Compound Mooney, 反撥彈性, 및 Banbury Dump時의 溫度등은 스티렌含量이 40%程度까지는

表 3. BOUND-ST의 加工性 및 物性에 미치는 影響

試驗項目	BOUND-ST			
	B' d-ST(15%)	B' d-ST(25%)	B' d-ST(35%)	B' d-ST(45%)
Raw Mooney(ML1+4)	48.5	46.5	48.5	46.0
△MV(ML4-ML15)	8.0	7.5	6.3	6.2
Roll 加工性				
(1) at 50°C: 加工性	good	very good	very good	excellent
Mill Shrinkage(%)	28.1	16.1	16.8	10.7
(2) at 80°C: 加工性	good	very good	very good	excellent
Mill Shrinkage(%)	23.5	14.7	13.4	8.0
Banbury 加工性				
消費電力 (Max (kw))	17.3	17.6	17.1	17.2
(Min)	11.2	11.3	11.0	10.7
Dump temp(°C)	151	149	149	143
光澤	very good	excellent	excellent	excellent
Comp'd Mooney(ML1+4)	58.5	59.5	64.0	60.5

Mooney Scorch at 125°C

t5	23'31''	25'18''	30'58''	35'01''
t35	29'39''	31'14''	37'45''	42'32''
△·30	6'08''	5'56''	6'41''	7'31''

Tubing Test

(1) Garvey Die

押出길이 (cm/min)	242	270	254	280
押出速度(cc/min)	245	248	249	254
Shrinkage(%)	46.8	39.1	36.1	32.8
Die Swell(%)	88.0	64.2	58.0	48.8
形狀評價(斷面, Edge, 平面, corner)	15(3, 4, 4, 4)	16(4, 4, 4, 4)	16(4, 4, 4, 4)	16(4, 4, 4, 4)

(2) Rod Die

押出길이 (cm/min)	556	577	612	577
押出速度(cc/min)	237	236	259	244
Shrinkage(%)	10.6	6.6	6.0	3.4
Die Swell(%)	126.2	107.9	95.3	94.2

Slab Test

20'	85	93	96	91
300% Modulus (kg/cm ²)	104	110	118	118
40'	115	110	127	132
60'	122	131	142	142

Tensile Strength (kg/cm²)

20'	260	268	267	227
30'	255	270	278	242
40'	267	276	277	252
60'	263	278	282	244

Elongation(%)

20'	680	700	720	700
30'	590	620	620	610
40'	570	590	590	560
60'	540	560	560	510

Hardness(JIS-A)

20'	62	64	65	72
30'	63	65	67	73
40'	64	66	67	74
60'	65	66	68	75

Compression Set(%)

	43	42	44	48
--	----	----	----	----

Resilience(JIS)(%)

	45	40	35	21
--	----	----	----	----

Heat Build up(ΔT°C)

	33.0	32.5	32.5	36.0
--	------	------	------	------

Abrasion Test(Pico Method)

	12 ₉	114	111	112
--	-----------------	-----	-----	-----

配合 : SBR Polymer:100 HAF Black:55 Aromatic Oil:10 Stearic Acid:1 Zinc Oxide:3
Accelerator DM:1.7 Sulphur:2.0

加黃後件 : 145°C에서 Press 加黃

一律의 物性變化를 나타내고 있으나 그 以上 부터는 급격히 變化하여 樹脂狀의 性質을 서서히 띄고 있음을 느낄 수 있다. 스티렌 含量의 增加는 스티렌 構造속의 벤젠 核으로 因한 分子間의 CED(Cohesive Energy Density)가 强하게 되어 引張强度, 引張應力, 引裂抵抗, 耐屈曲性 등이 增加하고 反面 分子間의 熱運動은 억제되어 反撥彈性이 減少하고, 發熱량이 많아지며, 耐摩耗性이 減少한다고 보여진다. 硬度는 스티렌 含量 增加에 따라 上昇하여 45% 以上부터는 고무의 硬度 補强劑로 사용되는 High Styrene Rubber에 가까워진다.

其外 未加黃고무의 加黃速度를 느리게하고 藥品 混合性 및 押出加工性을 良好하게 한다.

5. 伸展油

一般的으로 SBR Polymer는 分子량이 크면 고무의 物理的 性質이 良好한 대신 生고무의 Mooney 粘度가 높게되고 加工性이 나쁘게 된다. 따라서 加工性을 改善하기 위하여 分子량이 큰 SBR Latex에 石油系의 伸展油를 乳化狀態로 하여 混合, 共凝固시켜 만드는 것

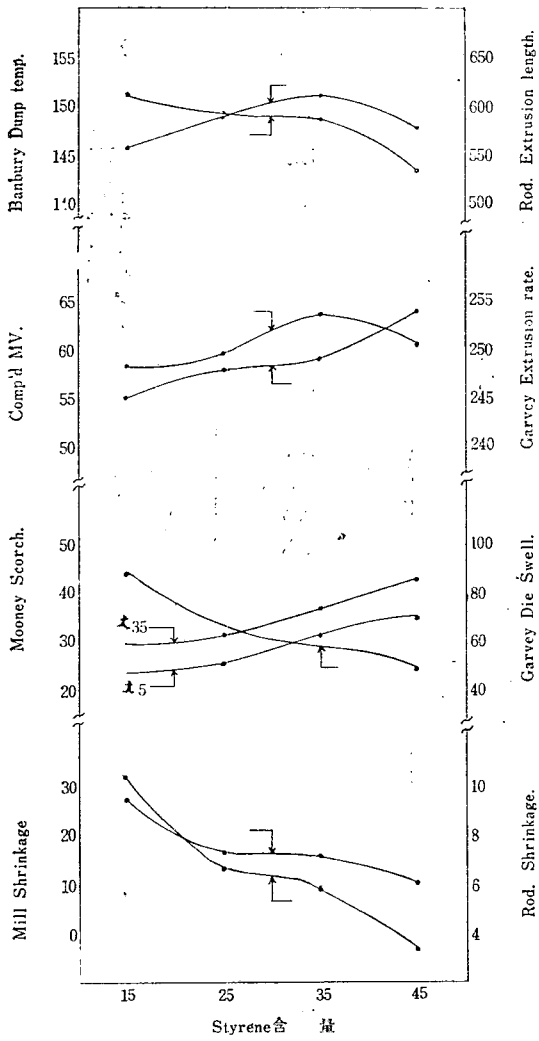


그림 4 스티렌含量과 未加黃 고무 性質關係曲線

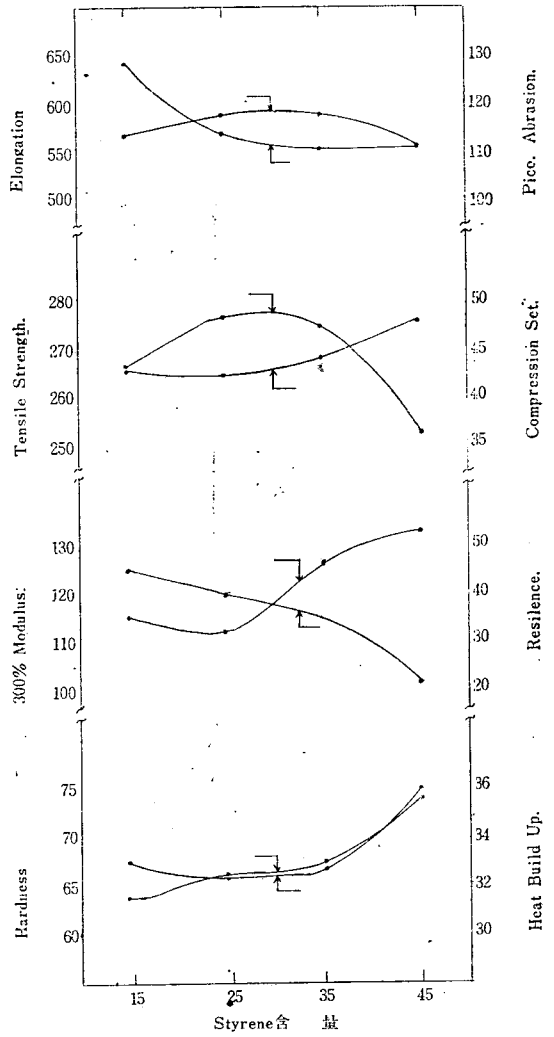


그림 5 스티렌含量과 加黃 고무 性質關係曲線

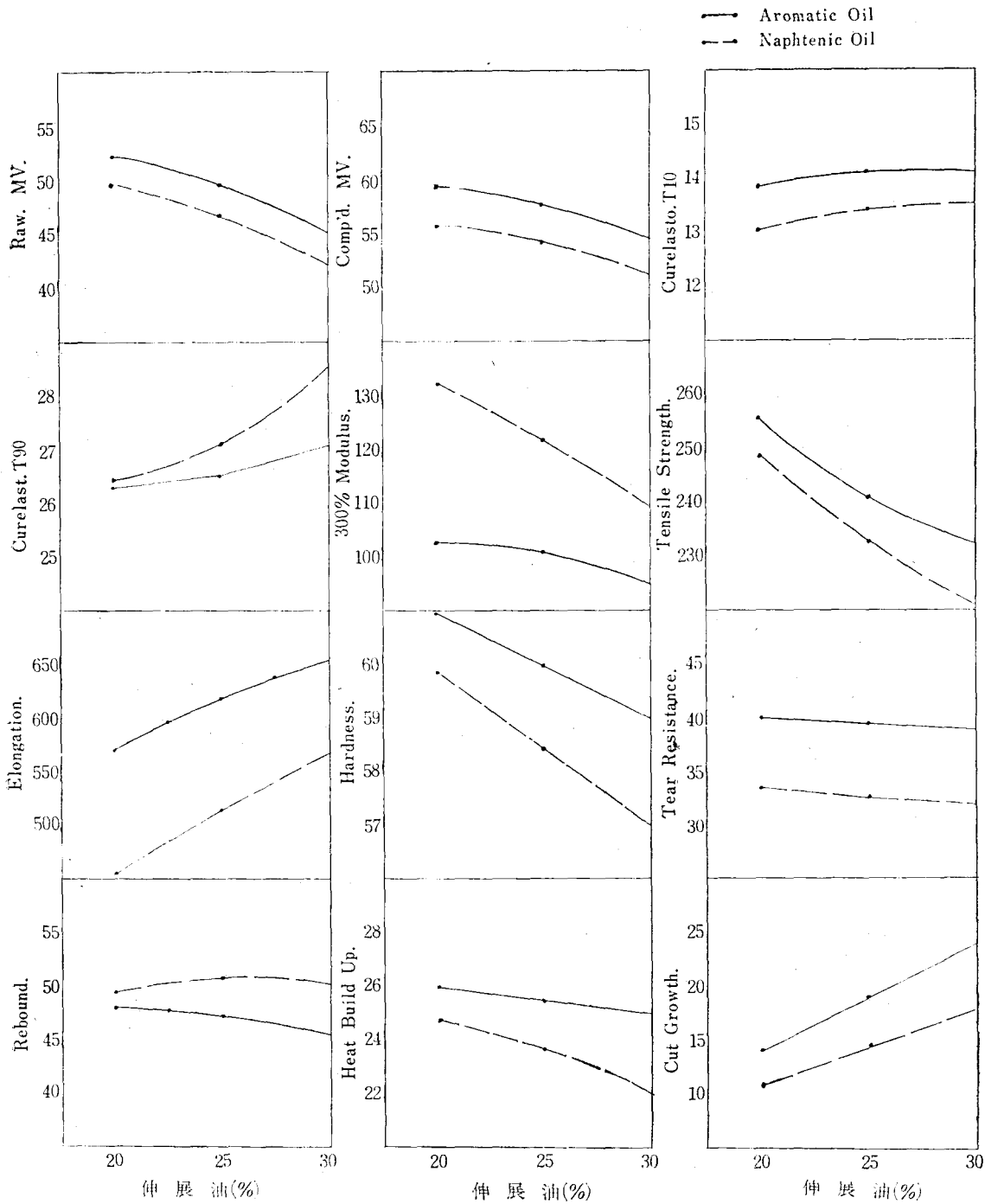


그림 6 伸展油와 고무物性과의 關係曲線

이다. 普通 伸展油는 汚染性 및 非汚染性에 따라 Aromatic 系油 또는 Naphtenic 系油를 많이 使用하고 있다.

한편 加工作業時의 軟化劑로 使用하는 Process 油와는 그 名稱을 달리하고 있다. (즉 伸展油라고 하는 것은 Polymer 에 15phr 以上을 添加할때를 말하고 14phr 以下 添加時는 Process 油라고 부른다.)

1. 試料準備

試料는 SBR Latex(Mooney 粘度 : 103)에 Aromatic 系

및 Naphtenic 系油를 乳化狀態로 하여 그 添加量을 變化시키면서 混合, 凝固, 乾燥시켜 試料를 만들었다. 當初에는 伸展油 含有量을 20%~30% 까지의 一定한 同一變化量을 期待 하였으나, 本 試驗의 試料가 同一變化量이 되지 못했음을 遺憾으로 생각한다. 따라서 表 4의 結果로서 그림 6과 같이 伸展油 20%에서 30% 까지의 物性 變化를 追跡한다.

表 4. 伸展油가 物性에 미치는 影響

油 種 Oil Content(%)	Control	Aromatic Oil					Naphtenic Oil		
	0	17.0	20.0	25.0	27.6	30.0	23.0	27.0	30.0
Raw Mooney(ML1-4)	103	51	50	48.5	48.0	45.0	47.0	44.5	42.5
△MV (MK4-ML15)	-3.0	—	—	—	—	—	8.0	8.5	9.0
Compound Mooney(ML1+4)	122	62	59	57.5	57	54.5	54.5	52.5	52.0
Curelastometer at 145°C T10	10'05"	13'35"	13'55"	13'55"	13'45"	14'00"	13'15"	13'00"	13'25"
T90	19'35"	25'50"	26'20"	26'25"	26'15"	27'15"	26'00"	27'40"	28'50"
T△80	9'30"	12'15"	12'25"	12'30"	12'30"	13'15"	12'45"	14'40"	15'25"
Topt	29'05"	38'05"	38'45"	38'55"	38'45"	40'30"	38'45"	42'20"	44'15"
Slab Test									
300% Modulus (kg/cm ²)	25'	191	83	90	78	75	74	111	93
	35'	207	103	102	101	96	94	126	115
	50'	223	113	111	107	106	103	146	129
Tensile Strength (kg/cm ²)	25'	324	250	246	236	228	217	225	222
	35'	309	254	256	238	240	233	240	228
	50'	295	245	255	244	240	226	224	228
Elongation(%)	25'	450	620	620	650	740	750	540	580
	35'	410	560	570	620	630	650	490	530
	50'	370	540	550	590	590	600	430	470
Hardness(JIS-A)	25'	68	60	60	60	59	57	58	56
	35'	69	62	61	60	60	59	59	57
	50'	70	62	62	61	60	60	60	58
Tear Resistance(kg/cm)		34	41	40	40	40	39	33	32
Rebound(%)		—	47.5	47.8	46.9	46.0	45.5	50.3	50.8
Heat Build up(△T°C)		—	27.0	26.0	25.5	25.0	25.0	24.5	22.5
Cut Growth(2mm→15mm)		—	12×10 ³	14×10 ³	19×10 ³	22×10 ³	24×10 ³	13×10 ³	16×10 ³
Abrasion Loss(cc/1,000 rev.)		—	0.09	0.08	0.07	0.07	0.08	0.13	0.11

配合 : SBR Polymer:100 HAF Black:50 Stearic Acid:1 Zinc Oxide:3 Accelerator TBBS:1 Sulphur:1.75
 加黃條件 : 145°C에서 Press 加黃

2. 伸展油 含量의 測定

一定量의 試料에 溶劑를 加하여 Reflux 를 行한 다음, 抽出되어 나온 總量에서 有機酸, 老化防止劑 및 Soap 量을 除外한 나머지 量을 伸展油量으로 하였다.

3. 結 果

伸展油는 Polymer 의 粘度를 適當하게 하여 物理的

性質을 그대로 維持하면서 加工性을 改善한 것이나 表 4의 結果에서와 같이 伸展油量을 增加함에 따라 加黃速度는 느려진다. 또한 伸張率이 增加하고 引張應力, 引張強度, 引裂抵抗, 反撥彈性 등이 低下하여 耐屈曲性이 向上된다. 여기서, 加黃速度가 느려지는 것은 Oil 의 主成分인 炭化水素가 化學적으로 고무의 加黃速度에 作用하는 것이 아니고, 고무에 多量의 伸展油를 添加함으로써 고무炭化水素가 稀釋되기 때문이라 생각

된다.

伸張油 種類에 依한 物性 差異를 比較하면 : 첫째, Polymer 에 대한 軟化作用을 하는 軟化力은 Naphtenic 쪽이 크다. 30% 伸張時의 軟化力은 Aromatic 이 56 Naphtenic 이 59이다. 둘째, Oil 의 化學組成中 고무物性에 가장 큰 影響을 주는 Oil 의 粘度가 Aromatic 쪽이 높기 때문에 伸張率이 크고, 耐屈曲性이 良好하며 대

表 5. 伸張油 種類에 依한 物性比較

物性	油種 Aromatic 油	Naphtenic	Paraffinic
Raw Mooney	高	中	低
Scorch Time	느림	빠름	빠름
Cure Time	빠름	느림	느림
Compound Mooney	高	中	低
硬 度	高	中	低
引 張 強 度	高	中	低
引 裂 抵 抗	高	中	低
引 張 應 力	高	中	低
伸 張 率	大	小	小
耐 屈 曲 性	大	中	小
耐 摩 耗 性	大	小	小
反 撥 彈 性	小	中	大
發 熱 量	高	中	低

신 引張應力이 低下한다. 셋째, 고무와 充填劑間의 潤滑油 역할을 하는 Oil 의 發熱量은 Aromatic 쪽이 높으며 이것 역시 Oil 의 粘度와 關係가 있다. 넷째, 고무와 Oil 間의 親和性은 Aromatic 쪽이 높다. 따라서 引張強度, 引裂抵抗이 크다. 以上の 物性結果를 整理하면 表 5 와 같다. (參考로 Paraffinic 系油의 性質도 함께 포함시켰다.)

6. 老化防止劑

一般的으로 SBR 生고무 속에는 老化防止劑가 1~1.5% 含有되어 있다. 老化防止劑는 크게 2가지로 汚染性과 非汚染性으로 나눌 수 있으며 汚染性 고무에는 주로 Amine 系 老化防止劑, 非汚染性 고무에는 Phenol 系 老化防止劑가 各各 含有되어 있다. SBR 에 대한 이러한 老化防止劑는 SBR 製造時 乾燥工程中에 乾燥機에서 熱에 依한 老化를 防止하고, 또 生産에서 고무加工 까지의 貯藏期間 동안에 고무의 老化를 防止하기 위함이다. 따라서 老化防止劑 含量을 變化시켜 促進熱老化에 依한 生고무의 Mooney 粘度 硬化現像과 色相變化를 檢討하였다.

1. 試料準備

고무의 硬化現像과 色相의 變化를 함께 檢討하기 위

하여 非汚染性 老化防止劑인 STP(Styrenated Phenol) 를 #1502 Latex 에 混合 凝固 乾燥시켜 아래와 같은 3種의 試料를 얻었다.

2. 老化防止劑의 測定

試料를 溶劑(Toluene)에 溶解시켜 UV-분광광도계로 이의 흡광도를 측정하여 計算하였다.

3. 結果

一般的으로 老化라고 하는것은 고무 加工製品이 酸化, 熱, 光, Ozon, 氧간化合物 및 機械的 被勞에 依한 外的要因과 Polymer 의 種類 加黃方式, 加黃溫度, 加黃劑, 促進劑 기타 配合劑의 種類와 量 加工方式 등의 內的 要因들이 重複되어 結局 고무의 粘性化를 일으키고, 硬化現像을 일으키며 나아가 龜裂이 發生하여 고무의 物理的 性質을 低下시키는 것을 말한다. 그러나

表 6. 老化防止劑 含量과 熱老化에 依한 Mooney變化 Tube test method at 90°C

老化防止劑量 (%)	1.10	0.90	0.70
0 日	51.0	51.5	52.0
2 日	56.0 (9.8)	60.0 (16.5)	60.0 (15.4)
4 日	63.5 (24.5)	65.5 (27.2)	66.0 (26.9)
5 日	66.0 (29.4)		
6 日		75.5 (46.6)	78.5 (51.0)
7 日	74.0 (45.1)	79.5 (54.4)	81.0 (55.8)

()數字는 變化率(%)

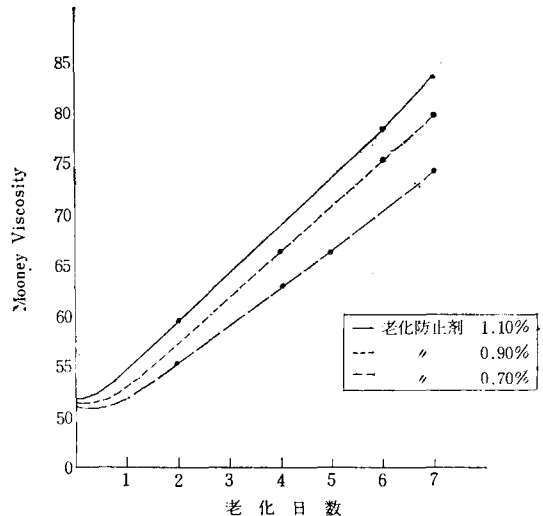


그림 7 老化防止劑 含量과 生고무 熱老化曲線

<Page 73에 계속>

可能하지만 SBR 과 比較해보면 製造工程上 또는 物理의 特性에 對한 長短點도 함께 갖고 있다. 앞으로 더 욱더 改善하고 研究하면 SBR 代置 品目으로써의 低邊 擴大도 勿論 스티렌의 節約으로의 SBR, 安價 또는 引下시킬 수 있는 結定的 要素가 될 것이다.

알 린

本 技術資料는 고무工學會 會員諸位에게 조금이나마 도움이 될 기회를 마련하고자 Rubber Age, 107, 27 (1975)의 medium vinyl Polybutadiene/SBR blends를 발 表한 것이다.

參考資料

- (1) Elliott, R.E., *Rubber Age* 106 #2 64(1974)
- (2) Wett, T., *The Oil and Gas Journal*, 72, #10, 73(1974)
- (3) *Chemical marketing reporter*, Feb., 18(1974)
- (4) Hall, J.R., *Rubber and Plastics News*, 18, 28 (1974)
- (5) Morton, M., *Rubber Technology*, van Nostrand Reinhold Co.(1973)
- (6) "1973 Review and 1974 Preview." *Rubber Age*, 106, #1, 38(1974)
- (7) Railsback, H.E., and Zelinski, R.P., *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 25, #6, 254(1972)
- (8) Engel, E.F., *Rubber Age*, 105, #3 25(1973)
- (9) Nordseik, K.H., *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 25, #3 87(1972)
- (10) Duck, E.W., *European Rubber Journal*, 155, #12 38(1973)
- (11) Railsback, H.E., Haws, J.R., Cooper, W.T., and Tucker, J.H., *Rubber World*, 148, #1 40(1963)

<Page 83에 이어서>

生고무의 老化는 加工製品의 老化와는 달리 乾燥工程中的 熱化를 防止하고 貯藏期間 동안의 老化를 防止하기 위한 目的이기 때문에 그 次元을 달리한다. 生고무를 공기순환에 依한 促進熱老化를 시켰을 때의 結果는 表6 및 그림 7과 같다. 즉 老化時間이 경과함에 따라 硬化現像이 일어나 Mooney 값이 上昇하게 된다. 그 上昇경향도 老化防止劑가 많은쪽이 늦음은 당연하다. 參考로 生고무의 90°C에서 1日間의 促進熱老化에 依한 Mooney 上昇値는 常溫에서 6個月間의 貯藏期間에 해당함을 添言해 둔다.

한편 進促進熱老化에 依한 色相의 變化는 老化時間에 따라 漸次 짙은 암갈색으로 變하나 老化防止劑 含量에 따른 差異는 식별키 어려웠다.

7. 맺는말

本 試驗結果를 보다 効果의으로 精密하게 施行키 위

하여 세심한 計劃과 注意를 하였으나 그 結果는 多少 一括性이 없는 감이 없지않으며 또한 充分한 Data가 되지 못했음을 遺憾으로 생각한다. 또한 生고무의 化學特性中 Micro 構造, 分子量分布 Gel Content 등 여러가지 角度에서 檢討를 試圖했으나 試料準備가 어렵고 또 測定裝置도 없기 때문에 本試驗에서 除外된 것이 아쉽다.

그러나 미흡한 本 試驗資料가 原料고무에 대한 化學特性値를 理解하고 나아가 加工作業時 이 資料가 조금이라도 加工作業에 도움이 되어 주었으면 하는 마음 간절하다.

끝으로 本 試驗을 위하여 적극 助言해 주신 간부님 께 감사드리며 本 試驗을 담당해 주신 製品分析室 여러분께 감사드립니다.