

STRUKTOL 가공 조제 핸드북 목차

서문	3
가공조제의 기능	4
가공조제란 무엇인가?	5
가공조제의 역사	6
가공조제의 분류	9
윤회제	11
다른 제품들	14
윤회제의 특성과 작용 방법	14
윤회제를 이용한 가공	21
SCHILL & SEILACHER, “STRUKTOL”사의 상품과 용도	22
물리적 / 화학적 펙타이저	23
펙타이저 사용의 장점은 무엇인가?	28
저점도 천연 고무	29
펙타이저를 이용한 가공	29
SCHILL & SEILACHER, “STRUKTOL”사의 소련 촉진제와 용도	29
균질 배합제	32
SCHILL & SEILACHER, “STRUKTOL”사의 균질 배합제 제품들과 사용	39
분산제	40
분산제를 이용한 가공	40
SCHILL & SEILACHER, “STRUKTOL”사의 분산제 제품들과 사용	40
점착부여제 (TACKIFIER)	41
점착부여제를 이용한 가공	42
SCHILL & SEILACHER, “STRUKTOL”사의 점착부여제(TACKIFIER) 제품들과 사용	42
가소제 (PLASTICIZER)	43
가소제를 이용한 가공	46
SCHILL & SEILACHER, “STRUKTOL”사의 가소제 제품들과 사용	46
예비 분산 첨가제(PREPARATIONS)	47
SCHILL & SEILACHER, “STRUKTOL”사의 조제품들과 사용	49
예비분산 금속산화물	49
예비분산 황	49
활성제(ACTIVATORS)	51

가황 활성화제 이용한 가공.....	58
ACTIVATOR 73 A.....	58
이형제.....	59
미가황 컴파운드와 공정 중의 물질에 대한 이형제	59
몰드 이형제.....	60
방착제 (DUSTING AGENT).....	61
유기 몰드 이형제	62
실리콘 오일 (SILICONE OILS)	63
반영구적인 이형제.....	63
컴파운딩 윤활제 (내부 이형제).....	64
SCHILL & SEILACHER, “STRUKTOL”사의 이형제들과 사용	65
만드렐 이형제 (MANDREL RELEASE AGENTS).....	65
반영구적인 몰드 이형제	66
실리콘 오일(SILICONE OILS).....	67
몰드 크리닝 컴파운드 (MOLD CLEANING COMPOUNDS).....	68
가공조제가 변색에 미치는 영향.....	68
과산화물 소요량 (PEROXIDE DEMAND).....	69
고무와 금속의 접착	70
가공조제의 평가를 위한 시험 방법.....	70
분산성과 배합 균질성	71
유동성 시험.....	71
MOONEY 점도 측정기	72
테포(DEFO) 시험기.....	72
고압 모세관 유동 측정기 (HIGH PRESSURE CAPILLARY RHEOMETER)	72
TORSION STRAIN ROTORLESS SHEAR RHEOMETER	72
고무 가공성 분석기	73
OSCILLATING DISC CURE METER	73
실험용 압출기.....	73
PLASTICORDER	73
실험실용 OPEN MILL과 SPIKED ROLLER.....	73
RHEO-VULCAMETER.....	73
TRANSFER SPIRAL TEST	74
점착성 (BUILDING TACK)	75
몰드 이형.....	75
의료용으로 사용되는 가공조제	76
가공조제의 환경적 / 독성적 영향.....	79

서문

과거에는 가공성 개선을 위한 수단으로서 가공조제의 사용은 컴파운드 업계에서 달갑게 받아들여 지지 않았으나, 오늘날 새로이 개발된 가공조제들은 고무 생산 공정의 효율을 증대시키는 공정 촉진제로 널리 받아들여지고 있다.

전통적이고 화학적으로 잘 정의된 산화방지제나 촉진제와 더불어 가공하기 어려운 고무 컴파운드의 가공성 향상을 위한 혼합 물질들은 종종 제품의 동질성을 나타내기 힘들었고 정확한 성능을 발휘하기 어려웠다. 이로 인하여 이를 사용하는 사람들은 꼭 필요한 경우를 제외하고는 가급적 사용을 꺼리게 되었고 가공조제의 성분이나 역할에 대하여 거의 알 수가 없었다. 이러한 물질들을 사용하는 것은 사실 촉진제나 산화방지제의 반응을 포함하는 가교 반응과는 다르다.

많은 첨가제들은 대개 다양한 기능을 가지고 있고, 첨가제의 종류는 해를 거듭할수록 폭발적으로 증가하여 왔다. 이로 인하여 정확하고 올바른 가공조제의 선택은 점점 더 중요해 졌고 개개의 역할을 이해하는 것은 더욱 어려워져 왔다.

그러나 최근에 들어 다음과 같은 아주 큰 변화가 일어났다. 고무의 조성이나 특성과 가공조제와의 상관 관계같은 사항들이 Schill & Seilacher, “Struktol”사의 광범위한 실험을 근거로 하여 널리 알려지게 되었다. 이를 통하여 이러한 가공용 첨가제들은 고무 컴파운드에 있어서 이제는 필수적인 부분이 되어가고 있다.

최근에 들어서 가공조제들은 대부분 정확하게 정의된 물질이거나 엄격히 선정된 원료들로부터 합성되거나 제조된 혼합물들로 인식되고 있다. 이로 인하여 이것들은 특정한 분야에 정확하게 적용할 수 있게 되었다.

가공조제를 단지 보조제로 보거나 컴파운드가 문제를 일으킬 때만 사용하는 것으로 생각하는 대신에 최근 컴파운드 업계에서의 경향은 가공상의 문제 발생을 피하고 정해진 가공 특징을 조절하기 위한 처방으로 생각하고 있다.

Schill & Seilacher, “Struktol”사와 STRUKTOL 제품에 관해 정보가 더 필요하시면 www.struktol.de 또는 www.msseltek.co.kr 를 이용하시기 바랍니다.

감사합니다.

가공조제의 기능

고무 가공 첨가제 또는 promoter 라고 불리는 제품들로부터 무엇을 기대할 수 있을까? 그 기능의 범위는 매우 광범위하고 고무 가공 전 분야를 포함한다(그림 1).

고무 가공조제의 주 적용 분야		
문제발생 부분	공정	효과
믹싱	포리머 점도 (Nerve)	점도 감소
	균질화	상용성
	필러 혼합	믹싱 시간
		분산
반제품	점성	이형성
	압출	흐름성
	카렌다링	이형성
	성형	점성(tack)
가황	컴프레션 몰딩	흐름성
	트랜스퍼 몰딩	이형성
	인젝션 몰딩	오염의 감소
	연속 가류	몰드 세척

그림 1

오픈 롤 또는 internal mixer에서 믹싱을 하는 동안에 이 첨가제들은 이종(異種)의 포리머들이 균질하게 섞일 수 있도록 도와주고, 필러들이나 다른 배합 재료들이 빨리 혼입될 수 있도록 해야 한다. 만약 가능하다면 컴파운드의 점착성도 조절할 수 있어야 한다. 가공 설비에 과도한 점착이나, 점착성 부족으로 인한 배깅(bagging)현상을 피할 수 있어야 한다.

혼련 시간을 감소시킬 수 있어야 한다. 컴파운드의 점도를 낮추고, 그로 인하여 낮은 온도에서도 작업이 순조롭고 에너지를 절약할 수 있도록 해야 한다. 모든 배합 재료들의 분포가 균일하여야 하고 분산이 최적화 되어야 하며 스코치(scorch)에 대한 영향은 최소화 되거나 조절 가능하여야 한다.

이러한 믹싱 과정에서의 요구되는 기능들에 따라 물리적/화학적 펍타이저(peptizer), 균질 배합제(homogenizer) 그리고 분산제(dispersing agent)와 같은 제품들이 필요하게 된다.

반제품 형태의 가공인 성형 같은 믹싱 이후의 공정에서는 좋은 흐름성 특성을 가진 컴파운드가 요구된다. 프로파일(profile) 컴파운드는 쉽고 빠르게 그리고 균질하게 압출되어야 한다. 압출물은 고른 표면, 함몰에 대한 저항성 그리고 정확한 종단면을 보여야 한다. 압출 온도와 팽창(die swell)은 가능한 낮아야 한다. 카렌다링 시에는 매끄러운 표면, 낮은 수축성 그리고 부스러지지 않는 성질(free from blister)이 요구된다. 컴파운드 간의 접착이나 몇 겹의 층으로 된 제품들을 만들기 위해서는 충분한 점착성이 필요하다. 따라서 믹싱 후 공정에서는 활제나 점착제로서의 기능을 갖는 상품과 컴파운드의 유동 특성을 조절하는 상품들이 필요하다.

가황 과정에서는 몰드가 빠르고 균일하게 채워지면서, 부스러짐(blister)이나 공기가 들어가는 것을 막기 위해서는 좋은 흐름성이 요구된다. 특히 트랜스퍼 몰딩(transfer molding)이나 사출 몰딩에 있어서 그러하다. 마지막으로, 가황 된 제품들은 몰드에서 쉽게 떨어져야 하고, 몰드에 오염물질이 남지 않도록 해야 한다.

연속 가황으로 생산하는 profile이나 tube는 가공 중 컴파운드가 주저앉지 않도록 주의해야 한다. 광택이나 윤활(self-lubrication)특성, 그리고 방착 효과를 가지는 특별한 제품 표면 효과 또한 이러한 첨가제들로부터 얻을 수 있다.

Schill & Seilacher, “Struktol”사의 연구활동에 따라, 몇몇 첨가제들은 가황 시 활성제로서의 부가적인 기능을 갖는 것으로 밝혀졌다. 특수한 지방산 염은 가교 밀도를 높이고 리버전 내성을 가지며 동시에 흐름성을 개선시키고 스코치 지연 효과를 가짐으로 가공성을 개선시킬 수 있다는 결과를 알게 되었다.

가공조제의 이러한 다양한 기능들로 인하여 오늘날 고무 시장에서 실로 많은 수의 상품이 출현하게 되었다. 실제로 가소제나 팩티스 같은 물질은 그들의 효과를 볼 때 가공조제로 분류되어야 하지만, 가공조제의 발전 과정에서, 별도의 그룹으로 구분되었다.

가공조제란 무엇인가?

가공조제의 의미를 그림 2에 정의하였다. 그 효과는 성분의 화학적 특성(예를 들어 화학적 내립 촉진제) 일수도 있으며 혹은 물리적 (예를 들어 활제) 특성으로 나타날 수도 있다.

가공조제의 정의

비교적 적은 수준의 양을 투여하여 물성에 큰 영향을 주지 않으면서 가공성을 개선하는 물질

그림 2

가공조제의 역사

전통적인 가공조제들

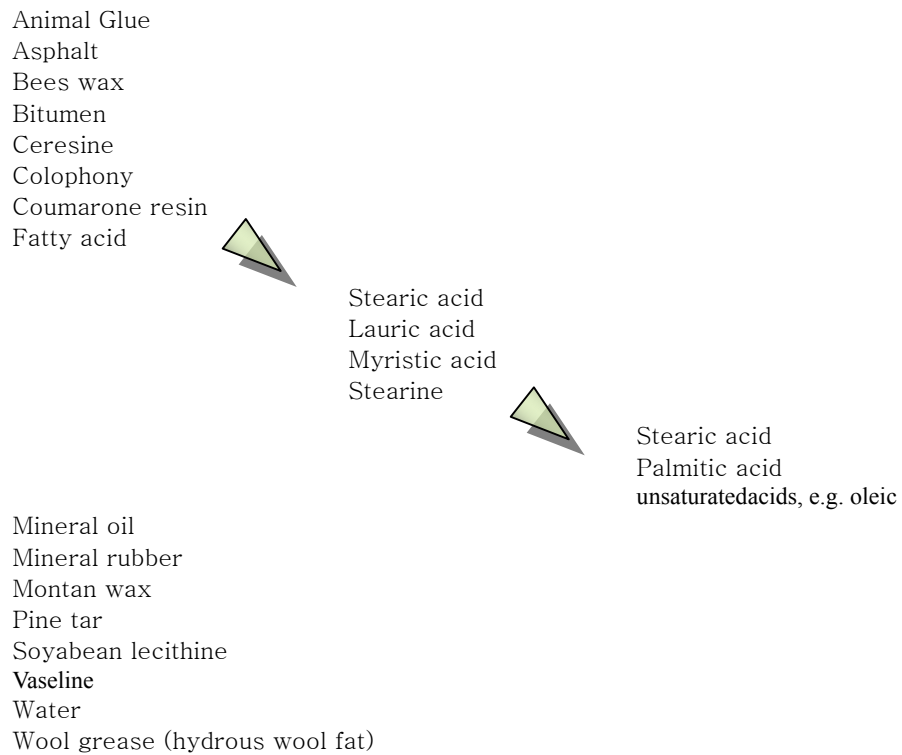


그림 3

초기 고무 컴파운딩에 사용되었던 많은 전통적인 가공조제들이(그림 3) 오늘날에도 직접적으로 많이 쓰이거나 아니면 가공조제의 원료로 사용된다. 이러한 제품들은 대부분 천연물이기 때문에 목적인 성분이나 품질이 항상 일정하지 않을 수도 있다. 그러나 최근에는 적절한 정제과정을 거침으로써 항상 일정한 규격을 가지게 되었다. 잘 알려진 제품 그룹들은 근래에 들어서 그림 4와 같은 성장속도를 갖는다.

가공조제의 발전 단계			
	1980	1984	1995
균질 배합제	4	8	13
소련제 (물리적/화학적)	14	21	30
윤회제, 기타 조제	82	167	286
<i>Source: Blue Book (Rubber World) Number of products available</i>			

그림 4

이러한 성장 속도는 현대 고무 가공의 급격한 발전과 고 품질 고무 제품에 대한 요구가 증가되고 있기 때문에, 고무 제품에 대한 품질 개선에 있어 가공조제가 중요한 위치를 차지하고 있다는 것을 알 수 있다.

Blue Book에 올라있는 상품들은 미국 시장에서 주로 판매되는 것들을 나타내므로 여타 국가의 제품들은 단지 제한적으로 포함되어 있다.

아래에 있는 그림 5 역시 과거 수 십년 동안에 소개된 가공조제의 급격한 수적인 발전을 보여주고 있다.

1950년대까지 가공 첨가제는 특별한 발전을 하지 않았다. 1954년에 들어서 가공조제의 대명사가 된 Schill & Seilacher, “Struktol”사의 제품 상표인 STRUKTOL이 등록되었다.

Schill & Seilacher, “Struktol”사의 함부르크 공장에서 생산된 첫번째 전문 제품은 유지에 첨가된 수분 형태의 현탁액 가소제(emulsion plasticizer)였다.

이러한 범주에서 특별히 잘 알려진 대표적인 제품은 지방산 에스테르를 베이스로 한 현탁 가소제 형태인 STRUKTOL WB 212이다.

현재의 STRUKTOL 가공조제들의 목록에는 그림 5에 나타난 종류의 많은 부분을 차지하고 있는 상품이 대다수이며 현재도 그 수가 계속하여 증가하고 있다.

가공조제의 발전단계
물딩용 활제, 내부 활제
가공조제와 분산제(전체)
165가지 / 1961년 ^{*)} 475가지 / 1995년 ^{*)}
화학적으로 다른 윤활제의 종류
42가지 / 1961년 ^{*)} 149가지 ^{**) / 1995년^{*)} (성장 인자 3.6)}
*) Source: Blue Book (Rubber World)
**) 약 30가지의 Struktol 제품이 포함

그림 5

가공조제의 분류

가공 첨가제가 많아짐에 따라 좀 더 분명한 하위의 분류가 필요하게 되었다. 이를 위하여 용해도 지수, 녹는 점, 유리 전이 온도의 영향 등과 같은 다양한 범주를 이용한 많은 시도가 있어왔다. 하지만 이러한 분류 방법으로는 고무 컴파운드에서의 첨가제의 효과나 특성을 분류하기는 어려웠기 때문에 그러한 방법은 컴파운드 업계에서는 거의 사용되지 않았다. 따라서 그림 6에서 보는 바와 같이 가공조제를 화학적 구조에 따라서 분류하는 것이 더 낫다는 것을 알 수 있다.

가공조제 - 화학적 구조	
그룹	예
탄화수소 (Hydrocarbons)	미네랄 오일 페트로라툼 (petrolatum) 파라핀 왁스 석유 레진
지방산 유도물	지방산 지방산 에스테르 지방 알코올 금속 비누 지방산 아마이드
합성 레진	페놀 수지
저분자량의 폴리머	폴리에틸렌 폴리부텐
유기 티오(thio) 컴파운드	소련제 재생제(reclaiming agents)

그림 6

이러한 화학적 구조에 의한 분류는 물질에 대한 분류를 하고 있지만 실제 현장에서 알고 싶어 하는 제품의 선택에 필요한 그 물질의 효과에 대해서는 언급하고 있지 않고 있다.

가공조제 - 효과	
효과	예
소련(peptisation)	2,2'-Dibenzimidodiphenyl disulfide Pentachlorothiophenol Zinc soaps
분산	지방산 에스테르 금속 비누 지방 알코올
흐름성	금속 비누 지방산 에스테르 지방산 아마이드 지방산
균질 배합	레진 혼합물
점성 (tack)	탄화수소 레진 페놀 수지
고 경도	High styrene resin-rubber batches 페놀 수지 Trans-polyoctenamer
이형성	Organosilicones 지방산 에스테르 금속 비누 지방산 아마이드

그림 7

이러한 점 때문에 그림 7에서와 같이 제품을 그 효과에 따라서 분류하는 것이 더 의미 있을 것 같다. 여기서는 어느 물질이 어떤 효과를 가지는 지 정확히 알 수 있다. 이러한 물질들의 몇몇 분류들은 그 효과가 서로 중복되거나 보완하는 것과 같은 즉, 윤활제와 분산제로서의 기능을 동시에 가지고 있는 지방산 에스테르와 같이 다중 효과를 가지고 있다.

유허제

현대의 가공조제 중 많은 부분을 차지하고 있는 것이 유허제이다. 고무 가공의 초기부터 스테아린산, 아연 스테아레이트 그리고 울 그리스등은 고무 컴파운드의 흐름성을 효과적으로 개선하는 물질로 알려져 왔다. 칼슘 스테아레이트는 옛날부터 지금까지 방착제나 이형제로 사용되고 있다. 바륨, 카드뮴 그리고 납 스테아레이트도 사용되어 왔으나 수년 전부터 환경적인 문제로 인하여 사용이 금지되었다. 이러한 제품의 분류에 있어서 필수적인 원료는 지방산, 지방산 염, 지방산 에스테르, 지방산 아마이드 그리고 지방 알코올이다. 그리고 파라핀 왁스와 같은 탄화수소 또한 중요한 소재의 하나이다. 아주 근래에는 왁스와 같은 성질을 가지는 저분자량의 폴리에틸렌과 폴리프로필렌이 포함되었다. (그림 8)

가공조제 - 현대의 유허제	
지방산 에스테르	금속 비누
지방 알코올	지방산 아마이드
폴리에틸렌 왁스	Organosilicones

그림 8

Schill & Seilacher, “Struktol”사에 의하여 개발된 유기 실리콘은 중요함을 더해가고 있다. 오늘날 시중의 유허제는 대부분 상기에 언급된 기본 물질로 구성되어 있다. **지방산** 중에서 스테아린산은 여전히 컴파운드의 가공성과 가황 특성을 개선하기 위하여 사용되는 물질로서 폭 넓은 용도를 가지고 있다. 나아가 스테아린산은 합성 고무 생산에 사용되는 유화제를 구성하는 요소로서 사용되고 있다. 지방산은 낮은 녹는점과 왁스같은 특징을 가지기 때문에 믹싱과 후처리 공정을 돕는다. 그리고 컴파운드의 점착성을 감소시킨다. 지방산은 식물성 혹은 동물성 유지로부터 만들어 지는 데 (그림 9, 10) C16 - C18계 지방산 혼합물이 주종을 이룬다. 길이가 짧은 로릭(lauric) 지방산 (C12)은 높은 휘발성을 가짐에도 불구하고 가끔 사용되기도 한다. 물론 좀 더 긴 탄소 사슬을 갖는 지방산이 더 좋기는 하지만 고무 산업에 사용하기에는 희귀하기도 하고 너무 비싸다.

유허제 지방산의 주요 원료	
Castor oil	Cotton oil
Coconut oil	Groundnut oil
Herring oil	Linseed oil
Olive oil	Palm oil
Palm kernel oil	Rape seed oil
Soya bean oil	Sunflower oil
Tallow	

그림 9

유허제 - 주요 지방산		
지방산	사슬길이	이중결합
Palmitic acid	C 16	0
Stearic acid	C 18	0
Oleic acid	C 18	1
Erucic acid	C 22	1
Ricinoleic acid *)	C 18	1
Linoleic acid	C 18	2
Linolenic acid	C 18	3

*)1,2-Hydroxyoleic acid

그림 10

합성 고무 생산에 사용되는 스테아린산의 제한적인 상용성(相用性)과 복잡한 가공성 문제를 해결하기 위한 전문 제품의 필요성은 보다 현대적인 윤활제의 개발을 이끌어 냈다. 대부분의 윤활제에 사용되는 원료 물질은 식물성 오일 또는 동물의 유지와 같은 글리세라이드의 혼합물이다. 그림 9는 전형적인 원료 물질을 보여주고 있다. 글리세라이드 혼합물들의 비누화를 통하여 다양한 탄소 체인의 분포와 불포화도를 갖는 지방산 혼합물을 얻을 수 있다.

가장 중요한 지방산은 그림 10에서 볼 수 있다. 분리와 정제과정을 통하여 고무 가공에 필요한 주문형 윤활제의 기본이 되는 특정 기능 지방산을 만들어 낼 수 있다.

지방산 에스테르는 다양한 종류의 알코올에 지방산을 반응시켜서 제조하는데, 훌륭한 윤활 효과 이외에도 배합 재료들을 잘 적셔주고, 분산성을 촉진한다. 천연 에스테르로부터 만들어 지는 카누바(carnauba) 왁스는 전통적으로 불소고무에 윤활제로 사용되어진다. 그 물질은 카누바(carnauba) 야자나무의 잎으로부터 추출되며 광택제의 기초물질로도 알려져 있다.

몬탄(montan) 왁스는 용액 추출을 통하여 갈탄으로부터 얻어지는 화석 에스테르이다. 몬탄 왁스는 과거에는 표면을 개선하고 접착에 영향을 미치지 않고 그라인딩을 촉진시키기 위하여 신발창 컴파운드에 널리 사용되었다. 산과 알코올 성분의 탄소 체인 길이는 C20에서 C34까지 다양하다.

금속비누는 수용액(침전 공정) 속에서 금속염 (예를 들어, $ZnCl_2$)과 수용성 지방산 염 (예를 들어, potassium)의 반응을 통하여 생산된다. 또한 금속염은 지방산과 산화 금속, 하이드록사이드 또는 카보네이트와 직접 반응을 통하여서도 얻을 수 있다.

가장 중요한 금속비누는 아연비누와 칼슘비누인데, 아연비누가 가장 큰 시장을 가지고 있다. 칼슘비누는 대부분의 경우 가교반응과 스코치(scorch)에 영향을 적게 미치기 때문에 CR 또는 halo-butyl과 같은 할로젠을 포함하는 고무 컴파운드에 사용된다. 금속비누는 대부분 C16 – C18 지방산에 기초를 두고 있다. 좋은 용해도와 낮은 녹는 점 때문에 오늘날의 윤활제들은 종종 불포화 지방산 염을 포함한다.

가장 잘 알려진 비누인 아연 스테아레이트 (zinc stearate)는 대체로 비극성 고무에 기초를 둔 미가황 시트에 대한 방착제로도 사용된다. 하지만 높은 결정성 때문에 상용성(相用性)은 제한되며, 여러 층을 붙여서 만든 제품들에서 블루밍(bloom)이 일어나면 층 분리를 일으킬 수도 있다.

일반적으로 금속 비누는 충전제의 표면을 적셔주는 기능도 있다. 높은 전단력 하에서 금속 비누는 컴파운드의 흐름성을 촉진시키지만 전단력이 없으면 점도가 높은 상태 (green strength)로 유지된다. 불포화 지방산 비누는 그 자체가 지닌 윤활 효과때문에, 화학적 소련 촉진제와는 달리 물리적으로 작용할 수 있는 대체품으로서의 가치를 보여준다. 즉, 고무에 높은 상용성(相用性)을 나타낸다.

지방족과 방향족 카르복실산에 기초한 혼합 아연 염은 일반 가황 시스템에서 천연 고무 컴파운드의 리버전(reversion)을 강력히 지연시키는 훌륭한 가황 활성화제이다. (독일 특허 3831883 C1)

지방산 알코올은 지방산의 환원을 통하여 얻어진다. 지방산 알코올이 고무 컴파운드에 가공 첨가제로 직접 사용되는 경우는 거의 없다. 지방산 알코올은 내부 윤활제 역할과 점도를 감소시킬 수 있는 데, 일부 특수 상품 생산에 있어 분산성과 이형성을 나타내는 성분의 원료로서 가끔 사용되기도 한다. 일반적으로 상용성(相用性)은 좋다.

지방산 아마이드는 암모니아 또는 아민과 지방산 또는 그 에스테르의 반응물이다. 이 그룹의 모든 제품들은 배합자들이 고려해야만 하는 스코치(scorch)에 대하여 어느 정도의 강한 활성화 효과를 지닌다. 스테아릭, 올레익 그리고 에루익 산의 아마이드는 열가소성 수지에 자주 사용되는 활제이다.

140℃의 높은 녹는점을 가지고 있는 에틸렌-비스-스테아라마이드(EBS)는 제품 자체가 분산 문제를 일으킬 수 있기 때문에 고무 컴파운드에서 활제로는 거의 사용되지 않는다. SBR 제품의 마찰계수를 감소시키기 위해 에루익(erucic) 산이 때때로 사용된다.

유기 실리콘은 윤활제로서는 비교적 새로이 도입된 것이다. 실리콘과 지방산 유도물의 축합반응을 통해 만들어진 이 상품은 실리콘이 갖는 윤활성, 이형 특성과 유기성분이 갖는 상용성을 결합시켜 놓은 상품이다. 실리콘 내의 뛰어난 윤활성과 이형 특성을 가진 유기성분을 통하여 매우 훌륭한 상용성을 가진다. 이러한 구조적인 특성으로 유기 실리콘은 범용 또는 특수한 엘라스토머에 사용할 수 있다. 유기 실리콘은 높은 열적 안정성을 가진다.

높은 상용성을 가지는 유기 실리콘은 접착력 감소, 층 분리, 그리고 일반적인 오염과 같은 고무산업에서 실리콘이 일반적으로 일으킬 수 있는 심각한 문제를 야기시키지는 않는다. 나아가 유기 실리콘은 카렌다링이나 탈형을 확실히 개선시키는 효과도 있다.

저분자량의 **폴리에틸렌과 폴리프로필렌왁스**는 NR이나 합성 고무에서 쉽게 분산되기 때문에 윤활제나 이형제로 사용되기도 한다. 특히 드라이한 컴파운드의 압출성과 카렌더 특성을 개선하고 저점도 컴파운드의 점성을 감소시킨다. 그러나 CR이나 NBR과 같은 극성 고무와의 상용성에는 한계가 있으며 다량으로 사용될 때는 생지끼리의 접착불량이나 니트현상이 발생하기도 한다. PE 왁스는 가끔 윤활제의 성분으로 사용된다. 폴리프로필렌은 플라스틱 산업에서 윤활제 성분으로도 사용된다.

다른 제품들

그라파이트, 몰리브데늄 다이설파이드(molybdenum disulphide)와 불화 탄소 제품들 역시 윤활제이다. 그러나 이 물질들은 배합제라기 보다는 표면 윤활제이기 때문에 상대적으로 거의 사용되지 않는다.

윤활제의 특성과 작용 방법

다양한 공정에서 윤활제를 사용함으로써 얻을 수 있는 주요 효과는 그림 11에 있는 것과 같다.

내부/외부 윤활제의 확실한 구분을 위한 시도는 여러 차례 있었다. 그러나 그라파이트 또는 분말상의 PTFE와 같은 몇몇 예를 제외하고는 명확한 분류를 한다는 것은 불가능하다. 실제로 고무 컴파운드에 사용되는 모든 윤활제는 내부/외부 양쪽의 윤활 효과를 모두 다 가진다. 이것은 단지 그것들의 분자구조 때문에 그런 것이 아니라 그것들이 사용되는 특정 폴리머와 관련되기 때문이다. 일반적으로 엘라스토머에서의 용해도가 결정인자로서 사용된다.

내부 윤활제로 사용되는 가공조제는 주로 전체적인 컴파운드의 점도를 개선하는 데 사용되고 필러의 분산을 개선시킨다. 반면 최소한의 슬립특성을 갖게 된다.

문헌에서 발췌된 PVC에 대한 윤활제의 분류는 그림 12에서 보는 바와 같다.

윤활제 - 효과	
Mixing	● 신속한 필러 혼합 ● 분산성 향상 ● 덤프 온도의 감소 ● 점도 감소 ● 이형성 개선
Processing	● 카렌다링과 압출의 신속성 및 용이성 ● 이형성 개선 ● 에너지 사용량 감소
Moulding	● 낮은 운전 압력에서 신속한 cavity fill ● Cavity fill을 쉽게 하여 몰드에서의 스트레스 감소 ● 싸이클을 줄임 ● 이형성 개선 ● 몰드 오염 감소

그림 11

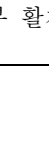
윤활제 내부 - 외부		
종 류	지방산 사슬 길이	사용 방법
지방 알코올	C 14 - C 18	내부 활제
지방산 에스테르	C 14 - C 18	
지방산	C 14 - C 18	
금속 비누	C 16 - C 18	
지방산 아마이드	C 16 - C 18	
파라핀 오일	branched straight	
파라핀 왁스		
폴리에틸렌 왁스		

그림 12

파라핀은 외부 윤활제로 분류되어 있지만, 예를 들어서, PE 또는 EPM에 사용될 때는 내부윤활제로 작용한다. 이러한 점으로 볼 때 하나의 첨가제가 내/외부 어느 한 쪽의 윤활제로서만 단독으로 작용될 수는 없고 어느 한 부분에 주로 사용된다고 할 수 있다.

주로 외부에 작용하는 윤활제는 슬립성(slip)을 대폭 개선하여 탄성체(고무)와 금속가공 설비 표면 사이의 마찰을 감소시킨다. 필러 분산효과는 탄성체와 필러 사이의 계면에서 윤활제가 축적되면서 개선된다. 그러나 너무 많은 양을 사용하게 되면 과도한 윤활 작용을 일으켜 결과적으로 블루밍(bloom)이 발생한다.

윤활 작용은 마찰을 감소 시킴으로써 얻을 수 있다. 투입 초기에 윤활제는 탄성체(고무) 또는 다른 첨가제를 코팅하여 가공 설비의 금속 부분에 대한 마찰을 감소시킨다. 온도가 올라감에 따라 윤활제는 녹기 시작하고 믹서의 응력작용으로 인하여 컴파운드 전체 매트릭스에 작용하게 된다.

탄성체에 윤활제가 작용되는 정도와 속도는 윤활제의 녹는점, 녹았을 때의 점도, 그리고 용해도에 따라서 결정된다. 이 요소들은 윤활제의 화학구조와 극성과 관련되어 있다.

STRUKTOL ZEH (zinc 2-ethylhexanoate)는 NR에 용해질로 작용하여 완전히 녹는다.

유기 윤활제의 효력에 대한 화학적인 범주는 탄화수소 체인의 길이, 가지의 정도, 불포화도와 구조 그리고 말단의 작용그룹의 극성에 따른다.

지방산 베이스인 윤활제의 메커니즘은 계면 화학에서 나온 마이셀(micelle) 이론을 빌어 설명이 가능하다. 이와 같은 성능은 물에서 극성으로 작용하고 기름에서는 비극성으로 작용하는 지방산 염인 비누에 비유할 수 있다. (그림 13 - 15)

일반적인 계면 활성 기술	
In water:	농축된 비누 용액은 매우 높은 점도를 갖는다.
In Mineral Oils:	윤활 그리스는 다중상의 계(multiphase system)를 가지고 있다. (oil, soap 그리고 water)
양쪽 제품 모두 최상의 전단 윤활 효과를 보인다. (힘이 걸리지 않을 때에는 미끄러지지 않는다.)	
고분자 hydrocarbon인 고무는 미네랄 오일에서와 비슷한 거동을 보인다.	

그림 13

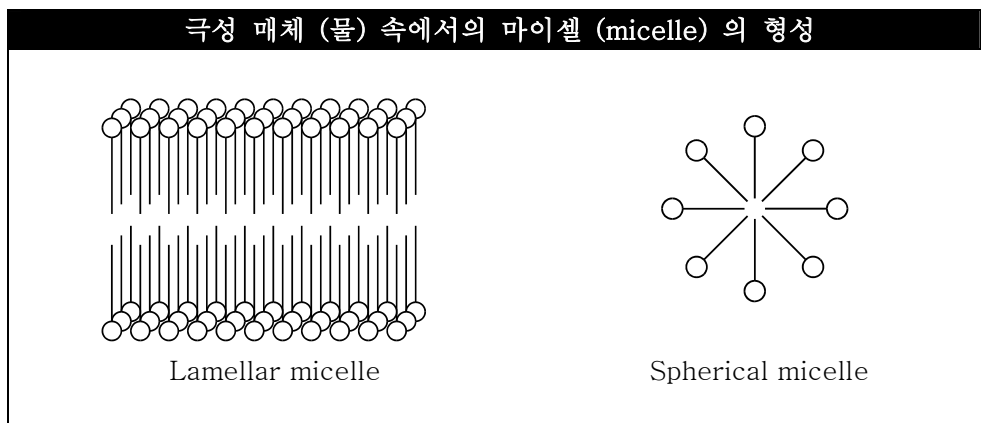


그림 14

물 속에서 비누 농도가 높으면 겔 구조를 가지고, 기름 속에서 농도가 높으면 기름, 비누 그리고 물을 구성하는 다중 시스템을 형성하는 윤활 그리스로서의 구조를 가진다. 안정되어 있을 때는 양쪽 모두 응고 물질이다.

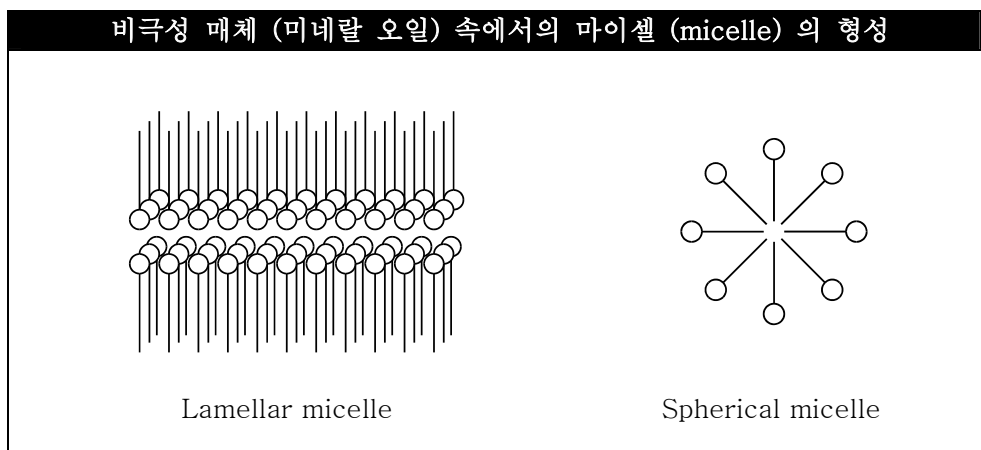


그림 15

고무 가공과 같은 높은 전단력 하에서는 상당한 슬립(slip)성을 보인다. (그림 16, 17)
이것은 물질 주변에 있는 표면 활성 비누에 의한 마이셀(micelle) 형성에 기인한다.



그림 16

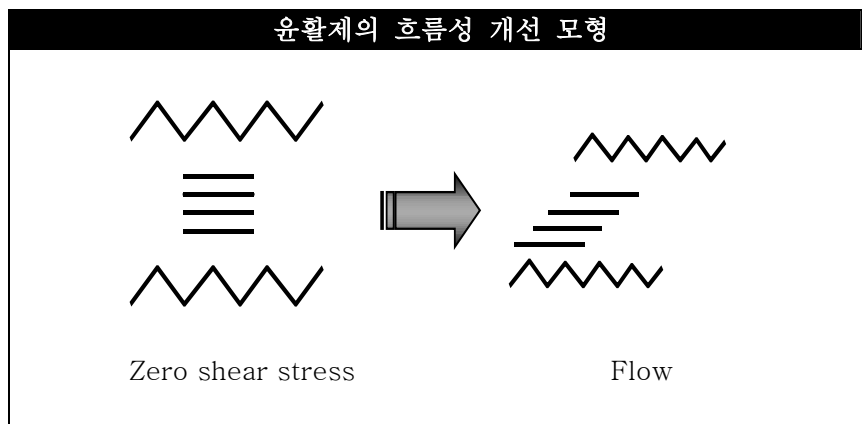


그림 17

지방산 유도물(그림18)은 지방산의 끝에 붙어 있는 극성 그룹과 더불어 다양한 길이의 곧게 뻗은 가지를 가지거나, 포화 혹은 부분적으로 불포화 되어 있는 비극성 탄화수소로 구성된다.

예를 들어 그림 14에 묘사되어 있는 것과 같은 이러한 물질들은 극성인 물에서 3차원 라멜라 (lamellar) 또는 구상의 마이셀 (micelle)을 형성한다.

친수성부분이 바깥쪽으로 향하는 비누분자의 말단 작용기 그룹 (functional terminal group)은 극성 부분이다.

미네랄 오일과 같은 비극성 매질에서는 보통의 것과는 반대 방향의 마이셀 (micelle) 이 형성된다. 비극성의 소수성(물을 싫어하는 성질) 탄화수소 부분이 외부 매질로 향하게 된다. (그림 15)

비극성의 계면 활성 용액에서 마이셀 (micelle)의 존재는 X-ray 분산, 광학현미경, 초(超)원심 분리 그리고 형광분석에 의하여 알 수 있다. 10-40 계면 활성 분자의 라멜라(lamellar)와 구상의 응집물이 검출된다.

고무는 보통 자연상태에서 비극성으로 여겨지므로 미네랄 오일과 유사하다고 할 수 있다. 금속 비누는 분자량이 증가함에 따라 이러한 매질에 분산될 때 충분한 길이의 탄화수소 체인을 가지는 구형이나 라멜라(lamellar)형 마이셀(micelle)을 형성할 수 있다. 비누의 극성 말단 그룹이 녹지 않은 채로 남아 있는 반면 비극성 탄화수소는 고무에 용해된다.

이러한 제한적인 용해도 때문에 마이셀(micelle)은 그림

16에서 볼 수 있드시 응집된다. 평편한 윤활 그래파이트나 몰리브덴 다이설파이드(molybden disulphide) 처럼, 이러한 층을 가진 응집물들은 전단력이 주어지면 형태가 변환될 수 있어서 고무 컴파운드가 쉽게 흐를 수 있도록 하여준다.

아연 스테아레이트(zinc stearate)에 의하여 형성된 응집물의 비교적 강한 결합력은 고농도의 금속 비누를 투여한 천연 고무 컴파운드의 그린스트랭스가 증가함을 통하여 알 수 있다.

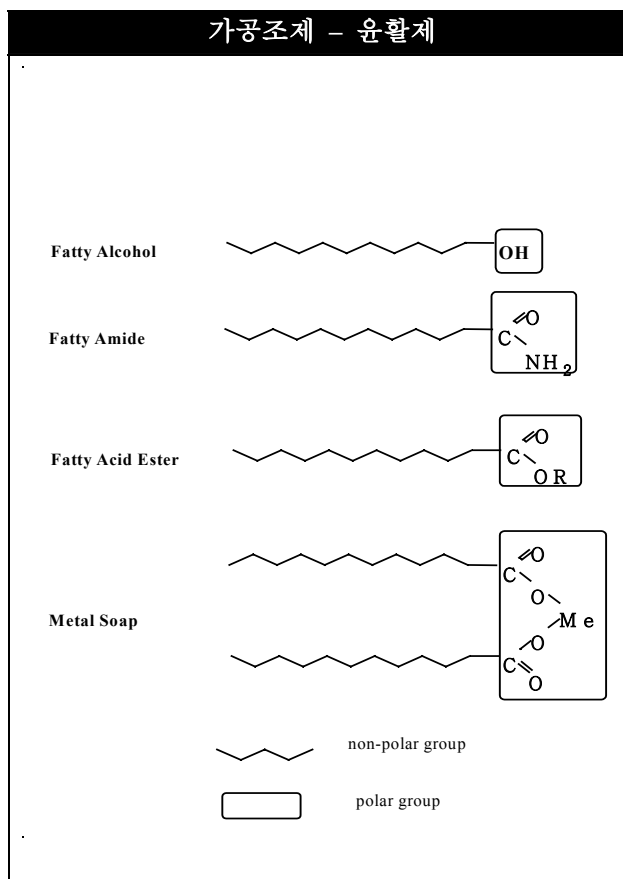


그림 18

지방산 베이스의 윤활제의 구조와 관련된 효과는 그림 19와 20에서 볼 수 있다.

아연 비누 - 구조와 특성간의 관계	
구조	특성
<u>탄소 사슬 길이</u>	
C ₁₀ 이하 C ₁₀ 이상	효과적인 마이셀 형성 불가능 계면활성제로서 작용
<u>사슬 길이의 분포</u>	
좁음	결정성이 강함 녹는점이 높음 분산성이 좋지 않음 부루밍이 쉽게 일어남
넓음	비정질 녹는점이 낮음 분산성이 좋음 부루밍이 잘 일어나지 않음 용해도 증가
<u>극성도</u>	
높음 (기능성 그룹, 금속염)	금속표면과 친화력 증가 표면 활성도가 높음
낮음	내부적으로 작용 부루밍이 덜 됨
<u>가지의 유무</u>	
가지 있음	결정성을 붕괴 시킴 완전히 용해됨: 부루밍 발생 안함 ZEH는 용액상임

그림 19

아연 비누, 구조 - 특성간의 고려할 점
● 대부분의 아연 비누는 고무에 용해된다 → 분자 상호간의 윤활제로 작용 ● 탄화수소 사슬 길이의 증가 → 계면 활성력의 증가 ● 불포화도의 존재 → 분산성 개선
상당수의 아연 비누들은 제조과정에서 사용되는 천연 지방산의 절단으로부터 발생하는 중간 혼합물들이다.

그림 20

Schill & Seilacher, “Struktol”사에서 생산되는 금속비누제품은 그림 21에 나와 있다.

특정한 지방산과 그 유도체의 극성 그룹은 금속 표면에 강한 친화력을 보이고 또한 쉽게 흡수된다. 이것은 금속 표면에 필름을 만들어 내는 흐름성 시험에서 알 수 있다. 캐비티 충전성(cavity filling)이 향상되고 몇 사이클이 지나면 평형에 이른다.

윤활제 사용량이 낮은 경우에도 때때로 필름을 형성하기도 한다. 형성된 필름은 매우 얇아서 (어떤 경우에는 단 분자) 통상적인 분석법으로는 검증할 수 없을 수도 있다. 하지만 매우 안정하고 상대적으로 높은 응력에서 견딜 수 있다. 층이 얇아지면 얇아질수록 흐름으로 인해 생기는 자국이나 뭉치는 (knitting) 문제를 피할 수 있다.

사용되고 있는 아연 비누	
구조	제품
C ₁₂ -C ₁₈ 포화	Zinc laurate Zinc stearate
C ₁₆ -C ₁₈ 불포화	STRUKTOL A 50 P STRUKTOL A 50 L STRUKTOL A 60
Branched	STRUKTOL ZEH
Aryl, Alkyl	STRUKTOL Aktivator 73
Zn, K blend	STRUKTOL EF 44

그림 21

이론적으로 필름 형성으로 인한 이형성이 좋아져야 하며, 윤활제의 높은 열적 안정성은 몰드의 오염을 감소시킬 수 있어야 한다. 그러나 실제 상황에서는 항상 그런 것은 아니다. 또한 이러한 제한적인 상용성은 외부 활제가 갖는 효과의 결정적인 요소이므로 과도한 사용은 피해야 한다. 그렇지 않으면 불필요한 부루밍이 발생하게 된다.

여러 종류의 고무에 다양한 윤활제를 사용한 연구에 따르면, 엘라스토머의 종류에 따라서 한가지의 첨가제가 필수적으로 필요한 양은 1phr보다 적은 양에서부터 5phr까지 다양하다는 것을 보여준다. 대부분의 경우 적정(critical) 처방량은 대략 2phr였다.

실제적인 조건 하에서 요구되는 윤활제의 농도는 사용되는 가공 공정과 배합 재료의 종류, 그리고 각각의 사용량 등에 따라 결정된다. 그러므로 어떤 특정한 배합에서 선택된 윤활제의 상용성을 우선 검토할 필요가 있는 것이다.

첨가제는 필러에 쉽게 흡수되기 때문에 고 활성도의 필러를 사용하거나 필러 사용량이 많을 때에는 고농도의 처방이 필요하다. 어떤 가소제는 상용성을 감소시키고 첨가제의 부루밍을 일으키기도 한다.

윤활제를 이용한 가공

대부분의 윤활제들은 작은 구슬 형태 또는 알약 형태이기 때문에 사용하기가 간편하다. 또 비산하는 문제를 걱정하지 않고 평량이 가능하며 혼합하기에도 편리하다. 분산의 효과를 얻기 위하여 필터와 함께 믹싱 싸이클의 초기에 투입되기도 하지만, 많은 경우 마지막에 투입되기도 한다. 비교적 낮은 녹는점을 갖기 때문에 이 제품들은 일찍 연화되어 훌륭하고 균질한 분산 효과를 준다.

윤활효과에 큰 비중을 두고자 할 때는 가공 첨가제들은 마지막 공정에서도 투입되어야 한다. 그림 22는 실험을 위해서 선택된 몇몇 활제들이 초기와 마지막에 투입했을 때의 효과를 비교하여 보여주고 있다.

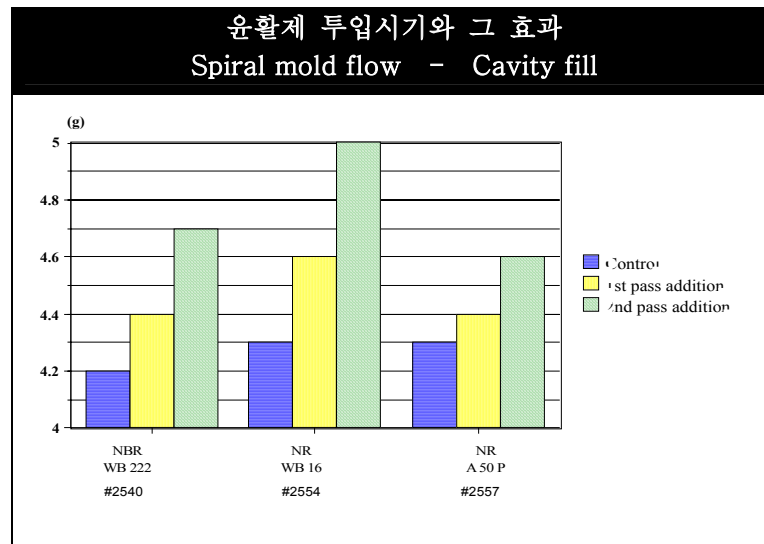


그림 22

요구량과 상용성에 따라서 투입량은 1에서 5phr까지 다양하다. 보통 최소 투입량은 2phr이다. 점성이 높은 컴파운드에서 예외적으로 높은 윤활 효과를 얻고자 하는 경우나 높은 압출속도나 탈형을 수월하게 할 때는 많은 사용량이 필요할 수도 있으며, 또한 필터가 많은 컴파운드에도 사용할 수 있다.

Schill & Seilacher, “Struktol”사의 상품과 용도

STRUKTOL WB 222는 포화 지방산의 에스테르이고 극성 엘라스토머에 윤활제나 이형제로서 효과가 크다.

STRUKTOL WB 212은 높은 분자량을 가진 친수성 지방산 에스테르이다. 이 제품은 분말 형태의 재료에 대한 분산제이며, 탁월한 이형 효과를 지닌다.

STRUKTOL WB 16은 비극성 고무에 주로 쓰는 탁월한 윤활제이다. 칼슘 비누와 포화 지방산의 아마이드의 혼합물으로써 가황 활성 효과를 갖는다.

STRUKTOL EM 16은 STRUKTOL WB16과 유사한 기능을 하고 60°C이상의 온도에서 두개의 롤(roll)을 가진 밀(mill)에서 쉽게 혼합되는 특성을 지니고 있다.

STRUKTOL WB 42는 지방산 유도체의 혼합물로서 각종 엘라스토머에 폭 넓게 사용되어 흐름성의 개선효과를 볼 수 있다.

STRUKTOL WA 48은 이형제 또는 윤활제로서 에피클로로하이드린(epichlorohydrin) 고무에 사용될 때 훌륭한 효과를 보인다.

STRUKTOL W 33 FLAKES는 거의 모든 종류의 엘라스토머에 사용할 수 있는 분산제이자 윤활제이다. 급속한 필러 혼합이나 고충진의 필러 배합에서 필러가 뭉치는 것을 방지하는 데 효과가 있다.

STRUKTOL WS 180 과 STRUKTOL WS 280은 아주 좋은 흐름성 개선 효과와 탁월한 이형성을 가지는 유기 실리콘 혼합물이다. STRUKTOL WS 180은 몰드의 오염을 감소시키는 데 특히 탁월하다.

STRUKTOL A 50P, A 50 L 그리고 A60은 불포화 지방산의 아연 비누이다. 이것들은 NR(천연 고무) 배합에서 물리적 소련제로 주로 사용된다. STRUKTOL A 50 L은 XXI BgVV (BGA)의 조건을 따른다.

STRUKTOL EM 50은 STRUKTOL A 50P와 유사하다. 하지만 60°C의 낮은 온도에서 쉽게 연화되므로 two-roll mill에서도 쉽게 혼합될 수 있다.

STRUKTOL EF 44는 아연 비누를 주 원료로 하는 지방산 유도체의 혼합물이며 압출 공정에 아주 적합한 제품이다. 가황 활성제로서의 역할도 한다.

STRUKTOL EF 66은 STRUKTOL EF 44과 유사하나 연화 특성이 다르다. 이 제품은 60°C의 낮은 온도에서 쉽게 연화되므로 two-roll mill에서도 쉽게 혼합될 수 있다.

좀 더 자세한 정보를 원하시면 뒤에 있는 용법 차트를 참고하시기 바랍니다.

물리적 / 화학적 펍타이저

Open mill 또는 internal mixer에서 행해지는 내림과 소련은 고무의 점도를 가공할 수 있는 정도까지 감소시키거나 가공을 용이하게 하기 위한 작업이다.

마스티케이션(mastication)이란 상대적으로 낮은 온도에서 고무를 열적, 기계적으로 분쇄하는 것을 말한다. 이는 분자 내부에 윤활제로서 작용하는 아연 비누를 사용함으로써 얻어지는 점도의 감소를 포함한다. 물리적 소련 관계를 가지고 있다.

고무 소련의 이득

- 필러 혼입 촉진
- 배합 물질의 분산 개선
- 고무 혼합 개선
- 가공 온도 감소
- 흐름 특성 개선
(카렌다링, 압출, 몰딩)
- building tack 보강

그림 23

화학적 소련은 대부분 높은 온도에서 열 산화 촉매작용으로 고무의 분자 사슬을 끊는 것을 말한다. 소련 작업을 통해 얻은 낮은 점도는, 필러와 다른 물질들의 혼합을 촉진시키며, 또한 분산성을 개선할 수 있다. 개선된 컴파운드의 흐름성은 프로파일이나 몰딩 블랭크 (moulding blanks)와 같은 반 제품의 생산을 쉽게 한다.

이종(異種)의 고무를 균질하게 섞는다는 것은 매우 힘든 일이다. 이러한 경우, 저 점도의 엘라스토머와의 혼합이 개선될 수 있도록 소련과정을 통하여 고 점도 고무의 사슬을 끊음으로써 두 이종의 고무를 섞을 수 있다.

현대의 합성 고무 대부분은 가공하기 쉬운 정도의 점도로 공급되기 때문에 펍타이징은 거의 천연 고무에 국한된다. 고무 가공의 초기, 천연 고무가 존재하는 유일한 엘라스토머였을 때에는 딱딱하고 질긴 고 점도의 이 물질에 대한 펍타이징은 매우 중요한 역할을 했다. 촉매 작용으로 사슬의 절단을 가속화하는 화학 물질을 발견한 것은 더 앞선 시기였음에도 불구하고, 첫번째 펍타이징 방법은 1820년 Hancock에 의하여 소개된 핀 로터(pin rotor)를 수단으로 소련(내림)을 하는 완전히 기계적인 방법이었다.

믹싱 싸이클에서 점도 내림이나 분쇄 단계를 피하고, 표준화 되어 바로 사용할 수 있을 정도의 점도를 가진 천연 고무를 생산하려는 많은 시도들이 있었다. 이에 사용될 수 있는 방법으로서 제조 과정에서 촉매를 이용하여 고무 사슬을 끊는 것이다.

특히 최근에는 공정 비용 절감의 방법을 찾고 있는 고무 산업의 요구를 맞추기 위하여 이러한 분야의 활동이 늘어나고 있다.

펍타이저 개발의 선두 주자로서 잘 알려진 Schill & Seilacher, “Struktol”사는 몇 가지 고효율의 펍타이저 제품을 선보여 왔다. 이 펍타이저들은 생산과 가공 공정에서 천연 고무의 사슬이 끊어지도록 하여 신속한 점도 감소 효과를 얻기 위하여 고무 내에서 펍타이저 분산이 최적화 되도록 하였다.

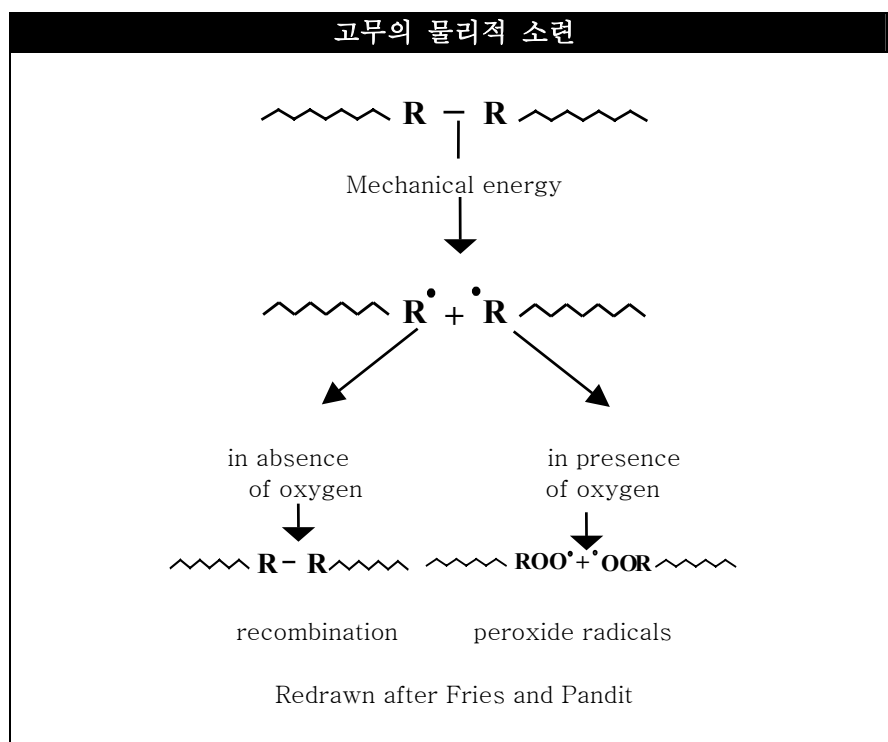


그림 24

최근에 물리적 펍타이저는 점점 더 중요한 위치를 차지하고 있다. 물리적 펍타이저는 내부 윤활제로서 작용하고 폴리머 사슬을 끊지 않고 점도를 감소시킨다. 일반적으로 아연 비누는 이러한 역할을 하는데 매우 효과적인 것으로 증명되었다.

화학적 펍타이징과 분자 사슬의 절단 또는 윤활 작용을 통한 점도 감소는 쉽게 구분할 수 있다. 엘라스토머에 대한 기계적이고 화학적인 소련(내림)은 반드시 분자 사슬의 절단을 수반하여 분자량 감소와 분자량 분포의 확대가 그 결과로서 나타난다. 하지만 윤활제는 분자 사슬을 변화시키지 않는다. 즉 끊어짐이 일어나지 않는다.

기계적인 절단을 하는 동안, 긴 사슬을 가진 고무 분자들은 믹싱 설비의 높은 전단력의 영향으로 인하여 끊어진다. 그 결과 말단에 자유 래디칼 (free radical)을 가진 사슬이 형성되는데 이것을 안정화 시키지 않으면 긴 사슬 분자로 재결합한다. 하지만 공기 중의 산소는 이러한 래디칼들과 결합하여 안정화 시키게 되고, 일단 안정화 시키면 분자사슬은 짧아지고 분자량은 감소하고 점도는 떨어진다.

폴리아이소프렌(polyisoprene)의 사슬이 끊어지는 과정은 그림 25와 26에 나타나 있다.

고무의 물리적 소련		
반응 과정		
$ROO^{\cdot} + RH$	$\rightarrow$	$ROOH + R^{\cdot}$
$R^{\cdot} + O_2$	$\rightarrow$	$ROO^{\cdot}$
$2ROOH$	$\rightarrow$	$RO^{\cdot} + ROO^{\cdot} + H_2O$
$RO^{\cdot} + RH$	$\rightarrow$	$ROH + R^{\cdot}$

그림 25

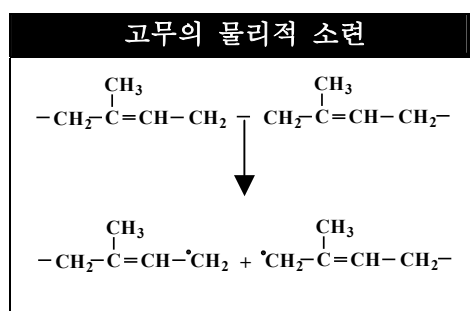


그림 26

래디칼(radical)을 안정화 시키기 위해서는 끊어진 사슬이 산소와 반응할 수 있어야 한다. 알킬기의 산소에 대한 친화력은 사슬에 있는 다른 그룹에 의존한다. $-\text{CH}_3$ 과 같은 그룹을 밀어내는 전자는 친화력을 더 강하게 한다. $-\text{Cl}$, $-\text{CN}$ 과 같이 강하게 전자를 끌어 당기는 그룹과 단지 약하게 전자를 끌어 당기는 페닐기 같은 것은 산소와 친화력이 없다. 이로 인하여 $ROO^{\cdot}$ 기들은 사슬 내에서 축적되어 가지를 치고 겔을 형성하게 된다. 가지가 있는 비닐 사슬(1,2-structure)과 반응하는 페록사이드(peroxide) 그룹은 특히 높은 온도에서 가교와 환형화(cyclization)를 이끌어 낼 수 있다.

믹싱 설비에서 전단력을 받는 동안 분자 사슬들이 뒤틀어질 수 있게 하기 위하여 물리적인 소련 과정에서는 충분한 그린 스트렝스와 점도가 요구된다. 천연 고무와 같은 결정화 고무는 매우 높은 그린 스트렝스를 지니고 있고 좀 더 신속하게 절단 될 수 있다.

온도는 펄타이징에 있어서 매우 중요한 요소이다. NR(천연 고무)의 소련에 있어서 온도와의 함수는 그림 27에 나타나 있드시 100 - 130°C의 범위에서 그 효과가 가장 낮다. 아래서 보는 바와 같이 온도가 상승함에 따라 열-기계적인 소련과 열-산화에 의한 사슬 끊김으로 인하여 아래로 볼록한 곡선이 만들어 진다. 실제적으로는 두 반응 방식은 서로 겹친다. 열-산화에 의한 사슬의 끊어질 때 온도에 따라서 래디칼(radical) 반응을 위한 부분이 증가한다.

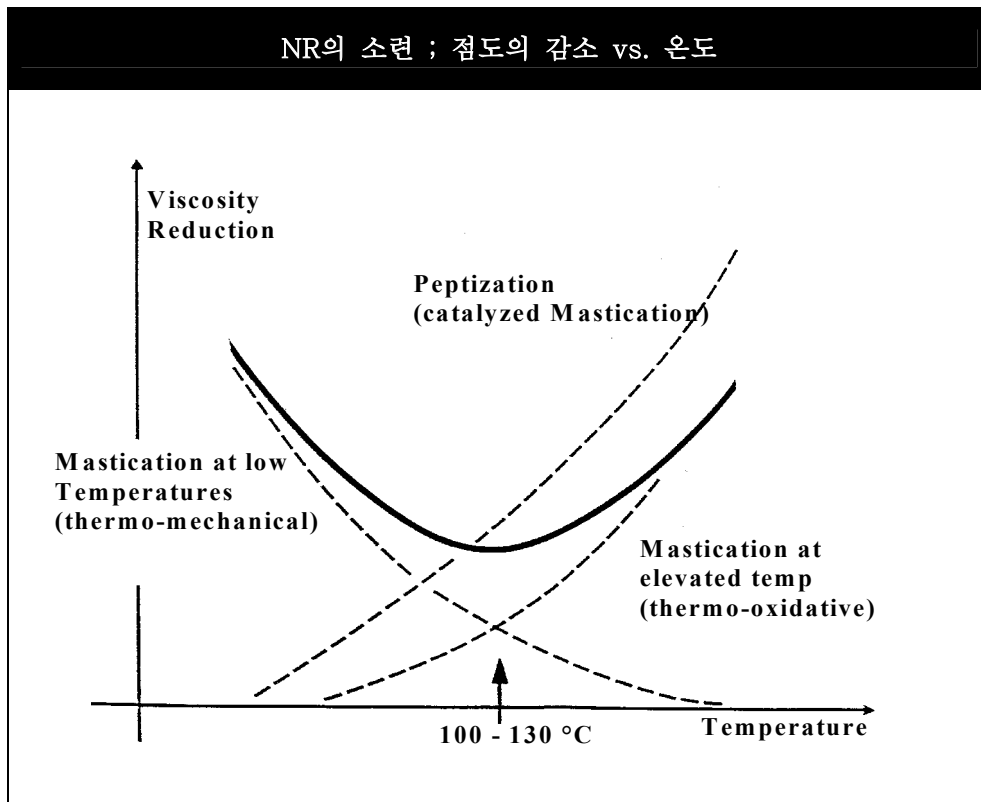


그림 27

합성 고무에서는 사슬의 절단을 제외하고도 가지가 생성되기도 하고 겔 형성이 일어나기도 한다. 기계적인 응력에 의한 사슬의 절단은 낮은 온도에서만 일어난다. 엘라스토머의 열가소성 특성상 전단력이 높을수록 온도가 낮다. 온도가 증가 할수록 폴리머 사슬의 유동성은 증가하고, 서로 잘 미끄러지며 에너지 유입과 생성되는 전단력은 떨어진다. 이러한 절단을 일으키는 전단력은 믹싱 설비의 종류와 그의 운전 조건을 어떻게 하느냐 하는 것에 의해서도 영향을 받는다.

열-기계적 분절은 에너지 집약적이고 온도에 대한 음의 계수를 갖는다.

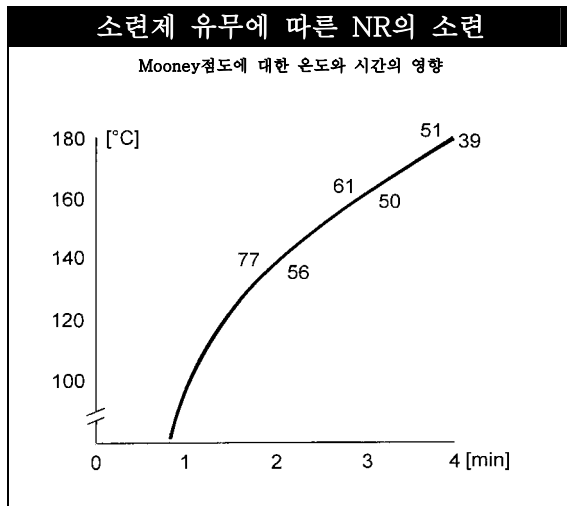


그림 28

산화 반응으로 열-산화적인 절단은 온도에 대하여 양의 계수를 갖는다. (그림 28) 즉, 온도에 따라서 효과가 증가 한다. 엘라스토머의 가소성 때문에 여기에 필요로 하는 힘은 낮다. 낮은 온도에서의 물리적 썸 타이징이 기계적 파라미터에 의존하는 반면에 화학적 썸 타이징은 온도나 촉매 (즉, 소련제)에 의해 가속화된다.

소련제는 저온에서 래디칼 수용체로 작용할 수 있으며 산소 존재 조건에서나 산화 분쇄 과정에서 1차 래디칼들을 형성함으로써 자연적으로 형성된 수과산화물 사슬의 분리를 일으키는 촉진제 혹은 산화 촉매제로 작용될 수 있다.

모든 소련제들은 열-산화적인 사슬 절단이 낮은 온도에서 일어 날 수 있도록 도와준다. (그림 28) 과거에 사용되던 소련제 (그림 29) 중에서 현재는 티오펜올 (thiophenols), 아로마틱 다이설파이드 (aromatic disulfides) 그리고 지방산계의 활성제가 혼합된 형태의 제품만이 남아 있다.

그러나 환경적인 이유 때문에 티오펜올은 거의 사용되지 않고 있다. 사용이 편리하고 컴파운드 내에서 분산성을 좋게 할 목적으로 소련제는 캐리어로서 왁스나 지방산 유도체를 이용하여 그래놀 타입으로 만들어져 공급된다.

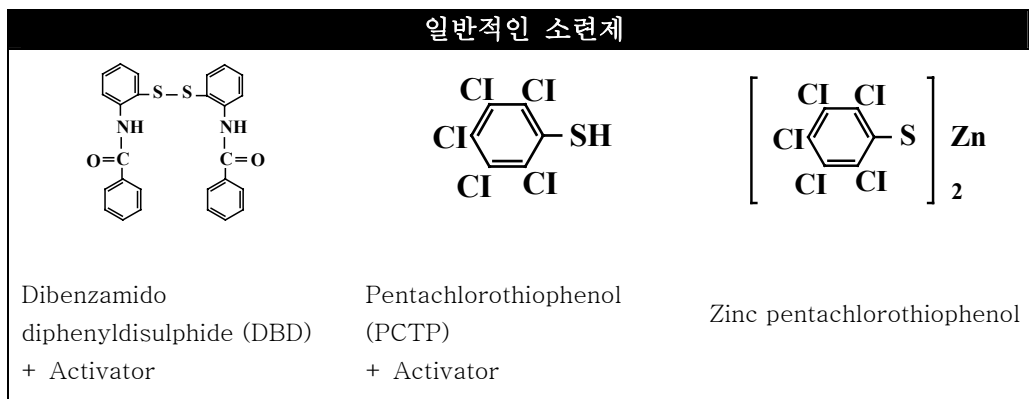


그림 29

소련제 내의 활성제는 낮은 온도에서 사슬을 끊을 수 있도록 하고 열-산화적인 펙타이징을 가속화 시킨다. 활성제는 Fe, Co, Ni 또는 Cu 와 같은 금속에 케토심(ketoxime), 프탈로시아닌(phthalocyanine) 또는 아세틸아세톤(acetylacetone)을 단독 또는 혼합물로 만들어 킬레이팅 시킨 것이다. 이러한 킬레이트물은 금속 원자와 산소 분자사이의 불안정한 배치를 가진 화합물을 만들게 됨으로써 산소의 전달을 촉진하게 된다. 또한 O-O 결합 (산소 원자간의 결합)을 약화시켜서 산소가 좀 더 활성성을 띌 수 있도록 한다. 그리고 이것들은 매우 효과적인 활성제인 동시에 부스터(booster)이기 때문에 소련제 내에 소량만 포함된다.

최근에 들어서 분산성이 좋은 일반 소련제가 NR 라텍스에 첨가 되었다. 이것들은 응집된 후 미세 분산제로서 응고물에 존재하다가 건조 시 원하는 점도를 갖는 고무로 분쇄된다. 저 점도 고무를 생산하기 위한 분산제로서의 펙타이징 작용제는 분쇄 밀을 통과하기에 앞서 첨가된다.

펙타이저 사용의 장점은 무엇인가?

- 펙타이징의 촉진 (믹싱 시간의 절감)
- 동력비 절감
- 각 뱃치간의 균질성 증강
- 엘라스토머 간의 브랜딩 촉진
- 믹싱 경비 절감
- 분산성 강화

소련제를 사용함으로써 혼합 공정에서 시간과 비용을 50%까지 절감 할 수 있다. 소련제는 효율이 매우 높은 제품이기 때문에 아주 적은 양을 사용하여도 큰 효과가 있다. 따라서 펙타이저를 사용하는 비용은 제조상 원가 절감 효과가 크기 때문에 구매 비용을 상쇄하고도 남음이 있다.

합성 고무는 NR이나 IR에 비하여 다음과 같은 이유로 소련시키기가 더 어렵다.

- 이중 결합의 개수가 적음 (SBR, NBR)
- 이중 결합을 안정화 시키는 탄소 분자 사슬에서 기 그룹을 끌어 당기는 전자 (CR, NBR, SBR에서) 의 존재
- 높은 온도에서 결정화(crystallization)를 촉진하는 비닐 가지 그룹 (NBR, SBR, CR) 의 존재
- 결정화 부족으로 인한 낮은 그린 스트레ング스

합성 고무도 소련제를 이용하여 사슬들을 끊을 수 있으나, 이러한 방법은 통상적인 제품을 사용할 때는 높은 사용량과 온도를 필요로 한다. 따라서 오늘날에는 고분자 사슬에 영향을 미치지 않는 불포화 지방산의 염을 가지는 물리적 펙타이저를 주로

쓴다.

저점도 천연 고무

CV와 LV를 생산하는 공정에도 현재 소련 촉진제를 사용한다. 라텍스에 분산된 소련제를 정제 후 그리고 응고 전에 투여한다. 이렇게 하는 이유는 소련제가 응고물에 남아있게 하여 건조 시 또는 분쇄용 압출기에서 가공할 때 사슬이 절단되게 하기 위함이다. 다 사용되지 않은 소련제는 고무에 골고루 분산되어 남아서 후속 공정에서 급격한 점도 감소를 일어나게 한다.

Cup lump 사용 시 정제된 덩어리는 소련작용을 하는 현탁액으로 스프레이를 하여 천연 고무가 상품으로 만들어지기 전에 압출기에서 가공하는 동안 분해되도록 한다. 그 공정은 매우 간단하고 펄타이징 작용제의 소요량이 정확히 측정될 수 있으면 좋은 결과를 볼 수 있다.

과거에는 PCTP(pentachlorothiophenol)의 나트륨 염의 용액을 사용하였다. 라텍스를 산화하는 동안에 매우 미세하게 분산된 염이 응집물과 함께 침전된다.

펄타이저를 이용한 가공

펄타이저는 믹싱 초기에 첨가하는데, 신속하게 혼입되어 고르게 분산될 수 있도록 하기 위하여 알약 모양의 정제로 공급되기 때문에 펄타이저 마스터 배치는 오늘날에는 거의 사용되지 않는다. 같은 배치 안에서 점도 변동이 발생하지 않도록 하기 위해서는 균질한 분산이 필수 불가결한 조건이다. 과거에는 필러를 첨가하기 전 믹싱 사이클에서 짧은 기계적인 내림 스텝을 가지는 것이 일반적인 관행이었지만, 오늘날 전단력과 분쇄력을 강화하기 위해 필러들을 초기에 투입한다. 그러나 부스터(booster)가 필러에 흡수되어버리므로 소련제와 고무가 혼합된 후에 필러를 투입하기를 권유한다.

낮은 점도의 합성 고무와 천연 고무를 혼합할 때 합성 고무를 투여하기 전에 천연 고무를 약간 펄타이징 하는 것이 바람직 하다.

산화 방지제는 고무의 산화적 절단을 억제하기 때문에 천연 고무를 가공할 때는 마지막 단계에서 첨가하여야 한다. 합성 고무에서는 초기에 산화 방지제를 투여하면 결정화(crystallization)를 피할 수 있다.

Schill & Seilacher, “Struktol”사의 소련 촉진제와 용도

Schill & Seilacher, “Struktol”사는 화학적 / 물리적 펄타이저를 모두 생산하고 있다. 화학적 펄타이저는 유기금속 촉매와 왁스 형태의 캐리어에 기초를 한 지방산에 다른 물질을 결합한 아로마틱 다이설파이드(aromatic disulphide)를 미리 분산시켜 놓은 상품이다.

STRUKTOL A 82는 부스터가 포함된 화학적 펩타이저이고 가공 공정에 쉽게 사용할 수 있도록 정제 모양으로 공급된다. 탁월한 분산성을 가지며 뱃치 내 또는 뱃치간의 균질성을 극대화 할 수 있다.

STRUKTOL A 84 NS는 물리적/화학적 소련 작용을 할 수 있는 새로운 소련 촉진제이다. 비 오염성인 이 제품은 화학적 소련제 사용 시와 동일한 점도 내림 효과를 보 이면서도 사슬이 절단되지 않는 특성을 갖으므로, 사슬 절단으로 인한 노화 물성 및 동특성에 영향이 없다.

STRUKTOL A 86은 화학적 펩타이저와 부스터를 결합하여 만든 것이다. 성분은 STRUKTOL A 82와 유사하나 고농도의 활성 물질을 가지고 있기 때문에 STRUKTOL A 82보다는 더 효과적이다.

STRUKTOL A 89는 펩타이저 중에서 가장 농축되고 효과적인 제품이다. 이것은 아 로마틱 다이설파이드, 부스터 그리고 바인더를 기초로 하는 지방산 혼합물이다.

STRUKTOL LP 152는 미리 소련시킨 천연 고무 생산 시 사용할 수 있는 소련제로 설계되었다. 이것은 응집되기 전 NR라텍스에 첨가하는 수용성 분산제이다. 높은 효율을 가지고 있기 때문에 낮은 처방으로도 효과를 볼 수 있다.

STRUKTOL A 60, A 50 P 그리고 **A 50 L**은 주로 불포화 지방산의 아연 비누이다. 이것들은 천연 고무와 합성 폴리이소프렌 (polyisoprene)에 아주 효과적인 물리적 펩타이저이다. 그리고 일반적인 가공 특성의 개선을 위하여 아주 효과적인 윤활제로서 종종 사용된다.

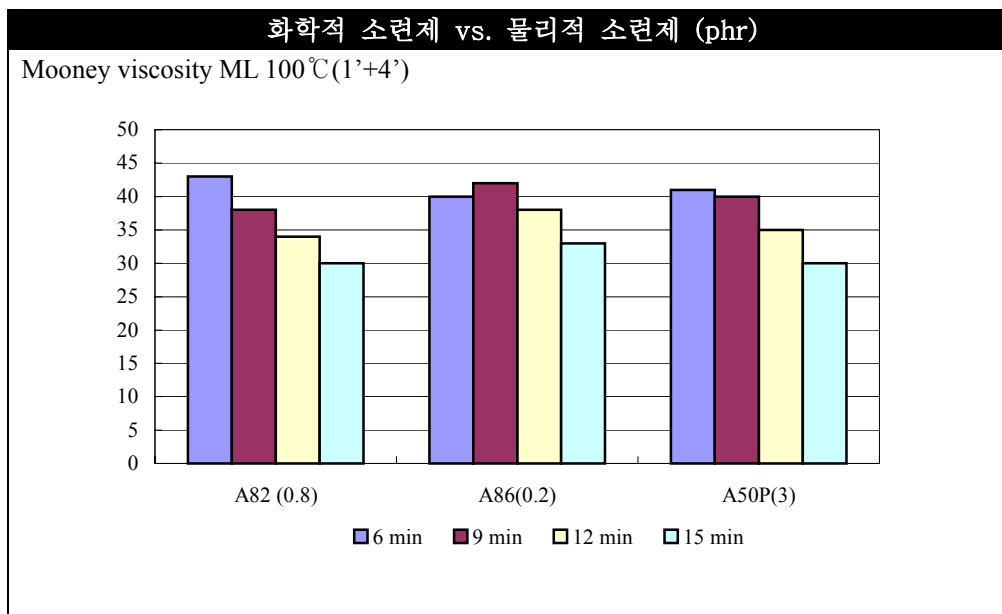


그림 30

그림 30은 65/49 r.p.m 속도를 가지는 실험실용 1리터 크기의 인터널 믹서에 90°C의 시작 온도로 천연 고무 (RSS No. 1) 무늬 점도를 측정하여 그림에서 보듯이 화학적 / 물리적 펄타이저의 효과를 보여준다. 무늬 실험을 위한 샘플은 6, 9, 12, 15분에 취해진 것들이다.

물리적 소련촉진제는 화학적 펄타이저보다 많은 양을 사용하여야 한다. 천연 고무인 RSS No. 1은 Mooney viscosity가 104이다.

균질 배합제

균질 배합제는 상호 브랜딩이 어려운 엘라스토머간의 혼합 균질성을 개선하기 위하여 사용되는 제품이다. 부가적으로 이것은 컴파운딩에 사용되는 다른 물질의 혼합에도 도움을 준다(그림 31). 이를 사용함으로써 बै치 내부나 बै치와 बै치 간의 점도 차이를 감소시킨다.

균질 배합제는 여러 가지 고무에 고르게 좋은 상용성을 갖는 레진에 기초한 혼합물이고, 빠른 연화 특성과 폴리머 표면을 적셔 줌으로써 혼합을 촉진한다. 이 레진은 일정한 점성을 가지고 있기 때문에 쉽게 부스러지기 쉬운 폴리머 간의 브랜딩에 있어 그 혼합이 쉽게 진행되며 투여되는 에너지 상태도 높게 유지시킬 수 있다. 즉, 믹싱이 더 효율적으로 이루어질 수 있으며 믹싱 시간 또한 줄일 수 있다.

균질 배합제의 탁월한 적셔주는 특성(wetting effect) 때문에 필러들을 빨리 혼합되고 잘 분산되도록 한다. 따라서, 필러들의 뭉침 현상을 피할 수 있다.

위에서 말한 간단한 효과를 제외하고도 균질 배합제를 가공유 일부를 대체하여 사용하면 그린 스트래스를 보

강할 수 있고, 개선된 균질성과 연화 효과를 통하여 컴파운드의 흐름성이 촉진된다. 균질 배합제는 많은 컴파운드 자체 점성(green tack)을 증가시키고 점착제의 효율을 증가시킨다.

균질 배합제는 다음과 같은 사항을 촉진 시킨다.

- 다른 엘라스토머간의 혼합
- बै치 간의 균일성
- 필러의 혼합과 분산
- 믹싱 사이클의 절감
- 에너지 절감
- 점착력 증강

균질배합제
이중 고무의 혼합에서 ● 컴파운드의 균질성 개선 ● बै치 압축성(compactness) 개선 ● 에너지/시간 감소 ● 제품의 평활성(smoothness) 개선 ● 가공 특성 표준화 (카렌다링, 압출등) ● 점착성(tack) 강화 ● 필러 분산성 개선 동질 폴리머 내에서 ● nerve 감소 ● 가공 균일성 개선 ● 점착성(tack) 개선 ● 필러 분산성 개선 ● 울퉁불퉁한 제품을 평탄하게 함

그림 31

용해도 지수와 또는 혼합물 각 성분의 점도 차이가 크면 클수록 균일한 브랜딩을 하기는 더 힘들다(그림 32). 해당 엘라스토머들과 상용성을 갖는 가소제들이 믹싱 시 높은 응력을 유지하는데 충분한 높은 점도를 가진다면 이론적으로는 믹싱시 균질성을 개선하는 데 효과적일 수 있다. 하지만 가소제는 전이되는 특성이 있으며 브루밍(bloom) 현상을 보이는 나쁜 점이 있다. 그러므로 레진과 같은 높은 분자량을 지닌 혼합물이 주로 사용된다.

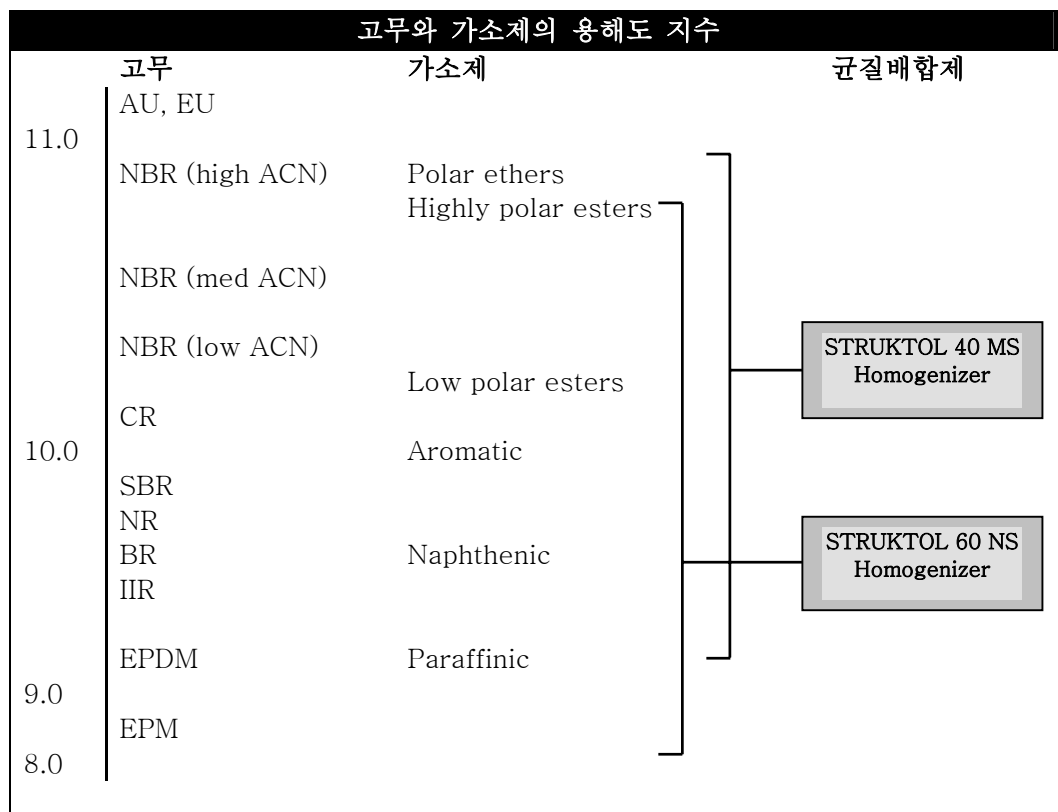


그림 32

균질제에 사용되는 레진은 그 자체가 복합적인 혼합물이고 알리파틱 구조나 아로마틱 구조에 동시에 상용성을 갖는 구조를 가진다.

레진 성분의 배합 재료	
레진	적용분야
구마론 레진	필러 혼합 점착 부여제
석유 수지	점도 감소 필러 혼합 점착 부여제
보강용 폴리머	고 경도
아스팔트, 비투멘, 타르	필러 혼합 점도 감소 점착 부여제
목질	보강제 필러 혼합
로진	현탁제 점착 부여제
페놀 포름알데히드 레진	점착 부여제 보강성 레진 가류 레진

그림 33

균질제로 (그림 33) 사용할 수 있는 레진형태의 컴파운딩 물질과 원료 물질은 다음과 같이 분류될 수 있다:

구마론-인덴 레진(coumarone-indene resin), 석유수지(petroleum resin), 테르펜 레진(terpene resin), 비투멘(bitumens), 타르(tars) 그리고 높은 스타이렌 강화 폴리머와 같은 중합체를 포함하는 **탄화수소 레진 (hydrocarbon resin)** 그리고, 염, 에스테르, 다른 유도물들을 포함하는 **로진 (Rosins)**. 알킬페놀/포름알데히드 레진(alkylphenol /formaldehyde resins), 알킬페놀(alkylphenol) 그리고 목질(lignin)이나 그의 변형인 아세틸렌 응축 제품들과 같은 다양한 종류의 **페놀 레진 (phenolic resins)**.

콜타르(coal-tar)로부터 생산되는 **구마론 레진 (coumarone resins)**은 필러가 잘 혼합될 수 있도록 하는 분산제이자 점착제로서의 역할을 할 수 있기 때문에 가공 첨가제로 사용된 첫번째 합성 레진이었다. 이 레진은 주로 폴리인덴(polyindene)으로 구성된 전형적인 아로마틱 폴리머이다. 이러한 중합체의 구성요소는 그림 34에 있는 것과 같이 메틸인덴(methylindene), 구마론(coumarone), 메틸구마론(methylcoumarone), 스타이렌(styrene) 그리고 메틸스타이렌(methylstyrene)이다. 이 제품들의 녹는점은 35℃에서 170℃ 사이이다.

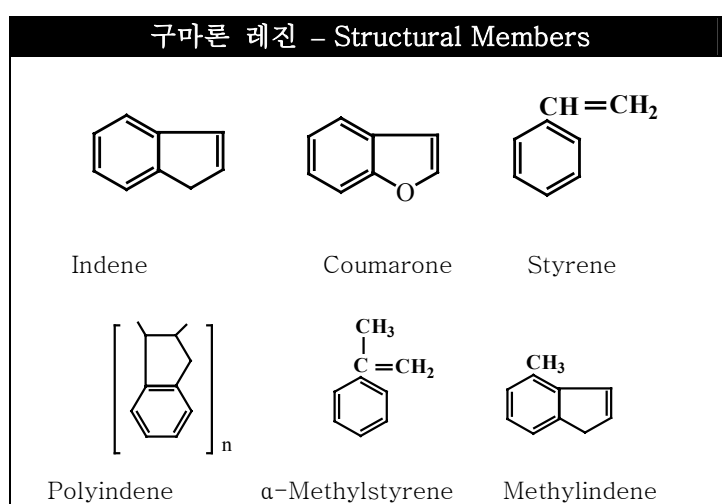


그림 34

석유 수지 (petroleum resins)는 비교적 가격이 저렴하고 투여량을 10phr 이상 높게 사용할 수 있다. 이것들은 미네랄 오일을 C₅로 잘게 쪼개어 만드는 고분자 물질이다. 이 석유 수지에는 비교적 포화되어있고, 아로마틱 구조를 가지는 성분이 많이 포함되어 있다. 아로마틱 성분을 조금 가지고 있는 제품들은 강한 가소 효과를 가진다. 그리고 포화도가 높은 제품들은 페인트 산업에서 사용된다. 사이클로펜타디엔(cyclopentadiene)을 제외하고도, 디사이클로펜타디엔(dicyclopentadiene)과 그의 메틸 유도체, 스타이렌 메틸스타이렌, 인덴, 메틸 인덴 그리고 이소프렌과 피페리렌과 비슷하게 생긴 상용체등이 이런 레진에서 볼 수 있는 것들이다. 이 점에서 다양한 엘라스토머와의 높은 상용성을 설명할 수 있다.

스타이렌 함량이 수지 마스터배치와 같은 **중합체(copolymer)**는 고 경도 컴파운드에 사용된다. 고무 컴파운드에서는 폴리스타이렌은 거의 가공될 수 없는 반면에 높은 스타이렌 함량을 지닌 스타이렌과 부타디엔으로부터 만들어지는 중합체는 그 가치가 입증되어 왔다.

베스테나머(vestenamer)라고도 불리는 **폴리옥테나머(polyoctenamer)**는 사이클로 옥텐(cyclooctene)으로부터 복분해 반응을 통하여 제조되는 데, 고 경도 제품에 사용될 수 있는 또 다른 유용한 폴리머이다. 이것은 열가소성 특성 때문에 가공하기가 쉽고, 가공이 가능한 특성을 가지고 있다.

압출물 같이 미가황 상태의 인장력과 치수 안정성이 중요한 곳에 사용되며 Tg이하에서는 단단한 특성을, 녹았을 때는 낮은 점도와 컴파운드의 흐름 특성에 기여한다.

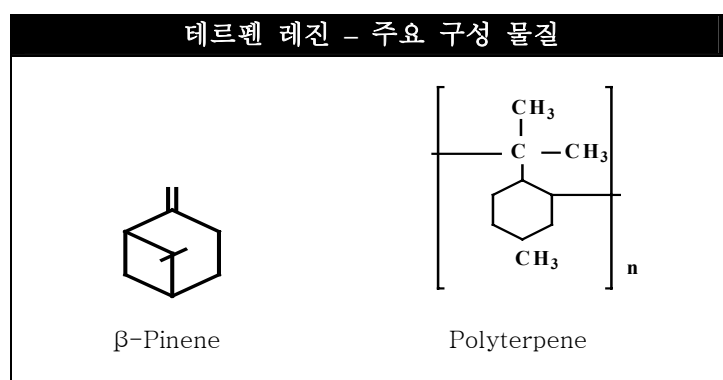


그림 35

테르펜 레진(terpene resins)는 고무와 높은 상용성을 지니고 높은 점착성을 나타내지만 주로 접착제에 사용된다. 폴리머는 α -, β - 피넨(pinene)에 기초를 한 고분자이다. 중합 과정에는 사이클로부탄 고리가(cyclobutane ring) 열리고 폴리알킬레이트 컴파운드가 생성된다.(그림 35) 테르펜 레진은 노화 특성을 개선하며 고무의 산화에 대한 저항성을 개선한다.

아스팔트(asphalt)와 **비투멘(bitumen)**는 고무 가공의 아주 초기 단계에서부터 사용되던 제품이다. 이것들의 점착 효과는 별로 좋지 않지만 비교적으로 싼 제품이다. 아스팔트가 자연적으로 발생되는 제품인 반면에 비투멘(bitumen)은 미네랄 오일 생산과정에서 생기는 찌꺼기로부터 만들어진다. 좀 더 높은 고형화점을 얻기 위하여 산화된 부풀어진 비투멘은 미네랄 고무로 알려져 있고 예를 들어서 폴리부타디엔의 함량이 높아서 컴파운드를 가공하기 힘든 곳에 사용할 수 있는 좋은 가공 첨가물이다. 미네랄 고무는 압출에 있어서 함몰 저항을 개선하는 데에도 성공적으로 사용될 수 있다.

로진(rosins)는 소나무로부터 얻어지는 천연 제품이다. 이것은 아비에틱산(abietic acid), 피마릭산(pimaric acid)과 그 유도체와 같이 대부분 이중으로 불포화된 유기 물질의 혼합물이다.(그림 36) 따라서 이것은 산화에 민감한데 이러한 민감성을 감소시키기 위하여 부분적으로 수소와 결합시키거나 불균형화 시킨다. 산성도는 약간의 가류 지연 효과가 있다. 특히 SBR에는 내마모성이 개선된 것으로 보고되어 있다. 로진산(Rosin acid)는 유화 특성을 가지기 때문에 합성 고무(SBR)의 생산에서 (염(鹽)으로서) 널리 사용된다.

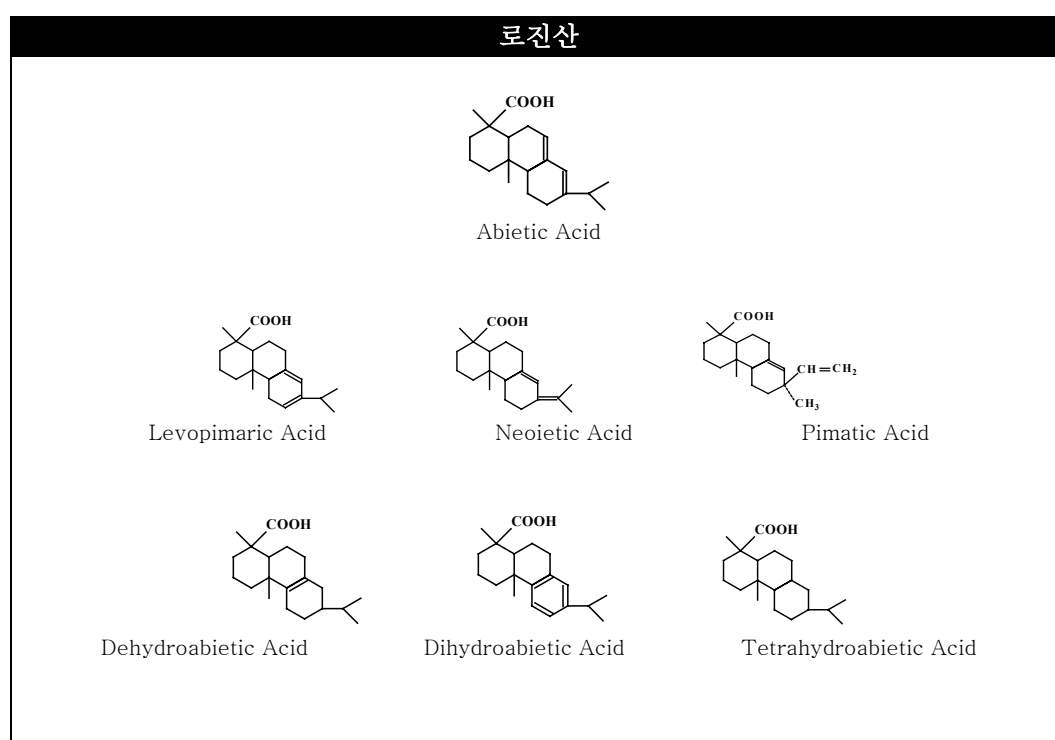


그림 36

페놀레진(phenolic resin) (그림 37)은 주로 접착제, 보강 레진, 가황 레진으로 사용되며 접착제에도 사용된다.

목질(lignin)은 복잡한 구조를 가지고 있고 지방족 탄화수소 단위를 거쳐서 부분적으로 결합된 다양하게 치환된 페놀에 기초를 두고 있다. 섬유 산업과 특히 제지 산업의 부산물로서 많은 양이 좋은 가격으로 공급될 수 있다. 이러한 목질은 혼합과 미네랄 필러가 많이 충전된 배합의 분산을 개선하기 위하여, 특히 신발창 부분에 종종 사용되었다.

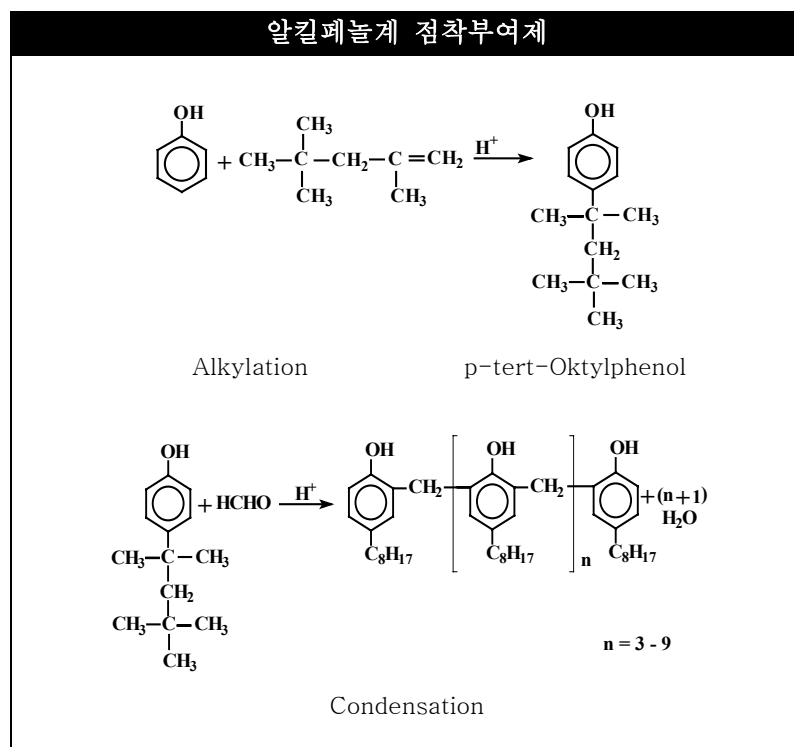


그림 37

오늘날 균질 배합제는 고무와 상용성을 갖는 서로 다른 극성을 지닌 비경화성 합성 레진의 혼합물이다. 이들은 특별한 성분을 가지기 때문에 분자량, 점도, 극성이 서로 다른 엘라스터머의 균질화를 촉진한다. 그리고 이것들은 호모포리머 컴파운드에도 유용한 재료이기도 하다. 예를 들어서, 가공하기 어려운 것으로 잘 알려진 부틸 컴파운드 내에서도 잘 작용하는 균질 배합제인 STRUKTOL 40MS FLAKES를 언급하면, 이 레진을 사용함으로써 필러 분산, 접합성, 물리적 성질 그리고 내공기 투과성을 현저히 개선할 수 있다.

균질 배합제를 이용한 가공

균질 배합제는 특히 엘라스토머 혼합물들을 브랜딩 할 때 보통 믹싱 사이클의 초기에 투입되며 연화점 부근에서 최적의 효과를 보인다.

권장 투입량은 4-5 phr이다. 혼합하기 힘든 엘라스토머는 7-10phr 정도를 투입한다.

Schill & Seilacher, “Struktol”사의 균질 배합제 제품들과 사용

STRUKTOL 40 MS와 STRUKTOL 40 MS FLAKES는 SBR, NR, CR, IIR, CIIR, BIIR, EPDM 그리고 BR과 같은 대부분의 표준 엘라스토머와 매우 좋은 상용성을 갖는 짙은 색의 아로마틱 탄화수소레진이며 엘라스토머 브랜딩이나 호모포리머 컴파운드에 사용된다. 이를 사용하면 극성이 서로 다르거나 다른 점도를 지닌 엘라스토머들간의 브랜딩이 분명히 개선된다. 특히 STRUKTOL 40 MS FLAKES는 가공하기 어려운 타이어 튜브나 인너라이너(innerliner) 컴파운드에서 매우 훌륭한 효과를 보여왔다.

STRUKTOL 60 NS와 STRUKTOL 60 NS FLAKES는 밝은 빛깔의 지방족 탄화수소레진의 혼합물이다. 이것들은 비오염성의 유색 컴파운드를 위하여 설계되었다. 제품의 효과는 STRUKTOL 40 MS 와 STRUKTOL 40 MS FLAKES와 유사하다. 이 제품은 특히 NBR/EPDM을 베이스로 하는 브랜드에서 그 가치가 입증되었다.

STRUKTOL TH 20 FLAKES는 지방족과 아로마틱 탄화수소 레진의 혼합물이다. 이것은 훌륭한 균질화 특징을 가지고 있고 또한 점착성을 크게 증가시킬 수 있다. 모든 종류의 표준 엘라스토머에 잘 사용될 수 있다.

분산제

분산제는 대부분 지방산 유도체인기 때문에 분류상 윤활제의 하위 그룹으로 여겨지기도 한다. 그러나 주된 특성은 분산을 좋게 만들어 주는 것이다. 특히 딱딱한 배합 재료들의 분산을 개선한다. 혼합하는 데 걸리는 시간을 줄여 주고 이후의 공정 단계에 긍정적인 영향을 미친다. 분산제는 filler를 적셔주는 독특한 특성을 가지고 있고 주로 극성이 낮은 지방산 에스테르이다. 주로 분산 특성과 좋은 윤활제로서의 결합된 기능이 요구되기 때문에 시중의 분산제는 보통 높은 분자량의 지방산과 금속 비누의 혼합물이다. 시중 대부분의 제품들은 “분산제 겸 윤활제”로서 추천되고, 제품이 별도로 구분되지는 않는다.

이들의 작용원리는 윤활제를 설명한 부분에서 이미 기술한 바 있다.

분산제를 이용한 가공

분산제는 주로 필러들과 함께 투입된다. 제품의 형태와 낮은 녹는점은 이것이 쉽게 혼합될 수 있도록 한다. 필러들이 두 단계로 나누어 투입될 경우, 분산제는 첫번째 단계에서 투입되어야 한다. 적정 투입량은 1 - 5 phr 이다. 그러나 이러한 분산제들은 효율이 높기 때문에 적은 사용량으로도 충분한 경우가 있다. 필러를 많이 충전 할 때는 분산제를 더 많이 넣어 주는 것이 좋다.

Schill & Seilacher, “Struktol”사의 분산제 제품들과 사용

STRUKTOL W 33 FLAKES는 무기질 캐리어에 지방산 에스테르와 금속 비누가 혼합된 제품으로서 알약 정제의 형태로 공급된다. 고충진의 가공일 때 필러들이 빠르게 혼합되고 분산된다. 응집이 방지됨과 동시에 배치 간의 균질성이 현격히 개선된다. 또한 이 제품이 가지는 윤활 작용으로 혼합 사이클을 줄이고 에너지 소모를 적게 하고 낮은 온도에서도 믹싱이 잘 되도록 한다. 그리고 후 공정이 빨라지며 이형 효과의 개선도 볼 수 있다. STRUKTOL W 33 FLAKES는 주로 NR, SBR, EPDM, CR, CSM 그리고 ACM에 사용된다.

STRUKTOL D5는 갈색 알약 정제 모양으로 공급되는 천연 지방산 에스테르와 금속 비누의 혼합물이다. 분산성 개선이 이 제품의 주 목적이지만 STRUKTOL W 33 FLAKES와 유사한 용도로 사용된다. 일반적인 엘라스토머에 잘 사용될 수 있다.

점착부여제 (Tackifier)

합성 고무는 천연 고무보다 점착성이 약하기 때문에 대개 점착성을 갖는 물질을 첨가하는 것이 필요하다. 이렇게 함으로써 미가황 고무 시트간의 점착력을 강화(building tack)시키고 접착면이 잘 붙을 수 있도록 개선하여 주는 효과가 있다. 또한 고충진의 dry한 천연 고무 배합에도 사용된다. 그리고 이것은 저장하는 동안에도 높은 점착성이 유지될 수 있도록 해야 하며, 점도 감소를 통하여 가공을 용이하게 할 수 있어야 한다. 반면 컴파운드는 가공 설비들에 들러 붙어서는 안되고 최종 제품을 끈적거리게 해서도 안 된다. 점착성은 왁스와 같은 배합재료에 의하여 감소되어서도 안 된다.

불행하게도 고무 컴파운드 점착성의 메커니즘은 완전하게 밝혀지지 않는다고 현재의 이론도 불완전하다.

실험실에서의 점착성 실험은 사실 문제가 있다. 대부분의 탈피(peel) 실험은 장력이 존재하는 하에서 점착성을 실험하고, 조건 변경에 따르는 차별화된 실험을 충분히 거치지 않는다. 그리고 약간의 덩어리가 있으면 실험은 실패하게 된다. 더우기 peel test는 재현성이 낮다.

점착부여제(tackifiers)는 때로 앞서 언급되었던 균질 분산제로서도 사용될 수 있는 제품이다. 따라서 이들은 로진(rosin), 구마론-인덴 레진(coumarone-indene resins), 알킬페놀-아세틸렌(alkylphenol-acetylene) 그리고 알킬페놀-알데히드 레진(alkylphenol-aldehyde resins)를 포함한다. 석유수지(petroleum resins), 테르펜 레진(terpene resins), 아스팔트(asphalt)와 비투멘(bitumen)같은 기타 탄화수소 레진들은 비록 그들의 효과가 그렇게 높지 않지만 여기에 포함될 수 있다. 때로는 알키드 레진(alkyd resins)이 사용되기도 한다.

페놀 레진계의 점착부여제(phenolic resin tackifiers)는 열가소성의 폴리알킬화된 노볼락 레진(polyalkylated novolak resins)이다. 그러나 p- 치환기들은 대부분이 tertiary C₈ 또는 C₉인 C₄ - C₁₂의 알킬 그룹들이다. 이 치환기들의 크기와 형태는 레진의 상용성(相用性)을 조절할 수 있다.

엘라스토머와 레진사이의 상용성이 높으면 높을수록 컴파운드의 점도는 낮아지고 적층간에서 흐름성은 개선된다. 일반적으로 분자량은 600에서 1800이고 녹는점은 80-110℃이다. 그리고 투여량은 보통 3-5 phr 이다.

가장 잘 알려진 코레진(Koresin)은 p-tert 부틸-페놀(butyle-phenol)과 아세틸렌(acetylene)으로부터 부가 중합하여 만들어진 제품이다. 이 제품의 효력은 열, 수분 그리고 대기중의 산소에 의해 미미한 영향을 받기는 하지만 미미하다. 그리고 130℃ 정도의 아주 높은 녹는점을 가진다.

좀 더 최근에 소개된 알킬페놀 레진은 높은 효율성을 가지고 있고 왁스나 윤활제에 별로 민감하지 않은 상품이다.

자일렌-포름알데히드 (xylene-formaldehyde) 레진은 예를 들어 사출에서의 밀착성 (knitting)을 개선하는 훌륭한 가소성을 가진 매우 효과적인 접착제이다. 이것은 아주 오랜 기간동안 알려져 왔으나 높은 점도와 끈적거림 때문에 일반적으로 사용되지는 않는다. 이런 이유로 이 레진은 건조 분말상으로 제공되기도 한다.

접착부여제를 이용한 가공

높은 녹는점을 가지는 레진들은 충분하게 녹고 분산이 잘 되게 하기 위하여 혼합 단계의 초기에 투입되어야 한다. 연성 레진은 필러 표면을 적셔주는 특성과 분산특성을 이용하기 위하여 필러와 함께 투입된다. 보통의 경우보다 좀 늦게 투입하면 점착성을 최대한 높일 수 있게 하는 데 유용하다. 높은 점도의 레진은 쉽게 다루기 위하여 미리 따뜻하게 가열하기도 한다.

일반적인 투여량은 3-15 phr 이다.

Schill & Seilacher, “Struktol”사의 점착부여제(tackifier) 제품들과 사용

STRUKTOL TS 30 과 STRUKTOL TS 35는 점착부여제로서의 분명한 효과를 가지는 지방족-아로마틱 연성 레진이고 훌륭한 가소 효과를 보인다. 이 제품들은 SBR, BR, NBR 그리고 CR과 같은 합성 고무 베이스 컴파운드의 점착성을 현저히 보강하고, 필러의 혼합과 분산을 개선하며 지방족 탄화수소와 미네랄 오일에 비교적 추출되지 않는 내성을 갖는다. STRUKTOL TS 30은 노란색의 페이스트형(paste)이고 STRUKTOL TS 35는 밝은 빛의 점성이 있는 액체이다. 두 제품 모두 취급이 쉬운 건조 분말형태로 공급이 가능하다.

STRUKTOL TS 50은 점착성을 내기 어려운 EPDM 컴파운드를 위하여 특별히 개발된 아로마틱 합성 레진이다. 이 제품은 사용하기에 편리하도록 PE소포장에 담긴 갈황색의 페이스트 형태로 공급된다.

가소제 (Plasticizer)

가소제는 배합 재료들 중에서 단독으로도 분리될 수 있는 큰 부분을 차지하지만, 가공조제로 간주될 수 있다. 가소제는 컴파운드와 가황물의 물리적인 특성을 수정할 뿐만 아니라 그림 38에 있는 바와 같이 가공성을 개선할 수도 있다.

가소제의 효과	
물리적인 특성에서 경도의 저하 높은 신장율 flex life의 개선 저온 성능 개선 Swelling tendency 내연성 대전 방지성	가공성에서 점도 저하 신속한 필러 혼합 분산 용이 가공 중 에너지 및 발열 감소 흐름성 개선 이형성 개선 building tack 보강

그림 38

고무 컴파운드 개선제의 특성을 갖는 가소제는 이차 전이점 (glass transition point) 과 탄성 모듈러스를 감소시킬 수 있다. 그 결과로 저온에서의 유연성이 개선된다. 정적 모듈러스와 인장 강도는 대부분의 경우에 낮고 이의 결과로 높은 신율을 보인다. 특수 가소제들은 난연성을 개선하거나 대전특성 및 점착성을 개선시킬 수 있다.

가소제의 연화 효과는 대개 필러와의 혼입과 분산을 통해 가공성을 개선시키고, 가공 온도를 낮추며 더 좋은 흐름 특성을 주는 효과가 있다.

가소제는 용매나 팽창력을 통하여 엘라스토머에 작용을 한다. 가소제는 다음과 같은 두 그룹으로 나뉘어 질 수 있다. ❶ 용해성 효과를 가지는 일차 또는 진정한 의미의 가소제와 ❷ 용해성을 가지지 않고 희석제로서 작용을 하는 이차 가소제

또한 가소제를 미네랄 오일과 합성 가소제로 분류하는 방법도 일반적이다.

유탄유 산업의 부산물인 미네랄 오일은 타이어 컴파운드와 일반적인 고무 제품 시장에서 비용을 줄이기 위하여 대량으로 사용되는, 비교적 저가의 가소제로서 큰 시장을

가지고 있다. 다량으로 사용할 때 대량의 필러 투입이 가능하다. 미네랄 오일은 파라핀, 나프테닉 그리고 아로마틱 타입으로 나뉜다. 그리고 이러한 모든 종류의 미네랄 오일은 저극성 또는 비극성 디엔 계열의 고무에 높은 상용성을 보인다.

엘라스토머에 대한 가소제의 상용성은 가소제의 최적 효과에 가장 중요하다. 이것은 폴리머와 가소제 양쪽의 상대 극성도에 의하여 주로 결정된다. 두 물질간의 극성도가 거의 같을 때 가소제와 엘라스토머간의 균질하고 안정한 혼합물이 얻어진다. 어떤 경우에는 가공하는 동안에 보이는 삼출, 블루밍, 휘발성, 증기발생과 같은 형태로 나타나는 가소제의 분리현상 없이, 목적인 가공성과 물리적 특성을 얻기 위해서는 충분한 상용성이 필요하다.

그림 39는 극성도에 따라 엘라스토머와 에스테르 가소제를 분류해 놓았는데 이를 통하여 적절한 가소제를 선택할 수 있다.

미네랄 오일은 포함되지 않았는데 미네랄 오일들 중에서 아로마틱 성분이 높으면 극성이 높고 파라핀 성분이 높으면 사실상 비극성이기 때문이다.

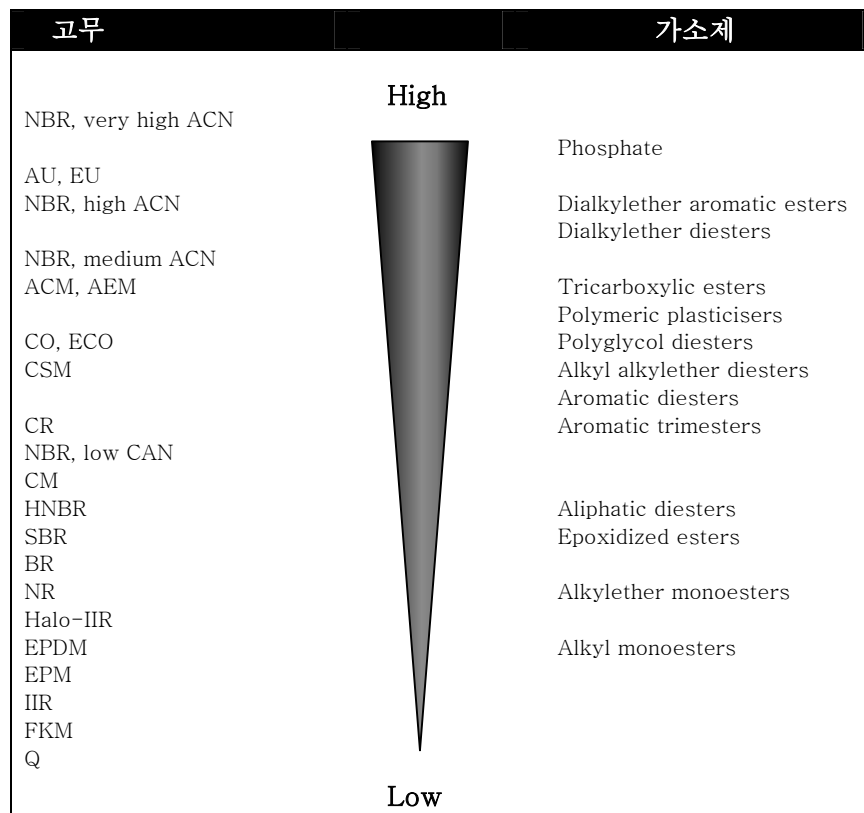


그림 39

액상 엘라스토머는 가공조제로 볼 수 있는 가소제이다. 이것은 가황 시에 보조 가교를 하고 추출되어 나오지 않는다. 가황물의 특성은 거의 변화되지 않는다.

에스테르는 합성 가소제 중에서 가장 널리 사용되는 형태이다. 비용과 상용성의 이유 때문에 주로 극성 고무에 사용된다. 이것의 주기능은 가공을 개선하는 것 보다는 특성을 수정하는 것이다. 많은 경우에 저온 유연성과 황화물의 탄성도를 보강한다. 주로 NBR, CR 그리고 CSM에 사용된다.

에스테르 가소제는 일반적인 목적의 가소제와 특성 수정을 목적으로 하는 다음과 같은 성능을 가지는 전문 가소제로 분류된다.

- 저온 유연성
- 내열성
- 저 추출성
- 난연성
- 대전 방지성

에스테르 가소제의 단량체로부터 만들어지는 프탈산 에스테르는 가격이 상대적으로 싸기 때문에 가장 큰 그룹을 형성한다. 알코올 성분의 탄소 사슬 길이는 C4 에서 C11 이고 혼합 알코올은 에스테르화 공정에서 종종 사용된다. 사슬에 있는 탄소원자의 개수와 가지수의 정도는 에스테르의 특성을 결정한다. 탄소 원자수의 증가는 상용성, 휘발성 그리고 수용성을 감소 시킨다. 가지가 많으면 저온 특성이 좋지 않게 되고 휘발성이 높게 되며 산화가 되기 쉽고 높은 전기 저항을 가지게 된다.

특히 저온 특성과 가황물의 탄성도를 개선하는 가소제는 글루타릭(glutaric), 아디픽(adipic), 아제라익(azelaic) 그리고 세바식(sebacic) 산이다. 이것들은 대부분 2-에틸헥사놀(2-ethylhexanol) 또는 이소데카놀(isodecanol)과 같은 가지를 가진 사슬을 가지는 알코올을 에스테르화 한 것이다. 올레이트(oleates)와 티오에스테르(thioesters)는 종종 CR에 사용된다. 트리에틸렌 글라이콜 (triethylene glycol)과 테트라에틸렌 글라이콜(tetraethylene glycol) 또는 아디픽(adipic)과 세바식(sebacic) 산의 글라이콜 에테르와 티오에테르(thioethers)는 NBR과 CR의 저온 가소제로 사용된다.

효과에는 큰 차이가 없음에도 불구하고 많은 종류의 저온 가소제들이 존재한다. 결국 휘발성이나 상용성과 같은 특징으로 제품을 선택하게 된다.

내열성 가황 제품은 낮은 휘발성을 가지는 가소제를 필요로 한다. 그러나 여기서 휘발성이 낮다는 것은 제품 자체의 휘발도를 의미하는 것이 아니라 상용성과 이동성(migration)에 따른 가황 제품으로부터의 휘발성을 말한다.

예를 들어, 극성 엘라스토머에 특히 적합한 가소제는 점착부여제로 작용하는 트리멜리테이트(trimellitates) 또는 펜타에리트리톨 에스테르(pentaerythritol esters), 중합 에스테르 (polymeric esters) 그리고 아로마틱 폴리에테르(aromatic polyethers) 등이다. 일반적인 에스테르 가소제와 비교하여 이것들은 가공하기 좀 힘들다. 특히 폴리머 에스테르는 오일이나 지방족 용매에 의한 추출에 분명한 저항성을 보인다. 이러한 가소제들의 그룹은 HNBR, ACM 그리고 CSM과 같은 열적으로 안정한 엘라스토머에 기초를 둔 내열성 가황 제품이 사용 될 수 있음이 증명되었다.

난연성 에스테르 가소제는 염소화 파라핀과 같은 할로젠을 포함한 제품들을 이제는 사용할 수 없기 때문에 상대적으로 중요한 역할을 한다. 이런 목적으로는 인산염 에스테르가 종종 사용된다. 내열성이나 저온 특성과 관련된 적절한 선택을 할 수 있도록 많은 형태가 유통되고 있다. 이러한 것들에는 알킬(alkyl) 에스테르, 아릴(aryl) 에스테르 그리고 혼합된 형태의 에스테르가 있다.

대전 방지 가소제는 또 다른 중요한 그룹이다. 이러한 대전 방지 가소제는 상용성이 제한되어 있기 때문에 가황물의 표면에 축적되어 표면 저항을 감소 시킨다. 이러한 것으로 잘 알려진 것들은 폴리글라이콜 에스테르와 에테르 이다.

가소제를 이용한 가공

통상 투여량의 가소제를 투-롤-밀(two-roll mills) 또는 internal mixer에서 사용하는 것은 비교적 쉽다. 가소제는 필러를 섞는 동안에 분산효과를 냄과 동시에 컴파운드의 점도와 가공온도를 낮춘다.

일반적으로 합성가소제는 컴파운드 저장 안정성이나 스코치 안정성 (scorch safety)에 거의 영향을 미치지 않는다.

Schill & Seilacher, “Struktol”사의 가소제 제품들과 사용

Schill & Seilacher, “Struktol”사에는 다양한 종류의 전문 가소제 제품이 있고 이러한 제품들은 응용 차트(application chart)에 나와 있다.

예비 분산 첨가제(Preparations)

녹는점이 높거나 쉽게 뭉치는 경향이 있는 어떤 재료들은 믹싱 시 잘 혼합되지 않고 분산에 어려움이 있어 문제를 야기시킨다. 또 다른 재료들은 활성도가 높아 아주 소량을 넣어도 되는 경우가 있다. 이 경우 탁월한 가공성을 지닌 예비 분산 제품이나 혼합물을 생산하는 분산 시스템을 이용할 수 있다.

몇몇 촉진제와 같은 일부 고무 약품들은 제한된 저장 안정성을 보이고, 어떤 것들은 습기(CaO) 또는 산화에 민감하다. 따라서 이러한 것들은 적절한 고착제나 코팅제를 이용하여 보호해야 한다.

많은 약품들은 비산하기 쉬운 분말형이어서 취급이 힘들고 잘 분산되지 않는다. 이러한 물질들은 정전기를 띠기 쉽고 이렇게 되면 혼합하기가 더 힘들어 진다. 비산하는 분말은 독성학적으로나 화학적으로 바람직하지 않기 때문에 화학 산업에서는 비교적 일찍부터 바인더나 분산제를 사용하였다. 일반적으로 예비 분산 첨가제들은 코팅되어 있고, 비산하지 않는 분말형이거나, 그레놀 타입 또는 거의 들러 붙지 않는 마스터배치 형태이며 페이스트 상은 드물다.

가공이 쉬운 분말형은 대부분 오일 또는 분산제가 함유된 미세한 입자의 분말 상 화학 물질이다. 매우 균질한 이 혼합물은 취급이 용이하고 평량이 쉬우며, 컴파운드 내에서 쉽고 고르게 분산될 수 있다. 오일과 분산제는 화학물질에 대한 보호기능 역시 가지고 있다.

그레놀 형태는 다루기 쉽기 때문에 널리 사용되고 있다. 가장 간단한 형태는 순수하고 낮은 녹는점을 가지는 화학 물질의 용융을 통하여 얻을 수 있는 그레놀 형태이다. 그레놀은 때로 화학 물질에 다양한 바인더를 섞어 놓은 혼합물이다. 왁스, 오일, 라텍스, 지방산 유도물 그리고 엘라스토머가 바인더로 사용된다.

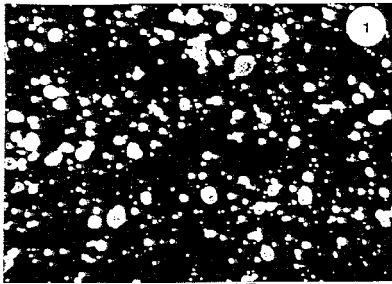
그레놀의 형태는 마이크로비드(microbeads), 마크로비드(macrobead), 정제(pastilles), 실린더(cylinders)형, 구상(spheres), 육면체(cubes), 그리고 압축 형태 등으로 존재한다.

대부분의 그레놀 형태의 화학제품은 매우 미세하게 분산되어 있어 컴파운드 내에서 분산이 아주 잘 된다. 그레놀의 또 다른 장점은 비산하지 않고, 계량이 용이하며 (특히, 자동계량이 가능하다), 좋은 안정성 그리고 믹싱 시간과 발열을 줄일 수 있는 분산성을 가진다는 것이다.

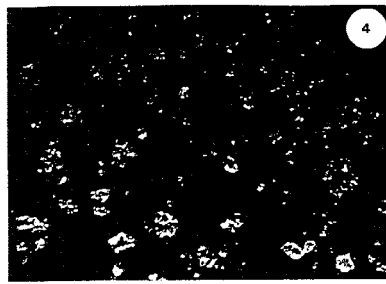
고무 생산 업체에서 자체적으로 사용하는 약품과 고무를 가지고 생산하기도 한 전통적인 마스터 배치는 전문 업체에 의해 별도로 생산되는 폴리머 바운드 형태의 그레놀의 소개로 그 중요성을 잃게 되었다.

페이스트(paste)는 다루기가 힘들기 때문에 근래에 들어서는 거의 사용되지 않는다. 예비 분산 첨가제에서 얻을 수 있는 효과는 오일로 처리한 제품과 예비 분산시킨 용해성 황과 불황성 황과의 비교를 나타낸 그림 40에서 확연히 드러난다.

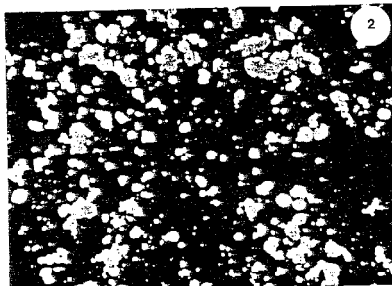
STRUKTOL사의 예비 분산 황 제품의 우수한 분산성



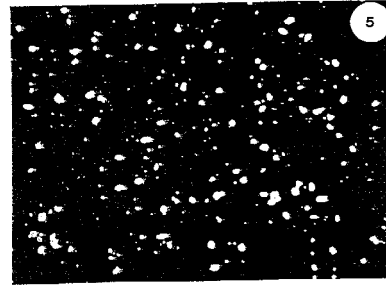
Conventional insoluble sulphur



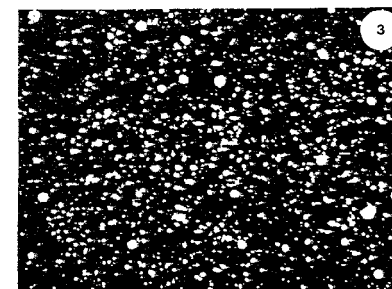
Conventional soluble sulphur



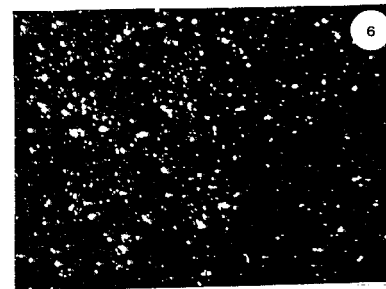
Oil-treated insoluble sulphur



STRUKTOL soluble sulphur preparation



STRUKTOL insoluble sulphur preparation



STRUKTOL insoluble/soluble sulphur preparation

Superior dispersion of STRUKTOL sulphur preparations

Schill & Seilacher, “Struktol”사의 조제품들과 사용

Schill & Seilacher, “Struktol”사는 가공을 쉽게 하기 위해서 분산시키기 어려운 금속 산화물과 유황을 가지고 많은 전문적인 예비 분산 첨가제들을 개발해 왔다. 이들은 알갱이 형태나 비산하지 않는 분말의 형태로 공급된다.

예비분산 금속산화물

이 제품은 산화 아연, 과산화 아연 그리고 산화 마그네슘을 예비 분산 시킨 상품들이다. 이들은 각각의 화학 물질들과 분산제를 이용하여 만들어져서 저장 안정성을 강화하고, 계량이 쉽고, 다루기가 쉽고, 분산성이 좋으며 비산 되지 않는 그레놀과 분말이다. 이것은 가공성을 좋게 하고 배치간의 균질성을 개선하는 데 기여한다. 이것들은 빠르게 혼입되기 때문에 믹싱 사이클이 짧아 질 수 있고 그 결과 컴파운드의 발열을 최소화 할 수 있다. 이러한 종류의 상품들은 응용 차트 (application chart)에 나와 있다.

예비분산 황

황은 고무 컴파운드 내에서 분산 문제를 야기시키는 것으로 알려져 있다. 따라서 용해성 유황, 불용성 유황 그리고 콜로이드 유황을 구분하는 것이 매우 중요하다.

콜로이드 용액으로부터 만들어 지는 콜로이드 밀 또는 황의 침전물을 갈아서 만드는 콜로이드 유황은 라텍스 컴파운드에 아주 적합한 매우 미세한 크기의 황이다. 이것은 거의 침전되지 않을 뿐만 아니라 분산도 매우 잘 된다.

고 정도의 고무 컴파운드에서는 대체로 고순도(99.5%, min.)의 천연 용해성 유황이 사용된다. 쉽게 분산될 수 있는 중간 정도의 입자 크기가 주로 사용된다.

대부분의 고무 컴파운드는 상온에서 각각의 고무에 녹을 수 있는 양보다 더 많은 양의 황을 포함한다. 그러나 믹싱하는 동안에 믹싱 온도가 황을 충분히 녹일 수 있을 정도로 높기 때문에 대부분 완전히 용해된다. 냉각하는 과정에서 컴파운드 내에 과포화 용액이 형성되어 이것이 이후 표면으로 전이되어 육안으로도 보이는 황 결정체의 원인이 된다.

결정화는 용해도가 한계에 도달하면 발생하고 그 전이 속도는 필러 함량과 엘라스토머의 종류에 따라서 다르다. 고 충전된 컴파운드는 낮은 전이 속도를 보인다. 그리고 NBR, EPDM 또는 IIR에서 보다는 NR과 SBR에서 좀 더 많은 황이 용해된다. 이는 IIR에서 황을 믹싱하는 시간이 더 필요하다는 것을 설명 해 준다. 용해도와 전이속도의 차이는 다른 고무를 브랜딩 한 컴파운드를 오랜 시간동안 저장할 때 문제를 야기시킬 수 있다. NR/BR 또는 SBR/BR 브랜드 된 컴파운드는 장기간 저장 한 후에 가황을 하게 되면 인장강도와 신장율의 감소를 보일 수 있다. (그림 41)

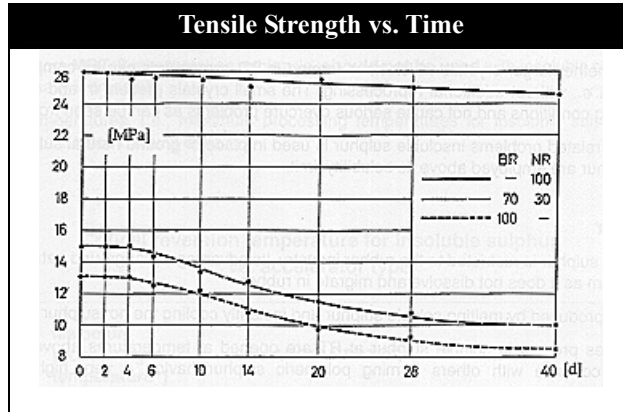


그림 41

황은 BR에 잘 녹지 않고 NR 또는 SBR에서보다 확산 속도가 높기 때문에 BR에서는 상대적으로 큰 사방정계의 황 결정이 형성될 수 있다. 그러므로 성형하기 전에 장기간 저장을 하였다면 다시 한 번 더 믹싱을 하여 주는 것이 바람직 하다. 그리고 가황은 가능한 일찍 해 주어야 한다. 이러한 문제를 효과적으로 대처하기 위해서 황의 용해도 허용치 보다 많은 양을 사용 할 경우, 갈아서 만든 일반 황을 대신하여 불용성 유황이 사용된다. 불용성 유황은 고무에 녹지 않는 장점을 가지고 있으므로 전이되지 않고 블루밍의 문제를 야기시키지 않는다.

불용성 유황은 가용성 유황을 녹였다가 뜨거운 황을 상온으로 즉시 식혀서 만든다. 이 때 유기용제와 엘라스토머에 녹지않는 고분자의 황이 생성된다. 믹싱 시에는 불활성의 필러와 유사한 양식을 보이는 분체 부유물로써 고무 컴파운드에 존재한다. 가공하는 동안에는 불용성 유황의 안정성이 고려되어야 한다. 즉, 준 안정 상태로서, 특히 고온과 알칼리성 물질의 영향으로 사방정계 황으로 급속히 전환할 수 있다. 그러므로 가공온도는 계속해서 최대 100°C를 초과 해서는 안된다. 컴파운드내에서 불용성 유황이 잘 분산되게 하기 위해서는 분체 크기를 특별하게 작은 크기로 만드는 것이 요구된다. 그러나 불용성 유황은 정전기를 아주 쉽게 띄는 성질을 가지고 있기 때문에 이렇게 하는 것은 엘라스토머 내에서의 분산을 어렵게 한다.

위에서 말한 문제들 때문에 Schill & Seilacher, “Struktol”사는 적절한 예비 분산 유황을 만들게 되었다. 이 제품들은 쉽게 혼합이 되고 훌륭한 분산성을 가진다. 이러한 이유로 인하여 혼합 사이클의 마지막에 비교적 낮은 온도에서 짧은 혼합시간에 혼합하는 것이 필요하다. 황은 특별한 분산제와 계면활성제로 처리된다.

Schill & Seilacher, “Struktol”사의 제품들은 응용 차트 (application chart)에 기술되어 있다.

활성제(Activators)

활성제는 특히, 일반적인 황 가황에서, 가황을 돕기 위한 가공 첨가제이다. 사실 이것들은 좀 더 정확하게 말하자면 가황 활성제라고 불러야 한다.

거의 모든 유기 촉진제(accelerators)들은 효과를 극대화 시키기 위하여 무기나 유기 활성제를 동시에 필요로 한다. 가장 중요한 무기 활성제는 산화 아연이다. 유기 활성제에는 스테아린산(stearic acid), 팔미틱산(palmitic acid), 그리고 로릭산(lauric acid)과 그들의 아연 염을 들 수 있다. 이들은 또한 필러의 혼합과 분산을 돕기도 한다. (→ 윤활제와 분산제를 참조)

가황 활성제의 분명한 모습 중의 하나는 비교적 적은 양을 사용하여도 가황 상태(state of cure)의 분명한 증가를 볼 수 있다는 것이다.

많은 촉진제들, 특히 MBT나 MBTS와 같은 티아졸(thiazoles)계의 촉진제들을 사용할 때, 고무-황-촉진제-산화아연 시스템에서 상기에 언급된 지방산을 첨가하면 추가적인 활성화 작용이 일어난다. 이로 인해 물성이 현저하게 개선된다.

멀캅트계의 촉진제와 알카리계의 촉진제를 병행 사용할 때 지방산을 첨가하면 가황의 시작을 크게 조절할 수 있다. 스코치(scorch) 안정성이 개선 됨과 동시에 물성이 개선될 수 있다.

촉진제를 기초로 황과 산화 아연 그리고 지방산의 복합체가 사실상 가황을 촉진시키는 물질이다. 이것은 Struktol Company of America의 Vander Kooi박사에 의하여 잘 설명되어 있다.

2가의 아연, 카르복실산, 황 그리고 촉진제로 구성된 복합체의 활성화도는 가황하는 동안에 황 결합을 조절한다.

전이 원소체로서의 아연은 상대적으로 강한 보조 결합을 형성할 수 있는 능력이 있으며 그 결과로 만들어지는 복합체는 상당히 안정하다.

아연의 전자구조로 인하여 전형적인 4, 5 또는 6 등위 복합체 (注: 쉽게 활성화 되는 금속 족에서 나타나는 가 전자 형태가 변화 할 수 있는 복합체)가 형성될 수 있다. 티아졸(thiazoles)과 디티오카보메이트(dithiocarbamate) 촉진제들을 이용한 가황에서 만들어진 지방산을 가진 그러한 복합체들은 유리되며, π 와 π -아릴(allyl) 복합체가 아연과 간단한 형태의 올레핀(olefins) 래디칼들 사이에서 형성된다.

아연 이온이 그 전자 껍질의 팽창과 수축을 통하여 복합체의 활성화를 일으키고 이것이 가황 공정의 원동력으로 작용하는 것으로 생각된다.

황 고리의 개환 반응 (그림 42)과 가교 반응 (그림 43)을 Vander Kooi가 예를 들어 보여 주고 있다.

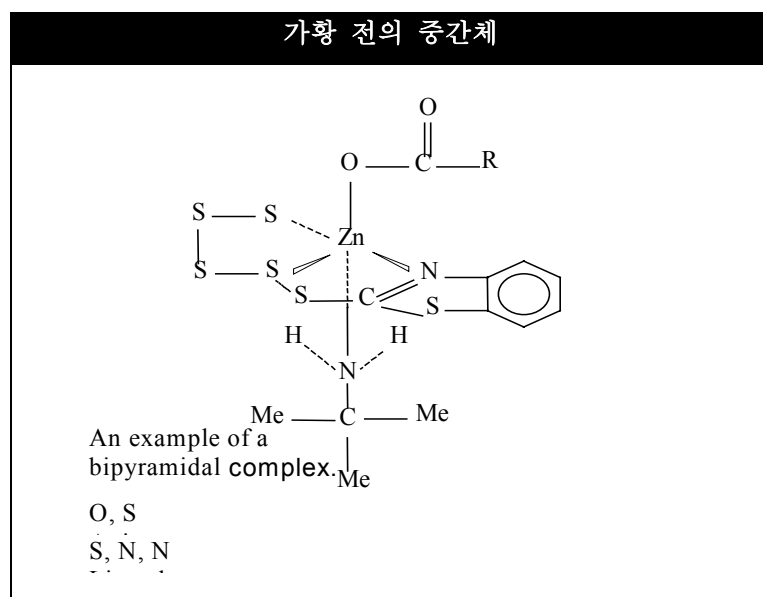


그림 42

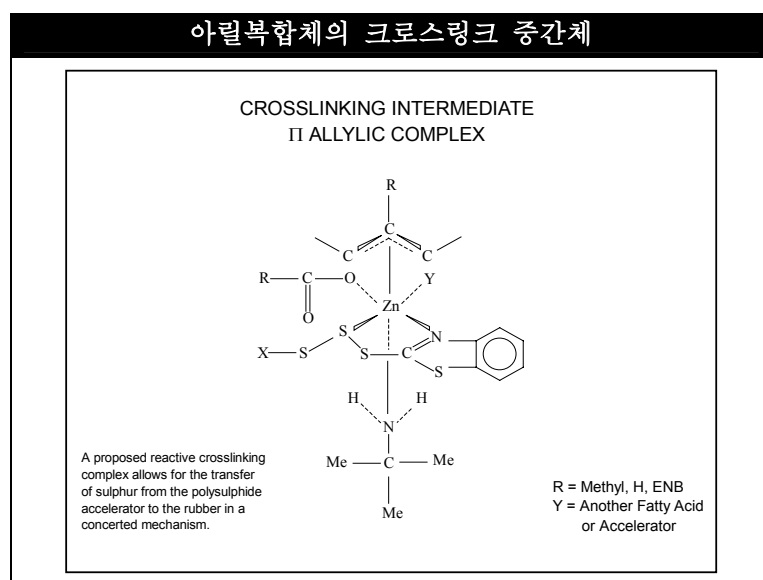


그림 43

황 고리의 개환은 황, 두개의 아미노 리간드와 음이온 산소 (TBBS의 분절)간의 결합과 황과 음이온 산소 바이피라미드 (注: 피라미드형태를 위,아래로 붙여놓은 형태) 복합체로 묘사되어 있다. 중간 물질로서 형성된 복합체들은 올레핀에 조절된 활성 복합황을 결합할 수 있게 함으로써 가교가 형성되도록 한다. 이차 촉진제들 역시 이러한 구조에 포함되어 활성화 된다.

이러한 모델로 다른 종류의 가교를 설명할 수도 있다. 또한 이것은 다양한 고무들간의 활성에너지와 반응속도 차이를 이해 할 수 있도록 해 준다. 또한 지방산의 이중결합과 cis-결합사이의 경쟁 반응도 이해될 수 있다. 이러한 반응은 아마도 엘라스토머에 아연비누의 일부분을 붙인 다음 2차적인 이온 망상 구조를 개시하는 것으로 이해될 수 있을 것이다.

아연 비누를 사용할 때 종종 볼 수 있는 우수한 기계적 물성은 산화 아연에 비해서 지방산염이 갖는 더 좋은 용해성과 활제나 분산제로서의 역할을 통해서 촉진제와 필러들을 잘 분산시킬 수 있는 특성과 연관있어 보인다.

멜캅토(mercapto) 촉진제를 기초로 하는 가황계에 지방산 또는 이와 상응하는 아연 비누를 첨가하면 모듈러스, 인장강도, 경도 그리고 탄성도를 증가시킬 수 있다. 그러나 제한된 상용성 때문에 일부제품에는 블루밍이 일어날 수 있다는 것을 고려해야 한다.

지방산들의 효과는 그들의 구조에 크게 기인한다. 활성 효과는 사슬의 길이에 따라 증가한다. 스테아린산(stearic acid)과 스테아린산으로 만든 아연 염은 비교적 저렴하기 때문에 고무산업에서 장기간 사용되어 왔다.

몇 년 전 NR 타이어 컴파운드에 스테아린산을 많이 첨가하면 (6 phr) 내마모성, 발열, 그리고 리버전(reversion)내성이 현저히 개선됨을 발견하였다. 인장변화도 감소되었다. 이러한 발견에 따라 특정한 지방산들과 이 지방산으로 만든 염에 기초를 한 최적화 된 제품들을 개발하기 위해서 Schill & Seilacher, “Struktol”사의 연구소는 많은 노력을 기울였다.

스테아린산의 양이 많으면 많을수록 많은 수의 좀 더 안정한 단황 가교(monosulfidic bond)와 안정된 가교 상태가 증가되며, 당연히 충분한 리버전 내성과 영구 압축 변형율도 개선된다.

일반적인 지방산들은 로릭산 (lauric acid), 올레익산 (oleic acid) 그리고 스테아린산 (stearic acid) 산과 같이 포화 또는 불포화의 C12에서 C18의 탄화수소를 가진 끝은 사슬의 산이다. 이러한 산들은 천연 원료 물질들을 정제하여 여러 형태로 조합된 물질로 존재한다.

고무에 사용되는 아연 비누		
카르복실산	제품	녹는점 (°C)
불포화	Zinc tallate	80 – 100
불포화 / 포화	Zinc tallowate	95 – 105
포화	Zinc laurate	120 – 130
	Zinc stearate	120 – 130
가지가 있는 형태	Zinc ethylhexanoate	액상
고리 형태	Zinc naphthenate	액상
	Zinc resinate	130 – 200
아릴 형태	STRUKTOL AKTIVATOR 73	95

그림44

다양한 지방산의 아연염을 시중에서 구할 수 있다. (그림 44)

지방산들의 구조에 따라 그들의 아연 염들은 고무 컴파운드(그림 43)에서 상당히 다른 효과를 보인다. 이러한 아연 염들의 물성은 금속 함량에 대한 유기질 부분의 비율과 그 구조에 의하여 결정된다. 탄소의 수가 6~8을 넘으면 물에 거의 녹지 않는다. 소수성 그룹은 용해도 상수를 결정한다. 다시 말해 계면활성제와 같다. 따라서 이들은 엘라스토머 사슬사이에 마이셀(micelle) 층을 형성한다. 따라서, 컴파운드의 흐름성을 개선할 수 있다.

다양한 종류의 유기산의 비누들이 구조에 따르는 특성 의존성을 검증하기 위하여 NR을 이용하여 실험하여 왔다. 사슬의 길이(그림 46), 가지(그림47) 그리고 아릴 그룹의 함량이 가교밀도와 리버전 내성에 미치는 영향을 고찰하였다. 사용된 고무 컴파운드는 실제 타이어 배합을 이용하였다. 과 가황 후의 모듈러스의 잔존량 (그림 49)과 영구 압축 변형률 값의 감소 (그림 50)은 여러가지 산의 구조에 의한 효과를 보여준다.

가교 밀도와 망상의 구조는 아연 비누의 구조와 투여량에 의하여 조절되지만 효과를 보기 위해서는 엘라스토머의 구조 또한 함께 고려되어야 한다.

아연비누의 구조에 따른 가황 효과

CURE EFFECTS

DUE TO Zn SOAP STRUCTURE

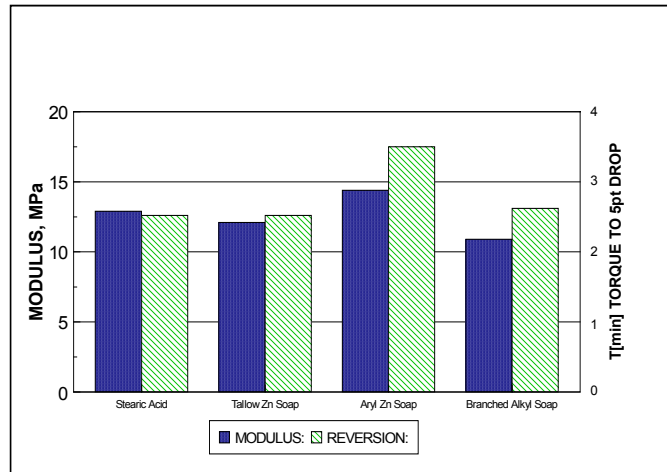


그림 45

여러 가지 선형 지방산 종류로 만든 아연 비누의 리버전 방지 효과

REVERSION RESISTANCE WITH Zn SOAPS

LINEAR FATTY ACIDS

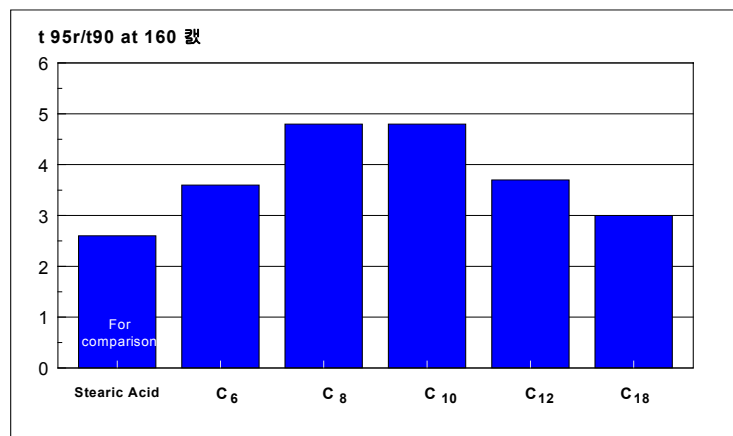


그림 46

가지가 있는 C8-C10의 아연 비누의 리버전 효과

REVERSION EFFECT OF FATTY ACID BRANCHING

C8 - C10 Zn Soaps

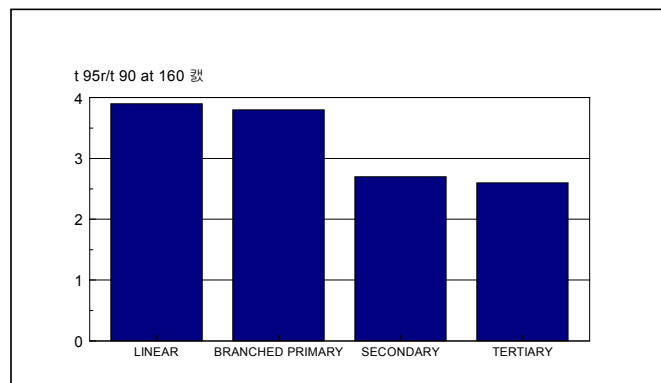


그림 47

C16 ~ C18의 포화 / 불포화 산의 혼합물로부터 만들어 지는 아연 비누는 가황 활성화제라기 보다는 윤활제에 가깝다. 그러나 지방족(aliphatic), 아릴(aryl)그룹이 있고 가지가 있는 지방산(aliphatic acid)에 기초를 한 아연 비누는 가황 활성화제로서의 분명한 효과를 보여준다 (그림 45). 높은 리버전 내성은 C8 - C10의 산으로 만들어진 선형 아연 비누를 사용하여 얻을 수 있다. 가지가 있는 지방산에 기초를 한 아연 비누들 간의 비교에서 일차 가지의 카르복실 산 (carboxylic acid) 또한 리버전(reversion) 방지에 좋은 효과가 있다는 것을 보여준다.

또한 아릴(aryl)그룹의 높은 극성과 활성화도 역시 리버전 내성 (reversion resistance)에 대하여 효과적인 제품을 만들 수 있도록 한다.

부가적으로 아릴 아연 염(aryl zinc salts)은 그림 51에서 보는 바와 같이 압출 속도를 분명하게 증가시킨다. 지방산과 이에 맞는 아연 염의 올바른 선택을 통하여 디엔(diene)고무 특히 NR배합에서 더 나은 가황 특성을 얻을 수 있다. 즉, 가황속도, 가교밀도 그리고 황 결합의 종류 등을 조절할 수 있다. 이렇게 함으로써, 개선된 리버전 내성 (reversion resistance), 탄젠트 델타(tan delta)와 저 발열 같은 동특성의 개선 그리고 낮은 영구 압축 수축율과 높은 모듈러스와 같은 더 좋은 물리적인 특성을 가질 수 있게 된다.

이러한 아연 비누를 사용할 때, 특히 사용량을 늘일 경우, 스테아린산(stearic acid)의 일부 혹은 전체를 대체할 수 있다. 더우기 산화 아연의 투입량을 줄일 수 있다.

Schill & Seilacher, “Struktol”사는 다양한 종류의 상품을 개발 하였는데 그 중에서 STRUKTOL AKTIVATOR 73 A와 STRUKTOL ZEH가 가장 많이 사용되고 있다.

STRUKTOL ZEH는 zinc-2-ethylhexanoate이다. 고무에 용해되는 성질로 두 제품은 투여량을 높여도 상용성이 좋으며 부르밍의 우려가 없다. STRUKTOL ZEH는 용해성 EV 가황계의 일부로 매우 효과적이라는 것이 입증되었다.

많은 실험을 통하여 습득한 전문 지식과 지방산의 적절한 선택을 통하여 가공성과 가황 특히 리버전 방지를 개선할 수 있는 아주 흥미로운 가능성을 가질 수 있게 되었다. 이에 따라 Schill & Seilacher, “Struktol”사는 많은 제품을 선보여 왔는데 그 중에서 선별한 선형 카르복실산의 아연 비누와 아로마틱산 아연염의 혼합물인 STRUKTOL AKTIVATOR 73 A는 매우 성공적인 제품이라 할 수 있다.

STRUKTOL EM 73은 STRUKTOL AKTIVATOR 73 A와 동일하나 연화점이 60℃로 낮기 때문에 롤밀(two roll mill)에서 쉽게 혼합될 수 있다.

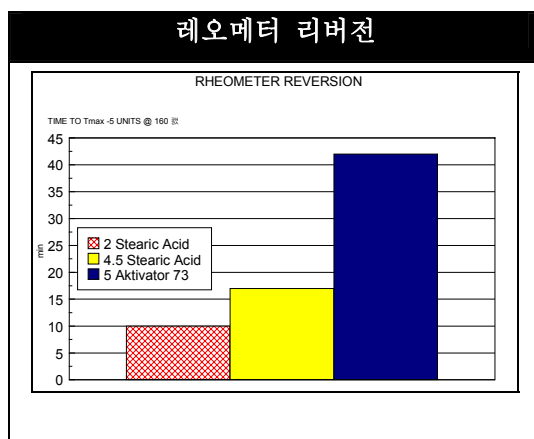


그림 48

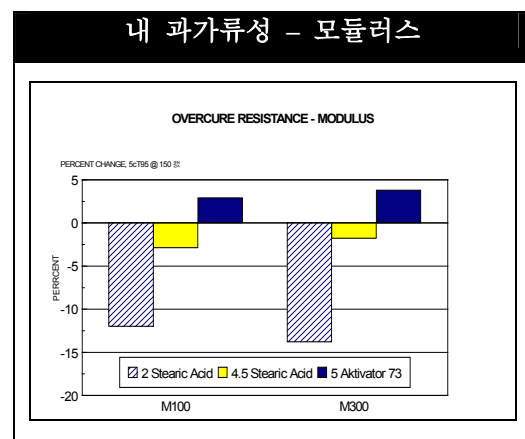


그림 49

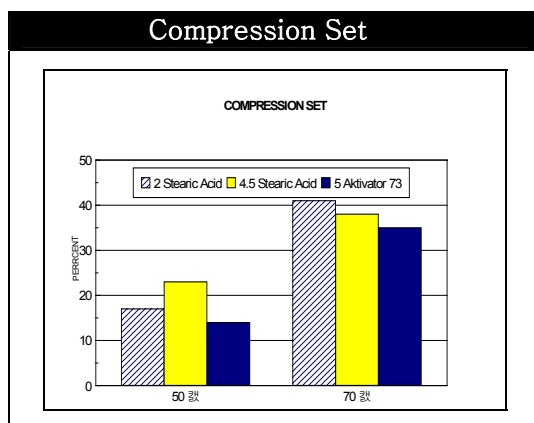


그림 50

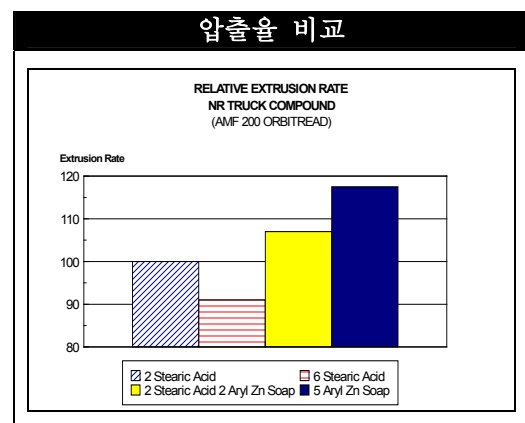


그림 51

가황 활성제 이용한 가공

활성제의 분산 효과가 가장 중요할 경우 활성제는 믹싱 초기에 고무에 투입되어야 하고, 윤활 효과가 중요할 때는 가능한 한 나중에 투입해야 한다.

그림 52에 제품들의 특징과 적용분야가 요약되어 있다. 추가적인 정보는 응용 차트(application chart)에 나와있다.

PRODUCTS	Activator 73 A	ZEH	IB 531
FUNCTIONS			
Extremely low-viscosity compounds		★	★
Filler activation	●		●
Sponge compounds		★	●
Cure activation	★	●	★
Improved hot tear resistance		●	★
APPEARANCE	Pastilles	Liquid	Powder
Loading factor			
LEVEL phr ^{min} max	2 4	3	0.5 3
POLYMER			
NR	★	★	★
SBR	●	●	★
BR	●	●	
EPDM	●		●
NBR	●	●	★
IIR			●
Halo IIR			★
★ Very good ● Good			

그림 52

이형제

이형제는 서로 붙어 있는 표면의 접착력을 감소시키는 물질이다.

이형제라는 말은 일반적으로 믹서의 “위그웨그” 시트 또는 몰드의 빈 공간 같은 곳에서 미가황 고무의 점착성을 감소시키는 데 사용되는 물질을 일컫는 말이다. 몰드 이형제는 가황된 컴파운드의 탈형을 쉽게 해주고 몰드의 오염이 시작되는 것을 감소시킬 수 있다.

윤활제는 가끔 고무 부품의 어셈블리를 용이하게 하기 위해 가황물이 미끄러지는 특징을 가질 수 있게 하기 위하여 사용되기도 한다.

이형제는 오늘날 고무 가공에 있어 경제적인 생산과 각종 가공 문제들을 해결할 수 있도록 하여 품질을 개선하기 때문에 점점 더 중요한 위치를 차지하고 있다. 대부분의 다른 고무 약품과는 달리 그 구조와 효과 사이의 상관 관계가 거의 연구되어 있지 않을 뿐더러 매우 복잡한 분야이기도 하다. 그러므로 이 분야에서는 아주 특정한 제품의 개발이 필요하다. 다른 가공 첨가제들과 함께 시장에서 이 제품의 숫자는 지속적으로 증가하고 있다. 종종 특정한 공장의 가공 설비에 적합하도록 주문형 생산 제품이 사용되기도 한다. 대부분의 이형제들은 조합된 제품들이다. 예를 들어서, 반영구적인 몰드 이형제의 한가지 성분은 다른 성분이 실제의 이형 기능을 갖는데 반하여 이형성을 나타내는 필름이 몰드에 잘 붙도록 할 수 있는 기능을 한다.

미가황 컴파운드와 공정 중의 물질에 대한 이형제

대부분의 미가황 컴파운드는 비교적 높은 점착성을 띄게 되어 적절하지 않은 시트 브로킹이나 예비 성형물, 압출물을 만들어 낸다. 이러한 이유 때문에 이형제는 부품의 표면에 필름을 형성시키기 위하여 사용된다. 이러한 필름은 유동성을 가지면서 안정하여야 한다. 그러나 시트 또는 피딩 스트립(feeding strips)의 후공정에서 이형제는 쉽게 컴파운드에 혼입되어야 하고 성형을 하거나 가황에 장애가 되어서는 안된다. 프로파일(profiles)과 호스를 생산하는데 사용되는 이형제는 어떠한 경우에도 최종 제품의 표면을 나빠지게 해서는 안된다.

고무 가공의 초기부터 탈크, 진흙(clay), 마이카(mica), 아연, 스테아레이트(stearate), 옥수수 전분과 같은 물질들을 기초로 하는 방착제(dusting agents)가 사용되어 왔다. 그러한 종류의 방착제(dusting agents)는 비교적 좋은 이형 효과를 가지고 있지만 작업장에 심각한 오염 문제를 야기시킨다. 이러한 이유로 사용자들은 안정제로서 비누가 포함된 수용성 현탁액으로 바꾸게 되었다. 이렇게 함으로써 가루의 비산이 줄고 방착제가 표면에서 더욱 균일하게 분포될 수 있다.

그러나 컴파운드의 후처리 공정에서 미립자인 방착제(dusting agent)는 특히 덩어리로 뭉칠 때 문제가 발생한다. 돌출물이나 흐름 자국이 생기고 압출물의 생산에 문제를 야기시킬 수 있다. 현탁액은 노즐을 오염시키거나 막히게 하여 बै치오프설비에 문제를 야기시키기도 한다.

오늘날 이형제의 대부분은 수용성이고 분산되기 쉬운 계면활성제(비누들)와 필름을 형성하는 물질(메틸 셀룰로스, 폴리비닐 알코올)의 혼합물이다. 때로는 압출기 피딩시 스트립 컴파운드의 미끄러짐을 막기 위해 상대적으로 건조한 필름을 형성시키고자 분산이 잘되는 필러를 첨가하기도 한다.

설비의 부식과 비누 성분의 퇴화를 피하기 위하여 부식방지제와 살균제를 함유하기도 한다. 장치 내에서 거품이 일어나는 것을 방지하기 위해서 소포제도 첨가된다.

좋은 이형 효과에도 불구하고 이형제의 성분이 고무 시트의 표면에서 윤활 작용을 해서는 안된다. 만약 표면에 윤활 작용을 하게 되면, 저장할 때 시트의 표면이 미끄러지는 불안정성을 야기한다. 이형제는 컴파운드 내로 쉽게 재흡수되어야 하고, 가황에 영향을 미쳐서는 안된다.

높은 접착력이 요구될 때나 금속과 접촉되는 제품을 만드는 경우에는 고온에서 NR 컴파운드로 쉽게 이동하는 성질을 가진 아연 스테아레이트(zinc stearate)가 주로 사용되고 있다.

슬라브 딥(slab dips)를 생산하는 사람들은 규격화된 제품을 생산하지만 대부분은 특정 문제를 해결하기 위하여 주문 생산품을 제공한다. 이러한 제품의 개발은 주로 실제 경험에 의존된다.

몰드 이형제

몰드를 이용해서 제품을 만들 때 컴파운드는 몰드 표면에 달라 붙는 경향이 있다. 가황물은 몰드에서 떼내기가 힘들고 심한 경우 훼손될 수도 있다. 고무 컴파운드로부터 떨어져 나간 부분은 몰드의 표면에 도료와 같은 형태로 축적되게 된다. 쇼트 블라스트를 이용한 전통적인 크리닝 방법은 시간이 많이 소요되는 비싼 공정일 뿐 아니라 자주 하게 되면 정밀한 몰드를 훼손시키게 된다.

에보나이트(ebonite), 스타이렌(styrene) 레진을 많이 함유한 신발창이나 스폰지 고무와 같이 고온에서 비교적 낮은 점도를 갖는 컴파운드는 몰드의 매끄러운 표면에 잘 달라 붙는 경향이 있어 표면에 공기가 들어가거나 빠져 나가지 못한 공기가 존재하게 되어 결국 가황물의 표면에 함몰 자국이 남게 된다. 과거에는 방착제를 이용하

여 필요한 통기 효과를 얻을 수 있었다. 당시의 방착제는 환경적인 문제 때문에 오늘날에는 사용할 수 없는 탈크(talc)와 마이카(mica)였다.

몰드 이형제의 사용은 이러한 문제를 해결할 수 있게 해 준다. 몰드 이형제에 사용되는 물질들은 매끈하고 밀착성이 강한 불활성 막(film)을 형성할 수 있어야 한다. 그리고 이것들은 화학 물질에 내성을 가져야 하고 열적으로 안정하고 컴파운드에서 낮은 용해도를 가져야 하고 엘라스토머와 비상용성이어야 한다.

또한 이형제로부터 만들어진 막은 오랫동안 여러 번 사용할 수 있어야 한다. 이형제 막은 아주 얇아야 하고 낮은 마찰 계수를 가져야 한다. 이 막은 설비의 정지 시간을 감소시킴과 동시에 비용을 절감하면서 세척 전까지의 몰드 사용 시간을 가능한 길게 만들어 주며 오염으로부터 몰드 표면을 보호한다.

호스 생산에 있어서 만드렐(mandrel)에 미가황 호스를 끼우고 가황된 호스를 빼내는 것은 어려운 일이다. 방착제(dusting agent)는 좋은 이형 효과를 가지기는 하지만 윤활 효과는 거의 없다. 방착제로부터 발생하는 분진 문제는 호스를 생산하는 데 있어서 특히 주의해야 한다.

이러한 용도로 만드렐 이형제가 널리 사용되고 있다.

Schill & Seilacher, “Struktol”사는 모양이 있는 호스를 가황하는 데 특히 적합한 새로운 액체 이형제들을 개발해 왔다. 특허(DE 195 15314 C1)를 취득한 이 제품들은 수용성 폴리에스테르에 기초하고 있다. 이들은 냄새가 없고 무독성이며 물로 쉽게 세척할 수 있다. 제품의 대부분이 생물학적으로 쉽게 분해 될 수 있도록 되어 있다.

오늘날에는 다양한 수요에 대응할 수 있는 취급이 용이하고 효과적인 많은 이형제가 있다. 좋은 이형 특성 이외에도 이러한 제품의 대부분은 몰드의 오염을 감소시키기도 한다. 효과적이고 효율적인 몰드 크리닝을 위해서 특별한 몰드 크리닝 컴파운드도 개발되어 있다.

몰드 이형제는 다음과 같이 분류될 수 있다.

방착제 (dusting agent)

미가황 고무 시트에 사용되는 이형제인 방착제는 탈크(talc), 마이카(mica), 옥수수 전분 등으로 만들어 진다. 이들은 충분한 이형 효과를 주고 몰드에서의 탈기성(에어 빼기)을 좋게 하지만 고무 컴파운드로부터 분리된 재료와 함께 눌러 붙어 몰드의 오염을 더욱 심화시킨다. 방착제를 사용해서 효과를 얻을 수 있는 벨벳 같은 촉감을 지

닌 고무 표면에서 잔여의 방착제를 제거하는 후 처리 과정은 상당히 복잡하다. 방착제를 사용할 때 발생하는 먼지는 상당히 귀찮은 부작용이다. 이러한 이유 때문에 지금은 몰드 이형제로는 거의 사용되지 않고 단지 가끔 용액형 타이어 이형제의 구성 성분으로만 사용된다.

유기 몰드 이형제

몰드 이형제는 물이나 솔벤트에 용존되어 에멀전형, 분산형, 용액형의 형태로 만들어 지는데, 붓으로 칠하거나 스프레이로 뿌려서 뜨거운 몰드에 얇은 막을 형성하게 된다. 일반적으로 이형 효과는 꽤 좋으나 200°C 이상의 가황 온도에서 견디기에는 열적 안정성이 좋지 않을 수도 있다. 그 결과 제품이 분리되어 몰드의 오염을 가속시키거나 부스러기 또는 니스 형태의 축적물이 형성되기도 한다.

이러한 단점에도 불구하고, 또한 실리콘 오일에 기초를 한 제품과는 달리, 유기 몰드 이형제는 일반적으로 가격이 저렴하고 독성이 없기 때문에 가장 널리 사용되는 제품이다. 이들은 종종 실리콘을 기초로 하는 복합 몰드 이형제에 포함되기도 한다. 그리고 실리콘을 사용할 수 없거나 주름이 잡히는 문제 발생 시 사용될 수 있다.

이러한 이형제의 기본 물질은 대부분 지방산의 알카리 염(비누), 계면활성제(alkane sulphonates), 에톡실레이트 알코올(ethoxylated alcohols), 토로콜릭 아마이드(taurpcolic amides), 폴리에테르(polyethers) 등이다. 이형제의 개발 방향은 열적으로 안정한 물질을 찾는 데 있다.

이러한 이형 특성과 더불어 오염 물질에 침투하여 쉽게 몰드로부터 분리되도록 하는 물질들도 선호된다. 느슨해진 오염 물질은 가황물에 부착되어 제거된다. 이렇게 함으로써 몰드는 장시간동안 깨끗하게 유지된다. Schill & Seilacher, “Struktol”사에 의하여 개발된 몰드 크리닝 컴파운드는 이러한 방향으로 개발되었다. 몰드 크리닝 컴파운드는 오염된 물질들을 쉽게 제거할 수 있도록 느슨하게 만드는 아민계 물질(aminic substances)를 포함하고 있고, 가황된 세척 컴파운드를 이용하여 수월하게 오염물질을 제거한다. 컴파운드는 N-nitrosamines를 포함하거나 생성시키지 않는다.

기 언급된 현대의 만드렐 이형제 역시 이러한 그룹에 속한다. 이것들은 만드렐의 표면에 뿌려지는 것이 아니고 호스를 만드렐에 끼우기 전에 호스의 끝을 이형제에 조금만 담근 후 사용함으로써 이형 효과를 줄 수 있다. 가황 후 호스는 만드렐에서 쉽게 분리된다. 이 용도로 사용되는 이형제는 훌륭한 습윤 효과와 함께 물로 쉽게 이형제를 세척할 수 있는 특성이 요구된다.

실리콘 오일 (silicone oils)

실리콘 오일은 유기 이형제에 비하여 좀 비싸기는 하지만 좋은 이형 효과를 보이고 열적으로 안정하기 때문에 스프레이, 수용성 에멀전 또는 용액의 형태로 사용된다. 단점으로는 과산화물과 반응을 한다는 것이다. 즉, 이것은 페록사이드 가황 컴파운드에는 적합하지 않다. 이들은 가황물의 표면 코팅을 방해하고 때때로 표면에 내후성 보호막의 형성을 방해하기도 한다. 또한 이것들의 강한 이형 효과 때문에 국부적인 과농도(over concentration)로 몰딩 시 접착(knitting)을 불가능하게 할 수도 있다. 반면에 실리콘 오일은 가황물 표면에 역마찰 특성과 광택을 나타내기도 한다.

유기 이형제는 때로 낮은 농도의 개별 제품을 이용하기 위하여 실리콘오일과 함께 사용하므로써 각 성분들의 잠재적인 단점을 최소화 시키기도 한다.

반영구적인 이형제

강화 락카와 유사하게 대부분 실리콘 레진을 기초로 하는 이러한 이형 시스템은 몰드에 뿌려 가열하여 굽는다. 이 레진은 물리적 / 화학적으로 몰드의 표면에 부착되어 도포 후 가황 온도로 몰드를 예열하는 동안에 기질에 강하게 접착된다. 탈형이 매우 수월해 지는 효과 외에도 이들은 몰드의 오염을 현저하게 감소시킬 수 있다. 적절하게 사용되었을 때 300nm정도의 극도로 미세한 막이 형성된다. 이것은 그림 53에 있는 FE-SEM 전자 현미경과 AFM 원자 현미경으로 알 수 있다.



그림 53

이러한 이형막은 균일하지 못한 몰드 표면을 고르게 도포하여 매끄러운 코팅이 되도록 한다. 이러한 방법으로 감소된 마찰계수를 얻을 수 있다. 이것은 금속 표면의 절반은 코팅을 하지 않고, 절반은 STRUKTOL PERMALEASE 70으로 코팅한 아래의 사진에서 확인 할 수 있다.

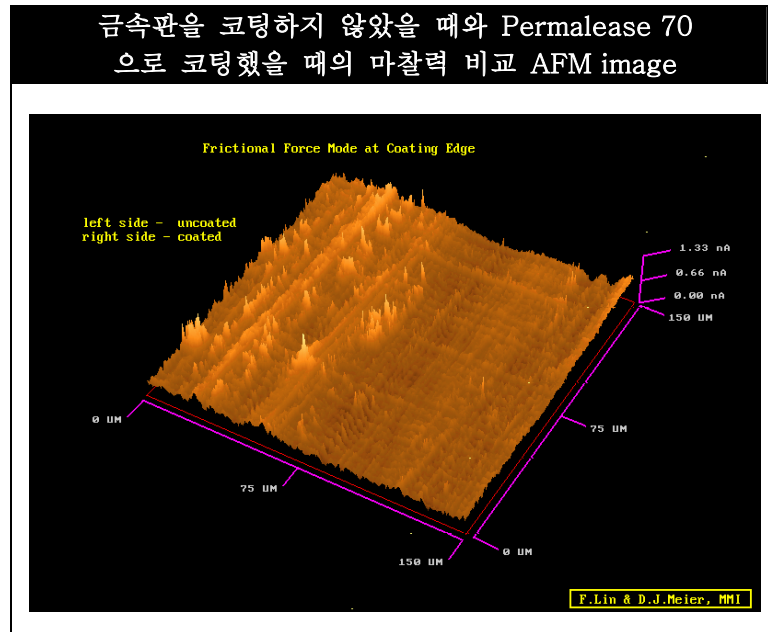


그림 54

몰드 이형제로써 종종 사용되는 Polyetrafluoroethylene(PTFE) 코팅은 기계적으로 약하고 접착력이 매우 낮다.

컴파운드링 윤활제 (내부 이형제)

고무 컴파운드에 첨가되는 윤활제의 이형 효과는 엘라스터머와의 특정한 비상용성을 이용하여 만들어 진다. 이들은 가황 특성을 변화시켜서는 안된다. 그러므로 대부분 개별적인 엘라스토머와 컴파운드에 적용되는 전문 제품이다. Schill & Seilacher, “Struktol”사에 의해 개발된 유기 실리콘 제품은 이 범주에 속하게 되는 데 이 제품은 믹싱과 반제품 생산에 있어 활제의 역할 뿐만 아니라 분명한 이형 효과를 보이기 때문이다.

Schill & Seilacher, “Struktol”사의 이형제들과 사용

Schill & Seilacher, “Struktol”사 제품은 그 적용 범위가 매우 넓다. 많은 표준 제품들이 존재하지만 표준 제품들이 복잡한 요구 사항을 만족시키지 못할 경우에는 소비자가 당면한 특정한 문제를 해결하기 위한 주문형 생산 제품의 생산도 가능하다.

만드렐 이형제 (Mandrel Release Agents)

이 제품들은 독성이 없고 무취하고 차가운 물로도 제거가 가능하고 대부분의 경우 생물학적으로 분해된다.

STRUKTOL MR 150은 수용성, 실리콘이 없는, ECO와 AEM을 제외한 일반적인 엘라스토머용 윤활제이다. 이 제품은 물로 쉽게 세척할 수 있다. 생물학적인 분해는 느리다.

STRUKTOL MR 161은 물에 잘 녹는 생분해성 물질이다. 이것은 특히 AEM radiator 호스의 생산에 특히 적합하다.

STRUKTOL MR 187은 페록사이드와 유황 가황 EPDM에 적합하도록 설계되었다. 물에 잘 녹고 생분해성이 좋다.

STRUKTOL MR 221은 자동화된 호스 생산 시 사용할 수 있도록 설계된 페이스트상으로 호스에 뿌려 사용하는데, 60℃ 이상에서는 액체이고 상온에서 식은 후에는 유동성이 없어 흘러 내리지 않는다. 수용성이고 훌륭한 생분해성을 가진다.

STRUKTOL 226은 주로 NBR호스 생산 시 사용되며 물에 잘 녹고 생분해성이 좋다.

STRUKTOL MR 247은 ECO용으로 주문 생산된 윤활제이다. 이 제품은 물에 에멀전화 되어 있고 생분해성은 느리다.

STRUKTOL MR 322는 수용성 실리콘이고 EPDM을 제외한 모양이 있는 호스에 사용할 수 있는 수분이 포함되지 않은 이형제이다. 생분해성이다.

반영구적인 몰드 이형제

이 물질은 가열된 몰드에 고르게 도포하여 충분히 높은 온도에서 가교시켜 강한 접착력을 가지는 이형막을 형성하게 한다. 몰드의 표면은 이형막이 최적의 접착력을 가지도록 완전히 깨끗하게 해야 한다. 초기 필름 코팅을 하기에 앞서서 쇼트블라스트를 이용하는 것과 같은 기계적인 크리닝 후 에탄올 등의 솔벤트를 이용하여 기름기를 제거하거나 스팀 또는 알카리 크리닝을 한다.

최적의 이형막은 최소한 160°C에서 15분의 간격을 두고 두 세번 골고루 코팅을 했을 때 얻을 수 있다. 더 높은 온도를 유지하면 더 높은 가교 밀도를 얻을 수 있어서 이형막의 마모 저항성을 높일 수 있다. 마모되어 훼손된 이형막은 기계(쇼트블라스트)적으로 또는 알카리용액 (5% 수산화 칼륨 에탄올 용액)에 담가서 화학적으로 제거할 수 있다. 이러한 이형제가 갖는 특별한 장점은 표면에 글자를 인쇄하거나 광택 처리나 접착할 때에 전혀 문제가 없다는 것이다. 낮은 마찰계수로 가황물이 고온 잘 찢어지는 현상을 극복하는 정도까지 가황물의 탈형을 돕는다.

STRUKTOL PERMALEASE 10 과 STRUKTOL PERMALEASE 20은 탄화수소에 용해되어 있는 유기 실리콘에 기초를 한 몰드 이형제 이다. 전형적인 필름 반응은 15분/160°C이다. 이 두 제품은 스프레이 캔의 형태로도 공급된다.

STRUKTOL PERMALEASE 70은 환경 친화적으로 개발된 몰드 이형제의 종류 중 처음으로 만들어진 것이다. 수용성 에멀전이고 이형막은 15분/160°C에서 만들어진 다.

STRUKTOL PERMALEASE 80과 STRUKTOL PERMALEASE 85는 물을 베이스로 만든 제품으로 낮은 가교 온도가 낮은 경우에 사용할 수 있는 몰드 이형제이다. 전형적이 막 반응 조건은 10분/140°C이다.

실리콘 오일(Silicone Oils)

실리콘 오일은 점도와 활성 성분이 다양한 에멀전으로 공급되며 물로 희석할 수 있다. 1-3%의 농도면 대부분의 경우 충분한 이형 효과를 준다. 제품들은 다음과 같다.

STRUKTOL STRUKSILON E 35
STRUKTOL STRUKSILON E 60
STRUKTOL STRUKSILON 72
STRUKTOL STRUKSILON 90 그리고
STRUKTOL STRUKSILON PE 100

이들은 순수한 실리콘 오일들이고 물에 잘 녹는다.

창호용이나 도어용 프로파일의 설치 작업을 용이하게 만들어 줄 수 있는 seal 코팅용의 특별한 제품들이 개발되었다. 이러한 제품들은 아주 뛰어난 습윤 특성을 가지고 있고 폴리아크릴레이트(polyacrylate)와 폴리카보네이트(polycarbonate)와 접촉하는 경우에도 응력으로 인한 균열이 생기지 않는다. 더우기 이 제품들은 응력 안정성을 가지고 있어야 하고 거품이 생기지 않도록 해야 한다. 이러한 제품들은,

STRUKTOL STRUKSILON P 126
STRUKTOL STRUKSILON P 128
STRUKTOL STRUKSILON P 144

가 있다.

몰드 크리닝 컴파운드 (Mold Cleaning Compounds)

STRUKTOL MC-A와 STRUKTOL MC-B는 활성 물질로서 아민을 함유하고 있는 가황 가능한 몰드 세척 컴파운드로 특히, MC-B는 자체에서 발생하는 냄새를 줄인 제품이다. 일반 가황 주기 사이에 세척 사이클을 넣어 사용하며, 활성 물질이 몰드 오염물 속으로 방출된다. 활성 물질이 침투된 오염물질은 컴파운드와 결합하게 되어 가황물의 탈형시 함께 제거된다.

몰드 크리닝 컴파운드는 마모율을 빠르게 만들 수 있기 때문에 비철로 만들어진 몰드에서는 사용하지 않는 것이 좋다.

가공조제가 변색에 미치는 영향

가공 첨가제가 특정한 고유의 색깔을 가지고있지 않는 한 이것들은 밝은 가황물을 변색시키지 않는다.

STRUKTOL 제품 중에서 여러가지 상품을 자외선에 변색되는 경향을 검증하기 위해 SBR컴파운드를 유황 가황과 과산화물 가황을 하여 다음과 같은 결과를 보았다.

과산화물 가황시에는 대체적으로 색 안정성을 보였다.

가공조제를 넣지 않은 유황 가황 컴파운드는 자외선 조사 후 황화 현상이 분명하였다.

STRUKTOL WB 16과 STRUKTOL WS 180에 의해서 약간 어두운 색깔로 변했고, STRUKTOL W 33 FLAKES는 그 자체가 색깔을 가지고 있기 때문에 밝은 베이지 색깔을 보였다.

STRUKTOL A 60, STRUKTOL A 50, STRUKTOL A 50L로 대표되는 아연 비누들은 거의 노란색으로의 변색이 일어나지 않았다. 변색되는 정도는 첨가제를 넣지 않았을 때와 동일하다.

STRUKTOL WB 212, STRUKTOL WB 222, STRUKTOL EF 44와 STRUKTOL WB 42는 윤활제들 중에서 가장 좋은 결과를 보였으며 첨가제를 넣지 않았을 때와 유사한 정도의 변색만 보였다.

레진형 제품들 중에서 가장 좋은 효과를 보이는 것은 STRUKTOL 60 NS FLAKES, STRUKTOL TS 30 그리고 STRUKTOL TS 35이다. 초기의 색깔이나 변색 후의 색깔은 첨가제를 넣지 않았을 때와 동일하다.

코레진은 원래의 자기 색깔을 가지고 있기 때문에 초기의 색깔을 변색시킬 뿐만 아니라, 자외선을 쬌이면 강한 변색이 일어난다.

과산화물 소요량 (Peroxide Demand)

STRUKTOL 가공조제의 과산화물 소요량을 검증하기 위하여 간단한 EPDM 배합을 사용하였다.

영구 압력 수축율은 가공 첨가제에 의한 가교 보다는 고분자 물질의 가교를 가능하게 하는 페록사이드의 양에 의하여 결정되는 가교 밀도에 의하여 직접적으로 영향을 받기 때문에 영구 압축 수축율은 페록사이드 수요의 척도로 사용된다 (그림 55, 56). 불포화와 아로마틱 컴파운드는 페록사이드와 반응하고 높은 영구 압축 수축을 주는 것으로 일반적으로 알려져 있다.

따라서 과산화물 가황한 컴파운드에 가공조제를 사용할 때는 그 불포화 정도와 반응 사이트를 충분히 검토해야 한다.

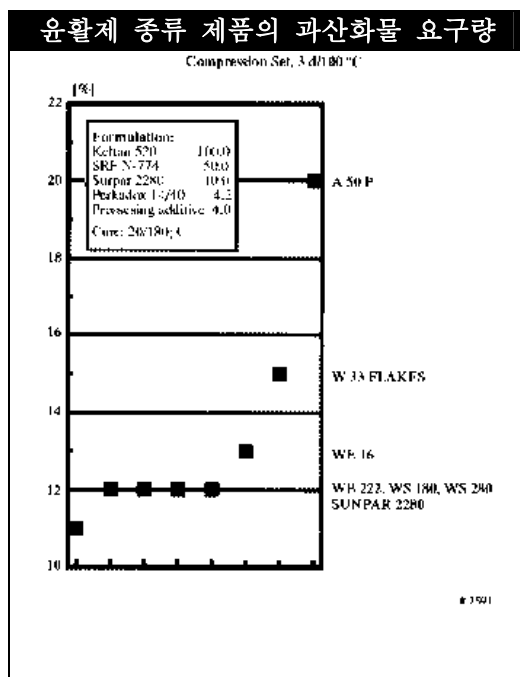


그림 55

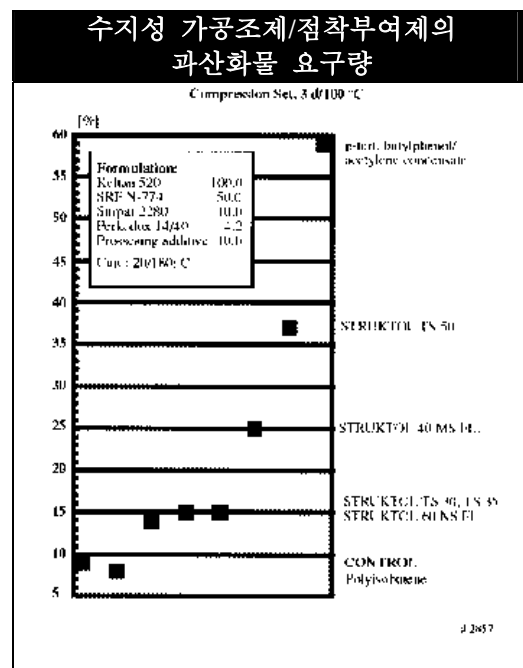


그림 56

고무와 금속의 접착

고무에 들어 있는 가공조제가 금속과의 접착에 미치는 영향을 보기 위해 EPDM, NBR 그리고 NR 컴파운드를 이용해 ASTM D 429, Method B 90°의 방법으로 테스트 하였다(Stripping Test-Rubber Part Assembled to One Metal Plate). 이 때 제품화된 접착제 (Chemlock)가 사용되었다. 테스트된 가공 첨가제들은 다음의 그룹에서 선택 되었다:

지방산 에스테르, 칼슘비누, 유기 실리콘 그리고 균질 배합제.

일반적으로 가공조제들은 대부분 고무와 금속의 접착력을 향상시키는 것을 발견하였다. 지방산 추출물들은 개선된 표면 적실 효과와 흐름 개선 효과로 인하여 접착력 향상에는 적당한 효과를 보였다.

균질 배합 레진들은 특히 가소제를 대신하여 사용한 경우 큰 효과를 보였다. 물론 제품들이 엘라스토퍼와 상당한 상용성을 보이는 경우에만 사용할 필요가 있다. 스테아린산을 칼슘 비누로 대체하였을 경우에는 접착력이 분명히 개선되었다.

가공조제의 평가를 위한 시험 방법

가공 첨가제의 개발과 사용에 있어서 그 효과를 결정하고 측정하기 위한 적절한 실험방법이 요구된다.

실험 방법이 현장 생산 실정과 유사하면 유사할수록 현장 실험 비용을 절감할 수 있고 실험실에서 얻은 결과들은 생산 공정에 더 쉽게 적용할 수 있다. 가공조제들은 컴파운드와 가황물의 다음과 같은 특징에 기본적인 영향을 미친다.

- 분산과 배합 균질성
- 레올로지 (점도와 흐름 특성)
- 가황 (스코치 안전성과 가교 안정성)
- 접착성
- 이형 효과

너무나 많은 실험 방법들과 실험기구들 중에서 관련된 특성을 결정하는 데 필요한 몇 가지만 언급한다.

분산성과 배합 균질성

분산성과 배합 균질성은 일반적으로 광학적인 방법으로 측정된다. 얇은 시편을 이용해 배합 물질들의 분산도를 현미경으로 측정할 수 있다. 무기 배합 재료들의 검증은 편광이 종종 도움이 된다. 그러나 절단면을 통한 실험 또한 유용한 정보를 줄 수 있다.

배합 재료들의 색이 서로 다른 밝은 유색 배합의 경우, 표면을 검증하는 것만으로도 충분하다. 오픈 밀에서 잘라낸 얇고 이완된 조각은 빛을 투과시키면 분산성을 측정하는데 도움이 된다.

문제 해결 또는 분석에는 전자 현미경을 사용하는 것이 좋다. 현대의 광학 실험 설비들은 필터 분산을 특수하게 시각화 시키고 입자 크기를 특정할 수 있도록 마이크로프로세서가 장착되어 있다.

가황된 고무판의 필러 분산을 확인하는 가장 간단한 방법은 가황물을 접었다가 양손으로 펼치는 것이다. 흑색 가황물에서 분산이 안 된 경우 간접광 하에서도 접혀진 표면에서 분산이 잘 안 된 것이 보인다.

유동성 시험

유동성 시험은 압출, 카렌다링, 컴프레션 몰딩 또는 사출 몰딩을 하는 동안의 컴파운드 가공성을 측정하는 데 사용된다. 이 시험 방법은 고무 컴파운드의 점탄성도를 측정한다. 탄성도가 팽창과 수축의 원인인 반면에 점성은 흐름성에 영향을 미친다.

컴파운드의 점성은 가공 방법에 따라 다른 전단력 기능을 담당한다. 이러한 의존도는 그림 57에 나와 있다.

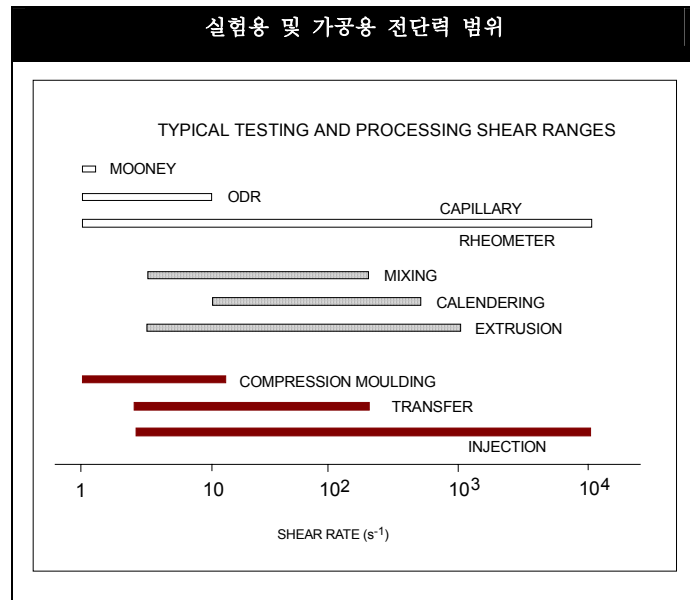


그림 57

이 그림으로부터 개별적인 가공과 점도와 흐름 특성에 있어서 어떤 시험 기구와 방법이 적합한지를 알 수 있다.

Capillary rheometer는 전단력 측정의 전 범위에서 사용될 수 있는 반면에 무니 점도계와 ODR은 매우 낮은 전단력으로 작동되기 때문에 이를 통해 얻은 가공성 데이터는 실제 가공에서와 다를 수 있다. 다음의 같은 시험방법과 기구들이 유용하게 사용되고 있다.

Mooney 점도 측정기

Mooney 점도 측정기를 이용한 점도의 측정은 주어진 온도 하에서 고무에 박힌 금속 디스크 (로터)의 회전에 저항하는 전단 토크를 캐비티에서 측정하는 것이다. 전단력은 $2[s^{-1}]$ 이다. 점도는 토크에 비례하는 무니 단위로 주어진다. 탄성과 관련된 스트레스 이완을 측정하기 위해서는 로터가 5분동안 정지된다. 이완은 로터가 정지된 후 Mooney 점도의 퇴화를 통하여 측정한다.

Mooney 점도계는 Mooney 스코치와 같은 선가황 특성을 측정하는 데도 사용된다.

데포(Defo) 시험기

이 기구는 평행한 판을 사용하는 점도계 그룹에 속하고 가소성과 점성을 측정하는데 사용된다. 원통 형태의 고무 샘플이 어느 정도까지 압축되었다가 이완된다. 컴파운드의 탄성도 측정을 위하여 30초 후 탄성의 복구 높이를 이용한다(Defo elasticity). 전단력은 $0.1[s^{-1}]$ 이다.

고압 모세관 유동 측정기 (High Pressure Capillary Rheometer)

시험될 물질이 실린더에 채워지고 설정된 조건에서 램(ram)에 의해 금형을 통하여 강제로 배출된다. 온도와 램(ram) 속도가 설정된다. 즉, 분명한 점도를 계산하기 위하여 물질의 온도, 압력 그리고 테스트 시간을 결정한다.

Torsion Strain Rotorless Shear Rheometer

로터가 없는 이 흐름 측정기는 미가황 흐름 특성과 가황 특성 모두를 측정할 수 있다. 미가황 고무 컴파운드는 낮은 온도 ($100^{\circ}C$ 또는 $125^{\circ}C$)와 주어진 시간에서 강제적인 진동을 받기 쉽게 되어 있다. 점탄성 특성, 탄성 토크 그리고 점도 토크는 토크 대비 시간 함수로부터 자동적으로 계산되고 곡선으로 그려진다.

가황 특성을 결정하기 위한 일반적인 레오메터 곡선이 높은 온도에서 그려진다. 전단력은 $20[s^{-1}]$ 이다.

고무 가공성 분석기

이 기구는 앞에 있는 rotorless shear rheometer와 동일한 원리를 사용하지만 부가적으로 다른 진동수와 변형 정도를 선택적으로 보여준다. 점탄성 가황 특성의 저장 모듈러스(G')와 상실 모듈러스(G'')는 진동수의 기능 또는 변형 정도로 나타난다. 최대 전단력은 $30[s^{-1}]$ 이다.

Oscillating Disc Cure Meter

이것은 위에서 언급한 비가황 특성과 가황 특성을 측정할 수 있는 rotorless shear rheometer와 동일하다. 예열된 구멍에서 압력을 받는 컴파운드는(oscillating) 로터에 의하여 주기적인 전단력을 받는다. 그 결과로 토크와 시간의 그래프가 그려진다.

실험용 압출기

사실적인 흐름성 시험은 실험실용 압출기를 사용해서 할 수 있다. 주로 코드 다이가 압출속도, die의 팽창 그리고 토출량을 측정하는 데 사용된다. 예를 들어, 압출된 코드의 지름을 즉시 그리고 24시간 후에 측정한다. Garvey Die는 압출물의 모습과 윤곽(표면, 팽창부, 끝부분과 코너)을 관측 할 수 있도록 한다.

Plasticorder

이것은 인터널 믹서(internal mixer)나 압출기를 결합하여 설치할 수 있는 설비이다. 오늘날 이러한 기구들은 컴퓨터가 부착되어 있고 점도, 흐름 특성 그리고 믹싱효율등을 측정할 수 있도록 한다. 민감한 압력계를 사용하여 압출 압력과 혼합기 토크의 정확한 측정이 가능하다. 여러 분야의 응용에 적합한 설비이다.

실험실용 Open Mill과 Spiked Roller

이 기구는 고무 컴파운드의 칼렌다링 특성을 조절하는 데 사용된다. 컴파운드는 셋팅된 기계의 두 롤 밑에 감겨진다. 세 개의 스트립은 두 개의 원형 칼이 장치된 spiked roller에 의하여 세 개의 스트립이 표시된 후 잘려진다. 24시간 후, 측정용 표시를 가진 스트립을 확인하고 스파이크(spike)와의 거리에 따라 수축 정도가 계산된다. 닙(nib) 세팅에 따라서 전단력은 10과 $100[s^{-1}]$ 로 변화시킬 수 있다. 미가황 시트에서 다이컷 된 정사각형 샘플을 이용하여 측정할 수도 있다.

Rheo-vulcameter

이것은 사출 몰딩 조건 하에서의 고무 컴파운드 가공성을 검증할 수 있는 기구이다. 정확하게 무게를 잰 샘플은 챔버(chamber)에 놓인 후 가열된 사출 몰드에서 램(ram)에 의해 사출된다.

사출 압력, 온도 그리고 사출시간은 조절할 수 있다. 사출된 부피와 사출 속도를 측정한다. 특별한 몰드 디자인을 통하여 공간이 채워지는 것도 볼 수 있다.

Transfer Spiral test

이것은 잘 만들어진, 꽤 간단하고 비싸지도 않은 기구이지만 몰딩 조건에서의 흐름 특성을 측정하는 데 아주 의미있는 시험법이다.

실험실 프레스를 이용하여 세 부분으로 나누어진 나선형 몰드 (그림 58) 를 수동으로 이용하는 방법이다. 몰딩 제품 생산에 사용되는 트랜스퍼 몰드(transfer mold)와 달리 몰드가 상하부 램이 있는 프레스에 의해 자동으로 열리는 그림에 나와 있는 몰드는 레버에 의해서 열린다.

이 방법은 흐름성 비교 시험에서 상당히 정확한 결과를 보여준다.

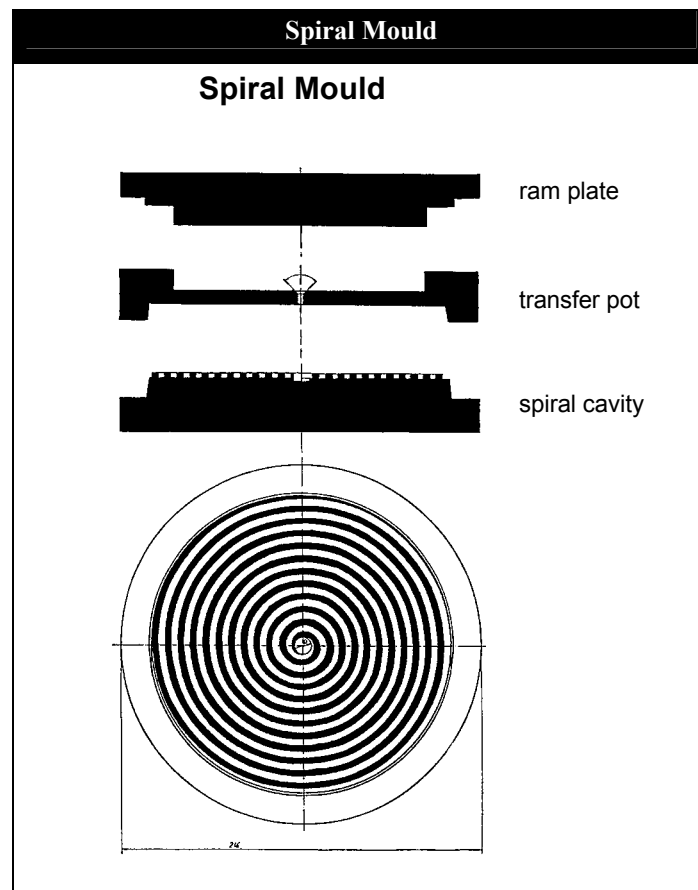


그림 58

점착성 (building tack)

실험실 조건에서 고무 컴파운드의 점착성을 측정하는 것은 간단하지 않다. 몇몇 시험 방법이 존재하지만 재현성이 낮다. 대부분의 방법들은 양쪽에서 누른 두 표면사이의 점착력을 측정한다. 이것은 강한 점착력을 측정하는 점착성 시험이라고 하기 보다는 그린 스트래스를 측정하는 peel test 이다. Peel test는 Ketjen Tackmeter, Monsanto Teltek, 요코하마 고무에서 개발된 제품, 그 외 다른 설비로 측정한다.

크리프 테스트가 이것과 약간 관련이 있기는 하지만 비교적 좋은 재현성을 나타낸다. 스트립 형태의 샘플의 끝부분들을 미리 설정된 점착 표면에 함께 압착 시킨다. 실리는 무게와 접촉시간은 변하게 할 수 있다. 만들어진 링(ring)은 물에 올려지고 다양한 무게를 가진 아래쪽 물에 의하여 하중을 받는다. 접촉하는 부분이 완전히 분리되는 시간을 측정한다. 완벽한 값을 얻을 수는 없지만 다른 방법으로는 얻을 수 없는 경험적으로 비교할 수 있는 결과를 얻을 수 있다. 대략적인 평가를 위하여 수동의 점착력 시험도 종종 충분한 결과를 보여준다. 두 표면을 짧게 압착하여 당겨서 분리한다.

몰드 이형

몰드 이형제의 평가를 위한 탈형 특성을 측정하는 것은 표준 방식이 아니다.

사실 단순한 몰드가 가장 편리하다. 깊은 십자형 골이 있는 작은 환형 몰드에 주름이 있는 상부 몰드를 몰드와 컴파운드 사이의 점착면이 넓어지도록 사출한다. 가황 후 몰드를 강력 시험기에 고정시켜 잡아 당겨 몰드를 여는 데 필요한 힘을 측정한다.

물론 컴파운드와 가황물에 가공조제의 효과를 평가하기 위해서는 다른 여러가지 시험방법들이 있다

의료용으로 사용되는 가공조제

의료용 고무 제품의 생산에서도 고충진 배합의 분산을 개선하거나 캐비티 충전율을 높이고, 압출을 개선하기 위해서 가공조제가 종종 유익하게 사용된다. 독일에서 이러한 제품들은 표준 규격인 DIN 58367의 요구를 만족시켜야만 한다. 독일의 표준규격인 DIN 58367, Part 1은 수혈, 투여, 주사에 사용되는 고무 부품에 사용되는 기본 폴리머를 수명과 노화 조건에 따라 4그룹으로 나누고 있다 (그림 59).

Group	Base Polymer	Service Life (a)	Test Duration* (h)
1	NR, IR } Pure gum	2	36
	BR	2	36
2	NR, IR } containing	5	72
	BR } fillers	5	72
3	Halo-IIR	7	120
	NBR	7	120
4	IIR	10	168
	Q	10	168
	EPM, EPDM	10	168

* oxygen bomb ageing: 70 ± 1 °C, oxygen pressure 2.1 ± 0.1 Mpa

그림 59

기본적인 분석적 요구 조건(그림 60)은 60°C의 물로 2회 씻고 그 다음에 121°C의 포화 스팀으로 살균한 오토클레이브에서 증류수로 가황 샘플을 30분간 처리한 후 그 가황물로부터 얻어진 수용성 추출물들을 사용하고 있다.

이러한 요구조건과 별도로 고무 부품들에서는 독성이나 제균, 살균, 또는 용혈작용을 일으키는 물질이 나와서는 안된다. 의료용 고무 제품에 사용되는 대부분의 가공조제들은 지방산 유도체들이다. 이들은 지방산, 지방족 알코올, 지방족 아마이드 그리고 아연 또는 독성물질을 함유하지 않은 칼슘비누들이다. 이들의 일부는 21 CFR 177.2600 (FDA)와 XXI BgVV (과거 BGA)의 요구 조건을 충족시켜야 한다. 이것들은 좋은 전제 조건들이기는 하지만 DIN 58367의 요구조건은 아니다.

특성	요구조건 (상한)
가시 상태	유백색 (최대치)
구성물 감소량*	10ml 시험용액 당 적정용 과망간 칼륨 요구량 : 5 ml KMnO ₄ max., c(KMnO ₄)=2nmol/l
Pb ²⁺ 로 환산한 중금속 이온 함량 (주석 이온 포함)	10ml 당 0.01mg Pb ²⁺
암모늄 이온 함량	10ml 당 0.02mg NH ₄ ⁺
염소 이온 함량	10ml 당 0.04mg Cl ⁻
산/염기 적정 변화	10ml 당 적정 요구량: 0.50ml HCl 또는 NaOH, c(HCl, NaOH) = 5nmol/l
아연 이온 함량	10ml 당 0.03mg Zn ²⁺
스팀에 의하여 증발되지 않고, 물로 추출가능한 성분	10ml 당 4mg
pH 2에서 증발 할 수 있는 황 함량	20cm ² 의 고무 표면 당 0.05mg의 Na ₂ S에 해당하는 lead acetate paper의 변색
카드뮴	국제 시험 방법

* 즉, 산화성 물질

그림 60

Schill & Seilacher, “Struktol”사에서 생산되고 있는 다음의 가공 첨가제들은 21 CFR 177.2600 (FDA)의 규정에 따라 생산되고 있다.

STRUKTOL A 50 L
 STRUKTOL A 60
 STRUKTOL EF 44
 STRUKTOL 60 NS
 STRUKTOL 60 NS FLAKES
 STRUKTOL ZEH
 STRUKTOL ZEH-DL

그리고 XXI BgVV (과거 BGA)에도 따르는 제품은 다음과 같다.

STRUKTOL A 50 L
STRUKTOL EF 44
STRUKTOL TS 35
STRUKTOL TS 35-DL

의료 제품에 잘 부합하여 사용되고 있는 몇 가지 제품들을 다시 살펴보면 다음과 같다.

STRUKTOL WB 212는 높은 분자량의 지방산 에스테르에 기초를 한 유화형 가소제이며 의료용에 적합한 여타의 엘라스토머와 좋은 상용성을 가진다. 이 제품은 흐름성을 보장할 뿐만 아니라 이형 효과와 훌륭한 분산 효과를 가지고 있는 중성에서 반응할 수 있는 좋은 윤활제이다. STRUKTOL WB 212에 포함되어 있는 물은 할로부틸의 가황을 지연시킬 수 있다. 그 경우에는 STRUKTOL WB 222로 대체 하는 것이 좋다.

STRUKTOL WB 222는 긴 사슬을 가진 포화 지방산이고 훌륭한 윤활 효과와 이형 특성을 가진다. 이 제품은 특히 물에 녹지 않고 중성에서 반응한다.

STRUKTOL WB 16은 칼슘 비누와 긴 사슬을 가진 포화 지방산의 혼합물이다. 그리고 필러의 분산성을 개선하는 탁월한 윤활제로 설계 되었다. 살균 처리 후에는 부차적으로 약간의 알칼리 반응을 일으킬 수 있으므로 적은 양만 사용하는 것이 좋다.

STRUKTOL A 50 L은 아연 비누와 불포화 / 포화 지방산의 혼합물로서 물리적 펌타이저로서의 역할을 한다. 탄화수소사슬 길이 때문에 추출되지 않는다. 이러한 이유로 인하여 과망간 칼륨 (potassium permanganate)을 조금 넣어 주어야 할 수도 있다. 이형 효과가 크게 개선된다.

STRUKTOL ZEH는 고무에 용해되는 아연비누인 zinc-2-ethylhexanoate이며 스테아릭산을 대체할 경우 응력 완화(stress-relaxation) 를 감소시킨다. 이 제품은 21 CFR 117.2600의 규정에 따른다.

STRUKTOL WS 180은 좋은 윤활제이자 탁월한 이형 효과를 가진다. STRUKTOL WB 16과 유사하고 수용성 추출물에 의한 약간의 알칼리 반응을 일으킬 수도 있다. 적은 양을 사용하는 것이 권장된다. 할로 부틸의 가황이 지연되는 경우가 있다.

Luwax A는 가공성과 이형성을 개선하는 저분자 폴리에틸렌이다. 이 제품은 XXI BgVV와 21 CFR 177.2600의 규정을 따른다. 그리고 이 제품은 가황물의 물 흡수를 감소시킬 수 있다.

STRUKTOL PERMALEASE 제품은 적당한 양을 사용하면 몰드에 강력하게 부착되는 반영구적인 막을 형성하기 때문에 의료용에 적절한 몰드 이형제이다.

STRUKTOL MC-A와 STRUKTOL MC-B는 몰드를 분리하지 않고 그 자리에서 사용할 수 있는 매우 효과적인 몰드 크리닝 컴파운드이다. 이 제품들은 몰드에 잔여 아민(residual amine)이 존재하지 않는 경우에만 사용이 가능하다. 즉, 한 번 또는 두 번 정도의 추가적인 가열 사이클을 희생하여야 한다.

가공성을 촉진하고 개선하기 위하여 의료용 컴파운드에서도 가공조제의 사용이 가능하다.

가공조제의 환경적 / 독성적 영향

다음의 설명은 Schill & Seilacher, “Struktol”사의 제품들과 그 제품들의 제조에 관한 것이다.

대부분의 가공조제들은 인체에 무해하고 환경 친화 제품으로 생각될 수 있다. 원재료들은 이미 잘 정의되어 있고, 독성과 환경적인 특성이 잘 알려진 등록된 천연 혹은 합성 유기 물질이다. 제조 공정은 검증되었고 인가를 받았으며 엄격한 독일의 규정에 따라서 제조된 것이다. 이는 지속적인 생산 그리고 정확하게 정의된 성분을 가진 매우 엄격한 시방서에 따라 생산된 제품, 깨끗한 제품에 있어 필수조건들이다.

관련된 물질 안전 데이터(safety data sheets)를 통하여 소비자들은 언제든지 정보를 제공 받을 수 있다. 물건의 배송과 함께 보내지는 인증서는 고객들이 받는 제품과 생산공정의 일관성으로 조절할 수 있도록 하여 준다.

고형의 제품들은 항상 정제(알약) 모양으로 공급된다. 따라서 다루기 쉽고 먼지가 나지 않는다. 정제(알약)의 형태는 현장에서 사용 시 운반이 용이하고 사일로에 저장하기 쉽도록 해주며 자동 계량하기 쉽도록 한다. Schill & Seilacher, “Struktol”사에서 사용하는 백(bags)은 잔유물을 남기지 않고 쉽게 비울 수 있으며 위험물질로 취급하지 않아도 된다. 정제 모양의 제품들은 적합한 녹는점과 연화점 범위를 가지고 있어서 컴파운드에 쉽고 빠르게 혼입될 수 있다.

일반적으로 첨가제들은 분산이 쉽고 율활제와 분산제의 기능성을 예상할 수 있다. 일반적으로 이러한 가공 방법은 매우 효율적이다. 제품의 기본적인 효과를 제외하고도 정제형태의 제품이 가지는 쉽고 빠른 혼합과 분산은 혼합시간을 짧게 하고 에너지 소모량을 줄이는 데 기여한다.

이러한 가공조제를 사용함으로써 얻을 수 있는 결정적인 환경적 장점은 불량율을 상당히 줄일 수 있고 스크랩과 같은 부산물 처리 문제를 획기적으로 개선할 수 있는 안정된 생산을 할 수 있도록 한다는 점이다. 불량율과 부산물이 문제가 되는 곳에는 상당수가 생분해성이라는 점 또한 큰 장점이 된다.

열적으로는 대부분의 첨가제들은 비교적 안정하고, 가공 중이거나 가황할 때에도 변하지 않기 때문에 휘발성 분해 물질을 생성시킬 위험성이 적다.

일부 가공 첨가제들은 21 CFR 177.2600 (FDA)와 XXI BgVV (BGA)에 따라서 만든 제품들이기 때문에 식품과 관련된 제품에도 사용할 수 있다. 고무 생산 공장에서 볼 수 있는 일반적인 위생적인 측면과 공장을 깨끗하게 유지하여는 노력에 부합할 뿐 더러 취급 시 특별히 예비 조치를 취하지 않아도 된다.

Lubricants

특수 활제로서의 기능으로 이 그룹의 제품은 컴파운드의 흐름성을 도와 몰딩, 카렌다링, 사출시 전반적인 가공성을 개선시키는 역할을 한다. 이 첨가제는 점도를 내리고, 분산성을 개선시키고, 믹싱시간을 단축시키며 믹싱 온도 및 동력을 절감시킨다. 또한 가황된 컴파운드의 점착력을 감소시켜 몰드에서의 이형성을 좋게 만들기도 한다. 대부분의 폴리머와 상용성이 좋고 가황에 영향을 미치지 않는다. 또한 최종 제품의 표면을 좋게 만들고 압출 가공 시 치수 안정성을 증가시키는 효과를 갖는다.

상품명	화학적 조성
Struktol WB 222	Ester of saturated fatty acids
Struktol WB 212	Emulsion of high molecular weight fatty acid esters on an inorganic carrier
Struktol WB 215	Emulsion of high molecular weight fatty acid esters on an inorganic carrier
Struktol WB 16	Blend of calcium soaps and amides of saturated fatty acids
Struktol WB 42	Blend of fatty acids and fatty acid derivatives
Struktol WA 48	Blend of zinc soaps and esters of saturated fatty acids
Struktol W 33 FL	Blend of fatty acids, soaps and high molecular weight alcohols on an inorganic carrier
Struktol FL	Blend of high molecular weight fatty acid esters and fatty acid soaps on an inorganic carrier
Struktol A 50P	Zinc soaps of unsaturated fatty acids
Struktol A 50L	Zinc soaps of unsaturated fatty acids
Struktol A 60	Zinc soaps of unsaturated fatty acids
Struktol EF 44	Blend of fatty acid derivatives (mainly zinc soaps)
Struktol WS 180	Organosilicone compound
Struktol WS 280	Organosilicone compound on an inorganic carrier

PRODUCTS FUNCTIONS	WB 222	WB 212	WB 215	WB 16	WB 42	WA 48	W 33F	FL	A 50P	A 60	EF 44	WS 180	WS 280
Mastication/peptization									●	●	●		
Filler dispersant	●	●	●		●		●	●	★	★	★		
Die swell	★	★	★	★	★	★	●	●	★	★	★	★	★
Surface improvement	★	★	★	★	★	●	★	★	●	●	★	★	●
Lubricants/release effect	★	●	●	★	★	★	●	●	●	●	●	★	★
Plasticity									★	★	★		
POLYMER LEVEL phr _{min.} - _{max.}	1-3	2-5	2-5	1-3	2-5	2-4	2-5	2-5	2-4	2-4	1-3	1-3	1-3
NR	★	★	★	★	★	★	●	●	★	★	★		
SBR	★	★	★	★	★	●	●	●	●	●	●		
BR	★	★	★				●		★	★	★		
EPDM	●	●	●	★	★	★	●	●			●	★	
NBR	★	●	●	●	★	●		●	●	●	●		
CR	★	●	●	★	★		★	★				★	
CSM	★						●						
CM	★			★									
ECO	●				★	★						★	
FPM	●											●	★
IIR	★			★	★								
Halo IIR	●			★									
★ Very good ● Good ▲ Usable													

Peptizers

소런제는 화학적으로 폴리머의 분자량을 감소시켜 고무 내립 효과를 증가시킨다. 이 결과 점도와 고무 망상구조를 낮추어 폴리머의 가공성과 컴파운드 믹싱 공정을 수월하게 하여 준다. 분산성을 개선시킨 소런제의 경우 소런효과가 빠르고, 소런제 자체의 분산이 뛰어나 열반점 발생 문제를 없애고 컴파운드 배치간 균일성을 가질 수 있게 한다.

상품명	화학적 조성
Struktol A 82	Blend of organic metallic complexes, peptizer and organic and inorganic dispersing agents
Struktol A 84NS	A mild mastication additive. It is non-discolouring
Struktol A 86	Blend of organic metallic complexes, peptizer and organic and inorganic dispersing agents
Struktol A 89	Blend of organic metallic complexes, peptizer and organic and inorganic dispersing agents
Struktol LP 152	Aqueous dispersion of aromatic disulphide and metal complexes

PRODUCTS FUNCTIONS	A82	A84NS	A86	A89	LP152
Mastication/peptisation	★	★	★	★	★
Homogeniser					
Filler dispersant					
Die swell					
Building tack			●	●	
Surface improvement					
Low-temperature flexibility					
Lubricants/release effect	▲	●			
Plasticity	★	★	★	★	★
Prevents bagging					
phr					
POLYMER	0.8-2.0		0.2-0.5	0.1-0.3	0.2-0.5
NR	★		★	★	★
SBR					
BR					
EPDM					
NBR					
CR					
CSM					
CM					
ECO					
FPM					
IIR					
Halo IIR					
★ Very Good ● Good ▲ Usable					

Homogenizers and Tackifiers

Homogenizer는 서로 다른 폴리머의 상용성을 증가시켜 블렌딩을 쉽게 만들어 주는 상품이다. 이 제품들은 믹싱 효율을 높이고, 빠른 분산을 도와 균질한 컴파운드가 되도록 하여준다. 또한 컴파운드의 점착력을 증가시키면서도 흐름성을 개선하는 효과도 있으며, 가황 후 제품의 물리적 특성을 개선시키는 효과도 있다. 부틸고무를 베이스로 하는 컴파운드에서는 공기투과성을 낮추고 공정성 및 필러의 분산을 돕는다.

상품명	화학적 조성
Struktol 40 MS Struktol 40 MS Flakes	Mixture of dark aromatic and aliphatic hydrocarbon resins
Struktol 60 NS Struktol 60 NS Flakes	Mixture of light aliphatic hydrocarbons
Struktol 53 NS Flakes	Light aromatic hydrocarbon resin
Struktol HP 55	Mixture of dark hydrocarbon resins and fatty acid derivatives
Struktol TH 20 Flakes	Mixture of aliphatic and aromatic resins
Struktol TS 30	Aliphatic-aromatic soft resins
Struktol TS 30-DL	Aliphatic-aromatic soft resins on an inorganic carrier
Struktol TS 35	Aliphatic-aromatic soft resins
Struktol TS 35-DL	Aliphatic-aromatic soft resins on an inorganic carrier
Struktol TS 50	Aromatic synthetic resin

PRODUCTS FUNCTIONS	40 MS	40 MSF	53 NS	60 NS	60 NSF	HP 55	TH 20	TS 30	TS 35	TS 50
Mastication/peptisation										
Homogeniser	●	●	●	★	★	●	★			
Filler dispersant	★	●	●	★	●	●	●	★	★	
Die swell	●	★	●	●	★	★		●	●	
Building tack	●	▲	●	●	●	▲	★	★	★	★
Surface improvement										
Low-temperature flexibility										
Lubricants/release effect										
Plasticity										
Prevents bagging										
Polymers	4-10	4-10	4-10	4-10	4-10	5-15	3-8	5-30	5-30	5-10
NR	★	★	★	★	★	★	●	▲	▲	▲
SBR	●	●	●	●	●	★	●	★	★	▲
BR	★	●	●	★	●	●	●			
EPDM	●	●	●	●	●	●		●	●	★
NBR	●			●			●	★	★	
CR	★			★			★	★	★	
CSM	★								★	
CM										
ECO										
FPM										
IIR	★	●	●	★	●					
Halo IIR										
★ Very Good ● Good ▲ Usable										

Plasticizers

가소제는 고무 제품의 유연성과 탄성을 증가시킨다. 이들은 컴파운드의 가공성에도 유리한 영향을 미친다. 어떤 형태의 가소제는 내열특성을 좋게 하거나 또는 전도성을 증가시킨다. 때때로 가소제는 필러 로딩이 많은 경우에 이들의 상호 작용을 좋게 하고 이들의 분산을 돕기도 한다.

상품명	화학적 조성
Struktol WB 300	Mixture of highmolecular weight aliphatic and aromatic esters
Struktol WB 350	Mixture of highmolecular weight aliphatic and aromatic esters
Struktol KW 400	Polyethylene glycol ester
Struktol KW 460	Polyethylene glycol ester
Struktol KW 500	Aliphatic- aromatic ester
Struktol KW 600	Dibutyl- methylene-bis- thioglycolate
Struktol AW 1	Polyethylene glycol ester

PRODUCTS FUNCTIONS	WB 300	WB 350	KW 400	KW 460	KW 500	KW 600	AW 1
Mastication/peptisation							
Homogeniser							
Filler dispersant	●	●	●	●	●	●	★
Die swell							
Building tack							
Surface improvement	●	●					
Low-temperature flexibility	▲	▲	★	★	●	★	
Lubricants/							
Plasticity	●	●	★	★	★	★	★
Prevents bagging							
Extraction resistance	●	●					●
phr							
POLYMER	5-30	5-30	5-30	5-30	5-30	5-30	5-20
NR			▲	▲	▲	▲	●
SBR			▲	▲	▲	▲	●
BR			▲	▲	▲	▲	●
EPDM					●	▲	●
NBR	★	★	★	★	★	★	★
CR	★	★	★	★	★	★	★
CSM	★						★
CM							
ECO	★				★		
FPM							
IIR							
Halo IIR							
★ Very Good ● Good ▲ Usable							

Metal oxide preparations

이 제품들은 제품 형태상 저장 안정성이 뛰어나고 계량과 취급이 용이하며 최적의 분산효과를 주는 금속산화물이다. 비산하지 않고 저장 환경에 영향을 받지 않는 안전한 상품들이다.

상품명	화학적 조성	
Struktol Neozinc	Zinc oxide:	67%
	Dispersing agent:	33%
Struktol LZ 67	Zinc oxide:	66.7%
	Dispersing agent:	33.3%
Struktol Perlzink 91 D	Zinc oxide:	91%
	Dispersing agent:	9%
Struktol WB 700	Zinc oxide:	91%
	Dispersing agent:	9%
Struktol ZIMAG 29/43	Zinc oxide:	29%
	Magnesium oxide:	43%
	Dispersing agent:	28%
Struktol WB 900	Magnesium oxide:	75%
	Dispersing agent:	25%
Struktol WB 902	Magnesium oxide:	75%
	Dispersing agent:	25%
Struktol ZP 1014	Active substance (ZnO ₂ min. 55%, ZnO):	50%
	Inorganic dispersing agent:	30%
	Organic dispersing agent:	20%

PRODUCTS FUNCTIONS	Neo zinc	LZ 67	Perlzink 91D	WB 700	Zimag 29/43	WB 900	WB 902	ZP 1014
Extremely low-viscosity compounds	★	●		●	★	★		
Filler activation								
Sponge compounds	★	★	●	★	★	★	★	
Cure activation	●	●	●	●	●	●	●	
Improved hot tear resistance								
Demoulding								
Mould cleaning								
Appearance	Pastil	Pastil	Beads	Powd	Powd	Powd	Powd	Powd
Loading factor	1.5	1.5	1.1	1.1		1.33	1.33	
POLYMER phr	7.5	7.5	5.5	5.5	8	4	4	10
NR	★	★	★	★				
SBR	★	★	★	★				
BR								
EPDM	★	★	★	★				
NBR	★	★	★	★				★
CR	★	★	★	★	★	★	★	
CSM						★	★	
CM						★	★	
ECO						★	★	
FPM								
IIR			★	★				
Halo IIR			★	★				
★ Very Good ● Good ▲ Usable								

Sulphur preparations

이들 제품은 취급이 용이하며, 황 분산 문제를 해결할 수 있는 예비 분산 황 제품이다. 비산하지 않는 분말상이어서 가공상 많은 이점이 있다.

상품명	화학적 조성
Struktol SU 95	Soluble sulphur: 95% 유기 분산제: 5%
Struktol SU 105	Soluble sulphur: 50% 유기 분산제: 33% 무기 분산제 : 17%
Struktol SU 120	Soluble sulphur: 83% 유기 분산제: 16% 무기 분산제 : 1%
Struktol SU 50	Total sulphur: 50% (Insoluble sulphur 45%) 유기 분산제: 20% 무기 분산제 : 30%
Struktol SU 109	Total sulphur: 75% (Insoluble sulphur 67.5%) 유기 분산제: 24% 무기 분산제 :1%
Struktol SU 135	Total sulphur: 75% (Insoluble sulphur 34%) 유기 분산제: 24% 무기 분산제 : 1%

FUNCTIONS \ PRODUCTS	soluble			insoluble		
	SU 95	SU 105	SU 120	SU 50	SU 109	SU 135
Extremely low-viscosity compounds	●	★	●	★	●	●
Filler activation						
Sponge	●	★	●	★	●	●
Cure activation						
Improved hot						
Demoulding						
Mould cleaning						
Appearance	Powder	Paste	Powder	Powder	Powder	Powder
factor \ Loading	1	2	1.2	2	1.33	1.33
POLYMER						
NR	★	★	★	★	★	★
SBR	★	★	★	★	★	★
BR	●	●	●	★	★	★
EPDM	★	★	★			
NBR	★	★	★	★	★	★
CR	★	★	★	★	★	★
CSM						
CM						
ECO						
FPM						
IIR	●	●	●	★	★	●
Halo IIR	●	●	●	★	★	●
★ Very Good ● Good ▲ Usable						

Vulcanization activators

가황 활성제는 디엔계 고무의 가교 반응에 강력한 활성 효과를 주는 상품이다. 가황 밀도나 리버전 내성이 증가되며, 대부분의 경우 가황 후 제품의 동적특성은 분명하게 개선된다. Aktivator 73A 나 ZEH로 스테아린산을 완전히 또는 부분적으로 대체할 수 있다. 우수한 상용성을 지닌 제품이기 때문에 부루밍 현상은 발생하지 않는다.

상품명	화학적 조성
Struktol Aktivator 73A	Mixture of zinc soaps of aliphatic and aromatic carboxylic acids
Struktol ZEH	Zink-2-ethyl hexanoate
Struktol ZEH-DL	Zink-2-ethyl hexanoate on silica
Struktol IB 531	Amine salts, bound on highly active fillers

PRODUCTS FUNCTIONS	Aktivator 73 A	ZEH	IB 531
Extremely low-viscosity compounds		✱	✱
Filler activation	●		●
Sponge compounds		✱	●
Cure activation		●	✱
Improved hot tear resistance		●	✱
Demoulding			
Mould cleaning			
Appearance	Pastilles	Liquid	Powder
Loading factor			
POLYMER phr approx.	2-4	3	0.5-3
NR	✱	✱	✱
SBR	●	●	✱
BR	●	●	
EPDM	●		●
NBR	●	●	✱
CR			
CSM			
CM			
ECO			
FPM			
IIR			●
Halo IIR			✱
✱ Very Good ● Good ▲ Usable			

Mould release agents

몰드 이형제는 가황 후 제품의 몰드 이형성을 용이하게 만들어 준다. 이 제품은 몰드 표면에 반영구적인 막을 형성하여 몰드 오염을 감소시키고 몰드 표면의 마찰이 감소된다. 이러한 효과로 몰드를 내리는 시간을 줄이고 이에 따른 생산비를 줄일 수 있게 된다. 제품의 불량률 또한 감소된다.

상품명	화학적 조성
Struktol Permaseal 10	Cross-linkable organosilicone based polymer, dissolved in hydrocarbons (CFC free) Propellant of spray version: propane/ butane
Struktol Permaseal 20 (유성 이형제)	Cross-linkable organosilicone based polymer, dissolved in hydrocarbons (CFC free) Propellant of spray version: propane/ butane
Struktol Permaseal 70 (수성 이형제)	Cross-linkable organosilicone based polymer, emulsified in water
Struktol Permaseal 80 (수성 이형제)	Cross-linkable organosilicone based polymer, emulsified in water
Struktol Permaseal 85 (수성 이형제)	Cross-linkable organosilicone based polymer, emulsified in water

PRODUCTS FUNCTIONS	PERMALEASE				
	10	20	70	80	85
Extremely low-viscosity compounds					
Filler activation					
Sponge					
Cure activation					
Improved hot					
Demoulding	★	★	★	★	★
Mould cleaning					
Appearance	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid
POLYMER	phr				
NR		★	★	★	★
SBR		★	★	★	★
BR		★	★	★	★
EPDM		★	★	★	★
NBR		★	★	★	★
CR		★	★	★	★
CSM		●	●	●	●
CM		●	●	●	●
ECO		★	★	★	★
FPM		●	●	●	●
IIR		●	●	●	●
Halo IIR		●	●	●	●
★ Very Good ● Good ▲ Usable					

Mandrel release agents / Shaped hose release agents

만드렐 이형제는 합성 액상 활제이다. 이 제품은 미가황 호스와 만드렐간, 가황 후 호스와 뜨거운 만드렐간의 마찰을 현저히 감소시킨다. 따라서 가황 전, 후에 만드렐에 호스를 끼우거나 빼낼 때의 힘을 크게 줄일 수 있다. 어떤 경우에는 이 작업을 가능하게 하는 유일한 방법이 될 수도 있다. 이 제품은 열적으로 안정적이고 고무에 아무런 영향을 미치지 않으며 독성이 없고 물로 쉽게 세척할 수 있다. 몇 가지 제품은 생분해 성분으로 구성되어있어 폐수 처리 시 또 다른 장점으로 이용할 수 있다.

상품명	화학적 조성
Struktol MR 150	Preparation based on high molecular weight polyether (silicone-free)
Struktol MR 161	Mixture of water soluble polymers (silicone-free)
Struktol MR 187	Mixture of water soluble polymers
Struktol MR 221	Mixture of water soluble polymers (silicone-free)
Struktol MR 226	Mixture of water soluble polymers (silicone-free)
Struktol MR 247	Preparation based on high molecular weight polyether (silicone-free)
Struktol MR 322	Mixture of water soluble polymers (silicone-free)

PRODUCTS FUNCTIONS	MR 150	MR 161	MR 187	MR 221	MR 226	MR 247
Extremely low-viscosity compounds						
Filler activation						
Sponge compounds						
Cure activation						
Improved hot tear resistance						
Demoulding						
Mould cleaning						
Appearance						
Loading factor						
POLYMER phr						
NR	●	▲	●	●	●	
SBR	●	▲	●	●	●	
BR	●	▲	●	●	●	
EPDM	★	▲	★	★		
NBR				★	★	
CR						
CSM						★
CM						
ECO						★
FPM						★
AEM		★				
Halo IIR						★
★ Very Good ● Good ▲ Usable						

Mold cleaning compounds

이 상품은 가교 시킬 수 있는 몰드 세척 컴파운드이다. 이 제품으로 비용이 많이 드는 몰드 크리닝 공정을 없앨 수 있어서 몰드의 생산성과 사용 시간을 늘릴 수 있다.

상품명	화학적 조성
Struktol MC-A	Curable compound
Struktol MC-B	Curable compound

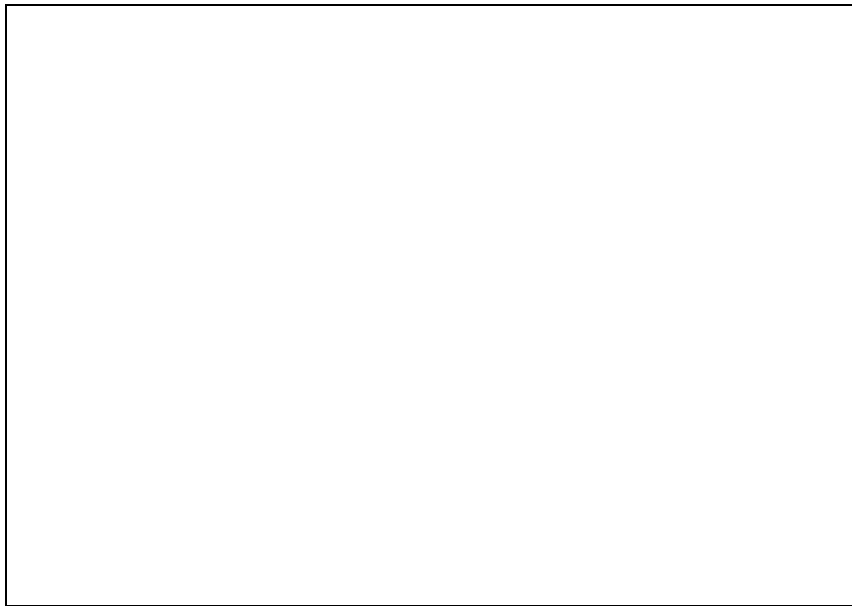
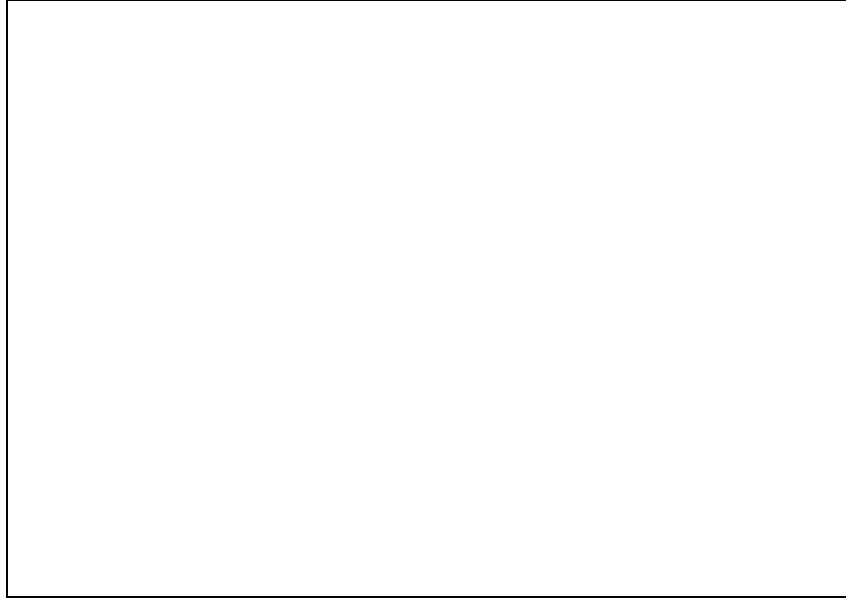
PRODUCTS	MC-A	MC-B
FUNCTIONS		
Extremely low-viscosity compounds		
Filler activation		
Sponge compounds		
Cure activation		
Improved hot tear resistance		
Demoulding		
Mould cleaning	★	★
Appearance		
Loading factor		
phr		
POLYMER		
NR	★	★
SBR	●	●
BR	●	●
EPDM	★	★
NBR	★	★
CR	★	★
CSM	★	★
CM	★	★
ECO	★	★
FPM		
IIR	★	★
Halo IIR	★	★
★ Very Good ● Good		

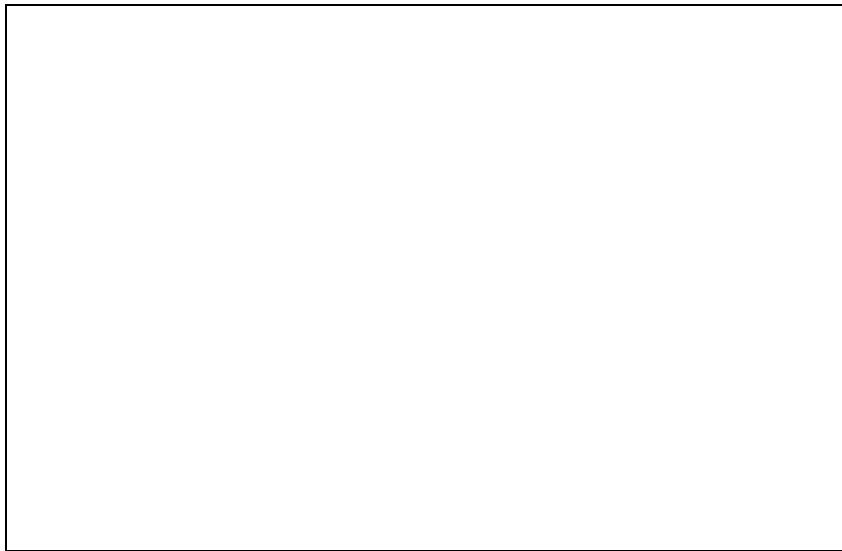
Reclaiming agent

Reclaiming agent는 고무 재생 공정에서 산화적인 방법으로 폴리머 사슬을 끊는 촉매작용을 합니다.

상품명	화학적 조성
Struktol GR 100	Mixture of diaryl sulphides and special emulsifiers

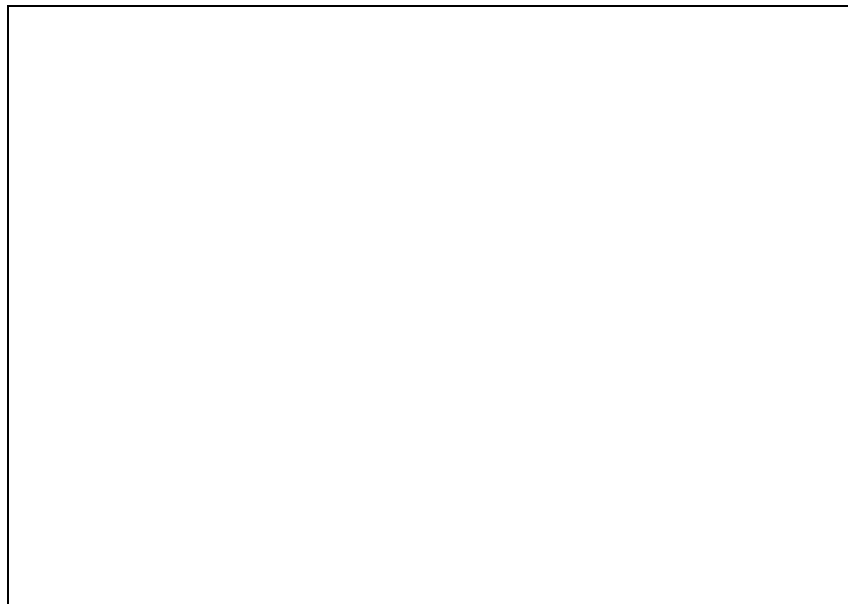
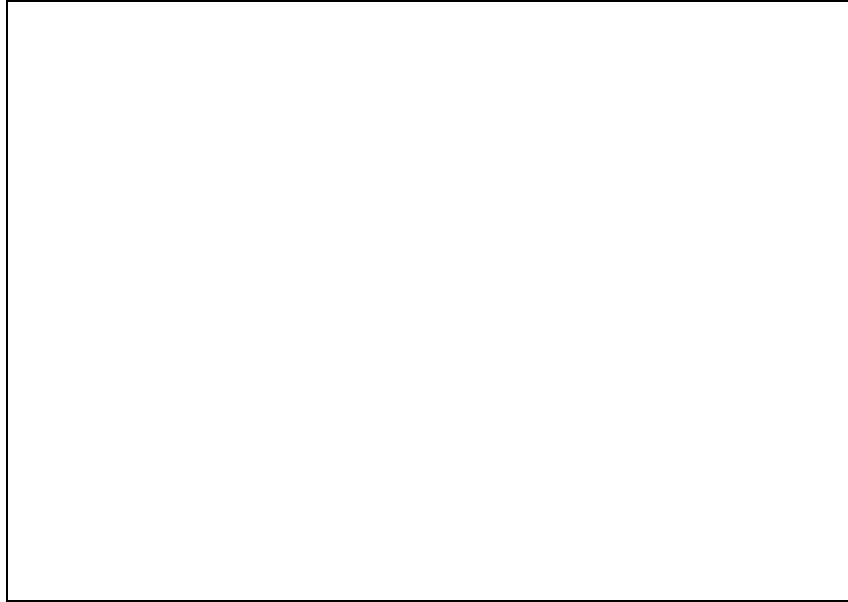
PRODUCTS FUNCTIONS	GR 100
Extremely low-viscosity compounds	
Filler activation	
Sponge compounds	
Cure activation	
Improved hot tear resistance	
Demoulding	
Mould cleaning	
Appearance	
Loading factor	
phr	
POLYMER	
NR	★
SBR	★
BR	●
EPDM	★
NBR	★
CR	★
CSM	
CM	
ECO	
FPM	
IIR	★
Halo IIR	★
★ Very Good ● Good	

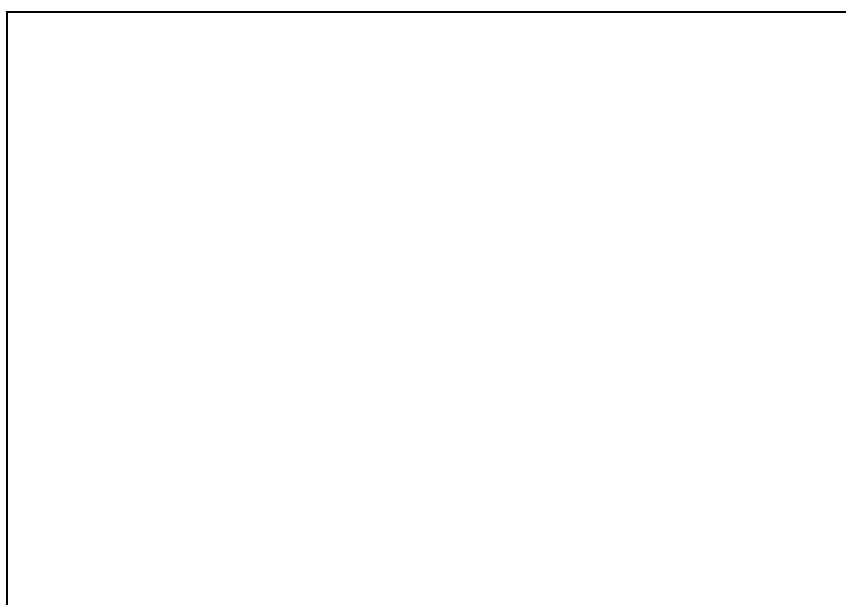














**SELECTED LUBRICANTS IN NR 60 SH A
PHYSICAL PROPERTIES
STUDY 1677**

		CONTROL	WB 212	WB 222	WB 16	W 36	W 33 F	A 50 P
MOONEY VISCOSITY ML 100 测试 (1'+4')		57	54	57	52	55	57	51
Cure at 150 测试	[min]	10	11	11	9	9	11	12
MODULUS AT 300 % [MPa]		13.6	10.4	10.4	10.7	10.1	11.4	10.3
TENSILE STRENGTH [MPa]		19.1	18.1	18.7	18.3	18.2	18.2	18.4
ELONGATION AT BREAK	[%]	430	470	480	480	490	470	480
HARDNESS SHORE A		60	59	60	60	60	60	60
COMPRESSION SET, 22 h/70 测试	[%]	21	23	23	24	26	23	24

Struktol WB 16을 이용한 압출 속도 향상

비극성 고무인 SBR 1778과 SBR 1712를 이용하여 실험적인 배합을 만들어서 Struktol WB 16을 평가해 보았다. 이 실험에서 6mm cord die를 가진 GS 30/k-10D (Troester) 압출기를 screw speed 50min^{-1} 에 맞추고 사용하였다.

Formulations 2965

	-1	-2	-3	-4
SBR 1778 ¹⁾	100.0	100.0	-	-
SBR 1712 ²⁾	-	-	100.0	100.0
SRF N-774	75.0	75.0	75.0	75.0
ZnO	5.0	5.0	5.0	5.0
Stearic acid	1.0	1.0	1.0	1.0
TMQ	1.0	1.0	1.0	1.0
STRUKTOL WB 16	-	4.0	-	4.0
MBTS	1.3	1.3	1.3	1.3
MPT ³⁾	0.4	0.4	0.4	0.4
S	2.0	2.0	2.0	2.0

¹⁾ Nominal ML 100 (1+4) = 49

²⁾ Nominal ML 100 (1+4) = 52

³⁾ Bis-(4-methyl-piperazino)-thiuramdisulphide

Cured properties (Cure: 15'/160 °C)

M 100	[MPa]	5.7	5.0	5.4	4.3
TS	[MPa]	13.9	15.0	14.7	13.8
EAB	[%]	190	220	240	270
Rebound	[%]	44	39	35	31
SH A		68	68	68	67
CS, 22h/70 °C	[%]	10	13	12	16

Extrusion

Extrusion rate	[m·min ⁻¹]	3.30	4.27	3.45	4.17
Extrudate weight	[g·m ⁻¹]	60	56	57	54
Output	[g·min ⁻¹]	196.2	238.3	197.7	225.0
Material pressure	[bar]	53	40	51	42
Material temperature	[°C]	86	84	85	83

FKM에서의 Struktol WS 280 페이스트의 사용

이 실험은 과산화물 가황을 한 불소고무를 이용하여 carnauba wax와 Struktol WS 280을 비교 하였다. 이 실험에는 스크류 타입의 사출기인 Arburg Allrounder 220-90-350이 사용되었다. 그리고 흐름 특성과 몰드 이형성을 테스트하기 위해서는 Dupont사의 “Spider Mould” 가 사용되었다.

실험결과

Struktol WS 280 페이스트를 사용한 결과 흐름성과 몰드 이형성에서 최고의 효과를 나타냈으며 몰드의 오염 또한 발생하지 않았다.

Struktol WS 180 또한 훌륭한 몰드 흐름성과 우수한 몰드 이형성을 보였다.

Control 배합은 흐름성이 나빴을 뿐만 아니라 몰드에 심하게 달라 붙었다. 또한 몰드 오염도 매우 심하였다.

Formulation 3841.1

	1	2	3	4	5
Viton GBL-90	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
N 990	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
Zinc oxide,active ¹⁾	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
STRUKTOL WB 222		2.0			
STRUKTOL WS 180			2.0		
STRUKTOL WS 20 Paste				2.0	
Carnauba wax					2.0
Diak No. 8 ²⁾	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Luperco 101 ³⁾	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

¹⁾ Used as acid acceptor

²⁾ Trimethylallyl isocyanurate, coagent (DuPont)

³⁾ 2,5-dimethyl-2,5-bis(t-butylperoxy)hexane, liquid (ATOCHEM)

Spiral Mould Flow

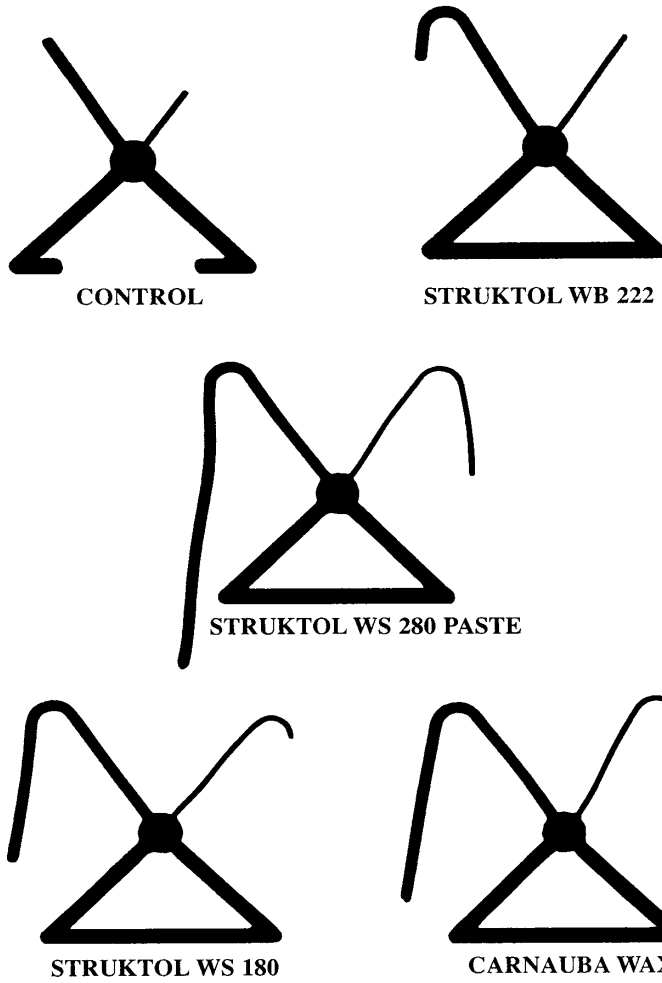


그림 61

Struktol WB 42를 이용한 부루밍 테스트

과산화물 가황을 한 75 Shore A의 EPDM 컴파운드에서 Struktol WB 42를 테스트하였다. 본 실험은 고무에서 제한된 상용성을 가지기 때문에 부루밍을 일으키는 경향이 있는 stearyl alcohol을 포함하고 있는 경쟁사의 제품과 비교하였다.

Struktol WB 42는 잘 알려져 있는 원료 물질들을 사용하고 있으며 최상의 균질성을 가지고 있고 지방족 알콜을 포함하고 있지 않은 제품이다.

Struktol WB 42를 10phr 이상의 과량으로 사용하는 경우에도 그림 58과 같이 부루밍을 일으키지 않았다. 하지만 경쟁사의 제품(A)은 다량의 부루밍을 발생시켰다.

Formulation 2982

	Control	Test 1	Test 2
Keltan 720 ¹⁾	100.0	100.0	100.0
FEF N-550	90.0	90.0	90.0
Sunpar 2280	25.0	25.0	25.0
ZnO	5.0	5.0	5.0
TMQ	1.0	1.0	1.0
Trigonox 17/40 ²⁾	7.5	7.5	7.5
STRUKTOL WB 42	-	10.0	-
Competition A	-	-	10.0

¹⁾ DCP type EPDM (DSM)

²⁾ 4,4-Ditert.butylperoxy n-butylvalerate, 40 % (Flexsys)

Physical properties

		Control	Test 1	Test 2
ML 100 (1+ 4)		100	78	74
ODR at 160 °C				
t ₂		1.4	1.7	1.8
t ₉₀		8.2	8.1	8.3
Cure: 15'/160 °C				
M 100	[MPa]	5.9	4.1	4.1
TS	[MPa]	13.2	12.6	12.6
EAB	[%]	210	270	280
SH A		74	73	71
CS, 22h/70 °C	[%]	17	25	23
Bloom		none	none	heavy

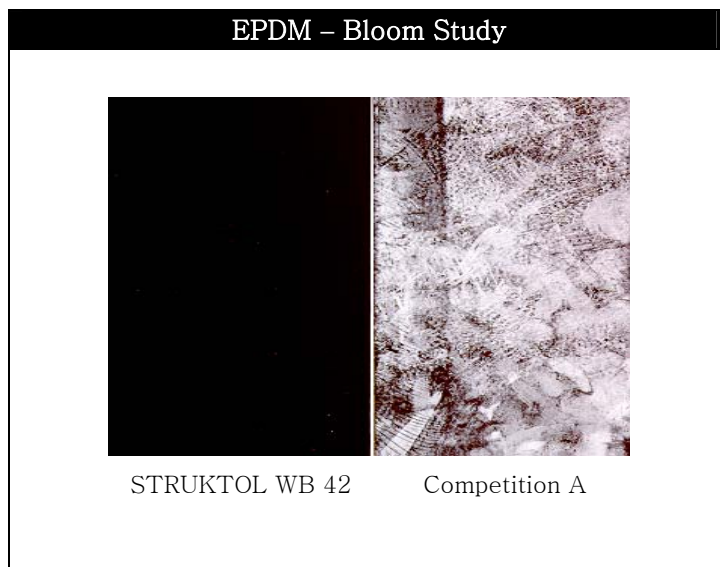


그림 62

Struktol ZP 1014를 이용한 XNBR의 가황

Struktol ZP 1014는 zinc peroxide를 50% 함유한 예비 분산 제품이며 carboxylated NBR의 가황 지연을 위하여 사용된다. 통상적으로 사용되는 zinc peroxide는 반응성 zinc oxide와 수소 과산화물을 이용하여 습식공정으로 생산한다.

처리되지 않은 zinc oxide는 그 활성도에 따라 고무의 carboxylic site와 쉽게 반응하는 반면에 Struktol ZP 1014는 쉽게 반응하지 않는다. 반응을 하기 위해서는 과산화물이 가황 온도에서 열과 스테아린산과 같은 유기산에 의하여 zinc oxide로 분해되어야만 한다.

전형적인 XNBR 컴파운드의 스코치 안전성과 자체 안정성이 서로 다른 zinc oxide에 의하여 얼마나 감소될 수 있는가 하는 것은 저장한 후의 Mooney 스코치와 24시간 후의 레오메타 스코치를 묘사해 놓은 그림 63에 나타나 있다.

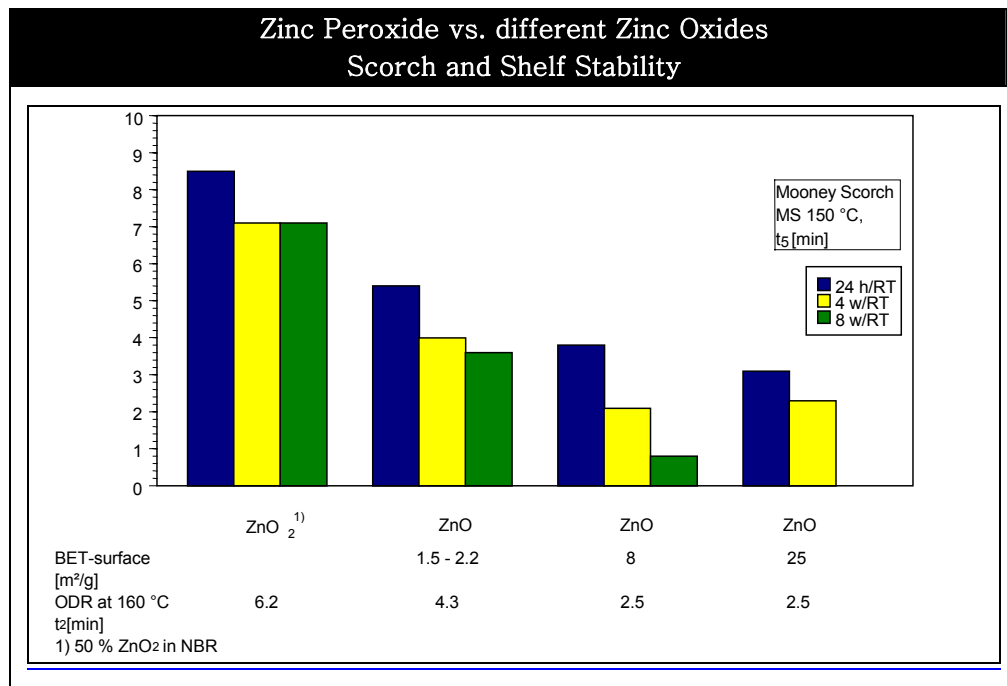


그림 63

C-C 결합을 만드는 유기 과산화물과는 달리 carboxylic group들과 zinc peroxide의 분해로부터 생성되는 산화물은 이온 결합을 만들어 낸다.

NR에서 STRUKTOL ZEH와 스테아린산의 비교

Zinc 2-ethylhexanoate (ZEH) 는 고무에 용해되는 잘 알려진 활성화제이며 stress relaxation 특성 향상과 EV 가류계에서 주로 나타나는 크립을 감소시키기 위하여 NR에 주로 사용된다. 이 실험은 Struktol ZEH가 용해성 EV계에서의 동특성의 향상에 있어 어떤 영향을 미치는 지 보여준다.

아래에 있는 결과에서 나타나는 바와 같이 스테아린산을 포함하고 있는 컴파운드를 장기간 보관하게 되면 dynamic modulus (E'), loss modulus (E'') 그리고 loss factor tangent delta가 아주 많이 변할 수 있다. 또한 고온에서 스테아린산을 사용할 때의 결과가 약간 좋아지는 반면에 Struktol ZEH를 사용할 때 상온에서 compression set 이 훨씬 좋아지는 것을 알 수 있다.

본 동특성 시험을 위해서 Dynaliser (Bergougnan/벨기에産)를 사용하였고 결과의 산포는 평균값의 오차 퍼센트로 나타내었다. 시편의 개수는 8개였다.

Formulation 2608

	ZEH	Stearic acid
SMR CV 60	100.0	100.0
ZnO	5.0	5.0
SRF N-762	25.0	25.0
Flectol H	2.0	2.0
STRUKTOL ZEH	2.0	-
Stearic acid	-	2.0
MBS	1.44	1.44
TBTD	0.60	0.60
S	0.60	0.60

Cured properties:

(Cure: 20'/150 °C)

M 300[MPa]	4.9	5.2
T.S.[MPa]	26.0	26.9
E.A.B.[%]	610	610
Rebound[%]	69	68
SH A	46	49
C.S. 3d/RT[%]	10	13
C.S. 22h/70 °C[%]	21	20

Dynamic Properties

Samples cured 24 h after mixing

STRUKTOL ZEH

Frequency	E' (N/mm ²)		E'' (N/mm ²)		TAN DELTA	
0.005	2.95	1 %	0.0355	5 %	0.0182	5 %
0.05	2.01	1 %	0.0451	4 %	0.0224	3 %
0.1	2.03	1 %	0.0484	3 %	0.0238	3 %
0.5	2.09	1 %	0.0572	4 %	0.0274	3 %
1	2.11	1 %	0.0615	4 %	0.0291	3 %
5	2.18	1 %	0.0727	5 %	0.0333	4 %
10	2.21	1 %	0.0781	5 %	0.0353	5 %
100	2.34	2 %	0.0993	8 %	0.0424	7 %

Stearic acid

Frequency	E' (N/mm ²)		E'' (N/mm ²)		TAN DELTA	
0.005	2.16	1 %	0.0405	3 %	0.0187	3 %
0.05	2.23	1 %	0.0469	2 %	0.0211	1 %
0.1	2.25	1 %	0.0490	1 %	0.0218	1 %
0.5	2.30	1 %	0.0543	1 %	0.0236	1 %
1	2.33	1 %	0.0567	1 %	0.0244	2 %
5	2.39	1 %	0.0628	2 %	0.0263	3 %
10	2.41	1 %	0.0656	3 %	0.0272	3 %
100	2.52	1 %	0.0760	4 %	0.0302	4 %

Samples cured 16 days after mixing

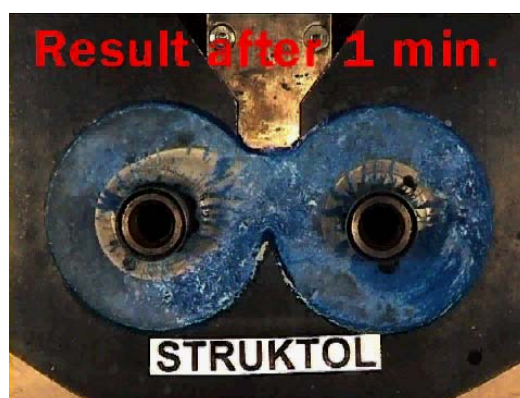
STRUKTOL ZEH

Frequency	E' (N/mm ²)		E'' (N/mm ²)		TAN DELTA	
0.005	1.66	5 %	0.0307	10 %	0.0185	8 %
0.05	1.71	5 %	0.0378	5 %	0.0222	4 %
0.1	1.73	5 %	0.0403	4 %	0.0234	3 %
0.5	1.77	5 %	0.0468	4 %	0.0265	5 %
1	1.79	5 %	0.0499	5 %	0.0279	6 %
5	1.85	5 %	0.0579	8 %	0.0315	10 %
10	1.87	5 %	0.0618	10 %	0.0331	11 %
100	1.97	4 %	0.0769	15 %	0.0390	16 %

Stearic acid

Frequency	E' (N/mm ²)		E'' (N/mm ²)		TAN DELTA	
0.005	1.99	20 %	0.0472	21 %	0.0238	6 %
0.05	2.06	20 %	0.0568	21 %	0.0275	6 %
0.1	2.09	20 %	0.0602	22 %	0.0287	8 %
0.5	2.16	20 %	0.0688	25 %	0.0318	13 %
1	2.19	20 %	0.0729	26 %	0.0332	15 %
5	2.27	20 %	0.0837	30 %	0.0366	20 %
10	2.30	20 %	0.0890	32 %	0.0382	22 %
100	2.45	20 %	0.109	40 %	0.0439	29 %

Homogenisation Study NBR/EPDM 70/30
(Brabender front plate removed)



STRUKTOL 60 NS FLAKES at 5 phr

그림 64

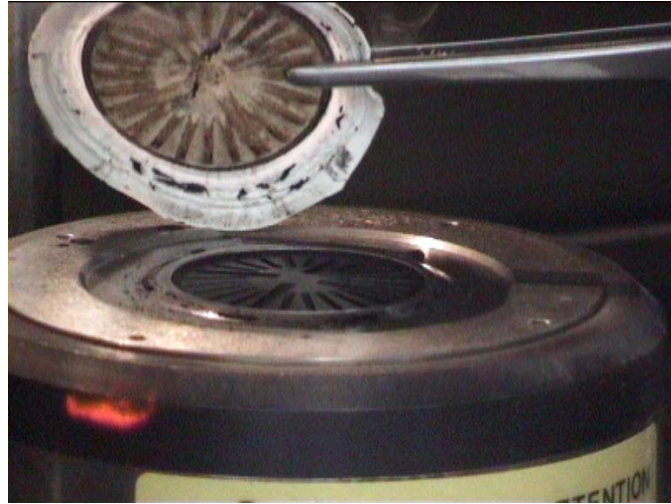


그림 65

Crazing

Crazing은 풍화에 의해서 유색 가류물의 표면에 나타나는 효과이다.

이것은 자외선이 가류물의 표면에 산화반응을 유도하여 산화된 고무의 막이 형성됨으로써 형성된다. 열과 습도가 있는 상태에서 흔히 도자기에서 볼 수 있는 것과 같은 불규칙한 금이 형성되는 것과 같은 crazing 또는 alligatoring이라고 불리는 현상이 잘 일어난다. 따라서 가류물의 표면은 그림 66 에서 보는 바와 같이 오렌지 껍질과 비슷한 주름이 잡힌 불규칙한 구조로 덮여지게 된다.

보호되지 않은 가류물은 crazing을 보인다.

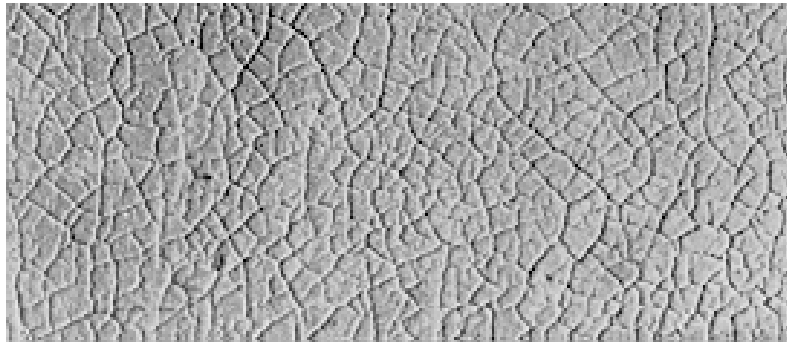


그림 66

자외선에 장시간 노출되게 되면 표면이 딱딱하게 굳어서 부서러지게 된다.

검은색 가류물들은 자외선에 대한 내성이 강한데 비하여 유색 가류물은 약하기 때문에 유색 가류물들은 변색이 없는 산화방지제인 alkylated 또는 aralkylated phenols를 첨가하는 것이 필요하다. 산화 방지제를 제외한 다른 배합 물질들은 사실상 crazing에 영향을 미치지 않는다.

Frosting

Frosting(서리내림)은 가류물의 표면에 서리가 내린 것처럼 하얀색이나 회색으로 변하는 것을 말합니다. 이것은 실리카와 같은 흰색 필러를 포함하고 있으면서 폴리머 사슬들이 촘촘하지 않은 가류물이 오존의 공격을 받아서 일어나는 현상이고, 특히 따뜻하고 습한 조건에서 더 심하게 발생한다.

이와 같이, Frosting은 가류물의 표면에 필러 입자들이 빠져 나와서 노출됨으로 인하여 발생하는 현상이다.

Frosting을 방지하기 위해서는 화학적 펙타이저보다는 아연 비누를 사용하시는 것이 좋다. 이러한 아연 비누는 각각 0.5 phr의 ZMBT와 로진(colophony)과 함께 내림 단계에 사용되어야 하는 데 이렇게 함으로써 오존과 산소를 비활성화 시킬 수 있다. 이러한 frosting을 방지하기 위해서는 필러의 분산을 최적화하고 산화방지제와 오존 보호용 왁스를 믹싱 단계에서 추가해 주는 것이 좋다.