

# 補強劑 · 無機充填劑 및 着色劑 (Ⅲ)

白奉基  
〈本會技術課長〉

註：本章에서는 前號에서 論述한 Carbon black을 除外한 各種 고무用補強劑, 無機充填劑 및 着色劑를 解說키로 한다. 論題에서는 세가지 配合劑로 分類하였으나 便宜上 이들 세가지 配合劑를 充填劑란 한 語彙로 表現하였다.

1. 總論
2. 亞鉛華
3. 炭酸칼슘
4. 粘土
5. 再生粘土
6. 硅酸칼슘
7. Silica
8. 其他 充填劑
9. 着色劑
10. 各種 充填劑의 比較

—前號에서 繼續—

1948年 Hi-Sil 을 고무에 最初로 使用하였을 때는 30部の Hi-Sil 에 對해서 단지 1部の 脂肪酸을 使用하였다. 天然고무配合에서는 30部の Hi-Sil 에 對하여 단지 1部の 脂肪酸을 使用하였다. 天然고무는 天然脂肪酸이 不足하고 吸着性充填劑에 依하여 強력이 弱해 짐으로 1部の 스테아린酸은 不充分하다.

이때문에 強력 및 引裂抵抗이 가끔 떨어지는 수가 있으며 따라서 多量의 補強性 Silica 가 含有되고 있는 配合고무는 脂肪酸을 3部 可量 使用하는 것이 좋다. 低質의 고무는 더 以上 問題될 것이없고 過量의 스테아린酸은 어떤 促進劑에 促進遲延效果를 賦與하므로 脂肪酸은 1~3部 可量 含有되는 것이 좋다. 白色製品 以外 非汚染性 老防劑中 어떤 것은 白色을 必要로하는 製品外에는 Hi-Sil 을 使用해서 滿足한 結果를 준다.

後者の 境遇는 補強性 Silica 와 老防劑間에 反應이 일어나서 아주 희미하지만 죽은 白色에서는 뚜렷한 빛갈이 生成되므로 特別히 注意해야 한다.

天然고무에서와 마찬가지로 SBR 에 補強性 Silica 를 使用하면 現在 市販되고 있는 다른 非黑色充填劑를 얻을 수 있는 것보다 카아본블랙에 더 가까운 性質을 나타낸다. 補強性을 天然고무에서 보다 SBR 에서는 훨씬 더 必要性을 띄고 있다. 天然고무는 大端히 優秀한 材料이므로 아주 싼 充填劑를 使用해도 相當히 좋은 性質을 나타낸다.

그러나 SBR 에서는 그렇지 않다. 보다 優秀한 充填劑는 天然고무에서 보다 SBR 로 고무製品을 만들때 훨씬 重要하다. 黑色製品이 아닌 다른 고무製品에 優秀한 性質을 必要로 할 때는 값이 싼 粘土類나 炭酸칼슘을 使用해서는 안된다. 이때는 補強性 Silica 를 使用한다. 補強性 Silica 를 SBR 에 配合할 때는 다른 몇가지 點을 特別히 念頭에 두어야 한다.

첫째 天然고무에서와 마찬가지로 다른 充填劑를 使用할 때 보다 많은 量의 促進劑를 使用하여야 한다. Thiazole-thiuram 을 併用하면 天然고무에서 보다 效果의인데 그 理由는 過加黃의 憂慮性이 훨씬 적어지기 때문이다. 1乃至 1.25部の DM 을 0.15乃至 0.25部の Thiuram 을 併用하면 大端히 좋다. 0.75乃至 1部の DM 을 1.25部乃至 1.25部の DOTG 를 併用해도 亦是 優秀한 加黃이 된다. 이들 加黃系는 適當한 時間內에 加黃을 하기 爲해서는 約 3部の Diethylene glycol 또는 2部の Triethanolamine 을 使用해야 한다. SBR 에 다른 非黑色充填劑를 使用하는 것과 마찬가지로 쿠마론인 덴樹脂를 使用하면 引裂強力 및 引張強도가 改善된다. 30部の 補強性 Silica 에 對하여 10部 程度면 滿足한 結果를 얻을 수 있다. Silica 配合의 SBR 고무에는 脂肪酸을 더 添加할 必要가 없다. 그러나 低溫重合고무를 使用할 때는 潤滑劑로 2乃至 3部の 스테아린酸을 使用하지 않는 限 Silica 는 配合고무에 粘着性을 賦與한다. 高溫 또는 低溫重合 SBR 에 Silica 를 混合할 때는 特別히 注意할 事項은 없다.

天然고무에서와 마찬가지로 로울업에서 過度하게 混合作業을 繼續해도 物理的 性質에 損失이 일어나지 않는다. 그러므로 Silica 混入고무를 로울에서 빨리 끄집어낼 必要가 없고 따라서 天然고무에서와 같이 充填劑-고무의 Masterbatch 를 만들 必要가 없다.

補強性 Silica 에 依한 低溫重合고무(LTP)의 物理的 性質은 다음과 같다.

配合 :

|          |     |
|----------|-----|
| SBR 1500 | 100 |
| 亞鉛華      | 5   |

|                  |                 |      |      |      |
|------------------|-----------------|------|------|------|
| Hi-Sil 233       |                 |      |      | 58.5 |
| PBN              |                 |      | 1    |      |
| DM               |                 |      | 0.75 |      |
| DOTG             |                 |      | 1.5  |      |
| 硫黃               |                 |      | 3    |      |
| Triethanolamine  |                 |      | 1    |      |
| 쿠마론樹脂(100°C mp)  |                 |      | 10   |      |
| 스테아린酸            |                 |      | 3    |      |
| 加黃, 280°F<br>(分) | 300%<br>Modulus | 引張強力 | 伸張率  | 硬度   |
| 15               | 300             | 3610 | 860  | 55   |
| 30               | 540             | 3830 | 690  | 58   |
| 45               | 680             | 3040 | 640  | 61   |
| 60               | 770             | 3650 | 600  | 63   |
| 90               | 810             | 3630 | 580  | 60   |

補強性 Silica 는 Nitrile 고무(Hycar 類)에 優秀한 性質을 賦與하는데 引張強力이나 引裂強도가 Carbon black 에 對等하다. 또한 이 Silica 는 Neoprene 의 優秀한 充填劑이다. Neoprene 에 Silica 를 混合해서 加黃할 때는 特別히 注意해야 할 것은 없다. Silica 는 伸張率을 低下시키지 않고 어떤 다른 非黑色充填劑로 얻어질 수 있는 것 보다 훨씬 높은 引張強力 및 引裂強度를 賦與한다.

아주 많은 量의 Silica—예를들면 40部—를 고무에 混入하면 硬度는 EPC black 에 匹敵하고 引裂抵抗은 훨씬 더 높아지며 引張強力은 若干 떨어진다. 40部の 카아본블랙을 加하였을 때의 伸張率은 Silica 配合고무의 桴 折半程度 밖에 안된다. Hi-Sil 233 配合 Neoprene 고무의 加黃速度를 促進시키기 爲해서는 0.75乃至 1部の Permalux(Dicatchoborate 의 DOTG 鹽)를 使用하면 좋다.

또한 補強性 Silica 는 非黑色 Butyl 고무配合에 滿足한 結果를 賦與한다. 現在 어느 程度 使用되고 있는 粘土類, 白堊粉 및 硅藻土는 引張強力이나 引裂強度에 큰 役割을 못하고 있다.

Silene EF 는 Butyl 고무에 實際로 分散시키기는 거의 不可能하다. Hi-Sil 233을 使用하면 優秀한 物理的 性質과 더불어 加工性이 容易한 고무가 얻어진다. Hi-Sil 233은 Butyl 고무에 容易하게 混入되며 分散도 잘 된다.

配合고무地에 粘着性이 있지만 이것은 Tributoxy ethyl phosphate(Ohis-Apex KP-140)과 같은 Ester 를 使用하면 完全히 없어진다. 2部の TT 또는 1部の Zenite 와 1部の Tellurace 를 併用하면 Silica 配合 Butyl 고무의 加黃이 아주 잘된다. 前者는 白色 또는 大靑色配合에 좋으며 後者는 赤, 黃, 綠 또는 強한 색깔이 뚜

렷하게 나타나지 아니한 黃色의 얼룩이 진 配合고무를 生成시키지만 白, 灰 또는 大靑色은 뚜렷하게 나타난다. 上述한 두가지 加黃系에 Diethylene glycol 을 使用하면 Hi-Sil 配合고무의 加黃速度가 모두 빨라진다.

黑色 Butyl 配合고무는 고무 100에 對하여 2部の 硫黃을 加해서 加黃한다. 理論的으로 이와같은 量의 硫黃은 Butyl 고무의 高度의 飽和度 때문에 必要한 것이지만 實際에 있어서 最少限 1.5部 또는 보다더 一般의인 境遇 2部를 使用하지 않은 限 硫黃으로 優秀한 加黃體를 얻는 것은 不可能하다. 2部の 硫黃은 Butyl 고무에 있는 二重結合과 反應하는데 過量의 硫黃이 되므로 이 過量의 硫黃이 加黃體의 表面으로 移動해서 不潔한 灰色의 噴出現象(Blooming)을 나타낸다.

이 噴出現象은 鮮명한 색깔의 Butyl 고무製品의 表面에서는 不潔하게 보인다. 硫黃噴出이 없이 加黃이 잘 된 Butyl 고무를 얻을 수 있는 方法이 있다.

이것은 單體硫黃을 有機硫化物과 併用함으로써 可能하다. 單體硫黃의 總量은 噴出이 일어날 量보다는 적고 適正加黃에는 不充分하다. 非噴出型 硫黃을 더 生成시키려면 Sulfassan R(Dithiomorpholine)과 같은 配合劑를 添加하면 된다. 1部の 硫黃을 1.5部の Sulfassan R 과 併用하면 Hi-Sil 配合 Butyl 고무는 性質이 優秀한 加黃體가 된다. 補強性 Silica 中 어떤 것은 炭酸마그네슘을 除外한 카아본블랙이나 다른 非黑色充填劑가 不適合한 用途에 쓰인다.

이것은 天然고무, SBR 또는 Nitrile 고무로 부터 透明고무를 만들 때 쓰인다. Hi-Sil 233으로 만든 透明고무는 炭酸마그네슘으로 부터 얻어진 것 보다 物理的 性質이 훨씬 더 優秀하며 伸張하였을 때 永久히 漂白되는 現象이 일어나지 않는다. 天然고무에서는 28部の Hi-Sil 233을 使用하면 고무의 透明度가 아주 좋아지며 油入 SBR 에서 90部까지 使用할 수 있다.

## 8. 其他 充填劑

現在 고무配合에 用途가 制限되어 있는 몇가지 非黑色充填劑가 있다.

石板粉은 廢石板을 磨碎해서 만든 것이다. 이것을 配合한 고무는 硬度 및 Stiffness 가 白堊 및 粘土의 中間에 있다. 또 이 石板粉은 容易하게 混合되며 白堊을 使用할 수 없는 耐酸性고무製品의 配合에 쓰인다.

不燃性石綿粉은 硬質고무에 若干 쓰이는 磨碎한 纖維 硅酸鹽으로서 硬度 및 Stiffness가 必要한 와셔(Washer) 및 가스켓트配合에 간혹 쓰인다. 이것은 容易하게 混合되며 加黃이나 老化에 影響을 주지 않는다.

重晶石은 天然生成 黃酸바륨이다. 이것을 乾式으로

磨碎해서 2 乃至 25  $\mu$ 의 粒子로 만든다. 이것은 大端히 不活性이며 加黃이나 老化에 何等의 影響을 미치지 아니한다. 또 이것은 고무속에 容易하게 混入되며 粘土처럼 硬度나 Stiffness 에 아무런 效果를 주지 않는다.

이것은 自體의 不活性 때문에 耐酸性配合劑로서 使用되며 또한 比重이 높은 充填劑(sp.gr. 4.45)이기 때문에 무거운 고무製品에 쓰인다. 沈降性 黃酸바륨은 磨碎한 重晶石粉을 沈降시킨 것으로 그 粒子크기가 아주 적어 0.2 乃至 5  $\mu$  程度이다. 이것은 重晶石 보다 높은 引張強度 및 引裂強度를 고무에 賦與하며 軟化度나 低 Set 性은 重晶石이나 같다.

이것은 補強劑와 充填劑의 中間點에 있는 配合劑이다. 超微粒炭酸칼슘이 나오기 前에는 天然고무투우브 配合에 相當히 많이 使用되었으나 至今은 거의 使用되지 않고 있다.

天然고무에서의 重晶石粉 및 沈降性 炭酸바륨의 性質은 다음과 같다.

配合 :

|        |        |
|--------|--------|
| RSS #1 | 100    |
| 亞鉛華    | 5      |
| 充填劑    | 아래와 같음 |
| 老防劑    | 1      |
| DM     | 1      |
| TT     | 0.1    |
| 硫黃     | 2.75   |
| 스테아린酸  | 2      |

|                       | 充填劑 (部) | 加黃, 287° F (分) | 300% Modulus | 引張 強度 | 伸張率 | 硬度 |
|-----------------------|---------|----------------|--------------|-------|-----|----|
| 重晶石                   | 0       | 15             | 300          | 4300  | 730 | 41 |
|                       | 61      | 20             | 370          | 3320  | 680 | 48 |
|                       | 122     | 20             | 420          | 2680  | 640 | 53 |
|                       | 183     | 20             | 480          | 1980  | 620 | 58 |
|                       | 244     | 20             | 480          | 1860  | 590 | 62 |
| 沈降性 BaSO <sub>4</sub> | 60      | 20             | 510          | 3420  | 650 | 49 |
|                       | 120     | 20             | 850          | 2860  | 590 | 55 |
|                       | 181     | 20             | 970          | 2280  | 540 | 60 |
|                       | 241     | 20             | 950          | 1710  | 500 | 67 |

炭酸마그네슘은 現在 고무工業에서는 그렇게 많이 쓰이지 않고 있다. 1940年以前에는 最高級구두창에는 硬化性 樹脂로서 Shellac 을, 그리고 充填劑로서는 炭酸마그네슘을 使用했었다.

至今은 前者는 高스타이렌共重合樹脂로 代替되었다. 炭酸마그네슘은 보다 廉價이고 效果的인 Silica 類 및 硅鹽類로 代用되었다.

炭酸마그네슘은 마그네슘鹽 溶液과 可溶性 炭酸鹽

을 沈降시켜 만든다. 粒子의 크기는 0.5 乃至 12  $\mu$  이지만 고무에 쓰이는 것은 大部分 5  $\mu$  以下이다. 粒子는 針狀이므로 이것이 配合된 고무는 永久伸張이 높고 뻣뻣하게 된다. 이것은 分散이 困難하고 부풀음 (Bulkiness) 때문에 混合도 어렵다.

### 9. 着色劑

大部分의 非黑色充填劑는 非黑色配合에 使用되는 것 보다 黑色製品에 더 많이 利用된다. 勿論 例外가 있는데 白色被覆力이나 其他 着色能力이 있어 이 目的으로 特別히 使用되는 充填劑가 있다. 白色目的으로 使用되는 充填劑에 必要한 性質은 優秀한 着色力, 隱蔽力, 光線에 對한 耐久性, 非暗色性 및 合理的인 코스트 等이다.

많은 非黑色 充填劑는 自體가 白色이지만 고무에 混合되면 被覆力이 거의 없거나 때로는 完全히 없을 때가 있으며 實際로 白色이 必要한 配合에는 滿足한 結果를 주지 못한다. 炭酸칼슘, 粘土, 沈降性炭酸바륨, 炭酸마그네슘, 硅酸칼슘 및 Silica 는 이 點에 있어서 모두 비슷하다. 비록 이들 配合自體가 白色이지만 着色力이 없으며 따라서 單獨으로 白色配合고무를 生成시킬 수 없다. 1920年代까지는 亞鉛系 充填劑——리도폰, 亞鉛華, 硫化亞鉛——은 고무에 眞白色을 生成시키는 唯一한 配合劑였다. 이 중 리도폰은 酸化티탄이 나오기 前까지 使用된 主要한 充填劑였다. 亞鉛華는 着色力이 弱하고 白色被覆面에서 불 때 生産費가 비쌀 뿐 아니라 比重도 높다.

리도폰은 1906年에 美國에서 처음으로 生産되었다. 리도폰製造에 使用되는 原料는 重晶石, 石炭, 亞鉛 및 黃酸이다. 重晶石 및 石炭을 粉碎하여 “黑灰”(Black Ash) 라고 일컬어지는 物質을 生成키 爲하여 같이 煨燒한다. 이것을 물에 濾過시켜 生成되는 硫化바륨 溶液을 黃酸亞鉛溶液과 混合하면 硫化亞鉛 및 黃酸바륨의 共沈物이 形成된다. 이 粗製 리도폰을 水洗, 乾燥, 加熱, 水冷, 濕式磨碎한 後 다시 最終的으로 乾式 磨碎한다. 리도폰은 고무에 混合時 若干의 塊狀을 이루고 있으나 分散이 잘 되고 加黃이나 老化에 아무런 影響을 주지 않는다.

1920年 末葉에 리도폰은 酸化티탄에 그 자리를 빼앗겼는데 後者가 白色被覆力이 크고 따라서 生産費가 적게 들기 때문이다. 一部の 酸化티탄은 4部의 리도폰에 匹敵하는 白色度を 나타내고 價格은 2/3程度 밖에 비싸지 않다. 또 酸化티탄은 고무에 使用되는 白色充填劑中 가장 높은 屈折率을 가지고 있으며 現在 開發되고 있는 如何한 白色充填劑 보다 높은 着色力, 化學的 不活性 및 耐日光性을 가지고 있다.

酸化티탄의 主要原料는 美國의 Florida 州, Texas 州, 아프리카 및 캐나다 等地에서 生産되고 있는 酸化物型의 金紅石 및 印度, 美國, 캐나다, 挪웨이, 브라질 및 濠州에서 生産되고 있는 티탄酸鹽이다.

酸化티탄을 製造하는 主要한 두가지 方法이 있는데 어느 方法이든지 먼저 鑛石中에 있는 티탄을 다른 티탄化合物로 轉換시킨다.

黃酸工程에서는 티탄鑛을 強酸으로 處理해서 生成된 褐色의 半燻狀 反應性物質을 물과 같이 攪拌하여 黃酸鐵 및 티탄鹽을 生成시킨다. 이를 沈澱시키고 上澄液은 分離해서 冷却시킨다. 이 上澄液 때문에 黃酸鐵鹽이 結晶化된다. 이 鐵鹽을 除去시킨 후 加水分解에 依해서 水性 酸化티탄을 沈澱시킨다. 鹽化工程에서는 原鑛을 鹽素氣流속에서 加熱한 다음 티탄, 鐵 및 酸化硅素의 揮發性 鹽化合物을 形成시킨다. 四鹽化티탄은 分溜에 依해서 分離되고 水酸物로 加水分解되거나 또는 燃燒에 依해 無水酸化物로 된다. 水酸化物로 만들려고 할 때는 水分 및 殘留酸을 除去하기 爲하여 約 1000°C에서 燒成시켜서 適當한 結晶構造로 만든다.

白色配合를 할 때는 0.1 乃至 0.2부의 群靑을 使用하면 黃色으로 變化하려는 傾向을 防止할 수 있다.

고무에 使用되는 着色劑는 두가지 型 即, 價格이 相當히 싸고 一般的으로 흐린 色相을 나타내는 無機鑛物性 및 값은 비싸지만 밝은 色相을 必要로 하는 곳에 쓰이는 有機着色劑가 있다. 主要한 無機赤色配合劑는 酸化鐵이다.

오늘날 쓰이고 있는 酸化鐵의 거의 大部分이 合成的으로 生産되고 있는데 이것은 天然生成酸化物은 망간과 같은 不適當한 成分이 含有되어 있는 때가 많기 때문이다. 酸化鐵은 黃酸鐵을 燒成해서 만드는데 이 酸化鐵은 어떤 製造工業에서 副産物로서 生成되거나 또는 黃酸에 廢鐵을 溶解시켜서 만들기도 한다. 酸化鐵을 磨碎해서 最終에 乾燥를 하기 前에 瀝過, 水洗해서 다시 磨碎하여 完全粉末로 만드는데 萬一 酸分이 極微量이라도 殘存하면 配合고무의 老練, 빨리 일어난다.

이 以外 다른 無機着色劑 또는 硫化안티몬 및 세페늄화 카드뮴이 있는데 優秀한 非變色性 有機赤色配合劑가 많이 있으므로 이 두가지 着色劑는 거의 使用되지 않고 있다. 硫化안티몬 및 세페늄화 카드뮴은 酸化鐵보다 훨씬 더 밝은 色은 나타내지만 製造費를 볼 때 有機着色劑와 比較될 수 없다. 無機黃色着色劑中 가장 좋은 것은 鮮明하고 밝은 色相을 나타내는 카드뮴화 리도폰이다. 이것은 黃酸바륨에 硫化카드뮴을 沈降시키는 것을 除外하고는 白色리도폰과 비슷한 方法으로 만들어 진다.

黃色酸化鐵은 어둡고 不潔한 色相을 나타내지만 값

이 싸서 黃褐色을 가지는데 間或쓰인다. 亞鉛黃 또는 크롬酸鉛은 被覆力이 아주 낮아서 至今은 거의 使用하지 않고 있다.

主要한 無機綠色 着色劑는 酸化크롬인 바 이것은 大端히 安定되어 있고 化學的으로 不活性이며 價格도 低廉하다. 重크롬酸 소오다를 硼酸에 熔融시켜서 만든다.

主要한 無機靑色 着色劑는 群靑인데 이것은 粘土, 木炭, 炭酸소오다 및 硫黃을 加熱해서 만든다. 이것은 硅酸鹽, 나토리움의 多硫化物 및 알루미늄의 複合物로 看做되고 있다. 群靑은 優秀한 被覆力을 가지고 있으며 鮮明한 靑色을 나타낸다. 그러나 蒸氣加黃時에는 色이 아주 나쁘게 變하며 配合고무가 酸과 接觸하면 完全히 脫色된다.

有機着色劑도 여러가지 있으나 이를 고무에 配合할 때는 여러가지 因子를 考慮하지 않으면 안된다. 어떤 着色劑는 다른 것에 比較히 價格이 越等히 비싸지만 着色劑를 選擇할 때는 尙우드當 生産費를 考慮해야 한다. 오히려 이 두가지 着色劑를 酸化티탄과 같은 多量의 白色 着色劑가 混入되어 있는 基本配合고무에 少量添加해서 比較한 結果를 生産費와 被覆力에 對하여 다시 比較하여야 한다. 有機促進劑와 比較할 때는 變色性, 脫色性, 加黃溫度에 對한 抵抗性 및 分散度 등을 考慮해야 한다.

化學的으로 生成된 고무用 着色劑가 實用된 것은 25年 程度밖에 안된다. 數年前에 採擇된 高溫, 長時間加黃으로 當時에 使用되었던 有機着色劑는 使用하는데 難點이 많았다. 이와같은 現象은 有機促進劑 및 보다 優秀한 着色劑의 出現으로 그 樣相이 달라졌다. 即 有機促進劑는 有機着色劑配合를 破壞치 아니하는 溫度 및 時間에서의 加黃을 可能케 하였다.

고무用 有機着色劑에는 眞紅色, 不溶性 着色劑, 인디고誘導體(Indigo derivatives) 및 Phthalocyanine 誘導體 등 여러가지가 있다. 이들은 乾燥된 粉末, 기름型의 半燻狀 또는 고무나 熱可塑性樹脂에 分散시킨 型態로 供給되고 있다. 乾燥시킨 粉末은 混合作業時 飛散되어 다른 配合고무를 汚染시킬 우려가 있어 混合作業에는 不適當하다.

半燻狀의 着色劑는 容易하게 混合되지만 亦是 取扱하기 困難한 問題가 있다. 現在 즐겨 쓰이고 있는 것은 Masterbatch 型 着色劑이다. 이 方法을 利用하면 着色劑의 秤量을 Batch 속에 混合할 수 있으며 混合施設 및 다른 配合고무 Batch의 汚染도 防止할 수 있다.

着色劑中 特히 有機性 物質은 한 가지 配合를 할 때 그 配合劑中 가장 비싼 原料가 된다. 이 有機着色劑는 加黃條件 및 配合고무中에 包含되어 있는 다른 物質에 敏感하다. 그러므로 使用코자 하는 着色劑로부터 最大

値를 얻도록 配合設計를 하는 것이 좋다. 天然고무로 配合할 때는 Smoked sheet 에 앞서 Pale crepe 를 使用하는 것이 좋고 合成고무를 基本으로 하여 配合할 때는 非汚染性型만 使用하면 된다.

促進劑 가운데 어떤 着色劑와는 使用할 수 없는 것이 있는 反面 또 다른 促進劑中에는 加黃中 色調를 變化시키는 作用을 하는 것도 있다.

그러므로 促進劑의 選擇時는 이 點을 充分히 考慮하여야 한다. 着色劑는 必要한 것 보다 높은 溫度에서 配合고무를 加黃하므로 메로는 色調가 희미해 지거나 다른 色으로 變色되는 때가 있다. 低溫에서 若干인 加黃을 하면 生産費가 切減되는 때도 있다.

가장 完全한 促進劑는 Thiazole 및 Thiuram 類다. Guanidine 類는 色調가 알카리反應에 依해서 影響을 받지 않는 限 滿足한 促進劑이다. Heptaldehyde-Aniline (Hepten)을 除外한 Aldehyde-Amine 類는 褐色을 나타낸다. 生蒸氣속에서 加黃을 할 때는 加黃條件下에서 有機促進劑의 安定性을 檢査하여야 한다.

有色 또는 白色配合에는 非汚染性老化防止劑만이 使用되어야 한다는 것은 明白하다.

## 10. 各種 充填劑의 比較

本章에 例示된 Data 는 後述하는 參考文獻과 같이 여러가지 資料로 부터 拔萃한 것이다. 1個章에서 나온 Data 는 다른 部分에서 나온것과 比較가 될 수 없는데 促進効果와 配合量의 差異 때문이며 또 相異한 試驗室에서 結果가 얻어진 것이기 때문이다. 이 때문에 많은 非黑色配合劑를 天然고무 및 SBR 에 配合하여 試驗한 것이다. 이 試驗結果를 다음에 나타내었다.

〈表 1〉 天然고무에서의 非黑色 充填劑의 性質 配合 :

|          |        |
|----------|--------|
| RSS      | 100    |
| 亞鉛華      | 5      |
| 充填劑      | 別項과 같음 |
| 老防劑 2246 | 1      |
| DM       | 1      |
| TT       | 0.1    |
| 硫黃       | 2.75   |
| 스테아린酸    | 3      |

| 充填劑配合比     | Mooney 粘度 | 適正加黃, 287°F (分) | 300% Modulus (lb/in <sup>2</sup> ) | 引張強度 (lb/in <sup>2</sup> ) | 伸張率 (%) | 硬度  | 引裂強度 (lb/in) |     |
|------------|-----------|-----------------|------------------------------------|----------------------------|---------|-----|--------------|-----|
| 純고무配合      | 21        | 15              | 300                                | 3500                       | 680     | 43  | 280          |     |
| 重晶石粉       | 30        | 27              | 310                                | 2180                       | 640     | 49  | 100          |     |
|            | 50        | 24              | 300                                | 1660                       | 610     | 56  | 70           |     |
| 白堊粉        | 30        | 32              | 300                                | 2180                       | 640     | 50  | 100          |     |
|            | 50        | 43              | 15                                 | 200                        | 1550    | 590 | 110          |     |
| 軟質粘土       | 30        | 35              | 1050                               | 2600                       | 500     | 49  | 120          |     |
|            | 50        | 41              | 25                                 | 1800                       | 2380    | 390 | 58           | 140 |
| 硬質粘土       | 30        | 29              | 25                                 | 1330                       | 2880    | 500 | 55           | 120 |
|            | 50        | 31              | 25                                 | 2160                       | 2670    | 370 | 64           | 140 |
| Purecal U  | 30        | 37              | 15                                 | 720                        | 2750    | 580 | 53           | 330 |
|            | 50        | 46              | 15                                 | 880                        | 2160    | 540 | 57           | 360 |
| Calcene TM | 30        | 32              | 15                                 | 530                        | 2780    | 640 | 48           | 470 |
|            | 50        | 42              | 15                                 | 740                        | 2400    | 610 | 58           | 370 |
| 亞鉛華        | 30        | 22              | 20                                 | 750                        | 3160    | 600 | 55           | 400 |
|            | 50        | 23              | 20                                 | 790                        | 2230    | 550 | 64           | 320 |
| Zeolex 23  | 20        | 50              | 10                                 | 930                        | 3800    | 580 | 56           | 520 |
|            | 30        | 55              | 10                                 | 1210                       | 3240    | 540 | 65           | 570 |
|            | 40        | 63              | 10                                 | 1530                       | 2970    | 500 | 70           | 540 |
| Silene EF  | 20        | 52              | 10                                 | 670                        | 3850    | 660 | 52           | 610 |
|            | 30        | 51              | 10                                 | 870                        | 3380    | 620 | 61           | 590 |
|            | 40        | 62              | 10                                 | 1150                       | 2890    | 560 | 69           | 570 |
| Hi-Sil 233 | 20        | 64              | 15                                 | 600                        | 4030    | 720 | 57           | 610 |
|            | 30        | 81              | 10                                 | 1180                       | 3740    | 590 | 70           | 810 |
|            | 40        | 89              | 15                                 | 1570                       | 3330    | 520 | 79           | 500 |

〈表 2〉 SBR 에 있어서의 非黑色 配合劑의 性質

| 配合 :        |           | DM               | 1.5                                |                            |         |    |              |
|-------------|-----------|------------------|------------------------------------|----------------------------|---------|----|--------------|
| SBR 1502    | 100       | TT               | 0.1                                |                            |         |    |              |
| 亞鉛華         | 5         | 硫黃               | 3                                  |                            |         |    |              |
| 充填劑         | 別項과 같음    | 쿠마론樹脂 (100°C mp) | 15                                 |                            |         |    |              |
| 老防劑 2246    | 1         | 스테아린酸            | 1                                  |                            |         |    |              |
| 充填劑配合比      | Mooney 粘度 | 適正加黃, 287°F (分)  | 300% Modulus (lb/in <sup>2</sup> ) | 引張強力 (lb/in <sup>2</sup> ) | 伸張率 (%) | 硬度 | 引裂強力 (lb/in) |
| 純고무配合       | 26        | 45               | 90                                 | 200                        | 680     | 40 | —            |
| 重晶石粉        | 30        | 37               | 45                                 | 230                        | 550     | 52 | 60           |
|             | 50        | 48               | 45                                 | 340                        | 550     | 60 | 70           |
| 白堊粉         | 30        | 40               | 45                                 | 180                        | 580     | 53 | 50           |
|             | 50        | 47               | 45                                 | 200                        | 720     | 50 | 60           |
| 軟質粘土        | 30        | 42               | 90                                 | 310                        | 1310    | 54 | 140          |
|             | 50        | 51               | 90                                 | 410                        | 1020    | 62 | 160          |
| 硬質粘土        | 30        | 41               | 90                                 | 400                        | 1650    | 56 | 160          |
|             | 50        | 42               | 90                                 | 500                        | 1460    | 66 | 210          |
| Callcene TM | 30        | 45               | 45                                 | 230                        | 1830    | 53 | 150          |
|             | 50        | 61               | 45                                 | 270                        | 1720    | 60 | 190          |
| Purecal U   | 30        | 46               | 45                                 | 240                        | 2030    | 52 | 130          |
|             | 50        | 65               | 45                                 | 360                        | 2210    | 60 | 210          |
| 亞鉛華         | 30        | 28               | 45                                 | 210                        | 2100    | 55 | 110          |
|             | 50        | 39               | 45                                 | 310                        | 2160    | 62 | 160          |
| Zeolex 23   | 20        | 62               | 15                                 | 600                        | 3000    | 56 | 130          |
|             | 30        | 69               | 15                                 | 920                        | 2770    | 66 | 190          |
|             | 40        | 84               | 15                                 | 1340                       | 2750    | 76 | 230          |
| Silene EF   | 20        | 76               | 10                                 | 650                        | 2500    | 61 | 130          |
|             | 30        | 81               | 10                                 | 930                        | 2620    | 68 | 190          |
|             | 40        | 92               | 10                                 | 1060                       | 2530    | 73 | 240          |
| Hi-Sil 233  | 20        | 61               | 45                                 | 320                        | 3330    | 60 | 200          |
|             | 30        | 82               | 45                                 | 400                        | 3580    | 69 | 300          |
|             | 40        | 112              | 45                                 | 520                        | 3170    | 78 | 360          |

〈表 3〉 Neoprene GN 에 있어서의 非黑色 充填劑의 性質

| 配合 :        |                                    | 亞鉛華                        | 5       |     |              |
|-------------|------------------------------------|----------------------------|---------|-----|--------------|
| Neoprene GN | 100                                | 酸化마그네슘                     | 4       |     |              |
| 充填劑         | 別項과 같음                             | Neozone A                  | 2       |     |              |
|             |                                    | 스테아린酸                      | 0.5     |     |              |
| 充填劑配合比      | 200% Modulus (lb/in <sup>2</sup> ) | 引張強力 (lb/in <sup>2</sup> ) | 伸張率 (%) | 硬度  | 引裂強力 (lb/in) |
| 純고무配合       | 150                                | 3600                       | 950     | 41  | 95           |
| 天然白堊粉       | 44                                 | 175                        | 2300    | 880 | 200          |
|             | 88                                 | 185                        | 1550    | 820 | 140          |
|             | 132                                | 200                        | 1150    | 780 | 100          |
|             | 176                                | 250                        | 900     | 750 | 90           |
| 沈降性炭酸바륨     | 70                                 | 300                        | 2500    | 825 | 130          |

|           |     |      |      |     |    |     |
|-----------|-----|------|------|-----|----|-----|
|           | 140 | 450  | 1950 | 780 | 60 | 180 |
|           | 210 | 600  | 1400 | 690 | 71 | 185 |
| 硬質粘土      | 42  | 600  | 3200 | 900 | 56 | 185 |
|           | 84  | 1050 | 2600 | 860 | 66 | 290 |
|           | 127 | 1250 | 2100 | 625 | 75 | 340 |
|           | 169 | 1450 | 1550 | 300 | 83 | 385 |
| Silene EF | 17  | 275  | 3250 | 880 | 50 | 205 |
|           | 34  | 350  | 2850 | 800 | 59 | 325 |
|           | 51  | 450  | 2500 | 750 | 68 | 340 |
|           | 68  | 675  | 2150 | 700 | 77 | 345 |
|           | 85  | 900  | 1850 | 660 | 86 | 355 |
| 亞鉛華       | 23  | 225  | 3400 | 930 | 46 | 185 |
|           | 45  | 300  | 3350 | 920 | 48 | 300 |
|           | 91  | 475  | 3000 | 875 | 55 | 310 |
|           | 136 | 600  | 2600 | 850 | 62 | 330 |

## 參 考 文 獻

- (1) Goodyear, C., "Gum-Elastic and Its Varieties, with a Detailed Account of Its Applications and Uses and of the Discovery of Vulcanization," p. 154, New Haven, 1853.
- (2) Hancock, T., "The Origin and Progress of the Caoutchouc or India-Rubber Manufacture in England," p. a. London, 1857.
- (3) Richardson, W. H., Jr., "The Boot and Shoe Manufacturers' Assistant and Guide," p. 146. Boston, 1858.
- (4) *Ibid.*, pp. 150, 155.
- (5) *Rubber Age*, **85**, No. 2, p. 352, (1959).
- (6) *Ibid.*, p. 352.
- (7) *Ibid.*, p. 352.
- (8) *Ibid.*, p. 344.
- (9) U.S. Patent 6,066. July 30, 1849.
- (10) *The New Jersey Zinc Activator*, **8**, No. 1, p. 14, (1946).
- (11) *The New Jersey Zinc Activator*, **10**, No. 1, pp. 12, 13, 18, (1952).
- (12) *The New Jersey Zinc Activator*, **8**, No. 1, p. 28, (1946).
- (13) "Laminar Technical Service Report," June, 1950.
- (14) "Laminar Technical Service Report," pp. 4, 17, June, 1950.
- (15) "Purecal in Natural Rubber," Wyandotte Chemicals Corporation, pp. 10, 13, 1950.
- (16) Columbia-Southern laboratory, Barberton, Ohio, 1953.
- (17) "Purecal in GR-S," Wyandotte Chemicals Corp., pp. 28, 29, 1951.
- (18) *The Vanderbilt News*, **6**, No. 6, pp. 6-10, (1936).
- (19) *The Vanderbilt News*, **18**, No. 1, p. 13, (1952).
- (20) British Patent 753,052 to J.M. Hunber Corp., July 18, 1956.
- (21) "Huber Rubber Products Manual," pp. RC-14, RC-16a.
- (22) Gage, F.W., *Rubber Age*, **58**, No. 3, pp. 343-46, (1945).
- (23) "Silene Bulletin No. 2," Barberton, Ohio, Columbia-Southern Chemical Corp., p. 2, Sept., 1953.
- (24) *Ibid.*, pp. 3, 4.
- (25) *Ibid.*, pp. 13, 14, 16.
- (26) Wolf, R.F., *Revue Generale du Caoutchouc*, **28**, No. 11, p. 791, (1951).
- (27) Wolf, R.F., *Rubber Age*, **81**, No. 3, p. 476, (1957).
- (28) Wolf, R.F., *Kautschuk und Gummi*, **7**, No. 12, p. WT 279, (1954).
- (29) Wolf, R.F., *Rubber Age*, **81**, No. 3, p. 477, (1957).
- (30) Wolf, R.F., and Stueber, C.C., *Rubber Age*, **77**, No. 3, p. 399, (1955).
- (31) Wolf, R. F., Hall, G. E., and Bachmann, J. H., *Rubber Age*, **69**, No. 1, p. 55 (1951).
- (32) Wolf, R.F., and Stueber, C.C., *Rubber Age*, **77**, No. 3, p. 399, (1955).
- (33) Wolf, R.F., *Rubber Age*, **75**, No. 3, P. 389, (1954).
- (34) Wolf, R.F., *Rubber Age*, **80**, No. 5, p. 823, and **80**, No. 6, p. 1007, (1957).
- (35) *The Vanderbilt News*, **18**, No. 1, p. 10, (1952).
- (36) "The Neoprenes," E.I. du Pont de Nemours and Co., opposite p. 10, 1953.
- (37) "Hycar Technical Manual," B.F. Goodrich Chemical Co., pp. 36, 38, 40, 42, 1951.
- (38) *Rubber Age*, **81**, No. 3, pp. 534-538, (1957).