

Kangshin Rubber Newsletter

Kenrich 자료 No. 5

제 282 호 1999. 12. 24. (금)
작성자 : 강신산업(주) 서울사무소 김정필

제 목 : Coupling Agent.

(Maker : Kenrich Petrochemical Inc)

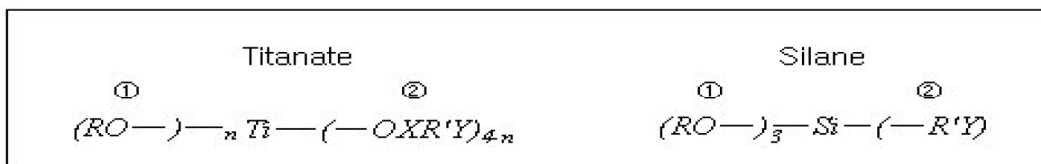
1. 개요

Coupling Agent는 상용성이 없는 두 물질사이에 작용하여 분자다리를 형성, 상용성을 부여하는 물질을 말합니다. 예를 들면 고무의 유색 배합에 사용되는 White Carbon은 무기물로써 유기성인 고무와 상용성이 없어 분산이 어렵고 자기들끼리 뭉치려는 성질이 강하나, Coupling Agent를 사용하면 White Carbon의 표면에 유기성 분자막을 형성하여 Filler의 분산성을 향상시키고 가황물의 물성을 향상시키는 역할을 합니다.

Coupling Agent는 중앙 금속원자의 종류에 따라 Silane(Si), Titanate(Ti), Zirconate(Zn) Coupling Agent로 나눌수 있습니다.

2. Coupling Agent 비교 - Silane and Titanate

Titanate Coupling Agent와 Silane Coupling Agent의 구조는 다음과 같습니다.



Group ① : Filler Reaction Group, Group ② : Polymer / Cruation Reactive Group

Organosilane은 열경화성수지와 유리섬유, Siliceous계통 물질의 결합력을 향상시키기 위해서 오래동안 이용되어 왔습니다. Silane의 Group ①은 충전제 표면의 Hydroxyl Group(OH^-)과 반응하여 무기 Filler의 표면에 유기성 분자막을 형성합니다. 그러나 OH^- 는 Silica, Alumina, Glass 등의 한정된 Filler에만 존재하고 Carbon Black이나 $CaCO_3$, Graphite, Aramid, Organic Fiber등에는 존재하지 않습니다. 따라서 위의 물질이 Filler로 사용되는 경우, Silane계의 Coupling Agent로는 기대하는 물성을 얻을 수 가 없습니다.

반면에 Titanate의 Group ①은 충전제 표면의 Proton(H^+)와 반응합니다. H^+ 는 거의 모든 물질의 표면에 존재하며, 따라서 Silane이 사용되지 못하는 Carbon Black, $CaCO_3$, Graphite, Aramid나 다른 Organic Derived Fiber등 대부분의 Filler에 적용이 가능합니다.

3. Kenrich Neoalkoxy Titanate Coupling Agent

Kenrich Coupling Agent중, 중앙 금속이온이 Titanate이며, Filler Reaction Group이 Neoalkoxy인 Grade 입니다. Monoalkoxy형보다 한 단계 진보된 형태입니다.

3-1. Grade : LICA 01, LICA 09, LICA 12, LICA 38, LICA 44, LICA 97, LICA 99

3-2. 특징

- 가황물의 인장강도, Modulus, Impact Strength, Elongation 향상
- Metal Oxide, Metal Peroxide의 분산성 개선. Filler 고충진 가능. Low Oil Extraction
- Sealants, Adhesive의 접착력 향상. 저온 및 고온 저항성이 필요한 제품에 적용.
- 발포제의 발포 작용을 촉진하고 매끄러운 표면처리가 가능.
- Polyol, Ketone, Ester, 고온 수분에 안정. 뛰어난 치수 안정성 (수분 흡수 방지.)
- Filler충진 전,후를 막론하고, 첨가시 Polymer의 흐름성을 개선합니다.

- UV 및 Electron Beam Crosslink 가능
- 전처리 불필요 : Silane Coupling Agent나 Monoalkoxy Titanate Coupling Agent는 열이나 수분에 약하고, 첨가제와 쉽게 반응하기 때문에, Filler와 Coupling Agent의 전처리 과정을 반드시 거쳐야 했습니다. 반면 Neoalkoxy Titanate Coupling Agent는 고온(430℃ 이상)에서도 전처리없이 바로 Polymer에 첨가할 수 있습니다.
- 다양한 Filler 적용 가능 : Carbon Black, White Carbon, Mica, Zinc Oxides, Magnesium Oxides, Calcium oxides, Aluminum Oxides, Calcium Carbonate, Carbon Fiber, Glass Fiber, Aramids, PTFE, Graphite, Peroxides, ...
- Handling 용이 : Liquid Form을 비롯하여 Powder, Pellet Form등 3가지 형태로 공급하고 있습니다.

4. Kenrich Neoalkoxy Zirconate Coupling Agent.

Kenrich Coupling Agent중, 중앙 금속이온이 Zirconate이며, Filler Reaction Group이 Neoalkoxy인 Grade입니다. Titanate의 장점을 살리면서 Titanate의 단점을 보완한 Grade 입니다.

4-1. **Grade** : NZ 01. NZ 09. NZ 12. NZ 33. NZ 37. NZ 38. NZ 39. NZ 44. NZ 66A. NZ 97.

4-2. 특징

- Peroxide and Air-base Cure의 Activator : Titanium은 Peroxide가교시, Ti^{+4} 에서 Ti^{+3} 로 변하면서 Peroxide라디칼을 흡수, 가교효율을 떨어뜨리지만, Zn은 Peroxide의 Activator로 Peroxide 및 Air-base 가교를 촉진합니다.
- 뛰어난 열 안정성 : Zirconate는 가공 중, Titanate보다 더욱 뛰어난 열안정성을 보입니다.
- 색상 변화 방지 : Titanate와 Phenolic Functionality를 가진 물질이 반응하면 원치않는 색상이 나타날 가능성이 있습니다. Phenolic Functionality는 열가소성 Vinyl, Polyolefine계, Alkyd계, Urethane계 수지의 산화 방지제, 열 안정제, 광 안정제등으로 쓰이며, Polyester, Urethane, Alkyd, Acrylic 수지의 Chain Stopper로 사용됩니다. 반면 Zirconate는 Phenol류와 반응, 색상을 변성시키는 작용이 없습니다.
- Urethane Rheology Modifier : Urethane System에서 경화속도에 영향을 미치지 않는 흐름성 조절제로 쓰일 수 있습니다.
- Hindered Amine과 반응성 없음 : Titanate와 Zirconate는 모두 Hindered Amine (광 안정제, 산화 방지제)과 상온에서 반응하지 않습니다.

Table 1. Natural Rubber Tire Compound에서 각종 Coupling Agent의 효과.

Formulation : (Mixing 순서대로)

SMR-5 Natural Rubber 100 ; Coupling Agent 2 ; HAF Black 50 ; Agerite Resin D 1 ;
Stearic Acid 1 ; Calcium Stearate 2 ; Zinc Oxide 8 ; Sulfer 3.6 ; Amax 0.65

Press Cure 8 min at 176℃

Original Properties

Coupling Agent	300% Modulus (PSI)	Tensile Strength (PSI)	Tear Strength (PSI)	Elongation At Break
Control	1030	1780	840	420
SI 69	1100	1710	730	400
NZ 66A	1060	2360	1370	520
NZ 66B	1110	2420	1320	470
NZ 69	1300	2190	1200	420

* SI 66 : Silane Coupling Agent

* NZ 66A, NZ 66B, NZ 69 : Zirconate Coupling Agent

Table 2. Kenrich Coupling Agent Selection List.

Polymer	Cure System	Reinforcement	Effects	Additives
EPR, EPDM	Peroxide	Mineral/ Carbon Black	Dispersion/ Rheology/ Physicals.	NZ 33, NZ 39
IIR, SBR	Peroxide	Mineral/ Carbon Black	Dispersion/ Rheology Physicals	KZ TTP
EPDM, SBR	Sulfur	Mineral / Carbon Black	Dispersion/ Physicals	NZ 97, NZ 66A, NZ 69
NR, Nitrile	Sulfur	Mineral / Carbon Black	Dispersion/ Physicals	NZ 97, NZ 66A, NZ 69
CPE	Metal Oxide	Mineral / Carbon Black	Physicals	KR 26S, LICA 97, NZ 37
Chloroprene, Fluorocarbon	Metal Oxide	Mineral / Carbon Black	Dispersion	NZ 97, NZ 37
Chlorosulf. Polyethylene	Metal Oxide	Mineral / Carbon Black	Dispersion	NZ 97, NZ 37
Halo Butylene	Metal Oxide	Mineral / Carbon Black	Dispersion	NZ 97, NZ 37
Silicone	Peroxide	Silica	Physicals / Rheology	NZ 33, NZ 39, KZ TTP
Silicone	Peroxide	Carbon / Metals	Conductivity	NZ 33, NZ 39, KZ TPP
Polysulfide	Metal Peroxide	Mineral Fill	Cure Adhesion / Rheology	LICA 44, LICA 38 in combo
Epichloro-Hydrin	Metal Carbonate	Mineral Fill	Cure / Rheology Scorch Control	LICA 09
XLDPE	Peroxide	Mineral / None Conductive Black	Dispersion Physicals Enhancement	NZ 12 NZ 33, NZ 39 NZ 39
XLDPE	Radiation	Minera / None ATH, Mg(OH) ₂	Physicals, Flame Retardance	KZ TTP, NZ 39

기타 자세한 자료 및 문의 사항은 가까운 강신산업(주)의 각 사무소 담당자에게 연락 바랍니다.

강신산업(주) 대표이사 박 창 순, 이 근 남

사무소	담당자	전화	FAX	주 소	http://www.kangshin.co.kr
서울사무소	곽은정	(02)9204-114	(02)929-8900	서울 성북구 동선동 2가167(강신빌딩)	ksseoul@kangshin.co.kr
부산사무소	손창숙	(051)894-9800	(051)893-7600	부산 부산진구 개금동 496-18	kspusan@kangshin.co.kr
대구사무소	송완희	(053)654-2900	(053)626-5200	대구 남구 대명 6동 942-4	kstaegu@kangshin.co.kr
인천사무소	황현선	(032)575-1800	(032)575-1700	인천 서구 가좌동 151-36	ksinchon@kangshin.co.kr

감 수 : 문창하, 이승근, 이영일, 남원모

Writing : 김정필 12/24 금 09:00 ~ 11:00=02:00

Editing : 황현선 12/28 화 13:00 ~ 14:00=00:60