

Latex 製品の最適加黃에 對하여

金 敏 弘*

1. 序 言

加黃이라 함은 天然고무에 대한 黃加黃에서 出發하여 一般의 天然 및 合成고무에 대한 架橋生成反應을 말한다는 解釋에까지 發展하였으며 放射線 및 有機過酸化物, 黃을 含有한 有機化合物, Se, Te 또는 官能基 導入에 依한 架橋反應, 例를 들면 carboxyl 基의 金屬酸化物加黃 epoxy 化合物에 依한 架橋, phenol 類에 依한 架橋 등도 加黃이라 부르게 되었다. 그러나 여기서는 黃, 有機過酸化物, 黃을 含有한 有機化合物(특히 TMTD 系) 및 金屬酸化物에 依한 加黃系에 對하여 考察하고 其他의 것은 生略하기로 한다는 形態로 보아 生고무와 현저하게 다른 特性을 가지고 있는데 latex 는 고무炭化水素가 安定하게 물에 分散한 것으로서 成形前에 加黃用의 配合劑를 溶液 또는 分散體의 形態로 加한 것이며 成形後에 熱加黃하는 경우에 있어서도 저장中에 고무粒子的 一部는 이미 여러가지 前加黃 등의 熟成現象을 일으키며 또 이것을 適當히 調整하는 것이 成形加工上 重要한 要因이 된다. 또 처음 latex 狀態에서 加黃作業을 行하지 않고 凝固乾燥시킨 後에 加黃製品를 얻게 되며 이들 特性에서 加黃 機構를 다음과 같은 것에 의하여 고찰해 보고져 생각한다.

즉, 1) 粒子的 加黃과 後 film 의 生成, 또는 film 生成後에 있어서 加黃에 따른 粒子內 및 粒子間 分子의 化學結合에 依한 架橋의 生成과 그 分布 및 變化

2) 加黃에 關係있는 即 架橋도에 關係없는 film 의 特殊構造에 依한 物性變化.

또한 實際 加黃方法에 대하여는 熱空氣加黃, 蒸氣加黃, 熱湯加黃 및 기타 方法이 고려되나 latex 製品에 있어서는 特殊한 경우를 除外하고는 大部分 熱空氣加黃이 行하여지고 있다.

2. Latex 고무의 加黃機構

加黃 latex 는 科學的, 工業的으로 매우 흥미가 있

어 고무粒子的 加黃機構를 說明하기 위하여 많은 研究가 行해지고 있다¹⁾. 加黃 latex 의 粒子的는 新鮮한 보 다도 球形으로서 매우 活發한 brown 運動을 行하고 있으며 그것은 粒子的가 球形으로서 加黃의 結果 粒子的의 負電荷가 增加하기 때문이다.

加黃作業中 粒子的의 形狀이 점점 球形으로 되어가는 것은 高溫에서의 加黃뿐 만이 아니고 低溫에서의 加黃에 依하여도 觀察되며 溫度는 變形因子에서 除外된다.

Latex 加黃現象에 관한 興味있는 觀察이 있는데 그

表 1. Latex 製品の 加黃方法

方 法	長 點	短 點
直接蒸氣加黃	高溫, 短時間에 行해진다. 酸化의 위험이 적다.	連續機械操作에 不適當하다.
熱空氣加黃	工程의 自動化에 有利, 設備費, 維持費가 적다.	過加黃 및 表面酸化를 招來하기 쉽다.
赤外線加黃	製品溫度를 급히 올 리는데 効果의이다	複雜한 形態의 物件에 不適
冷 加 黃	無配合으로 透明皮 膜이 形成되고 操 作이 迅速하다	最適加黃點을 決定하기 어렵고 耐老化 性이 좋지 않다

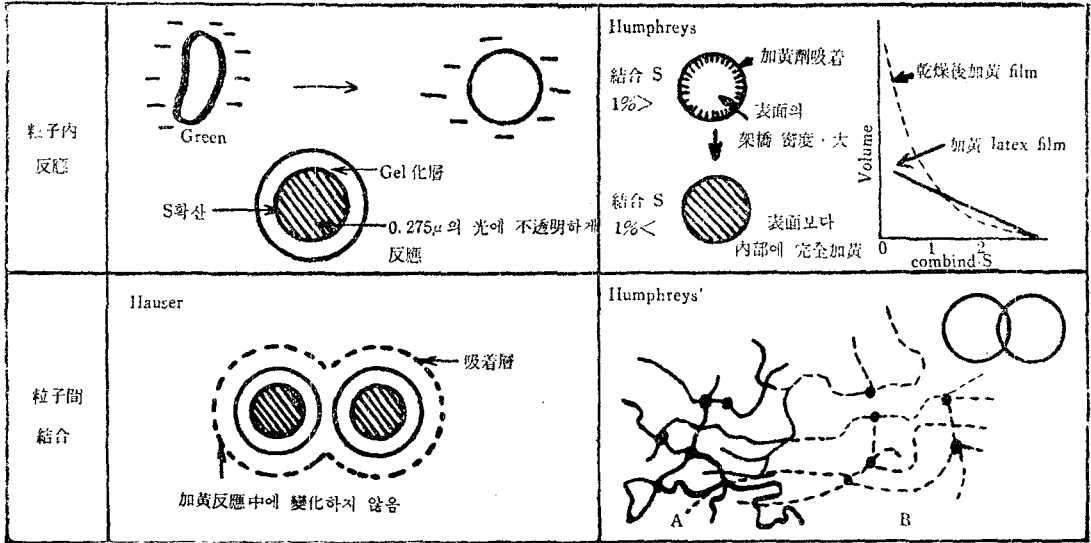
에 依하면 加黃反應의 開始直後 粒子內部的 粘性이 突然 감소하고 表面張力에 依하여 球形에 變化가 일어남 을 알 수 있다. 그래서 反應의 進行은 表面에서 固化 또는 gel 化가 始作하여 內부로 向하여 進行한다.

이와같이 하여 外部皮膜이 半透膜과 作用하고 黃이 急히 粒子內부로 擴散하는 것이라 생각된다.

Green 은 紫外線을 利用하여 고무粒子和 黃과의 反應을 研究하였는데 그는 加黃고무는 0.275 μ 의 波長의 光에 대하여 不透明하며 고무 粒子的의 表面層은 變化하고 內部的 液體가 加黃된다고 하였고 Humphreys 와 Wake 는 加黃latex 의 乾燥film 을 acetone 과 chloroform 으로 抽出시켜 그 結果 粒子內의 고무分子는 全體의 으로 完全히 加黃된다고 믿고 있다. 그러나 고무 粒子中 全分子가 架橋에 關與한다는 事實은 加黃이 粒子全體에 均一하게 作用한다는 증거는 아니다.

* 韓國고무工業技術協會

그림 1. 고무粒子的 加黃機構와 粒子間의 結合機構



架橋의 頻度가 表面으로 부터 内部로 向할수록 減少하여 간다는 可能性을 研究하여 加黃 latex 에서의 乾燥 film 과 乾燥後에 加黃시킨 film 에 對하여 結合黃量의 變化를 測定하고 benzene 으로서 膨潤度를 比較하였다.

結合黃이 1% 以上の 것에는 大部分 별 차이가 없으나 그 이하의 것에서는 乾燥後에 加黃한 고무 쪽이 크게 膨潤을 나타내고 있다. 이와같은 것은 다음과 같은 理由에 依하여 可能하다고 생각된다.

1) 加黃反應의 効率(結合黃의 gr 原子當 形成되는 架橋의 數)은 乾燥狀態에 있는 것보다 latex 中에서 加黃할 때가 크다.

2) 加黃은 黃, 促進劑 또는 其他 試藥의 擴散이 늦어지는 것과 反應効率が 表面쪽이 크기 때문에 粒子의 内部 보다 表面近方이 一層 容易하게 된다.

結合黃이 1% 以下の 것과 같은 것으로 差異가 나타나는 것은 上記 理由中 2)의 最初部分이 이러한 現象의 原因 때문이므로 一層 확실시되고 있다.

이와같이 하여 Humphreys 와 Wake 는 表面에서의 反應을 推論하고 있다.

加黃된 latex 의 粒子는 有機溶劑에 侵蝕되지 않는 것이 觀察되었으므로 室溫에서 乾燥시켜 連續 film 이 生成된다는 것은 興味있는 問題이다.

이러한 現象의 說明을 Hauser¹⁾는 加黃中에 變化하지 않고 남아있는 蛋白質과 樹脂脂의 吸着層이 強力하게 結合하기 때문이라고 하였는데 이러한 說明은 理論적으로도 可能한 것이 못되며 Humphreys 와 Wake 에 依한 實驗으로도 明確하게 反駁되었으나 Flint¹⁾에 依하면 以前에 이미 von Weimarn²⁾에 依한 實驗的 事實로 反論되었으며 Dalfsen²⁾는 加黃 latex 의 경우에는

加黃된 latex 粒子가 간단히 接觸하고 있어 不連續의 構造가 存在하고 있다고 한다.

重合體의 分散物을 出發點으로 하는 film 의 形成機構는 오랫동안 究明되지 않았다. Bardford³⁾는 latex 의 水分이 蒸發할때 重合體의 粒子間에 야합이 일어나기 때문에 剪斷力은 重合體의 表面張力에 依한다고 하나 Brown³⁾은 毛細管作用에 依한 것이라고 한다.

Humphreys 와 Wake 도 粒子相互間에 結合이 이루어지는 것은 溶融에 依한 것이라 하였고 遊離된 粒子의 分子末端에서 相互浸透에 依한 結合도 van der Waals 의 二次結合에 依한 것이라고 생각된다.

Voyoutski 도 Humphreys 와 같은 생각으로 自動接着의 役割을 強調하고 있다.

一般重合體 分散液에서 連續 film 이 形成되는 過程은 Voyoutski 에 依하면





- 1) 水分의 蒸發에 依한 濃縮段階
- 2) 粒子間의 液이 變하여 減少되고 粒子가 變形한 다음에 多面構造物로 되는 段階.
- 3) film 이 그 構造와 固有의 諸性質을 가지게 되는 段階

의 3段階로서 3)의 段階는 分散液의 轉相이 對應되는 것이나 普通의 分散液의 경우와는 反對로 高分子 分散液에 대하여는 決定的인 轉相의 段階가 一定하지 않고 内部構造에 차이가 많은 系가 된다고 말하고 있다.

이러한 構造中 어느 것에 속하느냐 하는 것은 film 의 形成 溫度, 重合體의 性質, 分散劑의 量 및 그것이 粒子를 彼覆시키는 程度에 依한다.

film 의 成分이 自動接着性을 갖고 重合體에 可溶된 少量의 分散劑에 대하여 安定性이 있는 경우에는 完全히 均質한 film 이 된다. 이러한 例의 film 은 溶液에서

만든 것과 여러 가지 점에 의하여 同一하다.

- (1)  均質한 構造
- (2)  第二種의 단친構造
- (3)  열린構造
- (4)  第一種의 단친構造

1)~4)의 흰 부분은 重合體를 나타냄

그림 II. 重合體의 水性分散物로부터 만든 各種 film의 構造 條件이 別로 좋지 않을 때의 分散相은 安定劑에 溶解되어 남고 分散媒는 重合體에 依하여 film이 있는 程度의 不均質성을 볼 수 있다(그림 II의 2).

分散劑의 量이 增加하거나 또는 이 分散劑가 溶解되

지 않는 것은 서로 섞여서 均質하게 한다(II의 3). 이것에 의하면 重合體 film의 再分散이 不可能하고 水中에서 比較的 빨리 膨潤하는 것이 說明된다. 이런 例로 film의 機械的 性質은 第2種의 단친 構造(그림 II의 2)의 film보다도 強하거나 弱한 것도 있다. 性質의 向上은 重合體에 對한 分散相의 매우 強한 反應性에서부터 온다고 생각되며 性質의 低下는 異質性의 增大에서 오는 것으로 보고 있다.

實際 用途에 利用되는 latex에서의 film은 大部分 이러한 範圍에 屬한다. 最後에 不溶性의 分散劑가 多量으로 含有할 때에는 粒子가 完全히 分散劑에 依하여 彼覆된 film이 된다(그림 II의 4). 이 film은 第1種의 emulsion과 비슷한데 水中에 分散하고 彈性的 性質이 全然 없으며 實際의 으로는 어떠한 意味도 없다.

室溫 乾燥後에 自然放置 또는 Desiccator 中에 保存해 놓으면 強度가 增加하는 것은 架橋度가 變하지 않어도 乾燥되어 相의 轉換이 일어난다고 理解된다.




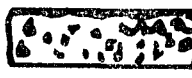

	室溫乾燥 Film		加熱 또는 保存後	
	Film의 構造	架橋構造	Film의 構造	架橋構造
未加黃 Latex		粒子內) 架橋無 粒子間)	 加熱溫變 時間 防置時間에 依한 差異가 있다.	粒子內) 架橋無 粒子間)
加黃 Latex		粒子架橋存在 粒子間架橋無	 加熱溫變 時間 防置時間에 依한 差異가 있다.	粒子內) 架橋存在 粒子間)
加黃配合 Latex (熟成後)		粒子內架橋가 存在 할 수도 있다 粒子間架橋無	加熱加黃 安定劑의 種 類에 따라 差異가 있다.	粒子內) 架橋存在 粒子間)

그림 III. 各種 latex 乾燥 film의 構造와 變化

이처럼 室溫에서 乾燥된 후 film의 構造는 決定的인 物質에 구애되지 않고 貯藏中에도 또는 加熱에 依해서도 變化를 일으킨다. 最初에 高溫에서 乾燥시킨 film은 그 保存에 따라 거의 變化하지 않는다. 그 사이의 狀況을 天然고무의 黃加黃系를 例로서 그림 III에 나타내었다. 未加黃 및 加黃 latex를 室溫에서 乾燥시킨 粒子間에는 이미 서술한 바와 같이 架橋는 存在하지 않는다.

二次結合력이 있는 van der waals의 힘에 의해서 다시 加熱시켜 長期間 보존시켜도 殘存하여 있는 加黃劑나 既存의 粒子內 黃架橋의 配置를 轉換시키면 粒子

相互間에도 架橋가 形成된다. 또한 酸化反應이 일어나고 分子間에 水素架橋 등이 生成된 可能性도 있다. 數個月間 貯藏시킨 加黃 latex film의 膨潤에 대한 舉動은 乾燥後에 加黃시킨 latex film과 同一하고, 乾燥後에 加黃시킨 film은 粒子內는 물론 粒子間에 있어서도 架橋가 形成되 있다고 생각되고 있다.

3. 純고무 基本配合에 의한 製品의 最適加黃에 대한 諸問題

3.1 配合 latex의 熟成(특히 前加黃)

Latex 를 原料로 直接 고무製品을 加工 製造할 때의 latex 고무粒子가 水中에 均一하게 分散되어 있는것도 있어 固形 고무의 경우에 特異한 現象이 發生하는 것은 前章과 같다. 例로서 latex 에 여러가지 配合劑의 分散劑의 分散體를 配合하고 그 後에 保存日數나 保存溫度에 의해서 latex 의 安定性和 gel 또는 乾燥加黃 고무의 物理的 化學的性質에 差異가 있게 된다. 從來에는 이것에 대하여 主로 製品加工上에 다른 現象이라고 確認되었고 이 過程을 熟成(maturation)시키고 있다. 熟成操作은 現場에 따라 經驗的으로 重要한 工程으로 取扱하고 있다.

그 熟成現象에는 어떠한 形이 있는가 알아보면

- 1) 無機充填劑 配合時의 補強效果
- 2) 油成分 配合時의 軟化效果
- 3) 加黃劑 配合時의 前加黃效果

로서 이들 配合劑의 分散粒子나 emulsion 이 latex 에 分散되고 그리고 고무粒子에 吸着되고 溶解하며 擴散 滲透되고 또는 分散物의 一部가 溶解된 고무粒子의 吸着物質이 化學變化하는 것에 따라 latex 가 安定化되지 않고 不安定化 하는 여러 變化나 反應을 일으킨다고 推定된다. 이들의 總合的인 結果에 依하여 濕潤 gel 強度(W.G.S.)의 變化나 其他 加工性에 影響을 미치는 性質 . 變化를 發生하게 된다.

따라서 特殊한 例를 除外하고는 一般的으로 適性的 熟成操作은 一定配合下에서 製品에 最大限의 物理的 化學的性質을 附與하고 良好한 成形性을 附與해 주는 것

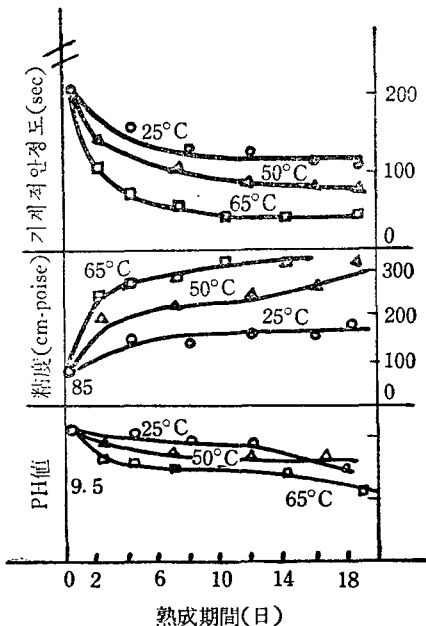


그림 IV NR(S:ZnO, PX:TP系)配合 latex 의 熟成 效果 (1)

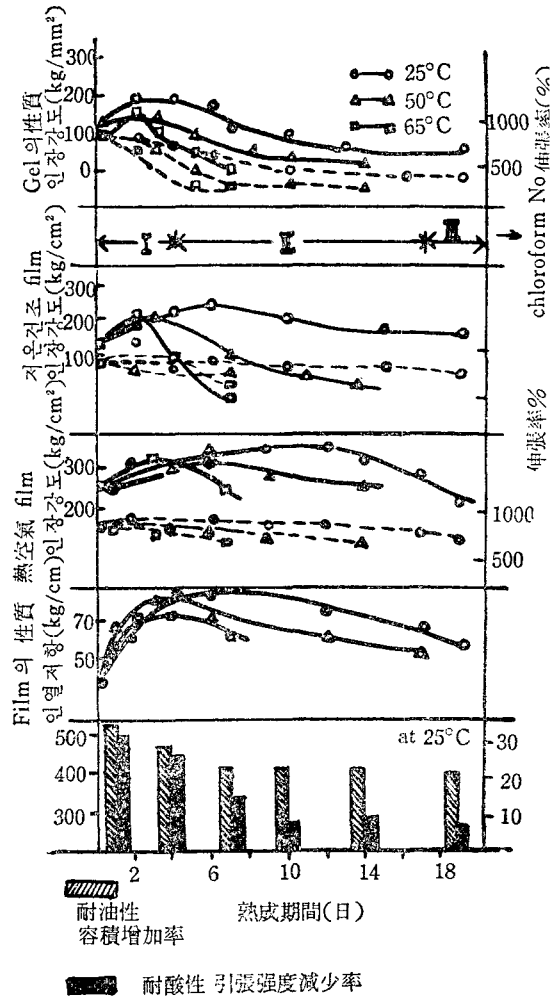


그림 V NR 配合 latex(RCMA) gel 및 film 의 性質

이라고 생각된다.

그런 意味의 最大 熟成現況은 加黃配合時의 前加黃(pre cure)이다.

上述한 바와 같이 고무粒子의 界面에 따른 變化가 行하여지고 그것이 많은 性質에 影響을 미친다는 것이 確認되었는데 前加黃은 latex 의 成熟에 따른 現象의 一部라고 생각하는 것이 適切하다.

그림 IV는 latex 의 性質에 따른 熟成 影響으로서 天然고무 latex 에 S, ZnO, Px, TP系로 加黃配合시킨 것으로 機械的安定度(M.S), 粘度, pH의 變化는 熟

成溫度가 높아질 수록 현저하게 나타난다.

이 그림에서 어느 곳이 適性 熟成點이 되느냐 判斷하기 困難하지만 그림 V를 보면 곧 判斷할 수 있다.

이것은 그림 IV와 같은 組成의 latex 濕潤 gel 強度 (W.G.S.)와 chloroform No.에 低溫乾燥 film 및 熱空氣加黃 film의 物性を 熟成時間과 對應시킨 것으로서 W.G.S.와 引張低抗(TR)의 頂點은 時間에 따라 一致하여 2~4일이 되면 高溫이 되고 短時間內에 頂點에 到達된 後 漸次 低下한다. 最高에 到達할 때까지의 期間은 分散된 配合劑가 正常狀態로 될 때까지의 期間으로 거의 前加黃(pre cure)은 行해되지 않는다. 이것은 Chloroform No.를 보면 알 수 있다.

그래서 前加黃의 進行에 따라 W.G.S.나 TR은 低下한다고 생각된다.

그렇지만 配合 latex의 W.G.S.는 最高에서도 더구나 未配合 latex의 W.G.S.보다도 낮다는 것은 興味 있는 일이다.

보통 低溫(20°C) 乾燥 film의 強度는 最高點이 熟成期間이 긴쪽으로 伸張되고 熱空氣 加黃 film에서도 같이 긴쪽으로 伸張된다. 이것은 前加黃(pre cure)에 의한 粒子表面層이 變成되는데 따라서 W.G.S.는 低下되고 乾燥過程이나 加黃過程에서 加熱되고 轉相되는 것은 고무粒子間에 融合이 이루어져 強度가 增大된다고 생각하나 粒子間의 融合은 高溫으로도 足하며 또한 粒子內部까지 前加黃(pre cure)이 이루어지는 쪽 즉 熟成期間이 긴쪽이 強度가 높아진다고 說明하고 있다.

前加黃이 이루어진 Chloroform No.의 No.3에 相當하는 段階로는 表面의 融着성이 低下되기 때문에 그리 充分한 強度를 얻을 수는 없다. 溫度가 높아질수록 그러한 경향은 뚜렷해지며 曲線에 記入된 數値는 結合黃의 百分率로서 強度가 그 數値와 關係가 있는 것은 超配合에서 結合黃의 分析法이 不適當한고로 참값을 測定하기가 不可能하기 때문인지 모르나 그 경우에 最適熟成(前加黃)條件을 決定하는 要素와는 關係가 없다. Chloroform test도 同樣으로 그림 5에서는 關係 있는 것 같이 보이나 定性的으로 관찰하면 No.2와 No.3의 區別은 明瞭하지 않고 熟成溫度가 50°C 이상의 경우에는 不可能한 것이다.

結局 W.G.S와 加黃 film의 引張強度에 있어서 加工성은 W.G.S의 最高附近을, 製品의 物性에는 引張強度의 最高附近을 捕捉하게 되나 그 사이에 目標하는 加工法이나 製品의 要求에 應하여 適切한 熟成期間을 定하게 된다.

그것을 熟成의 最適條件이라고 定義할 수 있을 것이다.

耐油性의 變化도 引張試驗의 結果와 類似한 變化를

나타낼 때 表面의 性質에 依存한다고 생각되며 前加黃의 影響을 받는 것이라 생각된다.

그렇기 때문에 加工성과 加黃고무의 諸性質을 良好한 狀態로 하기 위하여 20~50°C에서 1~10日間の 熟成이 行하여지는 것이 普通이다.

다음 그림 VI은 chloroprene(CR)의 ZnO: S; TT: T

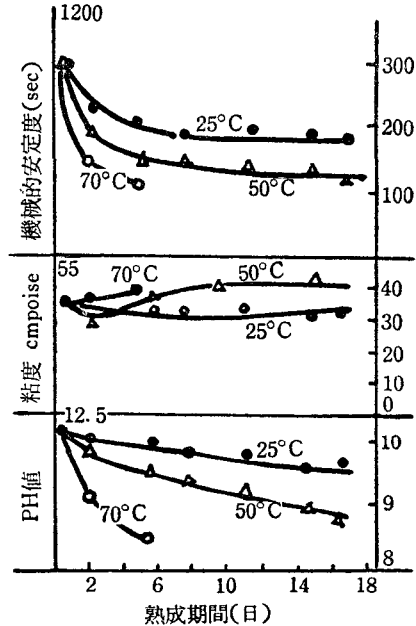


그림 VI. CR(601-A, ZnO: S; TT:TP系) 配合 latex의 熟成效果

P系 加黃配合 製品에 關하여 表示한 것으로 M.S.와 pH의 變化는 크고 粘度의 變化는 작다.

그림 VII은 CR의 gel 및 加黃 film의 熟成影響을 나타낸 것인데 變化가 극히 없다.

直接熱空氣加黃 film은 140°C에서 2時間 加黃시킨 것이고 段階式 加黃은 90°C에서 2時間 加黃後 溫度를 올려 140°C에서 다시 1.5時間 加黃시킨 것이다.

그러나 結果에서 CR latex의 熟成效果는 NR latex와 別차이 없이 溫度의 影響을 받는 것으로 latex의 安定性を 維持하는 範圍內에 熟成溫度를 높이는 것이 熟成效果를 크게 하는 方法이다.

다음 그림 VIII에 有機過酸化物 加黃系 配合 latex의 加黃溫度와 時間이 架橋度에 미치는 影響을 나타내었다.

이것은 熟成反應과는 關係없이 加黃 latex 製造時 full-cure를 目的으로 NR latex에 t-BHPO와 TEPA를 각각 0.5phr 加하고 30°C, 50°C, 60°C에서 反應시킨 것이다.

여기서 熟成에 대한 前加黃과 加黃 latex에 의한

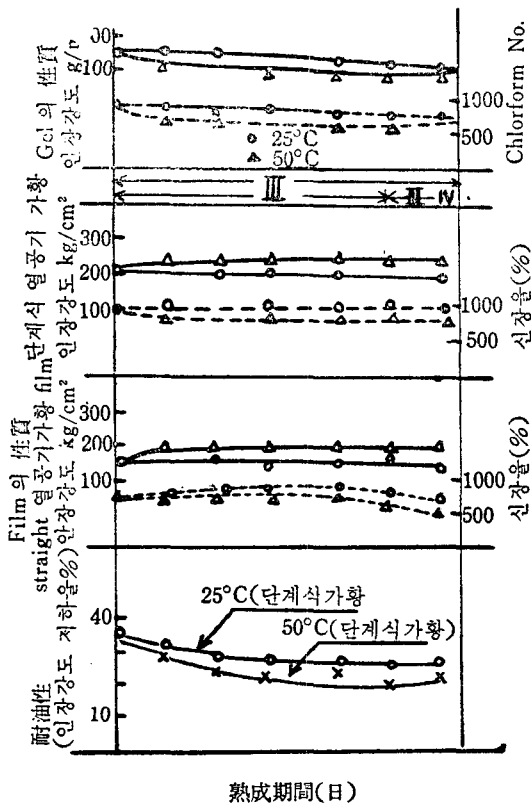


그림 VII. CR 配合 latex(Neoprene 601-A) gel 및 film 의 性質

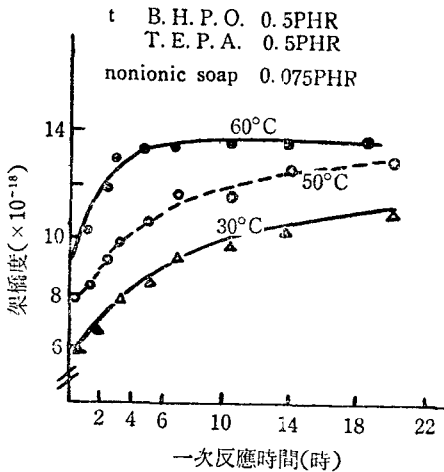


그림 VIII. 一次反應條件과 架橋密度의 關係

full-cure를 比較해 보면 前加黃은 主로 加工性을 좋게 하기 위하여 行하여지는 것이고 特殊한 경우에 適切한 前加黃點을 利用하여 目的한 最終製品을 얻고자 할때 도 있다.

이것은 熟成의 一部로서 꼭 必要한 加黃의 主目的은 아니며 其他 熟成效果의 進行과 併行하여 고무粒子的 表面層近方에서 變化를 일으키는 것으로 처음부터 full-cure를 前提하는 加黃 latex의 高溫(70°C 附近) 加黃과는 目的이나 操作이나 前加黃反應物의 種類도 다른 것이다. 例로서 加黃 latex의 加黃操作에 있어서는 粒子的 加黃단을 目的으로 하는 chloroform No.나 膨潤試驗에 依한 反應의 進行을 管理하던가 S, 1.0 : ZnO, 0.5 : BZ, 1.0phr 에 따른 配合으로 70°C에서 30分 加黃시킨 加黃 latex는 330kg/cm²의 引張強度를 갖는 film을 얻을 수 있으나 같은 配合 latex를 3~21°C에 保存시켜 自然加黃 시키면 結合黃에서는 充分한 加黃이 일어나기 認定되지만 乾燥의 強度는 아주 적은 값밖에 얻지 못한다. 그래서 最初의 數日間은 強度가 增加하지만 시일이 경과하면 film의 強度는 未加黃 latex와 同等하게 低下해 버리고 結合黃은 徐徐히 增加하여 10週後에는 0.45%의 一定한 값에 到達한다. 이것은

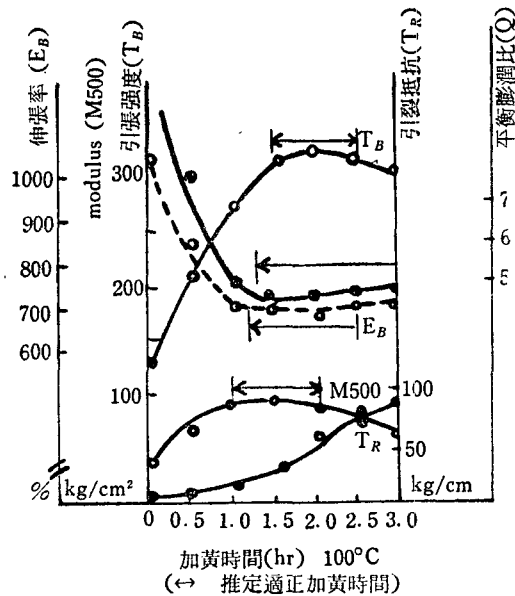


그림 IX. S : ZnO : EZ : Bz 配合 NR latex 乾燥皮膜의 加黃性質

前記 그림 V의 25°C의 熟成曲線에 相當한 것으로 생각되지만 現在 이들의 相異한 關係는 latex 加黃機構에 대하여 아무런 關係가 없다.

3.2 加黃고무皮膜의 最適加黃에 대하여

그림 K에서부터 그림 XVII까지 各種 latex 에 대한 各各의 加黃配合系에 대한 加黃曲線의 實例를 간단히 說明한다.

그림 K는 NR의 黃加黃系 配合으므로 S, 1.0 : ZnO 1.0 : EZ, 10.3 : BZ, 0.3 : phr 서 30°C에서 3日間 熟成시킨 것이다. 加黃은 100°C에서 3時間 行한 것으로 各各의 曲線에 表示된 것은 그의 物性에 의하여 最適加黃 時間에 相當하는 範圍이다.

그림 X은 NR의 TT加黃系로서 TT, 3.0 : ZnO, 3.0 : TU(thiourea) 1.0 : Px, 1.0의 配合으로 30°C로

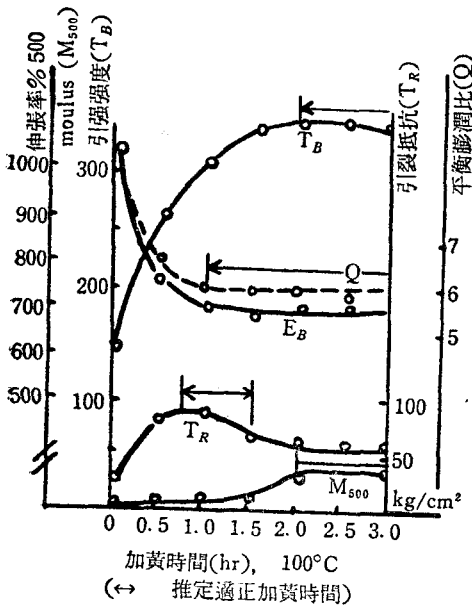


그림 X. NR 配合 latex 乾燥皮膜의 加黃曲線
TMTD : ZnO : TU : ZnEPDC : (S)系

3日間 熟成시켜 100°C에서 加黃시킨 것이고 그림 XI은 同一한 加黃系로서 TU와 ZnDC의 效果에 대하여 表示한 것으로 TU의 最適併用比에 대하여 100°C의 乾燥加熱로 1.0~1.5時間에 Q值가 5.7이 된다. ZnDC의 1phr 併用은 加黃速度를 약간 增加하여 Q值를 減少시키고 있다.

다음 그림 XII는 有機過酸化物 加黃에 의한 熱加黃(2次反應)의 效果에 關係하여 나타낸 것으로 그림 VIII의

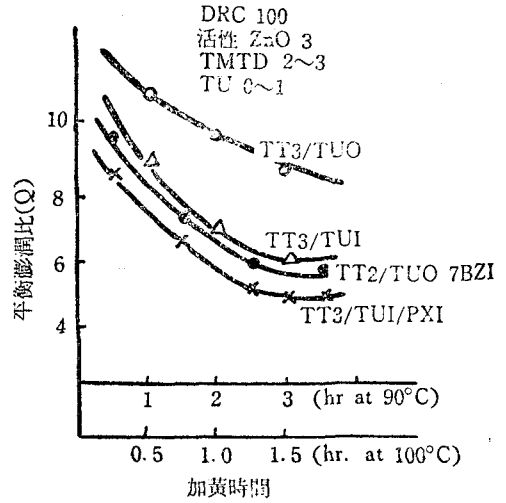


그림 XI. 加黃에 미치는 TU, ZnDC의 效果

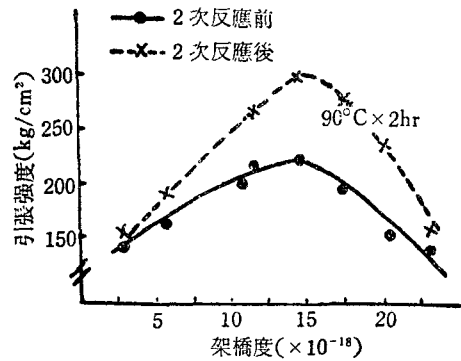


그림 XII. 2反應效果(引張強度의 경우)

配合에 의한 것이다.

그림 XIII은 IR(Cariflex-700)에 의한 DPTT(TRA) 配合으로 AcZnO, 3.0 : DPTT(TRA) 3.0 : EZ, 0.2 : ZnPDC(ZP) 0.3 : DBAO 1.0 : 老防 NS-6, 2.0을 配合하여 25°C에서 3日間 熟成시킨 것이다.

그림 XIV는 SBR의 S加黃系 配合으로 Nipol 4850에 대하여 S, 2.0 : ZnO, 5.0 : EZ, 1.0 : MZ, 1.0으로 20°C에서 2日間 熟成시켰고 그림 XV는 carboxyl 化 SBR의 亞鉛華加黃系로서 tylac Tr-7-218B에 대하여 活性亞鉛華를 5phr 配合하고 25°C에서 2日間 熟成시킨 것으로 伸張에 特徵이 있어서 最初伸張率이

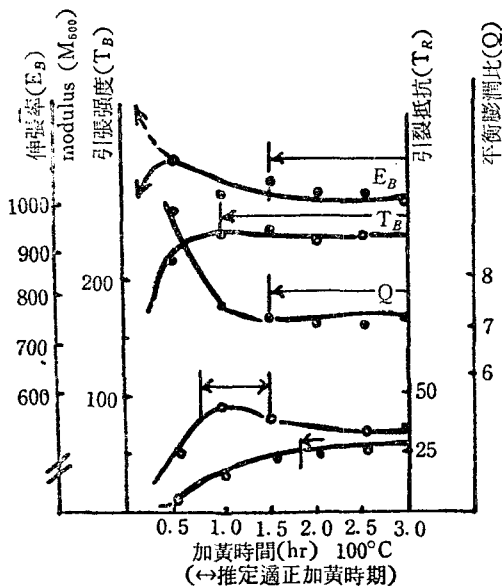


그림 XIII IR 配合 latex 乾燥皮膜의 加黃曲線
DPTT : ZnO : EZ : ZP 系

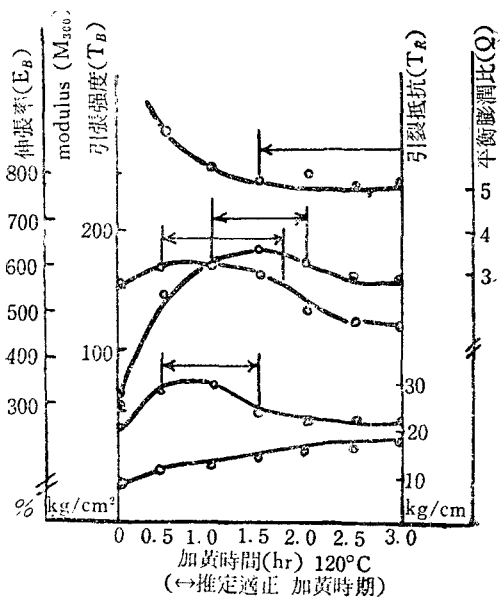


그림 XV. SBR (carboxyl化) 配合 latex 皮膜
의 加黃曲線 — ZnO 存在中

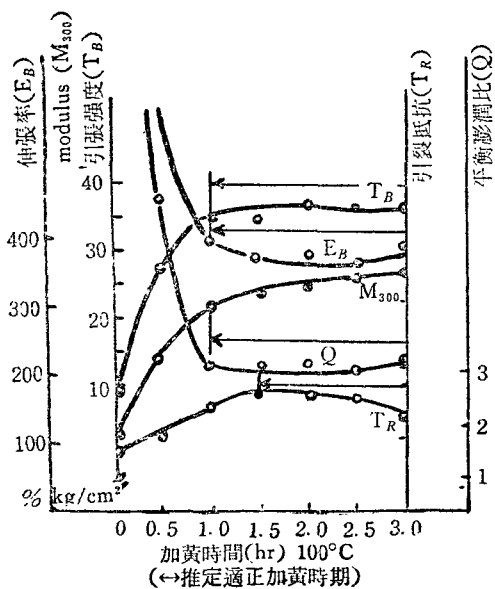


그림 XIV SBR 配合 latex 乾燥皮膜의 加黃曲線
S : ZnO : EZ : MZ 系

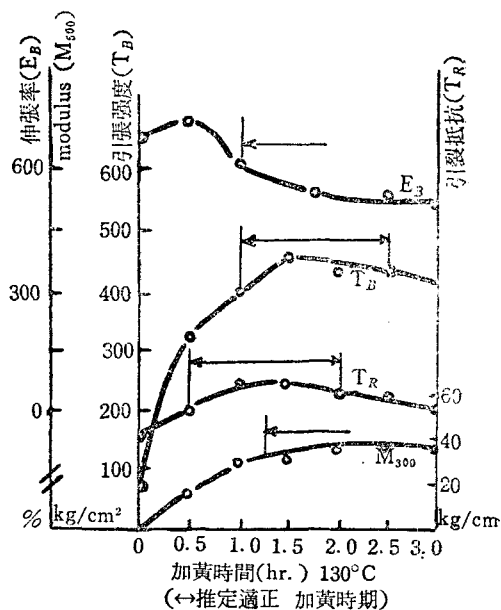


그림 XVI. NBR(carboxyl化) 配合 Latex 皮膜의
加黃曲線 — ZnO 存在中 —

적은 加硫曲線은 생고무의 것과 거의 類似한 形狀을 나타낸다.

그림 XVI 은 carboxyl 化 NBR 의 亞鉛華加黃系로서 hycar 1570×20 에 대하여 活性亞鉛華를 10phr 配合시킨 것으로 強度는 pH 依存性이 있으므로 pH 10.5 에 調整시켰다.

25°C 에서 1 日 熟成後에 膜을 이루어 carboxyl 化 SBR 과 같은 모양의 物性を 나타내고 伸張이 생고무와 類似한 形態로 나타났다.

最後로 그림 XVII . CR 의 亞鉛華加黃 配合系를 表示하였다. Neoprene 601A 에 대하여 1 號亞鉛華를 5 : S, 1.0 : TP, 1.0 : TT, 1.0 老防 D, 2.0phr 로 配合하고 이것도 pH 依存性이 있으므로 pH 10.5 로 調整시켰다.

25°C 에서 2 日 熟成後 100°C 로 1 時間 前段加黃을

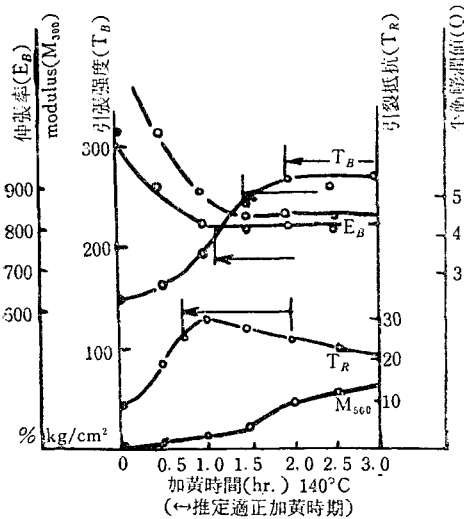


그림 XVII CR 配合 latex 乾燥皮膜의 加黃曲線 —ZnO : TMTD : ZnBDC : —

行하고 140°C 에서 3 時間까지 變化시켰다.

지금까지 말한바와 같이 原料고무의 種類와 加黃系에 依한 獨特한 類形을 加黃曲線에 나타낼 수 있으나 引張強度(T_B) 伸張率(E_B), 500% Modulus(M_{500}) 引張抵抗(T_R), 平衡膨潤比(Q) 등에서 推定되는 個個의 最適加黃時間은 一致하지 않는다.

應用配合의 경우에 特定한 性質단을 뽑아 最適加黃

點을 判定하는 경우는 除外하고 加黃고무의 基本的 檢討를 主目的으로 하는 경우에는 一種의 判定基準이 必要하다. 最適加黃條件은 個個의 物性에 대하여 加黃曲線에 依한 最高值 附近, 또는 平擔部分과 最高值에 이르는 加黃의 一部分과 같이 여러가지로 생각할 수 있는 方法이 있으나 上述한 바와 같이 一個의 film 에 이러한 最適加黃條件의 범위를 다르게 하는 경우 特性間의 balance 를 特定한 무게까지 平均하여 最適條件을 決定하는 方式이 提案되고 있으나 우리도 이와같은 判定 方法의 一例로서 다음과 같은 方法을 紹介한다.

1) 最初에 加黃고무 皮膜에 依하여 抗張積이 最大로 되는 加黃時間을 求한다. (이것은 latex 加黃고무의 경우 많은 時點이 있다)

2) 그들 中에 300, 또는 500% modulus 가 最大를 表示할때 加黃條件이 주어진다.

3) 그들 條件에 依한 平衡膨潤比의 最少를 表示하는 加黃條件에 따라 이것을 最高點이라고 한다.

4. 各種의 應用配合에 依한 製品의 最高加黃의 諸問題

4.1 浸漬製品에 대하여

Latex 를 利用한 製品, 種類는 대단히 많다. 原料 latex 는 NR 가 第一 많고 CR, SBR, IR 또는 carboxyl 化 SBR 도 단독으로는 使用되지 않으나 混合에 依해서 는 라미네이트 加工法으로 쓰여지고 있다.

各各의 加黃系는 前에 徐述한바 같으며 基幹이 되는 製造加工法은 반복 浸漬에 依한 直接法과 主로 多價金屬鹽溶液을 使用하는 凝着浸漬法이 單獨 또는 組合하는 方法으로 利用되고 있다. 어느 것이든 製品의 形狀은 film 狀이므로 그의 加黃判定에는 前述한 바같이 抗張積 modulus, 永久歪曲, 또는 平衡膨潤比로 얻어지는 경우가 많은 것 같다. 이러한 製品의 경우에 熟成의 適正點을 찾는 것이 큰 問題이다.

이것은 浸漬加工 操作의 結果를 支配하는 重要な 것으로서 不充分한 熟成은 gel 皮膜의 強度가 낮아 安定한 收縮率과 gel 化되기 어렵다.

加黃고무 皮膜은 粘着性과 creep 가 크고, 結果적으로 製品에 龜裂이나 不規則한 表面을 附與하기 쉬우므로 物理的 化學的 性質에도 影響을 미치게 되는 것이다. 또 반대로 熟成이 過度하게 行하여 진것은 急激하게 gel 強度가 低下되고 收縮率이 增大하며 製品皮膜의 動的 物性이 減少한다.

또한 凝着浸漬法의 경우에 使用되는 多價金屬鹽은 될 수 있는 限 gel 狀態에서 取하는 것이 기대된다.

그것은 一般 金屬鹽을 凝固劑에 使用하는 경우 그濃

도의 증가와 같이 加黃을 지연시키고 製品의 耐老化性을 低下시키기 때문이다.

現在 많이 사용되는 硝酸칼슘은 比較的 그러한 傾向이 적으나 그래도 溫水에서 抽出除去하는 工程이 必要하다.

이와같이 올바른 加工操作으로 製造된 製品의 最適加黃의 判定은 前述한 바와 같으나 이외에도 製品의 實用性인 見地에서는 낮은 modulus(玩具用 風船등)나 높은 引裂抵抗(作業用 장갑등등)을 要求하는 경우나 製品이 使用中에 熱處理를 하는 경우(手術用장갑) 등에는 오히려 特定한 性質에 基因하여 判斷됨으로 前述한 加黃曲線에 依한 一般 最適加黃條件보다 빠른 時點에서 管理되는 것이다. 그러나 이와같은 것은 軟化劑나 特定한 補強劑의 選定에 따라 또는 그와같은 特性을 갖는 加黃配合系를 選擇하기에 따라 基本에서 부터 補正되어야 할 것이다.

4.2 Foam rubber

이 製品에 使用하는 製造法은 攪拌起泡시켜 緩凝固劑를 使用하여 gel 化시키는 Dunlop 法에 의하고 있다

其他 過酸化水素와 같은 gas 發生物質을 使用하여 起泡시켜 炭酸이 gas의 存在下에 低溫에서 gel 化시키는 Tarale 法 같은 것이 있다. 原料 latex 에는 NR 또는 SBR 이, 特殊用途에는 CR 이나 NBR 도 쓰이고 있다.

NR 단독 또는 NR 과 SBR 의 混合에 對한 加黃系는 거의 黃 加黃系이다. 따라서 이 製品에도 gel 化後加黃, 乾燥工程과 같이 우선 熟成操作의 管理가 重要한 意味를 가지고 있다.

熟成은 脫 ammonia 와 配合이 끝난 것에 대하여 一般으로 20~40°C 에서 6~48hr 行하여지고 適正한 熟成이 행하여지면 gel 強度는 配合直後보다 增大하고 gel 의 粘着性도 減少하여 形離가 잘되기 때문에 inner separation 이나 loose skin 의 發生을 防止한다.

또한 泡沫安定性を 向上하고 歪曲을 增大하여 製品의 外觀을 良好히 한다. 반대로 熟成이 過度한 경우에는 起泡工程의 作業性を 低下시키며 最終製品에 引張強度의 低下를 招來한다. 또한 製品의 收縮率은 그림 XVIII 에 나타낸 바와 같이 熟成溫度의 上昇과 時間의 延長과 같이 增加하는 傾向이 인정되므로 mold 設計上 注意가 要한다고 생각된다.

이러한 現象은 前加黃의 進行과 같이 粒子吸着層의 凝集力이 減少한다.

한편 浸漬製品의 경우 gel 皮膜은 mold 에 支持되어 있으므로 保護層의 凝集力減衰는 粒子相互의 미끄러짐에 도움되지 않고 製品의 收縮率이 減少되는 것에 注意를 要한다.

Gel 化後의 加黃操作은 熱湯, 過熱蒸氣가 一般적으로

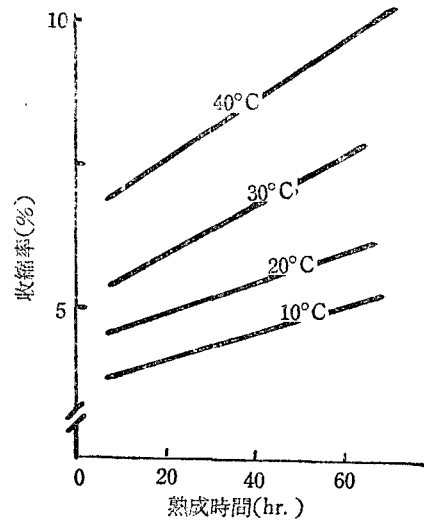


그림 XVIII Foam rubber 의 收縮에 미치는 熟成影響

使用되고 熱空氣加黃, 高周波加黃, 赤外線加黃 등의 方法은 開發中에 있다. Foam rubber 의 一般의인 加黃曲線의 類形을 그림 XIX 에 나타내었다.

現場에서 mold 中에 行하는 加黃工程으로는 거의 未加黃의 狀態에서 행하여지고 다음 mold 離脫後의 乾燥工程에서 適正加黃을 行하는 경우가 많다. 따라서 乾燥工程은 後加黃에 屬하고 이러한 加黃을 생각지 않으면 適正加黃의 製品을 얻을 수 없다. 適正加黃點의 判定은 다음과 같은 項目으로서 한다.

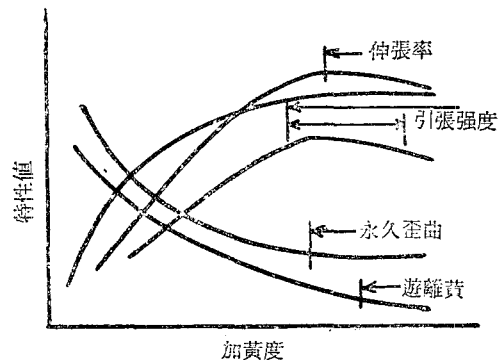


그림 XIX Foam rubber 의 加黃曲線의 類形

- 1) Cushion 性(Hysteresis 曲線, 降伏指數 減衰曲線)
- 2) 壓縮永久歪曲
- 3) 反復 壓縮疲勞性
- 4) 硬度
- 5) 引張減驗
- 6) Hysteresis 損失(Creep)
- 7) 結合黃

으로 되나 日常 行하여지는 試驗은 2)~5)이다.

4.3 注型製品

現在 配合 latex 를 石膏나 金型中에서 注形 gel 化시킨 玩具, 醫療用品 혹은 測定用 氣球 등이 만들어지고 있다.

原料 latex 는 NR 또는 CR, IR, SBR, 등이 混合되어 使用되고 있다. 製造法은 配合 latex 를 短時間에 gel 化시키기 위하여 ammonium 錯鹽을 使用한 캐삼法”과 100°C 以下の 所定溫度에서 曇點을 나타내는 高分子物質, 例로서 poly vinyl methyl ether(PVME) polypropylengrycol(PPG), 등이 使用되는 感熱法의 2 가지가 重要한 것이다. 따라서 加黃에 있어서 이들의 凝固劑가 加黃지연이나 scorching 을 일으킬 염려가 있어 신중한 抽出을 行할 必要가 있다.

一般的으로 有機感熱·凝固劑는 그러한 傾向이 적다 製品의 두께는 0.2~10.0m/m 정도이므로 加黃은 水分의 驅逐을 調節하면서 徐徐히 行하지 않으면 안된다. 最適加黃의 判定에는 처음부터 그 基本配合에 對하여 皮膜狀態에 依한 條件을 設定해 놓고 日常 拔取檢査의 경우 또는 規定한 法의 試料가 製品에서 採取하기 어려운 때에는 製品의 두께와 平衡膨潤比를 測定하여 判定하고 있다. 더욱 現場에서는 간단히 製品의 모양이나 色調에 依하여 感覺의으로 check 되고 있는것 같다

4.4 押出製品

現在 고무실(糸)과 테이프가 製品으로 만들어지고 있으며 原料로는 NR 이 많이 使用되고 SBR, IR, CR, 의 단독 또는 NR 과의 混合 使用이 研究되고 있다.

어느것이던지 酸凝固法이나 感熱凝固法 또는 이들을 併用시킨 方法으로 만들어지며 加黃方法으로는 一般으로 熱空氣에 따르는 外에 溫水, 加熱蒸氣 또는 加熱不活性 gas 등으로 行하여지고 있다.

最適加黃의 判定은 一般으로 抗張積, 永久歪曲에 의 하였으나 最近에는 實用加黃이라 불리는 立場에서 極性 polymer-latex 의 경우를 除外하고는 T-50 試驗에 依한 最小時點을 check 하는 方法도 함께 施行되고 있다

4.5 接着劑

넓은 意味로의 接着劑라는 것을 생각해 보면 그 素

材 latex 에 依한 最適加黃條件의 判定을 說明하기에는 現在 用途가 多方面으로 퍼져있는 關係로 꽤 어렵게 생각된다.

즉 用途에 따른 實用強度나 種類가 各各 다르고 使用目的에 따라서는 主劑가 latex 以外에 異種의 고무나 plastic 또는 많은 樹脂改修劑가 混入된 共重合, 接技重合 등이 行하여지고 있는 것으로 適正加黃時點을 一般 latex 製品과 같이 判斷하기 困難하다.

또한 接着劑 自身이 加黃하지 않은 共重合 또는 縮合등의 熱處理條件이나 放置時間의 適正條件 以外에 接着하는 方法, 自體의 操作方法에 따라 일어나는 結果의 與否가 어지간히 큰 影響을 받기 때문이다. 例로서 被接着物의 極性 表面狀態 또는 塗布後의 放置時間의 影響, 혹은 接着하는 경우의 분위기 등의 影響 등이 加黃 製品의 接着성에 미치는 影響보다 큰 것이 認定될 때 가 적지 않다. 따라서 이 製品의 경우에는 接着劑 Latex 의 適正加黃이라는 하나의 條件이 結果에 대하여 큰 比重을 차지하는 것은 아니며 더욱 많은 次元에서 思考하여야 할 것이다. 여기서는 一般的인 接着用途와 여기에 대응하여 普遍的인 試驗法을 紹介하기로 한다.

우선 織布, 고무 또는 plastics 의 相互接着에 關하여는 KS 의 物理試驗法에 의한 剝離試驗과 直接引張에 의한 方法의 兩者가 行하여진다.

Tire cord 含浸用 latex 에 대하여는 靜的測定으로 H test, 動的測定으로는 I test 가 引拔抵抗의 測定은 roller flex machine 이 使用된다.

4.6 結合劑

結合의 對稱된 素材로는 椰子의 纖維, 獸毛, 化學纖維, plastics 의 slip 木毛, cork 末, 石膏, 石綿 등이 있다.

여기서는 NR 의 黃加黃系가 많이 使用되며 前加黃法은 熱空氣加黃이 많고 最終製品의 最適加黃은 主로 壓縮永久歪曲으로 check 된다. 이러한 結果는 當然히 結合劑, 自身の 粘着이나 纖維素材의 形態나 加工方法이 關係된다. 이로 인하여 他製品과 같이 熟成된前加黃이 重要한 因子가 된다. 適正한 前加黃은 製品의 動的 壓縮試驗에 의한 殘留歪曲의 結果를 改善하는 것도 있다 따라서 加黃工程의 時間的 短縮과 工程上의 最適加黃의 管理, 또는 纖維相互의 接着性 向上 때문에 熟成工程은 重要한 意味를 갖는다.

다음 不織布에 대하여는 많은 고무 latex 와 같이 plastics emulsion 도 結合劑로서 使用되고 있고 이 加黃配合에는 製品에 耐油性이나 耐老化性を 附與하기때문에 methylene meramine 등의 熱硬化性 樹脂를 添加하는 것이 많다.

5. 結 言

우리는 지금까지 純 고무 基本配合에 의한 最適加黃에 대하여 特히 latex 에 의한 特性을 가진 熟成(前加黃)과 最適熟成 條件에 따라 調製한 加黃고무 皮膜의 加黃曲線에 대하여 검토하고 各種의 實際的인 應用配合와 加工操作에 대하여는 그 製品 目的에 對하여 제일 打當한 判定方法에 따라 測定하여 最高物性을 나타내는 것을 最適加黃이라고 생각하였다.

基本配合에 의한 最適加黃의 解釋과 實用配合와 함께 實際加黃에 따른 關聯性의 問題에 대하여도 前加黃曲線의 各各이 갖는 意味와 製品目的에 따라 그중의 하나를 뽑아서 焦點을 예측하는 경우 尙한 그 特性值대로 最適加黃值라고 할 수 있으며 또한 最適加黃點과 그 前後에 따른 條件에서 各各의 耐久性이나 保存性이 어느정도 變하게 될지 不明한 것이다.

最適加黃은 各各의 物性值가 最大 또는 平坦한 點內에 保存性이나 耐久性이 最大인 製品을 얻는 加黃狀態를 생각할 수 있고 또한 實用的 見地에서는 그 製品에 要求되는 特性을 最大限 發揮하여 保存耐久性이 最大인 加黃狀態를 얻고 基本配合에 의한 이들 物性이 總合的으로 滿足될 수 있는 加黃狀態가 要求되는 것이다. 加黃條件의 設定은 適當한 溫度를 定하고 時間을 變化시켜 最適加黃條件을 求하는 方法이 行하여 지고 있으며 工業的으로는 生産能率面에서 時間을 定하여 놓고 溫度의 條件을 求하는 方法의 검토도 必要한 것이다. 더욱 最近에는 같은 程度의 加黃物性을 나타내는 等高線의 表面 方式을 擇하여 最適加黃 條件을 求하는 것도 關聯시켜 實驗計劃法도 再檢討되어야 할 것으로 생각된다. 지금까지 말한 最適加黃의 判定方法을 整理하던 다음 表와 같다.

表 2 應用配合 latex 의 加黃判定條件
—共通項目—

配合 latex	加黃고무
安定性	Modulus
Gel 強度	引張強度
粘 度	伸張率
流動特性	永久伸張
· · ·	膨潤率(結合黃)

表 3. 應用配合 latex 의 加黃判定條件
—特殊項目—

配合 latex	加黃고무	
流動特性	引裂抵抗	
泡沫安定性	硬 度	
Gel 化速度	壓縮永久歪曲, creep	
粘着性	初期 放置後	耐油性, 耐藥品性, 耐水性 耐老化性
接着性	初期 放置後	T-50 試驗

一般的인 試驗項目을 表 2에 다음 個個 製品에 따른 特殊한 項目을 表 3에 나타내었다. 其他 簡易測定法으로서 銅板의 侵食程度의 觀察이나 紫外線에 의한 螢光發色度의 判定 등이 利用되고 있는 것으로 한다. 더구나 latex 分野에는 아직 vulcameter 나 curometer 에 의한 機器計測은 一般化되어 있지 못하다.

最近 新種 또는 改質된 原料 latex 의 進歩와 여기 에 따르는 製造加工 技術의 研究開發은 활발히 進行되고 있으며 그 應用範圍도 全體고무工業分野에 미치는 影響이 至大하다. 이와 같은 추세로 보아 우리 latex 技術者에게 부여된 責任 또한 크다고 생각되나 우리나라에는 아직 充分한 研究나 工業開發이 行하여지고 있지 못한 것이 現實인 것이다. 끝.

參 考 文 獻

- 1) C. F. Flint: *The Chemistry and Technology of Rubber Latex*, p.340 (1938)
- 2) N. C. Humphreys, W. C. Wake: *Structure of Vulcanized Latex Trans Inst. Rubber Ind.*, 25, [5] 334-345 (1950)
- 3) S. S. Voyoutski: *Rev. Gen., Caoutchuk*, 41, (7-8) (1964)
- 4) R. J. Noble: *Latex in Industry* (2nd Ed), p.216 (1953)
- 5) G. E. Winspear: *The Vanderbilt Latex Hand Book* (1954)