<總　說>

고무의 加黃 및 熱傳導論

許 東 燮* 李 仁 圭**

—目　次—

1장 序　論
2장 加黃特性
3장 熱傳導論 및 그 計算
4장 加黃特性의 解說
5장 加黃의 實際

I장 序　論

고무의 加黃方法이 發見되지 않았다면 現在와 같은 形態나 規模로 發展하지는 못했을 것이라 보다 고무製品의 消費者나 고무工業面에서는 무엇보다 重要한 位置를 占한다고 하겠다. 通常 우리는 고무工業이 19世紀에 原始的形態로부터 發展하기 始作하여 오늘날 20世紀의 工業으로 擡頭한 것이라 生覺하고 있으나 其點 고무에 關한 人間의 知識이나 그 活用은 有史初期나 그 以前에 까지도 거슬러 올라갈 수 있다.

고무의 加黃을 論함에 앞서 加黃方法의 發見以前時代의 일에 關하여 簡略하게나마 記述하지 않을 수 없다.

古代의 고무製品

古代의 고무製品이 獨逸의 第3期 亞炭 堆積層에서 發見된바 그 年代는 55,000,000年前으로 推算되고 있다. 1924年 이 製品이 發見되었을 때에, 그 年代는 勿論, acetone 抽出 結果 結合黃이 거의 2% 였었고, Goodyear 나 Hancock 에 의한 黃의 應用이 아니고, 인접 물질로부터 吸收한 黃이었다는 點에서 아주 희한한 것이었다. 또 이들 製品은 아직도 그 彈性이 使用할 수 있을 程度로 殘留해 있다는 것이다.

이 보다 앞서서는 1781年에 Derbyshire의 Castleton 鑛에서 고무의 化石이 發見되었었다. 그때는 이것을 가므스럼한, 압축성과 탄성의 瀝青이라 說明되었고 아주 낡은 가죽과 비슷했는데 화학분석 結果 고무라는 것이 確認되었든 것이다.

그 뒤 Ethiopia에서 일찌기 고무로 장난감 공이나 그 외 다른 여러가지 물건을 만들어 使用했다는 것으로, Egypt에서는 球技가 盛行하여 차차 Lydians까지 普及되었다는 것으로 미루어 확실하여졌다. 그러나 고무의 利用이 地球上 어디에서나 一般的으로 널리 이루어졌든 것은 아니고 Latex를 生成시킬 수 있는 樹木이 있는 熱帶地方에서만 있었든 것이다. 이러한 나무의 樹皮에 遇然이든 人爲的이든 傷處가 생기면 Latex가 흘러 나오고 이 Latex가 단풍나무의 糖汁에 비유되어 人間의 好奇心을 끌었음이 틀림없다. 이렇게되어 南美 Indian의 말로 "눈물"이란 뜻의 "Caa"와 "나무"란 뜻의 "Ochu"를 붙여 써서 편리하게 "Teass of the Wood"라는 意味의 "Caoutchouc"란 이름을 만들어 쓰게 되었다. 種族에 따라 지금의 Hevea와 같은 "Hheve"란 이름을 쓰기도 했고 中美地域에서는 "Ulli"와 "Ule"란 이름도 사용되어 왔다.

고무의 發見

1493年에서 1496年 사이에 Columbus가 그의 船員과 함께 두번째 항해를 했을때 Haiti의 土着民들이 使用하는 "공" 형태의 고무를 처음 보게되었다.

고무에 關하여 最初로 記述된 册은 1530年에 出版된 "Gummi optimum"인데 이 책은 Spain의 探險, 著述, 數世紀 동안의 考古學등의 業積을 쓴 것으로, 이 책에서 Peru, Mexico 및 北美에서의 고무使用에 關한 많은 資料를 볼 수 있다.

古代의 明確한 資料를 들면 Aztec人(Mexico의 原住民)의 한 司祭가 고무공 2개를 헌납하는 그림이 6世紀 때부터 傳해 내려오고 있다. 또 Harvard 大學校의 Peabody 博物館에는 Yucatan 半島 (Mexico 東南部에 있는 州)의 北部에 있는 Chichen Itza (地名)의 Maya 市의 커다란 天然우물에서 건져낸 10世紀 때의 유물을 大量 蒐集하여 所藏하고 있다. 가끔 고무로된 人形같은 사람형태의 것이 香爐나 속이 고무로된 Copal 공에 붙어있는 것을 볼 수 있는데 이들은 雨神의 숭배와 관계있다는 것이다. Copal 공을 태워 짙고 검은 연기를 내고, 이것이 비구름의 來襲을 祈願하는 뜻으로, 그럴듯한 神秘力의 좋은 表現例인 것이다.

* 工業標準試驗所, ** 朝一工業株式會社

아마도 가장 잘 알려진 것이라면 地域에 따라 각기 이름이 다르고 약간씩 변형된 조직적인 球技라 할 수 있을 것이다. (Mexico 에서는 tlachtli, Maya 人들은 pok-ta-pok, Antilles 列島의 Arawak 人들은 batey 라 불렀다). 이 競技는 돌로된 ring 속에 단단한 고무공을 던져 넣는 것이었다.

이보다 더 實用的인 고무의 活用은 특히 Amazon 이나 Peruvian 地域에서의 물총, 병, 화살통, 신발 및 防水服等을 들 수 있다. 위와같은 내용들은 "History of the Rubber Industry"에 더욱 詳細하게 記述되어 있다.

古代 Rubber의 利用

古代의 고무活用은 參考文獻[1]에 잘 나와있지만 여기에 덧가지 간단한 紹介를 함이 좋을 것 같다. Spain 과 Portugal 探險家나 軍人들은 防水目的으로 그들의 cape에 latex 를 칠했는데 太陽熱로 고무가 녹아서 옷을 망치게 되었다. 이것이 約 1世紀후 加黃法이 發見될 때까지 고무의 用途開發을 지연시킨 重大한 실패의 하나라 할 수 있을 것이다. 1760 년대에 France 科學者들은 turpentine 이 고무의 溶劑로 有用한 것임을 알게 되었고 이로 因하여 천에 고무를 利用하는 方法이 여러 分野에서 改善되었든 것이다.

Europe 에서는 연필글씨를 지우기 위하여 Caoutchouc 을 사용했는데 (그전에는 습기있는 빵 부스러기를 사용했었다), 이에 關心이 많았든 英國人 Joseph Prestley 가 1970 년에 지우개 (Rubber)라는 用語를 사용하였다.

그리하여 Columbus 나 다른 探險家들이 India에 갔을때 "Indian rubber" 또는 "India rubber"라는 말을 쓰게 되었든 것이다. 고무에 관한 知識이나 그 用途가 점점 增加되면서 1780 年에 Juliaans[2]가 最初로 Rubber 에 關한 單行本을 내게까지 되었다.

고무에關한 最初의 特許는 "천을 처리하기 위한 고무 varnish"에 관한 (BP 1751/1790) 것이었고, 다음 해에 W. Roberts 와 W. Dight. S. Peal (BP 1801/1791) 이 turpentine에 용해된 고무를 防水用 고무 被覆천을 製造하는데 使用하는 方法에 關한 特許를 얻었다. 1823 年에는 Machintosh 가 coal tar naphtha에 溶解시킨 고무를 利用하여 工業的으로 防水布를 만든 最初의 人物이 되었고, Thomas Hancock 는 英國 고무工業의 元祖로, 오늘날 使用하는 Mixing Mill 과 Internal mixer 의 發展까지 있게한 最初의 "Pickle" 즉 뒤에 Masticator 라 부른 機械를 考案해내기까지 했다.

加黃 (Vulcanization)

加黃法의 發見에 關하여서는 1790 年에 發見되었다는 事實로 因하여 아직도 많은 論難의 對象이 되어있기는 하나 實用的인 加黃法의 應用을 確認한 공로는 Charles Goodyear 에게 돌아가야 할 것이다. 1839 年에 그는 고무를 黃과 함께 加熱하면 原 狀態보다 월등히 우수한 製品이 되고 溫度變化에도 敏感하지 않는 安定한 物質이 된다는 것을 發見하였다. 이 加黃法의 發見은 오늘날의 고무工業이 이루어진 基礎가 되었든 것이다. 1841 年에 Goodyear 가 이 方法에 關한 特許를 얻었고, 바로 뒤에 Hancock 가 이와는 別途로 類似한 方法에 對하여 特許를 얻었다.

"Vulcanization"이라는 用語는 William Brockedon 이 Hancock 에게 提議하여 創案된 것으로 "불의 신"이란 뜻의 "Vulcan"과 火山의 根源인 "熱과 黃"이 反應에 混合 利用된다는 뜻으로부터 引用되었든 것이다.

Goodyear[3]와 Hancock[4]는 그들이 發見한 仔細한 內容을 各己 册으로 出版하였다.

또한 오래전부터 熱을 주지않고 鹽化黃에 고무를 沈漬하므로서 똑같은 化學的變化를 얻을 수 있는 加黃劑들이 發見되었는데 LeBras 가 만든 Table 1 에 그 例를 보였다.

Table 1 Vulcanizing agents

年 代	發明者	加 黃 劑 名
1839	Goodyear	Sulphur
1842	Hancock	Sulphur
1846	Parkes	Sulphur chloride
1847	Burke	Antimony pentasulphide
1913	Klopstock	Halogens of Se and Te
1915	Ostromislensky	Polynitrobenzenes.
1915	Ostromislensky	Benzoyl peroxide.
1918	Peachy	SO_2+H_2S
1918	Boggs	Selenium
1921	Buizov	Diazoaminobenzene and derivatives.
1921	Romani	Disulphides of tetraalkyl-thiurams.
1925	LeBlanc and Kroger	Sulphur thiocyanates.
1931	Fisher	Quinone halogenes.
1932	Edland	Tellurium.
1933	Fisher	Phendes or amines+Oxidising agents.
1934	Midgley. Henne and Sheppard	Organic metal compound.
1936	Fisher	Quinone amines.
1939	Rubber-Stichting	Active phenol formaldehyde resin
1940	Qubraisse and Compagnon	Vulcanisation by active resin formation

加黃은 고무가 化學的인 架橋가 일어 남으로서, 本質的으로 可塑狀態에서 彈性狀態로 轉換하는 것이라고 簡略하게 定義할 수 있다. 加黃하므로서 일어나는 여러가지 變化를 3가지로 크게 말하면 實際的인 可塑性(永久變形의 容易)과 熱可塑性 (寒冷의 溫度에 따른 効果)의 除去, 加黃전에는 고무가 溶劑에 溶解되었지만 加黃하면 不溶性 乃至 膨潤性의 發現에 있다고 할 것이다. 이러한 要因들은 加黃方法이 發見되기 전까지는 고무工業의 發展을 阻害하여 온 것들 이였든 것이다.

Table 1의 加黃劑에 對하여 장황한 說明을 할 必要는 없겠지만 이외에도 合成고무의 種類에 따라서는 다른 化合物도 利用하고 있다는 것과, 一般的으로 加黃이 化學的인 架橋劑나 加熱過程을 거치지않고도 可能하다는 것은 잘 알고 있는 일일 것이다.

加黃이라는 뜻으로 Hancock는 "Vulcanization"이라 했고, Goodyear는 "Cure"라했지만 事實上 同意語로 使用되어진다.

여기서는 다만 加熱方法을 利用하는 加黃에 關하여서만 略述하고저 하며 架橋反應도 "加黃"이라고 통일하여 사용하고져 한다.

活性化, 促進 및 加黃의 力學

金屬酸化物의 活性効果의 發見이나 加黃促進劑의 開發에 關하여서는 많은 册字와 生產者들의 catalog에 詳細히 取扱되어 있지만 其中 興味있는 것은 다음과 같다.

1838年에 Nathaniel Hayward는 고무와 黃을 섞어서 日光에 露出시키면(Solarisation process) 表面의 粘着性이 없어진다. 이 현상은 加黃의 發見에 있어서 注目할 만 한 段階이였고, Hayward가 特許를 얻었다. 그뒤 Goodyear가 이 特許를 Hayward로부터 빼서 實驗을 繼續한 結果 오늘과 같은 大發見을 하게 되었든 것이다. 加黃法의 眞情한 發見에 關하여는 많은 論爭이 오늘날까지도 繼續되고 있으며 그 뒤에 나온 많은 硏究가 秘密에 붙여진 事實로 出版物이나 特許申請等에 依하여 곧바로 確認되어오지 않았든 것이다. 一例로 Oenslager는 1906年에 Aniline과 Thiocarbanilide 같은 有機物質이 加黃速度를 越等히 上昇시킴을 알아냈는데에 反하여 Frankfurt 근처의 "고무加工硏究所"에서는 1902年 또는 그 이전부터 이미 Red-oil(Crude aniline)을 加黃促進劑로 使用해 왔다고 主張하고 있는 것이다. 그러나 Oenslager의 硏究가 加黃促進劑의 起源으로 되어있는 것이다. 有機促進劑에 關한 最初의 特許는 1911년 獨逸의 Bayer 社에서 얻었으며 그뒤의 수많은 工業用 促進劑에 關한 類型, 促進速度 및 그 應用方法에 關한 內容은 많은 文獻에 나타나 있다.

우리는 다음과 같은 方法으로 天然고무의 加黃法의 發展을 더듬어 볼 수 있다. 100 part의 天然고무에 黃 8~10 part를 加하여 140°C로 加熱해 줄 때 4~5 時間이 經過되어야 使用할 만 한 加黃고무를 얻을 수 있었다. 여기에 最初의 無機促進劑의 하나인 亞鉛華를 加하면 이 時間은 약 1시간으로 短縮된다. 그러나 위의 試驗配合에 thiocarbanilide 1 part를 加해주면 加黃時間이 1~2 時間으로 短縮되고 黃의 量을 大幅 줄일 수 있을 뿐아니라 物性도 向上되는 結果를 가져왔다. 여기서 다시 MBT 같은 thiazole 促進劑를 使用한다면 黃은 少量만 쓰고 普通의 方法처럼 亞鉛華를 使用하고, 若干量의 stearic acid를 첨가하여 주면 加黃時間은 30分이면 充分한 것이다. 近代에 와서는 dithiocarbamate 같은 것을 使用하면 1分도 걸리지 않으며 室溫에서의 加黃도 可能하게 되었다.

Thomas Hancock는 그의 一聯의 硏究中에서 熔融된 黃에 고무를 浸漬하는 實驗을 行하였는데 350~370°F에서는 15~20分, 320~330°F에서는 60~70分이 걸리는 것을 알게 되었다. 이런 觀察은 溫度—時間關係에서, 化學反應速度는 溫度 10°C (18°F) 上昇하는데에 約 2倍가 되는 事實과 같은것이라 할 수 있을 것이다. 이러한 加黃溫度係數는 뒷章에서 TC (Temperature coefficient of Vulcanization)라는 用語로 詳細히 說明하기로 한다.

이렇게하여 우리는 加黃速度에 있어서 溫度 system과 加黃 効果에 關하여 알게 되었지만 現代의 고무配合에 있어서 또 하나의 重要한 factor가 있음을 알고 있어야 하겠다.

其他 成分의 影響

事實上 고무에 配合되는 모든 成分은 加黃力學에 얼마만큼씩은 영향을 미치고있다. 天然고무와 各種 合成고무는 除外하고서도 어떤 고무配合에서 加黃劑, 活性助劑, 促進劑等 加黃力學上의 變化狀態를 隨伴하는 各 成分을 變化시키는데는 細心한 注意를 하지않으면 안된다. 몇가지 例를 든다면 antioxidants 나 antiozonante 特히 para-phenylene diamine type에 속하는 것들은 고무의 scorch를 助長하며, 反面에 TDQ (polymerized 2, 2, 4, -trimethyl-1, 2-dihydroqninoline)는 CR 配合에서는 加黃活性을 增大시키고, BR 配合에서는 scorch는 지연되나 加黃速度는 增大되는데, NR 나 SBR 配合에서는 거의 영향이 없다는 것등은 우리가 잘 알고 있는 일일 것이다.

充塡劑도 界面化學的인 面에서 볼 때 亦是 加黃力學(Cure kinetics) 上 영향을 주고 있다. channel black은 酸性이며 揮發分이 많은 것으로, 그 酸性과 揮發性

分이 有機促進劑와 反應하거나 吸收하려는 경향때문에 加黃에 지연效果를 나타내고 있다. 反面에 furnace black은 揮發性分이 적고 中性이거나 弱 alkali 性이어서 促進劑와 相互作用이 거의 없으나 粒子가 고운것은 mixing 과정에서 發熱이 甚하여 scorch를 유발할 염려가 있다. peptizer는 可塑效果로 因하여 普通 scorch time을 길게 해주나, disulphide와 같은 것들은 그 逆현상을 보이기도한다.

Plasticizer도 亦是 加黃時性에 많은 영향을 주고있는데 例를들어 不飽化炭化水素같은 것은 加黃劑를 增量해줘야 하는 경우도 있다.

冊 한권을 써도 괜찮을 정도의 이런 현상들은 特히 配合을 變更하고저 할 때 大端히 重要한 것이다. 長期間 써오든 어떤 重要한 製品의 配合에서 더 좋은 antiozonant를 從前에 使用하든 것과 置換하여 使用할 경우를 例로 들어보자. 이 때 加黃時間이 50%나 길어지고, 이 條件을 改善해 놓으니 modulus가 上昇되고 너무 굳은 것이 되고말았다. 그래서 이 antiozonant를 加黃條件을 變更하지 않고 使用하기 爲하여 4가지 種類의 促進劑를 使用하든 加黃 system을 새로히 調整해야만 했든 것이다.

加黃 機構

Polymer와 加黃用 藥品들이 수 없이 많아 一般的인 反應狀態를 一律的으로 말 하기는 어려운 것이다. 反應은 原料고무, 促進劑, 加黃劑, 促進助劑 其他 配合劑等의 性質에 따라 左右되기 때문이며 또한 加黃工程의 物理的 條件에 따라 달라지기도 하는 것이다. 어떤 標本反應을 通해 炭化水素分子의 活性部位에서 反應이 일어난다고 規定한다 해도 이 原則은 不飽和고무炭化水素에 安全無缺하게 適用되지는 않는다. 일단 形成된 架橋가 切斷되는가하면 또한 元來의 位置나 性質이 安定되어 있지않으므로 形成된 架橋가 그 狀態로 存續하기 어려운 것이다. 參考文獻[7]을 보면 加黃理論에 關한 體係와 各種 polymer, 加黃劑 및 促進劑에 關하여 잘 說明되어 있다.

一定한 配合에 있어서 加黃形態는 主로 物理的性質에 영향을 미치고 있다. 一例로서 thiuram disulphide로 加黃시킨 天然고무에서 monosulphide 架橋는 普通의 黃加黃에 依하여 많이 生成되는 disulphide 나 polysulphide 架橋에 比하여 耐熱性이 좋으나 物理的强度는 弱한 便이다. 促進劑의 形態를 變更하므로서 加黃된 고무의 物理的 性質이나 老化性등에 영향을 주는것은 물론이고 細菌侵蝕에 對한 抵抗性에 영향을 주는 것이다.

參 考 文 獻

1. History of the Rubber Industry, Ed.P. Schidrowitz and T.R. Dawson, Published for the institution of the rubber industry by W. Heffer of Sons Ltd. (1952).
2. Juliaans A., Disseratio Chemica Inauguralis de Resina Elastica Cajennensis, University printers, A. Van Paddenburg, Utrecht. (1780).
3. Goodyear C., Gum-Elastic and its varieties, with detailed account of its applications and uses and the discovery of vulanisation. New Haven. (1856)
4. Hancock T., Personnel Narrative of the origin and Progress of the Caoutchouc or India-Rubber Manufcture in England, London (1857)
5. Leras J., Eléments de science et de Technologie du Caoutchouc, I.F.C., Société dEditions Techniques colourables, Paris (1951),
6. Oenslager G., *Ind. Eng.Chem.* **25**, 32 (1933).
7. Technical notes for the rubber Industry, Farbenfabriken Bayer AG No. 23 (1956) to No. 32 (1964).
8. Hills D,A., *Rubber J.*, **149**, (11), 12 (1967).

2 장 加黃特性

加黃力學과 熱傳導論의 關聯性을 檢討하기 前에 우선 系統的인 略述을 하고저한다.

Chemical Kinetics

加黃은 elastomer 中의 엉클어진 形態인 여러개의 고무分子가 化學的인 方法에 依하여 結束되므로서 不安定한 單分子에서 複雜한 狀態의 安定한 網狀構造가 되는 過程이라 할 수 있다.

이는 化學反應 即 反應列에 屬하므로 加黃은 化學力學的觀點에서 論할 수 있다. 1894年 英國의 化學者인 Weber[1]는 고무를 加黃시키면 黃과 化學的으로 結合됨을 처음으로 밝혀냈다. 그는 加黃고무에서 acetone으로 遊離黃을 抽出하는 方法을 考案하여 오늘날까지 그 方法이 利用되고 있으며 고무—黃 間의 加黃反應의 溫度依存性 data도 얻었었다.

化學反應의 力學方程式은 一般的으로 아래와 같이 表示하고 있다.

$$dx/dt=k(a-x)^n \quad \cdots\cdots(1)$$

여기서 n=反應次數

k=反應速度恒數

a=反應前物質의 濃度

x=反應開始後 t 時間 때의 反應生成物의 量

위 (1) 式을 積分하여

一次反應일경우는

$$l_n(a-x)=-kt+l_n a \cdots\cdots (2)$$

二次反應일경우는

$$(a-x)^{-1}=kt+a^{-1} \cdots\cdots (3)$$

이 경우 萬一 反應物의 濃度變化를 測定하지않고 modulus와 같은 物理的性質을 測定한다면 위의 式은 다음 式과 같이 變하게될 것이다.

$$(a-x)=(M_\infty-M)$$

$$a=(M_\infty-M_o)$$

여기서 M_∞=最高値의 modulus

M_o=反應最初($t=0$)의 modulus (即 最低 modulus)

M=反應開始후 t 時間에의 modulus.

加黃 即 黃結合은 大槪의 硏究者는 一次反應이라고 說明하고 있으며 이 경우 $(a-x)$ 即 $(M_\infty-M)$ 對 時間의 對數値를 取하여 plot 해보면 直線이되고, 이 曲線의 勾配가 k 即 反應恒數가된다. 그러나 Craig[2]는 加黃反應의 段階로 고무分子의 活性化된 狀態가 必要하며 이 狀態에의 濃度가 매우 重要하다고 말하고, 이 反應은 二次反應이 틀림없다고 主張하고 있으며 이런 狀態의 $(a-x)^{-1}$ 即 $(M_\infty-M)^{-1}$ 對 時間의 값을 Plot 했을 때 直線을 갖게되며 그 線의 勾配가 k가 된다고 하였다.

이 問題에 關하여 相當한 硏究가 이루어졌는데 Juve[3]는 黃結合이나 促進劑消滅의 速度에 基礎를 둔 結果 이 反應의 次數는 다른 配合劑없이 다만 고무—黃 만의 配合인 경우 1 未滿이지만 大略 1 이라고 報告하였다. 이에 反해 促進劑의 濃度나 遊離黃 量의 減少는 必須的으로, 架橋形成과는 直接的으로 正比例하지 않고 있으며 경우에 따라서는 swelling 이나 modulus 와 같은 物理的 性能等의 값을 使用하여 plot 해 볼 때 二次反應의 것에 훨씬 더 부합된다고 Gee와 Morrell[4]은 報告하고 있다. 萬一 modulus를 測定할 때 어떤 配合의 경우는 "Marching cure", modulus가 peak에 達하는 것을 阻害하거나 可逆的인 配合에서는 低下현상이 繼續일어나므로서 modulus가 頂點에 이르지못하기 때문에 M_∞에 정확한 값을 規定하여 줄 수 없음을 알 수 있다. 그렇지만 亦是 몇 차례의 中間反應이 進行되면서 加黃反應이 繼續되므로 加黃曲線의 어느 部分은 어느 一定한 反應次數에 따라 일어남이 틀림없을 것이다. Fig. 1에서 實線은 Wallace-Shawbury Curometer (第4章 參照)로 試驗한 結果에 依한 것으로 初期 即 scorching 단계에서만은 確實치 않지만 그 외의 加黃過程의 거의 全部가 一次反應이라는 點을 明示해주고 있으며 Monsanto의 Oscillating-Disk Rheometer 試

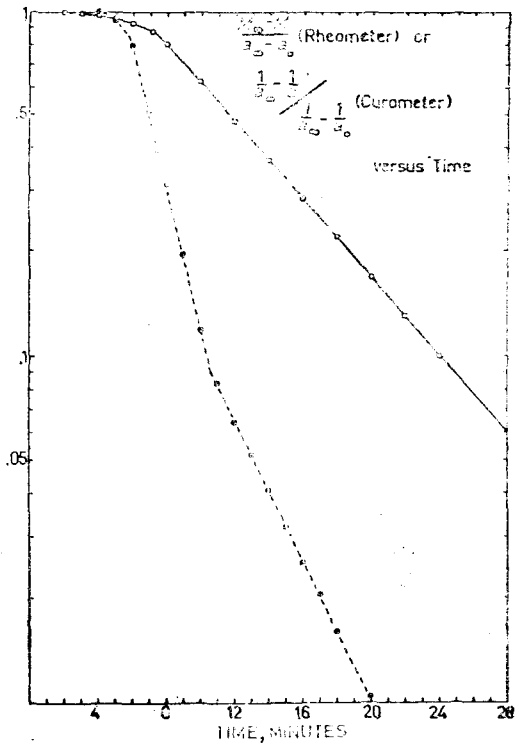

Fig. 1 Reaction rates from Curometer(solid line) and Rheometer (broken line) data.

驗에 依한 點線은 配合이 다른것인데도 scorching 단계에서는 같은 曲線을 보이고 있으나 2個의 直線部分으로 되어있는데 이는 2개의 一次反應이 일어난 것이라고 解釋될 수 있을 것이다.

加黃形態 (Cure shape, 架橋形態)

加黃形態는 實際의 加黃을 考慮할 때 매우 重要한 形態인 것으로 Fig. 2를 살펴보도록한다. 垂直軸의 "고무强度"는 一般的으로 加黃하므로서 上昇되어가는 고무의 몇 가지 性質들을 指稱한다 Fig. 2에서는 加熱時間에 따른 典型的인 抗張力의 變化狀態를 plot 해보았다. 架橋가 分明하게 일어나기 前에 一定하게 나타난 유예상태(S)가 있는데 이 部分이 scorch time에 該當하는곳이고, 이 다음에 加黃 即 架橋現狀 (X)이 頂點까지 繼續되고 있다. 實際的으로 加黃時間은 (C)가 걸리는 셈이고, 이 時間은 根本的으로 ($S+X$)와 같은 時間이 된다. 點線은 그 유예시간이 짧으나 緩慢한 速度로 上昇하여 結局은 實線과 같은 時間에 頂點에 到達하고 있다. 여기서 實線側을 遲効性 加黃 (Delayed action cure)이라하고, 點線側을 스콧치 加黃 (Scorchy Cure) 이라한다.

이번에는 實線이 modulus를 表示하는 경우를 生覺

해보기로 한다. 고무의 全架橋密度는 黃(또는 其他 架橋劑)이 消失될 때 까지 繼續 上昇해가는데 이 點을 넘어서면 Modulus는

(i) 繼續 上昇하거나 (marching cure:M)

(ii) 長期間 一定水準으로 停滯하거나(Plateau effect:P)

(iii) 下降 (Reversion:R) 하게된다

Marching cure (進行加黃)는 CR 配合이나, NR 配合일지라도 促進劑를 少量 配合할 경우 가끔 볼 수 있으며, Plateau effect (平坦效果)는 合成고무의 경우나, NR에 thiuram disulphide 나 平坦加黃促進劑 (例: DPG 보다는 MBT가 良好함)를 使用했을 때 나타나며, 促進劑의 量이 過多하거나 ZnO의 量이 不充分할 때는 下降현상이 생기고 一定한 配合에서는 溫度가 높아지면 低下하는 傾向이 있다. 어떤 配合이 140°C에서 평를 萬一 180°C로 上昇시켜줄 경우 急速히 低下할 수 탄현상을 보였다면 이도 있는 것이다.

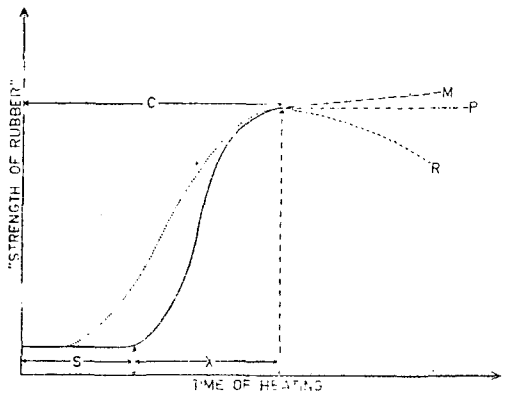

Fig. 2 Shape of Cure

語 義

加黃特性과 관계되는 많은 用語들을 모두 定義하기는 어렵지만 몇 가지를 다음에 要略하여 본다.

最適加黃 (Optimum Cure)

이 用語는 여러面으로 定義되고 있다.

(1) 特定한 物性에서 最高의 物性을 얻을 수 있는 加黃時間……Juve[5]

(2) 特히 NR 配合에서 物性/時間의 曲線이 다음과 같은 勾配를 가질때 諸物性의 最適點……Scott[6]

Tensile Strength + 6 psi/min.
Modulus + 8.5 psi/min.
Hardness + 1/6 BS°/min.

(3) NR 配合에서 抗張積 (Tensile product: 切斷時의 抗張力과 그때의 伸張率의 相乘積)이 最高로 나타날 때의 加黃時間……Wiegand[7] Scott[8]

(4) 抗張力이 最高로 나타나는 때……過去에는 이方法이 가장 一般的인 方法이 였었음.

(5) NR 配合에서

$$\text{Optimum Cure}=(4T+2S+M+H)/8$$

여기서 T=最高抗張力이 되는 時間
S=最高 壓縮强度가 되는 時間
M=最高 引張應力이 되는 時間
H=最高 硬度가 되는 時間

(6) 各種 Cure-meter로 試驗했을 때 90% 또는 95% 加黃이 일어난 時間.

그러나 이런 標準이나 또는 이 외에 提案된 方法도 配合이 同一하다 할지라도 반드시 그 時間이 一致하지는 않으며 따라서 Optimum cure의 判斷은 亦是 各自가 選擇하여야 할 것이다.

위의 用語의 定義에서 言及한 外에도 다른 方法들도 使用하고 있는것이다. 고무配合物의 溶劑中에서의 膨潤度는 여러가지 factor 中에서도 特히 加黃化 程度에 依存하고 있어 加黃이 進行될 수록 swelling도 커지고 있다. 이런 內容들은 Scott[18], Dogadkin 과 Karmin[10], Chiotan 과 Prundeanu[20], Garvey[21] 및 Kraus[22] 等 諸氏의 著書에서도 잘 說明되고 있다. Hill[17] 같은 분은 Wallace repid plastimeter를 使用하여 加黃度를 測定하였고 이를 compression modulus를 測定하는데 活用하였다. 이것은 試驗裝置의 융통성을 잘 說明해주기도하지만 그외에도 고무가 가지는 여러가지 物理的인 性能들이 加黃의 狀態나 optimum cure 상태를 測定하기 爲한 時間을 算出할 수 있음을 說明해 주고 있는 것이다. Schade[10]氏와 McLachlan[23]氏는 각기 適切한 試驗法을 내놓고있으며 最近 이分野에 있어서의 進展으로 dynamic modulus의 連續測定法等이 있는데 이에 對한 더 詳細한것은 4章에서 說明키로 하겠다.

加黃狀態 (State of Cure)

어느 配合物의 加黃曲線上의 어느 位置를 말하는 것으로 加黃不足 過加黃, 最適加黃等으로 表示된다.

加黃速度 (Rate of Cure)

이것은 어떤 物性의 變化速度라 말할 수 있으며 이 速度는 溫度에 따라 變한다. 抗張力이나 modulus 와 같은 物性의 變化速度는 單純하게 表示하기는 어려우나 strain (定荷重時의 伸張) 같은 것은 一定한 數學的인 論理가 適用될 수 있을 것이다.[9,10] 總體的인 加黃比 即 加黃速度는 Mooney test를 活用한 $t_{\Delta 30}$과 같은

加黃指數 (Cure index)와 같은 形式으로 規定할 수 있을 것이다.

(工業的 最適加黃) Best technical cure

製品의 壽命을 最大로 延長하면서 物性이 가장 좋은 均衡을 갖도록하는 最適加黃에 可能한 限 接近한 加黃狀態를 말한다. 萬一 適正加黃과 工業的 最適加黃時間의 差異가 많을 때는 一般的으로 配合 特히 加黃 system을 變更해야할 것이다.

Scorch time

間或 誘導時間 또는 誘導期라고도하는 이 socrch time은 換言하면 고무配合物이 一定한 溫度에서 加黃(架橋)이 일어나기 始作하는 前까지의 時間이다. 實際로 이 用語는 架橋가 始作되었다는 確實한 表示 (어느 性質이 一定한 水準까지 到達하거나 增加하는것 같은)가 나타난 바로 直前까지 繼續加熱된 時間을 意味한다.

加黃促進劑를 使用하면서부터는 加工中에 配合고무를 너무 높은 溫度에 두게되면 早期加熱現狀이 나타나게되는데 이런效果를 Premature-vulcanizing, Precuring, Setting-up 및 Burning 또는 Scorch 等의 여러가지 用語로 불리워 지고있다.

Scorching은 加工中에도 일어날 수 있으며, Scorch time은 Socrching이 일어나기 始作할 때까지 加熱한 時間을 測定한 것이라 하겠다.

最初 scorching의 發見은 混合 過程에서 發見되었기 때문에 일찌기 作業安定性을 測定하는 方法의 하나로서 roll에서 scorching 현상이 나타날 때까지의 時間 即 "Mill Scorch"라는 用語를 써왔다. 이외에도 抗張力과 引張應力이 현저하게 增加할 때까지 press에서 1分 間隔으로 漸進的으로 加黃을시켜 判別한 時間인 "press scorch"란 用語도 亦是 使用되고 있다. mooney scorch (4章參照), mill scorch 및 press socrch를 比較한 結果를 Garvey, Yochum 및 Morschauser[12]가 發表했는데, 여기서 mooney scorch 와 press scorch 間에는 그 相關性이 잘 나타나지마는 mill scorch는 여러가지 要因 即 主로 Mill 上에서 表面의 熱損失이나 形成된 早期架黃를 切斷해주는 役割을하는 칼질等으로 因하여 一般的으로 지연되고 있음을 알수있다.

어떤 性質이든 scorch time을 定하는 標準으로 使用되기는 하지만, Williams plastometer로 測定된 變形의 回復力 (Recovery)도 使用되어 Plasticity 나 Recovery를 採擇 使用하는 規格도 있다. 近來에 와서 Hills氏[16],[17] 같은 사람은 同一한 用途로 Wallace rapid plastimeter를 높이 評價하기도 한다.

Scorch time과 Heat history

實際 고무의加黃을 考慮하여 볼 때 Scorch time과 "Heat history (熱履歷)가 論議되기도 한다. Scorch time은 앞에서 定義해 보았지만 그 外에도 Heat history와 Residual scorch time (殘留 Scorch time)의 두 가지 要素가 있는 것이다.

熱履歷(Heat history)

이 用語는 一般的으로 어떤 고무配合物의 累積的인 Time-Temperature 效果를 意味하는 것으로 熱履歷이 "Zero"인 때는 모든 고무配合劑가 한 batch에 混合되는 순간에서 부터이고 이로부터 加黃이 開始되기 前의 熱吸收 (中間反應에 영향을 준다)가 始作되기 때문이다. 그리하여 점점 時間이 흐름에 따라 maximum scorch time에 이르는 것이다.

Reiedual scorch time

이것은 特定한 溫度에서 特定한 batch에 殘留하는 *scorch time*으로 여기서 一定한 溫度에서는 다만 時間으로 表示된 heat history는 그 溫度에서의 maximum scorch time과 殘留 scorch time의 差에 該當하게 되는 것이다.

Scorch time은 heat history에 따라 變化하므로서 一定한 溫度에서 加黃에 所要되는 時間은 一定한 것이므로, heat history가 增加할 수록 實際 加黃時間은 短縮되는 것이다.

따라서 고무의 加工性과 回收 scrap等의 重要性때문에 heat history effect는 普通 scorch time과 關聯하여 考慮되고 있는 것이어서 이들이 加黃에 미치는 效果도 때때로 檢討되고있는 것이다.

Fig. 2에서도 加黃時間 (C)는 scorch time (S)+加黃 또는 架橋時間 (X)로 說明되었고 加黃力學的인 모든 試驗은 새로운 batch로 實施하고 있는 것이다.

加工中에 heat history의 영향은 殘留 scorch time (S_r)에 對한 scorch time (S)의 比를 減少시키며, 따라서 正確한 加黃作業時間은 ($S+X$)가 아니고 (S_r+X)인 것이다.

이외에도 Gee와 Morrell[24] 兩氏가 數理的으로 나타낸 原料고무의 素練效果는 그 batch의 scorch time을 增大시키고 있다. 그러므로 모든 batch는 加工前後에 모두 그 長短을 評價하지 않으면 안되는 것이다.

*Scorch time*의 存在는 原料고무, 加黃劑, 其他 副隨配合劑들은 架橋가 일어나기 前에 中間反應이 確實히 進行되고 있음을보아 充分히 說明될 수 있는 것이다.

Coran[25],[26]氏는 Sulphenanide 遲効性促進劑의 効果에 關하여 거의 完璧한 說明을 하므로서 "抑制理論"의 發展까지 있게한 많은 硏究들을 해오기도 했다.

溫度 依存性

1章에서 言及한 바와같이 溫度가 10°C 上昇할 때마다 反應의 速度는 2倍씩 上昇한다는 것은 고무分野에 많이 利用되어왔고 아무 데나 남용될 경도였다. 反應速度가 2倍로 增大된다는 것은 다만 大略的인 數學인 것이며 溫度가 10°C 上昇할 때 加黃速度가 上昇하는 實際 factor를 加黃 溫度係數 (Temperature coefficient of vulcanization : TC)라 부른다. 이 係數는 實際活用上 廣範圍한 溫度領域에 걸쳐 恒數로 假定되어 왔지만 實地로는 恒數가 아닌 것이다.

단순히 고무一黃을 配合하여, 加黃度로서 結合黃을 檢討한 實驗結果 Spence와 Young 兩氏[27]는 TC=2.59가 됨을 알아냈다. Sheppard는 litharge를 促進劑로 썼을 경우의 modulus, tensile strength 및 elongation을 加黃度의 標準으로하여 이와 똑 같은 값을 얻게되었다. 또한 Park와 Maxwell 兩氏[29]는 MBT를 促進劑로 썼을 때 1.9의 係數를 求해다.

위와 같이 여러資料로서 現在까지는 一般的으로 1.9~2.1의 係數를 使用해 왔든 것이다.

本書에서는 다만 TC=2.0을 사용하였다.

References

1. Weber C.O., *J. Soc. Chem. Ind.*, **13**, 11, 476 (1894), **14**, 436 (1895).
2. Craig D. *Rubb. Chem. Tech.*, **30**, 1291 (1957).
3. Juve A.E., Chapter 2, Vulcanisation of Elastomers, Ed. G. Alliger and I.J.Sjothum Reinhold Publishing Corp., New York (1964).
4. Gee G., and Morrell S.H., *Rubb. Chem. Tech.*, **25**, 461 (1952).
5. Juve A.E., Synthetic Rubber, Ed. G.S. Whitby, John Wiley and Sons, Inc., New York.. (1954) p. 428.
6. Scott J.R., *Trans. IRI*, **15**, 229 (1937).
7. Wiegand W.B., *Ind. Eng. Chem.*, **18**, 1157 (1926).
8. Scott J.R., *India Rubb. J.*, **86**, 593 (1933).
9. Flechter W.P., Gee G., and Morrell S. H., *Trans. IRI.* **28**, 85 (1952)
10. Schade J,W., *Rubb. Chem. Tech*, **29**, 285 (1953).
11. Juve A.E., *Rubb. Wld.*, **140**, 705 (1959)
12. Garvey B.S. (Jr.) Yochum D.W., and Morschauer C.A., *Rubb. Age.* **73**, 361 (1953).
13. Williams J., *Ind. Eng. Chem.*, **16**, 362 (1924).
14. BS 1673: Part 3:1957.
15. ASTM D 926-56.
16. Hills D.A., "Member-to-Member", *RAPRA*, 2 (2), 14 (1963).
17. Hills D.A., *Rubb. J.*, **146**, (9), 42 (1964).
18. Scott J.R., *Trans. IRI*, **5**, 95 (1929).
19. Dagadkin B., and Karmin B., *Koll, Zhur.*, **9**, 384 (1947): *Rubb. Chem. Tech.*, **23**, 1 (1950).
20. Chiotan C., and Prundeanu I., *Antigaz (Bucharest)* **13**, 439 (1939): *Chem. Abs.*, **36**, 3982(1942).
21. Gavey B.S., (Jr.), *ASTM Bull. No.* **109**, 19 (1941).
22. Kraus G., *Rubb. Wld.*, **135**, 67-73. 254-60(1956): *Rubb. Chem. Tech.*, **30**, 928 (1957)
23. MacLachlan J., RABRM Information Circular No. 454 (1960).
24. Gee G., and Morrell S.H., *Trans. IRI*, **28**, 192 (1952)
25. Coran A.Y., *Rubb. Chem. Tech.*, **37**, 689(1964).
26. Coran A.Y., *Rubb. Developments*, **18**(1), 4(1954).
27. Spence Von D., and Young J. (See "The Chemistry of rubber" by B.D. Luff. p. 96)
28. Sheppard J.R., *India Rubber World*, **80**, 56 (1929).
29. Park C.R., and Maxwell R.B., *Ind. Eng. Chem.*, **24**, 148 (1932).

<TOPICS>

腐蝕을 일으킬 念慮가 있는 導電性실리콘·고무

導電性 실리콘·고무는 電磁干涉가스켓트로서 널리 使用되고 있다.

이 材料는 大端히 精密한 公差로 하지 않고도, 兩方의 面에 電氣를 通하고, 兩面을 大端히 잘 시一르한다. 그러나 이 고무는 銀을 包含하고 있으며, 그것이 電氣腐蝕의 原因이 된다는 것이 問題가 되어 왔다.

이 실리콘·고무를 2024—T6의 알미·파넬의 사이에 물려서 電氣腐蝕의 試驗을 하면 이 腐蝕이 確認되고 또한 銀의 하크를 물린 試驗에도 같은 結果였다.

—Material Engineering—美—1972年 6月—