

고무加黃體의 架橋理論 및 實際

慶熙大·工大·化工科 白 南 哲

1. 架橋劑 및 새로운 架橋形態

西紀 1839년에 美國의 C. Goodyear가 黃을 架橋劑로 하는 고무加黃方法을 發明한 以來 約 130 餘年이 經過된 오늘날 새로운 架橋劑에 依한 加黃方法도 20餘가지에 達하며 架橋劑의 種類는 有機 및 無機化合物을 合하면 數10種에 이르고 있다.

加黃이라는 말은 元來 고무에 黃, 加黃促進劑 其他 配合藥品을 混合하여 加熱함으로써 고무分子鎖間에 立體的인 黃의 架橋를 生成시켜 塑性흐름을 減少시켜 彈性, 引張強度 또는 硬度等 모든 物理的 및 力學的性質을 增大시키거나 耐油性을 增大시키는 것을 뜻하였으나 近來에는 黃이 아닌 架橋劑를 써서 고무分子間에 化學結合을 가지게 하는 方法 또는 配合藥品을 쓰지 않고 γ 線과 같은 放射線을 쬐이므로 因하여 고무分子間에 架橋가 生成되는 것도 廣義로 加黃이라고 부르게 되었다는 것은 周知의 事實이다.

加黃고무는 架橋의 構造 및 密度에 따라 物理的 및 力學的性質이 크게 달라지므로 우리가 特殊한 性質을 가진 加黃體를 만들려고 할 때에는 이 事實을 잘 감안하여 彈性物質, 架橋系 및 加工條件을 選擇하여야 한다.

加黃고무는 긴 高分子鎖의 構造單位 100當 한個의 架橋가 있으면 最適의 物性を 나타낼 수가 있다고 한다.

黃一加黃系에서는 보통 모노오, 디이 및 폴리-黃化合物架橋가 有機過酸化物 또는 放射線照射時에는 炭素-炭素結合이 생기게 된다.

즉 이와같은 架橋形態의 種類에 따라 引張特性, 壓縮永久줄음率, 耐熱老化性등에 差異가 있게 된다는 것이다.

다음으로 現在까지 알려진 架橋劑의 種類 및 이들을 써서 만든 加黃體의 架橋構造의 종류를 紹介하고자 한다.

a. 有機加黃劑

一般用고무 및 特殊用고무中에서 가장 多量으로 使

用되며 가장 오래된 고무는 天然고무를 비롯하여 디엔系의 合成고무들이다. 이들은 모두 黃에 依하여 加黃이 可能하나 黃으로 架橋가 이루어 지지 않는 고무가 있다. 如何間에 黃代身고무分子에 化學結合을 이르게 하는 有機藥品 또는 黃으로 加黃이 안되는 고무에 架橋劑로서 效果를 나타내는 有機化合物을 有機加黃劑 또는 有機架橋劑라고 한다. 따라서 이것을 無黃架橋劑라고도 할수 있다.

在來式的 無黃加黃이라고 하면 元素인 黃을 쓰지 않고 TT 및 TS 등과 같이 黃原子를 含有하고 있는 化合物을 使用하여 反應過程에서 活性인 黃을 發生하여 架橋構造上 모노오, 또는 디이黃化合物을 形成하는 것으로 알고 있으나 새로운 彈性體의 出現에 따라 完全히 새로운 概念으로 黃原子가 하나도 없는 二官能性, 또는 多官能性的 作用基를 가진 化合物을 單獨으로 또는 有機過酸化物과 함께 使用함으로써 새로운 架橋構造를 加黃體를 얻을 수가 있는 것이다. 새로운 架橋구조란 에폭시架橋, 폴리아민, 니트로소, 우레탄, 에테르 및 메르캅탄架橋등을 말하는 것이다.

作用基를 가지고 있는 架橋劑, 예를 들면 디옥심, 디니트로소化合物 또는 디아민등과 같은 것은 고무分子鎖에 二重結合을 가지고 있는것이 있어 여기에 附加하는 反應이 주로 이터남으로써 架橋를 形成하게 된다. 이 외에 고무分子鎖에서 水素原子를 떼어내고 라디칼을 만들어 여기에 附加하는 形式的 架橋劑도 있다.

1) 活性黃을 生成하는 架橋劑

여기에 屬하는 것들은 有機黃化合物이며 이들은 고무配合에서 粉末인 黃을 使用하는것 보다 스크오치 또는 부름에 對하여 安全하고 耐熱老化性인 고무加黃體를 만든다는 點에서 有利하나 嚴格한 뜻에 있어서는 無黃加黃劑는 아니다.

여기에 屬하는 것도 機能에 따라 두가지로 나누어진 다. 즉 반드시 促進劑를 併用하여야만 되는 것과 單獨으로도 充分히 效果를 나타낼수 있는것의 두가지이다.

7) 速進劑가 必要로 되는 것

i) morpholine disulfide

特性: 灰黃白色粉末, sp. gr., 1.32~1.38, m. p.,

120°C 이상 부름하지 않는다. 非汚染性이다.

- ii) alkylphenol disulfide
- iii) organothioplasts

ㄴ) 單獨으로 또는 併用하여 效果를 나타내는 것

- i) 促進劑, TT, TET, TRA, TTSE, TTTE, MDB

以上 ㄴ)의 i)에 屬하는 것들은 모두 하나의 化合物內에 二個 또는 그以上 黃原子를 含有하고 있는 化合物들이다.

이들의 加黃劑만을 써서 만든 加黃體는 一般的으로 耐熱老化性이 좋고 壓縮永久減縮率이 낮은 性質을 부여하나 耐屈曲性은 좋지 못하다. 勿論 引張強度나 伸長率面에 있어서는 黃-促進劑 加黃體에는 匹敵한다.

2) 有機過酸化物以外的 二官能性 및 多官能性作用基를 가지는 架橋劑

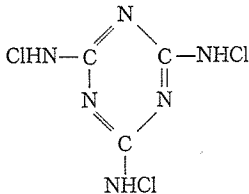
近來 EPM, EPDM, Hypalon, 또는 아크릴 고무등 디엔系고무와는 여러面에서 다른 새로운 고무彈性體가 出現함에 따라서 새로운 架橋系가 많이 研究되고 있고 또는 實用段階에 到達된 것도 있다.

이들은 有機過酸化物을 쓰는것과는 달리 作用基의 活性를 利用하여 고무分子鎖間에 架橋를 形成하는 것이다. 이들의 예를 들면 다음과 같다.

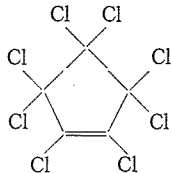
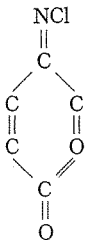
- ㄱ) Trichloromethane Sulfonyl chloride



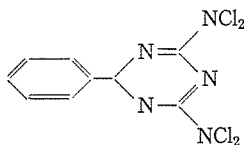
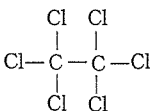
- ㄴ) Trichloromelamine



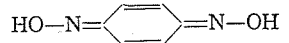
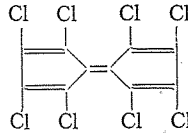
- ㄷ) Quinone-N-Chlorimide
- ㄹ) Octachlorocyclopentene



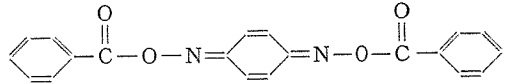
- ㄱ) Hexachloro ethane
- ㄷ) N,N,N',N'-Tetrachloro-benzoguanamine



- ㄴ) Perchlorofluralene
- ㅇ) Quinone dioxime



- ㄷ) p,p'-Dibenzoyl quinone dioxime



3) 有機過酸化物과 同時에 使用하는 補助用 共架橋劑(Co-agents)

이 架橋系는 特別히 分子鎖에 二重結合이 없는 彈性體의 架橋系이며 例를 들면 EPM에 있어서 이 共架橋劑를 使用함으로써 架橋效果가 相當히 增大되며, 따라서 加黃體의 物理的性質이 改善된다.

- ㄱ) 말레酸無水物 및 誘導體(maleic anhydride)

- ㄴ) 퀴논디옥심 및 유도체(Quinone dioxime)

- ㄷ) 디니트로소벤젠(dinitrosobenzene)

- ㄹ) 디비닐벤젠(divinylbenzene)

- ㅁ) 트리알릴싸아누레이트(triallyl cyanurate)

- ㅂ) 디비닐아디페이트(divinyladipate)

- ㅅ) 디알릴프탈레이트(diallylphthalate)

- ㅇ) 트리알릴아코니테이트(triallylaconitate)

- ㅈ) 디알릴멜라민(diallylmelamine)

- ㅊ) 이타아코닉酸(Itaconic acid)

- ㅋ) 에틸렌글라이콜아크릴레이트(Ethylene glycol acrylate)

上記한 化合物中에서 Oxime類에 屬하는 것으로 p-Quinone dioxime, p,p'-Dibenzoyl quinone dioxime 및 Tetrachloro-p-benzoquinone 등이 가장 많이 工業的으로 利用되며 이들은 金屬酸化物 또는 酸化性物質에 의하여 活性化되어 自體가 架橋에 關與한다. 酸化性物質로는 鉛丹(Pb3O4) 또는 促進劑 DM을 使用한다.

이 架橋劑로 加黃한 IIR 加黃體는 黃加黃系에 依하여 만들어진 加黃體에 比하여 引張強度는 匹敵지나 耐熱性이나 耐오존性이 크게 좋아진다. 다만 着色性이 있는 것이 흠이다.

用法은 p-Quinone dioxime 2phr에 對하여 DM 4phr, 또는 p-Quinone dioxime 4phr에 對하여 Pb3O4 10phr이 무난한다.

이 경우에 少量의 黃을 併用하면 耐熱性, 耐候性 및 耐오존性이 좋아지며 또한 壓縮永久減縮率이 낮은 加黃體를 만들 수가 있다.

Dinitroso 化合物中에서 工業的으로 많이 利用되는 것으로는 N-methyl-N, 4-dinitrosoaniline 및 Poly-p-dinitrosobenzene 이 있다. 이들은 주로 IIR에 使用되며 熱處理效果를 增大시키는 作用을 하나 架橋劑로서의 効

果는 弱하다.

이들을 使用하여 熱處理한 IIR 은 引張強度, 引張應力이 높아지며 發熱性은 減少하며 耐熱性이 向上하는 性能의 改善을 기대할수 있다. 添加量은 1~2phr 이다.

4) 合成樹脂架橋劑

一般的으로 말하는 樹脂加黃에 使用되는 架橋劑이며 主로 IIR 에 適用된다.

메틸롤기를 7~10%含有하는 알킬페놀 또는 할로젠화페놀의 포름알데히드와의 縮合重合體로서 架橋劑以外에 粘着劑로도 使用된다.

製品으로는 日本住友化學의 Tackirol 201, Tackirol 250 및 251, 日立化成의 Hitanol 2501, 大日本인크(株)의 스오퍼벡카사이트 OOF-100, 또는 美國 Rohm & Haas 社의 Amberol ST-137 등이 있다.

이들을 使用할 때에는 할로젠을 含有하는 重合體(CR, Hypalon 등) 또는 無機할로젠化合物이 存在하여야만 된다는 필수조건이 있다.

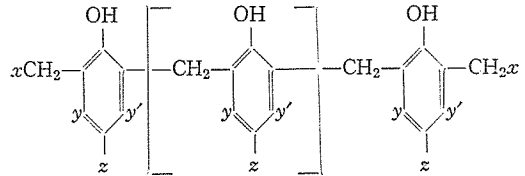
使用例로는 無機할로젠化合物(鹽化錫) 2phr, 加黃溫度는 160°C 以上이 必要하다.

이와같이 하여 만든 IIR 加黃體는 앞서 말한 *p*-Quinone dioxime을 써서 만든 것에 比하여 耐熱老化性이 아주 좋고, 壓縮永久늘음率도 낮으며 作業性도 많이 改善된다고 한다.

여기에 폴리메틸롤 페놀樹脂를 架橋劑로 使用하였을 때의 架橋機構를 考察하던 다음과 같다.

앞서도 이야기한바 있지만 *p*-Quinone dioxime 또는 樹脂를 부틸고무에 架橋劑로 少量添加하면 그의 加黃體의 耐熱 및 高溫特性이 顯著하게 좋아진다.

여기서 使用可能한 樹脂는 *di* 또는 polymethylol phenol이며 그의 基本型은 다음과 같다.



$n = 0, 1, 2$

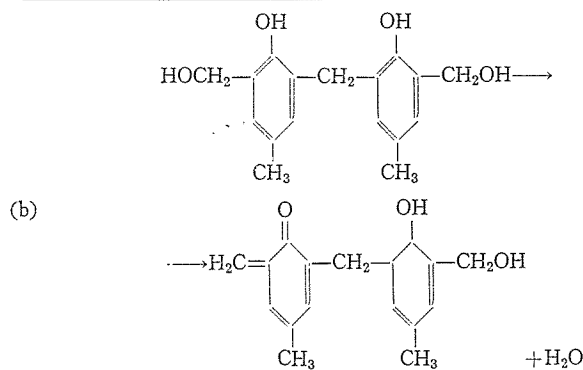
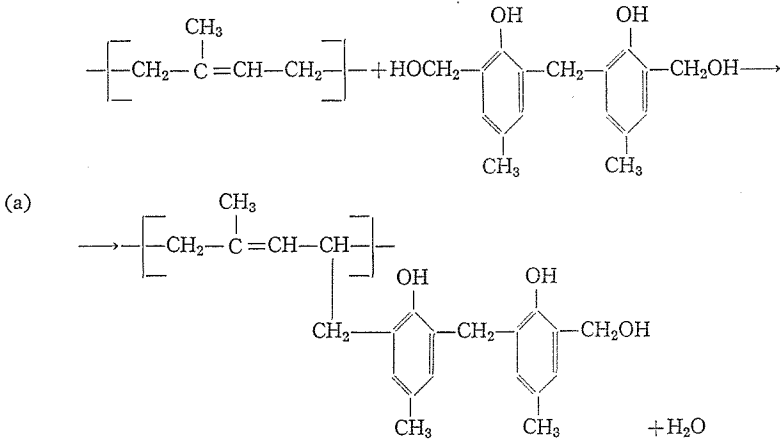
$x = \text{OH, halogen}$

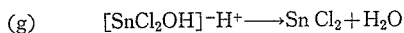
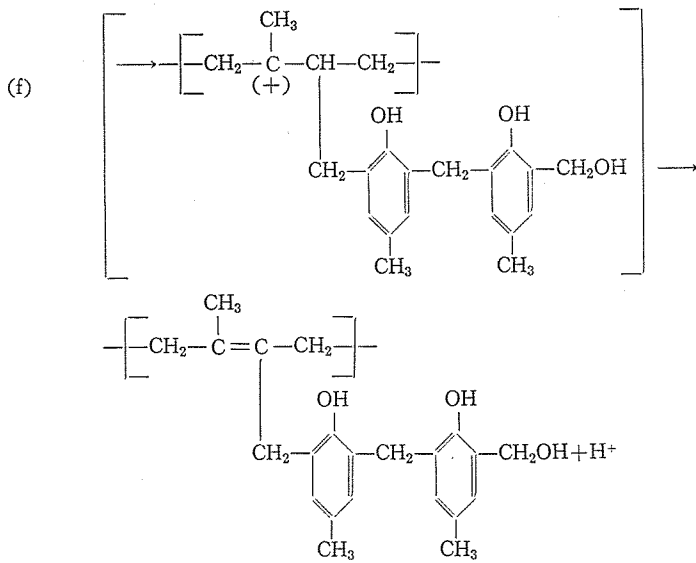
$y, y' = \text{H, hydrocarbon residue}$

$z = \text{hydrocarbon residue, halogen.}$

1947년에 發表된 한 論文을 보면 halogen methyl phenol 등의 여러 페놀類와 포름알데히드와의 縮合生成物은 天然고무 또는 合成고무(SER, NBR)에 對하여 架橋劑로 作用하여 分子를 떼어버리고 고무分子鎖를 結合시킨다고 하였다.

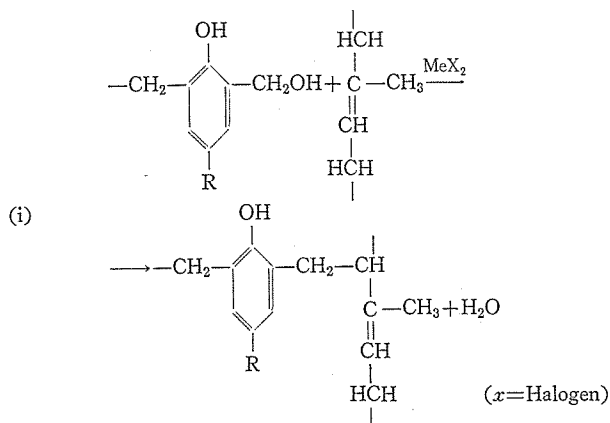
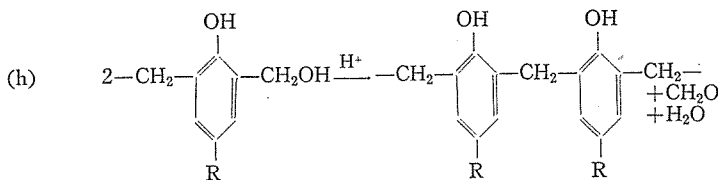
이 反應은 (b)式에서 보는 바와같은 中間生成體인 *o*-quinoid 구조를 거쳐 分子를 떼어버리면서 架橋反應을 完成시킨다고 볼수가 있다((c) 式).





(a)式은 (d)~(g)式까지를 結果的으로 表現한 것이다. 여기서보면 樹脂가 二重結合을 한 炭素原子 및 α-메틸렌基의 炭素原子 사이에서 架橋結合이 이루어질 것이라고 생각할수 있다.

한 學說에 의하면 金屬鹽化物은 反應系에서 全體反應을 調整하는 役割을 하는 것이라고 提案하였다. 이에 關한 反應式을 다음에 나타내었다. (h, i)



5) 폴리아민類架橋劑

ㄱ) 一級 또는 二級脂肪族폴리아민

- i) Ethylene diamine
- ii) Hexamethylene diamine
- iii) Triethylene tetramine
- iv) Tetraethylene pentamine
- v) Triethyl trimethylene triamine(Trimen Base)

ㄴ) 기타의 폴리아민

- i) Hexamethylene diaminocarbamate
- ii) Ethylene daminocarbamate
- iii) N, N'-dicianilidene-1, 6-hexdiamine

以上에서 紹介한 藥品들은 主로 弗素고무 또는 아크릴고무에 使用되며 最近에는 할로젠化부틸, 鹽素化폴리에틸렌等에도 利用된다.

예를들어 弗素고무, Kel-F 인 경우에는 前記한 (1)項의 아민을 1.5~6phr 만큼 使用하면 充分히 加黃할 수 있다.

Viton의 경우는 (2)項의 아민을 使用한다. 使用量은 (2)項 i)이 1 phr, ii)는 0.8phr 이면 足하나 ii)쪽이 i)보다 加工安定성이 數倍높다고 한다. iii)은 i), ii)의 中間의 性質을 가지고 있다.

아크릴고무의 경우에는 1)의 아민을 使用하는데 使用量은 1.5~3phr 이며 여기에 0.5phr 程度의 黃을 加하던 加黃고무의 耐熱성이 좋아진다고 한다.

鹽素化폴리에틸렌의 경우에는 1) 및 2)項의 藥品을 모두 쓸 수 있으나 2)에 依한 加黃體는 壓縮永久율을 크게 나타낸다. 多官能性아민인 tetraethylene tetramine에 依한 加黃은 引張應力, 引張強度가 크며 壓縮永久율손실이 적은 우수한 加黃體를 만든다.

이 외에도 弗素고무, Kel-F用 또는 우레탄고무用 架橋劑가 紹介되어 있으나 이들에 對하여는 文獻⁵⁾를 參照하여 주시기 바란다.

b. 새로운 形態의 고무⁷⁾

既存고무들에 對한 架橋結合構造 및 反應機構에 關하여는 充分하지는 못하지만 韓國고무工學會誌 第10卷 第1號⁶⁾에 紹介한 바 있으나 最近 새로운 고무로 登場한 몇 가지中에서 液狀고무의 架橋構造가 興味の 對象이 되고있어 간단하게 紹介하고자 한다.

液狀고무(liquid rubber)에 對한 辭典의 定義를 찾아 보면 “常溫에서 液狀인 比較的 分子量이 낮은 合成고무를 말하며 液狀인 우레탄고무를 비롯하여, 液狀티오펜, 液狀실리콘, 液狀NBR, 液狀CR, 液狀SBR, 液狀BR 등이 있고 특히 最近에는 分子末端에 카르복실基 또는 메르캅탄基 등의 活性基가 붙은 液狀고무가 여러 가지의 製品을 만들수 있는 出發原料로서 注目되고 있다 그 외에 天然고무를 解重合하여 만든 液狀NR도 있다.”로 되어 있다.

勿論 上記한 定義는 틀린것은 아니나 液狀고무의 特徵은 어디까지나 分子鎖의 末端官能性 作用基에 依한 架橋結合에 있다. 즉 至今까지의 概念으로는 긴 고무 分子鎖의 中間에서, 특히 二重結合이 있는 곳에 라디칼이 생겨서 여기서부터 隣接한 다른 分子鎖와 架橋가 이루어 졌었다. 그러나 液狀고무는 低分子鎖의 兩末端에 各各 作用基가 붙어 있어 加黃工程은 이들 末端基들의 附加反應에 의하여 架橋點이 마련된다는 것이다.

從來의 液狀고무는 天然고무를 解重合시킨 것이라든가 末端에 官能基를 가지고 있지 않은 低重合度の 디엔폴리머였었는데 이들에 對한 加黃은 高分子量의 고무 彈性體와 마찬가지로 加黃에 依하여 分子內架橋가 생

성되므로 末端의 自由鎖가 많이 생겨 모듈러스가 낮은 加黃고무밖에는 만들수가 없었던 것이다.

이와같은 缺點을 補完하기 위하여는 固形고무 加黃體의 物性に 못지않은 品質의 것을 만들어야 하기 때문에 分子鎖의 兩末端에 加黃劑와 反應할수 있는 作用基를 가지는 液狀고무 이어야 한다는 것이며 이것을 英語로 telechelic rubber 라고 한다.

우수한 加黃고무를 만들려면 架橋方法이 重要하다. 또한 分子末端作用基와 이것에 對應하는 鎖延長劑 및 加黃劑의 化學構造가 問題가 된다. 不飽和폴리에스테르樹脂의 경우와 마찬가지로 末端二重結合과 他모노머(單量體)와의 共重合에 依한 架橋도 생각할수 있으나 現在 쓰여지고 있는 官能性作用基의 組成은 다음에 例示하는 바와 같이 大端히 많다.

이들을 보면 水素供與基인 $-OH$, $-SH$, $-NH_2$, $-COOH$, $-COSH$, $-CONH_2$, $-SO_2NH_2$ 등과 水素受容體인 $-NCO$, O , S , N , 等の 附加反應에 依한 加黃系가 있으나 縮合反應을 利用하는 例는 거의 없다. 이들은 加黃反應中에 脫離되는 低分子化合物이 發泡의 原因이 된다고 생각하고 있다.

液狀고무에 對한 다른 하나의 定義를 적어보면 다음과 같다. 즉,

“室溫에서 流動性을 가지고 있는 重合體이며 適當한 化學處理에 依하여 三次元的인 網狀구조를 形成하고 보통의 加黃고무와 完全히 同一한 物理的 特性을 所有하는 物質”로 되어 있다.

說明이 반복되는 感이 있지만은 分子量이 낮은 液狀고무가 固體고무가 되리려는 架橋結合이 이루어져서 三次元網狀구조를 取하여야 한다. 液狀고무의 架橋點으로는 分子末端作用基와 分子內作用基가 있다.

分子末端에 作用基를 갖는 液狀고무는 앞에서 말하였지만 telechelic 液狀고무라고 부른다. tele 이란 作用基가 兩末端에 멀리 떨어져 있다는 뜻이며 Chelic(키릭)이란 바다게(蟹)의 가위보모양의 엄지손가락을 말한다.

다음 그림 1.은 固體加黃고무 및 液狀고무의 網狀구조模型을 나타낸 것이다.

그림에서 (1)은 보통 加黃고무의 網狀구조를 나타내었으며 (2)는 telechelic 液狀고무의 모형이며 (3)은 末端에 官能性作用基가 없는 低分子液狀고무의 網狀구조이다.

그림 1. (2)에서는 末端基가 서로 結合되어 架橋를 形成함으로써 網狀구조가 이루어지므로 높은 고무 彈性을 가지게 된다. 한편 分子內에 作用基가 있고 分子末端에는 作用基를 가지고 있지 않은 低分子量의 液狀고무는 一般的인 加黃方法에 따라 黃 또는 有機過酸化物에 의하여 架橋結合하지 않는 이것은 고무分子 하나 당 2개의 末端自由鎖를 남기기 때문에 이 自由鎖가 고

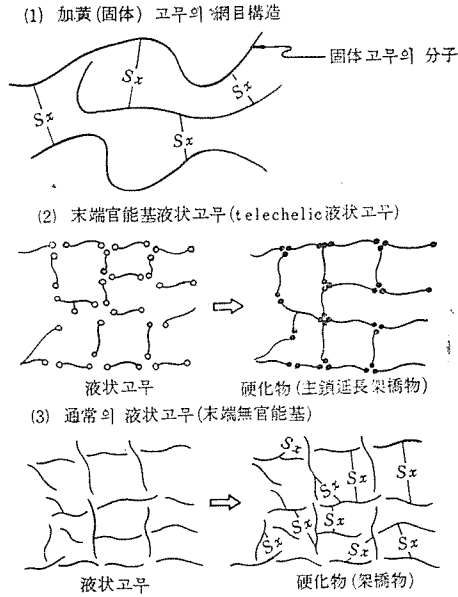


그림 1. 고무의 網狀架橋構造 모델

무彈성에 寄與하지 않는 까닭으로 加黃體가 脆弱해 지며 또한 動的인 特性에 마이너스가 作用하는 것이라고 알려져 있다.

다음表는 液狀고무의 末端作用基 및 加黃劑의 作用基를 나타낸 것이다.

表 1. 液狀고무의 末端과 鎖延長劑 및 加黃劑의 官能基

液狀고무末端官能基	鎖延長劑 및 加黃劑의 官能基
-OH	-N=C=O
-COOH	-CH=CH ₂ , -N<CH-R, CH ₂ , 金屬酸化物, -OH, -NCO
-SH	HO-N=<=>=N-OH, 金屬酸化物, -NCO, 過酸化物
-NR ₂	多價할로겐化合物 (-Br)
-N<CH ₂ , CH ₂	-COOH, 多價할로겐化合物
-CH-CH ₂	-NH ₂ , -OH, -COOH, 酸無水物
-Si-OH	-Si-OR, -Si-O-C-R
-NCO	-OH, -NH ₂ , -NHR, -COOH, -SH
-CH=CH ₂	-SiH, -SnH (金屬水素化合物)
-Br	-NR ₂ , -NHR, -NH ₂ , 金屬酸化物

c. 架橋密度的 使用例

앞에서 言及한바 있지만 架橋密度的 表示法은 아직 規格化되지 않았으나 大概의 경우 Moles Cross-links $\times 10^5/g.$ rubber 라든가 Chemical Cross-links ($M_c \times 10^4$) 또는 $10^5/2M_c$ 등으로 表示되고 있다. 結局 架橋點間의 鎖狀分子量, M_c 가 적어질수록 그 逆數인 架橋密度가 커지며, 따라서 有效加黃度가 增大한다고 생각하면 된다. 有效加黃(Effective Vulcanization, EV)과 보통의 加黃을 比較할 때에 天然고무의 黃架橋가 폴리살파이드, S_x 로부터 다이살파이드, S_2 로 또 모노살파이드, S 로 加黃이 進行된다. 가장 安定된 것이 모노型이기 때문에 黃의 添加量을 0.4phr로 하여 最低量을 維持하고代

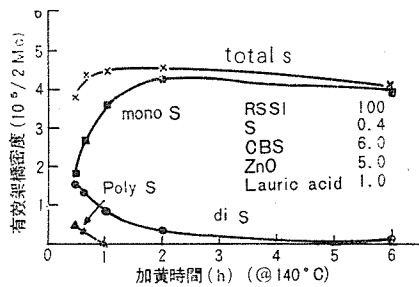


그림 2 有效加黃의 黃架橋의 變化

身에 遲効性促進劑 CBS를 6phr만큼 多量 添加하면 熱的 安定性이 큰 加黃體가 마련된다. 즉 이것이 有效加黃法(EV)이라는 事實은 周知하는 바와 같다. 이것을

架橋密度單位를 써서 具體的으로 說明하고(그림 2.) 나 아가 普通의 加黃고무의 경우와 比較하여 보기로 한다 (그림 3.).

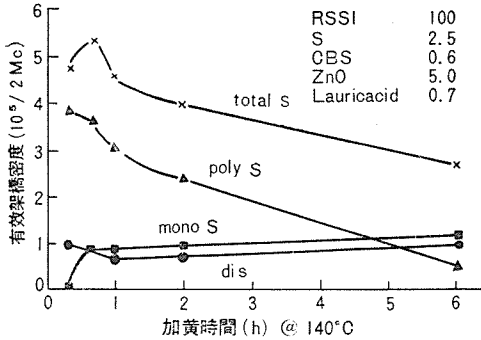


그림 3 普通加黃의 黃架橋의 變化

그림 2.의 有效架橋密度的 變化에 따른 有效加黃의 特性(EV)을 考察하여 보면 다음과 같다.

- ㄱ) 縱軸의 表示單位로부터 膨潤法에 의한 架橋密度測定이라는 것을 알수가 있다.
- ㄴ) 純고무配合으로 補强劑의 영향을 피하였다.
- ㄷ) Polysulfide, S_x 의 架橋는 1時間後에 分解消失 되었다.
- ㄹ) Disulfide, S_2 의 架橋는 30分加黃時에는 monosulfide, S와 같은 程度의 架橋密度, $1.5(10^5/2Mc)$ 를 나타내고 있으나 加黃時間의 經過에 따라 減少하였고 4時間後에는 0.2까지 떨어졌다.
- ㅁ) Monosulfide, S는 時間에 따라 繼續增加하여 2時間經過後에 最高值 4.0을 나타내었고 그以後에도 근소한 下降을 보일 따름이다.
- ㅂ) Total sulfur는 폴리, 디 및 모노오 黃化物의 架橋密도를 合算한 것으로서 總有效密度的 加黃曲線인 셈이다. 이것을 보면 本 EV 加黃系에서 $140^\circ C$, 1時間에서는 最高 4.5의 架橋密度에 到達하며 極端인 過加黃으로 여겨지는 6時間後에도 4.0의 값을 維持하고 있다.

이 有效加黃時의 경우에 比하여 普通加黃의 경우에 있어서는:

- ㄱ) Polysulfide 型은 처음에는 壓倒的으로 높은 架橋密度를 가지고 있어 3.8의 位置에 있으나 加黃時間의 經過에 따라 急激하게 減少하고 있다.
- ㄴ) S_2 型은 約 1時間까지는 약간의 減少를 보이나 그以後부터는 漸進的으로 減少率이 크게 나타나 6時間後에는 1.0程度의 架橋密度가 된다.
- ㄷ) 모노오型은 처음에는 없던 架橋가 次次 增加(約

30分까지)하다가 그後부터는 디이플과 비슷한 거 등을 보인다.

ㄹ) 全黃(total sulfur)曲線은 初期에는 架橋가 增加하다가 密度 5.3을 最高로 漸次降下한다. 즉 過加黃에 의한 低下가 急激하여져서 6時間後에는 3.0까지 떨어지는 것을 볼수 있다.

다음에는 加黃溫度에 따른 網狀結合濃度의 變化를 생각하여 보기로 한다.

加黃溫度를 높이면 同一配合에서는 加黃速度는 빨라 지는데 物性, 特히 耐熱性이 低下하고 極端인 경우에 있어서는 解重合이 併發하여 소위 "reversion" 現象이 이어나기도 한다. 이것에 對하여 架橋密度測定法의 하나인 모틀러스법에 의하여 考察하여 보면 다음과 같다 다음 그림은 加黃溫度에 따라 架橋가 어떻게 變化하는가를 알아보는데 重要한 役割을 한다고 생각된다.

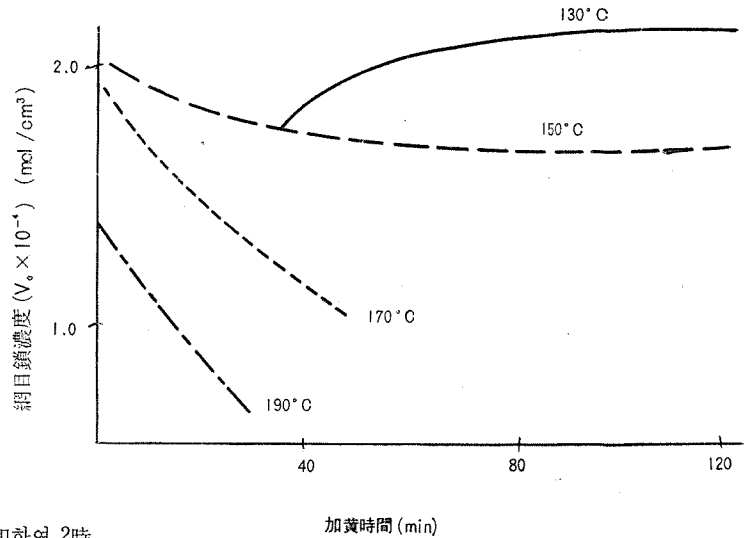


그림 4 加黃溫度에 따른 架橋濃度의 變化

그림에서 보면:

- ㄱ) $130^\circ C$ 에서는 增加速度는 느리지만 架橋는 分明히 增加하고 있다.
- ㄴ) $150^\circ C$ 에서는 網目은 漸次減少한다.
- ㄷ) $170\sim 190^\circ C$ 에서는 減少率은 더욱 急激하여져서 reversion의 傾向을 보일것으로 생각된다.

一般的으로 고무加黃에 있어서는 溫度를 $10^\circ C$ 높이는 加黃時間이 半減되는 事實로부터 高溫短時間의 加黃으로 高度의 能率化를 期待하고 있는데 事實은 架橋密度面에서 보면 그림 4에서와 같이 架橋의 高熱에 의한 파괴의 危險性이 增加한다는 것을 잘 認識하여야 할 것이다.

高熱에 의한 安定性은 폴리머의 종류에 따라 同一하지 않으나 一般的으로 天然고무보다 合成고무쪽이 高溫加黃에 더 잘 견딜수 있다. 勿論 各고무의 加黃時의 有效加黃溫度가 있으나 이 溫度以上에서도 耐熱性配合

技術로 어느程度的 架橋密度的 低下를 防止할 수 있는 것이다. 다만 고무의 本質의인 폴리머構造의 差異때문에 各各에 가장 알맞는 最適加黃溫度가 있다는 것을 念頭에 두어야 할 것이다.

2. 架橋結合의 理論과 實例⁴⁾

고무彈性體를 말할 때에는 반드시 加黃이 어떻게, 加黃體의 架橋構造가 어떻게든가 하는 말을 늘 쓰게 된다. 結局 고무에 있어서는 加黃體의 力學的性質과 架橋構造 및 架橋度(架橋密度) 사이에 密接한 關係가 있다는 것을 알게 된다.

事實, 加黃工程이란 고무分子鎖를 化學結合으로 架橋를 만드는 것을 뜻하며 또한 一般의으로 그렇게 認識되고 있지마는 이들 架橋結合의 本質의인 問題에 對하여는 아직도 究明하여야 할 많은 問題點들이 남아있으며 廣範圍한 研究가 進行되고 있는 것이다. 고무彈性에 對한 統計的인 理論도 이 架橋結合에 바탕을 두고 있고 結局 線狀인 고무分子鎖가 架橋를 이룩함으로써 고무分子全體의 움직임에 制限을 가져다 준다는 것이다. 따라서 架橋의 數에 따라 動的인 면에서 差異가 생기게 된다. 架橋의 수가 比較的 적은 동안은 다만 分子全體가 흐름(flow)으로 因하여 移動하는 것을 防止하여 줄 따름이다. 때문에 加黃고무는 긴 고무分子鎖가 몇몇군데에서 架橋로 묶여져 있어 全體의인 흐름은 금지되어 있으나 그래도 可撓性인 여러 分子들로 構成되어 있는 것이라고 말할 수 있다. 따라서 加黃고무는 固體이며 架橋結合이 이루어짐과 同時에 一定한 모양을 지니게 되는 것이다.

이와같은 概念下에서 架橋結合의 強度和 測定可能한 平衡모듈러스 또는 팽윤度등의 物理的性質과의 關係를 數學的으로 나타내어 統計的인 理論을 成立시킬 수가 있는 것이다. 그리하여 加黃體의 스트레스-스트레인 및 팽윤성을 알아냄으로써 架橋結合度를 計算하여 方程式을 成立시켰다. 이 方程式이 고무科學 및 技術을 發展시키는데 크게 貢獻하고 있다. 이것으로 因하여 物理的인 면에서 架橋構造를 定量的으로 알게 되었을 뿐 더러 架橋工程의 化學的 및 物理的性質을 確立시키는 데에도 큰 도움이 되었다.

앞서 이야기 한바 있지마는 架橋度의 測定은 加黃體의 引張試驗을 통한 스트레스-스트레인 曲線을 만들어서 計算하는 方法과 팽윤法에 의하는 두가지가 있어 다음에 우선 架橋強度和 팽윤과의 關係를 살펴 보기로 한다.

a. 架橋結合強度 및 膨潤

加黃體를 未加黃고무만을 完全히 녹이는 適當한 溶

劑에 넣으면 相當히 팽윤됨을 볼 수가 있다. 이때에는 용제가 滲透現象과 같은 工程으로 고무分子에 스며 드러가며 結局에 가서는 網狀으로 連結되어 있는 分子鎖가 抵抗할수 있을 때까지 膨脹된다고 보고 있다. 이 最高의 時點에서 溶劑를 吸收하는 速度가 膨潤變形된 網狀構造로부터 排出하는 速度와 同一하여 지며 그 以上 팽윤은 이러나지 않게 되는 것이다. 이 狀態에서의 팽윤의 程度를 “平衡膨潤”이라고 한다. 實際面에서는 팽윤이 高度로 進行되면 酸化作用에 의하여 分子鎖의 切斷이 이러하므로 “平衡膨潤” 狀態에 到達하기가 어렵지만 標準補外法(extrapolation)을 써서 이 복잡한 系를 손쉽게 計算할 수가 있다.

平衡膨潤은 網狀構造의 尺度和 깊은 關聯性이 있으며 다음式으로 나타낼 수가 있다.

$$-\ln(I-v_r) - v_r - \mu v_r^2 = \rho V_0 \left\{ \frac{1}{M} - \frac{2}{M} \right\} \left(v_r^{\frac{1}{3}} - \frac{v_r}{2} \right) \quad (1)$$

여기서 v_r : 팽윤系에서의 고무의 容積分率

μ : 重合體-溶媒間의 作用常數

ρ : 非팽윤고무의 密度

V_0 : 溶媒의 分子容

M_c : 架橋點사이의 重合體의 平均分子量

M : 加黃前의 고무의 平均分子量

이 式은 조건을 달리함으로써 보다 간단하게 할 수가 있다. 즉 一次分子量 (M)이 M_c 에 比하여 크다고 規定한다면 ($M \sim 200,000$ 및 $M_c \sim 10,000$) 正常的인 “技術的加黃” 조건下에서는 위의 式의 ($1/M_c - 2/M$)를 $1/M_c$ 로 할수 있어 式 (1)은 다음과 같이 된다.

$$-\ln(I-v_r) - v_r - \mu v_r^2 = \rho \frac{V_0}{M_c} \left(v_r^{\frac{1}{3}} - \frac{v_r}{2} \right) \quad (2)$$

만일 高度로 팽윤되었을 때에는 v_r 은 0.1에 가까와 지므로 $v_r/2$ 는 $v_r^{\frac{1}{3}}$ 에 比하여 적으므로 式 (2)를 다시 修正하면

$$-\ln(I-v_r) - v_r - \mu v_r^2 = \rho \frac{V_0}{M_c} \cdot v_r^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

이 된다. 이 式 (3)이 一般에 널리 알려진 Flory-Rehner 方程式이다.

그런데 (2)式과 (3)式과의 差異는 다만 $-v_r/2$ 項 뿐이며 實際로 이項은 式(1)에서의 ($1/M_c - 2/M$)보다 덜 重要하므로 어떠한 사람은 (3)式보다 (4)式을 架橋의 數를 決定하는데 더 많이 利用한다.

$$-\ln(I-v_r) - v_r - \mu v_r^2 = \rho V_0 \left(\frac{1}{M_c} - \frac{2}{M} \right) \cdot v_r^{\frac{1}{3}} \quad (4)$$

架橋結合強度, 즉, 架橋結合의 數는 架橋된 고무分子鎖의 一部分으로 나타내며 M_c 의 逆數가 된다. 다시 말하면 架橋數가 많으면 M_c 의 무게는 적어지며 M_c 가 크면 架橋의 數는 적어진다는 뜻이다.

다음의 그림에서 보는 바와 같이 M_c 는 分明히 兩측 매듭사이에 있다. 그림에서 한복판의 매듭은 그點으로

부터 4개의 Segment(分子鎖의 部分)가 連結되어 있어 各各에 對하여 1/2 만큼 所有하고 있는 셈이 된다. 따라서 架橋密度는

$$1/2M_c \times 4 = 2M_c$$

의 斜線面積이 주어지며 2M_c에 對하여 1개의 架橋點이 存在하게 된다. 다르게 表現하면 1 gram Mol.의 加黃體는 1/2M_c에 해당하는 架橋를 가지고 있다.

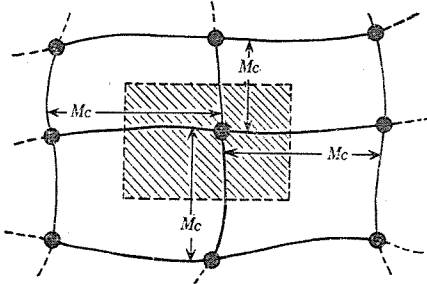


그림 1. portion of cross-linked rubber. M_c is the molar weight of rubber between adjacent cross links

b. 架橋強度 및 스트레스—스트레인性質

고무彈性體(加黃體)의 統計理論에 따르면 試料을 引張하였을 때에 所定伸長率 α에서의 外力에 抗거하는 스트레스, f는 다음 式과 같이 나타낼 수가 있다.

$$f = \rho RT A_0 \left(\frac{1}{M_c} - \frac{2}{M} \right) \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \quad (5)$$

여기서 A₀: 試料의 斷面積

α: 試料의 原기리에 對한 伸長時의 거리의 比

ρ: 고무의 密度

M: 加黃前의 고무의 平均分子量

M_c: 架橋點사이의 重合體의 平均分子量

R: 가스恒數

T: 絕對溫度

여기서 未加黃고무의 分子量이 클 때에는 式(5)는

$$f = \frac{\rho RT}{M_c} A_0 \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \quad (6)$$

이와같은 關係는 嚴格히 말하여 熱力學的으로 平衡이 이루어졌을 때에 限하여 適用可能하다. 또한 히스테리시스(hysteresis)효과가 存在하며 外力에 對한 引力도 伸長速度에 따라 많이 달라진다는 것은 잘 알려져 있다. 引張試驗時에 이와같은 히스테리시스效과를 克服하기 위하여 引張速度를 規定하는 것이 바람직하다. 그러나 이것이 架橋度를 決定하는데 있어서는 明白히 充分한 條件이라고는 할수가 없기 때문에 평운試料에 對하여 直接 스트레스를 測定하는 등의 方法도 取하고 있다.

所謂 영스모듈러스(Young's modulus)(E)의 架橋度와 의 關係가 成立되는 程度의 약간의 伸長時, E는 f. A₀. Δl로 定義할수 있으며 l는 試料의 原거리, Δl는

느러난 거리이다. 이때에 α(伸長率)面에서 본 E는:

$$E = f/A_0(\alpha - 1)$$

로 表現되며 (6)式에서의 f를 代置하면

$$E = \frac{\rho RT \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right)}{M_c(\alpha - 1)}$$

아주 적게 잡아당겼을 때에는 α는 1에 가까와 지므로 (α-1/α²)/(α-1)은 3에 가까와진다. 따라서

$$E = 3\rho RT/M_c$$

架橋度의 計算에는 이 式을 많이 利用한다.

c. 架橋強度 및 引張強度

加黃體를 評價하는데 있어서 技術的인 重要性을 지니고 있는 引張強度가 架橋度와 聯關性을 가지고 있다는 事實은 興味있는 일이다. 이와같이 引張強度가 試料의 架橋度에 크게 依存하고 있기는 하나 다른 面에 있어서 고무를 잡아당겼을 때에 加黃고무分子鎖의 配合된 結晶性이 큰 影響을 미치게 한다는 事實을 그대로 넘겨서는 안된다.

引張強度와 架橋度와의 關係를 처음으로 究明한 사람은 Gee¹⁾이며 이분은 天然고무에 對한 黃-促進劑系의 效果를 研究하였었다.

黃架橋系에서의 化學的性質을 究明하는 것은 事實上 복잡하기 때문에 Flory 등은⁴⁾ 黃을 使用하지 않은 非黃架橋系의 加黃體에 對하여 먼저 생각하여 보기로 한다.

그림 2는 架橋系로서 decamethylene-bis-methyl azodicarboxylate,²⁾ bis-thioladipic acid,³⁾ 및 tertbutyl peroxide를 써서 만든 加黃體의 架橋度 및 引張強度의 關係를 나타낸 것이다.

여기서 bis-thioladipic acid 및 tert-butyl peroxide系는 벤젠에서의 膨潤測定法으로 架橋度를 決定하였고 azodicarboxylate系는 化學的 演繹法에 依하여 決定하였다.

이 그림에서 보는바와 같이 모든 경우에 있어서 引張強度는 약 5×10⁻⁵ 몰/g 까지 增加하였다. 다시 말하면 azodicarboxylate의 경우에는 5×10⁻⁵에서 最高值를, tert-butyl peroxide系에서는 7×10⁻⁵ 몰/g에서 最高值를 나타내었다. 그런데 後者の 경우에는 그 값을 μ=0.395를 써서 벤젠溶液속에서의 平衡膨潤時에 얻은 것이며, 폴리머-溶液相互作用時에 보다 바람직한 係數로 알려진 μ=0.422를 代入하면 架橋度의 값은 5.2×10⁻⁵가 되어 값의 差異는 거의 없다고 볼수가 있다.

大概의 경우 架橋度가 5×10⁻⁵ 또는 7×10⁻⁵에서 各 各引張強度가 最高值를 나타내며 架橋가 그 以上되어도 引張強度는 떨어지는 것을 볼 수가 있다. 그런데 bis-thioladipic acid의 경우에는 그림에서 보는바와 같이 그 以上の 架橋度를 얻지 못하였기 때문에 引張強度의 下降을 볼 수가 없다.

架橋도가 증가함에도不拘하고引張強度는一定한點에서最高値를 나타내는 것은加黃技術上最高加黃이最大의架橋度를 가지지 않는다는 것을 나타내는 것이며 이理由는引張時分子鎖의配向에依한結晶性과關係된다고 보고 있다

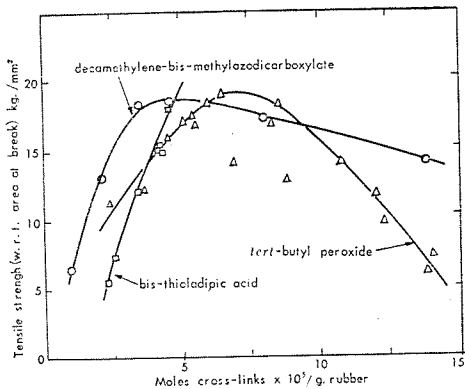


그림 2. Dependence of tensile strength on cross-link intensity for natural rubber vulcanised by non-sulphur agents

그림 2.에서는非黃—架橋系에서의架橋도와引張強度와의關係를 나타낸 것이며前述한바와같이結晶性과의關係를檢討하기前에 다음에說明하는黃—架橋系에서의引張強度와架橋도와의關係를 살펴보기로 한다.

그림 3은黃單의架橋系,黃—ZDC(zinc diethyldithiocarbamate)系 및黃—MBT-DPG(MBT: mercaptobenzothiazole, DPG: diphenylgeranidine)系架橋系에서의架橋도와引張強度와의關係를 나타낸 것이다.

셋中後者の 들은促進系에서亞鉛華(ZnO) 및 스테

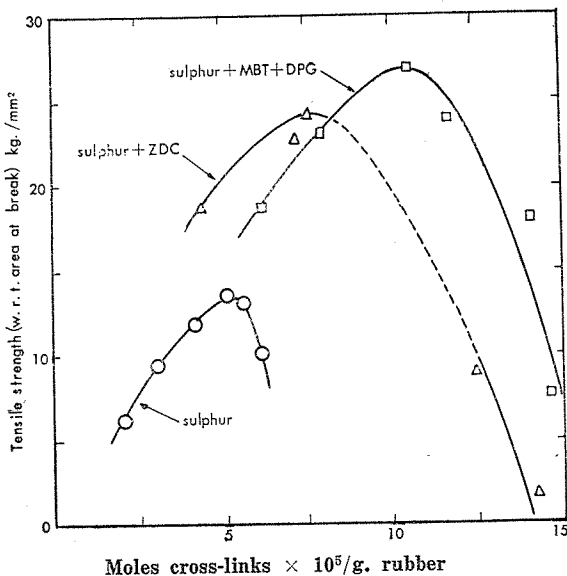


그림 3. Dependence of tensile strength on Cross-link intensity for natural rubber vulcanised by sulphur System (Gee)

아르酸이 包含되었다.

이 그림에서 特히 눈에 띄는 것은非促進系의黃單의加黃系는最高引張強度가 다른 들에 比하여顯著하게 떨러지고 있는事實이다. 즉黃單으로加黃한加黃體는 이와같은面에서質의으로相當히 떨러진다는 것을 알 수가 있다. 또한 이들事實로부터加黃促進劑의役割은 단지加黃速度를 빨리하여 준다는 것 뿐만 아니라加黃體의物理的強度를附與한다는데 더 큰意義를 가지고 있다. 즉, 促進劑는 하나의觸媒로서만 作用하는 것이 아니고化學的으로架橋結合網狀組織에直接 關與하고 있다는 것을 나타내는 것이며 이에對하여는 보다 明確한 研究와 調査가 이루어져야 할 것으로 生覺한다.

d. 架橋密度的表示

架橋密度(Cross-linking Density)는架橋度(Degree of Crosslinking), 架橋強度(Crosslinking Intensity) 또는加黃度(Vulcanization Index) 등으로 表現되고 있으나結局 모두 마찬가지로 뜻을 가진 同意語이다. 卽“고분子鎖全體의構造單位의數에對한架橋를한分子鎖의構造單位(架橋點)의比”라고定義할 수가 있다. 測定法으로는溶劑에依한膨潤度法 및 모듈러스法の 두가지가 있다.

架橋도와關係되는文獻에는 반드시引張強度와의相關關係를 나타내는表가 있고普通 x軸의座標가 moles cross-links $\times 10^5/g \cdot rubber$, $M_c^{-1} \times 10^4$, 또는 $\nu_0 \times 10^{-4} (mol/cm^3)$ 등으로 表示되어 있다.

그림 1에서說明한바를反復하면 $1/2M_c \times 4 = 2M_c$ 즉 $2M_c$ 에對하여 1個의架橋點이存在하게되며 1 gram mol.의加黃體는 $1/2M_c$ 에 해당하는架橋를 가지고 있다.

예를 들어 M_w 가 20,000인 고분子鎖로된素練 고무가 있다고 하자. 加黃後의架橋點間의鎖分子量, M_c 가 1,000~10,000 이라면 이加黃고무의架橋密度는 다음과 같이 하여서求할 수가 있다.

$M_w/2M_c$ 이므로

最短 M_c 일때; $20,000 \div 2 \times 1,000 = 10$

最長 M_c 일때; $20,000 \div 2 \times 10,000 = 1$

그리고 이때의表示單位는 $10^5/2M_c$ 이다.

모듈러스法에依한架橋密度는膨潤法이理論的인데 比하여實際로現場에서引張試驗機로測定이可能하다. 다만 100%以下의低伸長率로彈性領域內에서測定하여야 한다. (6)式에서

$$f = \frac{\rho RT A_0 \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right)}{M_c}$$

로 M_c 를求할 수가 있다.

表 6 및 圖 5 카아카스코오드의 種類
(乘用車用타이어 만임)

品名	新車用		補修用	
	比率	本數	比率	本數
포리에스텔	88%	3,617萬本	67%	8,911萬本
레이용	11	452	24	3,192
나이롱	1	41	9	1,197
計	100	4,110	100	13,300

圖 5-A 新車用

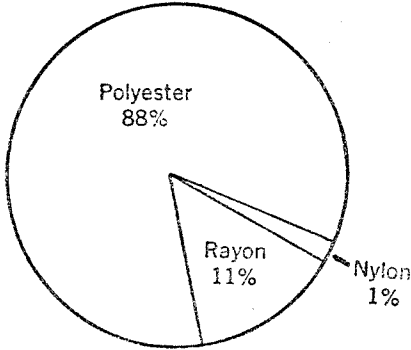


圖 6-A 新車用

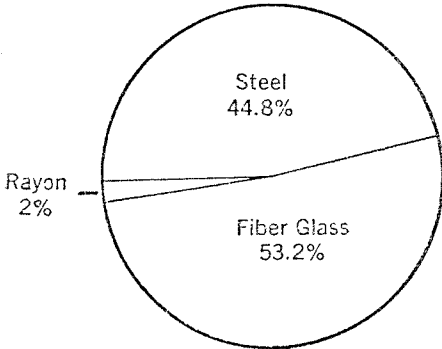


表 7 및 圖 6 벨트코오드의 種類

品名	新車用		補修用	
	比率	本數	比率	本數
화이버어그라스	53.2%	1,758萬本	66.6%	5,279萬本
스티일	44.8	1,480	21.1	1,673
레이용	2.0	66	11.4	904
아라미트	0.0	0	0.9	71
計	100.0	3,304	100.0	7,927

圖 5-B 補修用

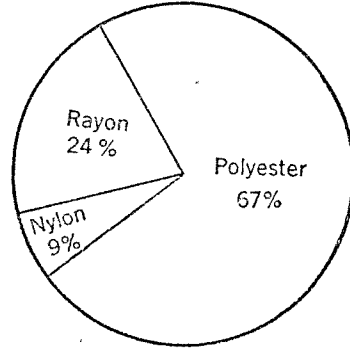
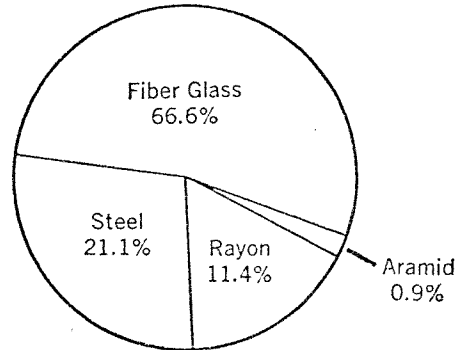


圖 6-B 補修用



<75. 4 日本月刊 타이어誌>

(13 p에서 계속)

그런데 여기에서의 Mc는 架橋密度가 아니고 網狀結合鎖濃度로 하여 單位도

$$\nu_0 \times 10^{-4} (\text{mol}/\text{cm}^3)$$

여기서 ν_0 는 crosslink 單位數를 나타내는 1萬分の 1單位이다.

이러한 結局은 同一한 加黃度의 進行을 架橋密度代身에 같은 뜻의 網狀結合鎖(Mc)濃度를 利用한 方法에 지나지 않는다.

그러면 어찌하여 같은 單位와 表現을 하지않는가 하면 亦是 測定方法이 다르므로 해서 同一한 加黃에 對하여도 同一한 값이 나오지 않기 때문이다.

一般的으로 模得리스法이 큰 數字를 나타내는 傾向이 있으나 配合方法에 따라서도 純 고무配合인 境遇와 補強劑를 含有한 二次架橋效果가 있는 實際配合인 경우

에 있어서 各各 다르며 前者일 때에는 膨潤法이 보다 正確하며 後者の 경우는 模得리스法이 適合하다고 한다.

文獻

- 1) Gee, G., J. Polymer Sci., 2, 451(1947)
- 2) Flory, P.J., J. Polymer Sci., 4, 435(1949)
- 3) Cuneen, J.L., J. Appl. Chem., 2, 353(1952)
- 4) The Applied Science of Rubber, W.J.S. Naughton, Edward Arnold, London(1961)
- 5) ゴム技術の ABC, p.76(1973) 日本ゴム協會東海支部發行
- 6) 白南哲, 고무工學會誌 Vol.10, No.1(1975)
- 7) 箕浦有二, 日本ゴム協會誌, Vol.48, No.5, p.257(1975)
- 8) 金子秀男, Polymer Friends, Vol.12, No.1, p.39(1975)

編輯者註: 本文中의 1) 2)等番號는 引用文獻의 1), 2)等을 引用했다는 뜻임.