

Blooming 에 對하여

고무용 솔어 강좌 (第 5 回)

李 賢 五*

차 례

1. Blooming 의 定義
2. Blooming 의 影響을 주는 因子
 - i) polymer 의 構造에 의한 配合劑의 溶解性과 blooming
 - ii) Dusting powder zinc stearate
 - iii) Blooming 의 速度
 - iv) 微汚染性老化防止劑의 配合量과 blooming
 - v) 칫내림(mastication)과 黃의 溶解度
 - vi) Ozone 防止劑와 paraffin 의 併用效果
 - vii) 고무와 黃의 loading phr
 - viii) 未加黃고무의 表面 blooming.
 - ix) 고무製品에 halogen 處理로 blooming 防止 및 紫外線防止
 - x) 有效加黃과 blooming.
 - xi) 未加黃고무의 放置日數와 加黃고무와의 關係
 - xii) 熟成과 blooming
 - xiii) 可塑劑 및 軟化劑가 stearic acid 에 미치는 影響
 - xiv) 汚染性配合에서 充填劑와 polymer 의 效果
3. 試驗 法
 - i) Blooming 량의 定量法과 blooming 층의 測定
 - ii) 薄板加黃物 表面의 白色浮上物
 - iii) 고무配合藥品의 溶解度
 - iv) 고무 表面의 paraffin 및 blooming 膜의 두께 測定

4. 其 他

- i) Oil breed 와 tackifier (특히 petroresin 系의 blooming 區別)
- ii) 酸化 Titan 의 chalking 과 frosting.
- iii) 顏料의 表面 blooming.
- iv) EPDM 과 blooming.

1. Blooming 의 定義

未加黃 或은 加黃고무中의 配合藥品이 고무의 內部로 부터 移動되어 表面으로 析出하여서 고무의 表面을 被覆하는 現象을 말하고 黃, paraffin, Stearic acid 및 어느 種類의 老化防止劑등은 blooming 되기 쉬운 것이다. 그러나 이와같은 現象으로 frosting 이라는 現象이 있어 자칫하면 이 現象을 blooming 現象으로 錯覺을 이끄는 일이 많은데 blooming 과 frosting 現象은 根本적으로 그 原因이 다르므로 이 識別에 慎重을 기하지 않으면 안된다.

이 frosting 現象은 주로 炭酸石灰가 그의 主原因이 되므로 그의 識別法으로는 blooming 現象은 그 物品을 加溫하므로써 그 現象이 쉽게 消失되나 frosting 現象은 그 現象을 이끈 物品에 대하여 酸을 一滴 떨어뜨리면 그곳에서 CO₂의 放出을 한눈으로 볼 수 있으므로 손쉽게 識別할 수 있는 것이다.

그리고 Blooming— 現象은 즉 黃이 고무에 대한 溶解度의 溫度差가 原因이 되어 생긴 結晶核이 成長된 것으로 表面移向은 擴散速度에 의한다. 그리고 各種고무는 溫度差에 따라 이의 溶解度도 相異한 바 各種고무의 溶解度는 표 1과 같다. 또한 擴散速度은 溫度가 높을수록 큰 것이다.

* 仁荷大學校 工科大學

표 1 各種고무의 各溫度에 대한 溶解度

區 分	溫 度(°C)								ΔH kcal/mole
	30	40	50	60	70	80	90	100	
SBR 1500	1.01	1.37	1.94	—	—	—	—	—	6.76
IIR(2.5% Isoprene)	—	0.05	0.35	0.79	1.13	1.68	—	—	11.9
RSS	—	1.19	1.55	2.06	—	—	—	—	5.67
SBR 1023(12% styrene)	1.28	1.80	2.52	3.45	4.60	6.13	8.03	10.15	7.32
Air dried Hevea	—	1.07	1.48	1.76	—	4.11	5.63	—	7.90
Polyisoprene	—	0.045	0.31	0.76	1.06	1.70	2.25	—	12.1

이제 C_s 을 飽和濃度, x 을 距離, D 을 擴散速度 d 를 試料의 두께 t 을 時間이라하면

다음式으로 표현되며

$$\frac{C_s - C}{C_s} = \frac{4}{\pi} \left[\left(\frac{-D\pi^2 t}{4d^2} \right) \cdot \sin\left(\frac{\pi x}{2d}\right) + \frac{1}{3e} \left(\frac{-9d\pi^2 t}{4d^2} \right) \cdot \sin\left(\frac{3\pi x}{2d}\right) + \dots \right]$$

의 關係가 있으며

$$t \gg x \approx d \text{인 경우}$$

$$\frac{C_s - C}{C_s} = \frac{4}{\pi} e \left(\frac{-D\pi^2 t}{4d^2} \right)$$

$$\log \frac{C_s - C}{C_s} = -\frac{D\pi^2 t}{4d^2} + \log \frac{4}{\pi}$$

단 $D = Ke^{-E/RT}$
 황의 擴散定數 D 는 표 2 와 같이 溫度와 함께 크게 되는 것이다

표 2 D 값 cm^2/sec

溫 度(°C)	Pale Crepe	SBR-1006
40	0.507×10^{-7}	—
50	0.925×10^{-7}	1.47×10^{-7}
60	2.50×10^{-7}	3.16×10^{-7}

blooming 을 防止하는 데에는 配合法에 注意함과 同時에 加工中의 溫度差에 留意하지 않으면 아니된다.

다시 無黃架橋法도 어느 種類에는 效果의이나 非溶解性黃 例로서 Spider sulphur, 'MG' sulphur VA-7 등이 있다.

그리고 析出이라는 現象과 比較하여 보면 原則적으로 다른 것이다.

즉 析出이라는 것은 物質이 표면으로 나오는 것이고 狀態적으로 볼때에는 다르다 하겠다.

無機充填劑의 blooming 에 대하여는 純粹한 無機充填劑가 고무에 용해성이 없다. 따라서 blooming 도 없겠으나 최근에는 無機充填劑의 表面을 有機物質로 表面處理를 하는 補強劑가 많은데 이러한 경우에는 無機充填劑의 表面에 coating 된 有機物質은 當然히 blooming 이 되어진다.

그리고 blooming 은 溫度에 대하여는 一般的으로 영

향을 받지 않는다.

溫度와 水分은 極성이 매우 강한 物質로서 고무表面이 極性化되면 非極性物質이 吸引될 수 없지만 溫度가 상당히 오랫동안 계속해서 고무에 接觸하는 경우에는 空氣中の 酸素나 ozone 등이 濕氣中에 吸收 溶解되어 영향을 받게된다.

그 결과 고무表面이 老化되어 crack 을 形成하게 되고 frosting 을 일으키게 된다.

이와 같은 frosting 現象은 溫度의 影響이 매우甚할 때 생기며 장마때에 특히 많이 나타난다.

그런데 frosting 에 關하여서는 絕對적으로 溫度의 影響이 크나 黃과 paraffin 의 blooming 은 溫度와는 전혀 無關하다.

blooming 의 表面은 배합고무중에 存在하고 있는 物質의 溶解度의 溫度變化에 起因되는 것으로 그림 1 에 나타낸바와 같이 용해도의 溫度 slope 가 急激하고 溶점이 낮은 쪽일수록 氣溫에 의한 溶解度가 大端히 敏感하고 blooming 성이 顯著하게 나타난다.

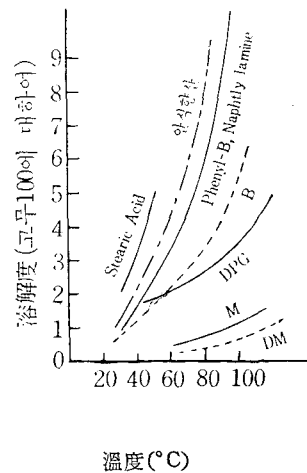


그림 1 各種配合藥品의 고무 溶解度 및 溫度曲線

2. Blooming 에 影響을 주는 因子

i) Polymer 의 構造에 의한 配合劑의 溶解性과 Blooming

Polymer 의 種類 즉 고무類에 따라 分子量이나 結晶性 및 分枝의 形態에 따라 配合劑의 溶解度가 어떻게 變하는가에 重要한 題의 하나이다.

polymer로서 제일 크게 影響을 주는 것은 極性이라고 할 수 있다.

極性與否와 Solubility paramater 의 값을 糾明하여야 할 것이다.

같은 極性이나 雙極子의 값을 갖는 polymer 는 相溶性이 좋다는 이론이된다. polymer 의 分子量이 크면 클수록 溶解性은 反對로 적어진다.

結晶性이 크다고 하는 것은 結晶化傾向이 강한 것이라고 말할 수 있다.

그리고 그 自體의 結晶으로 因하여 配合劑와의 溶解性을 拒否하게 됨으로 效果의인 조치로서 Polymer 內部에서의 妨害物을 構築하고 親和性的의 中間媒介物을 投入하여 結晶化를 防止할 必要性이 있다. 따라서 結晶性이 강한 고무는 그만큼 blooming 性이 강하여 진다

分枝가 있는 polymer 일수록 結晶하기가 어렵게됨으로 配合劑와의 溶解性은 比較的 增大된다고 한다.

ii) Dusting powder 와 Zinc stearate

고무의 接着에는 一般적으로 zinc stearate 를 쓰는 것이 常識이지만 blooming 을 일으키기가 쉽다. 이에 대처할 만한 것으로는 White carbon 이나 $MgCO_3$ 등이 있으며 接着에도 妨害가 되지 않고 blooming 의 影響도 적어 適當하다고 할 수 있다.

打粉이 必要以上으로 많으면 接着不良이 됨으로 打粉을 使用할 경우에는 다음段階로 吸引하고서 使用할 必要가 있다.

最近 Europe 에서는 이 打粉을 使用하지 않고 있으며 使用하는 境遇에는 液狀打粉으로 하여 特殊한 活性劑를 使用하던가 하고 있다. 第一 簡單하고 衛生的인 것으로는 polyethylene 의 얇은 film 을 embossing 하여 凹凸를 많이 만들어 이를 고무 sheet 사이에 1枚式 插入하므로 相互接着을 防止하고 있다. 使用된 주름진 polyethylene 은 liner로서 다시 calender 에 걸어 여러 번 使用할 수 있으며 粉塵이 없으므로 打粉보다 衛生的이고 相互接着을 防止하는데도 效果의이다.

iii) Blooming 의 速度因子

Paraffin, Sulphur, Accelerator 의 Blooming rate 는 溫度의 影響인자를 첫째로 들 수 있고 그리고 配合고무 중에 들어있는 上記物質들의 濃度를 말할 수 있으며 加黃이나 또는 첫내림(Mastication)에서의 시간등의 3가지를 대체적으로 blooming 을 左右하는 基本的因子로서 말할 수 있다.

iv) 微汚染性 老化防止劑의 配合量과 blooming

고무配合比에서 汚染性 老化防止劑의 使用量을 正確하게 計算하여 算出하기란 困難하며 어떤 老化防止劑가 얼마程度의 phr까지는 大體로 좋다는 뜻으로 밖에 는 말할 수가 없다.

즉 blooming 이 생기지 않는다는 意味로서의 phr 限界를 解析할 수 밖에 없다.

blooming 生成의 原因의 하나로 場所依存性을 들 수 있다. 또한 日氣 變化에 따른 日氣依存性을 들 수 있는 것이다.

이들은 모두 物理的作用에 의한 것으로 定量的인 意味로서는 配合 phr를 決定하기가 어렵다.

어떤 사람들은 汚染이라는 것을 表面이 strain化하는 것으로 Strain 그 自體로 解析하고 있으며 두 物體가 接觸하고 있을 때는 Breed에 의하여 Strain이 된다고 하며 Breed는 shed의 現象이라고 말하고 있다.

고무부분에 接觸하고 있는 깨끗한 plastic이나 金屬이 blooming에 依하여 腐蝕이 될 수 있으며 銀面에 試片을 만들어 이들을 調査하여본 結果 合成고무에 有機促進劑나 老化防止劑 및 Sulphur 등이 存在할 때에는 例外없이 모두 金屬面을 더럽히게 하였다. 加黃 control이 어렵기는 하지만 peroxide 加黃劑로서 이와 같은 現象을 除去할 수 있다.

v) 내림(Mastication)과 黃의 溶解度

내림으로 고무自體가 柔軟하게 되고 液體化되어 舉動이 容易하여짐으로 고무에 對한 黃의 溶解度가 增加하게된다. 同時에 黃의 移動이 甚하게되어 blooming이 容易하여지며 이와같은 現象은 接着劑로 使用되는 고무풀에서 blooming이 잘 일어나는 것으로도 理解가 될 것이다.

이때에는 점점 커진 黃의 針狀結晶粒子가 直接고무表面으로 噴出된다.

그러므로 내림을 너무 많이 행하는 것은 blooming을 促進시키게 되므로 바람직한 일은 못된다. 黃의 blooming은 고무에 대한 溶解度外에 고무자체가 가지고 있는 粘度變化에 影響을 받는다.

Mooney 指數가 낮아지면 그러한 고무는 結晶性物質을 析出하기가 매우 쉽다고 하는것은 當然시된 事實이다. 아래 그림은 고무중의 황의 溶解도를 나타낸 것이며 飽和限界點으로서 黃의 溶解安定性を 알 수 있다.

vi) Ozone 防止劑와 paraffin 의 併用效果

Ozone 防止劑로서 isopropyl phenyl paraphenylene diamine 과 paraffin wax 를 併用하였을 때 Damatiotest machine 에 의하여 靜的試驗 動的試驗 및 連續動的試驗을 행하였을 적에 그에 對한 그 效果의 試驗結果를 보면 wax 을 配合하였을 때는 振幅이 크면 클수록 龜裂이 쉽게 생기어 crack 部分이 ozone 의 영향을 받기 쉽다. 그러나 靜的인 試驗과 paraffin 의 膜에 龜裂이 쉽게 생기지 않을 정도인 動的試驗에서는 당연히 wax 添加效果를 볼 수 있었다.

이것은 wax 가 ozone 으로부터 保護壁의 役割을 充分히 할 수 있다는 結果이며 1個所 龜裂이 始作되던 應力이 集中되어 crack 가 커지므로 微細한 龜裂을 賦與하는 劣化防止劑나 耐屈曲龜裂防止劑를 使用할 必要가 있다.

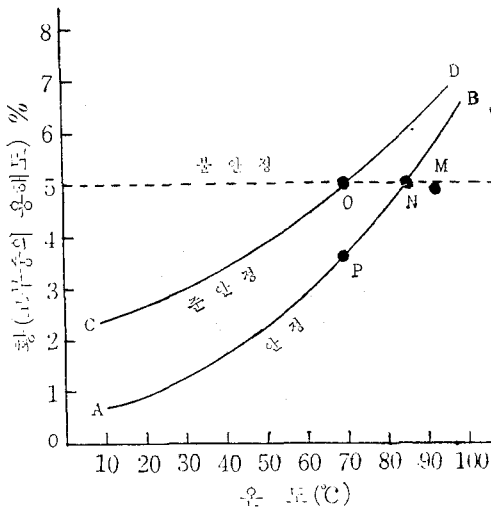


그림 2 고무중의 황의 용해도 및 포화특성곡선

vii) 고무와 黃의 Loading phr

NBR 에 黃을 3~6 phr 配合한고무生地와 30~40 phr 配合(Ebonite 배합), 고무生地에서 黃의 Loading 량이 적은 前者의 경우가 blooming 이 생기고 後者의 경우에는 생기지 않는다.

일반적으로는 Sulphur blooming 을 생각할 때 과잉의

Sulphur 는 理論上 全部 Blooming 될것이라고 생각이 되나 실제로 있어서는 그 反對現象이다.

이러한 原因은 고무와 黃과의 平衡關係에서 오는 結果로 黃의 量이 어느 限度以上이 되면 黃自體가 結合反應을 일으켜 굳어지게되고 고무와는 量的으로 平衡을 이루게 되므로 黃이 고무表面에 噴出할 수가 없다는 것이다.

그런데 고무의 量이 壓倒적으로 많으므로 兩者 사이에 量的 平衡이 깨어지면 少量의 黃은 分子結合이 늘 어지게되고 結果적으로 Blooming 을 일으키게 된다는 것이다. 고무와 黃이 量的으로 平衡으로 되어 있을 때에는 두 物質 사이에 壓縮平衡이 이루어져 黃 blooming 이 어렵게 된다고 한다.

天然고무에 黃을 多量으로 配合하면 二重結合이 全部飽和되어 버리고 생고무의 分子運動이 매우 壓縮되어 黃이 表面으로 移行하는데 妨害가 되지만 少量일 때는 고무分子 5,000,000 에 對하여 1 의 比率로 分散되어 고무分子的 壓縮運動이 매우 甚하게 일어나 黃이 表面으로 移行하게 된다는 것이다.

以上の 말을 綜合하여 보면 고무 分子속에 黃이 溶解된다는 말은 黃의 濃도가 커지면 고무分子가 黃속에 溶解된다는 말로 表現할 수 있다고 하겠다.

viii) 未加黃고무의 表面 Blooming

未加黃고무의 表面에서 黃이 많아 Blooming 을 할 경우 이와 같은 表面의 黃은 加黃에 影響이 없는지 또는 고무의 表面은 黃때문에 過加黃되나 않는지 그 與否에 對하여 궁금히 여기는 사람들이 많다. 黃이 고무表面에 噴出하면 그 만큼 고무內部的 絕對濃도가 줄어드는 結果가 된다. 또한 黃이 고무의 表面에서 流動함으로써 總括적으로 보면 加黃이 느려지게 된다. 고무表面에 增加된 黃의 濃도로 因하여 過加黃에 對하여 黃이 고무의 組織內에 密着되어 있어야만 즉 黃과 고무는 아주 가까와야만 加黃이 일어남으로 黃의 表面密度的 增加만으로서 過加黃은 일어나지 않는다.

ix) 고무製品の Halogen 處理로 Blooming 防止 및 紫外光線防止

고무表面에 halogen 處理를 행하는 것은 CR 의 얇은 film 을 입히는 結果가 되어 紫外線防止效果가 確實하다.

blooming 에 對한 效果는 確實하지 않지만 고무表面이 極性化됨에 따라 고무의 黃溶解性이 遮斷되어 一種의 "바리아" 效果를 얻어 防止할 수 있다고 생각한다.

그런데 halogen 處理自體가 問題이고 中和의 세척 등이 不確實하면 表面이 굳어지게 되고 微細한 crack

가 생기어 動的인 條件下에서 ozone의 劣化에 對한 效果가 不良하게 된다.

(x) 有效加黃과 Blooming

EV方式에서 少量의 黃과 Diethylene urea로 加黃時間을 短縮했을 때 過加黃이나 老化後에는 blooming이 生成되기 쉽다. EV方式에서는 黃의 量은 적지만 促進劑 TT가 4phr 정도로 使用된다.

그러므로 여기서의 blooming은 黃으로부터 이루어진 blooming이 아니고 所謂 促進劑가 TS로 變하므로 blooming되었다고 생각된다.

더욱 過加黃이 되면 PZ의 모양으로 되어 blooming이 되었다고 한다.

EV方式에서 thiourea를 配合劑로서 使用하였을 때는 고무의 표면이 매우 거칠거칠하고 斑點이 생기며 다량의 光澤촉진제를 使用하므로써 촉진제의 blooming과 또한 同時에 thiourea에 의한 표면의 粗惡性 때문에 더욱더 blooming이 되어지는 것 같다. 天然고무技術情報에 기록되어 있는 배합의 일례를 들면 고무 100, 黃 25, 促進劑로 CZ를 사용한 배합으로는 그다지 blooming이 없다고 하나 老化성이 不良하여 100°C에서 7日間 老化한 것은 경도가 몹시 감소하였다고 한다. 최근에 日本產으로 Thioline disulfide라는 促進劑가 있으며 이를 使用해본 結果 blooming 효과가 매우 良好하였다.

xi) 未加黃고무의 放置日數와 加黃고무와의 關係

天然고무에 carbon black을 가해준 黃配合에 tire生地를 2個月程度까지 放置하여 두었다가 加黃뒤의 고무의 物性을 觀察하여본 結果 表面에 carbon structure에 對한 變化는 알수 없으나 Mooney 粘度에서는 變化가 있었다.

天然고무는 3~4 정도 上昇되고 SBR은 反對로 조금 내리는 傾向을 보였으며 加黃고무의 物性は 전혀 그 差가 없었다.

xii) 熟成과 Blooming

Blooming과 關係되는 因子는 매우 많아서 그 原因을 說明하기가 困難할 때가 많다. 熟成時間과 blooming과의 關係는 없지만 熟成시키는 方法에 따라 例를 들면 roll 내림뒤 즉시 차가운 地面에 直接接觸이 되면 急冷되어 blooming이 불어난다. blooming이 일어나지 않는 熟成方法의 하나로 Roll溫度를 漸次 낮추면서 batch를 내리면 blooming이 생기지 않는다.

最近이 많이 使用되고 있는 熟成方法을 簡略化하는 方法의 하나로 고무 加溫室을 쓰는 方法이 있다. 加熱

溫度가 너무 높아 70°C 정도가 되면 酸化될 憂慮가 있으며 黃의 溶解度가 增加하여 blooming의 機會가 또한 增加할 憂慮가 있으므로 若干 低溫인 50~60°C에서 放置하는 것이 좋다.

低溫인 常溫에서 一晝夜 放置할적에는 10°C 上昇할 때마다 熟成時間이 半으로 줄어진다는 것은 하나의 法則으로 되었으며 常溫에서 一晝夜 放置하는 것보다 50°C에서 放置하면 熟成時間을 수 시간으로 短縮할 수 있는 效果를 얻을 수 있으며 實際로 各工場에서 採擇하고 있다. 黃이나 促進劑를 넣은 carbon master batch나 Banbury mixing과 같은 強力한 破壞應力을 가한 고무에 대하여는 blooming에 關係없이 疲勞回復을 賦與하기 위하여 熟成은 絶對로 必要하다.

未加黃고무의 生地를 貯藏하여둔 場所에 따라 Blooming問題가 아닌 熟成의 問題가 생길 때가 있다. 창을通하여 들어오는 日光에 接觸되는 生地는 햇빛으로 인하여 加溫되어지므로 그 부분이 속성되어지며 陰地에 방치하여 있는 것은 熟成되지 못하므로 同一條件으로 加黃하였을 경우에는 物性に 差異가 생긴다.

xiii) 可塑性 및 軟化劑가 Stearic acid에 미치는 影響

어떠한 可塑性나 軟化劑를 莫論하고 大體적으로 可塑性는 極성이므로 stearic acid는 carbonic acid基가 있어 極性物質이기 때문에 可塑性와 充分히 結合된다. 즉 可塑性와 軟化劑等이 充分히 들어 있는 고무 配合에 stearic acid를 가해주면 전부 溶解되어 도리어 고무表面에 나타나지 않는다.

다시 말하면 blooming이 쉽게 일어나지 않으며 可塑性나 軟化劑가 많은 配合는 stearic acid의 blooming을 抑制하는 效果가 있다.

xiv) 汚染性配合에서 充填劑와 Polymer의 效果

汚染을 防止하기 위하여 平板狀結晶의 充填劑를 使用하면 效果를 볼 수 있다.

그와같은 充填劑로는 aluminium powder나, mica, clay 등이 있으나 最近에는 “이스트롱 페파”라는 것도 이것의 一種이다. talc같은 充填劑는 分散이 대단히 減少되며 平板狀이 아닌 充填劑보다 減少된다고 한다.

polymer에 對하여는 glass轉移點이 높은 것이거나 極성이 큰 것을 使用하면 分散이 極히 減少된다.

活性炭과 老化防止劑를 混合하여 配合하므로써 活性炭含有層을 만들어 blooming이나 汚染에 對하여 어느 程度 brake를 걸수 있다.

時日이 지나면 効力이 減少되지만 吸着性を 念頭에

두고 channel black 을 사용해본 結果 blooming 을 遲延시키는데 効果적인 것을 알았다.

또 吸着性을 가진 珪藻土를 再生고무에 配合하므로서 再生고무의 變色度를 어느 程度 防止할 수 있다.

3. 試 驗 法

1. Blooming 量의 定量法과 Blooming 層의 測定

各種 配合劑의 blooming 량은 普通 acetone 抽出 殘渣量으로 定하고 있다.

blooming 層은 電熱器로서 表面을 溶解시켜 spot hole 을 만들고 顯微鏡으로 구멍의 長이를 測定하는 것으로 “베스트”氏에 의하여 그 嚆矢가 되었다.

ii) 薄板加黃物 表面의 白色浮上物

NR 및 SBR 을 使用한 carbon 配合에서 薄物加黃物 表面에 微細한 白色의 浮上物이 發生하는데 이에 對한 鑑識方法은 紫外光線을 照射하면 發散하는 螢光을 띠운다. wax 같은 것이 라면 紫色의 螢光을 띠운다. 紫外光線감識器로 表面의 異物을 定性的인 方法으로 試驗할 수 있는 方法이 日本고무協會誌 1930 年代의 것에 詳細히 發表되었다. 예를 들어보면 黃이나, 老化防止劑等 表面에 나타날 수 있는 物質에 紫外光線을 照射하여 螢光發電을 일으키어 쉽게 鑑定을 하는 方法이 詳述되어 있다. 其他 微量分析에 의한 定量은 現在로서는 確立되어 있지 않으며 단지 定性的인 方法만이 可能할 뿐이다. gasoline 이나 paraffin 의 透의性 鑛物油는 紫外線照射로서 紫色을 띄우는 白色光을 나타내며 white factice 나 black factice 등 鑛物油가 들어있으면 1/10000 程度의 極少量이라도 微妙한 螢光을 發散하므로 紫外線分析이 可能하다. 薄板加黃物이 빗물에 浸漬되었을 때 白色으로 變形될때가 있다.

이는 빗물로 因하여 고무溫度가 急激히 室溫以下로 내려갈때 黃 및 steric acid 또는 paraffin 같은 것이 blooming 되어 表面으로 나온 것이라 하겠다.

iii) 고무配合藥品의 溶解度

溶性黃을 例를 들면 CS₂에 溶解하는 경우에는 고무에도 溶解하지만 CS₂에 용해하지 않는 不溶性黃은 고무에도 溶解하기가 어렵다. 고무와 같은 高分子物質에 대하여 直接 溶解度를 計測하기란 어려운 일이다. 그에 代用되는 非極性溶劑를 使用하여 그에 對한 溶解度를 比較하면 大體의으로 고무에 對한 溶解度를 알 수 있다.

iv) 고무表面의 Paraffin 및 Blooming 膜의 두께 測定

고무를 表面에 對하여 直接 얇게 切斷하고 그切斷面에 celluloid를 amyle alcohol에 溶解시킨 液을 塗布하여 膨潤시키고 amyle alcohol이 蒸發한후 附着한 celluloid의 薄膜을 벗기어 이것을 位相差顯微鏡으로 보면된다.

그러면 고무의 表面에 析出해있는 paraffin의 두께를 確實히 測定할 수 있으며, 經驗한바에 의하면 blooming 層의 두께 5~10 μ 가 된다. 以上の 方法을 “순포”法이라고 하며 또 한가지는 “베스트”氏에 의한 方法으로 弱한 Heater를 고무表面에 接近시키어 wax 層을 溶解시키고 hole을 만들어 그 長이를 顯微鏡으로 測定하는 것이다.

이와 같이 하여 測定한 wax 層의 두께를 그림 3에 나타낸다.

그외의 測定法으로는 石油 ether을 使用하는 方法으로서 고무表面을 ether 液으로 세척하고 이를 蒸發시킨 뒤 남아있는 wax의 量을 測定하여 두께를 求하는 方法이 있다.

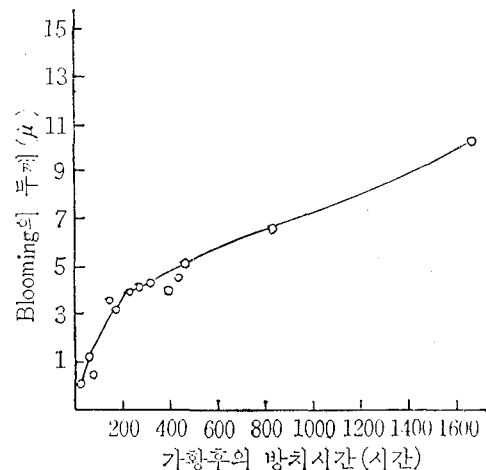


그림 3 Paraffin의 곡형적 Blooming 곡선

4. 其 他

i) Oil의 Breed와 Tackifier(특히 Petroresin) 系의 Ploomng 區別

oil의 breed은 대단히 빠르게 進行되지만 Tackifier의 breed은 相當히 느리게 進行되는 것이 크게 다른 點이라고 할 수 있다.

tackifier는 roll式내림뒤 2~3일이 지난 뒤에도

breed 現象이 일어나지 않는다는 것은 接着劑로서 NBR 를 使用하여 tackifier 를 配合하였을 때에는 tackness 는 즉시 생기지 않는다는 것이다.

現場에서 흔히 經驗을 하는바이다.

내립(mixing)된 一但은 어느 程度 熟成시키어 放置했을 때 內部的 tackifier 가 表面으로 移行됨으로서 tackness 가 생긴다.

이러한 點으로부터 볼때 oil breed 가 tackifier 의 breed 보다 時間的 影響을 많이 받는다고 볼 수 있으며 時間的 差異로서 breed 을 區別할 수 있다.

ii) 酸化 Titan 의 Chalking 과 Frosting.

chalking 과 frosting 은 相互 類似한 것으로 고무製品이 食品이나 醫藥品에 接觸할때에는 매우 困難하다.

酸化티탄을 混合한 配合物에서 純白色을 내고저 하거나 酸化 titan 이 光線에 의해서 光化學反應을 일으켜 還元되어 고무表面에 微細한 龜裂이 생길때 遊離되어 白煙의 現象을 일으킨다고 한다.

그 結果 chalking 과 frosting 이 생기며 酸化 titan 의 色이 淡青色 또는 紫赤色이 되기도한다.

이와 같은 現象은 微弱의 青色 또는 赤色現象을 나타내는 것이므로 實測上으로는 白色으로 보일뿐이다.

Bayer 社 같은데서는 酸化 titan 의 表面에 silica 같은 것으로 被覆을 시키어 光化學反應을 防止하고 있다 酸化 titan 은 一般으로 純白色配合이나 鮮명한 色調의 配合에 使用하는 것이므로 當然히 老化防止劑로서는 phenol 無着色性, 非汚染性的 것이 使用되어야 한다. 酸化 titan 에는 anatase 形과 rutile 의 두 가지가 있으며 고무에는 普通 Anatase 형을 쓰고있다.

anatase 형을 henol 系의 老化防止劑에 加하고(이 때 anatase 를 用器같은 것에서 直接 phenol 系의 老化防止劑에 석내립한다) 放置해 두면 대개는 pink 色으로 變한다. 正確한 原因은 알 수 없으나 酸化 titan 에 섞여 있는 分析 困難한 極微量成分이 原因인 것 같다. rutile 형은 着色과 隱蔽力이 훨씬 良好하며 phenol 系 老化防止劑에 添加하였을 때 anatase 形과 같은 變色이 일어나지 않는다.

iv) 顏料의 表面 Blooming

各種 Polymer 와 顏料의 化學構造上 特히 blooming 이 일어나기 쉬운 點을 注意를 要하는 경우가 있다. 고무用 顏料로서 無機質의 것은 原則上 blooming 을 일으키지 않는다.

그러나 無機質을 處理하여 만든 lake 顏料라는 것으로서 所謂 permanent red 나 permanent scarlet 라고 하는 것이 있으며 이들은 모두 lake color 이다.

最近에는 그다지 使用하지 않으나 過去에는 相當히 많이 使用한 着色劑였으나 그 當時에는 lake 顏料의 제조방법이 서툴러서 色이 손에 물어날 정도였고 소위 breed 現象이 흔히 일어나곤하였다. lake 顏料는 almina 와 그외에 無機質擔體에 有機染料를 固着하여 安定化시킨것으로 固着安定度가 不充分하던가 處理後에 洗滌이 不充分하면 고무의 表面이 blooming 되거나 色의 migration 이 일어나 汚染의 問題가 되었다.

특히 色의 migration 現象은 電氣 press 를 使用하여 180°C 以上의 高溫加黃을 할때에 흔히 일어남으로 180°C 以下의 溫度로 내려 安定化시킬 必要가 있다.

Phthalocyanine blue 를 原料로 하여 만든 lake 顏料를 使用하지 않으면 適當한 mold 加黃에서는 흔히 mold 을 더럽히게 되는 경우가 있으며 계속 그대로 使用할 때에는 汚損된 製品이 나오게 된다.

어떠한 경우에도 mold 의 掃除를 徹底하게 할 必要가 있다. 萬一掃除를 게을리하면 不良品을 만들게 된다.

iv) EPDM 과 Blooming

IIR 나 EPDM 과 같은 飽和性의 Polymer 는 不飽和性의 polymer 에 比較하여 같은 %의 黃이나, paraffin 이 溶解되어 있는 경우 그 黃이나 paraffin 을 排出한 후 析出되어 blooming 을 일으키는 傾向이 대단히 크다.

즉 飽和性의 고무쪽이 Blooming 現象이 甚하다는 것이 定說로 되어있다.

第3成分으로서는 現在 ethylene norbonen type 와 dichlorpentadiene type 의 EPDM 이 標準으로 되어 있으며 前者의 type 가 加黃이 빠르고 比較的 bloom 도적은 것으로 생각된다. 그러나 엄밀한 意味로 第3成分의 不飽和性 ethylene propylene 과의 사이에 相關性은 아직 밝혀져 있지 않으며 ethylene 과 propylene 의 比率에 의한 影響도 仔細히 밝혀 있지 않으며 今後 남아있는 問題의 하나이다.

現在 EPDM 의 商品化에 妨害가 되는 重要한 缺點으로는 blooming 이며 이를 防止하는 配合研究가 지금 으로서는 先決問題라 하겠다.

그런데 黃과 加黃促進劑를 使用하지 않고 peroxide 加黃과 같은 特殊加黃法을 使用하므로써 blooming 을 防止하는 것이 現在의 趨勢로 되어있다.