

金型汚染의 메커니즘

李 源 善

1. 序 論

고무工業이 發展하여 現在와 같이 되기 까지 約 150년이나 걸렸다. 이期間 加工機械, 合成고무, 配合劑, 加黃理論 等은 눈부신 發展을 하였지만 金型污染에 대한 研究나 防止策은 거의 제자리 걸음을 하고 있는 實情이다. 現在 고무工業에서는 生產의 合理化, 省人化가 큰 問題로 대두되고 있지만 그중에서도 重要한 解決策의 하나가 金型污染防止 對策이 아닐까 생각한다. 따라서 基礎的인 研究를 하는데는 汚染의 메커니즘을 알아야 되는데 잘 알지 못하고 있는 것이 現實이라 여기에서는 離型劑에 대한 하나하나에 대한 說明은 피하고 金型 汚染이 進行되는 狀況을 考察 說明하여 汚染 防止에 대한業務을 하는데 도움을 주고자 한다.

2. 金型用 金屬과 그 表面狀態

2. 1. 金型用 金屬

고무用 金型에 使用되는 金屬은 소위 SS材라고 말하고 있는 表1과 같은 一般 構造用 壓鋼材가 제일 많이 使用되고 있다.

고무用 金型은 耐久性이 要求되며 프라스틱工業에서는 機械構造用 炭素鋼 鋼材로서 SC材

가 使用되고 있다. SS材의 添付數字는 引張強度 (kg/mm^2)를, SC材의 中間數字는 炭素含有量을 (0.4%)를 나타낸다. 이외에 プラスティック 工業에서와 같이 高速, 高溫에서 多量生產하는 경 우의 金型材는 炭素工具鋼, 合金工具鋼, stainless鋼等이 使用되고 있다. SS材 및 SC材의 成分은 鐵中에 微量의 炭素, Mn, 其他 成分도 含有되어 있기 때문에 金型用으로서는 價格이 저렴하고 加工하기도 쉽고 또 窒化도 可能해서 많이 使用하고 있다. 最近에는 プラスティック 工業에서는 nickel, chrome, tungsten等이 含有된 金型用 鋼材가 耐久性도 좋고 다른 좋은 점이 많기 때문에 使用되고 있다. 金型을 만드는 會社 입장에서 볼 때는 金型材質로서는 切削加工, 放電加工, 研磨加工이 잘되는 것을 願하고, 使用하는 會社 입장에서는 硬하면서도 傷處가 잘 안나고 耐磨耗性도 좋고 汚染도 되지 않고 腐蝕도 적은 것을 願하고 있다. 그러나 加工하기가 쉬운 것은 軟하므로 傷處가 나기 쉽기 때문에 實際로는 加工이 쉬우면서 傷處가 잘 안나는 金型材質을 選擇한다는 것은 거의 不可能한 일이다. 鋼材로 만든 金型은 作業 및 取扱이 어려우며 녹이 잘나고 腐蝕도 생기지만 表面을 窒化 (Fe_{2-3}N)하면 防鏽效果가 커져서 녹나는 것을 防止할 수가 있다. 또한 스테인레스鋼을 使用하면 다시 安定되기 때문에 冷却水를 通過시키는 プラスティック用 金型에 많이 使用되고 있다.

表 1. 一般構造用 壓延鋼材

種類 및 記號

種類	記號	摘要
1種	SS 34	鋼板, 鋼帶, 平鋼 및 棒鋼
2種	SS 41	鋼板, 鋼帶, 平鋼, 棒鋼 및 形鋼
3種	SS 50	
4種	SS 55	두께 40mm 以下의 鋼板, 鋼帶, 平鋼, 形鋼 및 徑, 辺 또는 對邊距離 40mm 以下의 棒鋼

化學成分

種類	記號	化學成分 (%)			
		C	Mn	P	S
1種	SS 34	-	-	0.050 以下	0.050 以下
2種	SS 41	-	-	0.050 以下	0.050 以下
3種	SS 50	-	-	0.050 以下	0.050 以下
4種	SS 55	0.30以下	1.60以下	0.040以下	0.040以下

種類	記號	降伏點 및 耐力 kg / mm ² (N / mm ²)			引張強度 kg / mm ² (N / mm ²)	
		鋼材의 두께 ⁽¹⁾ mm				
		16以下	16以上 40以下	40以上의 것		
1種	SS 34	20以上 (206)以上	20以上 (196)以上	18以上 (177)以上	33~44 (333~431)	
2種	SS 41	25以上 (245)以上	24以上 (235)以上	22以上 (216)以上	41~52 (402~510)	
3種	SS 50	29以上 (284)以上	28以上 (275)以上	26以上 (255)以上	50~62 (490~608)	
4種	SS 55	41以上 (402)以上	40以上 (392)以上	-	55以上 (539)以上	

2. 金型鍍金

金型鍍金에는 工業用 크롬, 니켈, 無電解니켈鍍金方法이 있으며 現在 이 3 가지 鍍金方法이 모두 使用되고 있지만 고무 金型에는 주로 工業用 크롬鍍金 方法이 利用되고 있다. 工業用 크롬鍍金을 하면 硬度가 높고 耐磨耗性, 耐腐蝕性, 耐熱性, 離型性이 優秀하기 때문에 고무 金型, プラスチック 金型에 많이 하고 있다. 또한 長時間 均一한 表面을 갖는 製品을 生産하는 製品에도 많이 利用되고 있다. 工業用 크롬鍍金은

위와 같은 長點도 갖고 있지만 凹凸이 있는 金型을 鍍金하는 경우에는 凸部에는 鍍金이 많이 되고 凹部에는 적게 되어 鍍金두께가 不均一한 短點도 갖고 있다. 또한 表面의 酸化膜은 塩酸, 弗化水素酸 (hydrofluoric acid : HF)과 같은 酸의 侵蝕이 容易하기 때문에 Halogen系 고무는 安心하고 使用할 수가 없다. 니켈鍍金과 無電解 니켈鍍金은 크롬鍍金의 欠點인 鍍金두께 不均一性和 耐酸性에 대하여 대단히 優秀한 性質을 갖고 있기 때문에 크롬鍍金의 基本의 鍍金으로서 耐腐蝕性을 주는 裝飾用 鍍金으로서 利用되고 있다. 니켈鍍金이 長點을 갖고는 있지만 고무와의 離型性이 不良하고 또 鍍金한 것을 溶解除去하는 方法이 없기 때문에 金型 鍍金方法으로 널리 使用되고 있지 않다. 크롬鍍金을 한 金型에 고무를 加黃하면 離型性이 不良해져서 最近에는 複合鍍金 (크롬鍍金中에 Teflon微粒를 넣는 鍍金方法)을 하지만 고무와의 離型性이 역시 不良하다.

2.3. 金屬의 表面狀態

고무 プラ스チック 金型材質은 앞에서도 說明한 바와 같이 金屬이 使用되고 있으며 이 金屬은 酸化되기 때문에 金型污染의 메커니즘을 생각할 때는 金屬表面은 金屬酸化物이라고 생각하지 않으면 안된다. 우리가 잘 아는 바와 같이 鐵은 空氣中의水分 또는 酸素와 反應하여 熱을 發生하면서 酸化鐵이 된다. 酸素와 反應하는 金屬은 鐵以外에도 Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn 등이 있지만 實際로는 鐵, Mn以外의 金屬은 空氣 및水分에 대하여 安定하다. 이와같이 安定한 理由는 金屬表面에 酸化物 被膜이 입혀져서 金屬을 保護하기 때문이다. 그러나 鐵의 경우에는 酸化物 多孔質로서 잘 입혀져 있지 않아 空氣中에서는 常溫에서도 물과 反應한다.

通常의 金屬表面은 그림 1에 表示한 것과 같이 加工硬化層, 酸化皮膜, 油分, 水分, 汚染物質로 되어 있다.

만약 汚染物을 清掃한다고 해도 空氣中의水分을 吸着한다고 생각하고 있다. 이와같은 表面에 有機化合物이 作用하는 경우에는 그림 2(1)

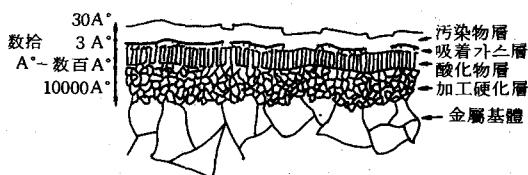


그림 1. 金屬의 表面狀態

또는 그림 2(2)에서와 같이 水素結合 또는 水素結合보다 더 強한 結合이 생겨 金屬表面(正確히 말하면 表面酸化層 또는 水酸化層)에서 結合을 일으키게 한다. 酸化皮膜은 이와같이 反應性이 強하기 때문에 고무 プラス틱 金型面上에서도 이러한 結合反應이 잘 일어난다고 생각하며 또한 物質相互間의 化學反應性을 促進시키는 可能性도 있다고 본다.

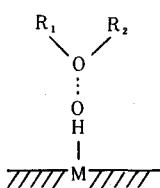


그림 2(1). 金屬表面의 有機化合物의 結合狀態의 一例 (水素結合)

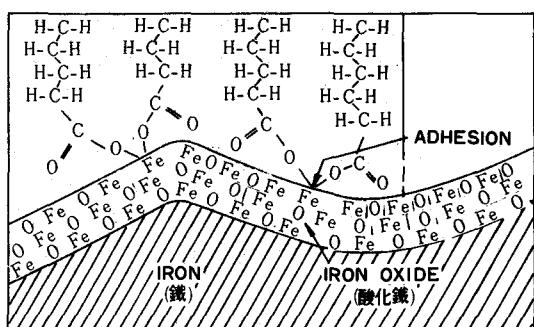
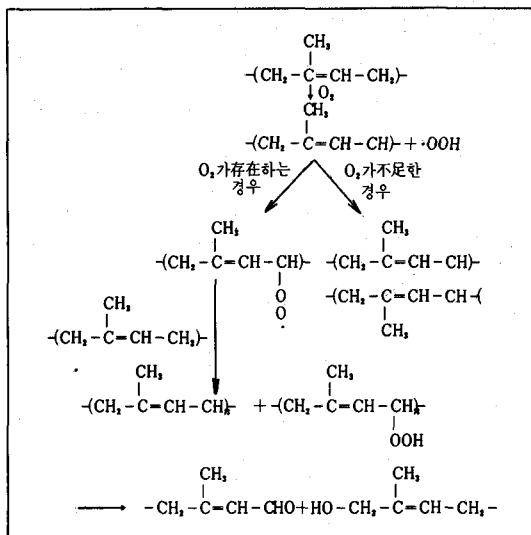


그림 2(2). 鐵의 酸化皮膜과 脂肪酸과의 結合狀態

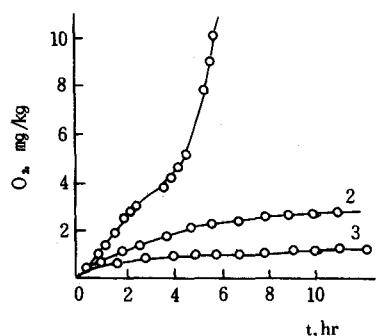
3. 고무의 熱變化

金屬表面에 附着되어 있는 物質은 熱을 長時

間 받으며 주로 酸素에 의한 化學變化도 한다. 天然고무의 경우는 아래와 같은 메커니즘으로 說明하고 있다.

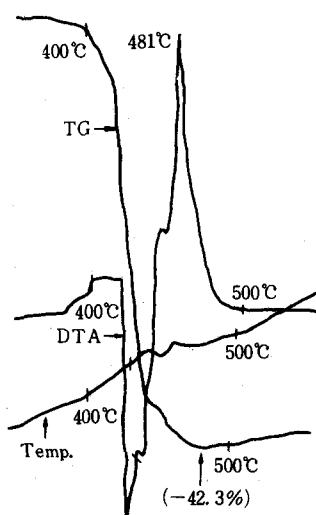


i) 反應以外의 二重結合에 대해서는 酸素가直接作用하는 可能性도 있다. 여하튼 고무는 加黃이 進行됨에 따라 硬化되기도 하지만 切斷되면서 軟化도 된다. プラス틱도 고무와 같이 酸化된다. polypropylene, polyethylene은 150°C에서 4時間 加熱하면 不溶分이 생기는데 이 不溶分은 過酸化物, carbonyl化合物, carboxyl化合物, 不飽和化合物이다. 金屬과 接触시켜 加熱시키면 고무는 어떻게 될 것인가를 調査해 본 결과 그림 3에 表示한 것과 같이 酸化가 잘 된다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 鐵이 들어가 있는 고무는 酸素吸收가 빠르지만 p-oxy-phenyl-β-naphthylamine이 들어 있으면 아주 늦다. 高温下에서 鐵이 어떠한 影響을 주는지를 그림 4(1) 그림 4(2)에 나타냈다. SBR 純고무(그림 4(1))에 比해서 鐵分이 混入된 SBR은(그림 4(2)) DTA曲線은 보아서도 알 수 있는 바와 같이 400°C以前에서 酸化가 始作되며 또 400°C 부근에서는 酸化되면서 發熱하며 동시에 分解蒸發하면서 吸熱도 일어난다. 이 實驗에서 鐵混入에 의해서 热傳導가 좋아지고 또 加黃溫度



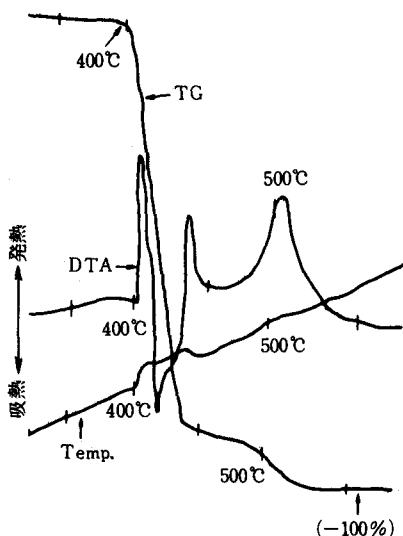
- 100gr의 고무에 0.03mol의 鐵이 含有된 것.
- 100gr의 고무에 0.03mol의 鐵과 0.25mol의 p-oxyphenyl- β -naphthylamine (Roll에서 混合)含有된 것.
- 100gr의 고무에 0.03mol의 鐵이 含有된 것으로 計算한 p-oxyphenyl- β -naphthylamine의 鐵鹽 (合成).

그림 3. 天然고무를 固相 100°C에서 酸化할 때의 動態



Sample : SBR 1502 43%, Fe Powder 57%,
Rate : 10Kmin⁻¹, Air Flow : 30ml min⁻¹

그림 4(2). 鐵分이 混合된 SBR의 空氣中에서의 热分解 舉動



Sample : SBR 1502 100%, Rate : 10Kmin⁻¹,
Air Flow : 30ml min⁻¹

그림 4(1). SBR 純고무의 空氣中에서의 热分解 舉動

보다 높은 温度에서 舉動한다는 것을 보아서도 金屬이 SBR의 分解舉動에 影響을 준다는 것을 意味하는 것이다. 實際고무 加黃의 경우에는 鐵, 長, 銅같이 酸化를 促進하는 金屬과 고무중에

있는 樹脂, 加黃促進劑, 老化防止劑 等과 反應하여 不活性 錯化合物이 되기 때문에 影響을 주지 않는다고 생각하고 있다. 金屬表面에 薄게 붙은 고무는 長時間 高温이 되면 처음에는 앞에서 說明한 것과 같이 酸化되어 硬化하는 고무는 띠딱한 膜을 形成하고 軟化하는 傾向의 고무는 一部는 液化 또는 가스化하여 挥發하여 버린다. 위와 같은 것들이 계속 進行하여 樹脂化, 炭化하여 金屬과 強하게 結合하여 띠딱한 層을 만든다고 생각하고 있다. 고무以外의 有機配合劑도 똑같이 酸化되어 樹脂化 炭化된다고 생각한다. 鐵의 影響을 減少시키는 有機物의 量은 時間이 지나면서 적어지며 또한 酸化되면서 減少하기 때문에 어떤 鐵에 의해서 酸化促進의 影響을 받았는지를 알 수 있다. halogen고무 및 プラス틱은 热에 의해서 脱塩酸, 脱沸化水酸이 되어 樹脂化, 炭素化된다고 생각하고 있다

4. 汚染의 進行狀況

金型污染의 進行狀況을 汚染物이 附着하는 初期段階, 즉 1段階와 酸化, 热分解하는 第2段

階, 다음에 堆積하는 第3段階로 區分하여 생각할 수 있다.

4.1. 汚染物 附着의 初期段階

金型을 깨끗하게 清掃한 후 SBR을 加黃하면 그림 5에 표시한 것과 같이 아주 얇은 膜의 附着物이 붙어 있는 것을 알 수 있다. 이 物質은

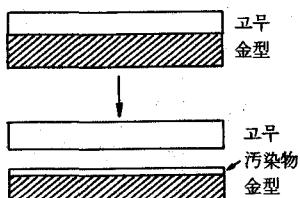


그림 5. 汚染物 附着의 初期段階

고무와 接觸한部分이 變色함으로써 알 수 있을程度의 微量으로서 X線의 Micro Analyzer (EPMA)로서도 檢出할 수 없는 적은量이나 加黃을 10日 程度 계속 反復하면은 變化를 알 수 있을程度의量이 된다. 附着物質은 加黃한 고무와 동일한 것이 아니고 無機粉末配合劑나 blooming이 잘되는 process oil, 促進劑, 老化防止劑等의 未加黃配合고무의 表面에 있는 것들이 金屬表面에 잘 附着한다.

金型에 附着하는量은 附着物의 性質 즉 凝集力, 金型과의 接着力은 臨界表面張力, 固體表面張力, 接着量, 表面거칠기 등을 測定하는 實驗을 한다면 明確히 알 수 있지만 弗素系 離型劑에 關한總說에 說明이 되어 있다. 現在 고무配合과 附着에 대한 定性的인 說明을 正確히 한다는 것은 어려운 일이며 앞으로의 研究發展에期待하고 있다.

4.2. 汚染物의 酸化 및 老化段階

金型污染의 初期段階는 最初로 附着된 汚染物이 酸化되면서 硬化 또는 軟化되는段階를 말한다. 汚染物質이 酸化되면 金屬과 강하게 接着하여 金屬表面에 層을 形成한다(그림 6).

天然고무에 크레이어를 配合한 配合고무를 150°C에서 3分30秒間을 10回 連續加黃後 金型表

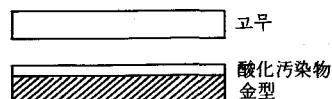


그림 6. 汚染物의 酸化 및 老化段階

面(金屬은 SC材)을 X線 Micro Analyzer로 檢出한結果 Zn, Si가 痕跡 程度 檢出되지만 每加黃時마다 金型溫度는 그대로 維持하면서 加黃을 中止하고 30分間 金型을 열어놓고 그대로放置하면(附着物을 酸化시킨다) 附着物이 3~9倍程度 된다. 위와 같은 測定에서 알 수 있는 바와 같이 金型污染物質은 連續的으로 加黃을 하면 增加量이 적지만 金型開閉時に 空氣에 露出되는 즉 空氣酸化되는 時間이 길으면 汚染物質이 많아진다. 寫真上에는 汚染狀態를 EPMA로 測定한例를 나타냈다.

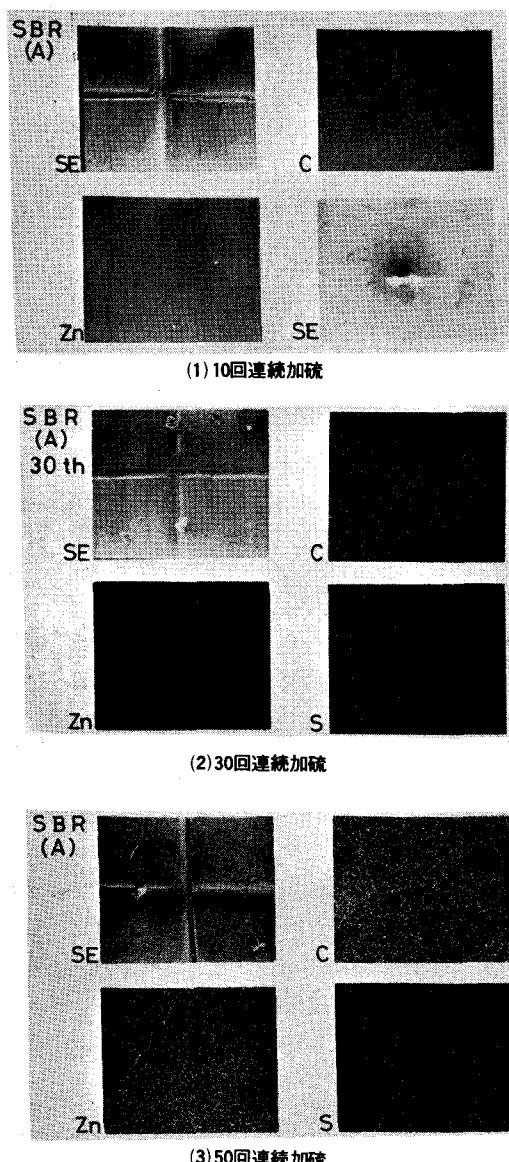
SE像에서 보이는十字線은 일부러 約 10 micron 크기로 그은 것이다. 10回 加黃을 한 후 그 表面을 살펴 보면 기름이 붙은 程度의 痕跡이지만 50回 加黃을 하면은 까맣게 된다. 30回 加黃과 50回 加黃을 比較하면 50回 加黃한 것이 큰 附着物이 金型表面에 그대로 固定되면서 強하게 붙어 加黃고무와 같이 떨어져 나오지 않는다. C, Zn, S等은 앞의 20回 加黃時 附着量보다도 뒤의 30回부터 50回時의 附着量이 더 많다는 것이 흥미있는 事實이다.

4.3. 汚染物의 堆積段階

金型表面에 汚染物이 붙어 있으면 汚染物과 고무와의 粘着力이 없고 오히려 金型表面과 汚染物과는 接着力이 強하게 되어 金型surface에 汚染物의 附着量이 많아지면서 酸化堆積이 進行된다. 同時に 金型surface에 가까이 있는 汚染物의 酸化層은 樹脂化, 炭化되어 점점 딱딱한 層으로 變化된다고 생각하고 있다.

이렇게 樹脂화, 炭化된 汚染物을 알칼리性液으로 處理하면 除去할 수 있다고 생각하지만 金型surface이 깨끗하게 清掃되지는 않는다고 보고 있다.

Chloroprene, epichlorohydrin, 弗素고무는



寫真 1. SBR 1502純고무 (CZ, S系) 配合의 加黃回數와 汚染狀態 (170°C, 10分加黃)

EPMA에 依한 測定 : SE는 走査電子顯微鏡寫眞, C, Zn, S는 각各 炭素, 亞鉛, 黃元素 存在를 ES像에 對應시킨 것이다.

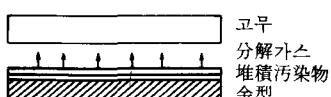


그림 7. 汚染物의 堆積段階

金型污染이 심하다. 위의 고무들과 天然고무와의 汚染을 EMPA로 觀察해 본 結果로서는 加黃初期에는 汚染狀態가 別差가 없지만 chloroprene, epichlorohydrin, 弗素고무가 汚染이 심한 原因은 Halogen 가스와 金屬이 反應하여 腐蝕이 많이 되기 때문이라고 생각하고 있다. 이러한 腐蝕을 防止하기 위해서 크롬 鍍金을 한 金型을 많이 使用하고 있지만 크롬 鍍金한 金型을 앞에서도 說明한 바와 같이 龜裂된 金型部分과 halogen 가스가 反應하여 酸化를 促進하기 때문에 腐蝕을 防止하지 못한다. 또한 金型龜裂된 部分에 남아 있는 가스는 加壓加黃時에 壓力を 받으므로 斷熱壓縮 狀態가 되어 温度가 올라가서 金型의 龜裂된 部分과 反應이 進行된다고 생각한다. 또 金型의 構造上 가스가 남아 있기 쉬운 場所가 있는 경우에는 反應이 많이 된다. halogen系 고무의 加黃時에는 金型의 윗쪽이 아래쪽보다 汚染이 많은데 그 理由는 윗쪽이 發生된 halogen 가스와 接觸하기 쉽고 空氣, 水分과 接觸하여 腐蝕이 되기 때문이다. 이와같은 理由때문에 스테인레스 金型을 使用하면서 MgO 같은 受酸劑를 많이 配合하여 가스 發生을 防止하고 또한 使用後에 녹쓰는 것을 防止하기 위하여는 金型에 기름등은 빌라서 空氣에 露出되지 않도록 하여야 된다.

5. 고무配合과 汚染

고무配合과 汚染의 關係를 EPMA를 使用하여 檢討한 結果를 說明하겠다. EPMA(X線 Micro Analyzer)를 使用하여 汚染物質中에 있는 元素의 量 및 分布 狀態를 알 수 있다. 이 方法의 缺點은 視野 (最大 0.6×0.6mm)가 좁기 때문에 加黃初期에는 汚染物이 金型 全面에 均一하게 부착하지 않기 때문에 同一板上에서도 測定位置가 다르면 測定值도 달라진다. 試驗에 使用한 金屬은 12×12mm의 角, 두께는 0.8mm의 軟鋼板을 研磨紙 #180으로 研磨하여 acetone으로 超音波洗滌한 것이다. 이 板上에서 經10mm 두께 6mm의 고무를 加黃할 수 있는 金型에서 加黃을 했다. 評價方法으로서는 全炭素 強度

(cps)를 测定하는 方法과 全無機元素를 测定하여 이것을 100wt%로 하여 이것에서 金屬板의 鐵을 뺀 (配合劑中の 無機物이 全面에 覆할 때까지는 金屬板의 鐵을 测定할 수 있다) 즉 全無機物 wt% - Fe wt%를 無機物 汚染物로 하는 方法이다.

5.1. SBR系 고무에 依한 汚染

그림 8에서 알 수 있는 바와 같이 加黃回數가 40回 程度가 될 때 까지는 SBR種類에 關係없이 金型污染이 없지만 60回 程度가 되면 SBR1500, 1712, 1013은 金型污染을 제일 많이 시킨다. 이와같이 金型污染을 많이 시키는 原因은 SBR 1500은 樹脂酸, SBR1712에는 process oil, SBR1013은 명반(黃酸알미늄과 黃酸알카리움과의 複鹽)이 들어 있기 때문이라고 생각하고 있다.

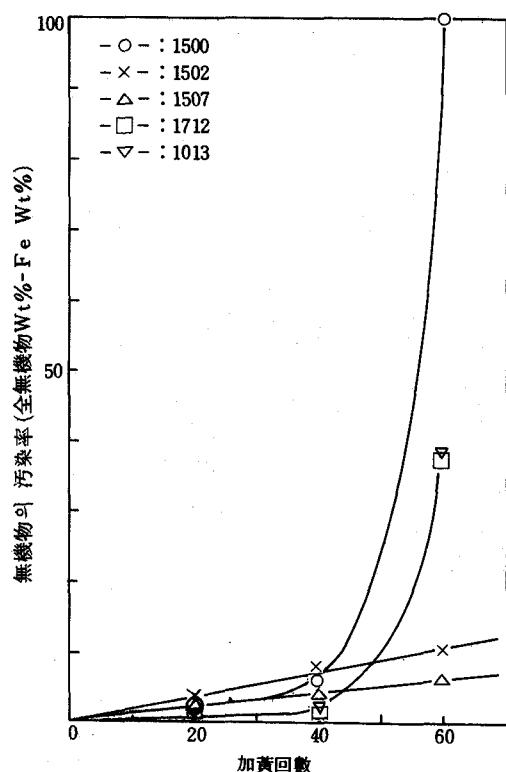


그림 8. SBR系 고무의 加黃回數와 無機物의 汚染率

配合	SBR 1500	: 100.0
	Stearic acid	: 2.0
	ZnO	: 5.0
	Clay	: 100.0
	Cumaron inden resin	: 5.0
	TT	: 0.8
	DM	: 0.5
	Sulfur	: 2.2
		215.5

加黃 : SBR1502, 1507, 1712는 170°C에서 6分 加黃하고 1回 加黃時마다 加黃後 20分間 오픈, SBR1500, 1013은 170°C에서 13分30秒 加黃하고 1回 加黃時마다 加黃後 20分間 오픈.

5.2. 充填劑 種類와 汚染

그림 9에서 알 수 있는 바와 같이 汚染을 제일 많이 시키는 配合劑 順位는 輕質炭酸 칼시움 < Talc < HAF < MT로서 輕質炭酸 칼시움이 제일 적게 시키고 MT가 가장 많이 시키는 것으로 나타나 카본블랙인 경우에는 補強性이 클수록 汚染을 많이 시키는 것으로 생각된다.

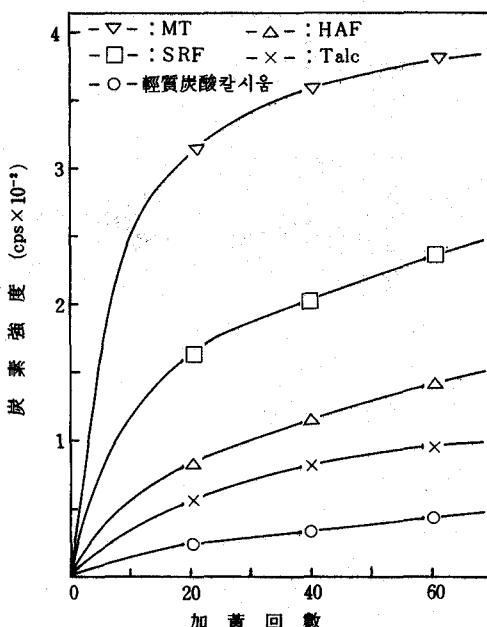


그림 9. 各種 充填劑를 配合한 고무의 加黃回數와 炭素強度

配合	SBR 1500	:	100.0
	Stearic acid	:	1.0
	ZnO	:	5.0
	輕質炭酸칼시움	:	0.4
	Talc	:	0.5
	TT	:	0.2
	DM	:	1.5
	Sulfur	:	2.0
			110.6

加黃 : 170°C에서 5分間 加黃하고 加黃時
마다 1回加黃後 20分間 오픈.

5.3. 促進剤種類汚染

그림 10에서 보는 바와 같이 汚染을 많이 시키는 順位는 TT, DM < CZ < DM, D < TT이며 T T와 D가 汚染을 제일 많이 시키는 것으로 되어 있으나 TT와 DM을 併用하면 汚染을 적게 시키는 傾向이 있다.

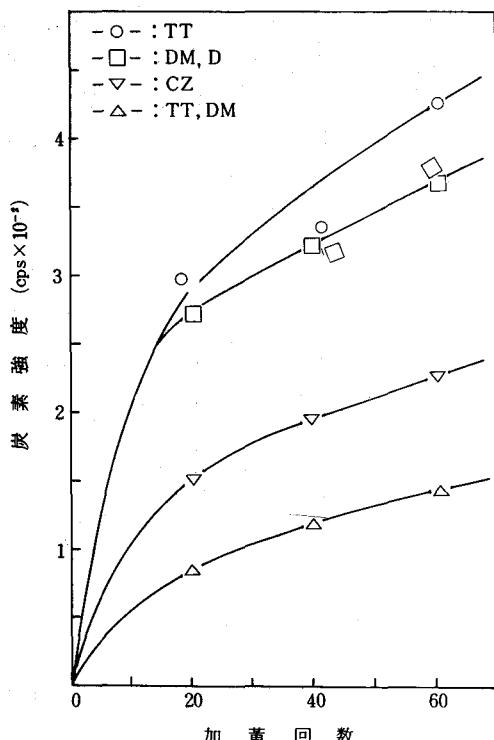


그림 10. 各種促進剤를 配合한 고무의 加黃回數와
炭素強度

配合	SBR 1500	:	100.0
	Stearic acid	:	1.0
	ZnO	:	5.0
	HAF	:	50.0
	Sulfur	:	2.0
	TT	:	1.0
	or DM/D	:	1.0/0.5
	or CZ	:	2.0
	or TT/DM	:	0.2/1.5

加黃 : 170°C에서 5分間 加黃하고 1回 加黃
後마다 20分間 오픈

5.4. Chloroprene고무에 依한 汚染

그림 11에서 알 수 있는 바와 같이 G type이 W type보다 汚染을 많이 시킨다는 것을 알 수 있다. 여기에서 알 수 있는 것과 같이 炭素強度와 無機物污染率과는 比例關係가 있는 것을 알 수 있다.

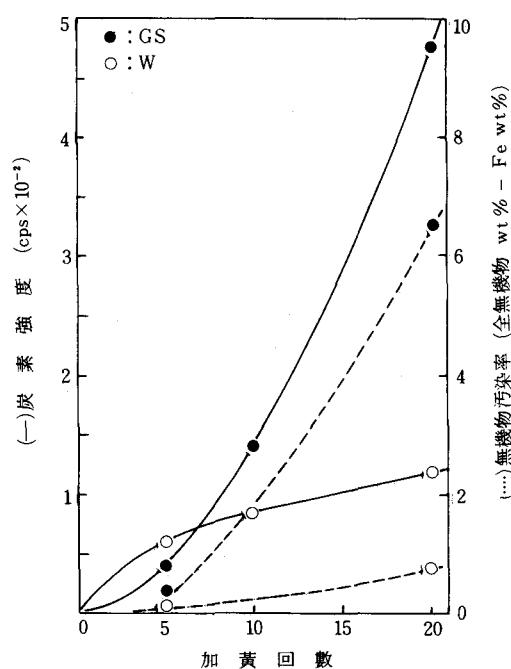


그림 11. Chloroprene系 고무의 加黃回數와
炭素強度 無機物污染率

配合 Chloroprene	:	100.0
Stearic acid	:	0.5
MgO	:	4.0
SRF	:	50.0
ZnO	:	5.0
NA-22	:	1.0
		160.5

加黃 : 170°C에서 10分間 加黃

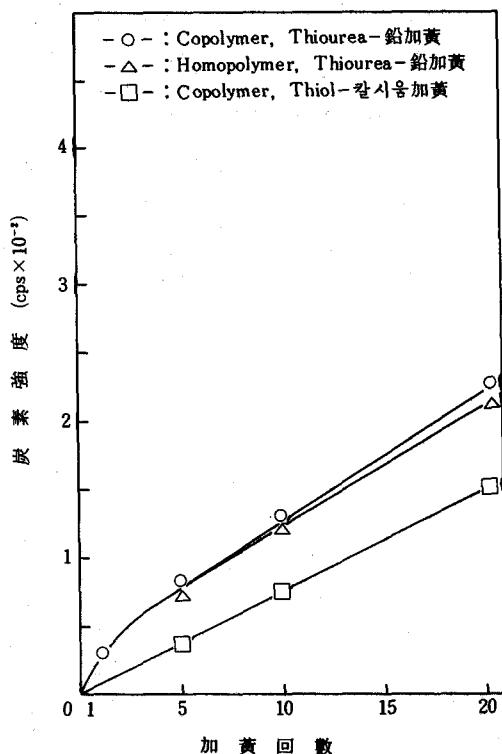


그림 12. Epichlorohydrin系 고무의 加黃回數와
炭素強度

5. 5. Chlorhydrin系 고무에 依한 汚染

그림 12에서 알 수 있는 바와 같이 chlorhydrin고무는 homopolymer와 ethylene oxide의共重合體의 2種類가 있지만 鉛加黃에서는 差가 나지 않는다. 鉛加黃에 比較하여 Thiol, 水酸化칼시움 加黃이 汚染이 적은 것을 알 수 있다.

配合 Epichloromer (homopolymer 또는 copolymer)	100.0
EFF	40.0
滑剤스펜 60	2.0
鉛系加黃은 鉛丹 (PbO)	5.0
NA-22	1.2
칼시움 加黃時에 水酸化칼시움	3.0
XL 21	1.5
Pentaerithritol	1.5

6. 結論

金型의 汚染은 無機質과 有機物이 混合된 物質이 堆積, 酸化, 樹脂化되는 過程이다. 本資料에서는 比較的 汚染初期의 段階를 X線 Micro Analyzer로 測定한 例를 表示하였지만 많이 汚染이 進行된 狀態는 表示하지 않았다. 앞으로 正確한 分析方法에 依한 汚染매커니즘이 解明되기를 期待한다.

本 資料는 日本 polymerの友 1983年 11月號 (p.663) 와 日本ゴム協會誌 (1985年 6月號 p.349)에서 橫山督氏가 쓴 内容을 発췌번역한 것이다.