

고무配合物の 分散度 測定

許 東 燮

1. 序 言

고무 제품 제조에 있어서 配合比, 加工工程도 중요하지만 混練工程에서 各種 配合劑의 均一한 分散은 製品의 物性均一에 가장 큰 영향을 미치는 것으로서 現場의 기술자에게는 골치 아픈 문제이다.

分散에 대한 문제점을 크게 2가지 이유로 생각하면 하나는 混練工程의 메카니즘이 복잡하여 아직도 명확하게 규명되고 있지는 않지만 최근 연구가 성행되고는 있다. 일정한 배합에 대해서도 어떠한 혼련순서로 배합하여야 分散이 필요충분하게 이루어 지느냐? 원료고무 특히 NR의 내립효과가 분산에 얼마나 영향을 미치느냐? 시행착오를 거쳐 보아야만 확신된다. 또 현재와 같이 원료고무나 배합제의 종류가 다양하고 혼련기기도 다양화되었고 더우기 노동력, 에너지 절약 등이 요구되는 현대에서는 더욱 더 복잡하게 된다.

또 하나의 큰 문제는 分散狀態의 評價方法이다.

옛부터 현장에서 널리 사용되어온 방법으로 육안판정이 있다. 배합고무 시이트의 절단면을

관찰하여 배합제의 응집 덩어리의 존재 상태, 切斷面의 光澤, 潤氣 등으로 판정한다. 육안으로 볼 수 있는 입자 크기는 기껏 0.1mm인데 분산 상태로서 유해한 응집 덩어리는 $1\mu\text{m}$ ~수 μm 이므로 눈으로는 볼 수 없는 영역까지 문제가 된다. 그래서 10~30배로 확대하여 보는 방법도 이용된다. 광택이나 윤기에 대해서도 고무가 단일종류이고 배합제의 종류도 적었던 과거에는 이 방법으로도 가능했었지만 현재와 같이 그 종류가 많아졌고 또 blend物로 많이 이용되어 문제시 된다. 또 카아본블랙의 경우 小粒일 수록 黑色度가 증가되지만 같은 粒徑에서는 structure가 낮은 쪽이 검다. 그러나 分散은 어렵다. 또 기름을 많이 배합하면 광택은 증가된다. 이와같은 판정은 주관적이라는 것이 큰 문제이다.

고무는 카아본블랙의 보강이 요구되므로 카아본블랙의 분산이 가장 중요시 된다. 1969년에 비로소 ASTM D 2663(Carbon black-Dispersion in Rubber)이 제정되었지만 1987년에도 확인 정도로서 분산도 측정의 객관화가 얼마나 어려운가를 말하고 있다.

고무에는 카아본블랙 외에도 특히 황, 가황제의 분산도 중요하다. 또 보통은 문제되지 않던 배합제라도 배합에 따라서는 분산이 문제될 수 있다. 이러한 배합제의 분산도 측정은 규격도

없다. 그러나 분산도 측정은 응집 덩어리의 비율을 측정하기 때문에 카아본블랙의 측정 방법도 원리적으로는 다른 모든 배합제에도 적용될 수 있다고 생각된다. 그러므로 먼저 카아본블랙의 분산도 측정방법을 살펴보고 배합제의 분산도 측정방법을 살펴보기로 한다.

2. 카아본블랙의 분산도 측정 방법

2.1 ASTM 방법

ASTM D 2663으로 고무 배합물 중의 카아본블랙의 분산도 측정방법이 1969년에 제정되었고 1987년에 확인, 현재도 그대로이지만 그 방법에는 A법(육안 판정법)과 B법(응집덩어리 카운트法)이 있다.

2.1.1 육안 판정법(A법)

정성적인 판정 방법으로서 주관적인 것이 흠이다. 고무 배합물의 시이트를 칼로 자른 절단면을 육안 또는 확대경으로 표면의 凝集덩어리의 分布 상태를 관찰하여 표준 분산도 사진(그림 1)과 비교하여 어느것에 상응하는지를 판정하고 그 분산도를 1~5의 숫자로 판정한다. ASTM에서는

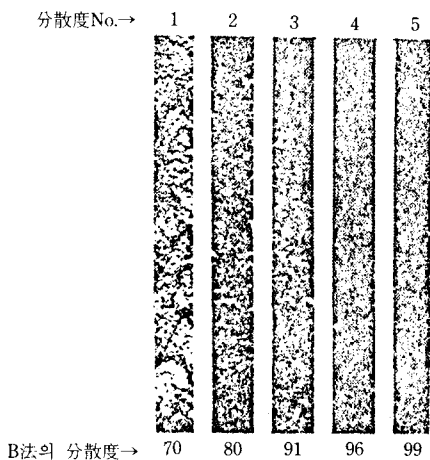


그림 1. ASTM D 2663 A法(육안 판정법)의 分散度 標準사진

이 방법을 카아본블랙 이외의 충전제를 함유한 배합물에서는 사용하지 않도록 규정하고 있다. 그 이유는 1 μ m이상의 粗大粒子를 함유한 충전제를 배합한 경우에는 카아본블랙 응집덩어리와 구별이 어렵기 때문이다.

1) 시험편 만드는 방법

고무가황제일 때는 두께 약 2mm의 시이트를 칼로 자른 새로운 단면에서 가장 평평한 부분을 사용하여 판정하고 미가황물질 때 가황제가 배합되어 있는 것은 약 2mm 두께로 프레스 가황한 후 위에서와 같이 시험편을 만들고 가황제가 배합되어 있지 않을 때는 가능한 한 단시간에 적합한 가황제를 배합하고 위와 같이 가황 시험편을 만든다. 또 가황제를 함유하지 않고 또 그 이상의 혼련작업을 하지 않아도 분산을 판단할 수 있는 경우에는 배합물 중의 기포를 없애기 위하여 얇은 플라스틱 필름을 배합물의 위 아래에 대고 금형에 넣고 약 10.3MPa 압력으로 105°C에서 5분간 프레스 한다. 이 때 생지의 mold flow가 없도록 주의하여야 한다. 이렇게하여 얻은 시이트는 예리한 칼 또는 면도칼을 써서 일정한 속도로 중단없이 절단하고 그 절단면의 가장 평평한 부분을 판정한다.

2) 測定數

시험편 1개에 대하여 1곳 이상의 새로운 절단면 또는 인열면에 대해서 판정하여야 하고 가능하면 1인 이상의 작업자 또는 측정자가 판정하여야 한다.

3) 測定操作

表面의 微細부분이 잘 分辨되도록 照明(현미경용 조명기 등이 좋다)을 경사지게 하고 확대경(10배 정도) 또는 가능하면 쌍안확대경(10~20배)으로 시험편을 관찰한다. 특히 배율과 照度는 시험하는 모든 시험편에 대하여 동일하게 하여야 한다.

시험편 중의 카아본블랙 응집덩어리(표면의 요철로 보인다)의 크기와 수를 표준사진과 비교하여 가장 가까운 상태의 사진 번호로 판단한다.

어떤 종류의 배합물(NR이나 IIR 배합물)에서는 육안판정으로는 식별이 곤란한 작은 응집덩

어리가 다수 있어서 표면이 거칠게 보이는 경우가 있다.

이러한 경우에는 배율을 높여 검사한다. 또 육안판정으로 익숙해질 때까지 B법(응집덩어리 카운트法)과 병행하는 것이 좋다.

一連의 다른 배합물을 시험할 경우, 하나씩 따로 따로 시험하기 보다는 계속적으로 시험하는 편이 좋다. 이 때 적당한 control compound와 비교하는 것은 좋은 방법이다. 배합에 따라 필요한 분산도는 크게 달라지므로 control compound는 각각의 측정자가 있는 장소에서 만들어야 좋다. 그리고 그 분산도는 필요한 최저 수준의 것으로 한다. control compound를 사용하면 그 배합에 대한 표준품과의 작은 오차도 식별되기 때문에 표준 사진 만의 경우보다는 훨씬 精度가 높게 된다. 다만 검사하는 面은 깨끗해야하므로 필요에 따라 control 시험편도 새로 만들어야 한다.

4) 結果 表示

Control compound까지 포함하여 시험편에 대한 표준 사진(그림 1)으로 규정된 1~5의 수치로 평가하되 필요에 따라 중간 수치(分數等)로 평가하여도 좋다. 또 다른 측정자의 판정, 같은 배합이라도 다른 시험편의 판정은 각각의 수치를 평균하여 최종적인 평균값으로 표시한다.

2.1.2 凝集덩어리 카운트법(B법)

Light microscope법(LM법), Leigh-Dugmore법, Dunlop법 등으로 일컫는 방법을 규격화한 것으로 定量的이면서도 직접 측정하기 때문에 육안판정보다는 精度가 높고 또 다른 충전제를 함유한 배합물에서의 카이본블랙의 분산도 측정에 적용할 수 있다.

응집덩어리 카운트(Agglomerate count)법의 요점을 배합물 중에 $5\mu\text{m}$ 이상의 응집덩어리가 차지하고 있는 총단면적을 측정하여 배합물에 배합된 카이본블랙의 총단면적(계산값)으로부터 $5\mu\text{m}$ 이하로 분산된 카이본블랙의 퍼센트를 구하여 分散度로 한다.

1) 장치

(a) 마이크로톰(Sledge형)

유리칼은 두께 약 6mm, 너비 50mm의 板유리로 제작한 것이거나 스틸칼을 사용하여도 좋다.

凍結용 블럭은 斷面 28mm^2 , 높이 40mm의 테프론製 立方體의 중앙에 지름 15mm의 황동제 円盤이 나사로 고정되어 있고 円盤의 윗면은 약 1mm 정도 깊이의 홈이 가로로 새겨져 있으며 黃銅部는 테프론 블럭의 윗면에서 3mm 돌출되어 있다.

(b) 현미경

쌍안경 또는 사진 촬영을 위해 3안경의 광학 현미경이 바람직하며 이동식 시료대와 가변광도의 백색 광원을 장비하여야 하고 시야의 접안 렌즈(10배)와 6~10배의 대물 렌즈로 75~100배로 되는 것이 좋다. 사진 촬영을 위해서는 각각 10배의 접안 렌즈와 4배의 대물 렌즈가 좋다. 또 1cm^2 를 100×100 으로 구획지운 정방형의 2물모양(綱目) 격자유리를 갖춘 10배의 광시야 접안 렌즈와 마이크로톰 절편의 팽윤율을 측정하기 위하여 0.1mm까지 보정한 7배의 치수 측정용 확대경을 쓴다.

2) 시약

액체 질소, 아라비아 고무 등의 수용성 고무풀, 납사(끓는 점 $113 \sim 144^\circ\text{C}$), 크실렌(끓는 점 $135 \sim 145^\circ\text{C}$)

3) 시료 채취

시료는 용제에 팽윤되기 때문에 가황된 것이어야 한다.

i) 가황고무: 두께 약 2mm의 시이트를 사용한다. 형물 또는 두꺼운 가황물은 약 2~3mm의 두께로 잘라서 사용한다.

ii) 가황제를 배합하지 않은 미가황 고무 배합물: 디엔계 고무(SBR, NR, BR 등)일 때는 지름이 약 10mm, 두께 2~3mm의 원판이 되도록 가황하는데 충분한 dicumyl peroxide 분말을 미가황고무 배합물에 배합하여 위의 원판형 金型에서 약 155°C 로 프레스 가황한다. 가황 시간은 油展SBR은 30~60分, BR은 10~15分 가황시킨

후 시료 표면에 묻은 여분의 peroxide를 제거하고 마이크로톰에 건다.

iii) IIR 등의 경우에는 TMTD, MBTS, 황을 각각 1部, 산화아연 5部の 배합물을 만들고 155°C에서 1시간 가황한다. 기타 高飽和 고무일 때는 방사선 및 염화황 가황방법도 있으나 이들의 경우에는 氣泡를 제거하여야하므로 가황하기 전에 가열프레스로 脫泡하여야 한다. 또 이들은 결국 표면 가황이기 때문에 마이크로톰으로 절단할 때에는 가황층 이하까지 절단하지 않도록 주의하여야 한다.

4) 시료

절단용 칼(打拔刀)로 길이 8mm, 너비 3mm, 두께 2mm의 시료를 자른다. 한 배합물마다 1개의 시료를 잘라야 하고 시료의 길이와 너비를 측정용 확대경으로 측정해 두어야 한다.

5) 순서

㉔ 시료의 접착과 凍結(액체 질소 사용)

凍結用 block의 눈금이 새겨진 황동 円板의 중앙부에 수용성 고무풀을 올려 두고 4)에서 잘라둔 시료를 그 중앙부에 놓고 시료의 각 변이 테프론 block의 각 변에 平行되도록 고무풀 속에 묻은 시료 윗측의 네 가장자리 근처까지 풀이 올라오도록 묻는다. 다음에 시료를 가위로 잘라내고 시료를 아래 쪽으로하여 시료대마다 액체 질소를 넣은 듀워 병(Dewar flask)에 넣고 수초 동안 방치하여 풀이 하얗게 얼면 꺼낸다. 시료에 氣泡나 傾斜가 없는가를 검사한 후 시료의 윗면과 측면에 묻은 과잉의 풀을 면도칼 등으로 제거하여 마이크로톰의 칼이 다치지 않도록 하여야 한다.

다음에는 앞에서와 같이하여 시료대마다 시료를 질소 액체에 再次 담그되 담그는 시간은 고무의 종류, 카아본블랙의 종류와 배합량에 따라 달라지는데 배합량이 적고 입자가 크고 고무의 Tg가 낮은 만큼 담그는 시간은 길게 된다. 몇 예를들면 HAF 50 phr의 IIR가황물, ISAF 50 phr의 油展SBR가황물은 약 1분, BR가황물은 2분 또는 그 이상이 필요하다.

㉕ 시료의 접착과 凍結(액체 탄산의 경우)

표준형 CO₂ 凍結台를 사용해도 좋으나 안전을

위해 액체 탄산의 높은 증기압에 견디는 台를 補強한 것이 좋다.

凍結台를 호오스와 필터를 통해 액체탄산 bombe와 접속시키되 bombe로부터 CO₂가 기체 상태가 아닌 액체 상태로 나오도록 사이폰 식으로 장착한다. 凍結台에 동결용 block을 붙이고 ㉔에서와 같이 시료를 고무풀로 붙이고 bombe의 밸브를 여러번 開閉시키면서 시료를 凍結시키고 필요하다면 마이크로톰절단 작업 중에도 再凍結시킬 수 있다. 또 액체 탄산으로는 단단하게 凍結되지 않고 지나치게 軟할 경우에는 凍結台에 놓은 채로 시료 block에 소량의 액체 질소를 주입시켜도 좋다.

㉖ 마이크로톰 절단 작업

凍結用 block 또는 凍結台를 마이크로톰에 장착하고 시료의 長軸이 나이프(절단 칼)의 長軸과 일직선이 되도록 하여 꼭 조인다. 다음에 수동으로 시료의 윗면이 나이프로 칼날에 거의 닿을 정도로 시료를 이동시키고, 다음에 한번의 마이크로톰 절단 조작으로 칼날이 5~10 μ m씩 돌출되도록 조정하여 切片이 평평하고 한번으로 전 길이로 잘릴 때까지 시료를 자른다. 시료를 자르는 동안에는 全期間을 통해 나이프의 칼날 부분에 슬 또는 붓으로 용제를 묻혀 칼날을 적셔 둔다. 切片이 평평하게 전 길이로 잘리도록 하면서 칼의 이동 간격을 2 μ m(카아본 배합량이 항상 많거나 열팽창 속도가 클 때는 2 μ m 이하로 한다)으로 조정하여 절단 작업을 시작한다. 시료를 자른 후 칼날끝에 묻은 얇은 절편은 용제를 적신 붓으로 매번 칼에서 제거시켜 용제를 넣어 둔 그릇(petri dish) 속에 담아 둔다. 이렇게하여 양호하다고 생각되는 시험편(절편) 12장 이상을 절단한다. 매회의 절단은 계속하도록하여 여유 시간이 없도록 하므로서 열팽창으로 절편이 두껍게 되거나 凍結이 融解되어서 고무 시료가 軟하게 되어 再凍結이 어렵게 되는것을 방지하여야 한다.

㉗ 시험편을 현미경용 슬라이드유리에 놓는 방법

깨끗하고 작은 붓(㉔에서 사용한 것과는 다른

것)을 사용하여 시험편을 담아둔 그릇에서 슬라이드유리에 옮긴다.

시험편은 roll상태로 감겨 있는 경우가 대부분이므로 용제를 적신 붓으로 주의깊게 슬라이드유리 위에도 평평하게 펴서 가볍게 문질러 구김이 없도록 한다. 시험편이 슬라이드유리 위에서 미끄러질 때에는 핀으로 한쪽을 눌러 주면 좋다. 평평하고 깨끗하게 펴서 찢어졌거나 구멍이 없는 것을 확인하고 측정하기에 적합한 5~6장의 시험편을 카버유리를 씌어 테이포로 고정시키든지 4귀통이를 소량의 풀로 고정시킨다.

㉔ 측정

시험편을 현미경으로 관찰하여 구김, 구멍, 칼자국이 제일 적은 하나를 선택하고 길이와 너비를 측정하여 팽윤 후의 면적을 구하고 팽윤 전의 면적과 함께 기록해 둔다.

현미경의 배율은 75~100배의 범위로 한다. 정확한 배율은 각 현미경의 사용방법과 렌즈계에 따라 다르기 때문에 측정자의 판단에 따라 결정하는 것도 좋다. 접안 렌즈는 앞에서 설명한 격자유리를 넣은 것을 사용하고 있다. 시험편의 중앙과 다른 4곳, 즉 임의의 5곳을 선택하고 각각의 시야는 격자유리에 새겨진 100×100개의 網目이 전부 관찰되도록 한다. 각 시야에 대하여 網目 1개 면적의 반 이상을 카아본블랙의 응집덩어리가 차지하고 있는 網目の 數를 세고 5視野에 대한 평균값을 U라고 한다.

6) 結果의 계산과 방법

㉕ %分散度

5μm이하로 분산된 카아본블랙의 %를 D라고 하면 식 1과 같이 나타낼 수 있다.

$$D = 100 - SU/L \dots\dots\dots (1)$$

여기에서

S : 시험편을 펴때 사용한 용제에 따른 면적 팽윤비

L : 배합된 카아본블랙의 全容積%,

L를 정확하게 하면

$$L = \frac{(\text{배합물의 비중}) \times (\text{카아본블랙의 무게})}{(\text{카아본블랙의 비중}) \times (\text{배합물의 전 무게})} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

식 2에서 탄화수소계 고무의 경우 실용적으로는 카아본블랙의 비중을 고무 또는 기름의 2배로 간주하고 가황제 배합약품의 질량을 무시하면 식 3과 같이 표시할 수 있다.

$$L = \frac{(\text{카아본블랙의 무게})}{(\text{카아본블랙의 무게}) \times (\text{고무와 기름의 무게})} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

SBR, NR, BR, IIR, EPDM과 같은 고무일 때에는 L의 두가지 계산 방법에 따른 분산도 계산값의 차이는 무시할 만큼 적을 값이지만 CR와 같은 할로겐화탄화수소 고무, 실리콘 고무와 같은 비탄화수소 고무에서는 고무의 비중을 고려하여 식 2를 사용하여야 한다.

U의 측정에서 응집덩어리는 모두 카아본블랙으로 점유되어 있다고 간주하고 있으나 실제로는 어느 정도의 고무 또는 기름이 함유되어 있고 극단적인 경우에는 U가 매우 크게되어 마이너스 分散度를 나타내는 경우도 있다. 이러한 경우에는 分散이 매우 불량하고 "0" 또는 "분산되지 않음"으로 분류하면 된다. 또 같은 이유로 모든 분산도는 계산값보다 높다고 간주된다(U가 과대해졌기 때문).

이 응집덩어리 속의 고무(occluded rubber) 또는 기름의 양은 혼련상태, 바꾸어 말하면 분산 상태, 카아본블랙의 입자 지름과 structure가 관계되는 분산 분수를 Medalia가 처음으로 몇가지를 보고하였으나¹⁻³⁾ 실제로 분산 상태에서의 정확한 양을 구하는 만족할 만한 방법은 현재까지는 없다.

㉖ 凝集덩어리의 크기에 따른 分散度の 분류 분산 분류표(dispersion classification chart)에는 응집덩어리가 클 수록 제품에 보다 有害한 경향이 있으므로, 분산이 좋은 쪽에서 나쁜 쪽으로 A~H로 8등분으로 하고 각각의 구분에서

평균 응집덩어리의 크기에 따라 작은 쪽에서부터 순서대로 1~6등분되어 있다. 또 兩등분의 각각의 組合에 대하여 대표 시료의 1.3×1.3mm의 60배 현미경 사진이 만들어지고 있다(그림 2). 그림 2에서 구분 A에서는 응집덩어리의 크기에 따른 구성 4, 5 및 6, 또 B에서는 5 및 6이 없는 것은 응집덩어리의 평균크기가 이들 구분의 것은 分散度가 각각 A 또는 B의 범위 외로 되기 때문이다. 이 사진은 정확한 分散度가 필요없는 경우 대략의 分散度를 평가하는데 편리하다. 특히 분산불량일 경우 실제의 측정에 매우 많은 노력을 필요로 하기 때문에 이 사진을 이용하면 편리하다. 또 이 분류는 카아본블랙의 배합량이 18V인 경우이다. 배합량이 달라도 이 분류는 충분히 이용 가능하지만 분산도%는 보정하여야 한다.⁴⁾

이 분류에서는 혼련하지 않는 라텍스 마스터 배트지나 분산불량의 마스터배트와 같은 어느 정도 이상한 분산상태의 것도 포함되어 있다. 대표적인 사진은 그림 2에서 ULM(undispersed latex masterbatch)로 나타내고 있다. 이 구분은 H로 "0" 또는 "분산되지 않은 수준"으로 분류된다.

7) 結果의 表示

보통은 아래의 ㉔로 표시하고 필요에 따라 ㉕를 추가한다.

㉔ 측정값, %分散度는 0.1%까지 표시한다.

㉕分散度가 表 1의 A~H의 어느 분류에 해당하는가를 본다. 다음으로 응집덩어리의 크기가 表 2의 1~6의 어느 분류에 해당하는가를 본다(그림 1 및 2 참조). 예를 들면 분산도가 94.3%이고 응집덩어리의 크기가 구분 2에 해당되면 94.3(C.2) 또는 (C2)만으로 표시한다.

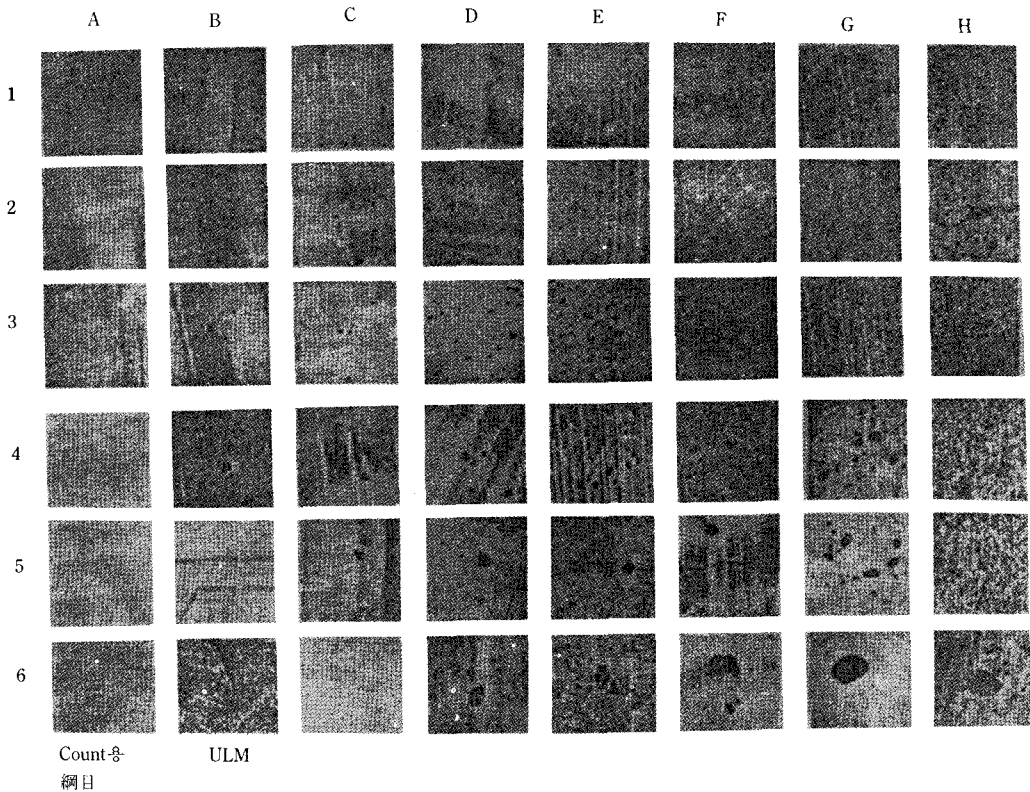


그림 2. Medalia의 carbon black 分散의 分類標準사진⁴⁾(表 1 및 2 참조)
사진의 한변은 1.3mm임.

表 1. 분산도의 분류(ASTM D 2663-69의 B법)

구 분	A	B	C	D	E	F	G	H
분산도의 범위 (%)	100~98.6	98.6~96.0	96.0~91.8	91.8~84.4	84.4~71.6	71.6~48.4	48.4~0	(0)
(범위의)평균분산도(%)	99.3	97.3	93.9	88.1	78.0	60.0	30.0	(0)
범위의 폭	1.4	2.6	4.2	7.4	12.8	23.2	48.4	(0)

表 2. 응집덩어리의 크기에 따른 분류(ASTM D 2663의 B법)

구 분	1	2	3	4	5	6
응집덩어리의 평균면적(10 μ m ²)	2.8	8.4	25.3	76	228	684
응집덩어리의 평균지름(μ m)	19	33	57	98	170	295
범위(10 μ m ² 의 綱目數)	0.5~4.9	4.9~14.7	14.7~43.9	43.9~128.4	128.4~395.5	395.5~ ∞

참고로 사진(그림 1)은 ASTM 본사에서 판매하고 있으나 Medalia의 분류 사진(그림 2)과 表 1 및 表 2는 같다.

8) 精度

1개의 마이크로톰 시험편에 대한 %分散度는 $\pm 0.1\%$ 의 精度가 얻어진다. 그러나 같은 배합 물에 대한 다른 마이크로톰 시험편에서는 샘플링 오차가 있으므로 이와 동일한 精度는 얻어지지 않는다. 일반적으로 최소한의 오차는 1~2%라고 간주되지만 이것은 분산도에 따라 달라지고 분산이 잘 될수록 그 差가 적게 된다.

2.2 其他 方法

2.2.1 육안 판정 방법

옛부터 쓰여지고 있는 방법을 객관화하려는 시도로써, ASTM의 A법(2.1.1)과 같은 원리이지만 분류 방법이 다를 뿐이고 현재도 사용되고 있기 때문에 그 요점을 기술한다.

Drogin⁵⁾은 응집덩어리가 가황공정에서도 파괴되지 않는 점을 고려하여 미가황 배합고무를 2장의 얇은 철판 사이에서 프레스가황으로 얇은 가황고무膜을 만들고 이것을 적당한 凹筒에 썬어 사방으로 균등하게 약 2배로 신장시켜 끈으로 고정시키고 10배 정도의 확대경으로 관찰하는 방법을 제안했다.

Switzer^{6~7)}는 가황시료의 절단면에 대하여 ASTM의 A법의 기초가 되는 5구분의 12.5배의 표준사진을 작성했다.

동일 시료에 대하여 LM법의 사진과 대응되는

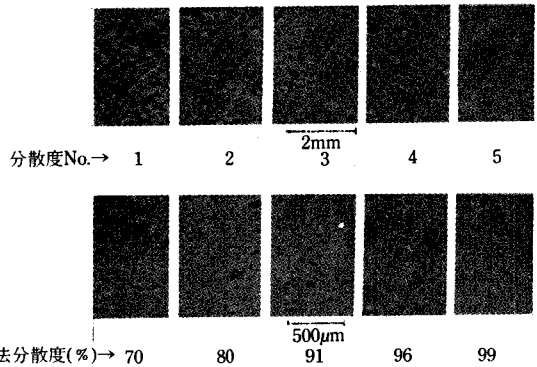


그림 3. Switzer의 分散度 표준사진(上)(12.5배) 과 對應되는 LM法 사진⁷⁾

分散度を 그림 3으로 표시하였다.

Railsback^{8~9)}은 가황시료를 면도칼로 자른 절단면에 대하여 10구분의 표준사진을 제안했다. 표준사진을 그림 4에, LM과의 대응을 그림 5에 나타냈다.

ASTM의 A법 또는 Switzer의 5구분을 자세하게 소수점이하 한자리까지 분류한 예가 있으나¹⁰⁾ 일반적이라고는 할 수 없다.

2.2.2 凝集덩어리 계산법

ASTM B법(2.1.2)의 기초가 된 방법으로서 Leigh-Dugmore법 또는 light microscope법¹¹⁾ (LM법 또는 Dunlop법이라고도 한다)이 있다.

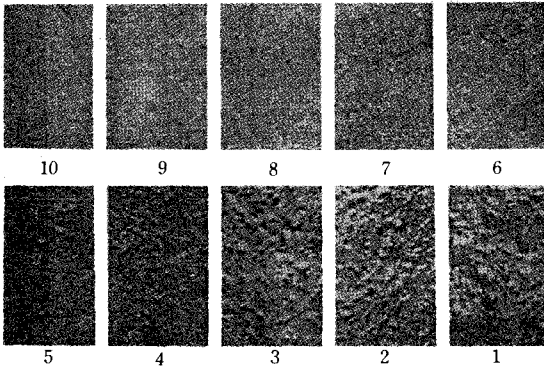


그림 4. Railback의 分散度 표준사진⁸⁾

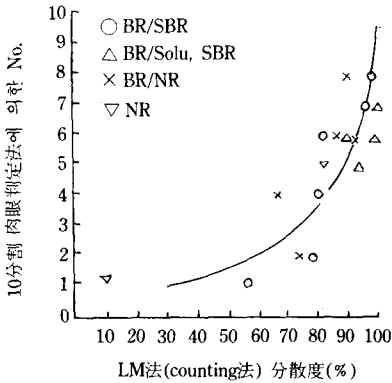


그림 5. 10분割 육안판정법과 LM法の 對應⁹⁾

分散度を 최초로 定量化한 보고서로서 ASTM의 B법과 같으나 응집덩어리의 계산에 쓰이는 격자유리의 網目 크기를 $13 \times 13 \mu\text{m}$ 의 것을 사용 (ASTM에서는 $10 \times 10 \mu\text{m}$ 의 것)하였으나 그 결과에는 오차가 없다고 생각한다. 또 2.1.2에서도 설명하였으나 측정상의 문제는 없으나 분산이 나쁠 경우에 분산도의 값이 마이너스로 되어 수치적으로는 이상한 느낌이 든다. Medalia(1961)¹²⁾는 이런 이유로 응집덩어리는 카아본블랙만이 아니라 카아본블랙의 입자 틈새로 고무(occluded rubber)가 들어가 있기 때문에 그 보정을 제안했다. 응집덩어리안의 카아본블랙 용적비를 v (occluded rubber의 용적비는 $1-v$)로 하고 면적팽윤비를 S 전체의 면적팽윤비와 같다고

가정하면 식 1의 U대신에 v_v 로 하여야 한다고 제안했다. Leigh-Dugmore법의 分散度を D_{L-D} , Medalia법의 분산도를 D_M 로 하면 식 4가 된다.

$$D_{L-D} = 100 - S/v(100 - D_M) \dots\dots\dots (4)$$

v 의 값은 배합량(L)에 따라 달라지나 보통은 일정값 $v=0.40$ 으로도 좋다.

Medalia는 응집덩어리의 크기가 크면 고무의 보강성에 有害한 관계가 있으므로 각 분산도 범위 내에서 응집덩어리의 크기에 따라 다시 細分하여 그림 2의 표준사진을 만들었다.(1965)

2.2.3 電氣抵抗 測定法

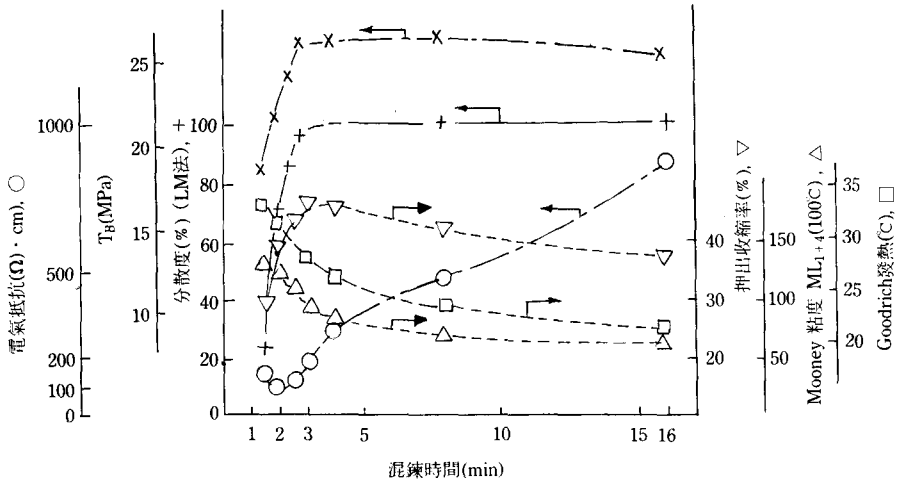
카아본블랙을 배합한 고무 배합물의 전기저항은 카아본블랙 입자의 접촉 상태에 의존한다. 따라서 카아본블랙 외의 배합제가 일정한 때에는 배합물 중의 일정한 용적 내의 카아본블랙의 입자수와 형태(응집덩어리도 하나의 입자로 간주)가 지배적이므로 카아본블랙의 분산 상태는 전기저항에 크게 관계된다.

Boonstra와 Medalia¹³⁾는 카아본블랙의 응집덩어리가 가황고무의 물성에 미치는 영향에 대한 총괄적인 보고서에서 혼련공정의 진행에 따른 카아본블랙의 분산도와 전기저항과의 관계를 측정하였다(그림 6 참조)

Woods와 Krosky¹⁴⁾는 분말 NBR와 카아본블랙의 배합에 있어서 외관상으로는 배합시이트가 평평하고 다른 고무 물성과도 잘 대응한다고 보고하고 있다. 즉 한 쌍의 針形 電極을 1cm 간격으로 실온의 고무배합물에 살짝 끼우고 押力을 증가시키면서 측정되는 전기저항의 최저값을 읽는다. FEF 65phr 배합물에 대한 전기저항과 가황고무의 물성, 배합물의 외관, 무우니 粘度 등으로 계산한 分散度の 대응관계를 그림 7에 나타내었다.

이 방법을 적용하는데는 카아본블랙의 종류에 따라 쉽고 어려운 점이 있어 다음의 3가지로 구분하고 있다. 즉

- ① 粒子가 크고 (또는) structure가 적은 것 (FT, MAF-LS 등)



Banbury混練(USD法) (SBR 1712/ISAF 137.5/69)

그림 6. 混練시간에 따른 分散度, 電氣抵抗과 諸物性⁵⁾

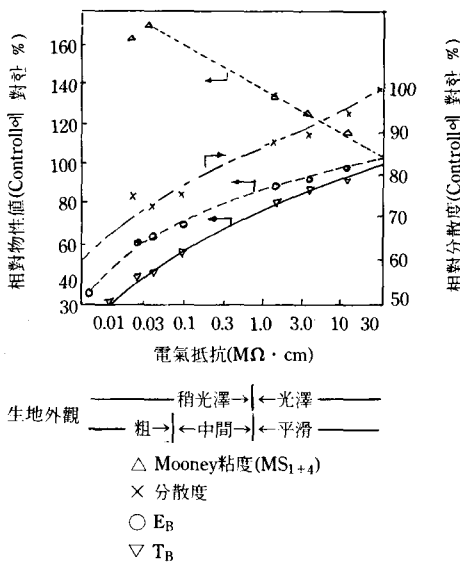


그림 7. 전기저항과 分散度, 諸物性¹⁴⁾

② 粒子가 中間이고 (또는) structure도 中間의 것(FEF, HAF 등)

③ 粒子가 작고 (또는) structure가 큰 것 (ISAF, HAF-HS 등)

위에서 ②는 전기저항값도 中間이고 혼련으로 인한 전기저항의 변화도 커서 이 방법에 잘 적용되고 있으며 ③도 적용이 가능하지만 전기저

항값이 낮고 측정시의 접촉 저항으로 인한 영향이 크며 혼련으로 인한 전기저항값의 변화도 20~50 배 정도로 크지 않으므로 측정할 때 주의를 요한다. ①은 저항값도 크고 혼련으로 인한 변화에 민감하지 않다는 결론이다.

위 보고에 의하면 카아본블랙은 6종류이고 배합은 1종류 뿐이며 반복적인 혼련에서의 분포 오차의 검토가 없다. 따라서 카아본블랙의 종류, 배합량, 전체의 배합, process oil의 존재 등에 따라 제한은 있다고 생각되나 적당한 전극, 측정기(저항 측정 범위가 실제 상태에 잘 맞는 것)를 선택하여 충분한 예비측정으로 표준화하면 현장에서 일정한 배합 혼련의 分散度 관리에는 사용할 수 있다고 생각된다. 다만, 고무 배합물의 전기저항이 고무의 종류, 배합비, 혼련공정 등에 따라 크게 변하기 때문에 미리 분산도와 관계가 조사 측정된 배합의 혼련 관리에서는 이용될 수 있으나 보통의 분산도 측정 방법으로는 곤란하다. 또 그림 6에서 알 수 있듯이 전기저항에 의한 카아본블랙의 분산 상태와 LM법에 의한 응집덩어리 계산법과는 반드시 일치하지 않다. 오히려 필요로 하는 고무 물성과의 대응에서 어느 하나를 선택해야 한다고 생각된다.

2.2.4 表面粗度 測定法

육안 판정 방법(ASTM의 A法과 2.2.1)의 정량화를 시도한 것으로서 Kadunce¹⁵⁾는 카아본블랙의 응집덩어리가 고무-카아본 分散系보다 빛의 반사율이 높은 점을 이용하여 황 또는 다른 가황제로 가황된 시료의 평평한 表面을 현미경 아래에서 빛을 주사하여 그 반사광을 카운트하는 automatic microscope electronic data accumulator (AMEDA) 장치를 발표했다(1974). 定量化 方法으로서는 精度가 높으나 특정장치가 필요하고 시료 만들기가 꽤 번거롭다.

Vegvari¹⁶⁾은 시료 절단면의 表面에 특수한 針(끝반지름 2.5 μ m, 무게 800mg의 다이아몬드 바늘)을 수평으로 일정한 속도로 이동시켜 표면의 요철을 記錄紙에 물결 모양으로 기록시켜 1cm당 평균 봉우리 수(f)와 평균 봉우리 높이(h)를 구하고 같은 표면을 LM법으로 측정된 분산도와 대응시켜 식 5에 따라 분산도를 나타낸다.

$$\text{分散指數(DI)} = 100 - kf^2h \dots\dots\dots (5)$$

여기에서

K: LM법(ASTM의 B법)과의 대응 비례 常數 측정된 일예를 그림 8에 나타내었다. 응집덩어리에 의한 針의 상하 운동은 分散度에 따라 10~100배의 4단계로 변화한다. 이때 分散이 양호하면 表面거칠기가 저하되어 針의 움직임이 작아진다.

LM법에서는 분산 불량일 경우 측정된 分布값이 매우 커지지만 이 DI법에서는 그만큼 정밀도가 저하하지는 않는다. 또 사진의 육안 관찰로서는 그림 8에서 윗쪽 3가지는 分散度 順으로 명백한 판정이 가능하지만 아랫쪽 2가지는 구별이 어렵다. 게다가 아랫쪽 2가지는 분산이 좋은 경우에 확실히 나타나는 고립 알맹이가 보이지 않기 때문에 아차하면 분산도 70이상으로 오관할 염려가 있다. 이것은 비교적 크게 고립된 입자는 전체 거칠기에는 큰 영향을 주지 않는 것이다.

DI법은 이와같은 특징을 가짐과 동시에 측정의 정밀도, 재현성도 LM법에 뒤지지 않는 利點은 있으나 polymer系에 따라 k 값이 변하는 것이 문

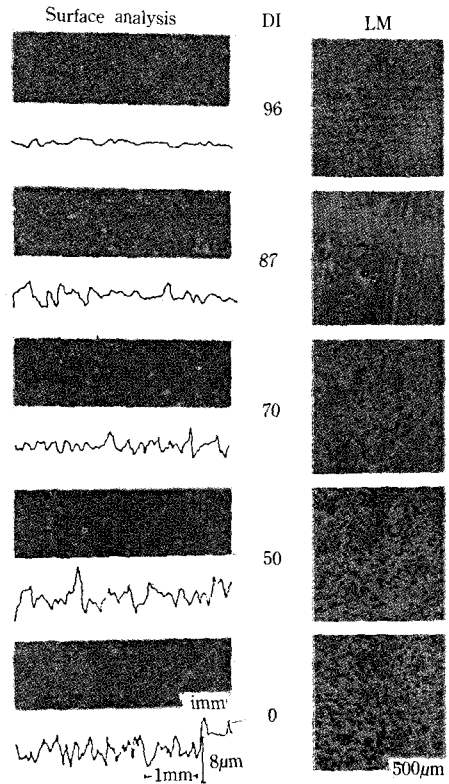


그림 8. 分散度가 다른 SBR/BR 배합물의 절단면의 表面粗度가 측정장치에 의한 測定波形과 分散指數(DI) 및 對應하는 절단면의 사진과 LM법에 의한 사진¹⁶⁾

제적이고 NR/BR로 구한 k 값을 사용할 경우 SBR/BR, SBR에서는 거의 일치하지만 100% NR에서는 분산도가 낮게 나오고 IIR에서는 높게 나온다.

또 미가황물일 경우 가볍게 프레스하여 기포를 제거하지 않으면 측정이 소용없게 된다. 유력한 새로운 방법이지만 특수한 장치를 필요로 하는 점에서 일반%적인 방법은 못된다고 본다.

2.2.5 分割視野 比較法

ASTM의 A법과 2.2.1의 육안 판정 방법은 측정이 빠르고 현장 관리용으로 적당하나 실제로 해 보면 표준 사진과의 비교를 하지 않으면 판

별의 정밀도가 나쁘게 된다(2.4 참조). 따라서 매회마다 시료의 단면 사진을 찍는다는 것은 번거롭다. 그래서 Persson²⁷⁾은 그림 9에 나타낸 방법을 제안하고 있다. 그림의 우측에 있는 회전접시에는 10分割法의 표준시료로부터 촬영한 표준사진의 필름 10장이 원형으로 장비되어 있어 왼쪽의 시료로부터의 像과 함께 현미경의 시야에서 30배로 확대되어 반씩 찍힌다. 표준필름을 붙인 회전원반의 제작이 문제이지만 흥미있는 방법이라 생각된다.

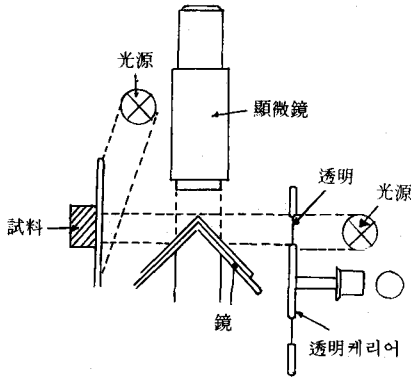


그림 9. 分割視野 比較法의 원리²⁷⁾

2.2.6 其他

그다지 실용적으로 쓰여지는 방법은 아니지만 소개된 몇가지 방법을 예로들어 본다.

여기에서 어떤 方法이라고 약칭한 것은 필자가 임의로 편리하게 정한 명칭임을 밝힌다.

1) 透明度 測定法

이 방법은 Danenberg¹⁷⁾가 고무 배합물을 과산화벤조일로 분해시키고 분해물의 벤젠 현탁액을 만들어 光電光度計로 透明度를 측정하여 分散度의 尺度로 하였지만 그 정확도는 不良이다.

2) Paste化法

Voet¹⁸⁾는 고무 배합물을 만들지 않고 카아본블랙 자체의 分散性を 着色度 測定方法과 같은 순서로 기름, 산화아연과의 paste를 만들어 일정한 두께(2μm)의 薄膜狀으로 塗布하여 LM법과

똑같이 응집덩어리를 count한 것으로서 고무 배합물의 분산도와와의 대응에는 충분한 검토가 필요하다고 생각된다.

3) 粘度法

Boonstra와 Medalia¹⁹⁾는 응집덩어리 속에 함유되어 있는 고무(occluded rubber)는 배합물의 粘彈性에 관여하지 않으므로 그 분량 만큼만 자유로운 고무분이 감소(카아본 농도는 증가)하는 거동을 택한다고 생각하고 이 實效의 카아본블랙 容積率을 ϕ 라고하여 Guth-Gold식으로부터 배합물의 점도 ζ 는 식 6으로 된다.

$$\zeta = \zeta_0(1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2) \dots\dots\dots (6)$$

여기에서

ζ_0 : 고무의 점도

분산이 좋아지면 ϕ 는 감소하고 따라서 ζ 도 저하한다. 이것을 무우니 점도에 적용하고 미리 분산도와의 대응관계를 측정하여 두면 같은 배합비에서는 분산도의 척도로 할 수 있겠지만(2.2.3의 Wood팁의 측정) 정량적인 일반화에는 무리가 있다고 생각된다

4) 押出膨脹率法

Pliskin²⁰⁾은 혼련시간에 따른 분산의 진행과 함께 Boonstra¹⁹⁾와 같은 메카니즘으로 분산 완료 시점에서 압출팽창율이 최대로 되기 때문에 현장 관리용인 소형의 plunger식 압출기를 고안하여 소정의 온도에서 소정의 압출구로 일정한 길이가 압출되는 시간을 光電管으로 측정하여 시간과 압출팽창율을 대응시켜 분산 완료 상태를 알도록 했다.

직접적인 분산도 측정은 되지않으나 현장관리 용으로 흥미있는 방법이라 생각된다.

5) 전자현미경 및 소프트 X선법⁶⁾

소프트 X선(3.5KV)법은 LM법에 대응하여 우세한 점이 없고 일반적으로 쓰이지 않으며 전자현미경법은 응집덩어리의 마이크로 상태를 검토하는데는 좋으나 전체의 분산 상태 파악에는 부적당하다. 오히려 走査電子顯微鏡이 유효하다

고 생각된다. 정량적으로는 쓰이지 않지만 測定例는 있다.²¹⁾

3. C/B 以外の 配合劑 分散度 測定方法

3.1 淡色 充填劑

담색 충전제 중 粒子의 지름이 큰 것(중질 탄산칼슘 등)은 分散不良의 문제는 별로 없으나 粒子지름이 작은 것은 조건에 따라 分散不良을 일으킨다. 이 때의 分散度 측정은 카아본블랙의 경우와 같은 방법으로 측정할 수 있고 또 2.2.3(전기저항 측정법) 및 2.2.6의 2)(paste化法)도 이용된다.

실리카나 침강성 탄산칼슘 등의 평균 입자 지름이 작은것이라도 일반적으로 粒度分布가 넓고

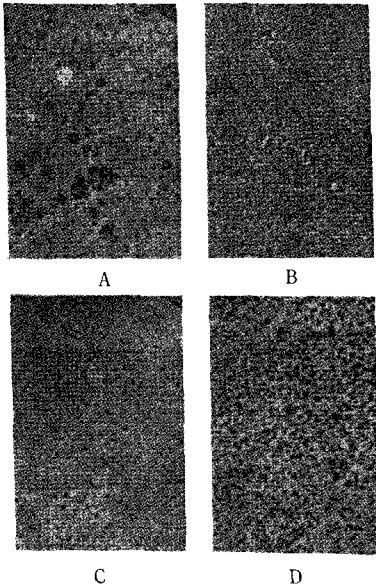


그림 10. 白色充填劑의 LM법 分散사진²²⁾

- A: White carbon(Hi-sil #233)
- B: 산화아연 #1
- C: 輕質탄산칼슘(白艶率CC)
- D: 輕質탄산칼슘

μm 정도의 응집입자 또는 粗粒子를 함유하고 있는 것이 많다. 이 때 혼련조작이 부적당하므로서 집합된 분산불량이 된 응집덩어리인지 원래 함유된 粗粒子인지는 구별하기가 어렵다. 그러나 補強性의 입장에서는 μm 정도의 입자라도 좋게 되지만¹³⁾ 분산도 측정에는 구분할 필요는 없다. ASTM B법에 의한 마이크로톰 사진을 그림 10에 나타내었다.²²⁾

3.2 黃, 固形有機配合劑

황, 가황촉진제, 노화방지제, 쿠마론인덴 수지, 석유 수지 등은 위의 충전제에 비해 굵은 분말상이든지 덩어리 모양으로 사용되고 덩어리 모양의 것은 혼합시 剪斷力으로 깨트려져 고무 속에 혼입되고 고무 중에서 분말 상태로 분산된다. 따라서 그 분산상태는 충전제의 경우와 같은 방법으로 측정할 수 있다. 또 이들 배합제는 가공할 때의 온도 영역과 비슷한 녹는점을 가지므로 정도의 차이는 있지만 고무에 용해된다.

따라서 일반적으로는 혼합시 충전제 만큼 분산도를 높이지 않아도 좋다는 장점이 되겠지만 문제는 황, 가황촉진제 등 加黃系 배합제는 분산상태가 제품의 물성에 미치는 영향이 크므로 가능하면 分子 상태의 분산(용해 상태)으로 하여 제품의 물성을 균일하게 하여야 되고 이것은 가용성 EV배합으로 가능하다.²⁵⁾

가황계 배합제의 분산에서 특히 문제가 되는 것은 황의 분산이다. 황은 녹는점이 비교적 낮기(114°C) 때문에(90°C 정도에서 軟化되고 100°C 정도에서 軟化하여 덩어리로 된다) 응집되기 쉽다. 보다 낮은 온도나 높은 온도에서 혼련하면 거칠고 딱딱한 응집덩어리로 되어 버리고 또 고무에의 용해도도 작아지므로 혼합시에 용해하여도 실온으로 돌아오면 서서히 석출된다. 이처럼 복잡성이 있으므로 가황계 배합제의 분산은 특히 중요하지만 그 분산도를 일상 관리적으로 측정하는 좋은 방법은 없다. 위의 분산도 측정 방법에서는 다른 배합제와 혼재하고 있을 때는 서로를 구별하기 어렵다.

황, 티아졸계 가황촉진제의 분산도 측정 방법으로 트레이서에 의한 라디오오토그래프 방법이 있다.^{23~24)} 이 방법에 의하면 미가황시에 30 μ m 정도까지의 응집덩어리는 가황시에 감소된다고 한다.²³⁾

그러나 균일가황의 관점으로는 30 μ m까지의 응집덩어리는 지장이 없다고해서는 안될 것이다.²⁵⁾ 이 방법은 카아본블랙이나 다른 충전제의 존재에 영향을 미치지 않기 때문에 연구적으로는 유효한 방법이라고 하지만 일반적으로는 그러하지 못하다.

黃은 낮은 roll온도에서 너어브가 다소 굳은 배합물에 散布方式으로 분산시키면 효과적이다.

4. 분산도 측정에 있어서 주의할 점

4.1 주의할 점

카아본블랙의 분산도 측정 방법으로 앞에서 설명한 많은 방법 중 ASTM 방법이 실용상 가장 유용하다고 생각된다. 특히 A법(육안 판정법)은 종래의 여러 방법들을 규격·통일화한 점의 의의는 크지만 실제상으로는 몇가지 문제점이 있다.

A법은 시료의 절단면을 표준사진과 비교하여 분산도를 규정하고 있다. 실제의 절단면은 세밀한 요철형이고 사진은 평면상이므로 육안으로는

表 3. 카아본블랙 분산도의 분포(70배 현미경 사진으로)²⁶⁾

凝集塊 크기의 범위*	시험편 채취장소	그룹 1(2분 45초 혼련)				그룹 2(4분 혼련)			
		(1)	(2)	(3)	평균	(1)	(2)	(3)	평균
視* 野의 83% 内에 있는 응 집 과 의 수	A	97	112	132	117	40	57	51	51
	B	100	107	90		45	33	72	
	C	161	113	139		55	52	55	
1~2	A	116	81	79	81	34	40	30	43
	B	55	71	62		53	43	51	
	C	88	80	97		32	54	51	
2~5	A	84	75	53	56	33	27	46	29
	B	19	70	71		40	15	19	
	C	68	37	27		42	23	19	
5이상	A	25	50	51	30	—	—	—	5
	B	90	32	—		—	18	—	
	C	—	—	25		—	25	—	
계	A	322	318	314	284	107	124	127	128
	B	262	280	222		137	109	142	
	C	317	229	288		129	155	124	
D _{L-D} (%)	A	45	46	46	51.4	82	79	78	78.1
	B	55	52	62		77	81	76	
	C	45	61	51		78	73	79	

*Leigh-Dugmore法 網目數로 表示

配合 : RSS #100, ISAF 50, ZnO 3, stearic acid 3, process oil(高芳香族系) 15, 가황촉진제 CBS 0.6, 黃 2.5, Banbury 混練(USD法)

立體觀의 相違가 생겨 判定의 程度가 둔해진다. 이때 control compound로 그 단면을 비교하던지 시료 단면을 사진을 찍어 사진과 표준사진을 비교하는 것이 좋다. 또 시료의 단면 외관이 經時變化(특히 기름이 많은 배합)를 일으키므로 가능하면 측정할 때마다 새로 혼련·배합하거나 단면에 셀로판 등을 붙여두면 배합에 따라 다르겠지만 數日은 사용할 수 있다.

Control compound는 가능한 한 시료의 배합과 근사한 것으로 單純化하여 bleed 및 blooming이 적은 배합으로 한다.

표준사진과 시료의 사진을 비교할 때는 같은 필름으로 노출도 맞추고 현상에도 주의하여 콘트라스트를 표준과 맞도록하여야 判定의 精밀도가 좋아진다.

4.2 測定 精密度

ASTM의 B법에는 샘플링 오차만 언급하고 있을 뿐이다. 또 A법은 사람의 눈으로 判定하기 때문에 오판의 경우도 있겠지만 익숙해지면 5分割의 3과 4사이를 5~10단계로 나누어 버린다. 문헌상으로는 소수점 이하 한자리까지 평가된 예도 있다. 그러나 이것은 충분한 숙련과 연구가 필요하고 경험적으로는 어느 정도 익숙해진 작업자 두사람의 判定가 일치하는 한계가 10分割 정도라고 생각된다.

B법에서는 다시 자세한 수치 표현이 가능하나 재현성을 고려할 때 고의적인 차가 될런지도 의문이다. B법에 의한 일례를 表 3에서 보면 (1), (2), (3)은 계속적인 혼련을 나타내고 A, B, C는 동일배합물 시이트의 중앙부(B)와 兩端部(A, C)에서 채취한 시료이다. 分散度 수준이 낮기 때문인 것도 있고 데이터의 분포가 넓게 나타나고 있다.

4.3 A법과 B법의 對應

그림 1과 2에서는 일률적으로 對應되는 듯하나 이것은 전형적인 예를 표시한 것이고 실제 측정에서는 많은 분산 오차가 있음을 그림 5와 11에서도 알 수 있다.

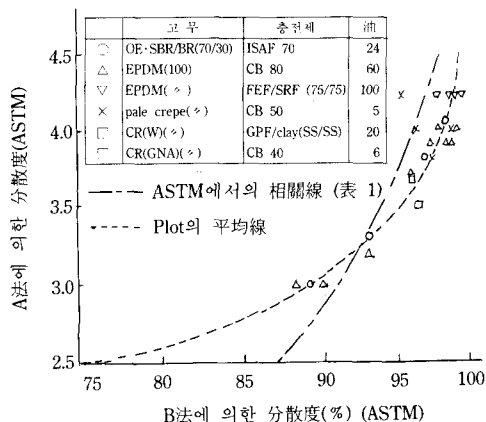


그림 11. ASTM의 A법과 B법에 따라 實測한 對應例¹⁰⁾

참 고 문 헌

1. A. I. Medalia : *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 115 (1970)
2. G. Kraus : *Polymer Letter*, **8**, 601 (1970)
3. A. I. Medalia : *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 1171 (1972)
4. A. I. Medalia : *Rubber Age*, **97**, [1], 82 (1965)
5. I. Drogin : *Rubber Age*, **83**, [3], 463 (1958)
6. C. W. Sweitzer, W. H. Hess, J. E. Callan : *Rubber World*, **138**, [6], 869 (1958)
7. C. W. Sweitzer, P. A. Marsh : *Rubber Age*, **92**, [2], 251 (1962)
8. N. A. Stumpe Jr., H. E. Railsback : *Rubber World*, **151**, [3], 41 (1964)
9. H. E. Railsback, N. A. Stumpe Jr., C. R. Wilder : *ibid.*, **160**, [6], 63 (1969)
10. B. Topcik : *Rubber Age*, **105**, [7], 25 (1973); [8], 351 (1973)
11. C. H. Leigh-Dugmore : *Rubber Chem. Technol.*, **29**, 1303 (1956)
12. A. I. Medalia : *ibid.*, **34**, 1154 (1961)
13. B. B. Boonstra, A. I. Medalia : *Rubber Age*, **92**, 892 (1962); **93**, 82 (1963)
14. M. E. Woods, B. P. Krosky : *ibid.*, **105**[4], 33

〈345page에 계속 이어짐〉

合理論은 아무리 正確하더라도 거칠고 騷音 찬 工場에서는 別로 도움이 되지를 못한다. 그 代身 조금씩 잘못이 있더라도 넓은 눈으로 열추잡아 配合의 均衡을 생각하는(例를 들면 酸性과 鹼基性이라던가, 中和라던가 鹼) 것이 意外로 잘된다는 것을 나는 오랜동안 經驗하였다. 옛날 내 先輩는 고무配合의 妙理는 陰과 陽의 均衡이라는 것을 가르쳐 주셨다(前述). 勿論 理論의으로는 一笑에 불일 일이지만, 本質의으로 생각하는 法으로는 내 週期律의 應用과 마찬가지로이다. 問題는 理論 그 自體가 아니다. 理致에 닿지 않는 억지라도 좋다. 그것을 利用하여 應用 自在로 발란스를 잡는 能力이며 自信을 붙이는 일이다. 自信이 없을 때의 고무配合은 어정쩡하여서 쓸모가 없다는 것은 여러분도 經驗이 있으시겠지요.

그리고 以外에 週期律表를 應用하여 고무와 接着하는 金屬의 舉動이라던가 고무를 老化 促進하는 Mn, Co, Cu 등이 있으나 省略하여 여러분의 宿題로 삼겠다.

4.6.3 맺는 말

고무技術의 化學이라고 하면 合成고무의 高分子 重合을 비롯하여 有機 加黃促進劑의 케큐레치 따위 有機化學이 아니면 밤이나 낮이나 날이 새지

않는 現狀이고 無機化學 쪽은 형편이 없다. 그런데 每日의 고무 配合技術에서는 無機 關係의 配合劑가 重要한 役割을 하는 境遇가 많다. 無機化學은 차분하여 화려하지 않으나 理論的으로 도 옛부터 研究가 進歩하여 週期律表에서 볼 수 있는 것 같은 豪華 현란한 舞台까지 마련되어 있다. 勿論 現在는 電子論에 依한 修正版의 長週期型이 本命이라고 되어 있다. 따라서 이것을 利用하면 보다 正確하고 보다 넓은 고무配合의 化學的 原論을 展開할 수 있었는지도 모르겠다. 그러나 내 本意는 週期律 그것의 아니고, 化學(廣義의) 그것의 工夫였다. 더욱 내 바램은 單純한 고무化學이라는 좁은 視野에서 스케일 아웃(scale out)한 一般化學으로부터 再檢討함에 있었다.

要컨데 고무 配合技術이란 單純한 既知 폴리머나 配合 藥品의 調合이 아니다. 옛날 우리들의 先輩 配合師는 世上 物質이면 무엇이 라도 닥치는 대로 로울러에 집어 넣었다. 自己 自身의 손이나 손가락까지도 — 그래서 오늘날의 配合技術의 基礎가 태어났다. 이같은 일을 잃어버리고 무슨 配合原論이 겠는가, 다음으로는 내 분수에 맞지 않는 理論 講義는 이쯤으로 끝이고 實用配合의 본 줄거리 이야기에 되돌아 가기로 하겠다.

(第11講 未完)

<323page에서 이어짐>

- (1973)
15. R. J. Kadunce : *Rubber Chem. Technol.*, **47**, 469 (1974)
 16. P. C. Vegvari, W. M. Hess, V. Chirico : *ibid.*, **51**, 817 (1978)
 17. E. M. Dannenberg : *ibid.*, **25**, 847 (1952)
 18. A. Voet, L. D. Price : *Rubber Age*, **99**, (4), 69 (1967)
 19. B. B. Boonstra, A. I. Medalia : *Rubber Chem. Technol.*, **36**, 115 (1963)
 20. I. Pliskin : *ibid.*, **46**, 1218 (1973)
 21. B. Wijayarathna, W. V. Chang, R. Salovey : *ibid.*, **51**, 1006 (1978)
 22. 山田準吉 : *日本ゴム協誌*, **48**, 426 (1975)
 23. 石飛富雄 등 : *日本ゴム協誌*, **41**, 251 (1968)
 24. 川口伊義 : *ibid.*, **41**, 264 (1968)
 25. M. Porter : *NR Technology*, **4**, 76 (1973)
 26. 山田準吉 : *日本ゴム協誌*, **41**, 338 (1968)
 27. S. Persson : *European Journal*, **160**, (9), 28 (1978)