

應用 고무物性論 20講 (II)

金子秀男著
李德杓譯

第 2 講 잃어버린 고무 比重

比重이란 單純한 무개/부피 比가 아니다. 고무의 成分과 構造에 關係될 뿐만 아니라 고무의 物性이나 動舉을 나타내는 素朴한 指針이다.

1. 고무 比重은 變化한다

여러분은 天然고무의 比重하면 0.92로 記憶하고 계시며 이 값을 使用하는 것은 기껏해야 配合의 容積을 計算할 때 뿐일 것이다. 그러나 조금 고무의 性質을 工夫하시게 되면, 長期間 貯藏되어 一部 不透明化된 硬化(結晶化)고무의 比重이 0.94로 增加하거나 몹시 잡아달여진 고무도 0.95쯤이 되어 結晶화된 것을 나타내는 일이나 X線으로 求한 고무結晶이 0.97前後의 比重을 갖는 것을 알 것이다. 即 比重이란 恒數値가 아니다.

또 天然고무라고 한말로 말들하지만 品目이 表 1과 같으며 특히 cis形과 trans形에서 根本的 差異를 나타낸다. 比重은 溫度, 放置時間 따위의 外的 條件에 따라 後述하는 바와 같이 顯著하게 變化하기 때문에

만약 고무物性에 對하여 研究하는 境遇에는 적어도 測定溫度를 表示하고 有効數字 少數點以下 3자리까지 求하지 않으면 안된다.

고무物性論의 맨 처음에 比重과 같은 뻔한 性質을 擇한 것은 그 明白한 比重, 누구나 測定할 수 있을 比重이 뜻밖에 等閑視되어 있기 때문이다.

表 1속의 고무比重 内容을 한번 檢討하여 보자. 고무분이 많은 良質 品目일수록 比重이 작은 것을 느끼셨을 것이다. 다음으로 가장 正確值라고 생각되는 美國標準局 데이터를 基礎로 한 計算을 試圖한다 (表 2).

非고무分 取扱法에 對해서는 異論도 있겠으나 計算推進方法은 妥當하다고 생각한다.

進步의 各 合成고무 比重의 取扱法도 私見이지만 매우 엉터리여서 예를 들면 SBR 1500系가 각社 카탈로그를 보더라도 한결같이 0.94이고 뿐만 아니라 溫度 指示도 없는 形便이다. 지금 그 組成을 簡單하게結合 폴리스티렌 23.5%, 폴리부타디엔 76.5%라고想定하여 각각의 比重을 1.053 및 0.892라 하고 加成律에서 그 計算比重을 求하면 0.926이 된다. 實際 SBR 分析值가 手中に 없어 不純物을 含有 않는다는

表 1. 天然고무 및 類似物 比重*

시스形	퍼스트 라텍스 그레이프	0.925
	퍼스트 라텍스 스모크	0.925
	브라운 그레이프	0.927
	스크랩 그레이프	0.926
	파인 하드 라버	0.924
	보루네오	0.926
트란스形	구터퍼처	0.980
	바라타	1.000
參 考	精製고무炭化水素(25°C)	0.906
**	市販生고무(25°C)	0.911
	合成고무(shell IR-303)	0.92
	重水素고무(duo rubber)	1.007

天然고무關係는 洗淨, 乾燥後. 測定溫度 없음.

* 고무工業포켓북 p. 28 (1935)

** Le Bras : Rubber p. 82 (1957)

表 2. 比重에 依한 天然고무 加成性

폐일그레이프 1號	重量	比重	容積
純고무炭化水素	93.60	0.906	103.31
蛋白質(례시틴)	2.82	1.031	2.74
아세톤抽出 (스테아르酸)	2.88	0.85	3.39
灰分(無機物)	0.30	2.0	0.15
水分	0.40	1.0	0.40
	100.00		109.99

計算比重 : $100/110 = 0.910$ 實測值 : 0.911

想定值로 假定한 純 SBR 1500의 理論 比重은 $d_4^{25} 0.926$ 이다.

다음, SBR 製造規格의 結合스티렌 許容範圍 22.5~24.5로 上記 要領에 따라 比重을 計算하면 0.924~0.928이 되므로 0.004의 差가 나타난다. 現在 結合스티렌 分析法으로는 屈折率法이 採擇되고 있는데 光學的 測定法의 正確性으로 보아서 比重法은 到底히 이에 미치지 못한다. 屈折率에 對해서는 뒤에 光學的 性質에 對한 講義에서 詳細히 說明하겠다. 屈折率이 一 種의 光學的 密度를 뜻하는 것이며 比重의 重量의 密度와는 親戚별이 된다. 또한 이 屈折率과 比重을 組合시킨 比屈折을 使用하면 溫度差를 補正할

表 3. 고무 比重의 1°C마다의 變化

種 類	ρ_4^{25}	$d\rho/dt$
精製고무	0.906	-0.000595
市販生고무	0.911	-0.000620
軟質加黃고무(2%S)	0.923	-0.000611
硬質고무(32%S)	1.173	-0.000241

必要 없이 精度도 上昇된다.

끝으로 比重의 溫度에 對한 銳敏性은 어려운 表現을 하면 $d\rho/dt$, 即 ρ 의 溫度勾配 1°C 變化로 얼마쯤 增減하는 가에 따라 物性論의 方式는 아주 重要한 뜻을 갖는다(表 3). 이것은 物體의 热膨脹率에 關係하는 것으로 氣體→液體→彈性體→固體(結晶) 順으로 낮은 값을 차례로 나타낸다.

이 溫度에 따른 比重의 變化率은 아주 작은 값이어서 1kt의 고무原料에서 30°C差에서도 겨우 30g의 增減에 지나지 않지만 實用的으로 생각하면 매우 重要성을 띤다. 이것은 고무分子의 配列自由度(마이크로브라운運動)의 크기를 나타내는 것이다. 即 (1) 고무가 固體와 液體의 中間의 彈性物體임을 示唆하고, 또한 (2) 어떤 特定 溫度下에서 不連續變化를 주면 그 無定形→結晶의 轉移現象 따위를追求할 수 있다.

다음, 比重(specific gravity)이란 用語에서 重力이라는 말이 나타내는 고무 무게가 地球引力(G)에 影響을 받는 것도 잊어서는 안된다. 赤道附近에서 1kt의 고무를 極地에 가져가면 G增加(978→983)로 5kg쯤 무게가 들고 또 달世界에서 달면 겨우 167kg밖에 안되어 無重力인 秒速로켓 안에서는 無重力 상태가 된다. 이런 바보스러운 數字놀음도 고무의 強電磁場에서의 物性變化 따위를 考察할 때에는 意外로 도움이 된다. 하여튼 比重뿐만이 아니고 技術的 數値는 的 우기만 하는 것은 쓸데 없으니 여러 角度에서 그 數値의 뒷받침 作業을 計算으로 試圖해야 한다. 이것이 귀찮지 않고, 興味가 생기면 貴君은 고무에 強해지는 入學試驗에 合格하였다고 保證한다.

2. 比重이란 무엇인가?

새삼스럽게 比重 講義를 하는 것은 아니지만, 고무工業만큼 比重이 複雜하게 使用되고 있는 業界도 없으리라. 例를 들면 真比重, 겉보기比重, 부피比重을 비롯하여 英美式 lb/ft^3 , lb/gal , Baume比重 따위 아주 頭痛거리이다. 그리고 比重과 密度의 混同으로 原來前者는 無名數, 後者は g/cc 또는 g/ml 와 같은 名數였다. 溫度指定도 ρ_4^{20} , ρ_{20}^{20} , $\rho_{60}^{60\text{F}}$ 따위로 一定하지 않을뿐만 아니라 溫度指定도 없는 경우가一般的이라는 寒心스러운 現狀이다. 따라서 一應 定義를 이야기 하도록 하겠다.

2.1 比重 (SG, Specific Gravity)

真比重, 絶對比重이라고도 하고 ρ_t^t 로 表示한다. 即 $t^\circ\text{C}$ 일 때의 물부피에 對한 物質 $t^\circ\text{C}$ 일 때의 무게의 g/ml 이다.

2.2 密度 (Density)

關係密度라고도 부르며 ρ_t^t 로 表示한다. 即 임의의 溫度 $t^\circ\text{C}$ 일 때의 물의 부피를 換算하는 代身에 4°C 일 때의 물의 容積(1 ml)을 標準으로 한 것인데, 우리가 흔히 真比重이라고 부르는 것이 實은 이 關係密度이고 嚴密하게는 물 4°C 일 때라는 但書가 붙어야 한다. 따라서 最近의 고무 關係書나 카랄로그에는 헛갈리기 쉬운 比重이라는 用語 代身에 密度라는 用語를 使用하는 傾向이 많다. 그리고 라텍스나 프로세스油 關係는 英美에서는 인취입방(in^3), 피드입방(ft^3) 또는 갤론(gal)마다의 파운드(lb) 即 lb/in^3 , lb/ft^3 또는 lb/gal 라는 習慣上의 密度를 흔히 使用하고 있으므로 參考로 換算表(表 4)를 적어 둔다.

例를 들면 比重(g/ml)이 SBR라텍스인 境遇에는 全固形分 69%이면 0.96(25°C)

$$0.96 \times 62.43 = 60 \text{ lb}/\text{ft}^3$$

$$0.96 \times 8.35 = 7.9 \text{ lb}/\text{gal}(\text{u.s.})$$

에 該當한다.

表 4. 密度換算表

g/ml	lb/ft^3	$\text{lb}/\text{gal}(\text{u.s.})$
1	62.43	8.3452
0.0160	1	0.1337
0.1198	7.481	1

2.3 겉보기比重

겉보기密度라고도 하고, 스폰지고무와 같은 多孔性物質의 무게를 겉보기부피로 나눈 숫자이다. 即 고무物質 以外에 多量의 空氣를 含有하기 때문에 真比重 보다는 훨씬 낮은 값을 나타낸다. 그러나 공기를 물로 完全히 置換해서 真比重을 求할 수 있다.

2.4 分量比重 (Bulk SG)

카본블랙과 같이 吸着空氣가 存在하여 正確한 容積測定이 어려운 境遇에 使用한다. JIS K 5101의 打震容積法, 水中沈降法 또는 ASTM-D1513-57T의 注流法 따위가 있다. 이 값의 逆數 即 分量比容 ml/g 은 때때로 가루配合劑의 겉보기容積 檢討에 使用된다. 이 境遇에는 真比重은 겉보기比重과 달라 求하기가 어렵다.

2.5 겉보기와 分量의 差異

이것이 정밀로 아리송하다. 英語의 apparent(外觀的)와 bulk(흘쌍음)의 뜻을 確實하게 把握하면 混同하지 않을테지만 우리말로 받는 느낌만으로는 無理이다. 嚴密히 말하면 우리들이 真比重이라고 하는 것도 空氣中에서의 값이므로 空氣浮力이라던가 溫度變化를 補正하지 않으면 안되기 때문에 겉보기比重에 지나지 않는다. 要는 겉보기라는 말이 널리 쓰이는 때문이므로 이 機會에 겉보기와 分量의 差異만이라도 認識을 새롭게 하여 주시오. 겉보기比重은 一應 一定值를 나타내지만 分量比重은 粒子 充填度에 따라서 變數이다.

参考되라고 카본블랙의 分量比重 變化를 表 5로

表 5. 카본處理法에 따른 분량 比重의 變化
(Stern : Rubber, Natural & Synthetic*)

	분량比重 (g/ml)	분량密度 (lb/ft ³)	含有空氣 (%)
初 期 狀 態	0.05	3.0	97.0
壓 摧 前	0.21	13.4	88.0
輕 壓 摧	0.34	21.1	81.0
重 壓 摧	0.400	25.0	77.8
비 드 比	0.433	27.0	76.0
비 드 脫 空 氣 處 理	0.584	—	67.6

* p. 297(1967)

表示한다.

含有空氣計算法

$$\begin{aligned} \text{카본實容積} &= 1/1.80 = 0.56 \\ \text{카본분량容積} &= 1/0.05 = 20.00 \\ \text{含有空氣量} &= 20 - 0.56 = 19.44 \\ \text{同 (容積%)} &= 19.44/20.00 = 97\% \end{aligned}$$

그 다음은 스스로 試算하기 바란다. 原文에는 '분량' 대신에 '겉보기'란 말이 쓰여졌지만 일부러 内式으로 바꿨다.

카본뿐만 아니라 보통 울트라파인이라 불리는 고무 補強劑의 比重은 同一 化學組成임에도 不拘하고 粗粒子에서 極微粒子가 되는데 따라서 그 比重은 작아지는 傾向이 있다(附表 24 參照). 이것은 表面活性化에 隨伴하는 粒子表面의 異狀化(例를 들면 表面多孔化에 따른 氣體吸着性增加, 一種의 粒子 브라운運動에 따른 容積增加 等)에 基因한 真比重에서의 減少이다. 말하자면 超微細카본이나 화이트카본의 公稱 比重은 嚴密히 말해 一種의 겉보기 比重에 지나지 않다.

2.6 測定法

既刊書를 보아주시오라고 슬직 피하고 싶지만, 이 누구에게나 할 수 있을 比重測定이 事實은 매우 어렵기 때문에 老婆心이지만 내自身의 經驗談을 이야기 하겠다.

그처럼 克明히 研究되고 있는 카본블랙이 比重에

表 6. 카본比重

카본블랙 : 가스	1.75 (1.68~1.95)
카본블랙 : 램프	1.78 (1.75~1.80)
카본블랙 : 소프트	1.75
카본 : 그라파이트	2.3 (2.2~2.36)
다이어몬드	3.15
찬넬	1.90
퍼니스(SRF)	1.90
아세틸렌블랙	1.84
칼리블랙	2.13
써멀블랙(P-33)	1.86±0.03
써멀블랙(써마스)	1.88±0.03

對한 決定 數值가 없다. 一應 1.80으로 치부하고 있으나 表 6과 같이相當히 大은 變化值가 있다. 事實 카본과 같이 表面活性이 強하고 微粒子인 物質의 比重測定은, 한번만이라도 하시게되면 곧 아실테지만, 重量 콘스탄트까지 가스빼기를 하는 것이 아주 어려운 일이다.

화이트카본일 때도 마찬가지여서 도구야마소다의 하리마氏가 그 苦心의 端面을 發表¹⁾하신 것을 보아주시오. 클로로프렌重合物中에 빌라타狀 重合物이라는 것이 있는데, 나는 이것에 對한 比重을 測定하는데만 約 3個月을 消費하였는데 그 德澤으로 比重轉移點만으로 結晶構造를 推定할 수 있게 되었다.

요즘에는 어는 고무工場에서나 영比重計로 0.94~4.00의 比重을 손쉽게 計算해 내고 있으며 精度는 ±0.05이고 現場用이어서 JIS規格이나 其他 正式 試驗法으로 採用의 榮光을 입지 못했다. 信賴度가 높은 것은 1.40附近에 局限된다. 黃酸亞鉛水溶液(물보다 무거울 境遇)이나 알코올水溶液法(물보다 가벼운 境遇)에 따른 浮沈法은 注意하여 하면 ±0.005까지 測定할 수 있으나 前者的 境遇 $d\rho/dt$ 가 -0.0008 (比重 1.4附近)처럼 比較的 溫度에 敏感하다. 正式으로는 무엇보다도 ±0.002의 피크노미터法을 延獎한다. 그리고 比重의 溫度變化의 微妙한 追跡에는 膨脹計(Dilatometer)가 迅速하고 正確無比일 것이다.

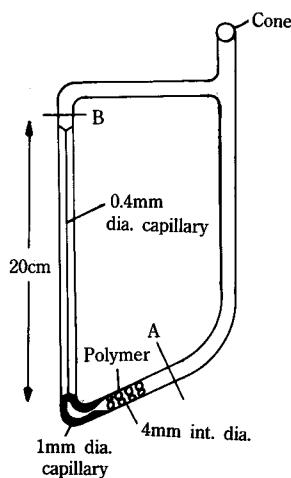


그림 1. 膨張計(Dilatometer).

(그림 1 參照)

3. 라텍스의 比重

고무粒子와 라텍스漿液(大概 水分 混合物) 加成律로 表 7 및 그림 2와 같은 直線關係가 나타나 簡單히 고무分 %가 判定된다. 이와 같은 目的으로 Latexmeter, Metrolac, Latecometer 따위의 測定器가 準備되어 있다. 이런 境遇 注意하지 않으면 안될 것은 溫度 影響에 따른 換算인데 表 8 및 그림 3에서 보는 바와 같이 고무濃度가 높아질수록 顯著하고 比重 勾配가 增大하는 것이다. 또한 遠心法, 크림法, 加熱法이나 普通 라텍스中의 固形고무分의 比重에 對해서는 0.91~0.93 即 平均值 0.92라고 所謂 生고무와 同一값을 附與한다.

또한 라텍스比重과 고무固形分과의 關係에 對해서는 各種 式이 주어져 있으나 하나만 參考로 적어둔다.

$$SG = mt + b$$

여기에서 SG……라텍스比重

t ……고무固形分 (g/100ml)

m ……고무 g當

比重減少值 - 0.00116

b ……漿液比重 1.0177

表 7. 라텍스의 比重

採取라텍스(해 베아) 0.970~0.980

라텍스中의 고무粒子 0.901~0.914

라텍스漿液 1.020~1.023

乾燥고무(DRC) g/100ml*	라텍스 比 重
91.4	0.914
60	0.9504
50	0.9620
40	0.9736
35	0.9794
30	0.9852
25	0.9910
20	0.9968
17	1.0003
15	1.0026
10	1.0084
5	1.0142
0	1.020

* 註 : DRC는 嚴密히 말하면 重量%가 아니다.

100ml中의 g數이다.

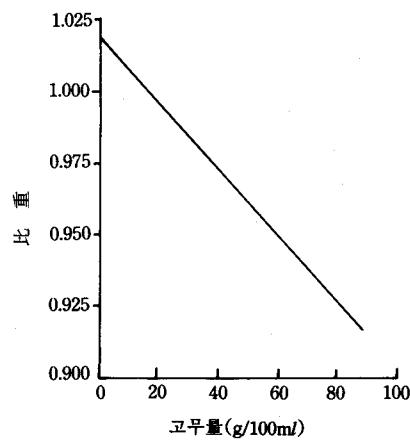


그림 2.

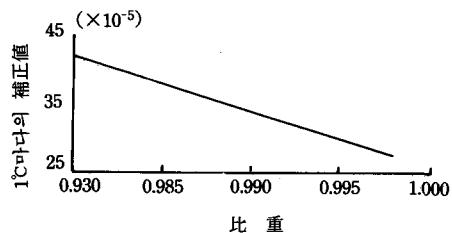


그림 3. 라텍스 比重의 溫度係數.

表 8. 해 베아라텍스의 比重溫度係數($d\rho/dt$)

라텍스比重	同溫度係數
0.9800	0.00042
0.9825	0.00040
0.9850	0.00038
0.9875	0.00036
0.9900	0.00034
0.9925	0.00032
0.9950	0.00030
0.9975	0.00028
参考 純水 1.000	0.00016

4. 生고무의 比重

平凡한 이야기만 하여 심심하실 것 같으니 物性論 다음 내용으로 나가십시오. 生고무를 10°C以下에서 貯藏하면 結晶화가 進行하여 比重이 增加하는 事實을 序頭에 이야기 하였으나 이것을 서서히 加熱해가다가 그 다음에 冷却하면 어떤 現象이 일어날까? 表9 및 그림4를 보시오. 即 加熱할 때는 25°C附近에서 融解하여 急激한 比重 低下를 나타내기 때문인 不連續曲線을 나타내지만 冷却할 때는 直線上을 오르내리는 点에 誤算이 없도록 하라

a) 轉移點 T_m 이 25°C인 常溫附近에 있다는 것은 生고무가 彈性고무됨에 必要하고 重大한 條件이다. 그리고 이 때의 加熱 또는 冷却의 時間의 條件例를 들면 速度가 고무 結晶의 融解 또는 無定形과 結晶화에도 關係한다(다음 講義에서 詳細 說明함).

그림5는 溫度範圍를 넓게 하고 또 溫度變化 速度를 急冷(無定形고무) 또는 徐冷(結晶고무)했을 때의 比容(比重의 逆數)의 變化는 前者が 連續減少(比重의 增加)를 나타내는 데 對해 後者는 25°C附近에서 一次轉移를 나타내고 結晶화때문에 不連續性을 나타낸다. 兩者 모두 -70°C附近에서 第二次轉移를 나타내는 것도 엿볼 수 있어 이것이 所謂 유리轉移點 T_g 이며 고무彈性의 終着驛이다.

이같이 興味盡盡한 고무物性的 變化는 比重만으로 斷定하는 것은 너무 성급한 생각이고 X線回折 또는

表 9. 凍結 生고무의 比重溫度變化
(Pickles : Ind. Rubber J., 67, 70 (1924))

測定溫度°C	各溫度에서의 比重	
	加熱時	冷却時
0	0.950	0.925*
10	0.941	0.917
20	0.934	0.912
25	0.930	0.909
30	0.920	0.907
35	0.906	0.905
40	0.903	0.903
50	0.900	0.900
60	0.896	0.896

* 冷却試料(0.925)를 0°C에서 數個月 放置하면 처음 0.950으로 上昇 復活하였다. 그리고 素練 生고무인 경우에는 大概 冷却 直線上을 오르내리는 点에 誤算이 없도록 하라

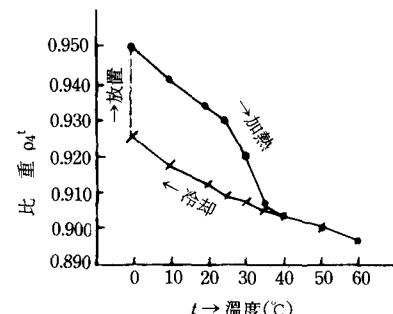


그림 4. 凍結 生고무의 比重 溫度變化.

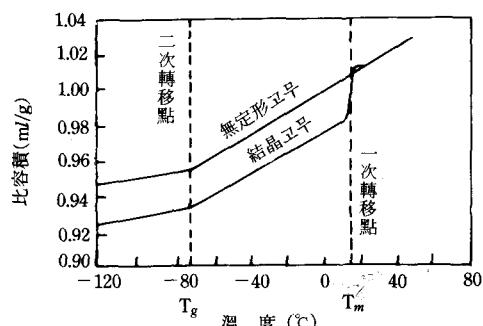


그림 5. 天然고무의 轉移點圖.

屈折率 其他의 研究의 힘을 빌어서 비로소 決定될 問題이나 平凡한 比重測定만으로도 짐작이 간다는 것을 다시 생각하여 주시오.

다음으로 고무의 結晶化는 冷却뿐만 아니라 늘임으로도 일어날 수 있다는 事實을 우리들은 알고 있으므로 이런 面에서도 比重을 活用하십시오. 늘임을 極端的으로 하는 境遇에는 極端伸張(racking)이라는 特別한 手法을 取한다. 英語로 『æk』이란 拷問에 견디던가 甚하게 잡아당긴다는 뜻이다. 即 고무를 急激히 伸張하여(천천히 하면 發熱이 結晶을 融解할 憂慮가 있기 때문) 그대로 冷却하여 變形狀態를 固定하고 이어서 90°C 가까운 뜨거운 물에 담가서 變形을 緩和해 주고 다시 이것을 急激히 伸張한다. 이같은 操作을 反復함에 따라 普通이면 겨우 900%쯤밖에 늘어나지 않는 生고무를 4,000%까지 伸張시킬 수 있다. 따라서 分子整列度는 높고 그만큼 結晶化가 進行된다. 表 10은 50年前의 獨逸의 오래된 文獻이나 늘임의 進行에 따른 比重의 增加 및 容積의 減少率로 結晶화의 進行狀態를 어느 程度 判定할 수 있다.

고무結晶의 X線回折 데이타에서 그 理論密度가 여러 學者에 의해 算定되어 있으나, Morss¹⁾의 計算值 0.965는 最高 實測值 0.97에 近似하다.

또한 比重變化에 따른 結晶化度 測定에는 다음 式을 使用하기 바란다.

$$\frac{1}{\rho e} = \frac{x}{\rho c} + \frac{1(1-x)}{\rho a}$$

다면 ρe …伸張고무의 比重

ρc …結晶고무의 比重 0.97(假定)

ρa …無定形고무의 比重 0.90

x…結晶化度 %

表 10. 生고무의 極度伸張(racking)에 따른 比重變化(H. Feuchter : Kautschuk u. Gummi-kunststoffe 2, 260 (1926))

racking %	比 重	容積減少%
0	0.937	0
500	0.946	1
1,000	0.950	1.4
2,000	0.953	1.8
4,000	0.953	1.8

5. 가타버취 및 발라타의 比重

天然고무가 cis形인 것에 比해 가타버취 및 발라타는 trans形 構造異性體라는 것은 X線回折法으로 옛날부터 알려져 있으나 筆者도 比重, 屈折率의 溫度變化轉移點(45°C以上)으로 이를 實證하였다²⁾(表 11 및 그림 6).

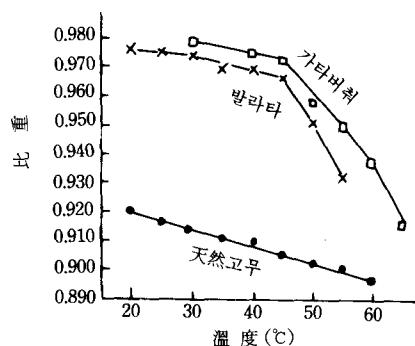
trans形이 cis形에 比해서 構造의 配位가 均齊狀態에 있어 結晶성이 되기 쉬워서 比重이 높은 값을 나타내고 뿐만 아니라 轉移性이 있을 수 있다. 高分子重合物의 宿命이 그 結晶融解가 低分子化合物과 같이 尖銳點을 나타내지 않고 加熱時間履歷에 따라서 바뀔 수 있는 T_m 이 出現한다. 冷却인 境遇에도 結晶化度가

表 11. 天然고무 類似物의 比重 및 溫度變化
(筆者測定值)

溫度°C	天然고무	발라타	가타버취
20	0.920	0.9750	—
25	0.917	0.9744	—
30	0.914	0.9737	0.9782
35	0.911	0.9682	—
40	0.908	0.9680	0.9740
45	0.905	0.9661	0.9717
50	0.902	0.9502	0.9571
55	0.900	0.9310	0.9549
60	0.897	—	0.9367
65	0.894	—	0.9153

1) 金丸 等 : 高分子構造論 p. 862 (1944)

2) 金子, 伊藤 : 東芝研究時報 18, No. 10 (1943)

그림 6. *Cis*形 및 *trans*形 고무의 比重溫度曲線.

작은, 따라서 比重 값이 낮은 準安定形(β 가타)이 되고, 徐冷하면 結晶化度가 높은, 따라서 比重 값이 높은 安定形(α 가타)이 되는 것이다. 그러나 β 形은 自然放置하면 α 形으로 變化하는데 이것도 天然고무의 境遇와 꼭 같다.

일기 쉬운 例로 잘 알고 있는 低分子 有機物인 후마르酸과 말레酸의 立體異性構造에 對해서 이야기 하겠다.

天然고무 自然放置에 따른 結晶構造 進行에 對한 貴重한 데이터가 있어 表 12로 記載한다.

即 *trans*形이 *cis*形에 比해서 훨씬 比重이 크다. m.p. 도 前者가 높고, 結晶度가 높은 것을 알 수 있다.

High-*cis*를 자랑거리고 내세우고 있는 스테레오고무인 폴리부타디엔고무에서도 하이트란스 PB에 對해서 表 13과 같이 *trans*形 含有率이 많을수록 比重이增大하는 傾向이 確實하지만 今後 赤外線吸收法 等과 함께 比重吟味도 採用하시기를 바란다.

<i>trans</i> 形	<i>cis</i> 形
$H \cdot C \cdot COOH$	$H \cdot C \cdot COOH$
\parallel	\parallel
$HOOC \cdot C \cdot H$	$H \cdot C \cdot COOH$
후마르酸	말레酸
$1.635 \left(\frac{20}{4}\right)$	$1.590 \left(\frac{20}{4}\right)$
[287°]	[130°]

表 12.

放置經時	T_m °C	硬化고무 轉移溫度
5~8日	6~16	
1 年	25	
4 年	31~33	
9 年	35~37	
10 年	43.5	

表 13. *Trans*形 폴리부타디엔의 比重(Railsbak等 : *Rubber World*, 142, 67(1960))

트란스形	93%	87%	81%	88%	발라타
시 스型	5	10	16	10	—
비 닐型	2	3	3	2	—
比 重	0.963	0.953	0.927	0.950	0.944

6. 比重으로 본 고무 加黃

加黃이 고무와 黃의 化學反應이라는 原則만은 아무도 否定할 수 없다. 따라서 不飽和度의 減少 또는 黃의 原子間 結合에 따른 고무 容積의 減少, 바꿔 말하면 比重增加를 나타내는 것이다. 결국 여러분은 고무配合物의 計算比重과 加黃後의 製品比重에서 後者가 늘若干 높은 값을 나타내는 것을 이미 經驗하셨을 줄 안다.

美標準局(NBS)이 만든 基礎實驗 데이터(表 14)를 또借用하면, 黃量이 增加할수록 거의 比例해서 比重增加를 나타내는 것은 當然하며 未加黃物과 加黃物의 比重差가 커진다. 그리고 結合黃 16%附近에 稍急激한變化 即 轉移點이感知되어 여기가 軟質고무와 硬質고무 領域의 分岐點이라고 看做되고 있다. 그러나 遊離黃量도 黃이 많아질수록 當然히 增加하고 있으므로 이에 對한 補正을 하지 않으면 加黃 그 自體에 따른 比重의 增加率과 加黃度의 關係를 어느 程度인가 斷定하는 것은 危險하다. 鬼才 I. Williams³⁾는 이 盲點에 對해서, 加黃中의 容積變化는 黃添加量의 加成律을 無視하면 本質的으로 變化는 없고 單純한 고

表 14. NR-黃 結合에 따른 比重變化
(Curtis, McPherson, p. 481(1927))

黃配合 %	比 重 25°C		
	加黃物	未加黃物	遊離黃 %
0	—	0.912	—
2	0.928	0.922	0.04
4	0.948	0.932	0.02
6	0.962	0.943	0.05
8	0.981	0.954	0.10
10	0.995	0.965	—
12	1.018	0.977	—
13	1.024	0.983	0.07
14	1.031	0.989	0.05
16	1.047	1.001	—
18	1.071	1.013	0.09
19	1.078	1.020	—
20	1.085	1.026	0.07
24	1.115	1.053	0.06
28	1.145	1.080	0.1
30	1.157	1.096	0.25
32	1.172	1.110	0.8

무分子構造의 狀態變化이며 液狀物質인 境遇와 같이
比重變化(例를 들면, 이소프렌이 重合하여 고무状이
되는 境遇 $\rho_4^{20} \approx 0.68 \rightarrow 0.90$ 으로 增加하는 것은
二重結合의 半減을 뜻한다)를 強調하는 것은 危險하
다고 警告하였다.

筆者는 黃을 使用하지 않는 加黃, 即 클로로프렌
고무의 $\alpha \rightarrow \mu$ 重合機構에 對해서 比重 自體가 若干
이지만 $1.235 \rightarrow 1.238$ 增加한 것을 認知하였고, 또한
比重의 溫度變化率 $d\rho/dt$ 가 半減하면 鎖狀에서 網狀
으로 固體化가 進行하는 것이 加黃機構라는 것을 報告
한 적이 있다.(表 15 參照).

即 網狀化에 따른 比重 增加를 나타내는 Kirchhof의 데이타를 天然고무인 境遇로 表 16에 나타낸다. 原著에서는 測定溫度가 가지각색이기 때문에
溫度換算한 末項 比重값을 比較하시기 바란다.

3) I. Williams : Ind. Eng. Chem., 26, 746 (1934)

4) 金子, 伊藤 : ゴム協誌, 18, 544 (1943)

表 15. 클로로프렌 μ 重合物의 $d\rho/dt$

測定溫度	μH	μP	μS
	加熱重合物	프레스 加黃立昇	自然重合物
20°C	1.2389	—	—
25	—	1.2588	1.2424
30	1.2377	—	—
35	—	1.2555	1.2393
40	1.2347	—	(α -重合物) —0.0007
45	—	1.2522	1.2356
$-d\rho/dt$	0.00024	—0.00033	—0.00029 平均—0.0003

表 16. プレス 加黃工程中의 比重의 變化
(Darwson 等 : Rubber, Physical &
Chemical Properties, p. 160)

工 程	比 重	測定溫度	筆者25°C 換算*
混練物(未加黃)			
(a) 60分間混練	0.970	26.0	0.9706
(b) 150分間混練	<0.970	26.0	0.9706

同上 24時間放置後 20°C

(a)	0.9845	22.5	0.9830
(b)	0.9828	22.5	0.9813

加黃(143°C, 60分間)

프레스壓力			
(80氣壓)	(a)	0.9845	22.5
(80氣壓)	(b)	0.9830	22.5
(360氣壓)	(c)	0.9860	23.0
24時間放置後	(a)	0.9884	21.0
	(b)	0.9846	21.0

* $d\rho/dt = 611 \times 10^{-6}$ 로 筆者補正值

1) 混合物의 24時間 熟成後 若干의 比重 增加를
나타낸다(素練退化現象과 바람빼기 때문일까?)

2) 過混練의 境遇, 增加率이 적다(可塑化溫度 때
문)

3) 一般 프레스加黃인 境遇에는 거의 增加하지 않는다.

4) 高壓 프레스加黃인 境遇에는相當히 增加한다.

5) 3)의 境遇에도 24時間 放置한 것은 確實히 增加한다.

6) 混練時間 60分인 것보다 120分인 쪽이 增加率이 적다. 過混練(over mill)이어서 加黃網狀化가 進歩되기 어렵다.

等을 어렴풋이 推定할 수 있다.

그리고 加黃에 依한 比重의 增加는 必然的으로 逆數인 容積의 減少 即 加黃고무의 收縮으로 나타나 이것이 고무加黃 金型 設計를 하는데 問題가 된다. 天然고무 配合에선 고무含量이 많을수록 그리고 加黃溫度가 높을수록 收縮率을 크게 보아야 하는 것은 알고 있겠으나 各種 고무와의 關係에 對해서 表 17에 나타낸다. 即 同一配合이라도 高溫度 加黃일수록 收縮率의 增加가 두드러지는 것도 加黃이 進行할수록比重이 增加하는 事實을 뒷받침한다.

다음 加黃前後의 고무配合物 比重의 相異에 對해서 計算比重보다도 實測比重이若干 높은 값을 나타낸다. 即 加黃에 依한 고무配合物의 比重增加는 現實問題로 되어 있다. 美國標準局 報告에 바탕을 둔 計算例(表 18)를吟味하시라.

即 加黃前은 單純한 混合物이지만 加黃이라는 化學變化를 받아 黃의 容積의 約 75%는 고무와 結合하기 때문에 나머지 1/4인 25%가 남는다. 따라서 이럴 때 黃比重을 2.05로 하지 말고 $2 \div 1/4 = 8$ 이라고假定하여야 한다. 第18講(計算하는 고무物性論)에 實例가 있으므로 參照하실 것.

表 17. 加黃溫度와의 加黃고무의 收縮率

	126°C	152°C	170°C
天 然 고 무	1.82	2.08	2.28
S B R	2.21	2.68	3.00
C R	1.48	1.94	2.17

다만, 고무+32容量 카본블랙配合

表 18. 고무配合物의 加黃前後의 比重計算法

原 配 合	重 量	比 重	容 積
天 然 고 무	100부	0.92	108.70
스 테 아 르 酸	4	0.92	4.35
酸 化 亞 鉛	10	5.57	1.80
카 본 블 랙	50	1.80	27.78
黃	3	2.05(8.00)	1.46(0.37)
促 進 劑 M	1	1.42	0.70
	168.00		144.79(0.37)

未加黃物의 比重 $168.00/144.79=1.16\cdots$ 黃의 比重 2

(加黃物의 比重 $168.00/143.70=1.17\cdots$ 黃의 比重 8

(假定)

表 19. 純天然고무 加黃物(600% 伸張時)의 容積 經時變化*

經 時	容 積 比	比 重
0	1.0000	0.980**
5 秒	0.9935	0.984
30 秒	0.9912	0.987
1 分	0.9901	0.988
1 時 間	0.9881	0.990
1 日	0.9865	0.991
7 日	0.9852	0.993
21 日	0.9847	0.993

* Le Bras: 前出 p. 92

** 筆者 計算值 補足. 다만 0.980은 假定 配合比重

고무는 加黃하는 것에 따라 部分的으로 架橋하기 때문에 늘어남에 依한 結晶化는 生고무와 같이 甚하지 않다고 하지만 表 19에서 볼 수 있는 바와 같이 時間을充分히 주면 매우 顯著한 容積比의 減少(比重의 增加)가 뚜렷하다. 그러나 生고무일 때와 같은 臨界的 變化는 보기 어렵다.

7. 比重과 老化現像

사람도 肥었을 때는 힘이 넘쳐서 容積이 實質보다도 크고 比重은 작으나 나이와 함께 쪼그라 들어 收縮해서 比重이 커진다. 이와같은 比重의 變化가 고무의

老化에서도 볼 수 있어 興味롭다. 고무의 老化는 酸化를 隨伴하는 解重合反應이므로 物性論의 으로 생각하였을 때, 比重增加는 實際의 老化에 依한 比重增加가 되어서 나타날 것이다(表 20).

(1) 老化에 따른 比重增加는 加黃係數가 낮은 未加黃物일수록 낮고 높은 加黃物일수록 크다.

(2) 急激한 增加를 나타내는 黑線 및 容積變化率이 右側일수록 짧은 老化經時를 뜻한다.

(3) 過加黃보다 未加黃 쪽이 耐老化에 좋다는 通說을 뒷받침한다.

表 20. NR의 自然老化에 依한 比重의 變化*
스모크드시트 95部 黃 5部 加黃 153°C

試 料	1	2	3	4
加黃時間(分)	50	90	125	160
加黃係數	1.88	3.90	4.79	4.90

老化經時	比重 d_4^{18}			
1時間	0.9471	0.9514	0.9533	0.9557
6時間	0.9473	0.9515	0.9532	0.9558
1日	0.9478	0.9517	0.9533	0.9558
2日	0.9479	0.9518	0.9535	0.9560
7日	0.9481	0.9519	0.9535	0.9559
21日	0.9480	0.9519	0.9535	0.9560
42日	0.9479	0.9519	0.9535	0.9561
84日	0.9477	0.9519	0.9535	0.9561
126日	0.9477	0.9519	0.9535	0.9562
238日	0.9475	0.9520	0.9538	0.9568
448日	0.9469	0.9523	<u>0.9550</u>	<u>0.9598</u>
602日	0.9470	0.9529	0.9572	0.9675
857日	0.9470	<u>0.9546</u>	0.9618	0.9795
1,160日	0.9471	0.9572	0.9702	0.9850
1,800日	0.9475	0.9688	0.9869	0.9881

容積變化 (%)

238日	-0.15	-0.15	-0.1	-0.05
602日	-0.15	-0.1	0	+0.5
1,160日	-0.25	-0.05	+0.15	+0.2
1,800日	-0.3	+0.05	+0.05	+0.2

*Dawson 等 : 前出 p. 483

8. 合成고무의 比重

天然고무의 比重 研究에 比較하면 合成고무 데이터는 적으며 比重 重要性을 잊고 있는 느낌이 있다. 基礎的인 SBR에 대해 表 21의 Whitby著書中의 데이타를 引用한다.

注目할 點은

(1) 加成性의 成立

(2) 폴리부타디엔은 高溫重合物보다는 低溫重合物이 若干이지만 낮은 값을 나타낸다. cis形 多少라고 飛躍할 수는 없으나 적어도 加工性의 差異를 示唆한다.

(3) 體膨脹係數(比重의 溫度變化에 關係 있음)의 아주 드문 데이타이긴 하지만 폴리부타디엔고무가 폴리스티렌樹脂에 比해서 아주 큰 값을 나타낸다. 即 이것은 고무의 液狀 性格과 加黃 性能(二重結合의 殘存)을 뜻한다.

市販 SBR 比重데이터는 表 22와 같이 오직 加成律證明을 나타내는데 지나지 않지만, 正確하게 적어도 4자리 有效數字와 溫度變化 追跡을 한다면 合成고무의 性狀 特히 加工特性에 寄與함이 많을 것이다.

表 21. 各種 SBR의 比重

(Whitby : Synthetic Rubber p. 350(1954))

S	B	R	d_4^{25}	體膨脹係數 $\times 10^{-5}$
0% 結合스티렌	100%	폴리부타디엔 低溫重合 5°C	0.892 0.9045 0.9288 0.9526 0.9837	70
7.9	22.6	36.3		
8.6	23.9	43.0	0.8937 0.9065 0.9326 50°C 0.9667	66
55.7		55.7	0.9929	
100% 폴리스티렌			1.053	27

表 22. 市販 合成고무의 發表 比重

SBR 系		
結合 スチレン	23.5部	0.94
同上 + ナフテン油	25部	0.93
同上 + "	37.5部	0.94
同上 + アロマティック油	37.5部	0.94
同上 + カーボンブラック	50部	1.103
同上 + リグニン	70部	1.07
ハイドロゲンゴム	40部	0.96
"	50部	0.97
同上 樹脂	70部	1.04
同上 "	85部	1.05
NBR 系		
結合ニトリル	約 28%	0.98
"	33%	0.99
"	38%	1.00
CR 系		
ネオブレン GN		1.229
IIR 系		
エンジニアブル		0.92
臭化ブリヂストンゴム		0.935
雜 系		
エチレンプロピレンゴム (EPT, EDPM)	0.86~0.87	
ステレオゴム (IR, BR)	0.92	
シリコンゴム	0.98	
ABS	1.03	
Adiprene C (S가황가능 PU)	1.08	
아크릴고무	1.08	
하이필론(CSM)	1.10	
우레탄고무	1.25	
바이톤A (弗素고무)	1.82	
겔 F ("")	1.85	

9. 比重이 뜻하는 것

人間世上에 있어서 浮沈은 例常事라고 하는데 物質界에 있어서 카본블랙의 比重은 잘 아시는 다이아몬드(3.51), 그라파이트(2.25), 無定形(1.8~2.1)처럼 結晶에서 떨어져 나갈수록 比重이 작아진다. 黃에 있어서도 α 型(2.07), β 型(1.96), 不溶性으로 잘 알려진 γ 型(1.98), 고무狀形(1.8)이 있으며 溫度, 時間等의 條件에 따라 사람에 뒤지지 않는 變化를 되풀이하고 있다.

그러면 고무의 世界는 어떤가? 나중에 자세하게 이야기 할 機會가 있겠지만, 고무란 物質이기도 하지만 同時에 狀態를 뜻한다. 이소프렌重合物 또는 所謂 合成고무가 고무로 取扱되는 것은 그 것이 地球上이라는 어떤 特定한 곳에 幸運으로 해우하게 된 때문인데 지나지 않다. 粘彈性의 溫度領域이 바뀌면 다른 고무物質이 出現한다. 現在의 고무는 超低溫 또는 高溫에서는 失格者가 되는 것이 그 하나의 證據이다.

그리고 지금의 고무는 常溫에서 氣體 또는 液體의 單量體가 重合이라는 一種의 成長過程을 거쳐 粘稠性을 增加시켜 점점 弹性體라고 하는 固體 類似의 모습으로 바뀌어 간다. 그래서 容量의 缩少, 比重의 增加라고 하는 宿命이 있다. 表 23은 그 比重의 增加率을 我流로 求해 본 것인데 定比率이라고 까지는 말할 수 없으나 고무가 가지고 태어난 比重이라는 것에 어떤 “存在意義”를 터득하게 한다. 적어도

表 23. 重合에 의한 比重變化의 比例(ρ_4^{20})

고 무	m 單量體	d 二重體	C 鎖狀體	B 바라타狀	比 例			
					m	d	C	B
天然 고무	0.6805	0.835	0.9063	0.9750	100	123	133	145
B R	0.64*	0.832	0.910	0.97	100	130	142	152
메틸 고무	0.726	0.854	0.930	—	100	118	129	—
C R	0.955	1.191	1.235	1.247	100	125	129	131

* 부타디엔의 干涉計에 依한 屈折率에서 比屈折로 ρ_4^{-6c} 0.650을 求하고 $d\rho/dt = 0.0004$ 를 利用해서 外挿法으로 求한 假想液體 부타디엔의 ρ_4^{20} 이다.

CR바라타狀 重合物의 比重 過小值에서 그것이 진짜天然고무 對 바라타의 關係가 아닌 것을 確證할 수 있었다. 即 트란스結合 CR에는 트란스型 바라타의 存在는 있을 수 없기 때문이다. 그것은 重合度가 낮은, 보다 結晶性이 發達한 特殊 鎖狀 α 重合物의 結晶고무-네오프렌 AC 또는 HC-에 가까운 끌(形)일 것이다.

以上 各種 合成고무 成分, 構造와 比重의 關係에 대해서는 곧 자세히 化學量論(stoichiometry) 및 極性, 屈折率의 立場에서 補充 說明할 機會가 있다고 생각하나, 어떻든 고무의 比重은 構成하는 原子의 固有密度(原子量)라던가 分量密度(充填度)에 相互關係를 가지고 이것이 外的 條件으로 甚하게 變動한다고 하는興味가 큰 物性의 하나라는 것만 記憶하시기 바란다.

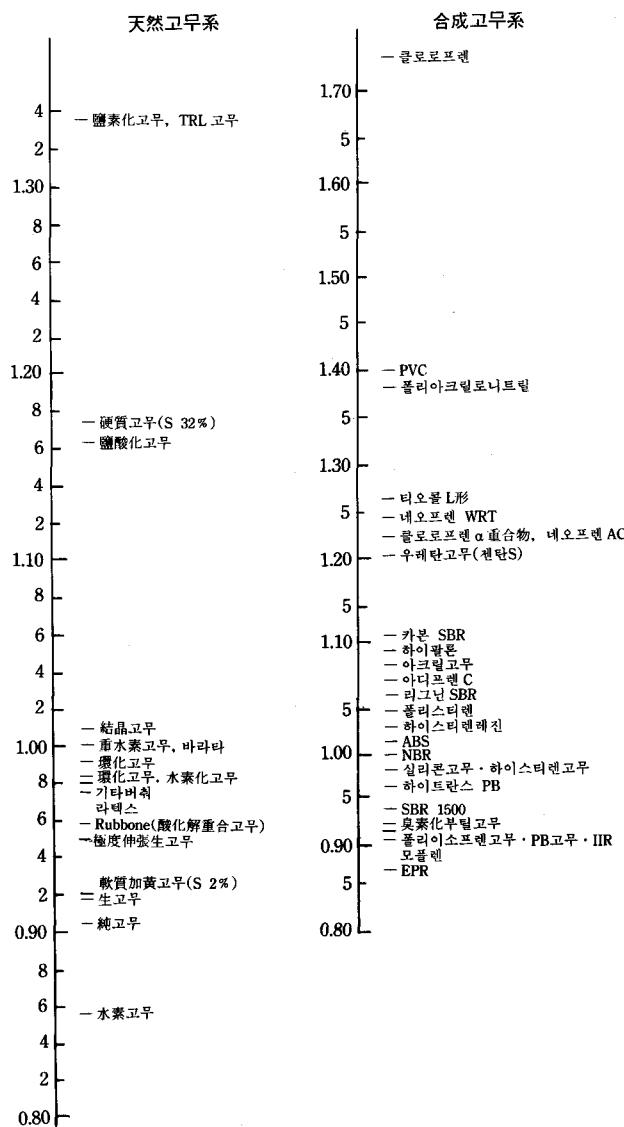


그림 7. 各種 고무의 比重 一覽.

다음에 이야기하는 一例는 低分子 有機物 例를 들면 促進劑나 老化防止劑를 마치 고무配合物의 比重을 算出하는 것과 같은 素朴하고 雜暴한 方法으로 原子의 配合物이라고 생각해서 C=1.8, H=0.24, N=0.80, O=1.25, S=2.1이라고 우리들 고무장이가 사용하고 있는 比重數值를 그대로 使用한다. H, N, O들의 氣體에 對해서는 文獻을 再引用하는 탓으로 說明을 할 수는 없으나 어떻던 促進劑 DPG(構造式 $C_{13}H_{13}N_3$)에 對해서 다음과 같은 計算을 하여 본 結果, 異常하게도 다음과 같이 實際值와 잘 맞기 때문에 理由 없이 놀랐다.

重量	比重	容積
C $12 \times 13 = 156$	1.8	86.3
H $1 \times 13 = 13$	0.24	54.0
N $14 \times 3 = 42$	0.80	52.5
211		192.8

計算比重 $211/192.8 = 1.11$

實測比重 1.12

이어서 이豫想固體의 比重値를 폴리이소프렌(C_5H_{10}), 폴리부타디엔(C_4H_6), 폴리에틸렌(C_2H_4), 폴리에틸렌프로필렌(C_5H_{10})의豫想固體(完全結晶單位)에 對해서 試算하였더니, 각각 1.02, 1.05, 0.92, 0.91을 얻었다. 이假想比重은 X線回折圖에서의 結晶

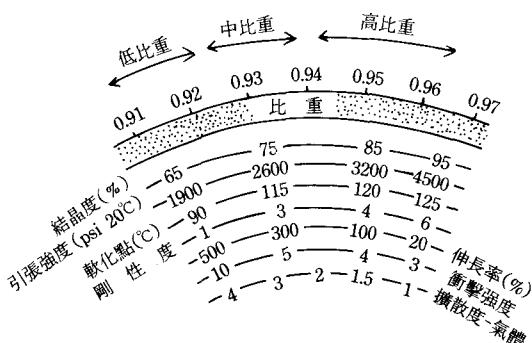


그림 8. 폴리에틸렌의比重스펙트럼
(Naunton : Applied Science of Rubber (1961) p.232).

計算密度에 꼭 적중하지는 않는다 하더라도 과히 빛나가지 않은 값임에 더욱더 놀랍고 기가 막힐 지경이다.

勿論 내가 比重이 뜻하는 것을 억지로 擴大한 所謂牽強附會한 非難는 달갑게 받겠다. 그러나 적어도 고무物性을 工夫한다면 怪常한 比重 理論이지만 거기까지 파내려가 追究하지 않고는 못배기는 態度가, 또 하찮은 計算이라도 해서 理致에 당지 않는 억지라도 붙혀서 數字에 대한 興味를 갖는 것이 고무技術者에게는 必要하다고 생각한다. 이러는 것만이 진짜로 고무에 強해지는 祕訣이라고 나는 믿는다.

끝으로 고무 比重 欲 一覽圖를 天然고무와 合成고무의 兩域으로 나누어 보았다(그림 7). 이것을 잘 들여다 보면 왜 比重이 큰가? 또 比重이 큰 고무는 어떤 物性을 가지고 있는가? 하는 共通的 概念을 얻을 수 있을 것이다.

또 그림 8은 폴리에틸렌의 比重스펙트럼인데 고무와는 다르지만 比重의 變化가 物性 舉動에 어떠한 關係를 갖는가의 一例로서 敢히 添附하였다.

10. 맷 음 말

고무 本體 以外의 再生고무, 配合劑, 加黃製品, 特히 流行인 품라버의 比重에 대해서도 말씀드리고 싶으나 너무 길어진다고 실증을 내실터이니 遺憾이지만 割愛하겠다.

내가 너무 고무 比重에 빠져 들어 도리어 比重의 고마움을 混亂시켰는지도 모르겠다. 다만, 요즘 高級理論만이 활개를 쳐 比重따위 쳐다보지도 않는 젊은 고무學徒를 為해서 좀 誇張하였을 뿐이다. 따라서內容으로는 疑心스러운 理論도 많이 있을 터이나 學者라는 職業을 가진 者가 아니므로 너그럽게 보아주시기 바란다.

新進 氣銳의 고무學徒에게 生고무 比重을 달으라고 한다면 하찮은 일이어서 不平스러운 얼굴을 할 것이 내개는 뻔히 보인다. 그러나 참고 有效數字 4자리까지

再現性 있는 데이타를 내보시오. 그래서 그것이 되면 다음으로 그 溫度變化를 追究하여 보시오. 그러면 다음 事實만은 確實하게 알게 될 것이다.

(i) 생고무가 얼마나 多量의 空氣를 吸藏하고 있는지

(ii) 생고무가 얼마나 溫度에 鏡敏한 物質인지

(iii) 配合劑도 比重만으로 品質을 알 수 있다.

原子量 即 原子의 比重이 現代化學의 基礎인 것처럼 고무의 比重이 고무 科學의 基礎이며 고무技術의 入門이라는 것을 나는 強調한다. 그리고 古典的인 내比重에 對한 생각法과 取扱法에 새로운 科學이라던가 技術을 짜 넣어 주신다면 期待以上의 기쁨이라는 것을 말씀드리고 第2講을 끝맺는다.

表 24. (附錄) 主要 配合劑의 真比重과 比容積

	比 重	比容積
酸化亞鉛	5.57	0.179
透明酸化亞鉛(炭酸亞鉛)	3.33	0.303
스테아르酸亞鉛	1.05	0.952
活性酸化亞鉛	5.2	0.192
리도폰(30% ZnS)	4.15	0.241
酸化티탄(아나타제)	3.9	0.258
酸化티탄(루틸)	4.2	0.236
炭酸마그네슘(鹽基性)	2.22	0.450
炭酸칼슘(比重)	2.70	0.370
(軟質)	2.62	0.382
(콜로이드)	2.55	0.393
黃酸발륨(重質)	4.45	0.224
블랑픽스(軟質)	4.3	0.232
消石灰	2.20	0.454
리타지	9.35	0.107
假性마그네슘	3.20	0.313
탈크	2.72	0.367
카본블랙(찬넬)	1.80	0.555
(퍼니스)	1.86	0.548
(씨멀)	1.88	0.532
無水실리카	2.15	0.465
含水 실리카	1.95	0.513
含水珪酸石灰	2.05	0.488
하드클레이	2.60	0.385
소프트클레이	2.60	0.385
구마론인덴수지	1.11	0.905
파인탈	1.08	0.926
프로세스油(芳香族) 20°C	0.97	1.032
(나프텐族) 20°C	0.92	1.086
스테아르酸	0.85	1.176
파라핀	0.90	1.111
白사부	1.08	0.926
褐사부	1.04	0.962
黃	2.07	0.483

(註) 번드빌드社 資料를 主로 하였다. 液狀인 境遇 測定에 注意할 것. 有效數字는 고무가 2자리인 境遇는 2자리가 必要, 그리고 精度는 ± 0.03이 標準