

金型汚染과 對策

山口幸一, 湯川晃宏 著
李 源 善 譯*

1. 서 론

고무공업은 오랜 역사를 갖고 있을 뿐만 아니라 그 기술 또한 고도화되어 있지만, 아직도 해결되지 않고 있는 과제가 있는데 그것이 바로 金型汚染防止技術이다. 금형업계에서도 金型の 汚染性 및 離型性이 가장 중요한 과제로 되어 있다.

이 금형오염현상은 고무의 종류에 따라 정도의 차이가 있기는 하지만 오염은 발생하고 있으며, 금형의 사용횟수가 증가함에 따라 오염량도 많아지고, 제품의 외관, 칫수, 離型性, 광택 등에 영향을 미친다. 더우기 각종 고무재료가 정밀부품 등 수많은 분야에 응용됨에 따라 제품의 精度, 표면상태 등에 영향을 미치는 금형오염이 커다란 문제로 대두되고 있다.

금형오염의 방지방법으로서의 금형의 조기교환, 금형세척, 금형에 離型劑塗布, 内部充填型 離型劑配合 및 오염이 적은 배합 등으로 대응하고 있으나, 아직도 충분하지 못하여 개선해야 할 필요가 있다. 또한 이 금형오염이 고무의 混練, 가황, 성형공정의

省力·省人化를 하는 데 있어서 장애요소로 되어 있기 때문에 금형오염 방지기술의 개발이 요망되고 있다.

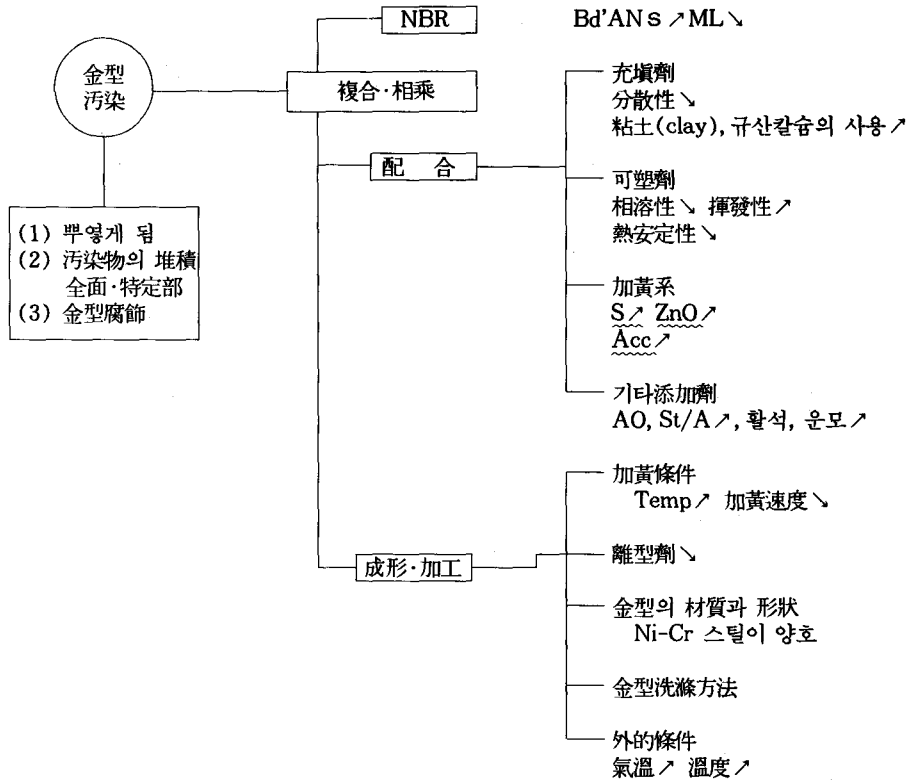
이 금형오염에 대해서는 佐藤, 横山 등의 상세한 보고^{1)~4)}가 있으나, 최근에 Repenning^{5),6)}은 금형오염대책으로서 금형의 특수표면처리, 그 금형의 오염성, 마모성, 점착성에 대한 연구결과를, 野口⁷⁾는 금형오염대책으로서 금형에 알루미늄 합금 사용에 대한 연구결과를, 池田 등⁸⁾은 금형표면처리면의 각종 고무의 오염평가에 대한 연구결과를 발표하였다.

여기에서는 고무용 금형의 오염원인, 표면분석기에 의한 금형오염물질의 관찰 및 오염방지를 위한 각종 離型劑, 弗素系樹脂 등에 의한 금형표면처리, 금형세척 등에 대하여 소개하고자 한다.

2. 금형오염의 원인과 분석

금형오염의 메커니즘에 대해서는 佐藤 등¹⁾과 横山^{3),4)}의 연구보고가 있는데, 제1단계에서는 오염원이 되는 물질이 고무에서 금형으로 移行하고, 제2단계에서는 그것이 금형에 부착하거나 또는 퇴적하는 메커니즘으로서 오염이 발생하여 오염물질

* 大韓타이어工業協會 常勤理事



↗ : 汚染이 증가하는 方向
~~~~~ : 堆積物中에 주로 보이는 것

그림 2. NBR의 금형오염 요인

과 같은 할로젠계 고무는 가황반응시에 발생하는 할로젠 원소 및 그 화합물 등에 의해 오염이 발생하며, 비할로젠계 고무보다도 오염을 많이 시키고, CR은 GS 타입이 W타입보다도 오염을 많이 시킨다.

아크릴 고무(AR)에 있어서는 에폭시계 AR이 금형오염을 가장 적게 시키고, 活性鹽素系 AR, NBD系 AR 순으로 오염을 많이 시킨다.

배합제, 성형, 가공조건에 대해서는 우선 금형이 뿌영계 되는 원인은 軟化劑, 왁스, 白色充填劑 때문이며, 오염물의 퇴적원인은 대부분 황, 산화아연, 가황 촉진제, 노화방지제, 충전제 때문이다. 예를들면 SBR에 의한 금형오염에 있어서 충전제로서는 아래에 설명한 순으로 오염성이 크고, 카본블랙(MT, SRF, HAF)은 보강성이 클수록 오염이 적게 된다. 또한 硬

質 탄산칼슘은 粒子徑에 따라서도 오염성이 다르기 때문에 粒子徑을 잘 선택함으로써 오염성 및 이형성을 개선할 수가 있다. 촉진제는 다음 순으로 오염성이 크고, 특히 TMTD와 DPG가 오염성이 크다.

[充填劑]

MT>SRF>HAF>활석>탄산칼슘(CaCO<sub>3</sub>)

[促進劑]

TMTD>MBTS·DPG>CBS>TMTD·MBTS

그러나 TMTD와 MBTS를 併用할 경우에는 오염이 잘 발생하지 않는다.

NBR에 대해서는 그림 2에 나타나 있는 것과 같이 니트릴 함량, 무니점도, 충전제, 가소제, 가황제, 기타 첨가제와 오염성의 관계를 나타냈다<sup>9)</sup>. 또한 성형, 가공공정에서의 가황조건, 이형제, 금형의 재질, 형상,

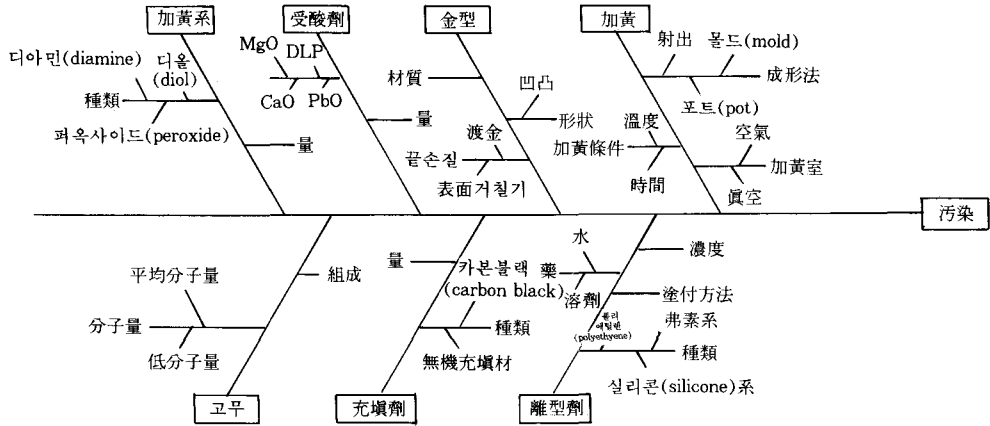


그림 3. 弗素고무 가공·성형시의 금형오염의 요인

표 2. CR에 의한 각종 금형재료의 금형오염

| 金型材質            | 連續加熱 |      | 間欠加黃  |
|-----------------|------|------|-------|
|                 | 5회   | 20회  | 20회   |
| 크롬(chrome) 鍍金   | 32.1 | 80.8 | 49.2  |
| 軟鋼(SS41)        | 14.3 | 93.0 | 36.0  |
| SUS 410         | 16.3 | 66.5 | 34.5  |
| SUS 304         | 28.4 | 61.1 | 37.0  |
| 알루미늄            | 15.9 | 46.5 | 21.4  |
| 듀랄루민            | 2.3  | 50.2 | 32.2  |
| 耐蝕合金(hastelloy) | -    | -    | 118.8 |

備考 (단위: 탄소강도 c.p.s)

배합: CR-GS 100, 스테아린산 0.5, 마그네시아 4, SRF 50, 산화아연 5

가황: 170°C에서 10분, 간헐가황은 20분 쉬었다가 다시 가황.

금형의 세척방법, 외적조건 등의 금형오염과의 관계도 나타났다. 금형오염물질중에는 황, 산화아연, 가황촉진제 등이 함유되어 있다. 또한, Barum 등<sup>10)</sup>은 생고무가 오염원인이라고 설명하고 있다.

실리콘(silicon) 고무의 금형오염에 있어서 실리콘 고무의 附着原因은 아래와 같이 생각하고 있다<sup>11)</sup>.

- (1) 본질적으로 기계적 강도가 낮으며, 破斷한다.
- (2) 0.05~0.30몰%의 비닐기가 側鎖에 架橋點으

로서 포함되어 있어 熱安定性이 좋지 않다.

(3) 未加黃物이 금형의 흡에 퇴적한다.

금형오염에서 문제가 되고 있는 CR에 대해서는 상세한 연구보고가 있으며<sup>12)</sup>, 노화방지제로서는 2,2'-methylene bis(4-methyl-6-t-butyl phenol(MBM-TB)) 및 2,6'-di-t-butyl-4-methyl phenol이 耐汚染性이 우수하며, 軟化劑는 많이 배합할수록 오염이 많이 된다. 산화아연은 복합산화아연보다 1호산화아연이 耐汚染性이 좋다.

또한 受酸劑인 산화마그네슘의 混練時 첨가시간과 오염성을 보면 첨가시간이 늦어질수록 오염이 많이 된다. 가황촉진제에 따라서도 오염성에 차이가 있으며, 또한 加工助劑인 磷酸系可塑劑(TBP; Tributyl phosphate) 및 rubber-substitute(factice)를 배합하면 금형오염을 억제시킬 수 있다.

에피클로로하이드린 고무는 側鎖에 鹽素를 갖고 있는 고무로서, 이 側鎖의 클로로메틸基에서 鹽素를 빼내는 반응을 이용한 加黃系를 사용하고 있으며, 이 가황반응에서 발생하는 鹽素 가스 등에 의한 금형오염이 문제되고 있다<sup>13)</sup>. 에틸렌 티오우레아(2-mercaptoimidazoline)를 受酸劑와 併用하면 에틸렌우레아가 生成하여 이것이 금형오염의 원인이 되며, 사용량을 증

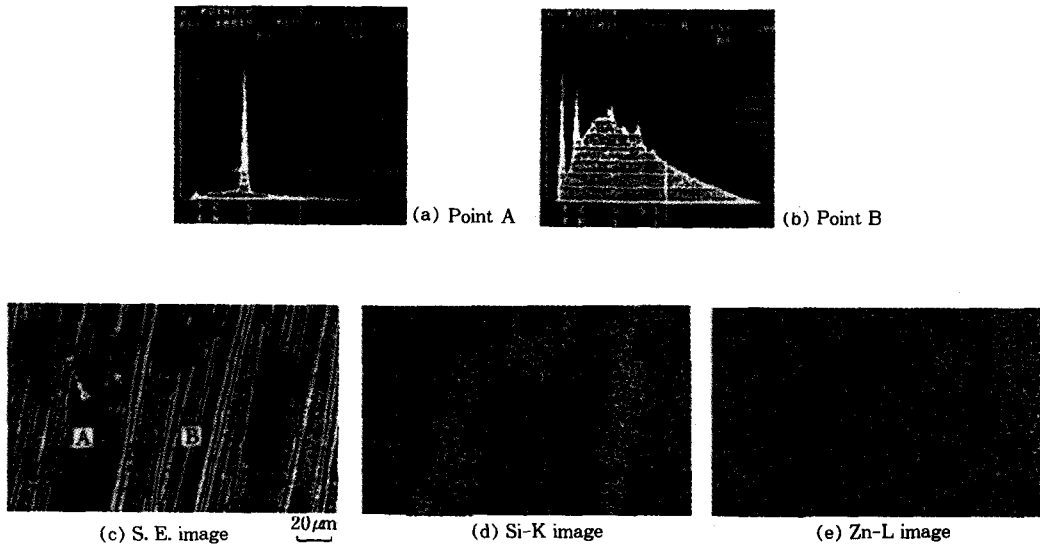


그림 4. 실리콘系離型劑를 塗布處理한 金型表面狀態와 EDX分析(SBR 黃加黃系, 加黃回數: 10回, 加黃電壓: 5kV)

표 3. BR 금형 오염물의 화학분석

| 配 合    | 分 析 結 果         |
|--------|-----------------|
| BR01   | 100部            |
| ZnO#1  | 3               |
| 스테아린酸  | 2               |
| HAF 카본 | 60              |
| 芳香族油   | 15              |
| Acc NS | 0.9             |
| 黃      | 1.5             |
|        | 1. 벤젠 不溶分 95%   |
|        | 2. 元素分析(%)      |
|        | C:24.0, H:3.3   |
|        | N:0.9, S:11.6,  |
|        | 灰分:61.0         |
|        | 3. 灰分中の 金屬(%)   |
|        | Zn:33.2, Ca:0.1 |
|        | Mg:0.03         |

가시키면 오염도 증가한다.

그러나 2, 4, 6-trimercapto-s-triazine 加黃系는 受酸劑로서 산화마그네슘 또는 산화마그네슘/탄산마그네슘을 併用함으로써 副生成物이 발생하지 않아 금형오염의 발생을 억제할 수가 있다.

弗素고무의 가황·성형시의 금형오염의 요인에 대하여는 그림 3에 나타냈다<sup>14)</sup>. 가황제·금속산화물의 오염성을 비교해 보면 과산화물, 트리알릴이소시아네이트(triallyl-isocyanate) <폴리올> <디아민> 순으로 오염성이 크다.

금형의 재질과 오염은 직접 관련이 있어 알루미늄, 스테인리스鋼은 오염이 적고, 할로젠系 고무에서는 듀랄루민, 알루미늄이 오염도가 낮다(표 2 참조). 그러나 일반적으로 사용되고 있는 크롬鍍金 및 軟鋼은 고무의 종류와는 관계없이 오염이 잘되는 金型材質이다.

아크릴 고무(AR)는 알루미늄 및 스테인리스 스틸 금형에서는 오염이 잘 안된다. 최근에는 코발트 鍍金을 한 금형이 더욱 오염이 잘 안된다는 연구보고가 있다.

이 이외에도 가황공정에서 連續 또는 間欠加黃을 할 경우에 가황시간이 길어지면 오염이 잘된다.

위와같은 결과는 어느 것이나 조건을 설정하여 얻은 것으로서, 실제공정에서는 위와같은 요인 외에도 다른 요인이 복합되어 오염을 발생시키는 데 영향을 미친다.

오염현상에 대해서는 눈으로 금형표면이 뿌옇게 되거나 광택이 나는 것을 관찰하기도 하고, 혹은 제품표면에 대한 관찰이 현장에서 이루어지고 있다. 오염물의 확인은 赤外線分光光度計의 ATR법<sup>15)</sup>이나 化學分析으로 하고 있다. 예를 들면 표 3에 BR의 예를 나

타낸 것과 같이 금형오염물은 약 61%가 산화아연을 주성분으로 하는 無機物이며, 나머지는 有機物로서 고무성분과 황이 포함되어 있다.

이와같은 것들은 어느 정도 오염이 진행된 상태를 관찰한 것에 불과하다. 앞에서 설명한 것과 같이 금형 오염은 제1단계에서 오염물질이 금속표면으로 移行하는 반응으로서 분자상태에서 반응하기 때문에 눈으로 분석이 불가능하다. 제2단계에서는 어느 정도 퇴적된 상태이기 때문에 분석이 가능하다. 따라서 금형 오염의 방지대책을 고려할 경우에는 제1단계에서의 移行 메커니즘, 특히 초기의 汚染物質 및 汚染點, 開始點의 확인이 필요하며, 解明을 하여야 한다.

최근 微量天秤에 의한 定量法, 赤外線分光光度計, 螢光X線分光分析計 및 X線 마이크로 아날라이저 (EPMA)에 의한 表面分析法 등 각종 分析機器를 사용하여 금형오염물을 분석·평가하고 있다. 赤外線分光光度計는 測定感도가 낮아 커다란 퇴적물이 발생한 것 외에는 측정할 수가 없다. 그러나 EPMA를 사용하는 分析法은 測定感도가 높아 微量分析이 가능하기 때문에 가장 우수한 방법중의 하나이다.

佐藤 등은 EPMA를 사용하여 오염물질 아연, 황 등의 원소의 螢光X線強度와 目視測定에 의한 汚染度와의 相關性을 규명하였다. 橫山 등<sup>16)</sup>도 EPMA가 갖고 있는 여러가지 분석기능을 이용하여 오염물의 定性의 또는 定量的인 評價法을 확립하였다.

금형오염물의 퇴적상태를 走査型電子顯微鏡(SEM)으로 관찰하여 그림 4<sup>16)</sup>에 금형오염 표면상태와 에너지 分散型 X線分光分析計(EDX)로 분석한 예를 나타냈다. 금형오염물을 분석한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.<sup>16,17)</sup>

(1) 非할로겐系 고무는 할로겐系 고무에 비하여 오염이 잘 안된다.

(2) 고무의 종류별로 보면 에피클로로하이드린 고무, NR≒SBR>CR, NBR, 弗素고무의 순으로 오염이 잘되며, NBR은 니트릴 함량이 많을수록 오염이 많이 된다. 또한 각종 SBR중에는 로진系 乳劑를

사용하고 있는 SBR 1500이 가장 오염이 많이 된다.

SBR 1500>SBR 1013≒1712>SBR 1502>SBR 1570>SBR 1711

(3) 오염원소는 주로 아연과 황이며, 고무나 配合劑로 인한 탄소도 檢出된다.

앞으로 EPMA, X線光電子分光分析裝置 등의 表面分析機器를 활용한 금형오염의 초기단계의 메커니즘이 해명됨에 따라 정확한 금형오염 방지방법이 확립될 것으로 기대된다.

### 3. 오염방지대책

일반적으로 고무는 가황공정을 거쳐야 하고, 가황시의 온도는 대략 150℃~200℃의 高溫이며, 또한 가황시에는 고무가 황이나 過酸化物 등에 의해 래디칼 혹은 이온 반응이 일어나기 때문에 매우 活性狀態로 금형표면에 닿게 된다. 또한 가황된 고무는 熱的으로 어느 정도 안정상태이지만, 未加黃狀態, 즉 未加黃에서 加黃으로 移行되는 加黃工程의 狀態에서는 耐熱性이 저하되고, 특히 酸素存在下에서는 熱酸化劣化가 잘 일어나기 때문에 금형오염이 발생하는 것으로 생각된다. 그러나, 이것을 방지할 필요가 있으며, 또한 그 대책도 강구하여야 할 것이다.

고무 자체의 문제, 예를 들면 重合時 사용되는 乳劑가 원인이 되는 오염이라면 다른 乳劑를 사용함으로써 금형오염을 방지할 수가 있으며, CR은 이와같이 하여 오염을 방지한 예가 된다. NBR은 오염이 적은 그레이드를 개발함으로써 耐金型汚染性을 크게 개선하였다.

앞에서 설명한 바와 같이 오염의 초기단계에서는 오염물질이 금형표면으로 移行하여 이것이 오염의 活性點이 되는데, 이 오염을 방지하기 위하여는 오염물질의 移行을 억제하는 것이 좋으며, 고무와의 相溶性이 양호한 配合劑를 사용하는 것도 한가지 방법이다.

그 예로서 디엔系 고무의 오염방지를 위한 양호한 配合劑로서는 mercaptobenzo-1, 3-thiazol의 calci

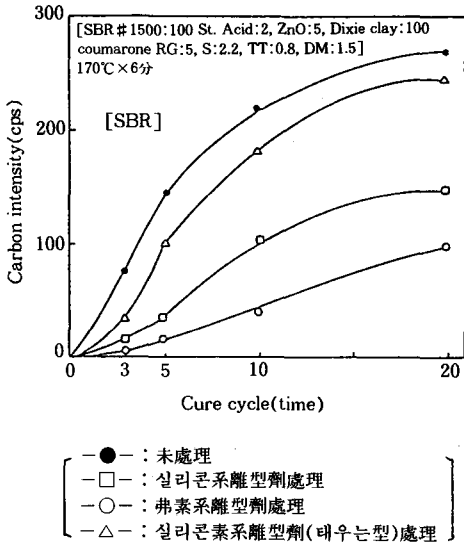


그림 5. 각종 離型劑의 金型汚染防止效果

um, aluminium鹽과 8-hydroxy-1-naphthalenethiol, dimethyldithiocarbamine酸이 있으며, 또한 이것과 有機磷酸 ester의 aluminium鹽을 併用하는 방법이 있고, 8-hydroxyquinoline, 이것과 脂肪族 carboxyl 酸의 calcium鹽의 併用方法 등이 있다<sup>1)</sup>.

다음 단계로서 금형표면에 나와 있는 오염물질이 금형표면에 附着하는 것을 억제하기 위하여서는 오염물질의 熱安定性이나 금형표면과의 密着性과 接着性을 고려하여야 한다.

오래전부터의 경험으로 보아 고무의 흐름이 좋은 곳에는 오염이 잘 발생하지 않는 것으로 알려져 있다. 이것은 汚染이 발생하더라도 고무의 흐름이 좋은 곳은 다음 加黃工程에서 汚染物이 벗겨져 떨어져 나가는 것으로 생각되므로 이와같은 점을 고려하여 금형설계를 함으로써 오염을 적게 할 수가 있다.

금형표면은 일반적으로 軟鋼을 블라스트(blast) 처리 등 기계적으로 끝손질을 하기 때문에 미세한 凹凸이 남아 있는데, 이곳에 고무가 흘러들어가 投錨效果에 의해서 고무가 接觸함으로써 이것이 오염의 원인이 되고 있다. 따라서 軟鋼金型의 표면을 블라스트 처리한 후 여기에다 실리콘 및 弗素系樹脂 등 離型劑로 처

리하여 사용함으로써 오염을 감소시킬 수 있다.

離型劑로서는 실리콘系(溶劑, 에멀션, 콤파운드, 에러졸, 燃燒系), 왁스系(천연 및 합성 왁스), 弗素系(溶劑, 水性, 스프레이, 粉末, 필름 타입), 油脂系(動物系, 石油系 油脂), 界面活性劑(非이온系, 陰이온系) 및 탈크, 마이카, 클레이 등의 粉末類, 레시틴, 셀락, 탄닌酸, 폴리비닐알콜 등이 있다.

실리콘系 離型劑는 離型性이 양호하고, 金型汚染性이 적지만, 왁스系 離型劑는 金型汚染性이 크다. 한편 弗素系 離型劑는 離型性이 양호하고 金型汚染性이 적지만 高價이다. 界面活性劑는 실리콘 고무용으로 사용되며, 탈크 등의 粉末類도 사용되고 있으나 金型汚染이 심하다.

이와같은 여러가지 離型劑를 선택할 경우 고려하여야 할 사항은 아래와 같다.

- (1) 離型性이 좋을 것.
- (2) 耐熱性이 양호하고, 熱에 의한 炭化分解가 일어나지 않을 것.
- (3) 化學的으로 안정되고, 加黃物과 반응하지 않을 것.
- (4) 두께가 얇고, 효과가 있을 것.
- (5) 配合고무와 離型劑가 잘 混和되지 않을 것.

離型劑는 內部充填型 離型劑를 제외하고 장기적으로 金型汚染을 방지한다는 것은 불가능한 일이며, 몇 회를 사용한 후에는 그 때마다 離型劑를 塗布處理, 태우는 處理 등을 하여야 한다.

SBR 加黃에 있어서는 각종 실리콘系, 弗素系樹脂 離型劑의 硬化는 아래와 같은 樹脂의 순으로 오염도가 적고, 金型離型性이 양호하다(그림 5 참조).

弗素系樹脂 < 실리콘系樹脂 < 실리콘系樹脂(태우는 타입)

문제점으로는 配合고무가 金型內에서 流動中이거나 또는 외부요인에 의해서 생긴 표면의 皸皸 상처에 대하여는 그다지 강하지 않아 그 상처부위에서 오염물이 벗겨져 떨어지는 경우가 있으므로 몇번에 한번 정도는 처리를 하여야 한다.

표 4. 크롬鍍金, TA, MIP 處理金형을 사용한 加黃後의 金型 및 고무 表面狀態와 離型性

| 고 무  | 狀態 및 離型 | 크 롬 | TA | MIP |
|------|---------|-----|----|-----|
| NR   | 고무表面    | ○   | ◎  | ×   |
|      | 金型表面    | ○   | ◎  | ×   |
|      | 離型性     | ◎   | ◎  | ×   |
| NBR  | 고무表面    | ○   | ◎  | ×   |
|      | 離型性     | ◎   | ◎  | ×   |
| EPDM | 고무表面    | ○   | ◎  | ×   |
|      | 離型性     | ◎   | ◎  | ×   |
| CR   | 고무表面    | △   | △  | ×   |
|      | 金型表面    | △   | △  | ×   |
|      | 離型性     | △   | ○  | ×   |
| Q    | 고무表面    | ◎   | ◎  | ◎   |
|      | 金型表面    | ◎   | ◎  | ◎   |
|      | 離型性     | △   | ◎  | ◎   |

주: ◎ 優秀, ○ 良好, △ 문제 있음, × 不可

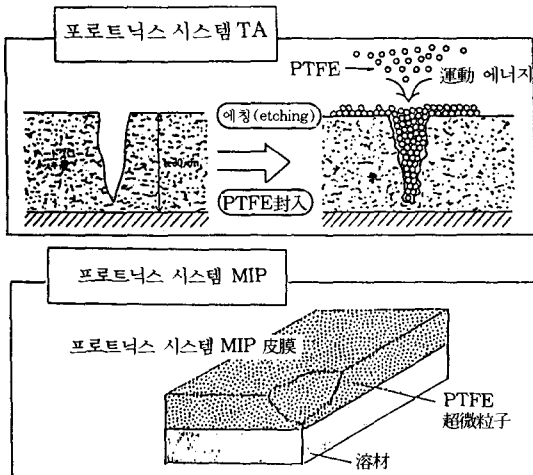


그림 6. 弗素樹脂系 表面處理

또한 크롬鍍金 처리를 하더라도 금형표면에凹凸이 있어 投錨效에 의해서 고무가 정착함으로써 오염의 원인이 되고 있는데, 이 경우에도 離型劑를 塗布하여 오염을 방지하는 한편 離型性을 향상시켜야 한다. 크롬鍍金만으로는 汚染防止 및 離型性을 개선한다는 것은 어렵기 때문에 無電解鍍金技術에 의한 금형표면처

리기술을 연구하고 있다.

최근 硬質 크롬鍍金의 龜裂部에 polytetra-fluoroethylene (PTFE)을 그림 6에 나타난 바와 같이 넣는 表面處理(TA處理)<sup>18)</sup>가 있고, 또한 이 表面處理金型의 각종 고무에 대한 耐汚染性도 보고되어 있다(표 4 참조)<sup>19)</sup>.

또한 PTFE를 포함한 니켈 無電解鍍金 表面處理金型(MIP處理)<sup>18)</sup> 및 硬質 크롬鍍金處理金형을 비교하는데 있어서, 표 4에 나타난 것과 같이 TA處理金型은 硬質 크롬鍍金處理金型보다 고무표면 및 금형표면의 耐汚染性이 우수하고, 離型性은 거의 같음을 알 수 있으며<sup>8), 19)</sup>, 특히 CR에 대하여 離型性이 양호하다. 加黃回數와 TA處理金型表面의 변화를 그림 7에 나타냈는데, 이 그림에서 加黃回數가 증가함에 따라 汚染物이 증가하는 것을 알 수 있으며, 螢光X線分光分析(弗素元素)에서도 같은 결과가 나왔으며, 10회까지는 加黃이 가능한 것으로 알려졌다.

이와같이 TA處理金型이 우수한 것은 弗素樹脂處理部가 離型性이 우수하고 고무 附着量이 적으며, 또한 오염에 의하여 고무가 附着하는 크롬鍍金面이 미세하게 分散되는 일이 있기 때문인 것으로 생각된다. TA

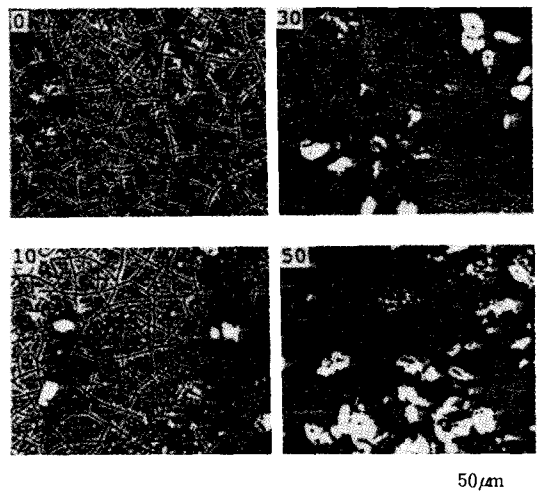


그림 7. CR의 加黃回數에 따른 TA處理金型表面의 변화 (SEM像)

50/4m



處理金型的 약 25%는 弗素樹脂로 피복되어 있고, 그 나머지 크롬, 즉 고무가 附着하는 크롬鍍金面이 미세하게 분산되어 있어, 여기에 부착한 고무의面積이 작기 때문에 加黃時 고무의 흐름에 의해 이 부착 고무를 제거하는 데는 TA處理를 하지 않은 것보다 적은 剪斷力으로도 충분하게 할 수 있을 것으로 생각된다.

더구나 MIP處理金型은 黃加黃系 고무를 加黃할 경우에는 니켈과 황이 반응하기 때문에 금형오염이 발생하여 사용할 수가 없지만, 過酸化물 加黃系 고무, 실리콘系 고무, CR系 고무, 弗素系 고무에서는 양호하였다<sup>19)</sup>.

금형표면을 다른 재료, 특히 樹脂를 코팅함으로써 금형오염을 방지하고 離型性を 개선하고 있으며, 표 5에 나타나 있는 것과 같이 고무金型에 응용하는 예로서는 弗素樹脂 코팅을 들 수 있다.

최근에 사용하고 있는 알루미늄金型の 표면처리<sup>20)</sup>로서 세라믹 코팅처리(표 6 참조)가 있는데, 이것은 超硬質 세라믹으로 표면처리한 것으로서 多孔質이고 投錨效果 및 離型劑含浸可能皮膜效果가 있다. 이와같이 세라믹 처리를 함으로써 離型性 및 耐汚染性 등이 우수하게 된다. 이 세라믹 처리는 보급되어 있는 鐵金型에도 응용할 수가 있다.

加黃工程도 汚染을 방지하기 위하여 중요하며, 加黃反應을 연속적으로 함으로써 汚染을 감소시킬 수 있다. 또한 작업환경도 恒溫 및 恒濕을 유지함으로써 오염을 감소시킬 수 있다.

과거에는 오염된 金型을 세척할 경우에는 오염된 금형표면을 블라스트 처리하여 汚染物을 제거하고, 실리콘系, 弗素系樹脂離型劑를 塗布하여 사용하거나 크롬鍍金을 한 金型은 알칼리 또는 酸水溶液에 浸漬시켜 汚染物을 제거한 뒤 실리콘系, 弗素系樹脂離型劑를 塗布하여 사용하였다.

또한 금형을 세척하는 방법으로 알칼리 혹은 酸 등과 같은 화학적 세척방법을 사용하고 있으며, 酸으로 금형을 세척하면 금형에 붙어 있는 주로 無機物인 스케일화된 오염물이 제거되고, 알칼리로 세척하면 고

무, 樹脂찌꺼기, 加黃工程에서 생기는 기름(process oil), 離型劑 등의 油脂類와 같은 金型汚染物이 제거된다.

일반적으로 표 7에 나타난 것과 같이 수산화나트륨을 주성분으로 한 알칼리類의 混合水溶液을 사용하여 70~100°C에서 세척(담그거나 또는 스프레이)한 후 물세척, 온수세척(70~93°C), 熱風乾燥(71~104°C)를 하고 있다.

Sommer 등<sup>15)</sup>은 금형을 가황장치에 장착한채 세척하는 방법을 발표하였다. 또한 새로운 研磨材로서 플라스틱계 개발되어 금형세척용으로 사용함으로써 크롬鍍金面을 파손시키지 않고, 또한 금형의 磨滅없이 할 수 있다.

分子內에 아미노기와 하이드록시기를 갖고 있는 化合物, 예를 들면 2-amino-2-methyl-1-propanol, aminoethyl diethylene amine 등의 amine化合物 등을 고무와 배합하여 이 배합고무를 오염된 금형에서 加黃함으로써 오염물을 제거, 세척하는 방법이 있다.

이것은 몰드 클리닝 러버(mold cleaning rubber; MCR) (표 8 참조)<sup>21)</sup> 라는 이름으로 市販되고 있으며, 가황공정과 동일하게 MCR을 금형에 넣고 가열하면 암모니아가스와 같은 아민系 가스가 발생하며, 이 가스가 오염물을 세척하게 된다. 이와같은 효과는 그림 8에 나타난 것과 같이 SBR 또는 에피클로로하이드린 고무중 어떠한 고무를 사용한 금형이든지 간에 MCR에 의해 금형오염을 세척할 수가 있다.

이 MCR을 효과적으로 사용하기 위해서는 이 MCR과 離型劑의 併用, 즉 금형표면에 離型劑를 칠하여 어느 정도 오염이 되었을 때 MCR로 加黃洗滌하는 방법이 좋으며, 또한 汚染物을 제거하기도 쉽다<sup>22)</sup>.

이 MCR의 汚染物除去 메커니즘은, 酸化劣化되어 極性화된 고무와 無機物質에 高溫下에서 浸透, 膨潤이 잘되는 MCR이 金型의 金屬面에 도달되면 金屬과 강하게 결합하는 성질이 있기 때문에 樹脂化된 고무와 金屬의 接着界面에 들어가서 이것과의 接觸력을 약하게 하는 것이다.

## 金型汚染과 對策

표 5. 각종 弗素樹脂 코팅의 응용

| 材料 및 組合       | 고 무      | 用 途                  | 備 考 |
|---------------|----------|----------------------|-----|
| FEP           | 우레탄      | 골프 공                 |     |
| 變性弗素樹脂        | NBR      | 타이어 및 튜브             |     |
| 變性弗素樹脂 위에 FEP | 합성고무     | 바닥이 납작한 여성화          |     |
| PTFE          | SBR 이외   | 고무靴 製造用              |     |
| FEP에 PPS 混入   | 우레탄      | 고무 sheet             |     |
| PFA           | NBR, SBR | 고무 호스 및 sandal 밑창 金型 |     |
| 變性弗素樹脂        | 실리콘 고무   | 計算機用                 |     |
| 變性弗素樹脂(PPS系)  | NBR      | 타이어 金型               | 試作  |
| FEP           | SBR 이외   | ball 金型              |     |
| 變性弗素樹脂        | ?        | 고무마개 金型              |     |

표 6. 세라믹 코팅(ceramics coating) 처리의 효과

|                |                       |           |
|----------------|-----------------------|-----------|
| ① 離型성이 좋음      | 離型性の改善                | 製品不良率減少   |
|                | 汚染減少                  |           |
| ② 고무가 附着하지 않음  | 고무의 充填性 向上            | 加工사이클時間短縮 |
|                | 離型劑塗布  얼룩에 의한 製品不良 減少 |           |
| ③ 耐腐蝕성이 우수     | 離型劑塗布作業이 줄어들음         | 管理費用節減    |
|                | 製品引出作業 容易             |           |
| ④ 配合고무의 흐름이 좋음 | 自動化 容易                | 補修維持費用節減  |
|                | 金型溫度 上昇時間短縮           |           |
| ⑤ 熱供給效率이 좋음    | 離型劑의 使用量 減少           |           |
|                | 金型の 壽命 延長             |           |
| ⑥ 耐磨耗성이 좋음     | 型締壓을 덜어트림             |           |
|                | 型清掃의 시간 短縮            |           |
| ⑦ 가벼움          | 防錆處理 不要               |           |
|                | 作業이 容易                |           |

표 7. 알칼리系 金型洗滌劑의 組成

| 組 成                                                  | 金 型 洗 滌 法 |      |     |      |
|------------------------------------------------------|-----------|------|-----|------|
|                                                      | Fe        |      | Al  |      |
|                                                      | 浸 漬       | 스프레이 | 浸 漬 | 스프레이 |
| 수산화나트륨(NaOH)                                         | 20        | 20   |     |      |
| 탄산나트륨(NaCO <sub>3</sub> )                            | 18        | 19   | 21  | 24   |
| 트리폴리phorous acid natrium)                            | 20        | 20   | 30  | 30   |
| 메타珪酸나트륨(meta silicon acid natrium)                   | 30        | 30   | 45  | 45   |
| 樹脂酸나트륨                                               | 5         |      |     |      |
| 알킬아릴설포나트륨(alkylaryl sulfonic acid natrium)           | 5         |      | 3   |      |
| 알킬알릴폴리옥심 에틸렌 에테르(alkylaryl polyoxime ethylene ether) | 2         |      | 1   |      |
| 非이온(non-ion)系面活性劑                                    |           | 1    |     | 1    |

표 8. 각종 MCR<sup>21)</sup>의 組成

| 각종 MCR                                     | 組 成                                                    | 備 考                                                                                                                                                                          |
|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A                                          | 특수 아민 誘導體<br>천연고무, 합성고무                                | 고무시트(sheet)를 절단하여 사용                                                                                                                                                         |
| B                                          | 특수강력세척제를 넣은 未加黃 배합<br>고무(백색 시트)                        | 고무 및 熱硬化性樹脂 成型加工後 금형을 세척하는 데 적당하다. 금형을 引出할 필요가 없으며, 원쇼트(one shot)로 세척할 수 있다. 일반적인 고무 成型方法 및 成型條件으로 가황할 수 있으며, MCR에 고무오물이 轉着하여 金型の 구석구석까지 세척할 수 있음(가황온도 160~190℃, 가황시간 5~9분). |
| C                                          | 아민系化合物을 포함한 그린 컴파운드(green compound)                    | 금형을 引出하지 않고 加黃에 의해 금형을 세척할 수 있음.                                                                                                                                             |
| D                                          | 特殊藥品을 포함한 그린 컴파운드(green compound)                      | 金型內에 넣어 加黃함으로써 汚染物을 제거할 수 있음.                                                                                                                                                |
| 熱可塑性樹脂를 基材로 하거나, 液狀으로 塗布하고, 射出成型하여 제거하는 것. |                                                        |                                                                                                                                                                              |
| E                                          | 無機·有機化合物質(熱可塑性樹脂를 基材로 한 것). 不定形 펠릿(pellet) (지름 3~5m/m) | 押出成型機, 射出成型機(스크류 타입)의 樹脂를 바꾸거나, 색깔을 바꾸기 위하여 퍼지(purge)劑를 사용하거나, 分解清掃를 할 필요가 없이, 호퍼(Hopper)에서 투입하여 稼動시키면 세척할 수 있다. 노력, 시간, 재료의 합리화를 실현할 수 있으며, 高溫稼動으로 효과를 거둘 수 있음(230~330℃).   |
| F                                          | 알콜類를 주로 하고, 4종류의 有機溶劑                                  | 成型樹脂 찌꺼기 除去劑<br>기계에 金型이 附着되어 있는 경우 塗布後 각 2~3회의 射出成型을 하여 成型品에 부착시켜 제거                                                                                                         |

內部充填型離型劑로서는 脂肪酸 에스테르와 脂肪酸 金屬鹽의 混合物이 있으며, 에피클로하이드린 고무에 이 混合物 0.2phr을 배합함으로써 金型汚染을 크게 줄일 수 있다.

#### 4. 結 論

金型汚染을 방지하기 위해서는 그 原因을 究明하여야 하며, 특히 제1단계의 汚染 메커니즘의 해석이 필요하다. 이와같이 汚染原因을 究明하기 위하여 실제로 金型을 汚染시키려고 하여도 과거의 경험으로 보아 汚染이 발생하지 않는 경우가 많으며, 또한 汚染原因을 研究하기 위하여 再現하는 것도 곤란하여 실제로 原因

을 解明하기가 어렵다. 그러나 앞으로 表面分析機器를 사용함으로써 汚染原因을 究明할 수 있게 됨에 따라 汚染이 잘 되지 않는 金型材質, 表面處理, 配合劑, 離型劑 등의 개발을 기대할 수 있게 되었다.

특히 첨단기술의 하나인 이온注入<sup>23)</sup>方法을 이용하여 金型金屬의 表面處理를 할 경우 비교적 金屬內部까지 表面處理를 할 수 있게 되었으며, 이것은 金屬의 硬度, 耐磨耗性, 耐腐蝕性을 개선할 수 있는 기술로서, 앞으로 金型的 表面을 개선하는 데 응용할 수 있을 것으로 기대된다.

새로운 고무材料를 사용하는 경우에는 金型汚染의 問題가 있으므로 汚染性을 확인할 필요가 있다. 고무材料와는 다르지만 接着性, 塗裝性이 좋지 않은 材料

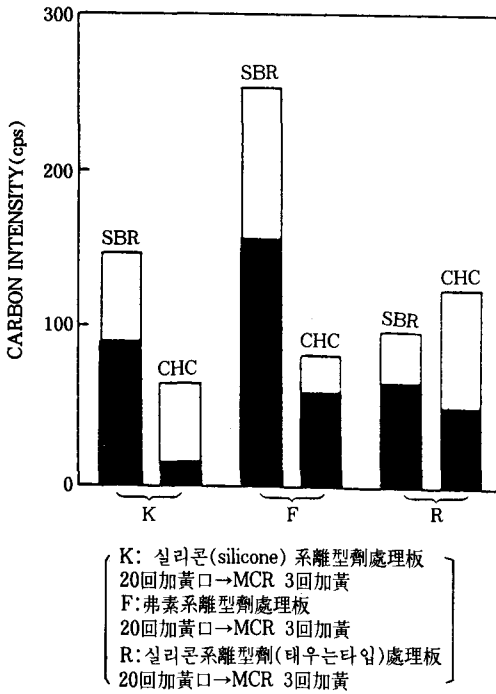


그림 8. SBR, 에피클로로하이드린 고무의 汚染金型에 대한 MCR의 汚染物 除去效果

인 폴리프로필렌에 대하여, 接着性, 塗裝性을 개선한 폴리프로필렌을 개발하기 위한 연구를 하고 있는데, 그 연구결과로서 개발된 接着性, 塗裝性이 양호한 폴리프로필렌<sup>24)</sup>을 실제로 成型한 경우 金型の 離型性이 不良한 예가 있다.

接着性이 좋아졌기 때문에 金型과의 接着性이 좋아졌으나, 離型性은 나빠지고, 폴리프로필렌의 成型性이 問題가 되고 있다. 고무材料의 경우에도 고려하여야 할 사항으로서, 최근 機能性, 高性能化 고무의 개발을 적극적으로 추진하고 있는데, 이 고무에 대한 離型性, 金型汚染性을 충분히 고려하여야 할 것이다.

金型汚染과 그 대책에 대하여는 다음에 소개한 文獻 및 技術資料들을 참고하여 주기 바란다.

## 참 고 문 헌

1. 佐藤穂積ら: 日ゴム協誌, 58, 380 (1985).
2. 山口幸一, 尾野凱生: 型技術, 3, (6) 52 (1988).
3. 横山督: 日ゴム協誌, 58, 345 (1985).
4. 横山督: 폴리머의友, 20, 663(1983).
5. Repenning, D: *Kunststoffberater*, 35, (4) 56 (1990).
6. Repenning, D: *Kunststoffberater*, 36, (10) 29 (1991).
7. 野口秀治: 明治ゴム化成技報, 12, (1) 9 (1990).
8. 奥野峰樹, 池田 潔, 山口幸一ら: 日ゴム協誌, 65, 694 (1992).
9. 杉長俊: 日ゴム協誌, 63, 322 (1990).
10. Barum, D. et al.: *Kautsch Gummi Kunstst*, 39, (3) 191 (1986).
11. 北 信三: 日ゴム協誌, 58, 403 (1985).
12. 淺田泰司: 日ゴム協誌, 58, 385 (1985).
13. 山田隼男: *ポリマーダイジェスト* 35, (1) 68 (1983).
14. 古川泰義: 日ゴム協誌, 58, 392 (1985).
15. Sommer, J. G., Grover, H. N. and Suman, P. T.: *Rubber Chem. Technol.*, 49, 1129 (1976).
16. 横山督ら: 日本ゴム協會總會研究發表會要旨集, p. 37 (1984).
17. 尾野凱生ら: 日本ゴム協會總會研究發表會要旨集, p. 20 (1986).
18. (株) 日本プロトン 資料.
19. 奥野峰樹, 池田 潔, 山口幸一ら: 日本 ゴム協會總會研究發表會要旨集, p. 20 (1991).
20. 荒木敏雄: 型技術, 3, 65 (1988).
21. 技術資料, A: 一方社油脂工業(株), B: 角一化成(株), C: Schill & Seilacher( 에스 엔트 에스 쥘판(株)), D: 福和ゴム商事(株), E: 타이 호-工業(株), F: (株) 유니텍.

22. Schill & Seilacher(GmbH & Co.) Lab Report  
No. 1497 (1986).
23. 茶谷原昭義ら：應用物理, 60, 674 (1991).
24. 長谷川博之, 山口幸一ら：第36回高分子研究發表  
會(神戸)講演要旨集, p. 73 (1990).  
(日本ゴム協會誌, 1993. 10月號)