

# 配合고무의 熟成

慶熙大·工大·化工科

教授 白 南 哲

## A. 序 言

고무製品을 만드는 生産工場에서 多少의 欠點이 製品에 缺陷이 생겨 애를 먹는 수가 가끔 있다. 따지고 들어가 이 問題를 究明하여 보면 (萬一 이것이 發見되었다면 千萬多幸한 일 이지만) 참을 어찌구니 없게 生覺될 때가 있다.

왜냐하면 製品作業工程中에서 가장 基本的인 면서도 가장 簡單한 工程을 疎忽했기 때문이다. 即 “熟成放置”하는 것을 疎忽히 하였기 때문이다. 따라서 프레스 製品, 特히 스펀지 製品 등에서 表面不良, 또는 스네그 (snag) 現象 등이 이러날 때에 配合를 再檢討한다거나 몰드의 缺陷을 말 하기前에 先 熟成放置를 하였는가를 먼저 確認할 必要가 있다.

ASTM의 標準試驗法을 보면 配合고무를 加黃하기 前에  $73.4 \pm 9^\circ\text{F}$  (약  $23^\circ\text{C}$ )에서 16~72時間 熟成放置하는 것으로 되어 있다.

고무판이나 스펀지고무의 境遇 熟成에 依하여 加黃의 不均一성을 防止하고 범핑 (bumping, 공기빼기) 効果도 크게 나타난다고 한다.

工場作業에서의 普通의 熟成은 12時間 또는 하루밤을 放置하면 되는 것으로 알려져 있다. 理論的인 것 보다는 實際的인 면에 있어서 여러 가지 長點을 볼 수가 있다. 即 熟成의 效果로는

- ㄱ) 水分 또는 空氣를 고무内部에서 除去시킨다.
  - ㄴ) 칼렌더無理나 押出變形을 緩和한다.
  - ㄷ) 폴리머의 疲勞를 풀어주고 藥品의 分散을 손쉽게 한다.
  - ㄹ) 고무配合物에 安定性を 附與한다.
- 등을 들 수가 있다.

大端히 非科學的이고 非論理的인 表現같지만 오랫동안의 經驗이 그와 같은 것을 말하여 주고 있다.

熟成의 必要性은 플라스틱의 境遇에도 認定되고 있다. 例를들면 硬質 PVC 生地板을 메타놀 또는 MEK 水溶液에 5分間 浸漬한後 乾집어내어 常溫에서 約 30時間 熟成, 放置하여 스트레인을 除去하는 方法이 施

行되고 있다.

폴리머辭典(日本, 大成社發行)에서는 熟成에 關하여 다음과 같이 說明하고 있다.

[熟成: ripening, aging, maturation]

反應生成物을 一定條件下에 維持하고 化學變化, 콜로이드變化 또는 醱酵등을 進行시키는 것. 이를테면

1) 天然고무의 凝固物을 空氣中에서 浸潤된 그대로 放置하면 微生物 등의 作用에 依하여 고무中の 環狀物 등의 分解가 일어나 그 結果로 加黃速度가 빠른 고무가 생겨나는데 이와 같은 結果를 가져오기 爲하여 放置하는 것을 말 한다.

2) 配合라텍스 또는 配合고무를 그들의 加工性 및 그들 加黃體의 物性を 向上시키기 爲하여 一定條件下에서 放置하여 時間의 經過에 따라 變化를 일으키게 하는 것을 말한다.

近來 고무工場現場에서 製品의 트리블—슈우팅 (Trouble Shooting)을 알아보는 過程에서 意外로 이 熟成問題가 重要性을 지니고 있다는 事實을 알게되어 平素에 이에 關하여 보다 깊게 알아보려고 하던 차에 日本의 大成社에서 發行하는 POLYMER FRIENDS (Vol.11, No.4)에 꽤 興味있는 이야기가 실려 있어 읽어보신분도 많이 계시겠지만 여기에 紹介하고자 한다.

## B. 熟成의 뜻

連續氣泡로된 스펀지의 技術은 “熟成의 技術”이라고 한다. 또한 單獨氣泡 스펀지의 境遇에 있어서도 押出 및 連續加黃을 하는 技術은 熟成의 技術이라고 하여도 지나친 말은 아니다. 即 熟成을 하지 않고서는 製品이 될 수가 없는 것이다.

各種 文獻에 紹介된 熟成의 뜻에 對하여 살펴보면 다음과 같다.

1) 混練한 고무生地를 一定期間(적어도 하루밤동안) 放置하여야 하며 이와 같이 하는 것을 熟成이라고 한다. 熟成이란 고무가 로울러作業 其他의 苛酷한 스트레스(또는 스트레인)를 받아 高分子構造上 큰 무리가 생겼거나 또는 疲勞하여 休息을 取하게 함으로써 스트

레스의 解消를 附與하는 것으로 生覺하면 된다.

2) 素練, 混合, 쉬이팅 등의 工程을 連續적으로 하는 것 보다 이들 工程의 사이사이에 暫時 쉬게 하는 即 熟成期間을 두어 특히 칼렌다링時 熟入前에 熟成을 充分히 하던 놀랄 程度로 氣孔이 생기는 등의 失敗가 적어진다는 事實을 알고 있다. 이것은 熟成·放冷中에 内部에 들어가 있던 空氣가 고무生地의 硬化收縮으로 저질로 밖으로 밀려나오게 되며 또한 蒸發하여 버린다 고 生覺하고 있다.

3) 天然고무의 境遇에는 普通 素練後 몇時間동안 放置하였다가 配合劑를 混合하는 것이다.

4) 스펀지고무를 製造하는 境遇 가장 重要한 共通點은 原料고무의 素練과 分散의 均一化이다. 또한 炭酸암모늄을 發泡劑로 한 境遇 및 多量의 軟化劑를 使用하였을 때에는 熟成이라는 工程이 반드시 必要하며 壓延 押出等을 하기前에 豫備加黃試驗을 하여 恒常質의 均一性與否를 試驗하여야 한다.

5) 混合工程을 끝낸 고무는 다음 工程에 옮겨지기 前에 充分하게 冷却시켜 一旦貯藏한다. 貯藏期間은 工場內의 材料事情에 따라 一定하지 않으나 最低 하루밤은 放置하여야 한다. 貯藏의 必要性은 貯藏中에 混合고무가 어느程度 나야브(nerve)가 回復되므로 熟入作業때에 内部摩擦이 일어나서 分散이 不充分하였던 配合劑가 잘 分散된다는 點과 熟成의 뜻과의 두가지點이 있다. 카이본配合等の 強度를 目的으로 하는 混合고무에 있어서는 放置하는 期間이 보다 길수록 좋다고 한다.

6) 加黃配合劑를 混合한 다음 一定條件下에서 配合고무를 放置하여 時間을 보내는 操作을 하고 있다.

7) 熟成이란 物質을 特定條件(時間溫度等)下에서 放置 또는 處理하여 그동안에 必要로하는 物理性, 化學變化를 일으켜 하는 操作 또는 現象을 말한다.

위에서 記述한 바에 따라 어느程度 熟成에 對한 뜻은 理解가 가실줄 믿는다. 다만 熟成과 放置를 同一한 것으로 여겨서는 안된다.

### C. 熟成의 効果

고무製品의 工程中 混練한 고무를 熟成하여 使用한 다거나 押出고무 또는 칼렌더의 壓延쉬이트를 熟成하여 쓰는 일이 자주 있으나 이렇게 하지 않고서 作業하였을 때에 製品에 缺陷이 생겨 不良品을 내는 境遇가 종종 있다. 그런데 이 缺陷의 原因이 熟成에 있다는데 着眼하지 못하고 트리블 슈팅에 苦心하는 일도 있다.

따라서 配合고무를 熟成하면 어떠한 變化가 일어나며 어떠한 利點이 있는가에 對하여 生覺하여 보고 그 效果를 評價하도록 한다면 다음과 같은 事項을 들 수가 있다.

1) 機械的加工時에 고무内部에 생긴 分子의 비틀림 등의 應力이 緩和되어 고무製品에 均等한 品質을 가져다 준다.

2) 配合劑의 分散性을 向上시킨다.

3) 靜電氣에 基因한 配合藥品의 分散性을 向上

4) 固體酸 또는 鹽基를 均等하게 한다.

5) 軟化劑, 可塑劑의 고무와의 相溶性을 向上시켜 줌으로써 고무의 品質을 均等화한다.

6) 混合고무속에 存在한 空氣의 고무속으로의 溶解 浸透에 依한 絕對含有量의 減少

7) 壓延쉬이트의 異方向性的 緩和

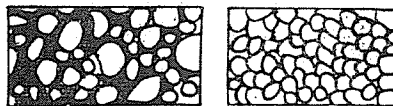
8) 金屬과의 接着面에서의 溶劑의 吸收

以上的 效果에 對하여 각 項目別로 簡單하게 說明하고자 한다.

1. 配合고무가 混練過程에서 機械的인 強度로 壓縮, 延伸, 切斷, 비틀림 등의 無理한 스트레스를 받았음은 잘 理解할 수가 있다. 熟成이라 함은 이와 같은 強力한 비틀림 등에 依한 고무分子의 스트레인을 緩和시켜 줌으로써 分子配列의 再調整, 配合藥品이 받은 스트레인의 解消를 目的으로하고 混練고무의 品質의 不均一性을 減少시키며 보다 均等화된 狀態에서 物性的 向上을 圖謀한다.

2. 配合藥品의 分散의 均等化에 對하여는 連續氣泡 스펀지고무를 例로하여 說明하면 理解하기가 쉽다.

스펀지고무配合을 한 混練直後의 고무 한조각을 떼어 加壓缶에 넣어 加黃한후 꺼내어 보면 氣泡의 크기가 大小 各樣으로 되어있는 것에 놀라지 않을 수 없다(그림 1-a).



a b  
그림 1. 기포상태

그러나 그 고무를 24 시간마다 加黃하여보면 氣泡는 날이 갈수록 均一하여 지고 240 시간 熟成한後의 氣泡는 그림 1-b에서 보는바와 같이 크기가 均一하여진다. 이 事實은 탄산암모늄의 分散이 均等화된 것을 뜻하는 것이다. 即 分散不同狀態에 있던 탄산암모늄이 密度가 높은 곳에서 낮은 곳으로 移動하였다는 것을 말하여 주고 있다. 이와 같이 눈에는 보이지 않지만 고무속에서는 藥品이 時間과 함께 繼續해서 움직이고 있는 것이다. 即 고무가 살아 있다고 말할 수 있다.

連續氣泡 스펀지의 技術은 藥品의 均等한 分散에 있으며 이 目的으로 熟成을 行한다. 實際의 製造工程에서는 오랫동안의 熟成하는 代身에 하루 낮과 밤동안

放置하였다가 再練 및 薄通作業을 하여 均等하게 發泡시키고 있다. 各 메이커들은 이에對한 獨自인 秘訣을 가지고 있어 서로 競爭하고 있으며 이와 같은 面으로 볼때에도 스폰지 고무技術은 熟成의 技術이라고 할 수 있다. 다시 말한다면 熟成에 依하여서만 發泡劑의 均一한 分散을 可能하게 하는 것이다.

3. 配合藥品은 混練中の 帶電, 靜電氣에 依하여 分散이 助長됨을 生覺할 수 있다. 例를들면 고무에 ZnO를 섞을 때에 고무와 亞鉛華는 陰의 電氣로 대전하므로 電氣의으로는 反撥하게 된다. 이때에 機械的으로 無理하게 混合하면 陽으로 帶電한 藥品과 比較하여 作業이 어려움을 알 수가 있다. 混練고무中에는 藥品에 따라서는 +(陽)의 靜電氣로, 또는 -(陰)의 靜電氣로 帶電하고 있다. 이것들이 混練時에 一部는 서로 당기고 또 다른 一部는 서로 떠러지는 現象이 일어나고 있는 것이다. 또한 熟成中에 帶電하지 않는 것, 반발하는 것 또는 서로 당기는 것 등에 關하여도 理論的으로 生覺할 수가 있다. 따라서 靜電氣도 藥品의 分散을 돕는 要素의 하나라고 追論할 수가 있다.

4. 固體酸 및 固體鹽基한 고무製品에 많이 使用되는 카아본블랙 또는 炭酸칼슘, 炭酸마그네슘 등의 有機 및 無機充填劑를 말하며 이들의 pH, 기타 약품의 水素이온濃度의 수치를 구하여 加黃時 이들이 어떠한 反應을 이룰 것인가를 生覺하여 본다. 分明히 熟成함으로써 그들의 數値가 均等化되는 것으로 生覺되며 따라서 均質의 架橋結合이 이루어질 것으로 推論할 수 있다. 다시 말한다면 混練直後에는 充填劑의 分散이 部分的으로 均一하지 못하여 酸性 또는 鹽基性등이 部分的으로 달리 나타날 수가 있는데 熟成하므로 因해서 配合藥品의 分散이 均等化되어 必然的으로 酸·鹽基도 均等化된 數値를 보일 것이며 加黃反應에 微妙한 作用을 할 것으로 生覺된다.

5. 軟化劑, 可塑劑는 폴리머와의 相溶性에 따라 熟成時間과 함께 均質化되어 갈 것이라고 理解할 수가 있다. 實際로 熟成에 依하여 流動性이 向上되고 金型에서의 프레스加黃時 흐름(flow)이 좋아진다.

NBR에 使用되는 可塑劑, DOP, DBP, DOA, DOS 또는 TCP 등은 모두 熟成함으로써 고무와 잘 融合이 되어 押出時의 여러 現象으로부터 손쉽게 이해할 수가 있다.

即 耐油性고무로 高니트릴의 NBR을 使用하며 可塑劑로서 TCP를 쓰는것이 普通의 配合이다. 이 고무를 押出した 後 即時 加黃하고 斷面을 잘라보면 數많은 구멍이 나 있는 것을 볼 수 있다. 그러나 하루 낮과 밤동안 熟成한 後에 똑같은 方法으로 斷面을 調査하여 보면 구멍이 하나도 없어진다.

可塑劑 및 폴리머의 種類에 따라 相溶性이 다르며

混練技術에 따라서도 分散程度가 다르므로 押出直後의 것이 全部 구멍이 뚫리는 것은 勿論 아니다. 다만 押出直後 加黃한 것에 不良品이 나와 熟成을 하였더니 깨끗하게 되었던 經驗이 있어 그의 一例를 紹介한 것이다. 또한 押出直後의 고무를 射出하였더니 空氣가 들어 있는 缺點이 눈에 띄는데 이를 熟成하였을 때는 解消되었다는 事實으로서도 잘 理解할 수가 있다.

6. 混練後의 配合고무를 잘라보면 그속에 空氣가 들어있는 것을 알 수가 있으며 또는 고무쉬이트로 하였을때 表面이 불룩나와 있어 그 속에 空氣가 들어 있다는 것을 알 수 있을 때가 있다. 이때에 이點에 동그라미의 表를 하여 놓았다가 하루 또는 이틀간 방카하여 그 狀態를 觀察하여 보면 불룩났던 것의 模樣이 달라져 있어 이속의 空氣가 浸透, 擴散, 吸收 또는 溶出되어 공기의 絶對量이 적어져 있음을 알 수가 있다. 即 熟成함으로써 空氣의量이 時間과 더불어 減少하였음을 뜻하고 있다. 量의 變化를 定量的으로 說明할 수는 없으나 外觀만으로도 쉬이트의 氣泡의 크기를 觀察하면 充分히 理解할 수 있다고 生覺된다.

熟成한 고무를 칼렌더를 써서 쉬이트로 壓延하면 介在하였던 空氣의 絶對量은 적어진다. 이 事實은 否定할 수 없는 現象이다.

即 混練한 고무의溫度가 低下됨에 따라 고무가 收縮하게 되며 一部의 空氣가 放出되어 空氣의 絶對量이 減少되는 것이다. 熟成한 고무를 壓延한 쉬이트의 空氣의 含有量은 熟成하지 않은 配合고무의 그것보다 적다는 것은 經驗을 통하여 알 수가 있는 일이다.

7. 칼렌더로 壓延한 얇은 쉬이트(1~2mm 정도)를 방치하면 칼렌더方向으로 줄어든다는 것은 잘 알려져 있다 고무분이 많을수록 混練하고 나서 금방은 그 收縮現象이 눈에 띄도록 顯著하다. 고무분이 적은 配合物도 一晝夜放置하고 나면 어느 사이에 줄어있음을 알게 된다.

即 機械的 비틀림의 緩和現象이다. 熱만으로 加熱하여 스트레인을 除去하는 외에 熟成으로 緩和시켜 製品化하는 方法이 普通 採用되고 있다. 다이아프람, 공등을 만들때에 熟成시킨 고무를 쓰면 좋은 結果를 가져온다. 熟成은 어떠한 條件下에서의 經過變化인 것이다. 따라서 溫度, 時間, 狀態의 變化에 따라 緩和度에 差가 있다는 것을 充分히 알아 두어야 한다.

8) 金屬에 붙이는 고무의 熟成이 加黃不良을 防止한다는 것을 經驗한 일이 있다. 이에 對하여 알아보기로 한다.

一例를 들면 탱크라이닝을 할때에 于先 탱크內面을 洗淨한後 接着劑를 바른다. 一般的인 方法은 케몰릭 205로 츠블을 하고 그 위에 220을 발라 이것이 完全히 마른 다음에 고무풀을 바르고 여기에 라이닝용고무

를 붙인다. 이때에는 勿論 空氣가 드리가지 않게끔 또는 드리간 空氣를 빼내기 爲하여 엣저롤(Edge Roll)을 가지고 잘 밀어 붙이게 된다. 그다음 이것을 一晝夜放置하였다가 加黃하면 缺點이 없는 탱크라일닝이 完成되는데 熟成하지 않고 고무를 라일닝하고 나서 금방 加黃을 하면 그 製品이야말로 엉망이 된다. 즉, 고무表面이 부풀어오른 곳이 여기 저기 많이 생겨 製品으로는 不良品이 되는 것이다. 그 原因으로는 고무풀의 溶劑가 남게되는 것과 金屬과 고무層사이의 空氣가 充分히 빠지지 않은 탓으로 加黃時에 溶劑가 氣化하는點과, 溫度上昇에 依한 空氣의 膨脹을 들수가 있다. 두가지中 溶劑의 氣化가 보다 深刻한 것이다. 그러나 一晝夜 熟成하면 殘存溶劑는 고무중에 녹아들어가 버려서 고무와 相溶하게 되며 金屬과 고무層사이의 空氣는 浸透, 擴散等으로 加黃時에 부풀어오르는 것을 防止시킬 수가 있다. 成型直後 加黃하여 不良品을 만들어 그 原因究明에 여러면으로 議論하는 예를 잘 보는데 熟成의 經過效果를 念頭에 두지 않은 탓으로서 經驗이 적은 技術者들이 犯하는 미스의 하나이다.

## D. 結 言

고무의 製造工程中 熟成이 얼마나 貴重한 것인가에

### <14 P에서 繼續>

또, 係數  $C_2$  도 二軸延伸에선 반드시 一定한 것도 아니고 式 (3)이 이상하게 되어 있다. 元來 式 (3)에선 彈性에너지이는 變形  $\lambda$ 의 二乘에 比例한다고 해서 組立된 것이나 이것은 후크의 용수철을 組立했을 境遇에 該當하며 이 假定은 꼭 正確하지는 않다. 分子統計論에 依하면 大變形에선 各分子鎖의 伸張에 限度가 있으며 이것을 考慮해서 James-Guth는 30年이나 前에 다음의 式을 내고 있다. 가장 伸張했을 때의 伸張倍數를  $\lambda_m$ 으로 하면

$$\infty \left[ \mathcal{L}^{-1}(\lambda/\lambda_m) - \frac{1}{\lambda_m (\mathcal{L}^{-1}(\lambda/\lambda_m))^2} \right] \quad (5)$$

이 式의  $\mathcal{L}^{-1}$ 은 逆란지만 關數이다. 筆者도 最近 平均鎖를 考慮해서 類似한 式을 냈다.

$$\sigma = vkT \left[ \frac{\lambda_m}{2} \ln \frac{1+\lambda/\lambda_m}{1-\lambda/\lambda_m} - \frac{1}{\lambda^2} \right] \quad (6)$$

(5), (6)을 實驗과 比較하면  $\lambda$ 가 5~7의 크기일 때에도 잘 맞으나 거저 補正項  $C_3$ 이 必要하게 된다.  $C_3$ 의 意味가 不明이지만 이것이 Rivlin의  $C_2$ 와 平行的이며 이것으로서  $C_2$ 는 非고무彈性項인 것 같다. 式 (5), (6)은 筆者가 만체스터의 會合에서도 強調한 바이나 Rivlin도 그 講演中에서 非彈性項의 必要性을 認定하고 있다.

對하여 잘 理解가 가졌을 줄로 믿는다. 前述한 바와같이 連續氣泡 스폰지와 같이 熟成이 技術으로 重要な 자리를 차지하고 있는 것도 있다.

또한 熟成이 一定條件下에서의 經過變化인 以上, 이틀테던 네오프렌配合의 常溫에서의 熟成과 冷房室(20°C 정도)中에서의 同一時間의 熟成이 서로 다른 經過效果를 나타낸다는 事實을 잘 認識하여야 한다.

即 溫度가 높을수록 分子活動이나 粒子運動이 活潑하므로 이와 같이 條件을 달리할 때의 熟成도 그만큼 달라진다는 事實을 技術者 여러분들은 잘 알아두어야 할 것이다.

네오프렌고무는 여름철에 配合고무를 잘못 다루면 스크오치現象이 이어나 不良品이 생긴다. 따라서 스크오치防止를 目的으로 最近 特히 冷房室을 만들어 고무를 貯藏하는 傾向이 많아졌다. 이것은 좋은 規象이나 이와 같은 條件下에서의 熟成에 있어서는 時間에 對한 補正이 있어야 한다.

以上 熟成에 對하여 여러 가지로 말씀드렸는데 別로 신기한 事實을 알려드리지 못하고 남이 한것만을 紹介하여드린 感이 있어 罪송하기 이룰데 없어 紙上을 빌어 謝過의 말씀을드리는 바이다.

## 文 獻

- 1) Nordsick: Polymer Age, 4, No.8 (1973)
- 2) E.W.Duck, J.M.Locker; J. IRI, 2, No.5, 1, (1968)
- 3) 리푸린트, D.Theisen, F.Haas, Bayer AG.
- 4) Alliger; IUPAC Polymer Symposium, Aberdeen, sept, 1953
- 5) RAPRA; Members Journal, Jan. 1973
- 6) Tate; Manchester Inst. meeting on Elasticity, May, 1974
- 7) J.Furukawa; 同上 meeting으로 發表
- 8) Treloar; 同上 meeting으로 發表  
(月刊 日本고무協會誌 1975年 11月號 p.40~p.46)  
(譯者註: 本文中의 1), 2) 등 番號는 本面의 文獻의 1), 2) 등을 引用했다는 뜻임)