

&lt;技術編&gt;

# 工學的 用途를 爲한 天然 고무 配合

Malaysian Rubber Producers Research Association  
Brickendonbury, Hertford SG 13.8 NP, England.

Dr j. F. Smith 著

말레이지어 고무부우로오

松木 勇 譯

## 1. 序 言

天然고무配合의 歷史의發展과 原理를 概觀하고 最近의 MRPRA에 依한 3個의 開發을 說明한다.

그것은 (1) 可溶性 EV 시스템, (2) 可溶性亞鉛비누 活性化劑 및 (3) 脫蛋白天然고무이다 이들에 依해서 크리트 및 各種의 動的性質이 顯著하게 改善된다.

## 2. 加硫의 一般의 樣相

未加硫의 天然고무는 高溫에선 粘性으로 約 150°C 以下の 溫度로 貯藏하면 結晶化해서 若干 야물고 튼튼한 材料로 된다. 또 素練해서 分子量을 낮춘後 비로소 加工되므로 그렇게 하면 20°C 에서도 確實히 粘性으로 된다.

加硫工程은 全然 經驗의 으로 發見된것으로서 그것에 依하여 型加硫配合物은 훨씬 넓은 溫度範圍에서 使用 가능한 安定된 彈性 레지리엔트한 材料로된다.

이것은 最初는 硫黃에 의해서 行해졌으며 現在에도 아직 硫黃과 그化合物은 實用的으로 가장 重要한 天然 고무加硫劑이다. 加硫고무의 彈性安定性은 高分子量이지만 本質의 으로 線型的인 고무分子間에 化學的인 架橋가 挿入되어서 三次元的인 網目이 形成되게끔된다(圖 1).

低溫結晶化에 對한 抵抗의 增大는 고무分子의 擴散의 配列에 干涉하는 架橋의 介介과<sup>1)</sup> 또 고무의 鎖에 따라서 其他의 硫黃을 包含하는 化學構造가 挿入되어 그것이 本來宏壯히 規則的인 天然고무의 分子 構造를 混亂케 하는것의 兩者에 依한다. 同時에 또 加硫天然고무의 優秀한 強度는 主로 고무가 伸張時에 結晶하는 能力에 依하는 것이다<sup>2)</sup> 그 때문에 過度한 架橋와 過度한 化學的인 改修는 이점에 有害하며 따라서 또 強度의 性質을 損傷시킨다.

고무技術者의 手腕은 많은 事物에 對해서와 같이 最良의 折衷에 到達하는것에 있다. 元素硫黃만을 使用하는 天然고무加硫는 고무工業의 眞正한 出發의 道標로

되는 것이기는하나 重大한 缺點이 있었다.

于先 第一로 加硫가 大端히 늦으며(表 1), 現在의 生産性要求에는 全然不適合할 것이다. 또 고무의 剛性은 加硫時間의 增加에 따라서 急激한 피이크로올라가며 이어서 急速하게 低下한다. 이것은 其他의 性質도 同一하였다(原狀回復).

피이크值에 있어서도 剛性은 使用한 고무의 타일과 Patch에 臨界의 으로 依存하고 있었다.

硫黃만으로 加硫한 고무는 大氣中の 酸素와의 反應 때문에 “老化” 又は “變敗” 하는 傾向이 宏壯히 강하다 이점은 酸化 防止劑와 現代의 加硫시스템을 使用해서 多少 改良할 수가 있다.

表 1 天然고무의 加硫의 發展

年次	配 合	140°C에서의 加硫 時間
1840	고 100 硫 8 黃 8	6 時間
1850	고 100 硫 8 黃 5 酸化金屬 5	4 時間
1906	고 100 硫 6 黃 5 酸化亞鉛 5 加硫促進劑 CA 2	2 時間
1921	고 100 酸化亞鉛 5 硫 3 黃 5 加硫促進劑 MBT 1 스테아린酸 1	20分
1920年代	初期의 耐熱시스템(宏壯히 스크로치하기 쉽다. 例를 들면 TMT)	15分
1940年代	遲効性 시스템	30分
1950年代	EV 시스템(低硫黃/高促進劑)	60分
1969	可溶性 EV 시스템	60分
1970	可溶性亞鉛비누	

註. 140°C에서의 加硫時間은 近年의 開發에선 길게 되어 있으나 Scorch 安定性 原狀回復抵抗의 向上에 依하여 高溫에서 極히短時間의 加硫가 可能하다. (例를 들면 180°C에서 1-2分)

不幸하게도 日常生活에 使用되는 많은 製品은 可能한 最良의 것보다 더욱 淸 못하다.

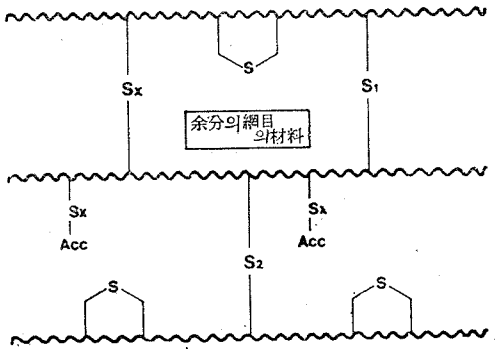


圖 1. 硫黃加硫天然고무의 構造圖式

그 結果 一部分의 工學技術者는 優良한 고무部品이 實地로 얼마만큼 오래 使用이 可能한가를 認識 안하게 된다.

작은 一例를 들면 지금 사용되고 있는 天然고무의 橋樑배어링은 다리에 使用되고 있는 콘크리트보다 오래 使用이 可能할 것으로 生覺된다.<sup>3)</sup>

長年의 사이에 一連의 配合技術開發에 依해서 加硫速度는 累進的으로 빨라지며(表 1), 1930年代 後期에는 混合又는 加工中의 “스코오치” 又는 早期加硫의 問題가 重大한 制約要因으로 된다고 하는 狀態로 되었다.

빠른 加硫와 “安全”한 加工이라고 하는 相互 對立되는 要求는 “遲効性”促進劑의 導入에 依해서 充滿되어 이것은 現在 널리 쓰여지고 있다.

고무의 加硫에 要하는 硫黃의 量도 이 期間中에 累進的으로 減少하여 고무 100部當 約 8部로부터 2.5部 乃至 그以下로도 되었다.

이 結果加硫物中의 硫黃의 大部分은 架橋에 쓰여져서 彈性的으로 無効한 고무의 鎖의 改修(主로 環式硫化物로서)에 浪費되지 않는 것이 되었다(圖 1)

그때문에 強度의 性質이 현저히 개선되며<sup>4)</sup> 또 加硫原狀復歸의 問題도 同樣이 있으나 低溫에 있어서의 結晶硬化에 對한 抵抗이 普通은 堪耐할 수 있을 程度이나 若干 低下하는 것은 不可避했다.<sup>5)</sup> 硫黃所要量의 低下에 따라서 老化抵抗도 현저하게 改善되며<sup>6)</sup> 이點은 더욱 더욱 效果가 높은 酸化防止劑가 이 期間에 導入된 事實에 依해서 더욱 強하게 向上했다.

硫黃레벨을 1phr 乃至 그以下로 減少시킴으로써 老化性能은 더욱 한층 改善될 것이다. 이 “有効”(硫黃利用의 意味에서) 加硫시스템은 또 過加硫의 경우와 그 後의 使用中에서 共히 熱안에 對해서 宏壯히 安定인 것을 알았다<sup>7)</sup>

이것은 架橋가 主로 化學的으로 安定인 것 및 지슬피이드 構造로부터 되어 있는 것에 依하는 것으로서 이것에 對해서 元素硫黃 2.5部 乃至 그以上을 使用하는 “在來” 加硫物에선 熱的인 不安定에서 化學變化를 일으키기 쉬

운 포리셀피이드 架橋가 形成되어서 큰 比率을 占한다.

有効方式加硫物의 第一世代의 어느 性質은 오히려 期待에 어긋났었다.<sup>8)</sup>

第一로 強度의 性質이 못하며 어느 경우에는 기대에 어긋남을 알았다.

첫째로는 이것은 포리셀피드 架橋가 比較的 적기때 문이 있으나 그것의 強度를 改善하는 機構는 充分히는 理解되어 있지 않다.

그後 配合劑의 分散不良에 依한 不均質의 加硫도 若干의 有効方式加硫物에 있어서의 強度의 低下에 큰 役割을 하고있음을 알 수 있으며<sup>9)</sup> 이點에 注意하면 더욱 改善할 수가 있다.

둘째로 緩慢하게 關聯하는 一連의 “動的” 性質은 豫想한 것 보다는 못하였다.<sup>10)</sup>

이것에는 反撥彈性(및 密接하게 關聯하는 動的 “로스係數”), 넓은 溫度範圍에 있어서의 壓縮殘留歪, 一次 및 二次 크리프, “作業軟化”, “動的 : 靜的” 剛性비 및 動的 內部發熱이 있었다. 이들의 性質의 거의 大部分은 고무에 可溶의 加硫劑의 使用에 依해서 改善할 수가 있으나 이것도 亦是 後段에서 說明한다.

本節을 끝이기 前에 多分히 無硫黃加硫시스템, 그리고 特히 過酸化物(普通은 지크릴렌옥사이드) 加硫에 言及해야 할 것이다.

多年에 亘해서 이들 몇個人가의 新기한 加硫시스템이 考案되었으나 아마도 過酸化物加硫를 例外로 하고 天然고무에는 別般 쓰여져 있지 않았다.

過酸化物 加硫의 主된 長點은 高度의 原狀復歸抵抗良好한 耐老化性 및 낮은 彈性히스테리시스이다.

이런 點들은 지금 막 本文에서 說明하는 最新의 硫黃 시스템으로서도 達成되므로 困難한 加工(即 遲滯作用이 없으며 金型이 汚損되고 또 金型을 열때에 不快한 蒸氣가 나는 것) 및 低溫으로 結晶되기 쉽다고 하는 不利와 발란스에 걸어서 本尊 大體로 過酸化物加硫를 利用하는 根據는 強하지 않다고 할 수 있겠다.

將來는 無硫黃시스템이 가장 중요해질런지도 모르며 MRPRA에서도 새로운 시스템을 探求中이다.<sup>11)</sup>

이것에는 所謂 “우레탄” 架橋시스템과, Saret 500과 같은 助劑를 使用하는 遲滯作用 펠옥사이드 加硫가 包含된다.

### 3. 實用配合物

加硫고무는 基本的으로는 架橋된 彈性포리머라고 定義되어지나, 實用配合物은 여러가지의 配合成分을 含 有한다.

硫黃과 加硫促進劑外에 加硫의 活性化를 더욱 助成하고 또 더욱 再現性이 좋은 加硫特性을 갖게 하기 爲

해서 酸化亞鉛과 脂肪酸(傳統的으로 스테아린酸)을 加한다.

遲効作用과 그後의 加硫速度의 가장 便利한 組立을 實現하기 爲해서 往往 二次加硫促進劑가 쓰여진다.

酸化防止劑는 長年의 사이에 改良되어서 거의 반드시 使用되나 現在에 이르기까지 고무(및 그것에 接觸되는것)를 汚染하는 가장 効果的인 酸化防止劑(普通은 芳香族아민)와 効果는 못하나 非汚染性的인 雜系 酸化防止劑中 어느하나를 選擇하지 않으면 안된다.

適量의 某種의 酸化防止劑(置換p-페닐렌 지아민)는 또 고무가 變形되어서 露出面에 引張歪를 가질경우에, 大氣中의 오존에 依해서 터질경우에 對해서 加硫 고무를 保護한다. 이것은 또 部品의 適切한 設計에 依해서 避해지는 경우가 많다. <sup>12)</sup> <sup>13)</sup> 또 某種의 왁스도 表面에의 불루우밍에 依해서 고무를 오존에 依해서 터지는 것으로부터 保護할수가 있으나 普通은 限定된 時間과 溫度의 範圍內에서 “靜的”變形的 경우에만 有效하다.<sup>14)</sup>

充塡劑는 大概의 實用加硫物에 있어서 重要한 各種의 役割을 갖는다.<sup>15)</sup>

于先 第一로 充塡劑는 그렇지 않으면 強度의 性質을 犠牲하지를 않고서 可能할것이다라기보다도 더욱 넓은 範圍의 硬度(引張強度)를 갖게 하기爲해서 使用된다.

第二로 補強性充塡劑에 依해서 某種의 強度의 性質(持히 摩耗抵抗)을 改善할 수가 있다. 各種의 카아본 불랙은 가장 一般的으로 使用되는 補強性充塡劑로 손꼽히지며 더욱 고무를 日光에 對해서 保護한다고 하는 種의 效果가 있다.

工學의 用途에 있어서는 큰 重要性을 안가지나 安價한 ฟิล러(例를들면 크레에, 화이팅)이 때로는 配合원가 引下를 爲해서 使用된다. 如斯한 “增量劑”의 ฟิล러는 普通 他의 大部分의 性質을 低下시킨다.

필러는 또 配合物의 “가다름”을 減少시킴으로써(成型 또는 押出中의 彈性回復을 적게한다) 加工하기 쉽게한다.

필러에 使用에는 이들의 利點과 併行해서 여러가지의 不利가 있으며 그것은 크리프의 惡化, 레지리언스의 低下, 彈性的性質이 歪(및 歪歷)에 支配되는것등이다. ฟิล러의 가장 좋은 種類와 用量의 선택은 尙今 極히 經驗的인 技術이다.

最後로 各種의 “加工助劑”가 때로는 配合된다. 鑛物油로부터 化學的 嚼解劑까지 여러가지가 있으며 混合時에 고무의 브레이크다운을 促進한다.

#### 4. 最近의 開發

最近 MRPA에서 硫黃加硫物의 性質을 좋게하는 3方面에서의 相補하는 開發이 實施되고있다.

그것은 다음의것들이다 :

- (1) 고무에 可溶의 加硫劑<sup>9)</sup>
- (2) 고무에 可溶의 亞鉛비누<sup>10)</sup>
- (3) 脫蛋白 天然고무<sup>11)</sup>

##### 4.1 고무에 可溶인 加硫劑

고무配合物의 成分에는 고무中에 全然안녹는것(例를들면 ฟิล러)으로부터 完全히 混合되는것(例를들면 프 로세스油) 까지있다.

大概의 加硫 成分은 正常的인 配合物貯藏溫度보다 混合溫度에 있어서 고무에 훨씬 잘 녹는다.

故로 萬一 室溫可溶性이 不充分할것 같으면 貯藏中에 再結晶이 일어나서 粗雜한分散이 될 것이다.

이때문에 고무에 局部的으로 過架橋때문에 弱한部分이 생기는수가 있다.

이 影響은 于先高溫強度의 性質의 顯著한 低下로서 나타나나 萬一 程度가 甚하면 室溫에서도 明白해진다.<sup>8)</sup>

如斯한 影響은 明白히 變動的이지만 EV 시스템에 있어서 持히 甚할 경우가 있다. 然이나 可溶性促進劑를 注意깊게 選擇하여 硫黃量을 낮게하면 如斯한 影響을 避할수가 있다.<sup>9)</sup>

##### 4.2 고무에 可溶인 亞鉛비누

亞鉛비누는 硫黃시스템에서 加硫特性을 良好하게 하기 爲해서 不可缺하다.

普通 그것은 遊離의 酸의 酸化亞鉛의 一部分의 反應에 依하여 配合中에서 形成된다. 스테아린酸이 가장 잘 쓰이는 酸으로서 如斯히해서 스테아린酸亞鉛을 만든다 스테아린酸亞鉛(및 他의 大多數의 亞鉛비누)은 고무中에서 굉장히 不溶이며 굉장히 작은 球晶 又は 雜物로서 析出하고 있다. 고무中에서 正常으로 生成되는 亞鉛비누의 微細한 서스펜션은 ฟิล러처럼 作用해서 고무를 若干剛하게 하나.(圖 2) 粒子의 形과 大小의 變異에 依據 그 程度는 各樣各色이다. 이것은 引張應力의 不均一의 重要한 原因으로서 萬一 不溶의 亞鉛비누를 除外할수가 있으면 크리프와 殘留歪도 改善될 것이다. 有枝 또는 指環式的 칼보키실酸의 亞鉛비누는 스테아린酸 보다 훨씬 고무에 잘 녹아서 스테아린酸 代身에 이들을 使用하던 크리프, 셋트 및 引張應力의 再現性을 甚 改善할수가 있다.

實際로는 이들의 酸으로 미리 亞鉛비누를 만들어서 使用하는 便이 便利한 경우가 많다. 이들의 酸自體가 굉장히 流動性的인 液體로서 普通의 고무用機械를 混合하기가 어렵기때문이다.

이들의 고무可溶亞鉛 비누의 使用에 依하는 크리프

및 應力緩和抵抗의 改善은 全然은부시며 (圖 3) 그 再現性에 對해서도 同様이다. (表 2)

### 4.3 脫蛋白 고무

各種포리머어의 吸水性에는 큰 差가 있다. 물이 吸收되는 것은 다음의 原因에 依한다.

(i) 포리머어自體의 構造. (ii) 基本포리머어에 含有되는 非고무成分. (iii) 配合成分.

天然고무에 있어서는 포리머어 構造의 親水性은 全然 낮은 것으로서 그 結果天然고무는 이點에서 가장 不感性인 포리머어의 하나이다.

然이나 現在의 商業그레드 品은 親水性을 갖는 少量의 非고무成分(프루테인, 無機鹽, 포리올등)을 포함하고 있다.

이들의 非고무成分을 除去하면 고무의 感水性은 극히 낮은레벨로까지 낮출수가 있다. 實際問題로서는 이것을 安價한 處理法으로 또 調製, 저장 및 加工中の 過度한 酸化를防止하는 自然의 酸化防止劑를 그다지않지않고서 行하는 것이었다.

適當한 方法이 이미 開發되어<sup>17)</sup> “原價効率”의 點에서 더욱 改良될 展望이다.

이脫蛋白天然 고무의 新그레드에는 말레이지어에서 試驗的 數量을 DPNRN의 名稱으로 生産中이다.

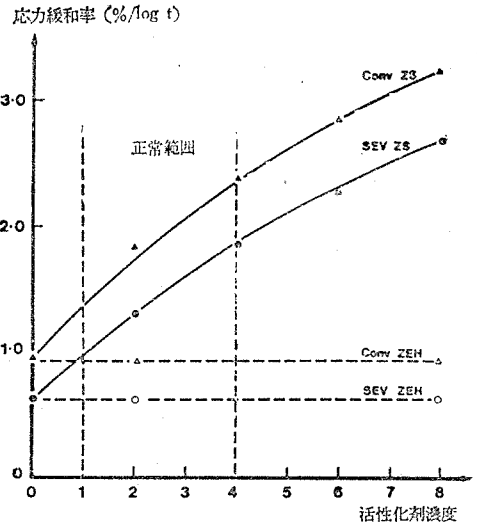


圖 3. 亞鉛비누의 고무可溶性 및 加硫시스템이 天然고무加硫物(SMR5-(V)의 一次應力緩和率에 미치는 影響

CONV. ZS=在來加硫物(S:2.5/CBS:0.6), 活性化劑는 스테아린酸亞鉛.

CONV. ZEN=同上에 2-에칠헥사논酸亞鉛.

SEV. ZS=可溶EV시스템에 스테아린酸亞鉛(S:0.7)

SEV.ZEN=可溶 EV와 ZEN(S:0.7).

모든 고무의 引張應力은 0.73MN/m<sup>2</sup>(M<sub>R100</sub>)에 맞춘다. 活性化劑의 用量은 스테아린酸(phr)의 化學的 相當量으로 表示한다.

表 2 引張應力의 精度

加硫시스템	비누	고무	最初의 95% 限界	18個月間의 變化
在來硫黃/CBS	ZnSt	RSS	±13%	+3%
可溶 EV	ZnSt	RSS	±4%	±3%
可溶 EV	ZEH	DPNR	±2%	0%

其他의 配合成分은 強한親水性의 필러어를 쓰지않는 限 普通天然고무 加硫物의 水分吸水의 큰 要因으로는 되지 않는다.

고무의 水分吸水는 다음과 같은 여러가지의 結果를 招來한다.

即,

(1) 스크오치의 遲延이 현저하며 그러나 可逆的으로 低下한다.<sup>9)</sup>

(2) 長期間接觸하면 加硫劑에 非可逆的變化가 생긴다.<sup>10)</sup>

(3) 架橋度에 影響이 있으나 各各의 配合에 따라서 增大 또는 減少한다.<sup>10)</sup>

(4) 加硫物의 引張應力은 測定時의 吸收度에 支配되어 萬一 變化가 試驗時에 일어나면 크리프 또는 應力緩和로서 나타날것이다.<sup>18)</sup>

(5) 電氣的 性質이 나빠진다.

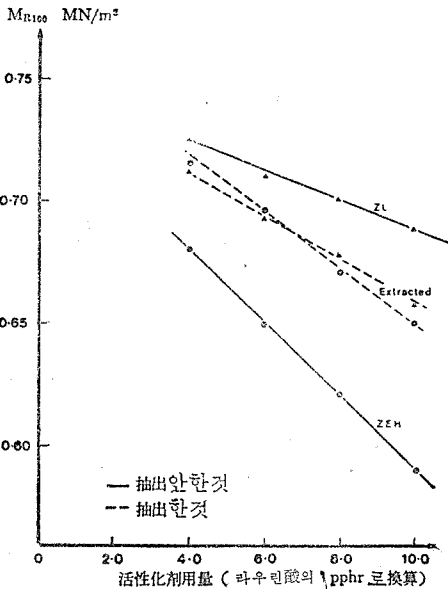


圖 2. 고무에 可溶인 亞鉛비누(2-에칠헥사논酸亞鉛=ZEH;●)와 比較한 不溶性亞鉛비누(라우린酸亞鉛=ZL;▲)의 可溶性 EV配合物(硫黃 0.5phr, 140°C에서 90分加硫)의 引張應力에 미치는 影響, ZEH量은 라우린 酸의 化學的 相當量으로서 表示한다.

DPNR-N의 使用에依하는 改善을 스크오치 遲延에對해서 圖 4에 圖示한다.

DPNR-N의 代表的인 分析結果를 表3 에 表示한다

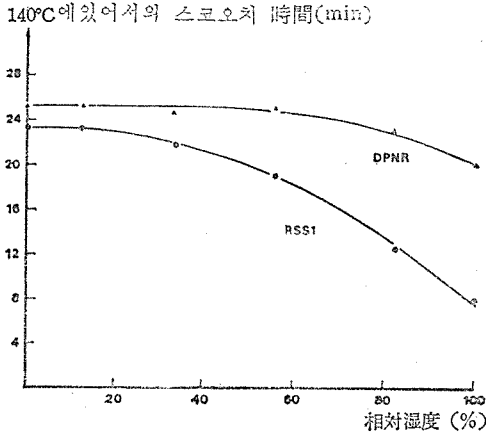


圖 4. 配合物貯藏中の 相對濕度가 配合物의 스크오치 時間에 미치는 影響(可溶性EV시스템, RSS1과DPNR)

### 5. 應力緩和와 크리프

應力완화는 定常變形에 있어서의 應力의 經時的減少 또 크리프는 定常負載에 있어서의 變形的 經時的 增加라고 定義할수가있다. 二個의 現象은 荷重-變形커브의 傾向을 통해서 密接하게 關聯하고 있다.

#### 5.1 一次應力緩和(크리프)

이것은 短時間에 있어서 優位를占하는 過程이다. 그

表 3. DPNR-N의 分析 (파이롯트生産品值)

	먼 지 (%)	灰 分 (%)	窒 素 (%)	遊離脂肪酸(%) (스테인산으로 換算)	아 세 톤 抽出物	色 L.U.	무우너이 粘 度	PR I
平 均 ( $\bar{x}$ )	0.006	0.026	0.056	1.42	3.22	6.8	63.8	59
標 準 偏 差( $\sigma$ )	0.001	0.010	0.007	0.10	0.26	0.8	1.6	3.6
( $\bar{x}$ ) + 3 $\sigma$	0.010	0.056	0.076	1.72	4.00	8.6	68.6	70
( $\bar{x}$ ) - 3 $\sigma$	0.002	0.000	0.036	1.12	2.44	3.8	59.0	48

故로 그代身에 可溶性亞鉛비누를 使用하면 一次크리프 및 應力緩和가 大幅으로 低下한다. (圖 3) 可溶性 EV시스템과 脫蛋白天然고무(DPNR)의 使用은 어느것이나 더욱 相當한 改善을 가져다오게 한다.(圖 5)

天然고무의 在來크레아드品의 在來配合物로도 크리프의 點에서 比較的良好하나(例를들면 WRT級CR과比해서) 이 開發은 金屬용수철에 對해서 天然고무의 경쟁上의 立場을 씩 向上시킨다. 힐러는 一次 크리프에 惡影響이있고 容認되는限 破壞를 最低로 保持해야 할 것이다.

率은 普通時間의 10倍相當의 應力(又は歪)의 變化의%로서 表示된다. 一次크리프의 分子의基礎는 더욱 若干不明이지만 在來의 天然고무加硫物에선 主로 不溶인亞鉛비누의 存在에 依한다.

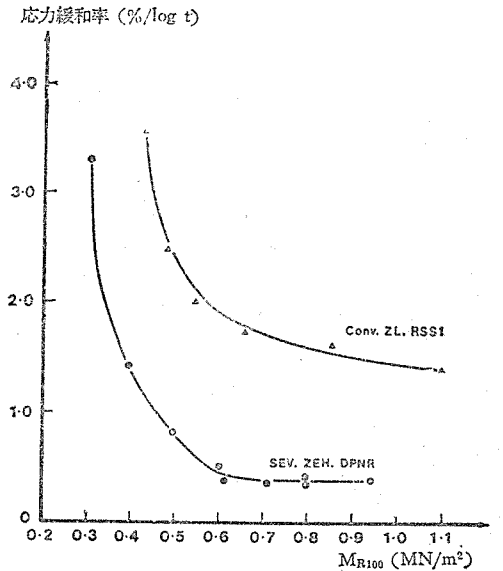


圖 5. 天然고무 加硫物의 一次應力緩和率에 미치는 架橋度의 영향. 100%伸張완화 인장응력(MR100)을 加硫劑量(硫黃; 促進劑比는一定)을 같아서 變化시켜 架橋度의 指標로서 利用한다.

CONV.ZL,RSS1=RSS1에 라우린酸 2phr을 쓴 在來加硫物.

SEV,ZEH,DPNR=DPNR에 ZEH:2phr의 可溶 EV 加硫物.

#### 5.2 二次應力緩和(크리프)

이것은 長時間(又は 高溫)에 일어난다. 그 率은 普通單位時間當應力(又は歪)의 變化%로서 表示된다.

二次크리프는 主로 化學變化를 일으키기쉬운 架橋又是 고무分子의 酸化開裂에 依한다. 그것은 EV시스템 또는 過酸化물加硫시스템 및 良好한 酸化防止劑를 써서 最低限度로 할수가 있다(圖 6). 在來시스템에 依한 過加硫도 또 포리슬피드型 架橋의 比率을 감소시키는 데 必要하다.

表 4 非고무成分이 相異한 天然고무의 加硫物이 引張應力에 미치는 水分의 영향

原料고무	非고무成分	引張應力變化*
全固形分고무	굉장히높다	15%
RSS1	普通	5%
DPNR	굉장히낮다	1%

\* 相對溫度10%와 80%로 加硫物을 平衡시킨경우의 引張應力의 變化%

表 5 各種加硫物의 熱사이클의 應力緩和

고 무	加硫시스템/*1	熱사이클의 應力緩和*2
RSS	在來	14%
RSS	SEV(+ZSt)	12%
RSS	SEV(+ZEH)	8%
DPNR	SEV(+ZSt)	6%
DPNR	SEV(+ZEH)	1%

\*1 HMF블랙 : 35phr의 加硫物

\*2 20°→60°→20°C의 사이클에서生진 應力완화의增加分

5.3 水分이 誘發하는 緩和影響

水分은 적어도 二個의 別個의 影響을 가지며 그것은 可逆의인 引張應力의 低下및 一次 크리프率의 促進이다. 雙方共히 DPNR를 使用하면 大幅으로 輕減된다. (表 4)

5.4 熱사이클의 크리프

變形中에 熱사이클을받는 고무는 熱사이클의 最高溫度에 있어서의 等溫值의 總計보다 큰 크리프를 表示하는 EV시스템을 使用함으로써 거의 除去할수가 있다(表5)

6. 結 言

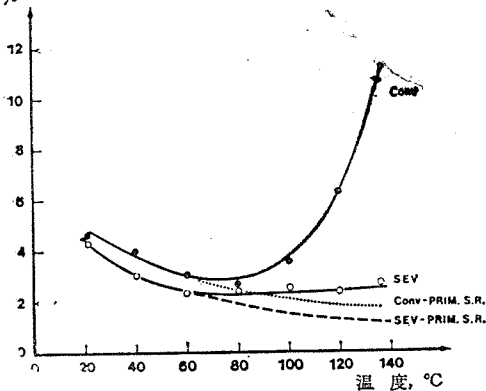
또다시 配合를 改良하기爲한 研究가 계속되고 있다. 그러나 이미 現在에도 크리프 및 動的性質의(顯著한改善이 達成되고 있음은 明白하다. 지금까지에 이들의開發을 檢討한 工業使用者의 反應은 熱烈한 것이 었다고 해서 좋을 것이다.

配合의 選擇에 對해서는 다음의 原則이 確立되어있다

(1) 可溶性 EV시스템의 使用은 破壞의精度를 包含하는 大概의性質의 高溫性能을 改善한다. 그러나 그加硫物은 當初의 強度의 性質, 特히 摩耗抵抗에 있어서 若干 못할것이다. 그것은 또 低溫에서 結晶하는 傾向이 若干 強할것이다.

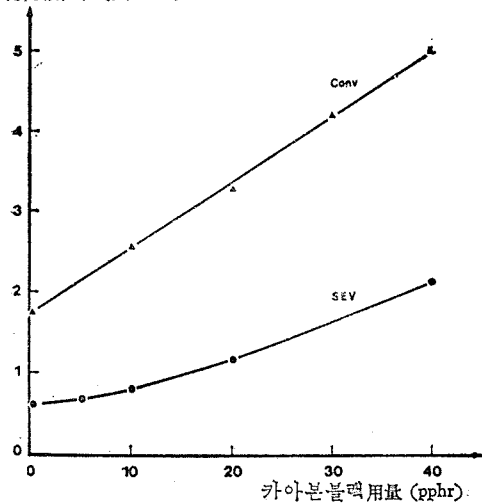
(2) 可溶性亞鉛비누의 使用은 一次크리프 및 應力緩和를 甚 低下시킨다. 硬度를 若干 低下시키는以外는 나쁜 影響은없다. 그것은 또 破壞의精度를 改善한다. 畧 더의用量이 많으면 이들의 改善을 相殺하기가쉽다.

圖 6 各種加硫物의 應力완화에의 溫度의 影響(引張의 1分間後의) 約 100°C以上에서의 在來 시스템의 應力완화가 굉장히 현저한 增大는 2次 應力완화를위해서이다.



이것은 또 在來加硫物에서 支配의인 포리슬피드(-Sx-)架橋의 交換에 큰 原因이 있다. 더욱 긴 기간에선 二次應力완화의 開始는 더욱 낮은 溫度로 옮겨갈 것이다. CONV=在來加硫의 DPNR:S:2.6/CBS:0.6 스테아린酸 1phr, HMF 블랙:35phr, 140°C에서 30分加硫 SEV=可溶性 EV加硫의 DPNR:S:0.84, ZEH:0.5phr HMF 블랙 :35phr, 140°C에서 90分加硫 어느것이나 酸化防止劑BLE25:1.5phr

圖 7 天然고무(SMR5-CV)의 各種加硫物의 一次應力緩和率에의 카아본블랙(Magecol 888)量의 影響



CONV=在來加硫(S:2.5/CBS:0.5) 스테아린酸: 2phr 140°C에서 35分加硫 SEV=可溶性EV, ZEH: 2phr, 140°C에서 120分加硫

(3) 脫蛋白天然 고무는 加工上 및 最終의 몇 개인가의 性質에의 水分吸收의 影響을 현저하게 低減한다. 그것은 또 많은 動的性質을 改善하며 一次크리프를 一層引下시킨다.

(4) 特定用途를 爲한 諸性質의 最良의 平衡을 達成하기 爲해서 종래보다도 더 設計者는 配合技術者와 協議 해야 할것이다.

至今에선 配合타일의 選擇범위는 以前보다 훨씬 넓어져 있기때문이다.

筆者는 MRPA 및 RRIM의 各分野에 亙한 技術者, 科學者의 長年에 亙한 助言과 援助에 感謝한다. 特히 MRPA에서 저의 課에서 研究의 大部分을 擔當했었던 스테프諸君(現在는 D.J. Elliot, L.T. Gibbon, Chan Boon Lye, M. Holley P.M. Lewis, A. Moran의 諸氏와 Miss Ng Kha Chan)에 感謝한다.

[附 錄]

基本配合 : 本文에선 主로 다음의 2種의 加硫物을 用하고있다.

그 基本配合는 다음과 같으며 이것과 다른경우는 本文中에서 指摘하고 있다.

	在來시스템	完全可溶 EV 시 스텝
고 무	100	100
酸化亞鉛	5	5
스테아린酸	3	0
2-에칠헥사논酸亞鉛	0	2
硫 黃	2.5	0.8
加硫促進劑 MOR	0.5	0.80
" TBTD	0	0.80
酸化防止劑	2	2
카아본블랙	不定	不定

參 考 文 獻

- 1) Gent, A.N.: *J. Polym Sci.*, 18, 321, (1955); Russell, E.W. *Trans Faraday Soc.*, 47, 539, (1951); Bekkedahl, N. and Wood, L.A: *Ind. Eng. Chem.*, 33, 381, (1941)
- 2) Treloar, L.R.G.: *The Physics of Rubber Elasticity*, p. 279. Oxford Univ. Press (London), 2nd Edition, 1958; Gee, G.J. *Polym Sci.*, 2, 451(1947) Mullins, L.: *Proc. NRPA Jubilee Conf. Maclaren(London)*, 1965, p. 215.; Aleksandrov, A.P. and LaJurKin, J.S.: *Rubber Chem Technol.*, 19, 42, (1946) Flory, P.G., Rabjohn, N, and Schaffer, M.C.: *J. Polym Sci* 4, 435, (1949)
- 3) Derham, C.J.: NRPA unpublished results,

- 4) Bateman, L. (Ed): *Chemistry and physics of Rubber-Like Substances*, Maclaren (London), 1963, p.254, Ref. 2 above.
- 5) Bristow G.M. and Tiller, R.F.: *Kautschuch Gummi* 23, 55, (1970); *Natural Rubber Technical Information Sheets*, Nos. 67 and 76.
- 6) Bell C.L.M. and Cunneen J.I.J. *Apple, Polym, Sci.*, 11, 2, 201 (1967) NRPA, Efficient Vulcanization (EV) Systems for natural rubber Parts 5 and 6 *Natural Rubber Technical Information Sheets*, Nos. 118 and 119; Skinner, T.D. and Watson, A.A.; *Rubber Age* 99, (11) 76, (1967).
- 7) Russel R.M. Skinner T.D. and Watson, A.A: *Rubber Age* 99 (12) 69, (1967).
- 8) Elliott, D.J., Skinner, T.D. and Smith, J. F., *Compounding of naturul rubber for engineering applications, NR Technology Rubber Developments Supplement*, 1970, part 3, No.13.
- 9) Smith, J F.: Improvements in the Compounding of elastomers, *Br. pat.*, 1971, 1255, 355.
- 10) Smith, J. F.: Unpublished.
- 11) Baker, C.S.L., Barnard D. Porter, M.R.: *Rubber Chem Technol* 43, 501, (1970).
- 12) Derham, C.J., Southern., E., Thomas A.G.: Some factors affecting the Life of rubber articles in Service, *NR Technology, Rubber Developments Supplement*, 1970, Part 2, No. 7.
- 13) Lindley, P.B.: Paper this conference.
- 14) Lemis, P.M.: Protecting natural rubber against ozone Cracking, *NR Technology, Rubber Developments Supplement*, Part I, No.1, (1972).
- 15) Mullins, L. *Chemistry and Physics of Rubber like Substance*, p.301 & d, Bateman. L. Maclaren(London), 1963.
- 16) Smith, J.F.; *Br. pat Application*, No. 7513/71.
- 17) NRPA: Treatment of rubber, *Br. pat Application*, No. 37575/71.
- 18) Derham, C.J.: The effect of moisture on the creep and stress relaxation of natural and synthetic general Purpose rubbers. *Proc. International Rubb, Conf*, 1972 (Brighton).
- 19) Derham, C.J.: In Course of Publication (1975. 12 日本 고무協會誌)