

加黃度試驗(架橋度測定方法)

白 南 哲*

1. 序 言

最近 우리나라에도 고무製品生産業體中 大企業體는 말할 것도 없고 中小企業體들에서도 여러가지 形態의 架橋度測定器를 導入하여 品質管理面이나 自體의 開發 研究에 利用하고 있음을 볼 수가 있다. 우리나라의 고무技術이 그만큼 發展하였다는 것을 뜻하는 것이며 고무를 보는 우리의 눈이 높아졌다고 말할 수 있다.

本稿는 日本고무協會誌가 連載講座로 실린 “試驗機器로본 試驗方法(1)”(第48卷, 第1號, 1975)의 加黃度試驗(梅野昌)을 번역한 것으로 會員여러분들에게 조금이라도 도움이 될 수 있다면 多幸으로 생각하는 바이다.

여름철에 고무配合物의 管理를 소홀히 하거나 不注意로 促進劑의 配合를 잘못하였을 때에 일어나는 스크오치現象은 고무材料의 損失을 가져올뿐 아니라 製造工程上 골치아픈 문제를 불러 일으킨다. 또는 適正加黃面에서 未達이나 지나쳤느냐 하는 問題도 製品의 品質上의 性能에 커다란 影響을 미치게 하기 때문에 適正加黃(引張強度面에서)을 위한 加黃度(架橋度)의 試驗方法은 옛부터 많은 사람들에 의하여 研究開發되어 왔다.

加黃이라는 用語의 定義는 元來 고무에 黃, 加黃促進劑 및 기타의 고무藥品을 配合하여 加熱하고 고무分子間에 立體的인 黃의 架橋를 生成시켜 塑性流動을 減少시키고 強性 또는 引張強度 등을 增大시켜, 또한 耐油性을 增大시키는 變化를 뜻하는 것이었으나 近來에는 黃이 아닌 架橋劑와 고무分子와의 反應으로 이루어

진 化學結合에 의한 架橋나 또는 放射線의 照射에 의한 架橋나 또는 放射線의 照射에 의한 架橋도 넓은 뜻에서 加黃(vulcanization)이라고 말하고 있다.

加黃고무는 기다란 高分子鎖中의 約 100個의 모노머 反復單位마다 1個의 架橋를 生成하였을 때에 最適의 物性を 나타낸다고 말하고 있다. 또한 架橋에는 C-C 結合, -S-, -S-S- 및 -S_x- 結合 등의 形態가 있어 架橋結合의 形態 및 構造에 따라서도 引張強度, set 性質, 耐老化性 등의 性質이 달라진다.

고무에 黃, 加黃促進劑, 加黃促進劑를 配合한 配合고무를 一定溫度에서 加黃하면 고무分子相互間에 架橋가 일어나고 기다란 鎖狀分子들 사이에 立體的인 網狀結合이 생겨 可塑性인 未加黃고무 配合物이 彈性性質을 가진 物質로 變한다.

보통 加黃에 의하여 고무의 性質은 表 1, 그림 1, 그림 2 및 그림 3과 같은 傾向을 보인다. 즉 引張強度, 引張應力 및 引裂強度는 加黃時間에 따라 계속 上昇하였다가 다시 떨어지게 된다. 伸長率, 永久壓縮율은 率, 發熱, 動的損失 등은 加黃時間에 따라 減少하고 硬度, 反發彈性, 結合黃은 加黃時間에 따라 增加하여 계속 一定值에 接近하여 간다. 따라서 이들의 物性的 變化하는 程度를 測定하여 加黃度를 判定하는 方法이 加黃度試驗方法의 主가 되고 있다. 그러나 이들物性的 最適值에 達하기 까지의 時間은 全部가 同一한 것은 아니고 짧은 것도 있고 긴 것도 있다. 따라서 最適加黃時間을 決定한다는 것은 그리 쉬운 일은 아니다. 다시 말하면 同一한 配合고무에서도 目的 및 用途에 따라 最適加黃時間은 달라진다. 詳細한 것은 고무의 加黃理論, 고무의 架橋, 加黃과 物性 등의 總說을 參考하시

* 慶熙大學校, 工科大學, 化工科

表 1. 加黃에 의한 고무의 性質變化

性 質	未加黃고무	加黃고무
可塑性	大	小
彈 性	小	大
引張強度	小	大
引張應力	小	大
伸長率	大	小
硬 度	小	大
永久伸長늘음率	大	小
發 熱	大	小
溶劑에 의한 膨潤	大	小

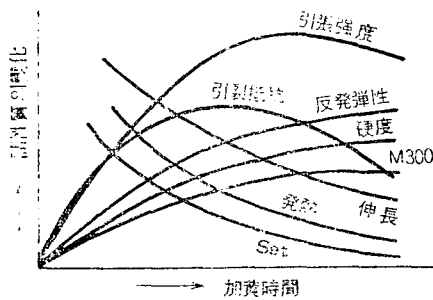


그림 1. 加黃時間에 의한 性質變化

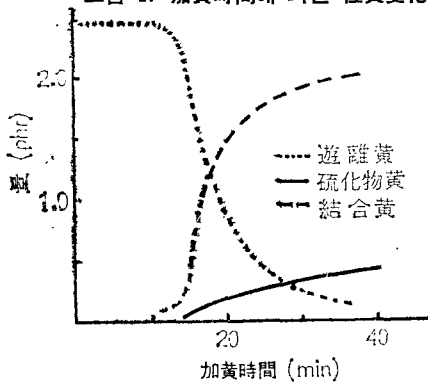


그림 2. 加黃에 따른 黃의 形態變化

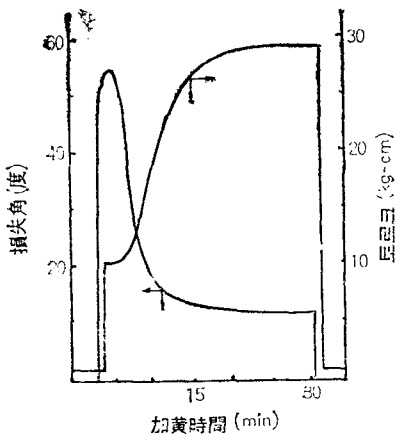


그림 3. 加黃에 따른 토크値와 損失角의 變化

기 바란다.

約 10年前까지는 加黃性試驗方法是 製品의 適性을 判定하기 위한 加黃度試驗과 未加黃고무의 安定性을 判定하기 위한 스코오치試驗으로 나누어 지고 各各 別個의 試驗機를 使用하여 測定되었기 때문에 어떠한 異質的인 試驗을 하고 있는 것과 같은 錯覺을 일으키는 수가 있었다. 그러나 1957年 J. Peter와 W. Heide-mann에 의하여 振動式加黃試驗機(vulcameter)가 紹介된 以來 계속하여 여러가지의 試驗機가 開發되어 現在에는 scorch에서 適正加黃을 거쳐 過加黃에 이르기 까지 連續的으로 全過程을 網羅한 加黃曲線을 얻을 수가 있게 되었다. 즉 同一試驗機로 scorch 試驗과 適正加黃試驗을 同時에 할 수 있게 되었다.

2. 스코오치試驗

配合고무를 한동안 저장할 때에, 混練, 熱入, 壓延, 押出, 고무풀, 成形, 기타 加黃工程 以前의 加工作業中에 加黃을 일으켜서 可塑性을 減少시키고 彈性을 增大시켜 製品의 加工이 不可能하게 되거나 製品의 品質을 低下시키게 된다. 이와같은 現象을 스코오치(scorch)라고 한다. 스코오치라는 用語는 加黃初期의 段階에서 網目鎖生成의 一種의 尺度로 使用되어 왔다.

스코오치의 測定方法에는 結合黃의 測定, 溶劑에 의한 溶解度, 溶液粘度나 凝胶點의 測定 등의 化學的인 方法과 可塑性測定에 의한 方法이 있으나, 여기서는 試驗機를 使用하는 試驗法에 限하여 記述하고자 한다.

可塑性計에는 다음의 세가지 形式이 있고 이들 各各에 對한 스코오치試驗의 結果報告가 있다.

- (1) 壓縮形可塑性計: 윌리암스形, 글릿치形.
- (2) 押出形可塑性計: 파이아스톤形, 그리퍼스形, 高化式플로메스터.
- (3) 回轉式可塑性計: 무오니粘度計, 부라벤더플라스 토그래프.

이들의 原理는 그림 4에서 보는 바와 같이 壓縮形은 平行板사이에 고무試片을 놓고 荷重을 가하여 壓縮시키고 그 試片의 厚이를 가지고 可塑性을 본다. 10餘個의 加熱時間이 各各 다른 試料를 使用하여 可塑性을 測定

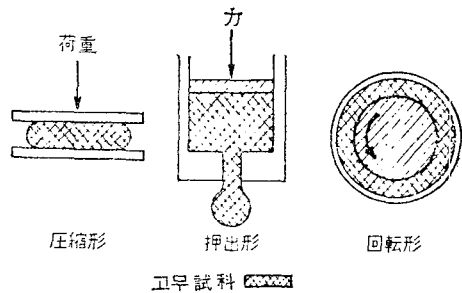


그림 4. 各種可塑性計의 原理

하여 그의 變化狀態로 부터 스코오치 時間을 判定한다. 押出形은 一定溫度의 試料室에 고무試料을 넣고 押出하고 그 押出速度를 가지고 可塑性을 求한다. 回轉式은 試料內에서 로우터가 回轉하게 되어 있어 고무試料의 粘性抵抗에 따라 發生하는 토크值의 變化를 가지고 스코오치 時間을 求한다.

이들 中에서 世界的으로 가장 많이 普及되었고 現在까지 使用되고 있는 것이 무으니粘度計이다.

무으니粘度에 의한 스코오치試驗에 關하여는 KS M 6518 未加黃 고무物理試驗方法 및 고무試驗法에 詳細하게 쓰여져 있다.

初期의 무으니粘度計는 다이스의 開閉를 手動으로 하였으나 지금은 壓縮空氣로 作動하게 되었고, 또한 粘度의 變化를 일일히 보고 적어야만 했던 것을 다이알게이지에 붙어있는 差動트란스에 의하여 自動記錄되게 되었다. 또한 레올로지의인 研究를 위하여는 每分 0.05回에서 20回까지 無段變速이 可能한 可變速무으니粘度計가 使用할 수 있게 되었다. 로우터의 다리는 四角으로 改良되었고 高粘度까지 測定할 수 있게 되었다(그림 5). 그러나 모두 그림 6에서 나타낸 바와 같이

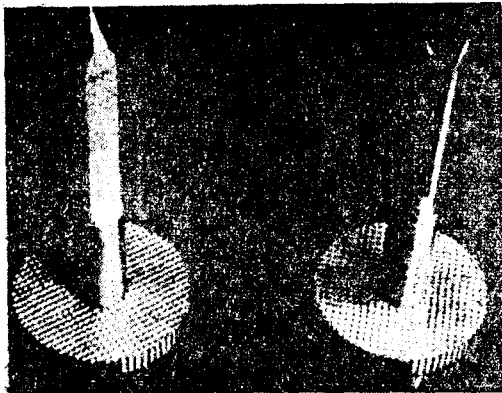


그림 5. 新舊의 무으니모터

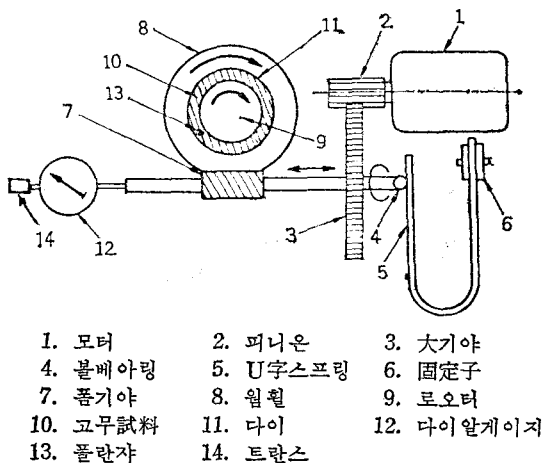


그림 6. 무으니粘度計의 原理

原理는 同一하다. 그림 6에서 10에 고무試料을 넣고 모터 1을 回轉시키면 齒車 2, 3에서 減速되고 윌기야 7, 윌휠 8을 通하여 모터 9가 보통 1分間에 2回轉한다. 이렇게 되면 고무 試料의 粘性抵抗에 따라 모터에 逆方向의 토크가 發生한다. 이 토크 때문에 윌기야가 붙은 샤프트가 U字스프링 5를 누르고 그의 움직임을 다이알게이지 12에서 읽거나 差動트란스를 써서 電氣的으로 自動記錄하게끔 되어 있다. 또한 무으니粘度計의 測定部는 그림 7과 같으며 프란자의 펜끝에 熱電對를 붙여 고무試料의 溫度를 測定할 수 있게 한 것이다. 그러나 最新版의 ASTM에서는 이 프란자는 資料의 不均一의 原因이 된다고 하여 除去되었다.

무으니粘度計로 스코오치試驗을 하면 그림 8과 같은 粘度-時間曲線이 생긴다.

最低粘度에서 5무으니單位만큼 上昇하는데 까지의 時間 t_5 와 35무으니單位上昇하기까지의 時間 t_{35} 을 測定한다. t_5 는 스코오치 時間이며 $t_{35} - t_5 = t_{\Delta 30}$ 은 고무試料의 加黃速度를 나타낸다.

무으니粘度計에 의한 스코오치試驗은 壓縮形 및 押出形에 의한 스코오치試驗과 比較하여

- 1) 試料의 所要量은 적고 作成은 容易하다.
- 2) 精度 및 再現性이 良好하다.
- 3) 測定值가 自動記錄되고 連續的으로 可塑性의 變化를 觀察할 수 있다.

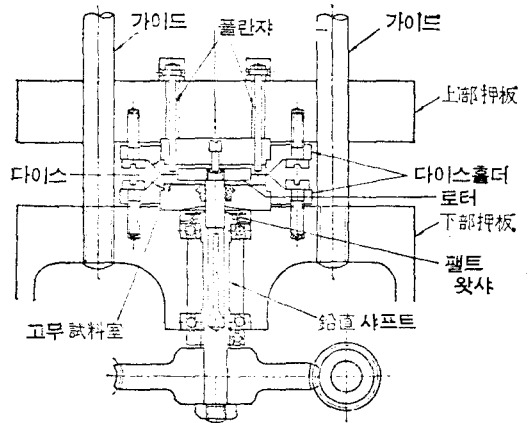


그림 7. 무으니粘度計主要部分

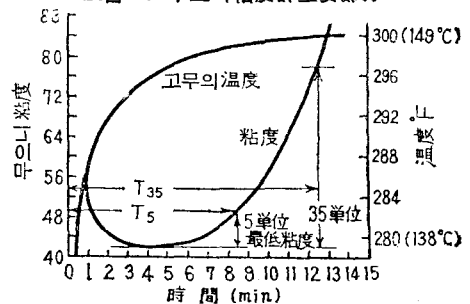


그림 8. 粘度-時間 및 溫度-時間의 曲線

등의 長點이 있다. 그러나 V.F. Gaddum은 무오니粘度計로 加黃試驗을 하면 로오터가 一定方向으로만 連續하여 回轉하므로 한번 架橋된 分子가 引裂되면서 回轉하는 셈이 된다. 따라서 이 경우의 토크値는 複雜하여 不明確한 것이 되어 誤算하는 수가 생긴다고 한다. 또한 W.F. Watson은 무오니 스크오치試驗은 오랜 經驗을 통하여 大部分은 고무生地の 安全을 確保하여 損失을 防止하고 있는데 때때로 所用이 없을 때가 있다. 特殊한 配合物을 試驗할 때에는 무엇인가 알 수 없는 現象이 생겨서 애를 먹는 일이 있다고 한다.

다음에 무오니스크오치時間을 150°C에서 測定하였다고 치고 同溫度에서 프레스加黃을 한 경우, 架橋開始의 時間은 同一配合고무를 써도 一致하지 않고 무오니試驗機쪽이 늦어지는 것이 보통이다. 이 理由는 ASTM D1077-55T에 있는 粘度-時間曲線과 溫度-時間曲線(그림 8)을 보면 손쉽게 알 수가 있는 일이다. 이 그림에서 보면 고무試料삽입, 密閉 1分後의 溫度는 141.4°C, 2分後에 145°C, 31分後에 149°C가 되어 平衡狀態가 되는데 10數분이 걸린다.

한 試驗에서 다이스와 고무試料와 사이 및 로오터와 고무試料와의 사이에 熱電對를 끼워놓고 試料삽입密閉後 溫度上昇曲線을 조사하여 보면 前者보다 後者가 1分後에 20數度, 2分後에는 10數度, 溫度가 낮아서 平衡이 될때까지 10數분이 걸린다는 것을 알 수가 있다.

즉 무오니粘度計로 스크오치時間을 測定할 경우, 初期에 있어서는 20度나 溫度差가 있는 2個의 鐵板사이에 고무試料를 끼워 變形시켜 그의 發生應力을 測定하는 것과 같은 것이 된다. 이 事實로 부터 前述한바와 같이 무오니粘度計로 測定한 스크오치時間은 프레스加黃時의 架橋開始時間보다 늦어지는 理由를 알 수가 있게 된다. 고무는 熱의 傳導性이 나쁘기 때문에 測定場所에 따라 무오니試料室內의 溫度上昇曲線은 달라진다. 이에 對한 詳細한 研究는 金子의 報告가 있다.

무오니粘度計로 測定한 스크오치時間 t_s 와 加黃速度 $t_{\Delta 30}$ 로부터 最適加黃時間을 求하는 研究가 이루어졌다. 여기에 따르면:

$$\text{最適加黃時間 } T_c = t_s + K t_{\Delta 30}$$

이 式에서 K 는 係數이며 6 또는 10이 適合한 것이라고 報告되어 있으나 보통 10이 採用되고 있다. 그러나 實際로는 原料고무의 種類, 加黃溫度, 加黃劑의 種類 등에 따라 K 값은 變하는 것으로 經驗적으로 選擇하여야 한다.

그림 9는, 스크오치時間 T_{10} 은 늦고 適正加黃時間 T_{90} 은 빠른 A配合와 T_{10} 은 빠르나 T_{90} 은 늦은 B配合의 2種類에 對하여 무오니·스크오치曲線과 キュラスト미터加黃曲線을 比較한 것이다. 보통 使用되고 있는 配合고무의 무오니最低粘度는 40內外이며 그것이 35무으

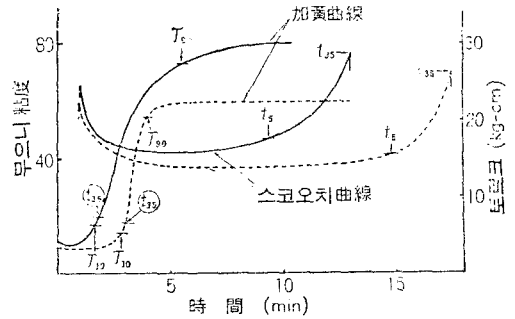


그림 9. 무오니·스크오치 曲線과 キュラスト미터加黃曲線과의 比較(點線: A配合, 實線: B配合)

니單位上昇하기까지의 時間 t_{35} 는 大體로 무오니粘度가 最低値의 거의 2倍가 될때까지의 時間이다. 大體로 이와같이 생각하면 キュラスト미터加黃曲線上에서 무오니·스크오치試驗의 t_{35} 에 相當하는 點은 t_{35} 인 곳에서 大體로 15~20% 加黃度가 된다. 즉 무오니·스크오치試驗에서는 20%加黃度程度까지만 測定하고 그 以上은 推定하고자하는 努力이 이루어지고 있다.

以上과 같은 實情으로 무오니粘度計는 加黃特性의 研究나 現場에서의 配合고무의 品質管理用으로 三十餘年の 긴 세월 동안 貢獻하여 왔으나 때때로 原因不明의 異狀値가 나오거나 스크오치開始後의 加黃狀態의 追跡不能, 무오니粘度 150以上の 것의 試驗不能등 때문에 발카미터出現 以後 계속하여 開發된 振動式加黃試驗機에 스크오치試驗의 權座가 讓渡되고 있는 實情이다.

3. 適正加黃試驗

從來의 고무製品의 加黃度試驗은 最終製品으로의 性能에 適合한 올바른 加黃이 이루어졌는지를 判定하기 위하여 行하여지며 下記와같은 여러가지 方法이 있다.

- 1) 結合黃量과 結合黃形態의 測定
- 2) 溶劑膨潤法에 의한 網目鎖濃度의 測定
- 3) 引張試驗
- 4) 引張應力의 測定
- 5) 永久伸張試驗
- 6) 應力緩和試驗
- 7) 硬度測定
- 8) T-50試驗
- 9) 核磁氣共鳴에 의한 方法
- 10) 振動式加黃試驗機에 의한 方法

이 中에서 適正加黃試驗方法으로서 가장 널리 使用되어온 것은 引張試驗方法이며 引張強度-加黃時間曲線, 引張應力-加黃時間曲線에서 加黃度를 判定하였었다. 그러나 加黃試驗機가 出現한 以來 次次 加黃度의 判定은 加黃試驗機로 옮겨졌다. 現在에는 引張試驗方

法은 加黃試驗機로 求한 適正加黃時間근처의 2~3點에서 加黃한 試料에 對하여, 加黃試驗機로는 判定할 수 없는 引張特性的 確認을 위하여 使用되는 程度가 되었다.

溶劑膨潤方法에 의한 網目鎖濃度測定은 Flory의 理論의 根據가 있기 때문에 加黃의 研究에 널리 使用되고 있다. 또한 製品을 파괴하지 않고 極히 적은 切片으로 加黃度의 判定이 可能한 利點이 있다. 보통 Flory-Rehner의 다음 式이 쓰여진다.

$$v_e = -\frac{1}{V} \left[\frac{\ln(1-V_r) + V_r + \mu V_r^2}{g^{2/3} V_r^{1/3} - V_r/2} \right]$$

여기서 v_e : 膨潤試料中の 고무의 有效網目鎖數濃度

V : 溶媒의 分子容

g : 膨潤前試料中の 겔고무의 容積分率

V_r : 膨潤試料中の 고무의 容積分率

μ : 고무와 溶媒와의 相互作用常數

다만 이 標準測定方法에 의하면 平衡膨潤에 到達하는데 2~3일이 要한다는 것이 難點이며 이 膨潤時間을 短縮하는 方法도 檢討되고 있다.

Goran은 約 10mm×10mm×0.2mm의 試料를 使用하여 그림 10과 같은 裝置로 光學的으로 膨潤前後의 試料의 擴大像을 얻어 그의 紙形의 重量을 測定하여 各各 A_0, A_1 로 하고, $(A_1/A_0)^{3/2}$ 를 膨潤度로 하고 있다. 이 方法에 의하면 約 5분에 平衡膨潤에 達한다고 報告하고 있다. 또한 加黃고무를 마이크로틈으로 얇게 切斷하여 벤젠으로 膨潤시켜 從來의 方法과 比較하여 그의 測定結果가 極히 좋은 相關性이 있다는 것 및 試料가 少量으로 足하기 때문에 加黃의 不均一이나 厚物 加黃體의 加黃度分布 등을 檢討하는데 有力한 手段으로 되어있다는 報告가 있다.

硬度測定은 精度는 떨어지나 簡單하게 加黃度의 判定을 할 수 있기때문에 品質管理에 잘 利用되고 있다.

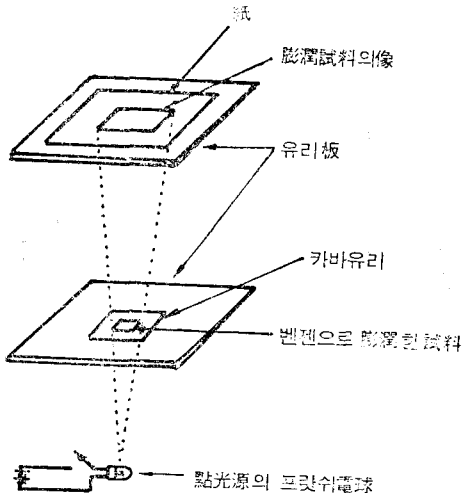


그림 10. 膨潤度測定裝置

4. 加黃試驗機

從來 오랜동안 可塑性計나 引張試驗機를 使用하여 加黃度의 試驗을 하였는데 이것으로는 時間과 손이 많 이가며 再現性의 面에서 滿足할만한 結果를 얻을 수가 없기 때문에 所定溫度의 고무試料에 sin波의 振動자극을 주어 그의 應答으로 스크오치에서 適正加黃을 거쳐 過加黃까지 加黃狀態의 變化를 連續하여 自動記錄이 可能한 加黃試驗機가 여러가지 開發되어 加黃性의 試驗이나 研究에 크게 貢獻할 수 있게 되었다.

加黃試驗機를 使用하면 初期粘度, 最低粘度, 스크오치時間, 適正加黃時間, 加黃速度, 逆加黃, 活性化에 너지, 應力緩和, 加黃中の 流動性 및 剪斷應力의 變化의 過程 등을 測定할 수가 있다. 또한 試驗機에 따라서는 動的損失角을 測定할 수 있어 動的彈性率과 損失彈性率을 判別할 수 있는 것도 있다.

이들의 試驗機를 發表年順으로 列舉하면 다음과 같다.

1. 발카미터(1957) (西獨)
2. 큐로미터(1959) (美國)
3. CEPAR(1960) (美國)
4. 오셀레이팅·디스크·레오미터(1962) (美國)
5. 비스큐로미터(1963) (美國)
6. TSS·레오미터(1964) (日本)
7. 큐라스토미터(1966) (日本)
8. 新型큐로미터(1969) (英國)
9. 엘라스토그래프(1970) (西獨)
10. 新型발카미터(1970) (西獨)
11. 動的損失角測定裝置付큐라스토미터(1970) (日本)
12. 콘레오미터(1972) (美國)

그리고 刺激을 주는 方法에 따라 分類하면 발카미터 큐로미터, CEPAR은 直線往復運動의 微小剪斷振動을 주어 발카미터에서는 그것에 相應하는 應力을, 後二者에서는 strain을 測定하고 있으며 기타의 試驗機는 回轉往復運動의 微小角振動을 주어 그것에 相應하는 應

直線往復運動 回轉往復運動

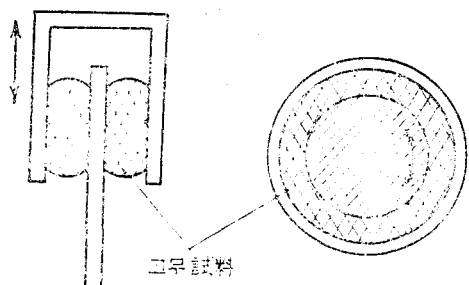


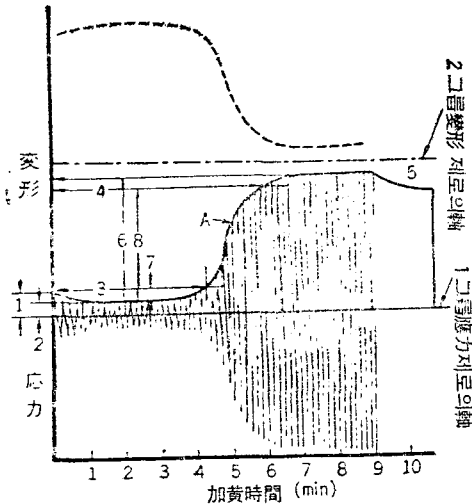
그림 11. 振動方法의 2種

력을 토크值로서 測定하게끔 되어 있다(그림 11). 또한 測定原理에 따라 分類하면 다음의 두 그룹으로 大別할 수가 있다.

1) 加黃中の 配合고무에 一定振幅의 振動變形을 주어, 여기에 應答하는 應力의 變化를 測定하는 方法. 여기에 屬하는 것으로는 발카미터, 오셀레이팅·디스크·레오미터(ODR), 비스큐로미터, 큐라스토미터, 엘라스토그래프, 콘테오미터 등이 있다.

2) 加黃中の 配合고무에 一定振幅의 振動應力을 주어 여기에 應答하는 變形의 變化를 測定하는 方法. 여기에 屬하는 것으로는 큐로미터, CEPAR이 있다.

그리고 이들의 加黃試驗機를 使用하면 應力을 測定하느냐 變形을 測定하느냐에 따라 그림 12와 같은 2種類의 曲線이 얻어진다. 즉 應力을 測定하는 1의 그룹의 경우는 應力은 처음에는 적고 加黃이 進行됨에 따라 커진다. 變形을 測定하는 이 그룹의 경우는 처음에 크게 變形하나 加黃이 進行됨에 따라 적어진다. 그리고 이 두개의 加黃曲線은 다만 表裏의 關係에 있을 따름이고 主要部分은 加黃曲線 A와 같이 특히 同一한 性格을 가지고 있다. 이 加黃曲線에서 前述한 것과 같은 스크오치時間, 適正加黃時間, 加黃速度 기타의 加黃特性을 測定할 수가 있다.



- | | |
|-----------------|-----------|
| 1. 初期粘度 | 2. 最低粘度 |
| 3. 誘導時間(스크오치타임) | 4. 適正加黃時間 |
| 5. 應力緩和曲線 | 6. 加黃度 |
| 7. 10%加黃度 | 8. 90%加黃度 |

그림 12. 2種類의 加黃曲線

이들 加黃曲線으로 부터 特性值를 얻는 方法은 여러 가지가 있으며 보통 그림 13과 같이 平行線을 쓰는 方法과 片對數方眼紙를 使用하는 方法의 두가지가 된다.

4.1 平行線法

그림 13의 윗그림과 같이 應力의 最低值(變形을 測

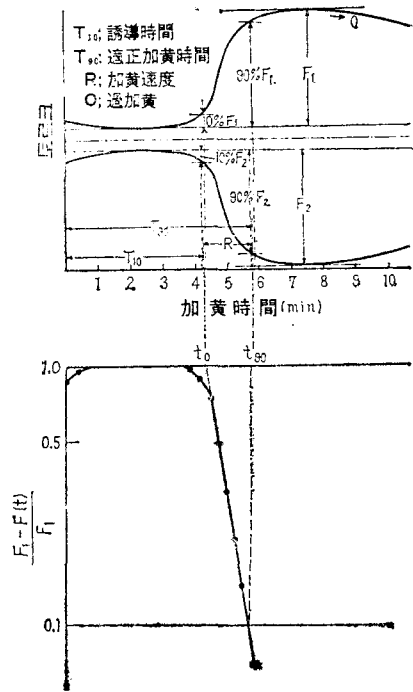


그림 13. T_{10} , T_{90} , R 算出方法

定할 경우에는 變形의 最大值)와 最大值(變形의 경우는 最小值)를 通하여 時間軸에 平行直線을 그어 이 두 直線間의 距離를 F_1 으로 한다. 다음에 F_1 의 10%와 90%에 相當하는 點을 通過하여 時間軸에 平行한 直線을 그어 加黃曲線과 交叉되는 點까지의 時間을 各各, T_{10} , T_{90} 이라고 하면 T_{10} 은 스크오치時間, T_{90} 은 適正加黃時間, $T_{90}-T_{10}=T_{\Delta 80}$ 은 加黃速度를 나타내는 것으로 보아도 좋다. 또한 反對側의 加黃曲線에서도 마찬가지로 T_{10} , T_{90} 을 求하여 그의 平均值를 내면 보다 나은 正確度를 期할 수가 있다.

이때에 加黃曲線의 끝이 올라가버려 應力의 最大值를 求할 수가 없을 때에는 加黃溫度를 높이거나 또는 下記의 세 方法의 어느것을 使用함으로써 求할 수가 있다.

ㄱ) 架橋速度 ds/dt 가 제로가 될때의 應力 S_{∞} 를 求하는 方法. 그림 14 (a)와 같이 加黃曲線上의 任意의 4點에서 各各 加黃曲線에 接線을 그어 그 傾斜에서 架橋速度 ds/dt 를 求한다. 이것을 그림 14 (b)와 같이

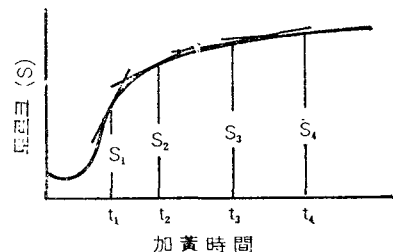


그림 14(a). S_{∞} 의 求法

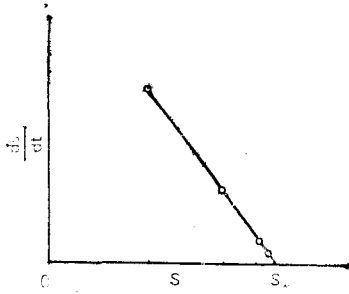


그림 14(b). S_{∞} 의求法

橫軸에 토크크值, 從軸에 架橋速度를 取하여 plummet하고 plummet을 平均化하게끔 直線을 긋는다. 이 直線과 橫軸 과의 交點이 S_{∞} 가 된다.

ㄷ) DIN 53529의 方法. 그림 15(a)와 같은 加黃曲線 에서 그림 15(b)와 같이 $\log(F_t - F_a)$ 을 從軸에 取하고 $1/t$ 을 橫軸에 取하여 plummet하고 各 plummet을 잇는 線을 긋 는다. 이 線의 延長이 從軸과 交叉하는 點이 t_{∞} 에서의 $\log(F_{\infty} - F_a)$ 가 된다.

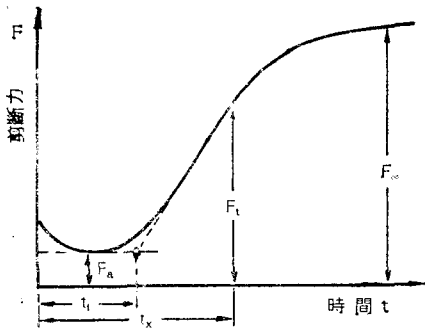


그림 15(a). 고무의 加黃曲線

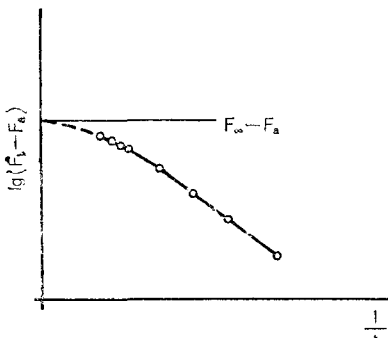


그림 15(b). F_{∞} 을 求하는 方法

ㄷ) Gehman 等의 方法. 얻어진 加黃曲線 그림 16에 ㅅ $t_2 = 0.5(t_1 + t_2)$ 가 되는 3點을 골라 各各의 點에 F_1 , F_2 , F_3 를 求하여 다음式에 따라 F_{∞} 를 求한다.

$$F_{\infty} = F_2^2 - F_1 F_3 / [2F_2 - (F_1 + F_3)]$$

上記한 方法으로 9種類의 加黃曲線에 對하여 求한 應力의 最大值의 比較를 表 2에 나타내었다. A方法과 C方法은 잘들어 맞아 實測值와도 一致하나 A方法쪽이 個人差가 적고 無難한 것으로 보인다.

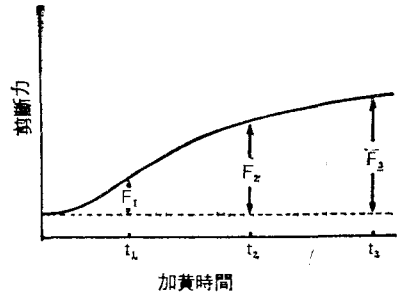


그림 16. 未完了加黃曲線

表 2. 上昇中の 加黃曲線에서 求한 應力最大値의 比較(kg-cm)

加黃曲線	ds/dt法	DIN法	Gehman法	實測值
1	20.6	20.2	20.4	
2	24.0	25.1	25.6	
3	27.6	29.1	27.7	
4	26.6	33.8	26.0	
5	35.0	39.1	34.2	
6	40.6	41.5	40.3	40.4
7	34.0	33.1	33.8	
8	28.0	26.9	29.2	
9	32.7	32.4	32.9	32.4

4.2 片對數方眼紙를 使用하는 方法

그림 13의 아래쪽 그림과 같이 加黃曲線의 應力의 最大値(變形인 경우는 最小値)와 最少値(變形인 경우는 最大値)와의 差 즉, 加黃을 F_1 이라 하고 任意의 時間에서의 加黃度를 F_2 로 하면 時刻 t 에서의 加黃의 不飽和度는 다음 式으로 나타낼 수가 있다.

$$\text{加黃의 不飽和度} = \frac{F_1 - F_2}{F_1}$$

그리고 이것을 片對數方眼紙의 對數軸(縱)에 取하고 加黃時間을 橫軸에 取하여 plummet하면 처음에는 위로 凸의 曲線을 보이나 不飽和度=0.9~0.5의 範圍의 어느 位置서 부터는 거의 直線과 같은 모양으로 된다.

이 部分의 plummet을 平均化하는 것과 같은 直線(여기서 個人差가 나오기 쉽다)을 求하여 對數軸의 1.0의 線에 補外하여 얻어지는 時刻을 加黃이 시작되는 時刻의 뜻으로 t_0 로 하고 0.1의 線과 交叉될 때까지의 時間을 90% 加黃이 끝났다는 뜻으로 t_{90} 으로 한다. 다음에 $t_{90} - t_0 = t_{\Delta}$ 로 하면 t_{Δ} 는 加黃開始에서 90% 加黃終了까지의 時間을 나타내며 1種의 加黃速度를 나타내는 것이 된다. 또한 概略適正加黃時間은 t_{90} 가까이 있음으로 그의 目標가 된다.

配合에 따라서는 95% 加黃度를 適正加黃時間으로 한 報告도 있으나 BR의 CZ-黃-ZnO 加黃系에서 加

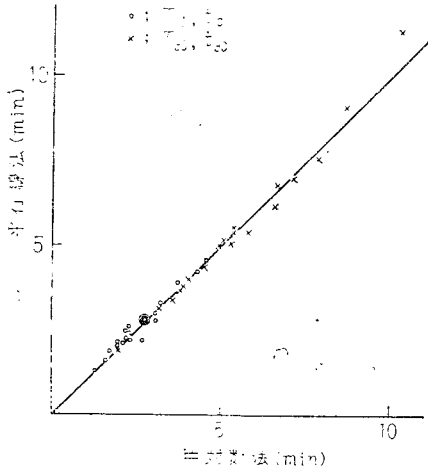


그림 17. 加黃曲線 解析方法의 比較

黃系の 變量試驗을 한 20種의 加黃曲線에 對하여 上記의 두 方法으로 平行線法에 따라 求한 T_{10} , T_{90} 을 縱軸에, 片對數法으로 求한 t_{10} , t_{90} 을 橫軸에 取하여 풀뒀한 結果는 그림 17과 같이 極히 좋은 比例關係가 成立되었다.

平行線法에 의한 경우는, 所定比率로 나눌 수 있는 線을 그은 自由로 變形할 수 있는 平行四邊形을 쓰면 便利하다.

5. 加黃試驗機에 關한 最近의 情報

ASTM에서는 最初 CEPAR(D2704-68T), 오셀레이팅·디스크·레오미터(D2705-68T), 비스큐로미터(D2706-68T)가 暫定標準으로 規定되었는데, 나중에 廢止되어 D2084-71T 하나가 되었다. 特히 變換한 것은 試料室이 圓形이 되었고 直徑이 42mm로 적어졌다. 또한 로오터는 偏平이 되었으며 加黃의 늦어짐을 적게하였다. 振幅角度는 $\pm 1^\circ$, 振動數는 10 또는 100 cpm으로 되었고 ASTM Committee D-11에서는 IIR,

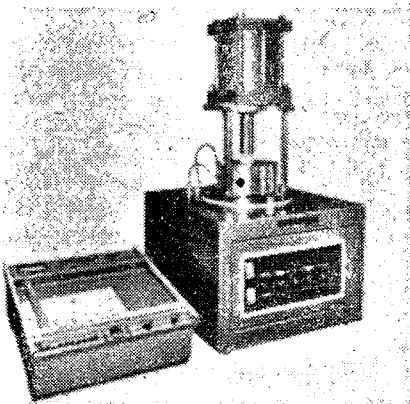


그림 18. 레오미터 100

SBR, BR 등 合成고무에는 下記條件으로 試驗할 것을 勸하고 있다.

로오터速度 : 100cpm

溫度 : 160°C

振幅角度 : $\pm 1^\circ$, MPC다이시使用

다음으로 1972年 6月 문헌에서 開催된 國際合成고무 生産者會議(IISRP) 第13回年會에서 加黃試驗機에 關한 Symposium이 開催되었다. 그 때에 發表된 講演內容은 西獨, 美國, 日本의 加黃試驗機의 現狀에 關한 것으로 1973年 5月號의 日本고무協會誌에 紹介되었었다.

이에 따르던 新形발카미터는 1枚試料의 準密閉形으로 되어 水晶壓電素子에 의한 應力檢出器를 使用하여 不過 0.05mm의 剪斷變形에 의하여 發生하는 應力을 檢出하고 있다. 이 水晶壓電素子は $\pm 50\text{kg}$ 의 荷重으로 不過 0.012mm의 變位밖에는 發生하지 않는다고 한다. 이 振動數는 10cpm라고 報告되었으나 最新의 情報에 의하면 발카미터 9011/D型은 100cpm로 되었다고 알려져 있다.

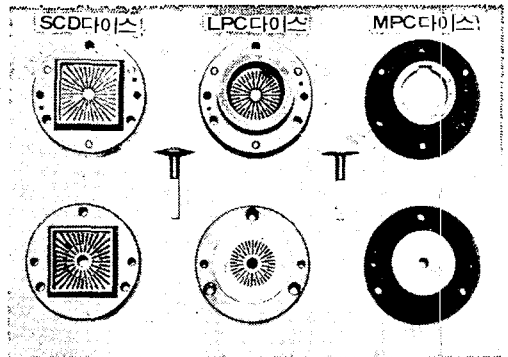


그림 19. 다이시의 種類

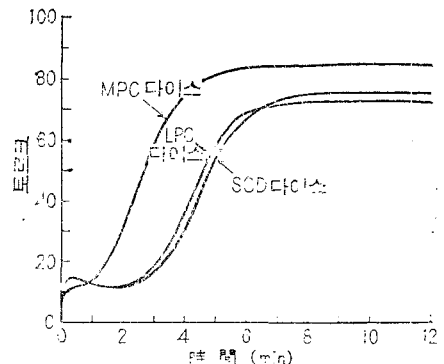


그림 20. 레오미터加黃曲線에 對한 다이시種類的 影響

또한 이 심포지움에서 今後 로오터를 使用하지 않는 加黃試驗機가 主流가 될 것이라는 情報이 있었으나 몬산토社에서 로오터를 使用하지 않는 콘레오미터를 發賣하기 始作하였다. 外觀은 그림 23과 같으며 測定部는 그림 24와 같고 試料室에 空氣壓이 걸리게끔 되어

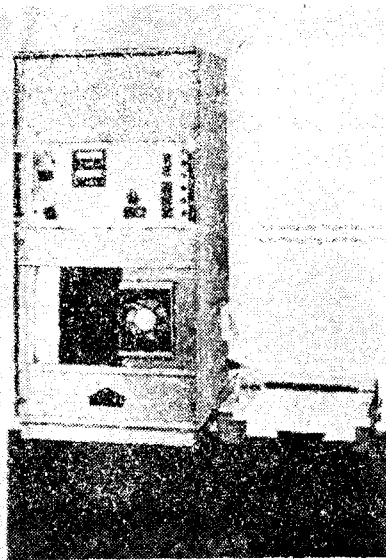


그림 21. 발카미터 9011

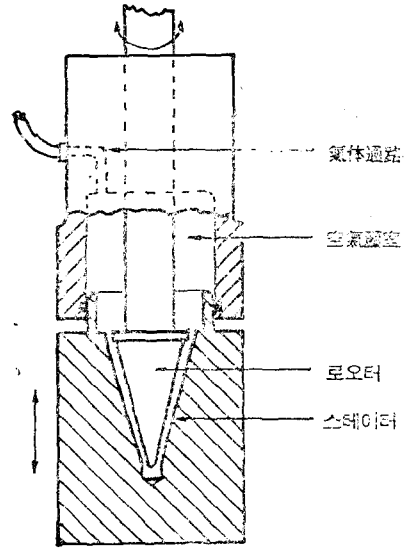


그림 24. 콘레오미터의 構造圖

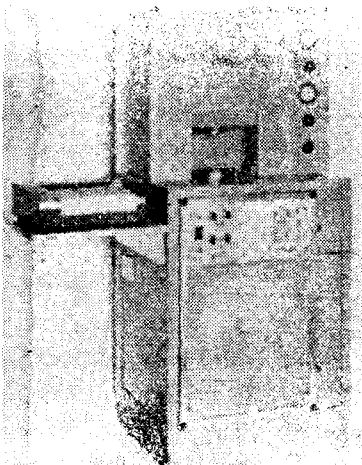


그림 22. 발카미터 9011/D

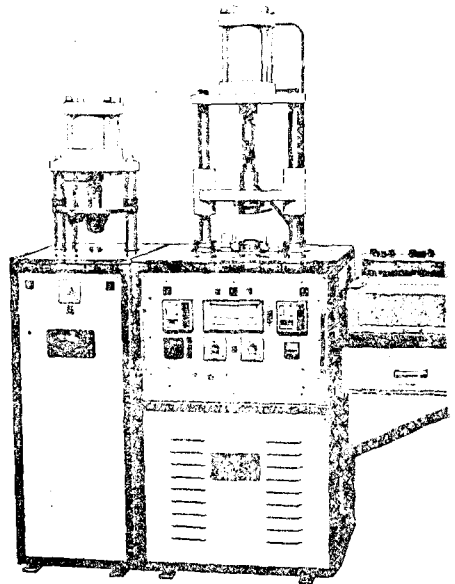


그림 25. 加黃試驗機 엘라스토그래프
(左는 試料의 精密裁斷機)

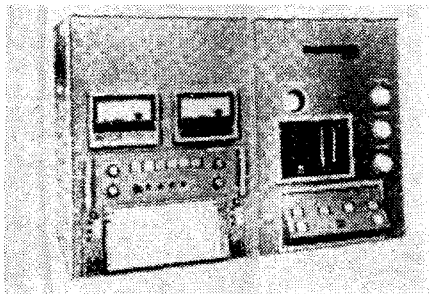


그림 23. 콘레오미터

있다. 이 試驗機는 글릿치社에 의하여 開發되어 充實
고무뿐만 아니고 스폰지 고무도 加黃試驗이 될뿐더러
스폰지 고무의 發泡壓까지 測定할 수 있는 劃期的인 試
驗機이다. 日本에서도 東洋精機製作所에서 이것과 비
슷한 試驗機가 開發中이다.

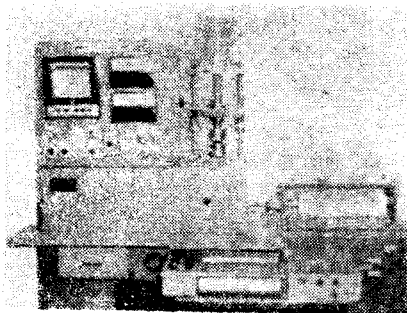


그림 26. 動的損失角測定裝置가 붙은 新形발카미터

加黃曲線이 일어진다. 試料室은 그림 29와 같이 準密閉形이다.

6. 加黃試驗機使用上의 注意

各種試驗機를 써본 經驗에 비후어 느낀 몇가지 加黃試驗機使用上의 注意事項을 적어보면 다음과 같다.

振動式加黃試驗機에 있어서 壓力發生의 理論은 다음과 같이 생각되고 있다. 그림 30에서 아래쪽 다이스를 一定振幅角 θ° 로 振動하므로써 생기는 變位 A 는 場所에 따라 다르다. 半徑 ρ 가 次次 커지던 振幅角 θ° 에 對한 變位 A 는 直線狀으로 커지며 다음 式이 成立된다.

$$\frac{360^\circ}{\theta^\circ} = \frac{2\pi\rho}{A} \quad (1)$$

$$A = \frac{2\pi\rho\theta}{360} \quad (2)$$

또한 보통 고무의 變形이 미소할 때에는 剪斷應力 τ 는 剪斷角 γ 에 比例한다고 생각되므로 그림 31에서

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (3)$$

가 된다. 여기서 G 는 剪斷彈性率에 相當한다. γ 가 작을 때에는 $\tan \gamma \approx \gamma$ 로 보아도 좋으므로 剪斷角 γ 는 變位 A 를, 對應하는 位置에 있어서의 試料의 두께 d 로 나눈 商에 近似하게 된다.

$$\tan \gamma = \frac{A}{d} \quad (4)$$

$$\gamma \approx \frac{A}{d} \quad (5)$$

式 (2), (5)의 關係를 式 (3)에 代入하면

$$\tau = G \cdot \frac{A}{d} = G \cdot \frac{2\pi\rho\theta}{d \cdot 360} \quad (6)$$

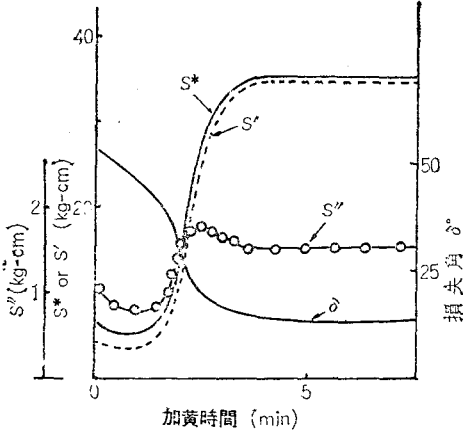


그림 27. 加黃中의 動的特性的 變化⁶⁵⁾



그림 28. 큐로미터 VI型

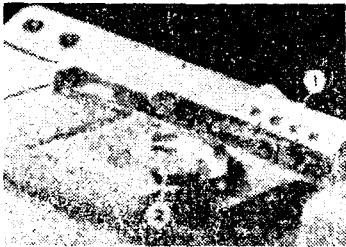


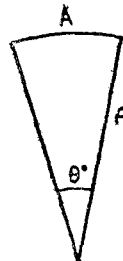
그림 29. 密閉形熱室²⁾ 주격¹⁾

또한 Göttfert社에서는 그림 25와 같은 加黃試驗機 엘라스토그래프의 改良型을 發賣하고 있다.

다음에는 그림 26과 같은 動的損失角의 測定이 可能한 新形의 큐라스토미터를 製作하였고 이것으로 測定하면 그림 27과 같이 實測된 토크值 S^* 와 損失角 δ 로부터 보기의 動的彈性率 $S' = S^* \cos \delta$, 보기의 損失彈性率 $S'' = S^* \sin \delta$ 를 求할 수가 있다. 또한 新形機는 振幅角度가 0에서 5度까지 0.25度の 눈금으로 微小角의 確認이 可能하며 振動數는 3, 6, 12cpm의 3段階로 되어 있다.

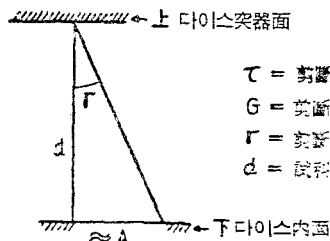
보통 加黃試驗機에서는 引張特性, 耐摩耗性, 發熱 등은 測定할 수가 없다고 되어 있으나 이들 特性은 $\tan \delta$ 와 相關성이 있으므로 研究에 따라서는 測定이 可能할 수도 있다.

그림 28의 큐로미터는 記錄方法이 打點式에서 그림과 같이 振幅 20cm의 自動平衡으로 되어 보기 쉬운



A = 下다이스의變位
 ρ = 下다이스의半徑
 θ = 下다이스의振幅角

그림 30. 試料의 變位



τ = 剪斷應力
 G = 剪斷彈性率
 γ = 剪斷角
 d = 試料의 두께

그림 31. 試料두께의 關係

가 되어 發生應力은 試料의 크기, 두께 및 振幅角度에 따라 變化한다는 것을 알 수가 있다.

實際로 加黃試驗을 할 때에 加黃曲線의 形狀에 영향을 주는 主된 要因은 다음과 같다.

6.1 振幅角度效果

前述한 바와같이 發生應力은 振幅角度가 클수록 커지나(그림 32) 너무 크면 加黃의 進行에 따라 試料와 다이스間에서 슬립(Slip)이 일어나거나 試料의 一部가 破壞되거나 한다. 이 現象은 加黃曲線上에서는 逆加黃과 誤認하는 일이 있기 때문에 特히 逆加黃에 對하여 檢討할 경우에는 試料破壞의 有無 및 振幅角을 적게 하였을 때의 加黃曲線의 點檢이 必要하다. 最近에는 世界的으로 振幅이 적어지고 있다.

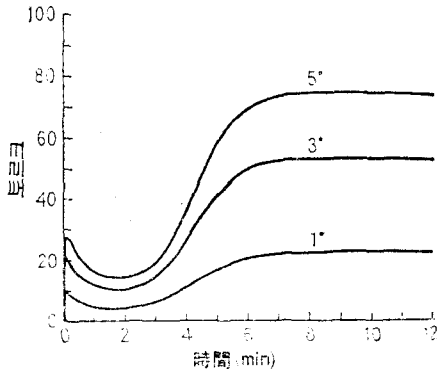


그림 32. 레오미터加黃曲線에 對한 로오터의 振動角度의 影響

6.2 振動速度效果

振動式加黃試驗機開發의 初期에 있어서는 큐로미터의 14cpm을 除外하고는 다른 試驗機는 2~3cpm가 主體이며 特別히 動的試驗을 하는 것은 850~900cpm였다. 2~3cpm의 것은 1~2분의 短時間加黃曲線이 그려 지지 못할뿐더러 加黃曲線만을 線으로 그릴 때에 階段

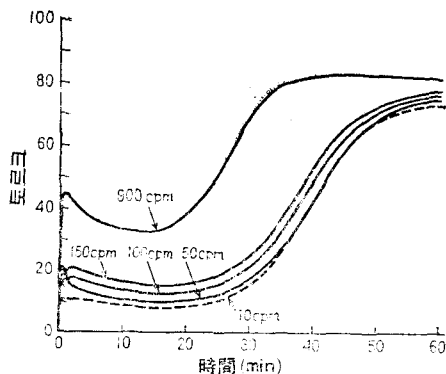


그림 33. 레오미터加黃曲線에 對한 로오터의 振動速度의 影響

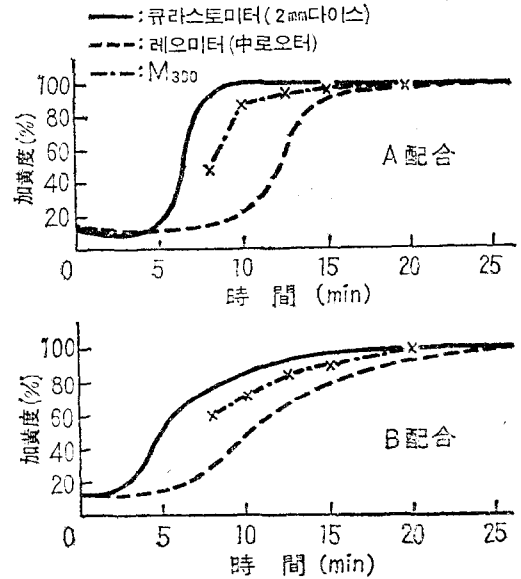


그림 34. 試驗機加黃曲線과 프레스加黃고무의 M_{300} 曲線의 比較
加黃溫度 150°C, 最大토크值, M_{300} 의 最大値를 100으로 歸한다.

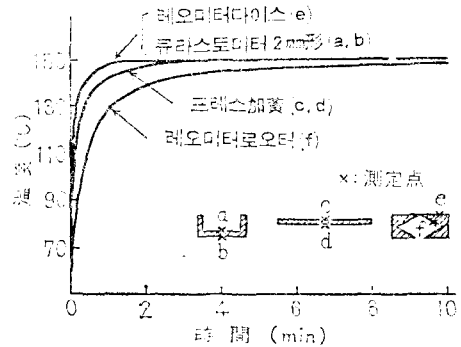


그림 35. 고무의 溫度上昇曲線

形象처럼 되어 스프스한 曲線이 잘안되는 페단이 있었다.

一說에 의하면 O.D. 레오미터는 파옥사이드架橋機構의 反應速度研究에 有用한 試驗機라고 한다. 그러나 反應速度研究에 이 試驗機를 使用하였을 경우, 振動速度 3cpm, 振幅角度 $\pm 3^\circ$ 일 때에, 가장 確實한 再現性이 좋은 結果가 얻어진다. 初期의 研究에서는 900cpm의 振動速度로 試驗하여 試料가 15°F (8.4°C) 發熱한 일이 있었다. 그 때문에 試料가 熱한溫度에서 멈출 수 있게 低振動速度로 試驗하도록 되어 있다고 한다. 加黃試驗機의 始祖 J. Peter는 1°C의 微小溫度差일지라도 加黃曲線에 效果가 나타나는 것으로 되어 있으나, 8.4°C만큼 差가 있으면, 그림 36에서 볼 수가 있다.

또한 큐라스토미터로 原料고무의 토크值를 測定하면 3, 6, 12cpm의 低速度에서도 낮을수록 토크值는 確實하게 적어지고 있다.

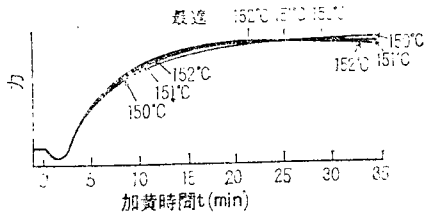


그림 36. 微細한 溫度差의 效果

天然 고무	100.00
酸化亞鉛	77.50
카본블랙	0.50
老化防止劑 4010NA	0.75
老化防止劑 PAN	0.75
加黃促進劑 Vulkacit	1.10
黃	3.60

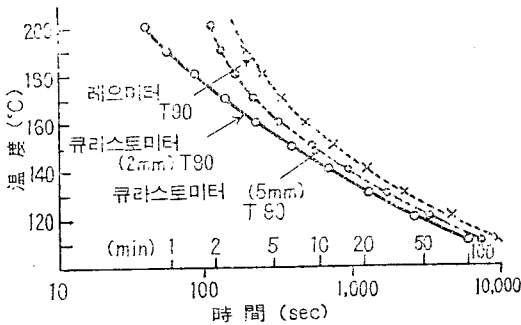


그림 37. 加黃溫度와 加黃時間과의 關係

天然 고무	1,100
슬렌아미드	1.4
酸化亞鉛	5.0
TMTD	0.7
스테아르산	2.0
페닐-β-나프틸아민	1.0
黃	0.35

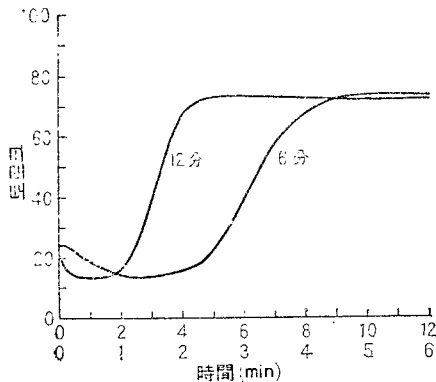


그림 38. 加黃曲線의 形과 記錄計의 時間軸切換

6.3 加黃溫度效果

프레스加黃과 레오미터 및 큐라스트미터와의 加黃速度를 比較한 結果 그림 34와 같이 프레스加黃고무의 M_{300} 加黃曲線은 레오미터와 큐라스트미터의 中間이었다. 이 原因은 試料의 溫度上昇速度가 3者의 경우 그림 35와 같이 다르기 때문이다. 그림 36은 NR의 黃加黃配合에 對하여 150°C, 151°C, 152°C에서 試驗한 例이다. 이것을 보면 1°C의 溫度差라도 最適加黃時間에 明白하게 差를 볼 수가 있다.

그림 37은 高溫에서 試驗한 경우, 試料의 두께가 加黃速度에 크게 影響을 미친다는 것을 나타내고 있다. 즉 試料가 얇은 경우에는 加黃速度는 溫度와 넓은 範圍에 걸쳐서 直線的인 關係가 있으나 試料가 두꺼워지면 高溫側에서 늦어진다. 이것은 試料의 中心部는 外側보다 網目鎖生成이 늦어지기 때문이다.

以上과 같이 加黃速度에 미치는 影響이 크기 때문에 ASTM에서는 比例制御式의 溫度調節器를 使用할 것과 0.1도가 確認되는 溫度計를 使用하여 試料室內의 溫度가 平衡常態에서 0.3°C 以內로 되어야한다고 規定되고 있다.

6.4 記錄用紙의 速度效果

加黃曲線의 形狀은 記錄用紙의 움직이는 速度에 따라서도 變한다. 그림 38은 時間軸의 폴스케일을 6분과 12分으로 한 경우의 例이다.

7. 結 言

지금까지 스코오치試驗, 適正加黃試驗에 對하여 이야기하였는데 現場에서의 스코오치는 主로 室溫, 또는 加工時의 溫度에 의한 것으로 보통의 스코오치試驗이나 加黃試驗溫度보다 훨씬 낮은 溫度에서 일어난다. 加黃系에 따라서는 高溫에서는 架橋가 아주 빨리 進行되나 어떤 溫度以下에서는 거의 架橋가 이루어지지 않는 것이 있다. 때문에 加黃性的 試驗을 할 경우 試驗目的에 따라서는 될수록 實際에 가까운 溫度에서 한번 確認하여 두는 것이 좋다.

또한 現場의 프레스加黃의 實情을 研究하는 경우에는 加黃時의 加黃金型內의 고무溫度上昇曲線을 調査하여 놓고 이 溫度上昇曲線에 合致되는 프로그램調節器로 加黃試驗機의 다이스溫度를 上昇시켜 加黃하여 보면 좋다. 그러나 이예에도 前記 6項目의 諸種의 效果를 考慮에 넣어야 必要가 있다.