

Elastomer-Elastic Elastomer

白 南 哲※

1. 緒 言

Elastomer-Elastic Elastomer 란 單의으로 말하면 “고무加黃體”를 뜻하는 用語이다.

고무分子를 架橋結合(化學結合)시켜 所謂加黃體를 만드는 工程을 vulcanization, crosslinking 또는 curing 이라고 부르고 있는데 이들 用語에 對하여 보다깊은 意味와 性質을 究明하고자 한다.

歷史的으로는 1839 년에 미국의 Charles Goodyear 가 천연고무에 黃을 가하여 熱하면 고무의 성질이 변하여 強度 및 彈性이 증가한다는 事實을 發見하였다고 하여 고무工業의 劃期的인 年代로 여기고 있다. 그러나 이때에는 Goodyear 外에도 여러 사람들이 各國에서 獨立의으로 이와 같은 研究를 하고 있었으며 특히 영국의 Thomas Hancock 도 同年代에 이를 發明하였었다.

이 現象을 “vulcanization”이라고 하였고 現在에 이르기까지 이 用語가 쓰여지고 있다. 勿論 現在에는 廣義의 同意語로 curing, cross-linking 등도 使用하고 있으나 엄격하게 말하면 약간의 差異가 있는 것은 事實이다.

우리 나라에서는 “加黃”이라는 用語를 가장 많이 쓰고 있으나 간혹 “黃化”를 “加黃”과 同一한 뜻으로 쓰이는 경우를 볼 수가 있다. 그러나 生産現場에서는 아직도 日本式인 “加硫”라고 부르고 있고 드물게 “硫化”라는 用語를 使用하는 것을 본 일이 있다. Hancock 에 依하면 vulcanization 이란 用語는 神話의 Vulcan[불(火)과 대장간의 神]에서 由來되었다고 한다. 한 辭典은 “vulcanize”라는 動詞를 定義하기를 “黃을 使用하여 India rubber 를 굳게 하는 것”이라고 하였다. 1953 년판 Webster's New Collegiate Dictionary 에서는 vulcanization 이란 “생고무, 라바 라텍스, 갓타파차 등을 化學的으로 그의 強度, 硬度, 彈性 등을 改善하

기 위한 處理工程이다”라고 定義하고 있다.

Ira Williams 는 약 30 년 전에 보다 質的인 定義를 내려 “廣義로, 軟質고무를 만들기 위한 vulcanization 은 고무의 可이性이 減少함과 同時에 彈性을 保存게 하는 모든 處理法”이라고 하였다. 이들 外에도 여러 가지의 定義가 있다. 卽 vulcanization 이란 주로 可塑性고무를 彈性고무 혹은 굳은 고무 狀態로 轉換시키는 工程이라고 하였다. 이 工程이란 高分子鎖의 反應性인 場所에서 結合이 이룩되는 것을 말하며 cross-linking(架橋結合)이라고도 알려져 있다. 如何問에 vulcanization 이란 用語는 實質的인 架橋結合工程 뿐만이 아니라 架橋을 만드는 方法도 포함된다는 것이다. 英글로색슨 민족국가들에 있어서는 흔히 非架橋結合 및 架橋結合 彈性高分子間의 區別을 하지 않을 수가 많다. 따라서 라바(rubber)라는 用語는 두가지의 狀態 各各에 對하여 모두 適用된다는 것이며 생고무(raw or crude rubber) 및 加黃고무(crosslinked or vulcanized rubber)의 어느 것도 rubber 라고 할 수가 있다는 것이다. 國際標準機構(ISO)는 現在 非架橋結合生成物을 rubber 라고 表現하지 말아야 할 것인지, 架橋結合彈性體를 彈性體(elastomers)라고 表現하여서는 否되는지에 對하여 考慮中에 있다. 이와 같은 區分을 짓는 것은 有用하며 要望되는 일이라고 생각되며 實際로 독일어를 使用하는 국가들에서는 架橋結合生成物에 대하여 elastomer 란 用語를 使用하고 있지만 여하간에 엄밀한 定義를 내리야 할 問題이다. 工業技術文獻에는 elastomer 에 대하여 定義하기를 “라바와 비슷한 높은 리질리엔스(彈性限界까지 變形시켰을 때에 所要된 일)를 가지고 있는 有機高分子物質”이라고 하였다. 그러나 리질리엔스 狀態를 規定하는 明確한 標準은 없다. 非架橋結合體가 出發物質인 경우나 고무彈性(rubberelastic)性質을 가지고 있기는 하나 架橋結合을 이룩하지 못하는 高分子도 elastomer 의 定義안에 들 수가 있다고 한다. 最近의 ISO 定義는 고무彈性(rubberelastic)性質을 가지고 있지만 하면 架橋結合能이 없는 高分子일지라도 elastomer 의 범주內에 포함된다고 하였다. 이 定義에 의하

※ 慶熙大學校工科大学

던 elastomer란 弱한 스트레스에 依하여 變形되었다가 急速히 原形에 가깝게 復歸되는 高分子物質이라고 하였다. 이 定義는 그러나 여러 專門家들의 意見에 依하여도 明確하지 못하며 너무 廣範圍하다는 理由로 理在論議中에 있다. 彈性을 갖은 物質이라도 온도에 따라서 定義가 달라질 수가 있으므로 ISO의 定義는 溫度限界없이 兩者를 區分하기는 어렵게 된다.

前記한 바와 같이 非架橋結合體도 때로는 elastomer라고 부르고 있기 때문에 다음과 같은 難點이 생기게 되는 것이다. B. Vollmert에 依하던 elastomer일지라도 架橋結合을 하지 않고 있으면 plastomer와 같은 것이라고 하였다. 架橋結合體 或은 高度로 彈性인 最終製品을 만들때에 그 出發物質이 液體 또는 注造型物質인 경우에는 이들 物質을 elastomer라고도 할 수가 없게 된다. 따라서 elastomer라는 用語 및 이의 正確한 定義는 最終의 架橋結合體에 限하여 適用될 수가 있으며 出發物質에 對하여는 elastomer의 定義에서 除外되어야 한다는 것이다. W.D.K.-Leitlinie에 依하면 “elastomer(彈性體) 및 vulcanized rubber(加黃 고무)는 同意語”라고 하였다. 따라서 彈性體 또는 加黃 고무는 于先 非結晶體이어야 하며 2次轉移點이 實溫 以下인 高分子性質로서 分子鎖가 허술하게 或은 完全하게 架橋結合을 이룩하고 있거나 或은 마크로부라운運動(分子全體가 움직이는 운동)이 아닌 마이크로부라운運動(分子의 一部, 세그먼트가 움직이는 운동) 또는 原子間의 運動이 可能하게끔 構造上으로 均一하게 固定되어 있어야 한다는 것이다. 생고무 및 加黃고무(或은 rubber 및 elastomer)에 對한 差別을 지었음으로 고무彈性(rubber-elasticity) 및 彈性體—彈性(elastomer elasticity)의 差別에 대하여 생각하여 보는 것도 架橋工程을 理解하는데 重要할 것이다. 이 兩者는 物理적으로 同一한 것처럼 보이지만은 고무—彈性物質은 그의 化學的 構造가 固定되어 있지 않기 때문에 高溫에서 또는 永久荷重을 걸었을 때에는 完全한 플라스틱變形이 이어나게 되며 한편 彈性體—彈性인 物質은 構造가 固定되어 있기 때문에 플라스틱狀態로는 되지 않는다. 그러나 다만 老化, 分解, 轉位 등에 依한 化學的 變化를 받으면 이 構造는 變하게 된다. 이 變形運動의 差異가 바로 이들 兩者의 區분이 될 것이다. 이 定義에 依하면 vulcanization이란 用語의 正確한 뜻을 定하기는 비교적 쉬울 것이다. 加黃過程에서 rubber-elastic plastomer가 elastomer-elastic elastomer로 轉換되는 것이다. 그러나 이 定義도 絶對적으로 完全한 것은 못된다. 예를 들면 “에보나이트”는 이 定義에 들지 못하는 것이다. 그러므로 vulcanization이란 用語는 rubber elastic elastomer가 elastomer-elastic狀態의 elastomer로 되

었다가 다시 steel-elastic狀態인 完全히 架橋結合된 硬質體로 轉換되는 모든 反應을 뜻하고 있다.

天然고무 및 이와 비슷한 構造를 갖은 合成고무를 架橋結合시키는 唯一한 工程으로, 歷史적으로 由來된 黃을 加하는 方法을 vulcanization이라고도 하였었다. 그러나 새로운 많은 高分子物質이 紹介되었고 이들 中에는 黃과는 反應이 없고, 그 代身에 다른 機構로 架橋結合을 시켜야 하는 경우가 생겨 났으며 黃에 依한 加黃은 단지 가장 一般的인 架橋結合工程의 하나의 例로 存在하는 것으로 생각하게 되었다. 어떠한 學者는 vulcanization 및 crosslinking도 엄격히 區分되어야 한다고 主張하고 있다. vulcanization이란 黃 및 黃供與體들 만으로 架橋結合이 이루어지는 것을 말하며 crosslinking이란 黃없이 되는 것을 말하고 있다. 本文序頭에서도 言及하였지만 vulcanization의 同意語로 curing 또는 crosslinking 등의 用語가 아직도 一般的으로 使用되고 있으며 우리 말의 “加黃”이 이 모든 뜻을 含有하고 있다면, 또한 前述한 모든 定義에 概念을 綜合한다면 vulcanization을 “加黃”이라고 하는 代身に “黃”字가 붙지 않는 다른 用語로 制定할 必要가 있지 않을까 하는 생각도 든다.

2. 架橋結合의 影響

加黃은 앞서 定義한 바와 같이 고무—彈性物質이 彈性體—彈性物質로 轉換되는 工程이므로 後者の 性質은 加黃工程에 依하여 결정적인 影響을 받게 된다. 特別히 모듈러스, 硬度, 彈性性質, 膨脹性 등이 加黃進行過程에서 현저하게 改質되는 것이다. 性質이 變化하는 程度는 加黃補助劑들의 선택 및 加黃條件에 따라 左右되며 기타의 인장강도, 가스透過性, 低溫可撓性 및 電氣抵抗性은 加黃도에 依하여는 變 變化한다. 可能的한 限 가장 좋은 性質을 갖은 고무加黃體를 얻기 위하여는 加黃劑의 組合을 適合하게 할 것은 勿論이며 最適加黃條件을 樹立하여야 한다. 이때에 經濟的인 考慮도 重要한 要素가 된다. 다음에 架橋結合도에 따라 變하는 고무의 가장 重要한 性質의 몇 가지에 對하여 알아 보기로 한다.

2.1 架橋結合度

모듈러스(modulus)라고 하면 “物質을 變形시키는데 必要한 힘”을 말하는 것으로서 “所定の 伸長率에서의 인장스트레스”가 된다. 彈性모듈러스(或은 彈性率, elastic modulus)는 剪斷모듈러스(或은 쉬어의 모듈러스, modulus of shear), 剛性率(rigidity) 등의 彈性率을 總稱하는 것으로서 여기서 말하는 모듈러스와는 다

른 것이다. 各各의 고무分子는 서로가 結合되어 있지 않는 狀態에서는 特히 高溫에서는 物質內에서 어느 程度 自由롭게 運動하고 있으며(마크로분자운 運動) 可熱性(plastic)物質이라고 말할 수가 있다. 力學的으로나 熱力學的으로나 不可逆的인 뉴우톤의 흐름을 나타내며 可塑性인 限界內에서는 이 物體에 加하여지는 힘에 對하여 크게 抵抗하지 못하는 것이다. 이 때에는 모듈라스는 극히 작은 것이다. 그러나 加黃에 依하여 架橋 結合된 個個의 高分子의 數가 커질수록 이 物體를 變形하는데 所要되는 힘이 커지며 또한 그 加黃體는 剛性이 커지는 것이다. “모듈라스特性”이라는 用語가 가끔 使用되는데 이것은 所定の 伸張率, 例를 들면 300% 伸張率에서의 引張스트레스에 對한 加黃時間의 效果를 나타내는 일이다. 다시 말하면 “所定伸張率에서의 引張스트레스의 特性”이라고 하는 것이 더 適合할 것이다. 所定伸張率에서의 引張스트레스는 實質的으로 形成된 架橋結合의 數, 即 “加黃度 或은 架橋結合度”에 比例한다. 따라서 所定伸張率에서의 引張스트레스 및 架橋結合度間의 相互關係는 다음의 方程式 1과 같이 나타낼 수가 있다.

方程式 1.
$$f = pRTA_0^{-1}M_c^{-1}(\lambda - \lambda^{-2})$$

即, f (架橋結合密度) = 所定伸張率에서의 引張강도 이 方程式에서

f : 伸張率, λ 까지 잡아 당기는데 要하는 힘

p : 고무의 密度

R : 가스定數(8.3143)

T : 絕對溫度

M_c : 두個의 架橋結合間에 있는 高分子의 平均分子量

A_0 : 試驗片의 斷面積

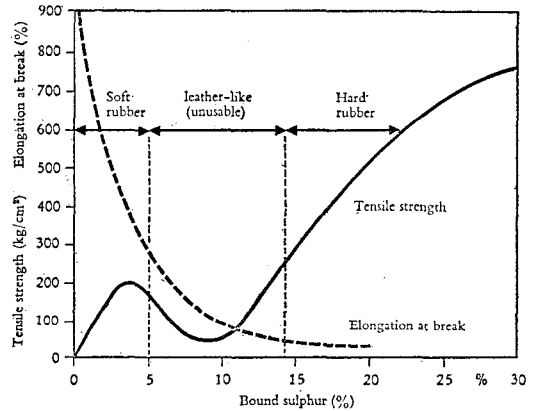
上記한 方程式을 보면 密度, 試驗온도, 시험片의 크기 및 伸張率을 一定하게 하면 伸張率, λ 에서의 引張스트레스, f 는 두個의 架橋結合間에 있는 分子量의 逆數의 函數가 된다. 即 網狀分子鎖의 거리가 가까울수록 架橋結合 사이와 分子의 세그먼트가 짧아지며 또한 所定伸張率에서의 引張스트레스가 높아진다. 反對로 加黃體의 架橋結合度는 所定伸張率에서의 引張스트레스로부터 算出할 수가 있다. 모듈라스, 即 所定伸張率에서의 引張스트레스는 高分子의 化學的構成 및 架橋結合의 性質과는 完全히 獨立的이다. 伸張率, λ 의 函數인 引張스트레스, f 는 方程式 I_a 에서와 같이 容積, v 의 單位로 計算될 수도 있다.

方程式 I_a :
$$f = vKT(\lambda - \lambda^{-2})$$

2.2 引張强度

引張 강도는 所定伸張率에서의 引張스트레스 및 강

도와는 달리 架橋結合의 數에 따라서 連續的으로 上昇하는 것은 아니다. 그 대신에 最適狀態에 이르기까지 架橋結合數와 더불어 上昇하고 그後에 架橋結合이 繼續되어 過一架橋結合을 하기 시작하면 심하게 떨어져 된다. 그러나 架橋密度가 증가함에 따라서 몇몇 종류 의 고무는 이 引張강도가 다시 急上昇한다. 다음의 그림 1이 이 關係를 나타내고 있다. 그러므로 引張강도는 最適加黃度에 到達하였거나 未하였거나에 相關없 이 나타나는 所定伸長率에서의 引張스트레스와 比較할 수가 없다.



〈그림 1〉 切斷時的 引張강도 및 신장률에 대한 結合黃量의 영향

逆說의인것 같이 보이지만 加黃고무의 黃含有量이 증가함에 따라서 引張강도는 우선 증가하나 소위 “가죽상태”에 도달할 때까지 다시 떨어졌다가 에보나이트 상태에 도달할 때까지 다시 상승하게 된다. 이것은 마치 黃含有量이 증가하여도 架橋結合을 계속적으로 進行 되지 않는 것처럼 보이며 또한 “가죽상태”에 도달할 때 에 黃이 副反應에 消費되는 것처럼 보인다. 그러나 이것은 믿기가 어렵다. 이것은 아마도 分子鎖의 配向에 依한 結晶化에 基因된 것이 아닌가 생각되며 天然고무, 生고무도 이것을 잡아 당기면 어느 程度의 높은 引張 강도를 나타내는 것이다. 이 理由는 生고무가 結晶化 됨으로써 더 질기게 되기 때문일 것이다. 配向或은 結晶에 依한 영향도 역시 加黃고무에서 볼 수가 있다. 例를 들면 天然고무와 같이 잡아 당겼을 때에 結晶하는 現象을 나타내는 高分子物質들은 克填劑의 添加없이도 工業的으로 使用可能한 성질을 가지는 加黃體가 된다 는 것이며, 한편 非結晶高分子物質은 카아본 블랙이나 기타의 充填劑를 添加하지 않고서는 加黃體로서 使用 할 수가 없다는 것이다. 상당히 많은 量의 黃을 添加 하면 이 黃이 分子內에 들어가게 되어 고무가 配向하 는 能力을 방해하며 또한 伸張할 때에 보다 질기게 되 는 能力을 박탈 당하는 것이다. 結晶性인 配向을 하지

않는 고무에 있어서는 過一架橋結合(overcrosslinking)으로 말미암아 인장강도는 덜 減少된다. 그 理由로는 黃을 그 以上 加하지 않으면 架橋結合이 可能한 鎖上의 모든 位置가 最終적으로 黃에 의하여 結合되는 까닭에 지금까지 이르지 못한 인장강도에 도달하게 되는 것이라고 생각된다. 이 狀態에서는 인장강도는 순수한 化學的 結合에 基因되는 것이며 結晶化現象은 除外된다고 한다. 이 說明은 天然고무에 대하여는 잘 들어맞는 이야기지만은 기타 고무에 대하여는 그러지 못할 때가 있다. styrene-butadiene 고무 및 polybutadiene 과 같은 非結晶性의 고무의 인장강도 역시 過一架橋結合 狀態에서는 떨러지는 것이다.

2.3 切斷時的 伸長率 및 Permanent Set

그림 1에서 나타낸 바와 같이 切斷時的 伸長率は 架橋結合度가 증가함에 따라 減少한다. 卽 伸長率의 값이 작아지는 方向으로 漸近線으로 움직인다.

Permanent set(tensile set, compression set)도 亦是 架橋結合位置의 數가 증가할수록 점점 적어진다. 따라서 특히 低 Permanent set를 갖어야 할 製品에 있어서는 항상 높은 架橋結合度가 要望되는 것이다. 一般적으로 架橋結合度가 彈性에 比例하는 것과는 反對의 現象을 나타낸다.

2.4 彈性(Elasticity)

彈性體—彈性(elastomer-elasticity)은 chain segment間的 可逆的 位置變化(마크로분자운 운동)으로 基因되며 적은 힘으로도 높은 彈性變形을 가져오는 것을 보아 알 수가 있다. 고무分子들은 플라스틱狀態에서는 變形後에 다시 原形으로 돌아갈려는 힘이 없이진다. 反面에 分子들이 架橋結合으로 서로가 連結되어 있으면 變形後에 다시 原位置에 復歸하려고 한다. 架橋結合의 數가 增加할수록 團分子 或은 그들의 segment는 서로가 堅固하게 連結되기 때문에 變形이 끝나면 다시 原位置에 돌아 갈려고 하는 傾向, 卽 彈性體彈性이 보다 커진다. 다음의 方程式 2에서 나타난 바와 같이 彈性 및 架橋結合密度間에는 架橋結合密度 및 所定伸張率에서의 인장스트레스間에 存在하는 것과 같은 相互關係가 있다.

(彈性, elasticity=f(crosslink density)

$$\text{方程式 2. } W = \frac{1}{2} p R M_c^{-1} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)$$

여기서 W : 彈性

p : 고무의 密度

R : 가스定數

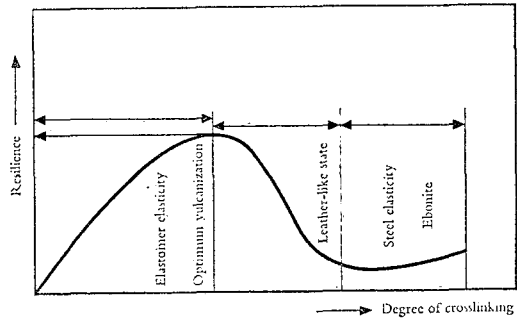
T : 絕對溫度

M_c : 두個의 架橋結合間에 있는 고무分子의

平均分子量

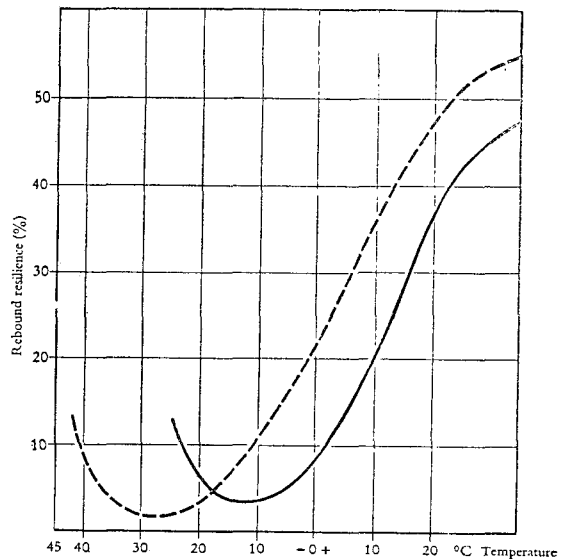
$\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$: 延伸前에 對한 延伸間의 試片의 標點거리와의 관계

方程式 2는 方程式 1에서와 같이 彈性體—彈性이 架橋結合의 數에만 영향을 받으며 化學的 性質과는 相關이 없다는 것을 보이고 있다. 그러나 方程式 2는 架橋結合의 어느 限界內에서만 適用된다. 萬一 상당히 過一加黃된 加黃體는 그의 탄성체—탄성이 감소되며 또 加교결합도가 그 이상 증가하면 ebonite 限界內에서 소위 Steel-elasticity로 變한다.



<그림 2> Rebound resilience 및 加교결합도와와의 관계

강철—탄성(steel-elasticity)으로의 轉移는 事實上 巨大分子들이 堅固하게 固定되는 것을 뜻하는 것이므로 마이크로분자운運動은 實際로 不可能하게 된다. 다시 말하면 지나치게 많이 架橋結合이 이루어졌거나 또는 低溫에서 分子들이 完全히 얼어붙어 버린 것으로서 다음



<그림 3> Rebound resilience 및 온도와의 관계

의 彈性—溫度曲線을 보면 凍結帶(freezing zone)에서 소위 最少彈性(elasticity minimum)이 나타남을 알 수가 있다. (그림 3)

그림 3에서 보는 바와 같이 steel-elasticity는 低溫帶에서 曲線의 끈이 올라가 있다. steel-elasticity는 또한 主鎖, 側鎖 或은 架橋結合內에서의 原子間距離가 變함으로서 일어나는 것으로서 力學的 및 熱力學的으로 可逆的이며 Hook의 法則에 잘 順應된다. 反面에 彈性體—彈性(elastomer-elasticity)은 力學的으로는 可逆的이나 熱力學的으로는 非可逆的이다. 前述한 바와 같이 plastic 變形은 이들과는 다르며, 이것은 兩자가 모두다 不可逆的이다.

2.5 低溫可撓性(Low-Temperature Flexibility)

그림 3에서와 같이 加黃體의 Elastomer-elasticity는 一定 온도까지 떨러짐에 따라 減少한다. 그런데 이 온도는 最少탄성이 나타나는 點, 或은 第2次 轉移點으로서 elastomer-elasticity가 steel-elasticity로 變하게 된다. 이 온도에서 加黃體는 elastomer-elasticity를 잃게 되며 이 以上에서는 加黃體는 可撓性을 갖게 된다. 따라서 低溫可撓性은 彈性和 緊密한 關係를 가지고 있다. 第2次 轉移點은 加黃體에 따라 同一한 彈性일지라도 달리 나타난다. 室溫에서 比較적으로 높은 탄성을 갖인 加黃體는 상당히 낮은 온도에 도달할 때까지도 凍結되지 않는다. 그래서 比較적으로 좋은 저온 가요성을 가지게 되는 것이다. 상당히 高度의 硬化度를 갖인 加黃體는 보통 높은 彈性을 갖이므로 이 때에도 比較적으로 좋은 저온 가요성을 나타내게 된다.

2.6 膨潤(Swelling)

非架橋고무는 餘他의 高分子들과 마찬가지로 內部的 凝集力을 잃어버릴 때까지 용매를 吸收하여 팽윤되었다가 分子들이 용해되어 溶液이 되어 버린다. 이 工程에서는 平衡狀態에 도달하지 않는다. 용매에 의하여 高分子에 滲透壓(osmotic pressure)이 걸리며 이 壓力이 重合體의 凝集力보다 커지기 前에는 swelling은 일어나지 않는다. 滲透壓에 關하여는 Huggins, Flory 및 Zimm이 理論的으로 研究하였고, Bawn 및 共同研究者, Outer 및 共同研究者 그리고 Rochow 등이 實驗的으로 究明한바 있지만 소위 Flory-Huggins 方程式(方程式 3)으로 알려져 있다.

式程式 3. 滲透壓

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RTd_1}{M_1d_2^2} \left(\frac{1}{2} - \mu \right) C$$

여기서 π : osmotic pressure

C : 濃度

R : 가스定數

T : 絕對溫度

M_2 : 重合體의 分子量

M_1 : 溶媒의 分子量

d_1 : 溶媒의 密度

d_2 : 重合度의 密度

μ : 相互定數 各各의 重合體—溶媒系에 따라 다르며 이것은 效率的인 용매인 경우 約 0.5 이다.

式程式 4. (Flory-Rehner 方程式)

$$-\left[(1-v_2) + v_2 + xv_2^2 \right] \\ = \left(\frac{V_1}{\bar{v}_2 M_c} \right) \left(1 - \frac{2M_c}{M} \right) \left(v_2 \frac{1}{3} - \frac{v_2}{2} \right)$$

式 4에서

v_2 : 팽윤시의 고무의 용적비

V_1 : 용매의 分子量

\bar{v}_2 : 重合體의 比容

x : 重合體 및 용매間의 相互定數

M : 架橋前의 重合體의 分子量

M_c : 두個 架橋結合間의 重合體鎖의 分子量

그러나 팽윤量은 架橋度에 의하여 크게 영향을 받지 않고 主로 重合體 및 용매의 化學構造에 左右되는 것이나 凝集 Energy 密度(cohesive energy density), e 는 方程式 5에서와 같이 彈性體 및 용매의 分子容 V 에 對한 不活性函發물熱(molar heat), Li 의 比로 나타낼 수 있으며 이 密度 e 가 상당히 적으면 높은 溶解度가 기대되며 따라서 많이 팽윤되리라는 것을 알 수가 있다.

式程式 5. 응집 에너지 밀도(cohesive energy density)

$$e = \frac{Li}{V}$$

그러므로 強力한 팽윤作用을 받을 것이 예상되는 곳에 使用될 重合體는 最高架橋度에 도달할 때까지 加黃하여야 할 것이다.

滲透壓의 測定方法中 특히 French-Ewart法 및 Sands Johnson法이 보편적이다.

方程式 3에 나타난 바와 같이 滲透壓은 架橋結合에 의하여 重合體의 分子量(M_2)이 증가함에 따라 떨러지게 된다. 即 덜 팽창하게 되는 것이다. 이 事實은 架橋結合이 增加함에 따라 重合體分子의 凝集機構가 보나 強해지므로 一定한 용해력을 갖인 용매에 의하여 덜 팽윤하게 되리라는 것은 손쉽게 이해할 수가 있다. 따라서 架橋結合된 高分子物質은 다만 팽윤할 뿐이고 용해되지는 않으며 架橋度가 증가할수록 팽윤은 감소

된다. 架橋結合의 數 및 팽윤間에는 인장스트레스 및 架橋密度間에 存在하는 것과 같은 直接的인 比例關係는 없다. 그러나 다음의 方程式 4에서와 같이 訂正因子를 使用함으로써 또는 P.J. Flory 및 J. Rehner의 或은 方程式으로 發展시키므로써 그의 關係를 맺을 수가 있다. 이 方程式 4는 다시 G. Kraus에 依하여 修正된 바 있다. 이 關係式은 架橋結合度가 증가할수록 공격증가율은 점점 적어진다는 것을 나타내고 있다.

2.7 硬 度(Hardness)

架橋結合度가 增加됨에 따라서 硬度는 所定伸張率에서의 인장스트레스와 마찬가지로 steel-elastic 狀態에 到達할 때까지, 即 에보나이트가 될때까지 급진적으로 增加한다. 硬度 및 所定伸張率에서의 인장스트레스 測定은 비슷한 方法으로 한다는 것을 생각하면 別로 놀랄 것은 없다. 인장스트레스는 一定한 變形을 갖어 오기 위하여 所要되는 힘을 測定함으로써 알 수 있게 되듯이 硬度測定도 一定한 變形點을 가지고 나타내게 된다. 即 바늘이나 볼(ball)에 의하여 變形에 所要된 힘을 스프링 발란스로 나타내게 한 것이다.

2.8 가스透過性(Gas Permeability)

彈性體의 架橋度가 증가하면 가스가 그 物質을 뚫고 나가는 능력이 감소된다. 따라서 一般的으로 잘 加黃된 彈性體는 덜 架橋한 加黃體보다 가스透過性이 적다.

2.9 熱安定性(Heat Stability)

熱安定性은 인장스트레스나 彈性과는 달리 架橋度와는 直接的인 關係가 없다. 代身에 高分子重合體의 化學的 구조와 관계가 있으며 특히 架橋가 이루어질 때의 結合의 化學的 性質과 큰 關係가 있다. 即 架橋된 位置에 있는 化學結合의 結合 energy가 熱安定性에 決定的인 영향을 미치게 하는 것이다.

2.10 加黃體의 物理的 性質과 架橋結合度와의 關係

架橋結合度의 影響下에서는 인장강도는 廣範圍한 最大値를 가지게 된다. 即 架橋가 훨씬 덜 이루어졌을 때나 또는 지나치게 이루어졌을 때의 두 경우에는 兩者가 다 낮은 인장강도値를 나타낸다. 引裂抵抗에 관하여도 비슷한 關係가 있다. 그러나 最大値는 좁은 범위 內에서 나타나며, 最大引裂強度일때 보다는 상당히 낮은 架橋密度일 때에 最大引裂抵抗値를 보인다. 耐摩耗性은 架橋結合이 不充分할 때 보다는 오히려 지나쳤을 때에 더 크게 나타난다. 반발 리질리언스(rebound resilience), dynamic damping 및 疲勞龜裂(fatigue

cracking) 등은 架橋度가 높아질수록 어느 程度 改良된다. 永久伸張率 및 永久壓縮率은 架橋度가 증가할수록 낮아진다. 切斷時의 伸張率은 架橋度가 函數가 되며 製品 종류에 따라 덜 架橋되었을 때가 有利할 때가 있고 過一架橋時가 보다 좋을 때가 있다. 예를 들면 고무줄은 높은 伸張率이 必要로 되며 이 때에는 고무가 덜 架橋結合되어 있어야 한다. 萬一 높은 伸張率이 不必要할 때, 即 높은 인장스트레스가 必要할 때에는 약간 지나치게 架橋된 것이 有利하게 된다.

지나치게 未加黃이거나 過加黃일 때에는 耐老化性이 좋지 않다. 耐老化性은 最適加黃時가 가장 좋다.

疲勞抵抗에 關한 De Mattia 試驗結果를 보면 架橋結合密度에 따라 크게 左右되는 것을 볼 수가 있다. 過一架橋된 加黃體의 疲勞抵抗은 이 試驗에서 急降下함을 나타내었다. 天然고무 加黃體의 靜的耐오존 試驗結果를 보면 架橋結合密度는 耐오존性에 영향을 미치지 못하는 것으로 보인다. 그러나 심하게 過一加黃된 SBR은 오히려 耐오존性이 좋아진다고 한다. 약간 過一加黃된 架橋結合狀態도 亦是 대개의 경우에 耐팽윤性 및 低溫可撓性에 關하여 좋은 영향을 준다. 架橋結合度에 의하여 영향을 받는 物理的 性質을 요약하여 보면 다음과 같다.

顯著하게 영향을 받는 性質 :

- ㄱ) 인장스트레스
- ㄴ) 절단시의 신장율
- ㄷ) 고온에서의 반발 리질리언스
- ㄹ) 고온에서의 dynamic damping
- ㅁ) 인렬저항(引裂抵抗)
- ㅂ) 永久 및 壓縮伸張率
- ㅅ) 피로저항(悲蓄積)
- ㅇ) 耐팽윤성

덜 영향을 받는 性質 :

- ㄱ) 인장강도
- ㄴ) 실온에서의 반발 리질리언스
- ㄷ) 실온에서의 Dynamic damping
- ㄹ) 耐마모성
- ㅁ) 가스透過性
- ㅂ) 저온可撓性
- ㅅ) 耐至性

다음의 性質들은 架橋結合이 약간 不充分하게 되었을 때에 가장 좋다.

- ㄱ) 인렬저항
- ㄴ) 피로龜裂(De Mattia)

다음 性質들은 最適加黃時에 가장 좋다.

- ㄱ) 인장강도
- ㄴ) 인장스트레스

ㄷ) 耐老化性

ㄹ) 耐마모성

다음 性質들은 架橋結合이 약간 지나쳤을 때에 가장 좋다.

ㄱ) 반발 리질리엔스

ㄴ) 永久伸張率

ㄷ) 永久壓縮率

ㄹ) dynamic damping

ㅁ) 마르텐의 壓縮롤링불試驗(熱蓄積)

ㅂ) 耐靑윤성

ㄱ) 저온可撓性

ㅇ) 耐오존性(SBR)

參考文獻

1. Vulcanization and vulcanizing agents, W. Hofman London: Maclaren and Sons Ltd.
2. Introduction to rubber technology, M. Molton.
3. Theories of vulcanization, J. Glazer and F.H. Cotton.

<TOPICS>

고무배합설계문제에 콤포우타를 利用

제목만도 우리나라 고무공업에서는 어쩐지 “힘든다”로 느껴진다.

1960年 中半以後에 총괄적인 경영관리에 이용되던 “PPBS”, “MIS”, “컴퓨터”, “시스템” 등의 용어도 1969년경에 pick 를 올렸고, 지금은 많은 분야에서 콤포우타가 이용되고 있으며 일본에서는 고무배합설계에도 이용된다.

고무공업의 급신장, 품질경쟁의 치열, 원가절하에 의한 이익성등으로 콤포우타의 필요성은 날로 늘어나지만 여러가지 형편상 如意치 못하니 여기 총설내용을 읽고 미리 공부해 두자는 뜻에서 “最近 고무배합설계특집號(1)”로 日本고무協會誌 7月號 581 p.를 소개한다

트메틸렌 矽素 共重合體

最近 많은 矽素化酸素의 高分子 hetero鎖 化合物[R R' Si R''_n]이 非常한 關心을 끌고있다. 특히 矽素 methylene 이나 矽素三 methylene link 를 가진 Polymer 鎖의 高撓性에 關心을 모으고 있다.

矽素原子의 置換基에 Phenyl 基를 가진 Polymer 는 耐熱性은 우수하지만 glass 轉移點이 높다.

dimethyl phenyl 矽素三methylene 共重合物의 合成은 1, 1-dimethyl-1-矽素 cyclobutane 과 1-methyl-1-phenyl-1-矽素 cyclobutane 을 各種 分子量의 比로 Ar-gon 氣流中에서 180~190°C 에서 反應시킨다.

生成物의 透明度와 均一性과는 共重合物의 통계적 構造形成을 證明하는 것으로서 共重合物의 粘度는 1.5 0~3.80, 分子量分布는 silicone 고무의 3~8의 바락스 키에 비교하면 극히 좁은 것으로 Mw/Mn=1.9~2.0 이다. 또 poly dimethyl phenyl 矽素三methylene 結合 대신에 methyl phenyl 矽素三 methylene 을 넣으면 그 量에 直線의 比例되어 그 glass 轉移溫度가 上昇된다. 이 共重合物의 加黃고무는 silicone 고무와 有機고무의 中間位로 보아도 좋다.

polymer Friends, 10, 448 (1973)

Isoprene-Styrene Block Copolymer

近年 Diene 炭化水素와 Vinyl 芳香族化合物을 基材로 된 block copolymer 의 合成에 많은 發展을 보이고 있다. Styrene-isoprene-styrene 의 구조와 isoprene-styrene-isoprene-styrene 의 구조를 가진 것에 대하여 各種 分子量의 것, isoprene' styrene 의 比率에 대한 검토를 하고있다.

Block 共重合物은 Lithium 有機化合物의 存在下에서 炭化水素溶媒中에서 연속적 중합으로 生成된다.

결과로 styrene 이 20~50% 化合結合狀態로 含有된 block 共重合物은 天然고무에 carbon black 을 充填한 加黃고무와 비슷한 物性을 가지며 casting 이나 押出加工은 在來方法으로도 가능하다. 산화구소, 白堊, paly-isobutylene, Waseline 油脂를 넣으면 強度指標는 低下된다. 이 block 共重合物은 良好한 誘電特性을 가지고 있다.

Polymer Friends, 10, 448(1973)