

# Chloroprene 고무의 시험방법의 개요

許 東 變※

## 1. 일반적 개요

### 1.1 서 언

합성고무 CR(이하 CR이라 한다)은 클로로프렌(2-클로로-1,3 부타디엔,  $\text{CH}_2-\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ )의 중합물로 특히 耐熱性, 耐油性, 耐燃性 등이 좋으므로 각종 공업용 고무제품에 널리 사용되고 있다. 이와 같은 CR 본래의 특성도 있지만 形, 配合에 따라 그 特性이 다소 좌우된다.

이 시험방법의 개요는 KS 규격사인 “합성고무 CR의 시험방법”에 대한 해설로서 시험방법을 좀 더 쉽게 이해할 수 있도록, 또 초보자도 이해할 수 있도록 하고자 하는 목적에서 기술하고자 한다.

### 1.2 製造方法

CR 製造工程圖 및 各 工程의 설명은 다음과 같이 요약한다.

#### A. 모노비닐 아세틸렌 생성공정 精製

아세틸렌에 압력을 가하면서 염산 산성의 뉴우란드 촉매액 중에서 중합반응을 일으켜 모노비닐 아세틸렌을 만든다.

#### B. 클로로프렌 생성공정

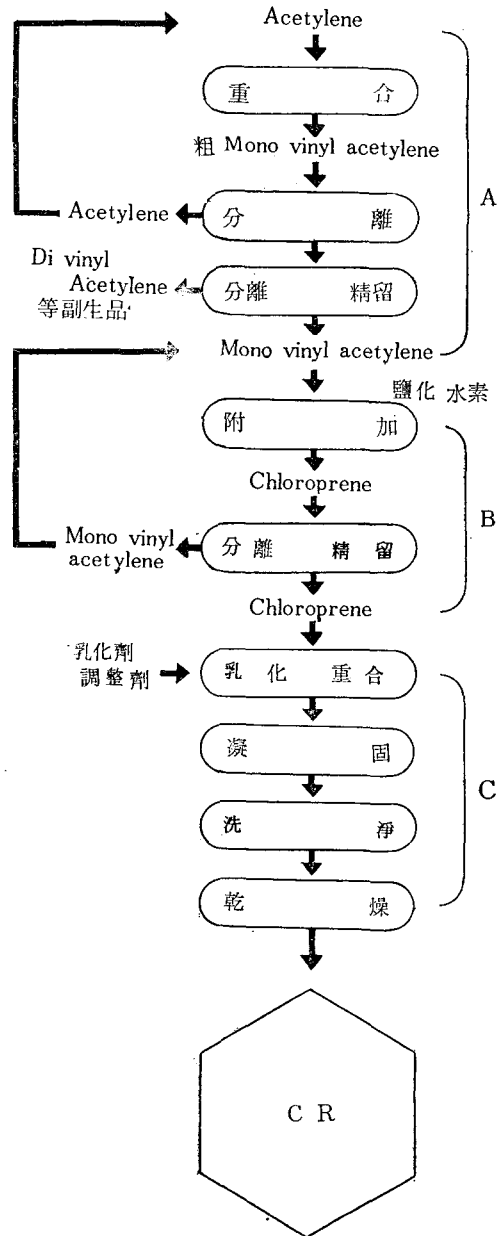
反應物인 모노비닐 아세틸렌을 分離精製하여 클로로프렌 생성공정으로 보낸다.

여기서는 鹽化銅, 其他를 염산에 녹인 촉매액과 모노비닐 아세틸렌을 접촉시켜 鹽化水素를 가하여 클로로프렌을 생성한다.

이 반응은 二鹽化物이나 界性體를 生成시키는 副反應이 일어남으로 엄밀한 반응조건의 관리가 필요하다. 클로로프렌은 精製하여 다음 工程으로 넘긴다.

#### C. 중합공정

중합은 대부분 乳化變合法으로 물과 로진산비누를 유화제로 하여 硫磺산염 촉매로 중합시킨다. 黃變性形은



※ 國立工業標準試驗所

黃 또는 黃化合物을, 非黃變性形은 머르칼탄을 調整劑로 첨가한다.

調整劑는 중합물의 분자량을 조정함과 동시에 중합물의 安定性, 均一性을 얻는데 필요하다. 또 반응중에 생성되는 유리 염산을 중화시키고자 소량의 수산화나트륨을 가하여 중합체로 轉移되는 것을 방지한다.

얻어진 라텍스는 特殊方法으로 sheet化하여 rope 狀으로 한 다음 打粉하고 棒塊狀으로 제단하여 CR 生고무를 얻고 포장한다.

重合工程의 調整에 따라 여러 가지 品種이 얻어진다.

이 때 포장 前에 타르크 등을 打粉함으로 KS 규격의 3. 시료채취방법에서는 시료 표면에 부착된 타르크 등을 솔 또는 칩으로 뿔 수 있는대로 깨끗하게 제거하는 것을 규정하고 있다.

### 1.3 CR의 種類 및 特徵

CR을 大別하면 黃變性形과 非黃變性形의 2가지로 나눌 수 있다. 우리 나라에서 많이 사용되고 있는 종류를 보면 다음 表 1과 같다.

表 1

製造社會	商品名	非黃變性形	黃變性形
Du Pont (美國)	Neoprene	W WM-1 WHV WD WRT WX WB	GNA GRT GT
Bayer (獨逸)	Perhanc	210 211 230 110	
昭和 Neoprene (日本)		W WM-1 WHV WRT WX WB	GS GRT
電氣化學 (日本)	Chloroprene	M-40 M-30 M-120 SS S-40 EM-40	PM-40

黃變性形은 黃으로 變性시키고 치우람 디설파이드를

안정제로 사용하고 있으며 非黃變性形은 이것들을 함유하지 않고, 分解로 인한 遊離黃이나 가황촉진제를 낼 수 있는 物質도 함유하고 있지 않으면서도 黃變性形보다 안정하다.

이와 같은 제조상의 차이로 兩者는 가공성, 가황속도, 가황고무의 물리적 성질(表 2) 등에 差異가 생긴다.

表 2

非黃變性形	黃變性形
加工性 CR의 저장안정성이 좋다. 로우러 粘着性이 적다. 混練時 發熱이 적다. 短時間에 混練된다. 加黃速度를 變化시킬 수 있다.	可塑效果가 좋다. 粘着性이 크다. 加黃時 型흐름성이 좋다. 加黃이 빠르다.
加黃고무의 特性 引張強度가 크다. 압축영구줄음성이 적다. 耐熱性이 크다. 明色製品이 얻어진다. 非汚染性 製品이 얻어진다.	引裂抵抗이 크다. 反撥彈性이 크다.

### 1.4 黃變性 CR와 非黃變性 CR의 識別方法

#### 1.4.1 物理的 方法

(I) CR中 黃變性形과 非黃變性形의 識別方法은 表 3과 같다.

다만 무우늪검도 變化는 다음 방법으로 行한다.

(i) 시험로우러의 간격을 1mm로 하여 3분동안 素練한다.

(ii) 가황촉진제, 피페리딘펜타메틸렌·치오카아바메이트(piperidine Pent amethylene dithiocarbamate)를 CR 100部(重量)에 관하여 0.5部를 加하여 5分間 溫練한다.

表 3

	黃變(GNA, 性形 PM-40)	非黃變性形(W, M-40)
外觀, 色相	褐色	淡黃色 또는 白色
紫外線照射	紫色螢充을 낸다.	淡青色 또는 無色
日光曝露(10日間 晴雨不問하고) 時의 色變化	暗褐紫色	淡褐色
무우늪검도變化	減少한다.	현저하게 減少하지 않는다.

(iii) 무우너  $ML_{1+4}(100^{\circ}C)$ 의 조건으로 측정한다.

(2) 非黃變性 CR 中에 표준형(例로서 W 또는 M-40)과 耐結晶性形(例로서 WRT 또는 SS-40)의 識別方法은 다음과 같이 경도변화를 측정하여 結晶化速度를 求한다.

W 또는 M-40:  $0^{\circ}C$ 에 靜置시켜 경도 20 도 상승하는데 要하는 시간은 약 6 시간 걸린다.

WRT 또는 SS-40:  $0^{\circ}C$ 에 靜置시켜 경도 20 도 상승하는데 要하는 시간은 약 1 주일 이상이 걸린다.

### 1.4.2 化學的 方法

黃變性 CR 와 非黃變性 CR 의 差界는 CR 生고무의 常用加工溫度에서 前者는 遊離黃元素을 함유하고 後者는 이러한 遊離 黃元素을 함유하지 않으므로 다음의 黃元素의 定性分析으로 兩者를 識別할 수 있다.

다만 非黃變性 CR 에서 痕跡의 黃元素가 檢출되는 수도 있다.

#### (1) Lassigne 시약

有機黃化合物은 알칼리금속과 함께 融解하면 함유되고 있던 黃이 黃化알칼리로 變하고 이것의 니트로프로시드나트륨에 의한 呈色反應으로 알 수도 있고 黃化알칼리를 酸性化할 때 발생하는 黃化水素에 의한 아세트산鉛 試驗紙의 黑變으로도 黃을 定性檢出한다.

#### (2) 黃化水素에 의하는 方法

有機黃化合物은 포름산나트륨과 함께 가열하면 함유되고 있던 黃이 黃化水素로 환원됨으로 아세트산鉛 試驗紙로 檢출한다.

#### (3) 遊離黃에 의하는 方法

KSM 6519(고무제품 分析方法)의 4.3.3 브롬법에 따라 檢출할 수 있다.

시료를 아세톤으로 추출할 때에 銅鋼法에 의할 때는 銅鋼上에 遊離黃의 黑色物黃이 生成된다.

#### (4) Eschka 法

시료를 Eschka 合劑(無水 輕質산화마그네슘 2部와 無水 탄산나트륨 1部의 混合劑)와 함께 공기氣流中에서 가열하여 시료中의 黃을 黃酸鹽으로 固定시켜 황산바륨의 침전으로 만들어 識別하는 것이다.

E. Eschka 法은 1874 年 石炭과 Cokes 中의 黃分析方法으로서 많은 改良을 거쳐 현재 ISO/TC 27-314 E(1956)에 추천안으로 提案된바 그 定量方法은 대략 다음과 같다.

(i) 白金도가나에 Eschka 合劑 약 0.5g을 골고루 퍼 넣고 잘게 찌른 시료 1g과 Eschka 合劑 약 2.5g을 잘 혼합하여 골고루 퍼 넣는다. 다시 Eschka 合劑 약 1g을 그 위에 덮는다.

4g의 Zschka 合劑는 0.92g의 炭素(C)를 CO로 만들수 있다. 또 시료와의 혼합물은 겔보기 비중이 0.13g/ml가 반응

성이 좋으며 量質산화마그네슘을 사용할 때는 0.54g/ml로 하면 되지만 酸化不充分으로 分析値가 낮게 되는 경우가 많다.

(ii) 위에서 調製한 백금도가나 및 시료를 공기가 잘 流通되는 전기로에 넣고(酸化促進 및 亞黃酸鹽의 生成防止를 爲하여) 揮發分이 서서히 揮散되도록 약 1시간에 걸쳐서  $800^{\circ}C$ 로 昇溫시키고  $800 \pm 25^{\circ}C$ 에서 1.5時間 가열한다.

(iii) 가열된 혼합물을 500 ml 비이커에다 물 약 30 ml로 씻어 넣고 溫水 약 100 ml로 잘 씻어 넣는다.

시계접시로 덮고 내용물을 따뜻하게 가열하여 용해를 촉진시키면서 固形物의 大部分이 용해될 정도로 염산을 가하고 5분 정도 끓여  $CO_2$  가스를 追出한다. 500 ml 비이커에다 거르고 온수 약 20 ml씩으로 4회 정도 거름종이와 殘渣를 洗滌하고 방냉시킨다.

(iv) 위의 거름액과 洗液을 습한 실온의 시료액에 2~3방울의 메틸오렌지를 지시약으로 가하고 橙色이 될 때까지 소량의 암모니아수를 조심스럽게 가하여 中和시키고 염산 1 ml를 加한다.

이 때 不溶性 침전이 생기면 염산 1~2방울을 더 가하여 침전을 再溶解시킨다.

다음에 물을 가하여 全容량을 250 ml로 만든다.

黃酸鹽을 함유한 용액의 酸性度가 0.05 N일 때가 가장 좋은 조건이다. 그러므로 中性용액(pH $\approx$ 6) 150~250 ml에 염산 1 ml를 가하면 0.076~0.046 N이 되어 다음 조작에 좋은 조건이 된다.

(v) 시계접시로 덮고 용액이 沸騰되도록 가열하였다가 다시 沸點에 가까운 상태로 가열을 弱하게 조절한 熱용액 中央에 8.5% 염화바륨의 溫용액 약 10 ml를 약 30 초에 걸쳐 注加하면서 저어주면 황산바륨의 침전이 생성된다.

$BaCl_2$  용액을 서서히 注加함으로 結晶粒子는 커지고 黃沈이 적다. 또 全然 저어주지 않으면 침전이 不完全하게 됨으로 잘 저어주어 結晶粒子를 적게하는 것이 가장 효과적이다.

(vi) 액을 溫浴上에서 1시간 정도 沸騰되지 않을 정도로 가열하고 실온에서 12 시간 이상 靜置하여 황산바륨의 침전물을 熟成시킨다.

(vii) 침전물을 조심스럽게 거르고 溫水로 세척한다.

이 때 거름액 20 ml에 2% 질산은 용액을 가했을 때 乳白色이 나타나지 않을 때까지 세척하되 세척액이 250 ml를 넘지 않도록 하는 것이 좋다.

거름종이를 사용할 때는 정량용 거름종이 5c를 사용함이 좋고 glass filter를 사용할 때는 1 G 4가 좋다.

1 G 4로 거른 후  $BaSO_4$ 의 溶解洗滌에는 tetrasodium salt of ethylene diamine tetracetic acid의 0.1 mole 熱용액이 有效하며 吸引濾過 또는 沈澱로서도 數秒 동안에 行할 수 있다.

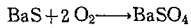
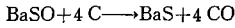
(viii) 무게를 알고 있는 백금도가나에 위의 거름종이와 침전물( $BaSO_4$ )을 넣고  $700 \sim 800^{\circ}C$ 의 換氣되는 전기로에서 恒量이 될 때까지 가열하고 무게를 단다. 이 때 감자기  $700 \sim 800^{\circ}C$ 로 가열하면 황산바륨의 손

실이 생기므로 低溫에서 점차 高溫으로 하는 것이 좋다.

glass filter 로 걸렀을 때는 카이본에 의한 환원이 생기지 않으므로 약 200°C에서 건조하여 恒量으로 만들어도 좋다.

그러나 거름종이로 걸렀을 때는 600°C 이상이 되면 되지만 침전이 불순할 때는 900°C 정도에서 分解됨으로 주의하여야 한다.

또 BaSO<sub>4</sub>는 空氣中에서는 1149°C(순수한 BaSO<sub>4</sub>)로 가열하여도 분해되지 않지만 거름종이와 함께 가열하면 거름종이의 C로 환원되어 BaS로 되고 BaS는 空氣中에서 산화된다.



### 1.5 고무 種類의 鑑識法

CR와 다른 고무와의 감식은 다음 방법에 따른다.

#### 1.5.1 Beilstein 시험

시료가 염소를 함유할 때 지름이 1/2~1mm 정도의 銅線의 끝을 분젠버너의 酸化炎中에서 綠色이 나타나지 않을 때까지 가열하였다가 放冷시킨 酸化銅에 시료를 묻혀 다시 분젠 버너의 酸化炎中에서 가열하면 鹽化銅이 생성되고 그 鹽化銅의 특색인 焰의 綠色으로 염소가 함유되고 있음을 알 수 있다.

이 반응은 CR 以外 chlorosulphonated polyethylene(Hypalon), PVC도 같은 青色을 나타내고 acrylic 酸 ester 고무도 염소 함유의 黃重合成成分을 소량 함유하고 있어 같은 반응을 일으킨다.

brom화 Bytyl 고무는 약간의 青色을 띄며 弗素고무(Kel-F elastomer)에는 이 반응이 적용되나 폴리 4불화에틸렌(Teflon)은 銅線의 가열로는 분해가 되지 않으므로 青色反應이 일어나지 않는다.

#### 1.5.2 Burchifield 試驗

시료를 열분해시켜 얻어진 분해가스를 Burchifield 시약에 통하여 青色反應을 행하는 것이다.

本고무工學會誌 6(2), 34 (1971)의 2) 熱分解試驗法을 참고하면 된다.

#### 1.5.3 外觀 및 燃燒法에 의한 鑑識法

시료의 작은 조각을 無色の 분젠炎에 태었을 때의 燃燒性, 炎의 色, 炎에서 태었을 때의 持續性(自然性)如否, 分解가스의 냄새 및 外觀 등을 관찰하고 그 판별은 表 4에 따른다.

表 4

	외 관	연 소 시 험
CR	고무색상으로 불투명	直時點火, 自然性없음,  염산 냄새를 낸다. 軟化되고 炭이 남는다.
NR	고무색상으로 불투명, 짙은 호박색의 투명도 있다.	直時點火, 錫炎을 내면서 탄다. 自然性있음, 고무特有的의  냄새를 낸다. 焰에서 꺼내었을 때 粘

		着性を 띠며 軟化된다. 耐炎劑配合時는 自己消火된다.
SBR 및 styrene 고무	고무색상으로 불투명	直時點火, 錫炎을 내면서 탄다. 自然性이 있음. stgrene 냄새를 낸다. 焰에서 꺼냈을 때 若干 팽창되고 粘着性이 없고 硬化되며 균열이 생길 때도 있다. 耐炎劑配合時는 自己消火된다.
IIR 및 poly ISO butene	보통 고무와 같은 색, 他 polymer와 不混合 PIB는 柔軟하여 흐르기 쉽다.	깨끗한 炎을 내면서 탄다. 自然性있음. 甘味의 臭氣. 燃燒殘部는 粘着性を 나타냄, 카이본블랙配合時는 自然性없음.
NBR	고무색상	直時點火. 錫炎을 내면서 탄다. 自然性있음. 窒素系(단백질)의 特臭가 있다.
多黃化合物系 고무	黃化合物  냄새가 나고 황, 淡黃褐色 등 特有한 色을 띄고 있다.	點火가 容易. 연기가 없는 青色黃이 타는 炎을 낸다. SO <sub>2</sub> 냄새를 낸다.
Silicone 고무	투명한 맑은 茶色이지만 보통 TiO <sub>2</sub> ·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 배합으로 착색되어 있다. carbon black은 사용하지 않는다.	若干의 白煙과 火炎을 내면서 탄다. 焰에서 꺼내면 部分 現象이 생기고 그 위에 白灰가 남는다.  유리板을 불꽃 위에 대면 silica의 白粉이 붙는다.
ester 고무 (urethane)	투명한 호박색을 띤다.	종류에 따라 타는 모양이 다르다. Moltoprene은 서서히 타고 vulcollane은 熔融燃燒되고 prescollane은 불꽃이 없고 熔融燃燒한다.
弗素고무	열은 물색의 투명이지만 보통 백색 충전제가 첨가되고 있다.	炎中에서는 맑게 타고 炎中에서 꺼내면 곧 꺼진다. 直時 消火되는 것은 非常한 特徵이다.
PVC	glass 狀 無色투명, 때로는 白色~半透明도 있다.	點火가 難, 自然性이 없음,  염소 가스냄새를 낸다. 可塑劑가 많은 柔軟한 것은 炎을 내지 않는 경우도 있다.

Hypalon		自然성이 없고 염산 냄새를 낸다.
Acrylic ester 고무		果實과 같은 특臭를 내면서 탄다.
Ebonite		直時點火되고 自然성이 있으며 팽창될 뿐 軟化되지 않는다.
Pplyethylene.	무색투명 또는 乳白濁半透明	直時點火, 自然성이 있음, 融融滴下하며 탄다. Paraffin 냄새를 낸다. carbon black 이 없으면 깨끗한 炭을 낸다.

#### 1.5.4 spot 시험

Burchifield의 열분해시험에 대한 案出法으로 各種試藥에 적신 試驗紙의 熱分解生成物에 의한 呈色反應을 利用한 簡便法으로 汎用고무의 Blend物에도 적용된다.

本 고무工學會誌 6(2) 36(1971)의 3) spot test를 참조하면 된다.

#### 1.5.5 濃黃酸沈澱法

濃黃酸(비중 1.84)을 넣은 시험관에 小片의 시료를 넣어 상온에서 30~60分 동안 침지시킨다. 이 때 시료의 윗 반쪽은 酸에 침지되지 않도록 하면 침지에 의한 變化를 비교하기가 용이하다.

침지중에 가스를 泡出할 경우는 CR中の 염화수소 가스 또는 탄산칼슘을 배합한 고무의 탄산가스로서 그 확인은 濕한 Congo Red 시험지를 시험관 口에 대었을 때 CO<sub>2</sub> 가스는 變色이 없지만 염화수소 가스는 赤色을 青色으로 變化시킨다.

침지후의 시료를 물로 씻고 관찰하면 NR, GP(가타땀치), SBR, NBR, CR 등의 不飽和性고무(I)는 脆化되어 彎曲되며 龜裂이 생기고, IIR, Hypalon, Kel-F elastomer(ester形은 除外), PVC 등과 같이 分子鎖가 飽和에 가까운 飽和性고무(II)는 酸에 침해되지 않으며 分子鎖 또는 커다란 側鎖에 異種原子의 結合이 있는 異種結合形고무인 acryl ester 고무, silicone 고무, 多黃化物系고무, polyurethane 고무 등(III)은 軟化 또는 溶解된다.

#### 1.5.9 銀鹽析出에 의한 方法

염소를 함유한 시료를 비산온과 함께 가열하면 시료中の 염소가 염화은으로 된다. 금속온과 과잉의 비산온을 鹼산으로 처리한 後에도 염화은(halogen化은)은 不溶性으로 殘存한다.

#### 1.5.7 요오드와의 反應

PVC와 CR는 앞의 方法으로도 區分될 수 있으나 PVC와는 달리 不飽和性인 CR는 요오드 기타 할로젠과 附加反應을 일으킨다. (NR 기타 불포화성 고무에의 公同적인 反應으로 不飽和구조의 확인시험에도 이용된다)

即 요오드 0.2g을 1l의 사염화탄소에 용해시킨 용액 2ml에 0.2g의 시료를 넣고 振盪할 때 紫色이 2~3分 정도에서 消滅되면 不飽和性結合이 많은 고무이다.

#### 1.5.8 機器分析에 의한 方法

IR, UV, NMR, GS, 등등에 의한 식별방법이 있으나 機器보급의 어려움, 사용상의 숙련 등 단점이 많아 현장 등에서 손쉽게 이용하기는 어려움으로 이 방법에 대해서는 다음 기회로 믿고 생략한다.

## 2. KS 규격(案)의 項說明

### 2.1 灰分

시료중 도가니에 넣고 서서히 가열하여 고무분을 분해할 때 NR, SBR, NBR 등은 거의 全部가 휘산되지만 CR은 염소를 함유한 고무로 難燃性이기 때문에 도가니의 윗전에 多量의 殘留카아본이 생긴다.

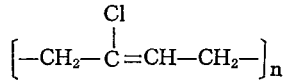
表 5에서 보는 바와 같이 CR의 殘留카아본은 다른 polymer와 비교할 때 極히 많으므로 KS 규격에 있어서 먼저 고무분을 분해휘산시켜 殘留카아본을 도가니 윗전에 생성시키고 다음에 이 殘留카아본이 부착한 그대로 도가니를 550±25°C의 전기로에 넣어 完全히 變化시키는 조작을 행하고 있다.

表 5 polymer의 熱分解에 의한 生成殘留카아본

Polymer 種類	生成殘留카아본(%)
NR(pale creep)	0.27
NR(smoked sheet)	0.23
SBR	0.23
IIR	0.10
NBR(I)	1.5
NBR(II)	1.9
NBR(III)	3.7
PVA	2.7
PVC	5.9
CR	13.9

### 2.2 鹽素分

CR 中の Chloroprene 의 分子構造는



와 같으므로 Chloroprene 함유량은 鹽素量으로 다음 식에 따라 算出된다. 그러나 非고무성분을 함유하고 있는 것도 있어 예외도 있다.

$$\text{CR}(\%) = \text{Cl}(\%) \times 2.49$$

$$\text{理論值} \cdots \cdots 35.5/88.5 = 40.05(\%)$$

$$(88.05/35.5 = 2.49)$$

### 2.2.1 연소법

이 방법은 銀吸水法이므로 試料中에 黃을 함유한 때는 黃酸化물이 銀과 反應하여 鹽素와의 合計增量으로 定量된다.

黃을 함유한 試료에 대해서는 반드시 銀線을 사용하여야 하며 鹽化銀은 水不溶性이고 黃酸銀은 水易溶性이므로 이 性質을 利用하여 兩者의 分別定量이 可能하다. 또한 黃酸銀의 沈澱은 赤紫色의 固體이다.

그래서 미리 黃의 함유유무에 대하여 1.4.2에 따라 확인해 두는 것이 좋다.

### 2.2.2 沈澱法

가리와스법은 glass 封管의 難點, 가열중의 폭발성, guch 도가니 사용에 의한 分析值의 부정확성이 따르고 그 후에 과산화소오다법, 가성소오다 용융법 등의 改良法도 있으나 역시 未비된 점이 있다.

glass 封管의 煩雜性이 없고 白金이나 니켈도가니 代身에 자체도가니로도 가능하며 취급상 위험한 약품도 없으며 大量迅速分析이 可能하고 만족한 分析結果를 얻을 수 있어 이 方法을 채택한 것이다.

이 方法으로 NH<sub>4</sub>Cl(66.27% 순도)의 분석결과(表 6) 工業分析으로는 足한 것이라 할 수 있다.

表 6

方 法	평균분석치, Cl(%)
탄산칼슘 <sub>中</sub> 에서 가열할 경우 NH <sub>4</sub> Cl → NH <sub>3</sub> + HCl	65.97
증류수 용해 정량	65.92

CR을 가열분해시킬 때 발생하는 염화수소개스가 흡입된 CaCO<sub>3</sub>과 결합되어 CaCl<sub>2</sub>로 되고 이것이 다시 과잉량의 AgNO<sub>3</sub> 중에서 치환반응으로 AgCl을 침전시키고 과잉의 AgNO<sub>3</sub>를 역적정하여 Cl<sub>2</sub>분을 계산한다.

가열분해 온도는 Fed. Test Method STD. No. 601의 Method 151111(1965)에는 725에서 15분에 걸쳐 800°C로 昇溫시켜 15~20분 강열할 것을 규정하고 있으나 Cl<sub>2</sub>가 CaCO<sub>3</sub>에 흡수되고 前에 휘산되기가 쉬우므로 低溫에서 長時間 强열하는 것이 效果의 이다.

山田, 山本는 PVC의 鹽素簡易定量法(ゴム協 24, 40 (1951)에 200~500°C로 규정하고 있으나 PVC 보다는 분해점이 높으므로 500°C가 효과적이다.

## 2.3 Polymer Gel의 定量

Polymer gel은 三次元的 網狀구조의 生成으로 不溶不融性 狀性로 變換 polymer를 말하며 網상자에 잔유된 polymer gel에는 고무의 benzene 용액이 다소 잔유할뿐 아니라 網상자에도 benzene 용액이 묻어 있는 그대로 건조됨으로 이것을 補正하는 의미에서 계산식 中에 1%의 補正을 고려하고 있다.

## 2.4 配合劑

CR은 그 사용조건이 아주 까다로워 CR 固有特性만으로도 불충분함으로 配合藥品의 적절한 선택으로 제품 的 特性을 살릴 수 있다. 따라서 규격에서는 표준적 배합제에 따라 試驗板을 調製하도록 규정하고 있지만 일반적으로 배합제를 선택할 때는 다음(表 7)과 같은 點에 주의할 必要가 있다.

表 7 (基本的 配合劑)

酸 受 體	酸化마그네슘
老化防止劑	老化防止劑 PA 等
補 强 劑	carbon black 等
加 工 助 劑	process oil 等
加 黃 劑	亞鉛華
促 進 劑	NA-22

### (1) CR

CR 생고무를 長期間, 高溫狀態 또는 兩方의 狀態에서 저장하게 되면 粘度가 變화하여 加工이 어려워진다. 다시 말하면 스크치시간의 단축, 不均一한 混練, 押出, calendering 및 成形을 초래하게 된다. 이러한 경향은 특히 黃變性形에서 볼 수 있다.

그래서 규격에서는 외관, Polymer gel의 定量 및 무우니 점도를 규정하고 있다.

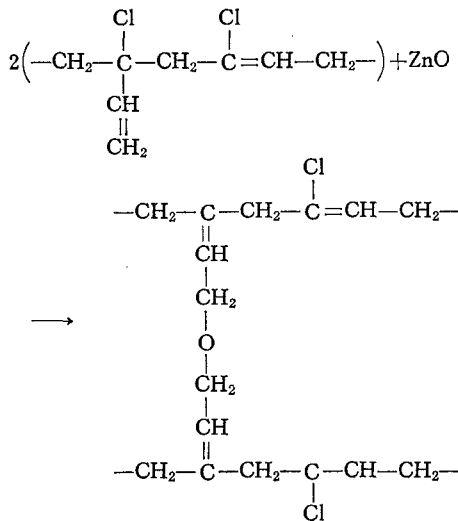
### (2) 酸受體

酸受體인 酸化마그네슘의 主要 目的은 CR에서 遊離되거나 또는 CR의 目的的 分解觸媒가 되는 鹽化水素를 中和시켜 分解를 방지하며 또 加工安定性을 좋게 하는데 있다. 따라서 酸化마그네슘은 CR 加黃에 極히 중요한 역할을 가지고 있으므로 규격에서 그 活性價를 중요시하여 活性價 130~170의 것을 사용하도록 규정하고 있다.

### (3) 加黃劑

CR에서는 일반 고무의 加황제인 sulfur를 사용하지 않고 亞鉛華를 사용한다.

亞鉛華는 CR 배합에 있어서 다음과 같이 重合時에 생성되는 allylic 한 鹽素와 反應하여 ether 型 架橋를 形成함으로 加黃이 시작된다.



亞鉛華는 酸化마그네슘을 함유하지 않은 배합에서는 加黃이 빠르고 또 平坦加黃도 可能하지만 높은 加黃狀態는 達할 수 없으며 또 스크치 되기 쉽다.

보통 亞鉛華 5 部와 酸化마그네슘 4 部를 併用함으로서 加工安定性, 加黃速度, 加黃狀態의 평형을 達할 수 있다.

耐水배합의 경우는 酸化마그네슘과 亞鉛華代身에 鉛丹 20 部를 사용하던 좋다.

#### (4) 加黃促進劑

黃變性形은 加黃促進劑가 없어도 充分한 加黃速度가 얻어질 수 있지만 보다 빠르게 加黃하기 爲해서는 NA-22 等を 0.25~1.0 部 加하면 좋다.

非黃變性形은 일반적으로 加黃促進劑를 必要로 하는 것이며 加黃速度, 加工安定性 等々の 點을 고려하여 有機促進劑가 사용된다.

KS 규격에는 표준배합으로 黃變性形과 非黃變性形의 2 가지 配合를 규정하고 있다.

NA-22 는 一般적으로 사용되는 加黃促進劑이지만 單일 스크치의 위험이 있는 경우는 Retarder 로서 DM 또는 TT 를 併用하거나 DT, TS, S 糸의 加黃促進劑를 사용하면 加黃速度는 別로 低下시키지 않고도 스크치 性能을 改良할 수 있다.

鉛丹加黃의 경우는 TS, S 를 사용하는 것이 좋다.

KS 규격의 표준배합에 채용된 加黃促進劑는 2-mercaptoimidazoline(ethylene thiourea)로 現在 市販品으로서는 表 8 의 것들이 있으나 어느 것을 사용하여도 좋다.

表 8

NA-22	Du Pont (美國)
Accel-22	川口化學 (日本)
Nocceler-22	大內新興化學 (日本)
Sanceler-22	三新化學 (日本)
Soxinol-22	住反化學 (日本)
Vnlkait NPV	Bayer (西獨)
Warecure C	Ware Chem. (美國)
Robac 22	Robinson (英國)

表 9 는 市販品の 分析值[KSM 1601(유기 고무약품 일반시험방법)]를 참고한 것이다.

表 9

外觀	白色粉末
粉末度	표준망체 149 μ 을 全部通過
水分	0.3% 以下
灰分	0.3% 以下
融點	192°C 以上(濕潤點)
용해성	물, 메탄올, 에탄올에 녹고 아세톤에 미량 녹으며 에틸아세테이트, 가스린, 사염화탄소, 톨루엔에 불용이다.

## <TOPICS>

### 왁스의 移行速度

NR 와 cis PI 의 純고무加黃物에서의 파라핀왁스(MP 50°C)의 移行속도는 같으나 純고무배합 Methyl Styrene 고무(MS)의 移行속도는 약간 적다.

편광현미경사진으로 관찰한 결정화 속도는 MS 가 NR 나 cis PI 보다 훨씬 크다. 따라서 MS 배합물에서

는 고무 内部에 결정화가 일어나는 과포화 파라핀 용액이 존재함으로 bloom 이 적다는 것을 알 수 있다.

또 充填劑가 파라핀왁스의 舉動에 영향을 준다는 것을 MPC 카본블랙 40 部の 배합例로서 인정할 수 있다 또 충전제를 배합한 CR 가황물의 파라핀왁스의 移行속도는 NR 가황물의 移行속도의 약 60% 以下이고 M S 고무의 移行속도의 85% 以下이다.

Robber Journal, 2 月號 20(1973)