

Green strength

(고무용 슬러 강좌 3)

李 賢 五※

1. Green strength의 定義

고무계에 있어서 Green strength, Green tack 및 Green tyre 등 여러가지로 Green이라는 말이 使用되고 있다.

이 Green이라는 말의 뜻을 調査하면 「물빛의」, 「채소」 및 「생것」 등이라 해석되고 있는데 그렇게 생각하면 우리들에게 널리 알려지고 있는 天然고무의 規格이 記載되어 있는 저 유명한 Green Book은 그 책의 表紙가 Green色이기 때문에이라고 생각하였으나 잘 알고 보면 生고무의 規格을 記載하고 있기 때문에 Green Book이라는 名稱이 붙지 않았나 하고 首肯이 가는듯 합니다. 어쨌든 Green이라는 말은 「생것」을 意味하는 것으로 Green strength는 생것의 強力이라는 뜻으로 生고무 또 未黃化고무의 強度를 나타내는 것으로 定義하는 것이다. 生고무라는 것은 原料고무를 가르침을 添言한다.

2. Green strength에 영향을 주는 因子

i) Polymer의 結晶性과 Green strength

Polymer의 結晶性은 Green strength에 重要的인 영향을 주고 또한 그 영향이 顯著한 것이라고 아니할 수 없다.

그러나 같은 結晶性이라고 하더라도 延伸結晶이 쉬운 것이 問題이며 天然고무는 그 點에서 典型的인 고무이다.

延伸結晶性의 Polymer에서는 降伏值 뒤에 破壞되기 전에 急激한 應力의 上昇이 이어난다.

延伸結晶化가 시작되는 延伸率 所謂 on set elongation은 黃化고무에서는 여러가지로 研究되고 있다.

이에 의하면 Carbon Black을 配合하면 on set elongation이 적어진다.

즉 結晶상의 낮은 延伸倍率로부터 結晶化가 시작되는 것이다.

Green compound의 경우에는 Carbon Black의 영향이 第一 큰 것이다.

순고무에서는 延伸結晶이 이어나지 않을 경우에도 Carbon Black이 配合되면 結晶性이 나타난다.

이것은 Carbon Black에 의하여 그의 表面에 架橋點과 같은 것이 생기며 Flow를 防止하기 때문이라고 생각된다.

예로서 SBR과 NR을 比較하면 NR을 充分히 切내 軋하여 Mooney viscosity가 같은 정도가 되면 순고무에서는 오히려 SBR쪽이 Modulus나 降伏值는 높은 경우도 있다.

그러나 이 고무 즉 Mooney viscosity가 같은 이러한 두가지 고무에 Carbon Black을 配合하면 이것은 NR쪽이 問題없이 굳어지고 強하게 되는 것이다.

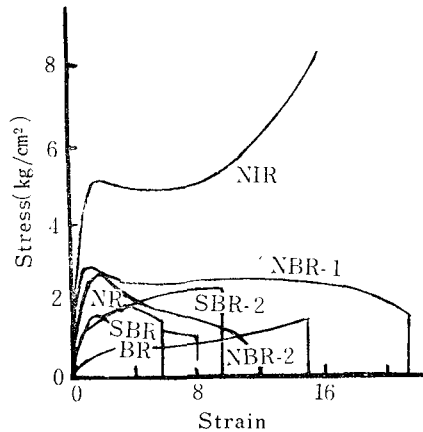


그림 1. 各種고무(純고무의 Green strength S-S 曲線) Polymer mooney viscosity (ML1-4 199°C) 45~55

※ 仁荷大學校 工科大學

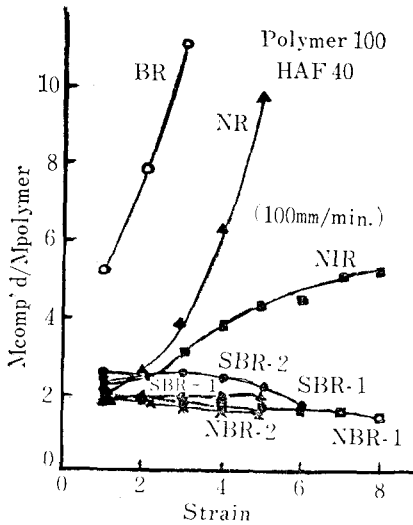


그림 2. Carbon Black이配合되었을 때에 Green Modulus의上昇率

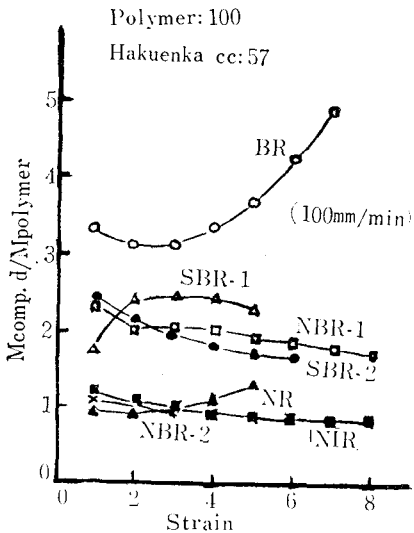


그림 3. 炭酸石灰를配合하였을 적의 Green Modulus의上昇率

그렇기 때문에 순고무의 Green의 舉動으로부터 그대로配合物의 Green의 舉動을 推論한다는 것은 危險한 것이다. (그림 1, 2, 3.)

ii) Polymer의 構造 즉 Random重合, Block重合 및 Craft重合과 Green strength.

Block나 Craft의 영향이 어떠한가를 보면 Block나 Craft 되어 들어가 있는 Polymer의 性質에 따라 달라

지는 것이다.

예로서 thermoelastomer 라고 불리어지는 것과 같은 styrene이 Block로 結合되어 있는 경우 즉 고무에 대하여 溶解性이 없는 Plastic狀의 것이 Block나 Craft로 結合되어 있을 경우는 그 부분이 補強劑로서 或은 架橋點으로 作用됨으로 Random 共重合體와는 全然 다른 舉動을 나타낸다.

一般的으로 Modulus나 降伏値가 높아지는 것이다.

但 여기에 다시 補強劑를 配合하면 黃化物性에서 높은 Modulus, 낮은 抗張力, 낮은 伸張率을 일으키나 Green에서는 多分히 補強劑가 配合되더라도 Random 共重合體보다 높은 降伏値를 나타낼 것이라고 생각된다고 한다.

물론 Modulus는 높아지는 것이다.

iii) 分子量分布와 Green strength

원 Polymer의 分子量分布이나, GPC의 Chart로서 나타내면 그림 4, 5와 같다.

즉 分子量分布가 넓을수록 특히 高分子量側에 끝을 걸게 나타내는 쪽이 Green의 伸張率이 크다고 말하고 있다.

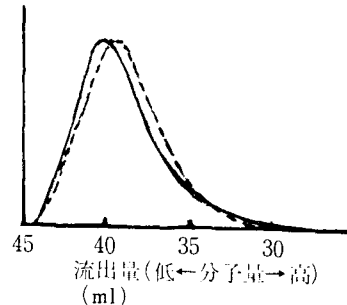


그림 4. 2種의 NBR의 分子量分布 GPC Chart, 使用 Colum 19⁷, 19⁶, 19⁶, 19⁵, 19⁴, THH 45°C.

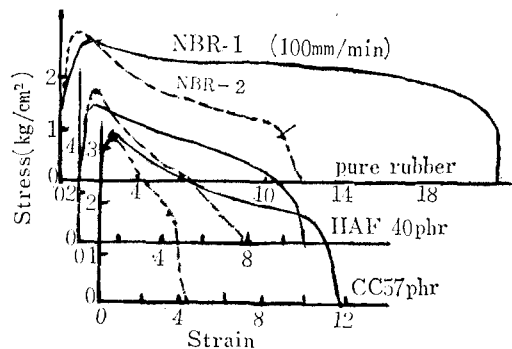


그림 5. 分子量分布가 다른 NBR의 Green S-S 曲線

이것은 다른 고무에서도 同一하다고 한다. 석내립 중에 分子量分布가 變化되는 것이 아니냐고 하는 것은 嚴密히 생각하면 그렇다고 생각된다.

그러나 Butadiene 系의 고무는 普通 一般의으로 첫내림에 의한 分子量分布의 變化는 적은 것이다. 물론 全然 없는 것은 아니나 극히 적은 것이다.

그 위에 석내립에 所要되는 時間도 그렇게 긴것도 아니므로 Filler가 配合되므로서 Polymer의 받는다 힘은 증가되어 가혹한 條件쪽으로 移動된다는 것이다. 그리고 NR나 Isoprene 고무와 같은 것에 비하면 Butadiene 系의 고무의 實驗이 많으나 이와 같은 내림效果에 의한 分布를 最少限으로 머뜨르게 하고저 하는 생각때문이다.

또한 먼저 말씀드린 바와 같이 結晶性의 效果와 같이 순고무의 Green의 舉動으로 부터 Compound의 Green의 性質을 簡單히 推定할 수 없는 것이다. Filler와의 交互作用이 强하기 때문이라고 한다.

그리고 分子量이나 分枝構造 등에 따라 Polymer의 Green의 strain-stress 特性이 變化되는 것은 事實이나 그의 變化되는 樣式은 Carbon Black을 配合하는 것과 다르다고 말하고 있다.

iv) 黃化物의 物性과 Green strength

Green strength는 現場의인 意義를 가지는 것으로 Green의 伸張率과 Filler의 分散速度나, Polymer Blend에 있어서의 分散速度와의 關係가 있는 것이다. (그림 6, 7.)

이러한 點으로부터 생각하면 Polymer와 Filler의 分散이 微妙하게 되는 性質과의 關係가 있는 것이 아니냐고 생각된다.

그러나 하는등 마는등 한 짧은 時間에서 석내립하는 경우 Modulus에 差가 나타나는 것으로 생각된다. 그러나 實際로 現場에서 행하고 있는 것과 같은 充分한 내림方法에서는 그리 關係가 되지 않는 것으로 생각된다.

Green strength 또는 Green 伸張率과 平衡分散狀態의 關係가 問題이나 多分 너무 큰 影響은 없는 것과 같이 생각이 된다.

v) Tackifier와 Green strength

實驗에 의하여 Green의 破壞 Energy을 測定하면 Tackifier의 種類에 따라 確實히 變化되는 것을 알았다. 그러나 Polymer가 變化되면 다른 傾向이 나타나는지도 모르나 이 實驗方法에 의하면 變化되는 것은 事實이라고 한다.

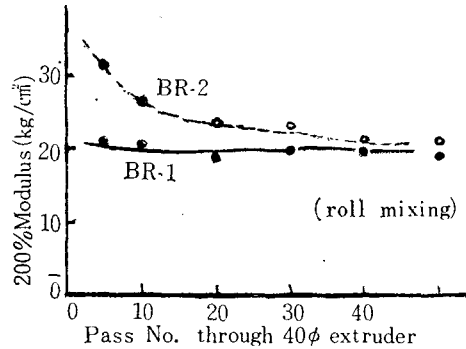
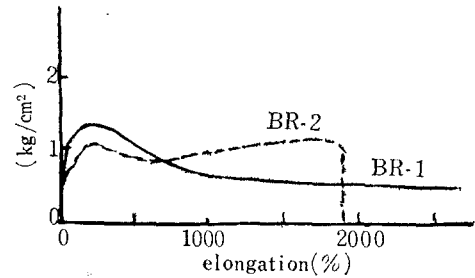


그림 6. Green 伸張率과 Filler 分散速度(NBR) Green 伸張率의 큰 쪽이 Modulus는 平衡 値에 到達하는 것이 빠르다.

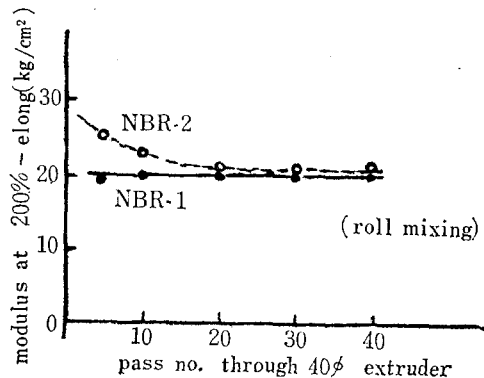
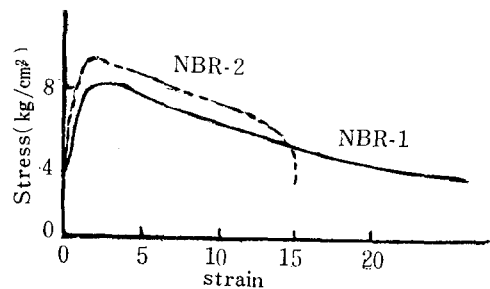


그림 7. Green 伸張率과 Filler 分散速度(NBR)

vi) 加工성과 Green strength

Green strength가 지나치게 강한 고무는 Roll나 Bambarry로서 내림하기가 困難하며 마치 첫내림이 不充分한 天然고무와 같은 것이기 때문이며 Green strength을 低下시키는 方法으로는 고무에 대하여 첫내림을 適當히 행한다든지 或은 分子量이 낮은 고무를 使用한다든지 또는 結晶性의 Polymer을 避한다든지, Filleer에 있어서는 補強성이 적은 것을 또는 油類를 使用한다든지 하면 그 目的을 達成할 수 있으리라고 생각된다.

또한 한 製品의 成形加工工程에서 問題가 되는 것은 成形한 뒤의 變形이다.

이것을 黃化시키면 黃化故障을 일으키기 쉽게 된다. 이러한 點으로부터 생각하면 Green strength가 높을수록 變形이 일어나지 않는다고 생각되는 것이다.

vii) Carbon gel과 Green strength

Carbon gel과 Green strength와의 關係는 相當히 깊은 關係가 있는 것으로 생각되는 것이므로 Polymer와 Filler의 交互作用이라는 것은 Filler-gel이 關係되고 있는 것이라 한다. 例로서 그림 1, 2, 3을 보면 非補強性의 Filler와 補強性의 Filler, 또는 같은 補強性의 경우도 Polymer에 의하여 다른 것이다.

이러한 事實은 Filler와 Polymer와의 結合樣式이 큰 意味를 가지고 있다고 생각되는 것이다.

즉 活性炭의 效果도 이러한 思考方式으로 생각하여도 좋으리라고 생각된다.

또한 分子量分布도 關係되어지나 高分子側의 Polymer로부터 Carbon에 吸着된다고 말하고 있다.

따라서 吸着되지 않는 Free의 Polymer의 分子量分布는 먼저 Polymer와는 다른 것이다. 이 關係도 Green strength에 주는 영향이 큰 것으로 생각된다.

그러나 現在 Carbon gel이 무엇이나는 것이 確實히 되어 있지 않다.

gel量이나 gel-swell의 測定法은 있으나 이것이 무엇을 意味하는지는 明確치 않기 때문에 議論의 對象이 되지 않는 것으로 생각된다.

viii) 最終製品과 Green strength

Hose 製品은 合成纖維중에 고무의 튜브를 넣은 것이다. 그러므로 Green 伸張이 긴 편이 押出速度도 좋고 押出되어 나온 것을 속으로 넣어주기 때문에 相當히 긴 것을 넣어주므로 Green strength가 弱하면 속에서 끊어지어 相當히 困難한 경우에 마주치게 되는 것이다.

그리고 硬度가 낮은 것은 liner로서 水冷 draft로부터 取하여주면 그 途中에서 끊어지거나 Roll에 감기고

마는 것이다. 或은 아래로 처져서 끊어지고 마는 일이 現場에서 흔히 볼 수 있는 것이다.

다음으로 硬度 40~50 程度인 SBR, NBR, CR, EPDM 등의 Green strength을 強하게 하려면 될수 있는대로 補強性의 Filler를 使用하거나 또는 Polymer blend를 시키므로써 滋味스러운 事實을 發見하게 되는 것이다. 즉 實例로서는 Alfin 고무를 blend시키면 Green strength가 強해진다고 한다.

그 理由로서는 Alfin 고무의 構造가 關係되는 것으로

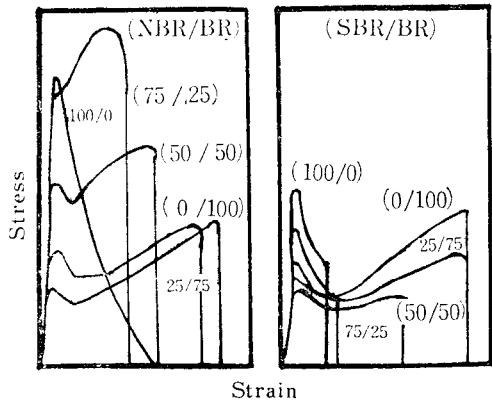


그림 8. 相溶系 및 非相溶系와의 Blend의 效果 非相溶系쪽이 BR의 效果가 나기 쉽다.

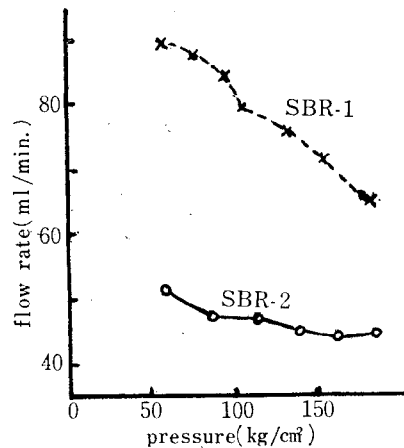


그림 9. Carbon配合 SBR의 Screw 特性 Green strength가 弱한 고무는 飢餓狀態가 되기 쉬우며 Screw 特性이 劣等한 것이다.

이것은 거의가 trans 結合이기 때문이라고 말하고 이것을 Blend시키면 Green strength가 強하게 되는 것이다.

反對로 Green strength를 낮게 하려면 고무의 찻내림을 잘하거나 或은 分子量이 낮은 고무 또는 結晶性의 Polymer을 避하는 것이 좋을 것이다.

그리고 Filler에 對하여는 補强性이 적은 것이나 기름을 使用하면 그 目的을 達成할 수 있게 되는 것이다.

3. 試驗 法

i) 試料의 作製法

試料를 2 mm 보다 조금 두꺼운 Sheet로 Roll에서 뽑아서 100°C로서 2 mm의 Press로서 30分間 壓縮시키고 그 뒤 約 12時間程度 熱源을 끊은대로 Press을 繼續한다.

또는 Model配合으로 黃化劑를 配合하지 않는 경우가 많기 때문에 마음놓고 溫度를 上昇시킬 수 있는 것이다. 그리고 Press盤으로부터 꺼낸 뒤 1日以上 放置하여 두어 充分히 收縮시킨 다음 3號의 Dambell을 Roll列理에 平行으로 切斷한다.

ii) 試驗 機

試驗機로서는 Instrongtype의 引張試驗機를 使用하여 標線間을 測定하면서 100 mm/min 或은 500 mm/min의 引張速度로서 行한다.

그리고 黃化고무의 物性에 使用되는 用語와 같이 Green strength, Green elongation 및 Green modulus 등과 같이 使用되고 있다.

<TOPICS>

第28回 日本 고무技術進步賞발표

今回課題는 “老化前後의 伸張率變化率이 最小인 고무”로 試料의 條件으로는 silicon 고무, 弗素고무이외의 일반고무 工業用으로 實用可能品을 要望, 質적으로 macro의 均一性和 表面平滑性으로 複合材料는 除外된다. 物性은 경도 Hs(JIS) 50~60, 인장강도 T_B(列理方向) 150kg/m² 이상, 신장율 E_B 600% 이상이며 시험조건은 JIS-K-6301에 따르되 상온은 21±3°C 노화조건은 공기가열노화시험으로 120±1°C에서 96시간으로 신장율의 변화가 0% 또는 그 理想值에 가까운 것으로 되어있다. 受賞은 日本ゼオン(株)의 清水 正宏(신장율 변화율 -1.2%)과 精工化學(株) 猪瀬達道(신장율 변화율 +1.5%)이며 배합 및 물성은 다음 Table과 같다.

Table 1.

하이 트린	100
St-Sn	1.5
시-즈트	30
Miple VN-3	4
老防, NBC	0.5
// // D	1.0
마그네시아	5
2-dibutylanino	
-4, 6-dimercapto	1.3
-s-triamine	

加黃; 155°C/30min., 열처리 140°C 20hr.

物性

T _B	200kg/cm ²
E _B	770%
Hs	58
T _B %	+4.6
E _B %	-1.2

※ 하이 트린 : epichloro hydrine 고무

Table 2.

Dutral Co/0.54	100
ZnO #3	5
st-a	0.5
Percumyl D-40	6.7
S	0.32
TEA carbon	0.7
HAF //	40
Sunthene 5600N	16

加黃; 160°C/40min.

物性

Hs(JIS)	57
T _B	18kg/cm ²
E _B	743%
T _B , %	+0.1%
E _B , %	+1.5%

日本ゴム協, 46(6), 439(1973)