

몰드의 汚染과 腐蝕

(配合面에서의 豫防對策)

大韓타이어 工業協會
李 源 善

1. 序 論

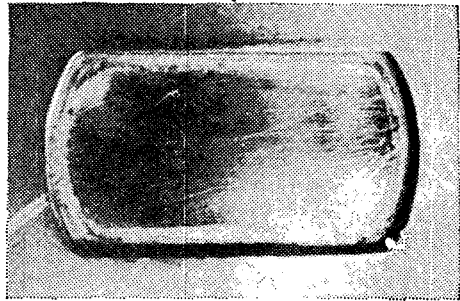
金型汚染을 分類하면 다음과 같다.

① 卽영계 흐린 것 : Cavity의 表面에 寫眞 ①과 같이 반달 모양으로 희게 흐려져 不透明한 狀態

② 汚染物의 堆積 : 寫眞 ②와 같이 Cavity의 角이 검은 斑點으로 되어 있는 狀態

③ 腐蝕 : Cavity의 表面이 凹凸狀이 되어 加黃한 製品의 表面이 우묵하게 파여서 金型으로부터 製品을 빼기가 힘들뿐만 아니라 製品의 不良이 많이 發生하고 作業能率도 떨어진다.

몰드 加黃을 하는 경우의 條件 및 加黃時 發生하는 여러種類의 化學變化를 생각하면 몰드 表面에 汚染이 생기는 것은 당연한 現象이 아닌가 생각한다. 몰드 汚染과 腐蝕에 影響을 주는 因子를 고무의 配合面에서 檢討하고자 한다.



②

<寫眞 ②>

2. 고무의 種類

고무는 天然고무와 合成고무로 나누며 合成고무가 天然고무보다 金型의 汚染에 影響을 많이 준다. 資料에 따르면 NBR의 경우에는 Nitril含量이 많을수록 그리고 Mooney粘度가 낮을수록 汚染이 많은 傾向을 나타낸다. 合成고무중에서도 BR 및 Butadiene 共重合 고무는 金型表面을 汚染시키는 傾向이 적으며 特히 高溫加黃時에는 다른 合成고무보다 적다. 그 理由は BR系 고무는 加黃戻(Reversion)가 잘 안되고 또한 高溫에서도 IR과 같이 重合되지 않기 때문이다. 또한 BR系 고무는 石油 可塑劑에 對한 相溶性이 豊富하기 때문에 고무表面에 Bleed現象이 적다. 特히 溶液重合으로 製造한 BR고무는 이 製法에서 알 수 있는 것과 같이 非고무成分의 含量이 적기 때문에 射出(Injection)과 같은 高溫加黃의 素材로서 良好하다. 金型汚染을 제일 많이 시키는 고무는 CR(Chloroprene)과 CMR(Epicloro hydric Monopolymer)이다. 이 고무는 加黃中



①

<寫眞 ①>

에 發生하는 鹽酸 및 黃化水素가 金型을 汚染시키고 腐蝕시키는 要因이 된다. 어떤 種類의 配合物은 鹽酸과 反應하여 鹽化物를 生成한다. 金型の 腐蝕은 먼저 Pin Hole로 나온 鹽酸이 金型과 反應하여 鐵鹽化物를 生成하고 이것이 金型腐蝕을 擴大시키는 것으로 推定하고 있다. 金型은 크롬渡金을 했지만 크롬渡金이 鹽化物에는 대단히 弱하기 때문에 注意를 하여야 된다. 對策으로는 加黃中에 發生하는 酸을 받아들이는 受容體가 主要한 役割을 한다. 一般의으로는 MgO, Pb₃O₄를 配合한다. 特히 MgO는 效果가 크며 加黃助劑로서의 機能도 갖고 있다. MgO는 純度가 높고 容積이 크며 活性도가 높은 것일수록 良好하다. Light MgO를 많이 配合하면 물에 달라붙기 때문에 加工性이 低下되는 點에 注意를 하여야 한다.

3. 配合劑의 影響

3.1 CR 및 CMR과 같이 鹽酸을 發生하는 고무는 鹽化物를 生成하기 쉬운 탄산칼슘을 使用하면 效果가 있다.

一般의으로 크레이, 珪酸칼슘, 시리카 등을 多量 配合하지 않는 것이 좋다. 特히 크레이를 많이 配合하는 경우에는 물드 表面의 角이 진 곳에 汚染物이 堆積되어 이것을 除去하려면 接着性이 있어 애를 먹는다. 酸化亞鉛을 多量 配合하여도 크레이와 같이 金型汚染의 原因이 된다.

3.2 促進劑와 加黃劑가 金型汚染의 原因이 된다.

經驗에 依하면 CR고무는 加黃後에 製品이 硬度가 낮으면 Thiuram促進劑를 過量 使用하게 되어 金型汚染이 아주 甚하게 된다. 처음에는 이렇게 汚染되는 原因을 찾아내지 못하여 混練時分散不良이 原因이라고 생각하여 물에서 再내림을 하거나 配合劑 添加順序도 變更해 보았으나, 汚染을 줄일 수 없었다. 결국 配合劑의 變量試驗을 하여 Thiuram促進劑를 過量 使用한 것이 原因이라는 것을 알아낼 수가 있었다. 一般의으로 汎用고무에 對한 汚染原因을 알아낸다는 것은 어려운 일이며 반드시 Thiuram促進劑가 汚染의 要因이 된다고 말할 수도 없다. 黃을 過量 配合하여도 配合고무의 表面이 Blooming되는데 이 Blooming된 그대로 加黃을 하면 Blooming되지 않았던 고무보다는 汚染이 많다. 이러한 Blooming에 依한 汚染을 防止하기 爲하여 變性黃을 使用하는 경우도 있다. 그러나 이 變性黃도 90°C以上이 되면 效果가 없기 때문에 물 溫度에 注意하여 作業을 하여야 한다. 또한 最近 流行되고 있는 低黃—高促進劑의 使用方法도 金型汚染防止의 한 役割

을 한다.

3.3 可塑劑, 軟化劑는 配合劑中에서 金型汚染과 關係가 가장 많다.

可塑劑, 軟化劑는 고무와의 相溶性, 配合量을 充分히 檢討할 必要가 있다. 이러한 配合劑를 適히 使用하지 않으면 配合고무 表面에 Bleed되어 酸化, 劣化된 후에는 카아본狀으로 堆積된다. 加黃後에는 製品의 表面이 우묵하게 파지거나 또는 고무가 타서 눌리 불므로 使用하기 前에 充分히 試驗을 하여 選擇할 必要가 있다. 選擇條件으로서는 먼저 다음 事項을 考慮하여야 한다.

- ① 고무와의 相溶性이 좋을 것
- ② 熱安定性이 良好할 것(高沸點인 것)
- ③ 揮發性이 적은 것

表 1의 A 配合고무를 金型에 120회 加黃 使用한 후 金型의 表面狀態를 촬영한 결과 寫眞 ③과 같다. 寫眞 ③에서 알 수 있는 것은 Cavity全面이 까맣게 되어 있으며 一部에는 카본이 堆積되어 있는 것을 알 수 있다.

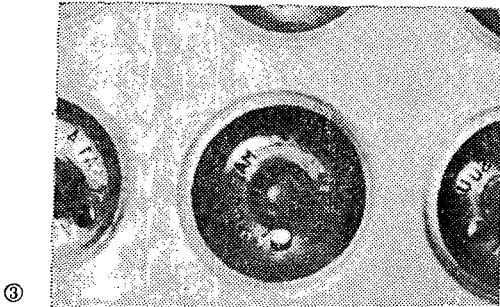
그러나 B 配合 고무를 同一하게 120회 使用하였지만 Cavity가 뚜렷하게 흐려져 있기는 하지만 카본狀의 堆積은 볼 수가 없다. 表 1의 配合表를 比較해 보면 配合 A와 配合 B의 다른 點은 단지 Process oil의 粘度만 다를 뿐이다. 寫眞 ③, ④를 보면 알 수 있는 것과 같이 金型의 汚染速度가 많이 다른 것을 알 수 있다.

3.4 其他 添加劑, 스테아린酸을 過剩使用하여도 可塑劑와 똑같이 金型汚染의 要因이 된다. 고무 sheet끼리

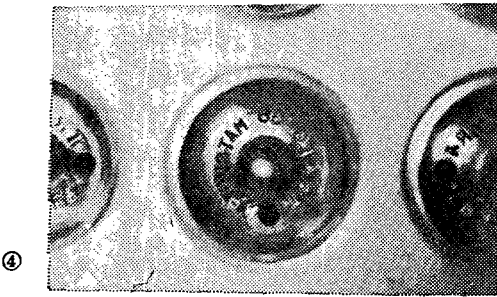
表 1.

	A	B
EPDM	100	100
Carbon black	60	60
Filler (White)	30	30
Zinc Oxide	10	10
Process oil A	40	—
Process oil B	—	40
Stearic Acid	1.0	1.0
MBTS	0.7	0.7
TMTD	0.7	0.7
TeEDC	0.6	0.6
Sulfur	1.0	1.0
	244.0	244.0

Process oil A: Naphthene系 低粘度
Process oil B: Naphthene系 高粘度



<寫眞 3>



<寫眞 4>

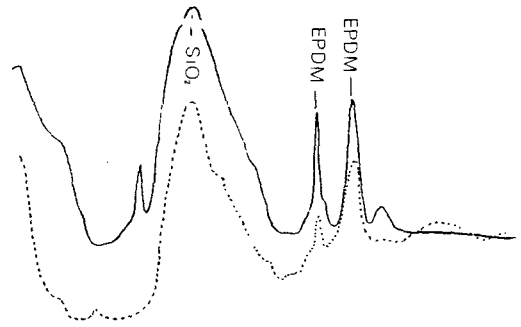
서로 붙지 않도록 使用하는 Talc 도 金型汚染의 要因이 된다. 赤外線 分析을 해보면 Talc, 스테아린酸, 亞鉛, Silicon같은 接着防止劑, 離型劑가 檢出된다. 特히 Talc같은 것은 粉塵公害의 要因이 되고 또한 고무 sheet表面의 움푹 파인 곳에 Talc粉이 남아있어 金型에 堆積되어 汚染의 原因이 되기 때문에 可能하면 水溶性의 接着防止劑를 使用하는 것이 濃度調整도 簡單하고 便利하다.

4. 金型汚染의 試驗方法

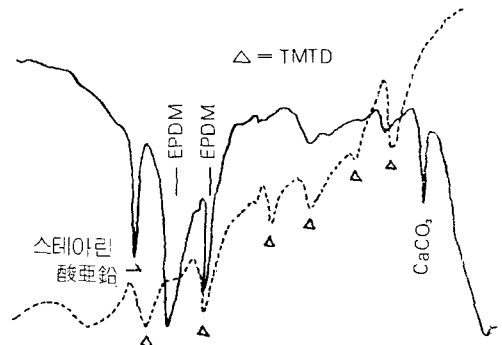
3.2項에서 說明한 바와 같이 一般적으로 많이 使用하는 汎用고무에서 Thiuram促進劑가 金型汚染의 原因이 된다는 것을 反射赤外 Spectrum을 使用하여 試驗할 수가 있다. 表 2의 A,B配合고무를 Cr-steel 板上에서 177°C×15分 加黃시킨다. 이것을 다시 얇게 잘라서 10回以上 反復 加黃을 하면 Cr-steel板上에 汚染物이 堆積된다. 이것을 反射 Spectrum을 使用하여 A와 B를 比較한 것을 보면 그림 1, 2와 같다. 實線은 配合고무自體이고, 點線은 堆積物의 反射赤外 Spectrum이다. 먼저 그림 1의 配合 A를 보면 實線과 點線이 거의 같은 모양으로서 堆積物중에는 EPDM과 SiO₂가 있는 것을 알 수 있지만, Thiuram은 檢出되지 않았다.

表 2.

	A	B
EPDM	100	100
Silica	20	—
炭酸칼슘	—	20
TiO ₂	10	10
Zinc Oxide	5.0	5.0
Stearic Acid	1.0	1.0
TMTD	4.0	4.0
計	140.0	140.0



[그림 1]



[그림 2]

그림 2에서는 實線과 點線이 모양이 전혀 다르다. 그림 2에서 配合고무의 實線에는 CaCO₃, EPDM, 反應生成物, 스테아린酸亞鉛 등이 檢出되지만 Thiuram은 볼 수가 없다. 點線의 堆積物 중에는 Thiuram이 檢出되지만 EPDM, CaCO₃, 反應生成物, 스테아린酸亞鉛 등은 檢出되지 않는다. 表 2의 配合 A,B의 다른 점은 SiO₂와 CaCO₃뿐이지만 堆積物은 전혀 다르다. 이와 같은 科學的인 試驗은 配合劑와 堆積物의 關係를 正確히 밝혀낼 수가 있으나 이렇게 하기 爲해서는 高價의 分

沖機기가 必要하다. 簡便한 方法으로서는 크롬 鍍金을 한 40mm×20mm×10mm×3mm인 것을 16個 準備하여 이 金型에서 試驗配合 고무를 100kg/cm² 압력에서 適正加黃時間의 2倍時間으로 10回以上 反復 加黃한다. 金型에 附着된 汚染狀態 및 堆積物을 擴大鏡으로 比較 判定할 수가 있다.

5. 成形, 加工

고무 및 配合劑에 따른 金型汚染에 對한 것을 說明 하였지만, 이것은 단지 한 例에 지나지 않으며 또 實際에 있어서 汚染이 전혀 없는 경우는 없다. 實際로 配合를 設計하는 段階에 있어서는 要求品質을 가장 重要視하고 있다. 다음에 고무物性, 製品性能, 加工性 등을 考慮한다. 汚染對策은 3次 또는 4次的인 것으로 생각하거나, 아예 檢討도 하지 않는 경우가 있으나, 앞으로는 汚染을 加工性의 一部로 생각하여 配合設計時 考慮하여야 될 것이다. 配合를 設計할 때에는 다음 事項도 함께 充分히 檢討할 必要가 있다.

- ① 加黃後 製品이 金型에서 잘 빠질 것
- ② Blooming이 없을 것
- ③ Bleed가 없을 것
- ④ 될수있는 한 簡單한 配合일수록 좋다.

配合上에서는 問題가 없지만 加工에서 汚染이 되는 경우가 있다.

5.1 고무 블렌드(Polymer Blend)

블렌드하는 고무의 Mooney粘度가 差가 있는 경우에는 Mooney粘度가 높은 고무는 Mooney粘度를 낮게 하여 될 수 있는 한 粘度를 낮은 것에 맞추어 고무 블렌드를 하는 것이 좋다.

5.2 混練

이 作業에서 金型汚染과 關係되는 것은 配合劑의 分散이다. 配合劑의 分散이 좋을수록 汚染이 적다. 配合劑의 投入順序도 考慮하여야 되지만 가장 重要한 事項은 作業을 標準作業대로 하는 일이다.

5.3 加黃條件

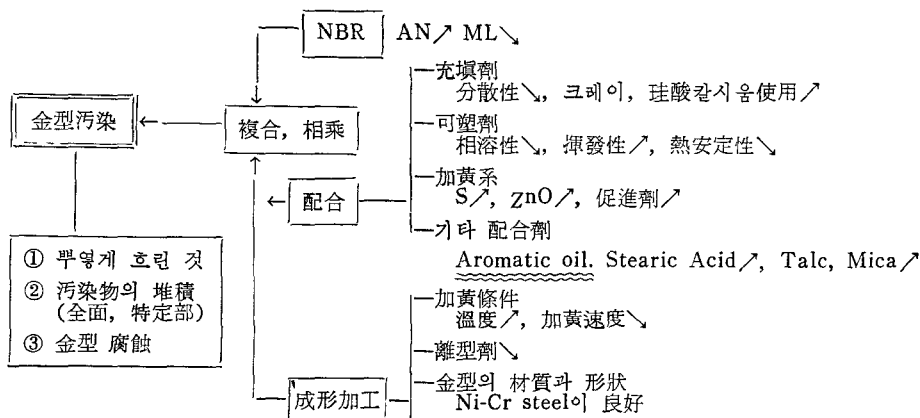
加黃溫度가 낮을수록 汚染이 적다. 合成고무는 Hot Strength가 弱하고 天然고무는 Reversion이 일어나기 쉽다.

5.4 金型

크롬鍍金을 하면 金型에서 加黃製品을 빠내기도 쉽고 또 耐腐蝕性도 向上되지만 앞에서 說明한 바와 같이 鹽化物에 弱하고 300°C以上이 되면 皮膜中에 있던 水素가 放出되어 硬度가 急激히 떨어져 耐磨耗性이 低下한다. 크롬 鍍金의 水素除去는 180°C에서 1~4時間 處理하면 된다. 鍍金 두께는 10μm以上이 되어야 한다. 金型의 形狀과 汚染과도 關係가 있다. 金型에 어떤 흠집이 있으면 이 곳에 堆積物이 모이게 된다.

一般의으로 適當한 離型劑를 使用하여 製品이 잘 빠지도록 하고 있으며 또한 汚染防止 및 고무 製品의 表面을 保護한다. 그러나 最近에는 離型劑를 使用하지 않고서도 製品이 잘 빠지고 또한 金型의 汚染이 적은 非粘着性인 分散nickel鍍金이 實用化되고 있다. 그러나 原價面에서 아직도 高價인 것이 問題이다. 分散 닉켈은 닉켈 鍍金皮膜中에 非化黑鉛(平均粘度 0.3mm) 또는 高分子 弗素化合物을 分散시킨 것으로서 粒子含有率은 10~15% (Vol), 皮膜硬度는 HV500~600位로서 今後에는 金型에 利用될 것으로 생각된다. 金型의 汚染要因을 簡單히 표시하면 아래와 같다.

金型의 汚染要因



註 1. / 汚染의 增加, \ 汚染의 減少

2. ~~~ 堆積物中에 主로 볼수 있는 것