

## 黃化理論의 오늘과 내일

李 賢 五<sup>※</sup>

### 緒 言

우리 겨레의 至上目標인 第1次 經濟開發 5 個年計劃이 奇蹟의으로 成功裡에 幕이 내리고 바야흐로 第2次 經濟開發 5 個年計劃이 무르익어가는 이때에 있어서 4分之1世紀에 가차운 光復 23年이라는 歷史와 마치 人生으로 치면 青年期에 들어선 우리 고무工業의 걸어온 발자취를 더듬어 反省하며 꿈많은 理想만에 불타는 젊은 情熱을 萬遺憾없도록 實現코저 하는 鞏固한 土堅을 마련하는 한便 子子孫孫들이 기리 亨有할 수 있는 기틀을 만들어야 할 이 重大時機에 直面하였음을 느낄 적에 우리는 冷徹한 現實을 直視하고 銳利한 頭腦로서 몇 번이고 解剖 分析하여 精密하고도 正確한 學問에 立脚한 判斷이 뒤따르지 않으면 아니 될 것이다.

도리켜 筆者가 걸어온 過去을 回顧컨데 다음과 같은 事實을 指摘할 수 있다.

① 解放되는 해이었기 때문에 모든 與件의 不備로 因한 關係로 于先 製品製造技術習得이 가장 至急한 問題이며, 그의 關한 附帶의 問題解決에만 置重하였던 것.

② 우리가 運營할 工場은 既設工場이었기 때문에 工場의 設計面과 그에 關한 基礎知識과 經驗으로 産知識을 얻을 機會가 없었고 또한 눈에 보이지 않는 技術面 즉 그의 技術의 根本인 理論의 習得을 無視當하는 한편 여러가지 與件이 갖추어지지 않았기 때문에 先覺의 人 생각이 있어도 實現하기가 어려운 不利한 與件이 많았든 點 따위라 하겠다.

그러나 오늘날 우리나라 고무工業界에도 여러가지 與件이 成熟期에 들어가고 있을 뿐만 아니라 나아가서는 모든 面에 있어서 現代化를 부르짖고 있기 때문에 우리 고무工業의 量産體制化와 共同步調를 取하여야 될 一大轉換期이 到來하였음을 強調하며 고무工業에서 가장 根本이 되며 어느 다른 製造工程보다도 그의 使命이 重且大한 黃化工程에 深奧한 理論인 黃化理論을 課題로 採擇하여 여러분들과 같이 研究할 機會를

가지게 됨을 榮光으로 생각되며 이를 契機로하여 우리 고무工業界에도 黎明이 이룩되기를 바라나이다.

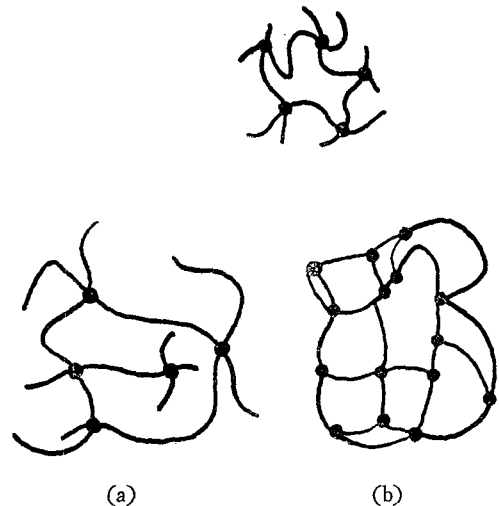
### 1) 黃化의 定義

原料 Elastomer의 흐름을 減少시키고 彈性이 強化되는 不可逆의인 化學遲程이다. 化學的으로 Elastomer 相互의 分子 segment을 結合시키고 그 때문에 網狀構造(所謂架橋)가 生成되거나 또는 이미 存在하는 網狀構造가 強化되는 것이다. 즉 換言하면 實用的인 것으로 만드는 現象이다.

### 2) 黃化고무의 架橋樣式의 種類

黃化고무의 架橋樣式은 그림 1), 2)와 같이 化學的 黃化고무와 物理的黃化고무로 區分할 수 있으며 그 中 化學的黃化고무는 다시 그림 1) a), b)로 區別하여 a)을 末端以外的 架橋와 末端架橋따위로 二分할 수 있다. 分子間이 架橋된 고무는 그림 1), 2)와 같이 되어

그림 1  
化學的黃化고무



※ 仁荷工科大学 고무研究室

그림 2  
物理的黃化고무



名 結合사이의 chain은 亂雜하게 配列이 되어 粘性液體와 같은 舉動을 나타내게 되며 또한 적은 外力에 의 하여도 쉽게 變形되는 것이다.

그러나 架橋結合이 있을 때에는 流體와 같이 흘러버리는 일이 없게 된다.

다시 강한 힘으로 때리면 漸次로 各 chain은 伸長方向으로 配列되어 分子間에 힘이 作用하며 때로는 結合化가 되는 것과 같이 되어 큰 抗張力을 나타낸다. 外力을 除去하면 結合化部分은 폴리머 分子의 配向이 亂雜하게 되어 다시 分子는 亂雜한 狀態가 된다.

이러한 構造를 가지고 있으면 적은 外力으로서 쉽게 變形되고 큰 힘에 대하여 강한 抵抗力을 가지게 되고 外力을 除去하면 元狀態로 돌아가는 所謂 고무彈性的 現象을 잘 說明하여 주고 있는 것이다.

故로 우리는 그림 1), 2)에서 보는 바와같이 고무彈性的의 理念과 抗張力에 關하여 黃化고무中 化學的黃化고무가 物理的黃化고무보다 이 兩性質을 잘 나타내고 있음을 強調하는 바입니다.

한걸음 더 나아가 이와 같은 理念下에서 우리는 고무狀物質이라는 것은 반드시 天然고무에 類似한 化學構造를 가지는 것이 必要한 條件이라고는 생각되지 않고 다만 天然고무가 고무彈성을 나타내는 化學構造가 大端히 優秀한 것이라고 생각되므로 今後 고무彈성에 대한 研究가 더 進歩된다면은 더욱더 優秀한 合成고무가 안 만들어 진다고 말할 수 없을 것이다.

그리하여 오늘날에는 여러 가지의 合成고무의 化學的인 研究와 고무彈성에 대한 物理的인 研究도 많이 開拓되어 天然고무 및 合成고무의 化學構造와 物理的性質과의 關係도 漸次로 明白하게 되고 고무狀彈성을 나타내는 때에는 어떠한 構造가 必要한 것을 알게 되었다.

즉 分子凝集 energy가 적고 分子屈曲, 自由回轉性이 豊富한 鎖狀高分子인 것과 그리고 機械的強度, 溫度特性, 耐溶劑性이 되기 위하여 分子間架橋가 必要하다는 것이다. 그리고 그림 1의 (a)는 普通의 고무의 黃化에서 일어나는 것으로 分子의 末端以外에서 架橋가 되는 것으로 생각되며, (b)경우는 Urethane rubber, 液狀 Thiokol 고무나 테레윅 고무가 이에 該當되는 것

으로 생각된다.

### 3) 黃化法의 種類

黃化法은 黃 黃化法과 非黃 黃化法으로 區分할 수 있으며 오직 天然고무의 全盛時代에는 黃 黃化法에만 依存하였으나 여러가지 合成고무의 出現으로 非黃 黃化法이 誕生되었고, 아직도 SBR, NBR 에는 오직 天然고무와 같이 黃 黃化法을 利用하나 CR, IIR 따위는 黃 黃化와 非黃 黃化가 兼用되는 것이 單獨 黃化法보다 物性이 優秀하다고 한다.

#### A: 黃 黃化法

黃 黃化法의 原理는 ethylene 型의 2重結合에서 化學反應이 일어나는 것으로 그의 仔細한 反應 mechanism은 黃化理論에서 詳述하기로 하겠다. 즉 이 方法은 熱源에 따라 分類하면 표-1)과 같다.

##### 표-1) 黃 黃化法의 分類

- a) 煙黃化法; 1839~1844, Charles Goodyear (USP. 3633)
- b) 冷黃化法; 1846. Alexander. (E.P 1147)
- c) Gas 黃化法; 1919~1921. Peach.

#### B: 非黃 黃化法

이 非黃 黃化法은 여러가지 合成고무가 速速 誕生을 보게되고 이것을 黃 黃化法에 該當시키기가 困難할뿐만 아니라 한걸음 더 나아가 黃 黃化法에서는 到底히 얻을 수 없는 特性을 얻고져 할 때 즉 耐熱性고무, 耐 ozone 性고무, 耐氣密性고무, 또는 莫強한 強力을 附與코져 하는 경우와 誘電率이나 電氣抵抗을 改善하는 따위에 利用되는 方法이다.

이 方法의 原理는 아래와 같다.

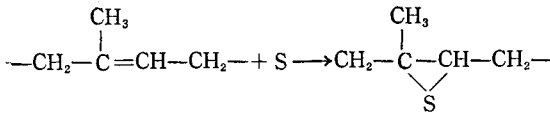
- a) 天然고무를 黃化시키는 것과 같은 條件下에서 架橋反應을 일으키는 合成고무를 만들기 위하여 分子鎖中에  $-C=C-$  에 相當한 것을 갖게 한다.
- b) 分子鎖中 二重結合의 옆의 炭素에 結合되어 있는 水素를 分離시키기 쉽게 한다.
- c) 架橋反應은 반드시 黃에 의할 必要가 없게 한다. 그리고 이 黃化法은 大部分의 合成고무가 適用되며, 그 範圍는 黃變性 CR, Hypalon, Carboxyl rubber, IIR, 弗化고무, SR, EPR 따위이며 天然고무는 樹脂黃化와 有機過酸化물黃化를 利用할 수 있는 것이다.

그리고 이 方法을 黃化劑에 따라 分類하면 표와 같다.

##### 표-2) 非黃 黃化法의 分類

- a) 金屬酸化물黃化法
- b) Quinone dioxime 法黃化法
- c) Diamino compound 黃化法
- d) 樹脂黃化法

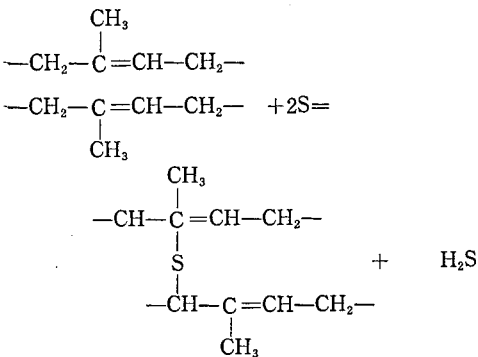




그뒤 1947年 東京工大 神原博士는 黃化機構의 研究의 一部로서 드디어 從來에는 推理의 範圍를 벗어나지 못한 고무黃化學說을 有力히 立證하기 爲한 化合物 特別히 고무分子構造를 黃의 媒介에 쫓아 結合하는 所謂 고무黃架橋의 部分을 未知의 新化合物  $\beta, \beta'$ -sulphon-dirvalerolacton의 柱狀結晶을 가지고 있는 것을 分離시켜 確證하였다. 그리고 同氏는 黃化고무의 酸化實驗에서 얻은 意見으로 下記와 같은 意見을 發表하였다.

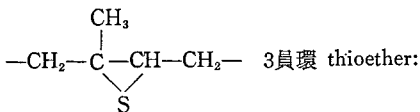
i) 黃架橋結合(脫水素)

고무黃系에 있어서 고무黃化에 대하여 最初에 完成되는 反應은 黃에 依한 架橋이고 그때의 二重結合部에 是 架橋의 對象이 되지 않고 다음과 같다.

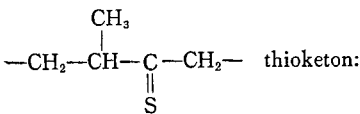


ii) 黃添加

軟質고무에 있어서 黃化의 存在型式은 架橋部分의 黃, thioketon 型의 黃, 3員環 thioether 型의 黃 及 未反應의 遊離黃따위가 있다.



[이 3員環 thioether는 機械의 強力이 最大이다]



[이 type는 主로 硬質고무에 이러나는 것이다]

以上과 같은 定性的인 面에서 發展되어 將次는 接觸重合結合, 黃架橋結合, 黃添加結合 및 脫水素結合等の 定量的인 面으로서 黃化고무의 物性面과의 關係가 未지 않은 將來에 究明되리라 期待된다.

B: 非黃 黃化의 mechanism.

本黃化의 mechanism은 比較的 複雜하고 그의 型式이 多樣多種하므로 各黃化法에 따라 紹介코져 한다

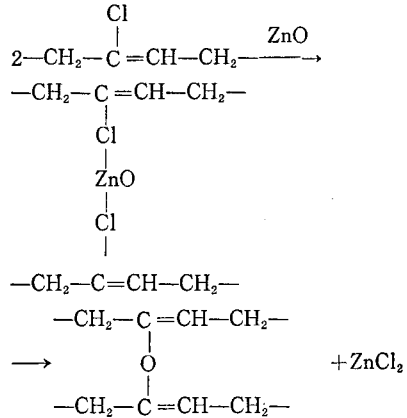
a) 金屬酸化物黃化法

本黃化는 一般的으로 實用化되고 있는 黃化法으로서는

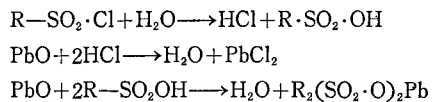
1. 黃變性 Polychloroprene
2. Chlorosulphon 化 polyethylene
3. Carboxyl rubber (Butadiene: Acrylonitrile: Acrylic acid=55:35:10)

a) Mechanism

1. 黃變性 polychloroprene(G型 CR)의 黃化(有機黃化劑 및 促進劑不使用)

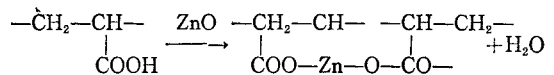


2. Chlorosulphon 化 polyethylene



3. Carboxyl rubber

ZnO에 의한 黃化에 의하여 Acryl rubber의 強力이 大端히 크고 壓縮永久歪도 또한 크다.



b) Quinone dioxime 黃化法

本 黃化는 電氣絶緣用 IIR 配合이나 air bag 等に 耐熱性 IIR에 使用된다.

1) 性質

長點...IIR은 一般的으로 초기黃化가 늦고 또한 후기黃化가 빠르나 이러한 缺點이 없다. 誘電率이나 電氣抵抗等이 黃 黃化보다 좋고 浸水시키어 荷電시킬 경우의 電氣抵抗이 大端히 改善된다.

短點...汚染性이 크기 때문에 淡色製品에 使用치못하고 機械의 性質은 黃 黃化보다 劣等한 것이다.

2) 方法

- |                                      |     |
|--------------------------------------|-----|
| A: Quinone dioxime.....              | 2%  |
| Benzothiazyl disulphide.....         | 4%  |
| Pb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 10% |
| B: Dibenzoyl quinone dioxime .....   | 6%  |
| 黃.....                               | 2%  |
| Pb <sub>4</sub> O <sub>3</sub> ..... | 10% |



短點...roll 作業이 困難하다.

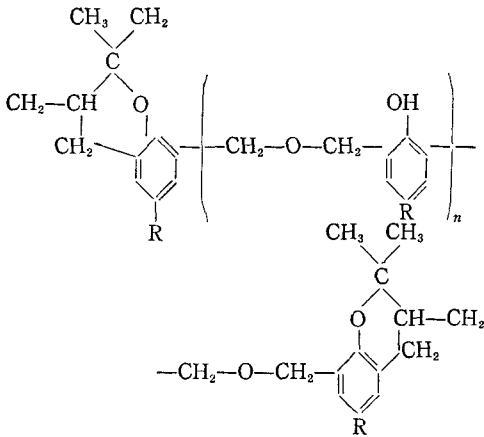
黃化物은 老化의 初期에 있어서 伸長率이 倖 低下된다.

2. 方法

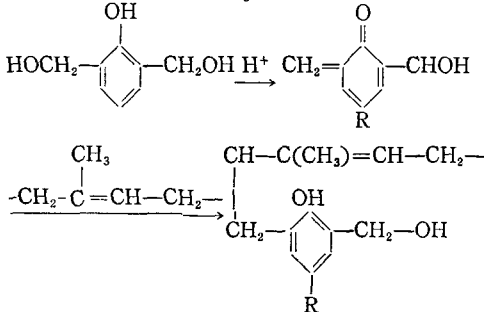
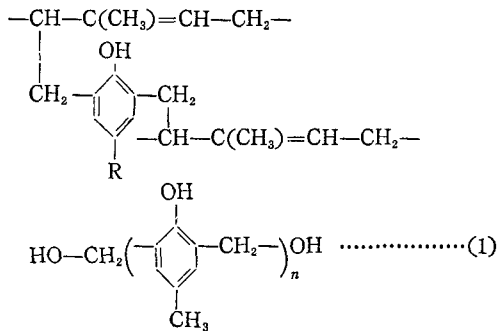
- IIR .....100
- 4 置換 phenol HCHO 의 resol 型
- 綜合樹脂.....10
- 鹽化第二鐵 or 鹽化第一錫.....1~5

3. Mechanism

i) Chroman 說 1943 Cuneen 氏



2. Methylene quinone 說 Hultzoch 氏



但 (1) 式의 構造를 가지는 化合物中 n=1, n=3 의 경우에 黃化速度가 크나 n=2 의 경우는 거의 黃化가 進行되지 않는 것을 알았다.

E) 有機過酸化物黃化

本 黃化는 IIR, chlorosulphon 化 polyethylene 따위의 少數를 除外하는 고무의 거의가 다 이에 適用된다.

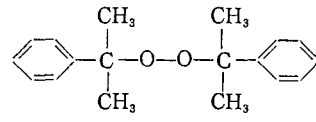
그러나 取扱上에 危險性이 있으며 黃化速度調節이 不自由스러울뿐만 아니라 充填劑 및 老化防止劑의 使用制限이 있다.

그리고 惡臭가 同伴된다. 그렇기 때문에 有機過酸化物 以外로서 黃化치 못하는 것과 低 壓縮永久歪의 配合이나 透明고무용配合等에는 適當한 것이다.

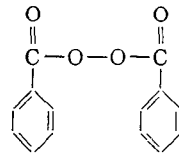
그리고 SR, polyethylene, EPR, ethylene-vinylacetate 共重合體 等에 利用된다.

實際로 利用되는 過酸化物로서는 아래와 같은 것이 있다.

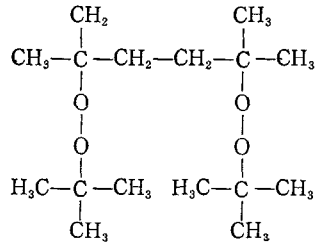
i) Dicumyl peroxide(DCP).



ii) Benzoyl peroxide (BPO).

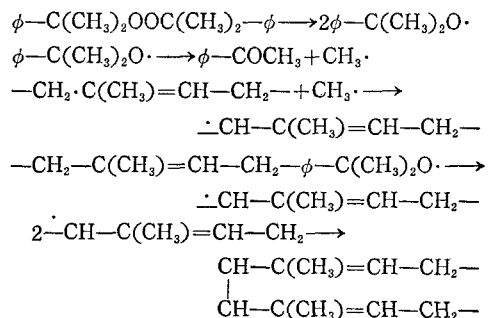


iii) 2,5 dimethyl 2,5 tert butyl peroxide,

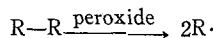


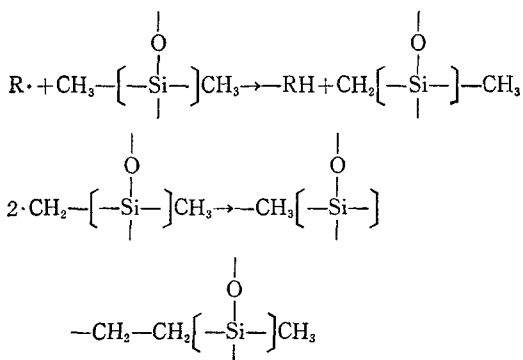
1) Mechanism

a) 天然고무의 경우 Parks and Loreng 氏



b) SR 의 경우





끝으로 isocyanate 類는 Urethane rubber 의 架橋劑로서 使用되고 있으며 一般고무에는 使用되지 않기 때문에 이에는 省略한다.

이와 多少의 性格이 다른 것으로 放射線黃化가 있는데 이것은 各種고무에 適用되며 그 方法으로는  $10^7 \sim 10^8$  Röntgen 程度 照射量으로 天然고무나 SBR 을 黃化시킬 수 있다고 한다.

그리고 壓力黃化로서 單只 壓力과 熱만으로 黃化를 시킬 수 있다하며 例로서  $5000\text{kg/cm}^2$  에  $160^\circ\text{C}$  로서 10 分間에 黃化시킬 수 있다는 報告도 나와 있다.

以上과 같이 고무의 黃化機構에 대하여는 自動酸化의 類推로부터 먼저 radical mechanism 을 提出하고 다음으로 ion mechanism model 가 實驗으로부터 發生되었다. 促進黃化에 대하여서도 radical mechanism 과 ion mechanism 의 兩者를 說明하고 있다. 最近 促進黃化系에 各種의 radical 捕促劑를 가해주고 그의 effect 反應이나 radical 反應이나를 判定하려는 報告가 있다. 그 結果를 말하면 黃단의 黃화와 黃-guanidine 系는 明白히 ion 反應이라는 것이 밝혀졌었고 過酸化物에 의한 架橋와 放射線架橋는 radical 反應이라는 것도 證明되었다.

그리고 ion 反應이 優勢한 것은 TMTD, dithiocarbamate, MBT 의 促進黃化이며 ion 反應과 radical 反應이 併行으로 일어나는 것은 MBTS sulphenic acid 促進黃化이라하며 或者는 TMTD 黃化가 ion 反應인지 radical 反應인지에 대하여 疑心을 가지고 不明이라고 主張을 한다든지 하므로 아직도 그의 定說을 얻지 못하고 있는 것이 事實이라 하겠다. 오늘날의 이 理論에 假面을 어느 程度 벗기었다 하더라도 아직 不可思議한 問題가 많이 남아 있다고 생각되는 바입니다.

## <業界消息>

### 東一고무벨트 日本三星벨트와 提携

東一고무벨트株式會社(社長 金徐根氏, 資本金 5 千萬 원 從業員 300 名, 本社工場釜山市東萊區壽安洞 110 番地)는 日本의 有力한 고무벨트 메이카의 하나인 三星(Mitsuboshi)벨트株式會社(社長 田重吉氏, 資本金 15 億圓 從業員 3,110 名, 本社工場=神戸市長田區浜添通 4-7)와 콘버어고무벨트 및 平고무벨트製造技術의 導入 契約에 調印했다고 하며, 고무벨트에 對해선 東一고무벨트, Mitsuboshi 벨트, Deyco Corporation 韓日美의 3 社 出資의 依한 合併企業의 設立計劃을 檢討中이라고 한다. 이는 1968. 9. 21 訪日한 東一고무벨트 金徐根社長이 9. 27 에 Mitsuboshi(三星)벨트本社에서 三星벨트 小田春治元社長과 契約에 調印한 것으로서 兩社가 모두 兩國政府에 正式으로 技術提携의 認可를 申請하게 되어 있다.

契約內容에 對하여 詳細한 것은 알려져 있지 않으나 契約期間은 5 個年, 로이얼티는 賣上高 百萬美弗까지 1.5% 그 以上은 1%로 되어 있는 것 같다.

檢討中인 V 高무벨트의 合併會社의 構想으로서는 資本金을 約 3 億원으로 하고, 이를 三社가 各各 1/3 式 共同出資하며, 土地, 建物, 從業員을 東一고무벨트가 確保하고 Mitsuboshi 벨트가 技術指導를 하며 販賣面에서 內需를 東一이 輸出을 Mitsuboshi 벨트와 Deyco Corporation 이 擔當한다.

東一고무벨트는 1968 年 1 月에 東一고무벨트工業社에서 東一고무벨트株式會社로 改編하고 4 月에는 全額 出資의 姉妹會社인 大韓고무벨트株式會社를 吸收 合併하여 釜山鎮工場으로 하는 등 技術導入에 對한 體制整備를 하며 受容態勢를 갖추어가고 있다.

(Rubber Industries 4, 12, p. 27. 1968)