

스 코 치(Scorch) 第1回

李 賢 五\*

目 次

1. 緒 言
2. Scorch 的 定義
3. Scorch 에 영향을 미치는 여러가지 因子
  - i) 내림條件와 Scorch
  - ii) Blend 와 Scorch
  - iii) 氣溫 及 水分과 Scorch
  - iv) 配合劑와 Scorch
  - v) 基本工程과 Scorch 의 基準
  - vi) Scorch 的 時間 溫度 係數
  - vii) 其他 因子
4. 試 驗 法

1. 緒 言

우리 人間社會에 있어서 言語는 思想의 表現이며 意思傳達의 文化道具로서 없어서는 아니 되는 것이라고 생각되고 이 言語를 記錄하고 널리 傳達하기 위하여 文字를 創造하게 된 것이라 料料된다.

그러나 俗談에도 있는 바와 같이 “별은 말은 다시 쫓아 담을 수가 없다”는 말처럼 말의 誤傳 및 文字의 잘못된 解釋은 像想以外로 큰 罹害를 免치 못한다는事實은 이 世上에서 非一非再한 것이다.

一例를 들어 본다면 잘못된 通譯이 人間의 貴重한 生命을 左右한다든지, 같은 文字을 가지고도 경우에 따라서는 그의 解釋이 거의 反對의 意義을 나타낸다든지 또는 文字에 對한 見解差異로 因하여 論難點에 錯覺을招來하여 無用하게도 많은 時間을 浪費하게 된다든지 하는 따위의 번거로운 結果를 가져 오게 되는 것이다. 이러한 點은 特히 自然科學을 專攻하는 우리들에게

더욱 더 切實함이 皮膚에 까지 느껴지지 않을 수가 없는 實情이라 아니할 수 없는 바이라고 생각되며 特히 自然科學의 術語는 “수박 걸壑기 식”的 概念的인 解釋만으로는 그의 使命을 다 할 수 없을 뿐 아니라 오히려 셋지 못할 큰 過誤를 犯하게 되므로 絶對禁物이라는 것을 銘記하지 않으면 아니 되리라고 생각되는 바이다.

그 理由로서는 自然科學用 術語는 自然界에서 일어나는 여러 가지 現象과 서로 서로의 關聯性을 갖고 그 關聯性은 一定한 因果法則이 正確하고도 精密化된 事項으로 實際와 原理에서 벗어나지 않는 確固不動한 真理에 立脚하여 이루어지기 때문이라고 생각되기 때문이다.

그리하므로 우리 科學者나 技術者들은 自然現象을 代辯하는 術語의 참다운 解釋을 自己의 것으로 體得하는 한便 그의 因果關係 속에 흐르는 一貫의in 真理를窮明把握하므로서 새로운 創造를 이룩할 수 있기 때문이라고 생각되는 바랍니다.

故로 우리 나라와 같이 1976年을 向하여 工業立國으로서 上位中進國을 이루기 爲하여 一路邁進하고 있는 이 때에.

科學人이나 技術人의 使命感은 過去 어느 때 보다도 더 重大하고 莫大한 責任感을 完遂하여 子孫萬代에 後悔됨이 없이 하는 한편 莫重한 任務을 實現하는데에는 術語의 概念的인 理解에 끝이지 말고 그 術語의 真意를 會得을 수 있는 참다운 理解가 急先務라 아니할 수 없으며 이 또한 世界各國의 術語制定事業이 舉國의 事業으로 推進되고 있는 理由中의 하나이라고도 할 수 있는 것이다.

즉 換言하면 科學하는 힘의 養成이 時急하다 아니 할 수 없는 것이다.

그리하여 筆者は 고무工業에 從事하는 技術者이면 每日 같이 부닥치며 親密感도 가지고 있으면서도 하나

\* 仁荷工大. 合成高分子研究室

의 頭痛끼리가 되는 “Scorch”라는 現象과 같은 여러 가지 課題로서 讀者 여러분을 모시고 上記趣旨에 따라 고무用術語講座를 開設하는 바이다.

近來 고무工業에 있어서 특히 激增하는 需要供給에 의한合理化에 따라 高溫, 短時間 加黃 때문에 加黃이 빠른 配合고무가 要求되는 反面 基本工程에 있어서 섞내림, 押出 및 calender裝置의 能率化 때문에 配合고무는 高溫에서의 热履歷(heat history)을 받아 漸次로 scorch되기 쉬운 狀態에 놓여지는 것 같이 矛盾된 問題가 速出되게 되어 現場 技術人の 하나의 頭痛끼리가 되어 있는 實情을 否定하기 어려운 點이라 하겠다.

고무가 scorch를 이르기 시작하면 으레히 可塑性을 變化시키고 彈性體을 形成해 되므로 化學的으로 고무와 加黃劑와의 結合을 生成하게 되므로 scorch와 加黃狀態判定法 또는 可塑度測定法과도 不可分의 關係가 成立된다.

그리고 scorch의 测定法은 存在하여도 配合고무가 받는 加工條件이 千差萬別로서 각 工程에 있어서 scorch를 正確히 再現시키기가 困難하며 絶對的인 것이 못되는 것이다.

따라서 加工條件의 充分한 解析이 必要하게 되는 것이다.

Scorch에 對하여 裝置上의 問題을 論議하고 있으나 많은 경우가 配合面에 考慮가 행하여져 모든 경우에 適合하게 된다는 것 보다도 裝置에 適合한 配合으로하는 것이 合理의이라고 생각된다.

配合面에서는 加黃劑나 加黃促進劑와 같은 加黃作業及 scorch retarder 단의 問題만이 아니고 充填劑나 軟化剤에 對하여도 考慮할 必要가 있게 된다.

Scorch는 加黃初期의 現象이므로 加黃速度, 最適加黃과의 關係가 생기게 되는 것이다.

## 2. Scorch의 定義

고무工業에 있어서一般的으로 고무의 基本工程은 첨내림, 섞내림, calendering, 押出, 풀제조, 다시 여러 가지의 成形, 加黃工程으로 大別되고 있으나 最終製品이 되기 까지에는 加工中이나 贯藏中에 配合고무는 热의 作用을 받아 可塑性을 잃고 彈性을 나타내여 加工을 不可能하게 할 뿐만 아니라 製品의 品質을 低下시키는 것이다. 이와 같은 現象을 scorch(탄다 或은 早期加黃)라고 말하고 고무의 加黃의 初期現象이다.

Scorch 때문에 생기는 材料의 損失은相當한 것으로 고무製造 工程管理上 重要한 問題이다.

## 3. Scorch에 영향을 미치는 여러 가지 因子

### i) 내림條件과 Scorch

天然고무에 있어서 高溫 첨내림의 것은 低溫 첨내림의 것보다 scorch의 傾向이 크고 高溫이 될 수록 顯著하다.

同一한 첨내림에 대하여 banburic mixer을 使用하여 내림한 것이 open roll보다 scorch가 빠른 경우가 있고 그 한편 天然고무配合에 있어서 scorch time에 미치는 milling의 効果는 mooney粘度가 높은 配合고무보다 그의 scorch의 傾向이 커지는 것이고 milling溫度를 높이면 scorch time은 늦어지는 것도 있다(Fig 1 參照).

以上과 같은 事實은 내림條件及 配合의 差에 따라 scorch의 傾向이 다르게 되어지는 것이나 特히 내림條件及 그에 의하여 生成되는 可塑度의 變化가 scorch에 顯著하게 영향을 주는 것을 나타내고 單只 配合만으로 Scorch 對策을 樹立할 수 없음을 가르쳐 주는 것이다.

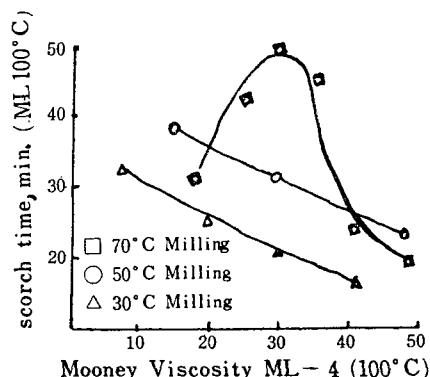


Fig. 1. Mooney粘度와 Scorch와의 關係

또한 NBR가 첨내림 溫度에 따라 scorch 性이 다르게 되는 것은 分子解重合을 일으켜 酸化되기 때문이라 생각된다.

### ii) Blend와 Scorch

各種 polymer의 blend 配合에 있어서 내림작業中 혹은 贯藏中에 scorch를 잘 이르기는 일이 있는데 그의 混用比는 SBR/NR의 경우에는一般的으로 50/50에서 大體로 Scorch가 빨라지며 CR/NR에 있어서도 加黃作

業에 따라 꽤 다르기는 하나 50/50 程度가相當히 빨라진다고 한다.

그리고 他說에 의하면 blend 比로서 70/30 일 적에는 70의 쪽의 고무生地의 영향이支配의이며 30의 고무가 scorch 傾向이 있다 하여도 이것이 主體가 되지 않으므로 따라서 70/30 程度이면 70인 쪽의 scorch 傾向에 따른다고 생각해도 無妨하다고 생각되는 것이다.

### iii) 氣溫 及 水分과 Scorch

이 경우의例로서 SBR의 white carbon 配合을 들어 보면 내림고무가 空氣中의水分에 따라 呼吸하고 있다고 하듯이 大端히 乾燥되어 있을 적에는水分을 放出하여 scorch time이 길어지나 反對로 高溫에서 내림한 것을 渦度가 높은 방으로 가져가면 이제까지 scorch time이 길었던 것이 空氣中의水分을 吸收하여 scorch time이 짧아진다고 한다.

그理由로서는 한말로 말하면水分이 있어도 그中에 鹽基性으로 解離될 수 있는 物質이 많으면 scorch 되기 쉽고 적으면 scorch 되기가 어려워지는 한편 解離가 大端히 빨리되는 amine 類나 암모니움鹽이 들어 있으면 scorch는 더욱 이르키기 쉬워지는 것이다.

이제 한가름 더 나아가 white carbon 中의水分이 scorch에 關係가 된다든지 加黃를 遲延시킨다든지 하는 點에 對하여 생각하면 white carbon의水分은 꽤複雜한 形態로 되어 있다고 생각되며 이것은 示差熱로서 測定할 수 있다고 생각되는 것으로 100°C 어느 點에서 平衡이 이루어져 있어 그以上은水分이 나오지 않으나 200°C에 오르면水分이 나오게 되는 것이다.

濕式 white carbon의 경우에는 900°C 程度까지에서水分이 나오는 수도 있다.

이것은 内部에 結合된 形狀의水分이 나온다고 생각되나 所謂 附着水도 잘 달라붙어 있는 수도 있다.

이와 같이 white carbon의水分은 不安定한 것이므로 附着水만의 carbon black 경우와는 꽤 다른 舉動을 나타내고 있는 것이다.

Carbon black의 경우에는 100°C에서 乾燥시키면 그것으로서 모든水分이 除去되기 때문에 簡單하다. white carbon의 경우는 reversible로水分이出入되므로 이것은 渦度條件에 의하여 變하는 性質이 있기 때문이다. 그리고 加黃에도 여러 가지의 영향을 주는 것도 이複雜한 性質에 彙因되는 것으로 생각된다.

그의 一例로서 press 加黃에 適正한 것이 直接蒸氣加黃의 경우에는 大端히 빨라지는 加黃系가 있음으로 이것은 充分히 注意하지 않으면 아니되는 것이다.

조금 이야기가 다른 方面으로 흐르는 것 같지만 이水分關係로 分散에 미치는 영향이 크다는 것은 配合劑

或은 고무中의水分이 어느 程度以上含有되어 있으면 分散이 大端이 나쁘며 sheet로 하였을 적에 구멍이 생기는 事故가 일어나거나 促進劑가 粒狀化되어 있지 않을 경우에는 이것이相當히 나타나는 것이다. Mg나 白艷華의 경우에도 含存水分의 程度에 따라 pin-hole이 생기는 일이 있으므로 석내립이나 前處理에 注意하지 않으면 아니 된다고 생각된다.

그리고 氣溫이 높아지면 높아 질수록 scorch 되기 쉬운 것은勿論이다.

### iv) 配合劑와 Scorch

一般的으로 scorch 防止에는 scorch retarder 또는 보다 遲効性的加黃促進劑를 使用하는 일이 行해진다.

Scorch retarder로서는 大別하여 有機酸類(無水 phthalic acid, salicylic acid, 安息香酸, 능금산)과 芳香族amine의 nitroso 化合物(N-nitroso diphenyl amine, N-nitroso phenyl- $\beta$ -naphthyl amine, 重合 N-nitroso-trimethyl-dihydroquinoline)이 使用되고 있다.

Amine系 retarder는 加工溫度에 있어서만 scorch를 遲延시키고 보다 높은 加黃溫度에서는 加黃을 遲延시키지 못한다.

이것에 對하여 酸系 retarder는 加工溫度及 加黃溫度의兩者에 있어서 遲延效果를 나타낸다고 말하고 있다.

이事實이 絶對的인 것은 아니고 配合고무의內容特히 加黃促進劑系와 關聯이 있다. 모든 配合고무 또는 모든 加黃促進劑系에 있어서 retarder의 使用效果의 data는 없고 使用量은 大端히 重要한 것이다. 酸系 retarder는 많은 경우 低配合量으로서 scorch를 遲延시키나 高配合量으로 사용될 적에 scorch는 빨라지는 것이다. amine系 retarder는 配合量을 增大시키면 Scorch는 遲延되나 그의 遲延效果는 減少된다.

酸系 retarder의 경우 配合고무가 酸性, 例로서 植物系軟化剤를 使用하는 경우에는 그리效果가 나타나지 않는 경우가 있다.

한편 芳香族amine과 nitroso 化合物의 scorch 防止效果는 nitroso基가 2개 있는 것은 1개 있는 것에 比하면 1/2當을로서 同等以上的效果가 있으나 加黃促進劑 또는 加黃剤에 의하여 scorch 防止效果가 크게 달라진다.

특히 無黃黃化의 경우에는效果는 거의 없으나 反對로 scorch가 일어나며 또한 無水 phthalic acid도 無黃加黃에는效果가 없는 것이다.

Retarder와 加黃促進劑는 加工溫度에서 complex를 形成하고 加黃溫度에서 解離되어 加黃促進劑를放出한다고 說明하고 있으나 N-nitroso phenyl amine과各

種 加黃促進劑를 配合한 고무에 있어서 N-nitroso phenyl amine의 scorch 遲延機構는 加黃過程에서 解離生成物인 NO 와 diphenyl amino radical에 의하여 이루어지는 것으로 생각되고 있다.

4種의 超促進劑의 30, 50, 75°C에서 scorch의 比較結果는 Fig. 2와 같다.

그리고 30, 50°C에서 큰順位의 變化는 없으나 75°C에서는 順位에 큰 變化를 나타낸다.

즉 30°C附近에서 xanthate類는 dithio acid鹽類便이 促進力이 크나 75°C에서는 反對가 되는 傾向이 있다.

그리하여 促進劑의 種類及 促進劑併用의 scorch性은 溫度에 의하여 다를 수도 있으므로 充分히 使用溫度를 考慮하여 促進劑를 選擇하지 않으면 아니 된다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 加黃溫度係數를 2로 하여 50°C의 scorch time보다 30°C의 scorch time을 推定하면 實際의 경우는 推定值보다 相當히 긴 時間을 必要로 하게 된다.

SBR의 配合에 있어서 各種 加黃促進劑의  $t_5$ ,  $t_{430}$  mooney粘度計에 의한 最適加黃時間과 press加黃에 있어서 最適加黃時間의 關係를 Table 1에 表示한다.

Scorch time이 빠른 加黃促進劑는 반드시 加黃速度가 빠르다고는 말할 수 있으며 加黃促進劑 CZ는 scorch time이 길어도 加黃速度가 빠르고 加黃促進劑 DM은 加黃促進劑 CZ와는 反對로 Scorch time과 加黃速度

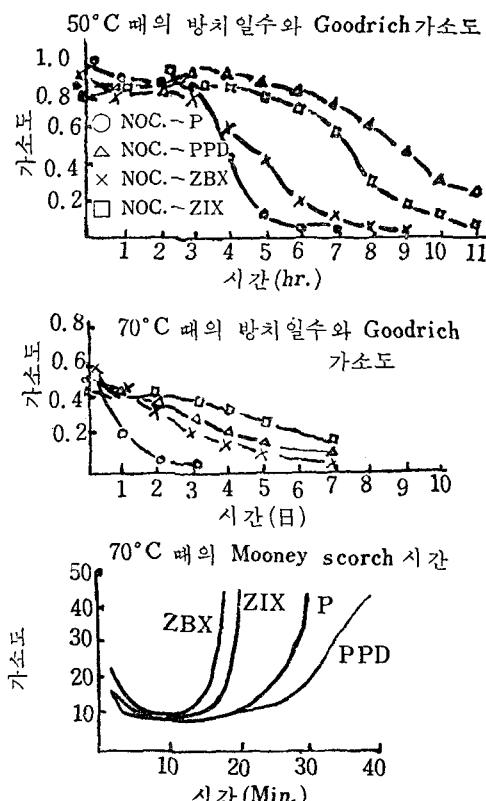


Fig. 2. 各種 超促進剤配合고무의 各 溫度에 있어 서의 Scorch 性

Table. 1. 各種 促進剤의 Scorch time과 最適加黃時間

溫 度	促進剤名	$t_5$	$t_{430}$	$t_5 + 10t_{430}$	$t_0$ P.C.M.	$t_0$ P.P.C.
135°C	C Z	24'22"	2'21"	48'	38'	40'
	M S A	36'57"	4'26"	81'	54'	60'
	P S A	29'43"	10'05"	131'	64'	70'
	M D B	19'57"	51'02"	70'	38'	40'
	64	16'40"	3'33"	52'	38'	40'
	D M	18'54"	4'20"	62'	78'	70'
145°C	C Z	11'18"	1'44"	32'	21'	25'
	M S A	20'40"	3'15"	53'	30'	35'
	P S A	15'36"	5'14"	68'	36'	40'
	M D B	11'36"	2'59"	41'	22'	25'
	64	10'08"	2'14"	32'	24'	25'
	D M	10'24"	2'43"	38'	40'	40'

註:  $t_5$ : 最低 Mooney 硬 보다 5 point 上昇까지의 時間

$t_{430}$ :  $t_{35} - t_5$

$t_5 + 10t_{430}$ : Msoney粘度計에 의한 最適加黃時間 推定值

$t_0$  P.C.M.: Curastometer에 의한 最適加黃時間 推定值

$t_0$  P.P.C.: Press cure에 의한 最適加黃時間

는 반드시 相關性이 있다고도 말할 수 없으며 配合上에서 注意하지 않으면 안된다는 것을 나타내고 있다.

Scorch 時에 고무中에서 일어나는 構造變化에는 加黃反應과 bound rubber의 生成이 있다. 充填劑가 없는 경우는 scorch는 고무와 黃의 結合만에 의한 것으로, 結合黃이 0.5%가 되면 scorch가 일어나는 것이다

Carbon 配合에서는 carbon black의 pH가 높으면 scorch가 빠르고 carbon gel의 生成의 scorch를 빠르

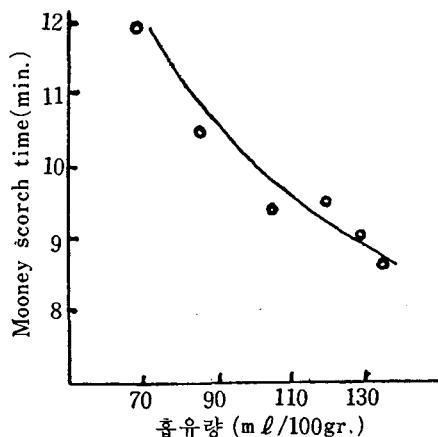


Fig. 3. Carbon black 吸油量과 Mooney viscosity

軟化剤인 pine tar 따위의 rosin酸을 含有하는 植物系軟化剤를 配合한 고무와 石油系軟化剤를 配合한 고무에 比하여 scorch time이 긴 것이다.

軟化剤を 多量으로 配合하면 scorch time은 길어지나(Fig. 5 參照) 軟化剤 添加量比와 mooney粘度 10 point 上昇시키는데 要하는 時間  $t_{10}$ 의 関係는 Fig. 4와

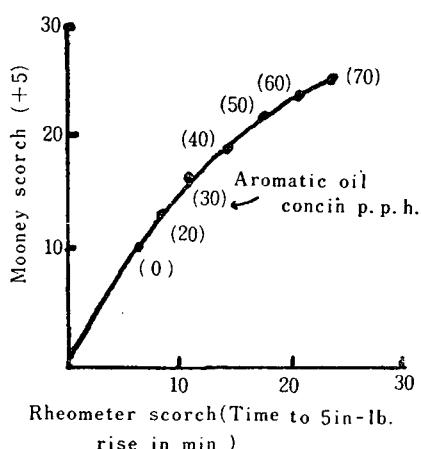


Fig. 5. Mooney 와 Rheometer Scorch 時間關係에 있어서 Aromatic oil 配合量

계 하는 것이다.

또한 scorch time은 carbon black의 Structure發達度의 增加에 따라 짧아지나(Fig. 3 參照) 석내림時, 押出時에 配合고무는 剪斷力を 받아 carbon black의 圧縮破碎에 의하여 當然히 發熱을 發生하고 그 때문에 고무의 硬化及 scorch time의 短縮化 傾向을 나타내고 high structure에 의한 硬化現象이 다시 助長된다고 생각된다.

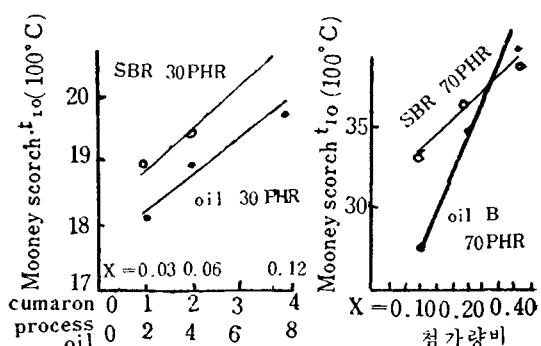


Fig. 4. 軟化剤量과 Mooney viscosity

같다.

그리고 아래 式으로 나타낸 例도 있다.

$$t_{10} = A + \alpha \times (\text{SBR, oil, 각각 } 30\text{phr의 配合 } X \geq 0.12)$$

$$t_{10} = A' + \alpha' \log X \times (\text{SBR, oil, 각각 } 70\text{phr 配合 } X \geq 0.40)$$

上式은一般的으로  $t_{10} = t^o_{10} \exp(KX')$

$t_{10}$ : 軟化剤類가 配合되지 않을 때의  $t_{10}$

X': 고무 1에 對하여 軟化剤의 混入比率

K: 軟化剤의 加黃의 遅速에 미치는 영향을 주는 因子

$K > 0$  일 적에 加黃은 늘어지고

$K < 0$  일 적에는 加黃은 빨라진다.

充填劑配合量의 加黃速度에 對한 영향은 加黃開始前의 加黃速度 所謂 scorch time에 對하여 크고 加黃開始後의 加黃速度에 對하여 적은 것이다. 그리고 充填劑中에 重質炭石과 輕質炭石(例로서 白艷華CC)에 있어서 後者가 scorch되기 쉬운 理由는 어디 있는지에 대하여는 다음과 같이 說明하고 있다.

즉 大體로 表面處理하는 炭石은 輕質의 微粒子炭石이 主가 되어 있으므로 이것에는 거의 鹽基性的消石灰가 들어 있게 되는 것이다. 故로 白艷華CC와 같이 表面을 stearic acid로서 coating하였더라도 고무配合中の水分에 의하여 消石灰의 鹽基性을 나타내게 되는 것이다.

炭酸石灰에 이와 같은 鹽基性의 것을 含有하면 그것은 加黃이 빨라지는 것은 常識인 것이다. 따라서 高溫 내림이나 高熱加工을 하면 重質炭石보다 scorch 가 되기 쉬운 것이다.

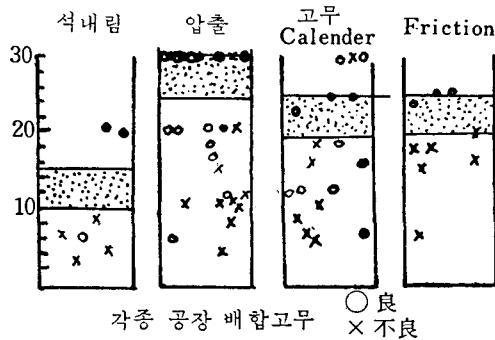


Fig. 6. 工程에 있어서 Scorch 와 Mooney scorch 와의 關係

黃及促進劑 따위의 混入에 있어서 低溫 또는 高溫 어느 쪽이 効果的으로 될 것인지에 對하여는 scorch 와 問題가 되기 때문에 너무 高溫에서는 危險하다고 생각되나一般的으로 融點보다도 조금 높은 쪽이 좋으리라고 생각되고 單只 融點이 大端히 높은 促進劑는 오히려 溫度를 낮추는 것이 좋으며 shear 가 결될 수 있는 狀態에서 내림하는 것이 좋다고 생각된다.

#### v) 基本工程과 Scorch 의 基準

各種 基本工程에 있어서 工場 scorch 와 mooney scorch 와의 相關性은 Fig. 6 과 같다. 工場操作을 행하기 위하여 安全한 mooney scorch time 은 最小 下記와 같다.

Banbury Mixer 時	10~15 分
押出時	25~30 分
Calender 時	20~25 分

Table 2. 各種 工程의 溫度에 미치는 季節의 영향

	冬季로 부터 夏季에의 溫度上昇
冷却水	11.1°C
一般 내림실의 溫度	13.9~16.7
Banbury 取出口의 溫度	8.3~16.7
석내림 Roll 의 溫度	5.6~11.1
Banbury 从 부터 나온 配合物	큰 變動은 없다
豫熱 Roll 위에 配合物	2.8~8.3
押出配合物의 溫度	5.6~11.1
Calender 및 押出機內의 配合物	5.6
Calender 內의 配合物	0~5.6
容器內에 들어가는 配合物	5.6

上述한 許容 scorch time 은 裝置의 變更에 따라 變化되는 것으로 絶對의인 것은 아니고 各種 工程에 要求되는 scorch 性의 大體의인 標準이 되는 것으로 생각하면 妥當한 것이다.

勿論 이러한 것의 條件은 氣溫에 따라서도 支配되는 것이다.

各 工程에 있어서 季節에 따라 溫度差의 一例을 Table 2.에 나타냈다.

10~20°C 的 氣溫差는 當然히 생각하지 않으면 않된다고 생각된다.

그 위에 scorch time에 미치는 測定溫度의 영향은 scorch time 溫度係數가 溫度가 낮게 되는데 따라 크게 되는 傾向이 있으므로 溫度上昇度가 커지면 커질 수록 즉 高溫이 될 수록 scorch 는 빨라질 可能性이 있을 것을 나타내므로 充分히 考慮 할 必要가 있다.

耐 scorch 性과 scorch 에 의한 scrape 損失과의 關係

에 있어서 mooney scorch time 을 2倍로 하면 工場의 scorch 에 의한 損失은 半減되는 것이라고 한다.

Scorch time 을 決定하는 方法으로는 大體로 加黃系例를 들면 加黃促進劑에도 普通促進劑, 超促進劑, 超超促進劑, 遅効性促進劑 따위의 여러 가지가 있으므로 이러한 것들의 基礎 data에 따라 判定할 수 있는 것이다.

萬一 calender 일이나 押出일에서 scorch 를 일으키지 않고 보다 加黃을 빠르게 할 적에 즉 作業條件으로는 calender 溫度가 150~160°C, 加黃은 140~150°C 에서 10~20分의 適切한 加黃系는 어떤 것인가가 될지에 對하여 생각해 보면 이 경우에는 遅効性促進劑例로서 MSA 나 CZ 따위의 sulphen amide 系를 使用하는 것이 좋으며 作業條件으로 加黃溫度가 處理溫度 보다 낮기 때문에相當히 빠른 速度로서 calender 을 通過하거나 押出速度을 빠르게 하는 따위가 必要하게 되

는 것으로 생각된다. 그렇게 하면 促進劑의 誘導期間 사이에서 일을 마치기 때문이라고 생각된다.

또한 未加黃고무가 어느 程度 scorch 되어 있는가를 roll에 걸지 않고 알려면 다음과 같은 두 方法을 생각할 수 있다.

그의 하나는 溶劑에 生地을 곱게 짧아서 넣어 보면 scorch 되지 않은 것은 溶劑에 잘 녹으나 scorch 되어 있는 것은 不溶이 되기 쉬움으로 이것으로 判斷하는 方法이고, 다른 하나는 加黃試驗機를 사용하여 簡單히 알 수 있는 것이다.

그리므로 Fig. 7을 보면 어느 配合의 加黃試驗을 하여 A와 같은 curve을 얻었다고 하자 이 未加黃고무를例로서 70°C의 oven에 넣고 이것을 每日 꺼내어 試驗機에 걸어 보면 그림의 BCDE와 같이 inductance time 쪽에 짧게 되어 가는 것이다. 한번 이러한事實을 調査해 두면 이附近에 오면 그 뒤는 며칠程度는 問題되지 않는 것을 알게 된다.

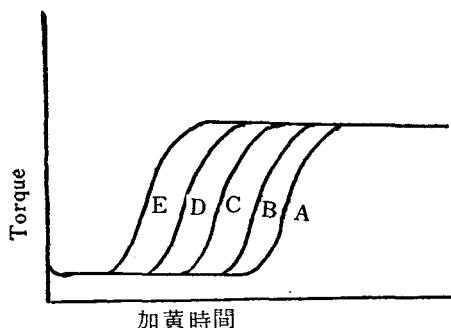


Fig. 7. 加黃試驗機에 의한 Scorch判定

#### vi) Scorch의 時間溫度 係數

Scorch에 있어서 溫度와 時間과의 關係는 많이 檢討되고 있는 것이다.

##### Mooney粘度計을 使用하는 경우

Scorch time( $t$ )의 對數  $\log t$  와 測定溫度를 絶對溫度로 換算한 逆數  $\frac{1}{P}$  을 graph 上에 plot하면 溫度가 높아지는데 따라 point에 쫓아 直線關係에 있는 것으로 보고 時間—溫度係數을 計算하면 press 加黃에서 求한 값 보다도 빠 낮아지는 것이다. 그렇기 때문에 測定時의 試驗室의 热傳導 따위에 의한 time lag을 생각할 필요가 있다. 이것을 2分으로 하면 ( $t-2$ )의 對數와 絶對溫度의 逆數  $\frac{1}{P}$  과의 사이에는 直線關係가 얻어진다

그리하여 能率的으로 配合고무의 活性 energy을 求할 수 있으며 時間—溫度係數는 活性化 energy로 부터 算出한 쪽이 誤差가 적다. 또한 加黃溫度係數는 Table 3과 같이 溫度가 낮으면 낮을 수록 커지는 것이다.

Griffith, 可塑度計의 경우 : 時間—溫度係數을 算出하는 경우도 mooney粘度計의 경우와 같이 timerag 2分의 补正이 必要하게 된다.

時間—溫度係數을 mooney粘度計 및 TSR型 curastometer에 의하여 求하면

- (1) 時間—溫度係數가 낮을 수록 커진다.
- (2) Mooney粘度計에 의한 係數는 curastometer 및 300% 引張應力으로 부터 얻은 係數보다 큰 값을 나타낸다.
- (3) 加黃促進劑에 따라 時間—溫度係數는若干 다르다.

Table. 3. 加黃 및 Mooney scorch에 있어서 活性 energy 및 加黃溫度 係數

		配 合 No.1	配 合 No.2	配 合 No.3
Press 加黃	活性化 energy(E) Kcal/mole	20.6	21.2	18.7
	加黃溫度 係數( $\alpha$ )	1.99	2.01	1.84
	實驗值 溫度範圍 110~130°C	1.98	2.02	1.86
	計算值 { " 110~120	1.94	1.98	1.38
	" 120~130			
Mooney scorch	活性化 energy(E) Kcal/mol	20.6	21.1	18.7
	加黃溫度 係數( $\alpha$ )	2.14	2.21	1.98
	實驗值 溫度範圍 80~110°C	2.27	2.31	2.10
	計算值 { " 80~90	2.13	2.17	1.99
	" 90~100	2.07	2.10	1.93
	" 100~110	1.98	2.02	1.86
	" 110~120	1.94	1.97	1.83
	" 120~130	1.86	1.89	1.76
	" 130~140	1.81	1.83	1.71
	" 140~150			

따라서研究上精密을要하는 경우에는個個의配合에對하여時間-溫度係數를求할必要가 있다.

一般的으로 어느溫度에서 scorch time의推定은時間-溫度係數로서 거의取扱하여도 좋으나 Fig. 2에 나타난 바와 같이  $50^{\circ}\text{C}$ 에서얻은 scorch time보다時間-溫度係數 2.0로하여  $30^{\circ}\text{C}$ 의 scorch time을推定하면 實測值보다相當히짧은時間을 나타내므로常溫의溫度範圍까지擴大하여使用할 수는없는 것이다

### vii) 其他의 因子

Fig. 8과같이 고무는 첫내림으로부터加黃까지여러가지溫度에서여러가지의時間으로熱處理을받으므로이러한累積이 scorch time을짧게하는形式으로만들고있다. 따라서heat history의甚한것일수록 scorch time이短縮되므로보다긴scorch time을가진 compound<sup>1</sup>을設計하지않으면않된다.

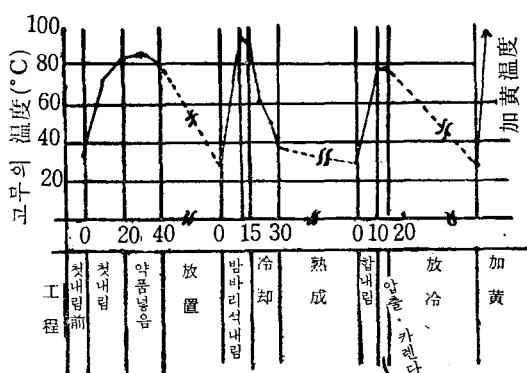


Fig. 8. 原料고무의加工時熱履歷

그리고 고무풀이 scorch 되는 일이 많으나 그理由는一般的으로 역시 그配合의 scorch time이 짧은데 있다고 생각되나 고무풀에對하여는溶劑의種類에도 달려있음으로注意하여야하며極性溶劑에서는一般的으로 scorch 가 되기 쉽다고 한다.

다음으로 scorch 와 carbon scorch에對하여 그의區別,原因, 그의對策 따위에對하여 생각하여 보기로 하자.

이兩者的區別은 黃이나促進劑가 들어있지 않아도일어나는것이 carbon scorch이며 carbon master batch의 경우가 이에속하는 것이다.

그리고 그의原因은 아직 Carbon과 고무와의詳細한反應을모르고있기때문에明白한것을말할수는없으나一種의化學反應, 或은一種의架橋라고하는定說로되어있는듯한것이다. 그리하여 carbon gel

이全部化學的으로結合되어 있는 것이라고 생각되는가하면반드시그런것도 아니며物理的인結合과같은것도 들어있다고생각된다.

Carbon gel의測定法도溶劑에녹지않는部分을測定한다면單只그의程度를알수있다.

그리고 carbon scorch를防止하는方法으로는補強性이높은充填劑이면carbon에만限하지않고반드시생겨야되는것인데특히天然고무와같이機械的,化學的切斷을일으키기쉽고결국radical이생기기쉬운고무와補強性이높은充填劑를高溫에서混合하면絕對라고할수있을만큼gel이만들어지는것이다.單只이것이生成되는方法이하나의化學反應의一種임으로溫度에强하게支配되므로따라서可能한限낮은溫度에서행하는것이最大防止策의하나이다.

그리고普通의老化防止劑는그리effec가없으나때에따라서는어느程度作用할수있다고한다.

carbon과고무를混合하면相當히發熱되므로stearic acid 뒤에는可能한限빨리冷却시키지않으면안된다.

그러면한거름더나아가scorch된것을푸는方法에대하여이야기해보기로하면즉scorch程度에따라다르나가벼운scorch로서表面이나빠졌다는程度이면冷却시킨roll에서쉽게뽑으면서stearic acid나Renasit을加해주면大體로表面이平滑하게되어먼저狀態로돌아가나몹시scorch가되어덩어리가된것은이method으로는原狀態로되지못한다.

그리고以上은天然고무,SBR,NBR,CR와같은極性고무에있어서는CR쪽은역시可塑劑를加해주어쉽게뽑아서내리면完全하다고는할수없으나같은程度로풀수는있는것이다.

NBR도가벼운scorch는같은method으로풀수있으나IIR에있어서는最低2時間걸리며는풀수있다고한다.

또한IIR의경우에는이와같이제내림한편이強力이좋아지는特徵이있다고한다.

어느경우를莫論하고푸는順序는한쪽으로잘내림을하여망울을壓潰시킨다음可塑劑나작解劑를넣어주면되나그의反對는잘내림이되지않는다고한다.

다음으로TT配合고무의scorch性을풀때無黃配合의경우는얼마든지풀수가있으나TT와黃配合고무의scorch는풀수없다고한다.

그리고TT配合고무의無黃配合인경우는絕對로scorch가일어나지않는다고한다.

그러나TT配合고무로서無黃配合인경우에도scorch가일어난다고하면이것은roll에附着되어있든黃

이 조금이라도 混入되면 scorch 가 일어나게 되기 때문이라고 생각된다. 또한 TT 는 大體로 3~4% 程度이나 이것을 再生하면 alkali 再生은 다르나 油再生에는 TT 的 分解物 monosulphide 가相當히 낮은 再生고무가 되기 때문에 이것을 普通 配合에 넣어서 쓰면 곧 그 쪽이 scorch 를 이드키기 때문에 TT 加黃物을 再生하여 使用하지 않는 쪽이 安全하다고 생각된다.

#### 4. 試驗法

Scorch 試驗法은 化學的 方法과 物理的 方法으로 大別 할 수 있다.

化學的 方法은 加黃促進劑나 加黃劑 따위에 加黃效果나 併用效果, 其他의 配合劑와 加黃速度에 關한 영향 따위를 研究하는데 一部로서 行해지고 있는 일이 많고 現場의 고무管理를 目的으로 행해지는 일은 적음으로 現場管理用으로는 適當치 않은 것이다.

化學的 方法으로는 結合黃을 測定하여 利用하는 方法, 配合고무의 未加黃, 加黃狀態를 溶劑에 의한 溶解를 利用하고 同時に 고무 중에 配合하여 粉末의 溶劑에 對한 分散에 의한 混濁度 判定에 의한 方法, 加黃에 의한 gel 化의 外觀及 時間의 測定에 의한 方法이 있으나 어느 것이나 測定法이 複雜하고 不正確하다든지 scorch 的 開始點이 不明白하다든지, 測定에 긴 時間을 要한 dati 하여 不適當한 것이다.

物理的 方法으로서는 modulus 的 增加를 比較하는 方法이 있으나 配合에 영향되고 同一 modulus 는 반드시 同一 加黃速度指數로 되지 않고, 또한 引張強度의 增加를 比較하는 方法은 역시 配合에 영향을 주고, 比率을 決定하기 為하여 2個 또는 그 以上的 試料를 必要로 하는 것이다.

Scorch 는 加工中에 可塑度를 상실하고 彈性의 支配의이며 加工이 困難하게 되므로 따라서 物理的 試驗法의 많은 것은 可塑度의 加熱時間에 對한 變化度를 測定하는 方法에 따르고 있으므로 工場管理用에 適合한 것이다.

可塑度試驗機를 大別하여 圧縮型, 押出型, 剪斷型으로 分類되나 이러한 試驗機에 의한 測定結果는 각各 試驗機에 相當된 可塑性을 나타내고 있는 것이나 그것에 의하여 얻어진 값은 참된 意味에서의 可塑度를 나타내고 있는 것이 아니라 外壓을 加해 주었을 경우의 變形의 쉬움 즉 軟度나剪斷粘度를 測定하는 것으로 可塑性의 一部分을 나타내고 있다. 따라서 각種 可塑度計가 나타내는 可塑性이 一致되지 않는 것은當然한 것이며 scorch time 도 반드시 一致되지 않는다.

그리하여 各種 可塑度計의 어느 것을 採用할 것이다

는 加工設備의 scorch 狀態의 再現性, 測定의 迅速性, 簡便性, 精密度 따위에 따라 定해져야 되리라고 생각된다.

이곳에서는 紙面關係도 있고 하여 圧縮型, 押出型에 對하여는 省略하고 剪斷型의 特徵인

- i) 試料의 作成이 쉽다.
- ii) 精密度 及 再現性이 良好하다.
- iii) 測定이 自動記錄되고 連續의 可塑度의 變化가 觀測될 수 있다.
- iv) 數個의 試料를 뿐어서 測定할 수 있으므로 平均의 可塑度 及 scorch 時間을 1回로서 測定할 수 있다.

現在 scorch 測定에 主로 使用되고 있는 mooney 試驗機에 對하여 이야기 하고자 하오니 많은 諒解가 有 기를 바라는 바이다.

그의 原理는 一定한 空室內의 中央에 圓盤狀의 回轉板이 있고 그의 空隙에 고무를 高壓下에 놓고 回轉板을 回轉시키고 그때의 torque 를 測定하는 것이다. 測定된 값은 純然한 剪斷粘度이며 이것을 mooney粘度라고 불리운다.

結果는 時間 mooney粘度曲線으로서 나타낸다. 이 때에 L形 rotar를 使用하는 경우 mooney scorch time 은 mooney粘度의 最低 5 point 를 上昇시켰을 때의  $t_5$ 를 取하고 S形 Rotar를 使用하는 경우 mooney粘度의 最低值보다 3 point 上昇時의 時間  $t_3$ 을 取한다  $t_5$  와  $t_3$ 는 거의 같은 값이라고 말하고 있으나 實測에서  $t_3$ 가 조금 길다고 한다.

또한  $t_{30}-t_5=t_{450}$  을 測定하고 이것을 加黃係數라 말하고 이것이 각各의 配合의 加黃特性을 나타낸다.

最適加黃時間은  $T_c$  라고 하면 (Fig. 9 參照) 다음과 같은 關係式이 成立된다.

$$t_5 = tm + \frac{1}{6}(T_c - T_m)$$

Mooney scorch는 各種의 係數를 써서 解析하는 方法이 있다. 즉 scorch曲線을 그리면 時間に 對數를 橫軸에 取하고 測定溫度가 變化되어도 曲線의 形象이 그려 變化되지 않고 位置만이 橫으로 運動하기 때문에

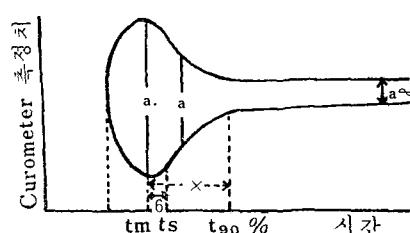


Fig. 9. Curometer에 의한 加黃曲線

便利한 것이다. 또한 scorch retarder의 scorch 性 及 加黃에 영향을 評價하는데 比溫度係數( $Ar$ ), 比加黃度係數( $B_2$ ), retarder 効率(係數  $e, f, g, F$ 의 4種類)을 使用하는 方法이다.

各 係數는 다음과 같이 計算된다.

$$Ar = t_s/t_c$$

$t_s$ =測定溫度  $s$ 에서 scorch time

$t_c$ =測定溫度  $c$ 에서 scorch time

$c$ 와  $s$ 을 一定히 하면  $A$ 가 를 수록 加黃速度에 比하여 作業安全性이 크게 된다.

$$B_2 = t_{35}/t_5$$

$t_{35}$ =Mooney 纲 35 點 上昇時의 時間

$t_5$ =Mooney 纲 5 點 上昇時의 時間

$B_2 > 1$  이면 1에 가까울 수록 加黃速度가 큰 것을 나타낸다.

Retarder 効率  $e = t_r/t_0$

$t_r$ =Retarder 가 들어 있는 고무의 scorch time

$t_0$ =Retarder 가 들어 있지 않은 고무의 scorch time

Retarder 的 効果가 있으면  $e > 1$  이다.

Retarder 的 効率  $f = e_s/e_c$

$e_s$ =測定溫度에 있어  $e$

$e_c$ =測定溫度에 있어  $e$

$f > 1$  인 경우 retarder 로서 좋고  $f < 1$  인 경우는 좋은 retarder 가 아니다.

Retarder 的 効率  $g = e_{35}/e_5$ (溫度一定)

$e_{35}$ =Mooney 纲 35 點 上昇時  $e$

$e_5$ =Mooney 纲 5 點 上昇時  $e$

$g > 1$  이면 加黃이 빠르며  $e_5 > 1$  이면 retarder 로서 좋은 것이다.

以上의 係數中에서 한 配合고무의 scorch 를 問題로 할 적에는  $t_{55}$  及  $A_5$ , 基準配合과의 比較할 적에는  $e_{55}$  及  $f_{55}$  를 檢討하고 加黃까지도 合하여 생각할 적에는  $e_{35c}, B_c$  또는  $e_{35c}, g_c$  도 檢討할 必要가 있다고 報告되고 있다.

近年에 이르러 scorch 狀態만이 아니고 다시 加黃狀態까지 連續의로 迅速 또한 正確히 測定할 수 있는 試驗機가 登場되었다. 이 새로운 試驗機가 어느 것이나 一種의 動的試驗機이며 試料의 變形速度는 각각 다르나 剪斷變形을 주면서 加黃을 同伴하는 應力의 變化를 追跡하여 加黃의 進行을 曲線으로 나타내는 裝置로서 Curometer(英國), Vulcameter(西獨), Biscurometer(美國), Rheometer(美國), Curastometer(日本 JSR) 따위가 있고 原理는 다 같은 것이나 일어진 曲線은 다르다고 한다.

Curometer, Vulcameter 은 試料의 側面이 大氣에 接

해 있으나 加熱初期에 sponge 化되고 酸素 따위의 外氣의 영향을 받기 쉬우나 또한 試料의 周邊은 中央에 比하여 溫度가 낮은 것이 缺點이다.

Curastometer, Rheometer 는 試料가 加壓密閉되어 있으므로 上記와 같은 缺點이 적은 것이다.

Curometer 는 應力振幅이 一定한 歪振幅을, Vulcameter, Curastometer 및 Rheometer 는 振幅이 一定하여 應力振幅을 測定한다고 생각하여도 좋다.

그렇기 때문에 測定值은 加黃에 의한 고무의 弹性率의 增加와 함께 Curometer 에서는 거의 反比例의으로 減少되고 Rheometer 及 Vulcameter 에서는 比例의으로 增加된다. 그리고 Curometer, Vulcameter 及 Rheometer의 測定部 機構及 代表의 size는 Table 4 와 같다.

上記 試驗機로서 測定한 Fig. 9, 10 과 같이 加黃曲線을 나타내나 이러한 加黃曲線은 Fig. 11 과 같이 일곱 가지 部分으로 나누어진다.

Table. 4. 各種 加黃測定試驗機의 比較

	Curometer (Wallace 社)	Vulcameter (Bayer 社)	Rheometer (Monsanto 社)
측정부의 약도	연산(고성) 열판	두께 1mm × 2枚	두께 2mm × 2枚
시험면	14cycle/min	2 cycle/min	3 cycl/min
진동 Cycle	0~1mm	± 0.1mm	± 1°, ± 3°, ± 5°
振巾			

이러한 曲線은 어느 것인가 試料의剪斷應力의 變化를 나타내고 測定值을 고무試料의 용수율 常數에 換算하여 plot 시키면 고무用語에서 말하는 modulus curve의 一種이라고 말할 수 있다.

이러한 曲線은 여러 가지의 機構上의 相異點의 영향을 가지고 있으므로同一하다고는 期待할 수 없는 점에 注意하지 않으면 아니 된다. 즉 이러한 曲線으로부터 얻어진 結果를 곧 公知의 物理量이나 加黃曲線에 結付시킨다는 것은 問題거리가 되는 것이다. Rheometer 及 Vulcameter 로서 測定된 加黃反應의 induction time (scorch time)에 가까운 意味를 갖는  $t_0$  及 最適加黃時間의 90% 纲  $t_{90}$  과  $t_0$  와의 差  $t_d = t_{90} - t_0$  的 溫度依存

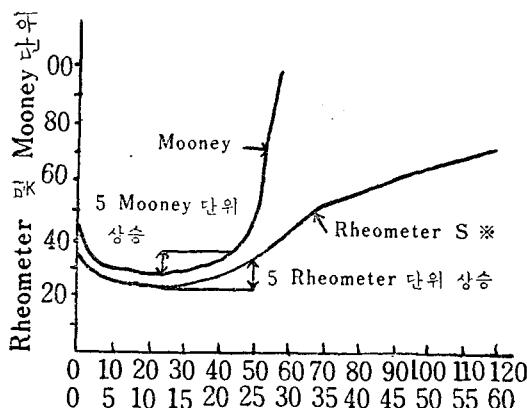


Fig. 10. Mooney viscosity 及 Rheometer scorch time 曲線 比較

性을 보면,

- $t_0$ ,  $t_s$  와 함께 Areniuse plot 는 直線이다.
- $t_s$ 의 Vulcameter, Rheometer 사이의 差는 极少하다.
- $t_0$ 에는 明白한 差가 認定되고 Rheometer 의  $t_0$ 는 Vulcameter 의 그것에 比하여 約 1.7~1.8 倍가 길다.

Rheometer 와 mooney 粘度計로서 測定한 結果의 比較는 Fig. 10 과 같다.

架橋의 初期의 段階에서 兩者的 curve 은 特別類似한 것이다.

Fig. 12 는 4 inch point 及 5 inch point 의 Rheometer 의 torque 的 增加에 必要한 加黃時間을 LS 及 LSD Rheometer 를 使用한 경우의 scorch time 과 mooney viscosity 的 5 point 上昇까지의 scorch time 과의 關係를 나타내고 있다.

Rheometer 와 mooney scorch time 과는 거의 直線關係가 있다.

그러나 Fig. 12 와 같이 sulphen amide 配合과 DM 配合에서 Rheometer scorch time 은 같다고 하여도 mooney scorch time 이 다를 경우가 있다.

Fig. 5 는 SBR 配合에서 oil 量을 變化시킨 경우의 Rheometer scorch 와 mooney scorch 와의 關係를 나타낸 것이다. 直線關係로 부터若干 떨어지고 있는 것이다.

日本產 Rheometer scorch time 과 mooney scorch time 과 關係는 그의 關係가 直線關係가 되는데 polymer 的種類에 따라 相關直線이 다른 것이다.

天然고무 base 와 SBR base 配合에서는 아래와 같다

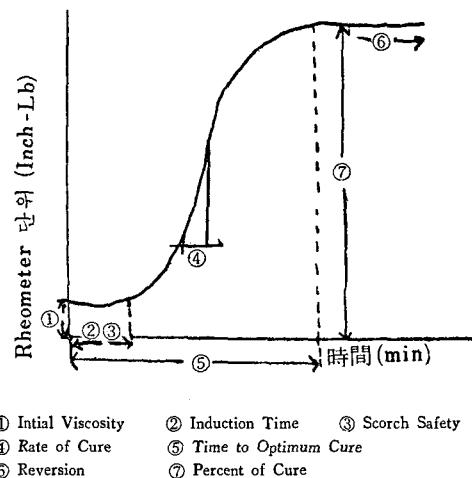


Fig. 11. Rheometer에 의한 加黃曲線

天然고무系의 경우

$$Y = 2.11X + 2.5$$

SBR系의 경우

$$Y = 2.54X - 3.53$$

Y 는 mooney scorch time

X 는 Rheometer scorch time

以上과 같이 고무의 種類, 加黃促進劑의 種類, 軟化剤의 量 따위 配合內容이 다름으로 因하여 각각 다른 相關直線을 나타내므로 各種 새로운 試驗機로 부터 얻어진 scorch time 을 無理하게 mooney scorch time 과連結시키는 것은 오히려 全然 새로운 特性值로서 工程과 scorch 와의 關係를 求하는 便이 좋으리라고 생각된다.

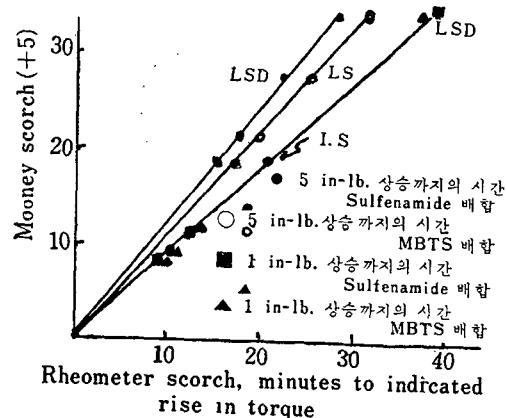


Fig. 12. SBR 1500 Tread 配合에서의 Mooney 와 Rheoscorch 時間 比較

## 文 獻

1. 櫻本, 合成ゴム, 9 No.2. 6 (1967)
2. 壓司, 日本ゴム協, 29, 371 (1956)
3. 金子, 日本ゴム協, 34, 1010 (1961)
4. Hills, *Rubber J.*, 148, No.8, 70 (1966)
5. Dogadkin, *Rubber Chem. Technol.*, 35, 501 (1962)
6. Noc 技術 Note, No.19. 日本ゴム協, 35, 565 (1962)  
Noc. 技術 Note No.20. 日本ゴム協, 35, 647(1962)
7. Dogadkin; *Rubber Chem. Technol.*, 35, 509 (1962)
8. 秋吉, 日本ゴム協, 35, 499 (1962)
9. 工研會, 日本ゴム協, 33, 968 (1960)
10. Chalmers, *India Rubber World*, 121, 51 (1949)
11. 一角, 日本ゴム協, 35, 913 (1962)
12. 本田, 日本ゴム協, 24, 313 (1951)
13. ゴム試験法(1963), 103~116, 日本ゴム協會發行
14. Davis, *Rubber Chem. Technol.*, 7, 641 (1934)
15. *Ind. Eng. Chem.*, 20, 1223 (1928)
16. 渡谷, 小島, 永井, 日本ゴム協, 3, 71, 143, (1931)
17. Twiss, *Rubber Chem. Technol.*, 8, 230 (1935)
18. Morley, *Rubber Chem. Technol.* 18, 460 (1945)
19. Buchan, *Rubber Chem. Technol.*, 10, 508(1937)
20. Oderwald, *Proc. Rubber Technol. Conf.*, 347 (1938)
21. 下田, ラバティジェスト, 16, No.12, 45 (1964)
22. Shearer, *India Rubber Word*, 140, 705 (1947)
23. Juvc, *Rubber world*, 140, 705 (1959)
24. Hills, *Rubber and Plastic Weekly*, 9, 384 (1963)

앞으로 이 Scorch라는術語에 대하여 고무工業에서 차지하는 그의 重大한 位置를 비롯하여 그의 定義 한 거름 더 나아가 그의 使命 즉 現場技術에 對하여나 Scorch 現象에 對한 그의 原因 또는 그 原因을 窺明 활용하는데 關한 貴重한 資料로서 讀者 여러분에게多少라도 도움이 되었다면 筆者の 榮光으로 생각되오며 이連載講座을 開設하는 보람을 느끼는 바이다.

## <Topics>

### Wax의 結晶化에 미치는 充填劑의 영향

Butadiene(70)/methyl styrene(30)의 copolymer인 원료 고무에 channel black, lamp black, silica系, whiting系充填劑를 사용한 加黃고무 表面에 생기는 wax-film의 결정구조는 가황고무에 사용된 충전제의 종류에 의존되는 것으로 충전제의 活性이 크면 클 수록 wax의 결정구조는 더욱 치밀하게 되고 충전제에 대한 wax의 密着性이 一層增大되면 그 결과로서 加黃物에의 密着이 일어난다.

또 carbon black의 배합량이 증가되면 wax粒子의 크기는 적어지고 wax-film의 밀도는 크게 된다는 것이다.

日本ゴム協會誌, 44, 789 (1971)에서

### Micro-wave heating system의 연속가활용 배합

고무를 micro波로 加熱할 때 그 損出係數에 의존되는 경우가 크다.

일반적으로 利用되고 있는 2450MC에 있어서 損出

係數와 온도와의 關係는 損出係數가 높을 수록 早期 가열되는 것으로 알려지고 있다. 原料 고무로서는 NBR, CR와 같은 極性고무의 가열속도는 빨라서 약30~35초로 200°C까지 될 수 있지만 NR와 같은 非極性고무는 다소 加熱이 힘들고 충전제로서는 carbon black이 유효하다. 종류에 따라 그 효과는 다르며 channel black보다는 furance black이 가열속도가 빠른다. 또 淡色系의 충전제는 carbon black보다는 가열성이 떨어지는 것으로 淡色 非極性고무 배합물에 極性고무를 혼합하는 方法이 있으나 物性을 變化시킬 뿐 아니라 高價로 되는 缺點이 있다.

*Rubber Chem. & Technol.*,  
44, 294 (1971)에서

### Furan樹脂 blend에 依한 고무의 改質

고무에 furan系樹脂를 blend하는 것으로 처음에 furan수지에 sulfone 산·金屬鹽化物·礦산과 같은 ion 촉매를 가하여 80~200°C에서 열처리 시킨 것을 고무에 blend한 改質고무는 高度의 耐熱性과 化學的 安定性을 가진다고 한다(U.S.S.R. 178,093(1966)).

日本ゴム協會誌, 44, 712(1971)에서