

고무의 加黃 및 熱傳導論(三)

許 東 燮* · 權 東 勇**

3 장 基礎熱傳導論 및 그 計算(續)

圖 式 法

특히 k 가 有限值일 때 完全解는 時間이 所要되기 때문에 흔히들 圖式法을 使用하여 加熱體內的 溫度變化를 迅速하게 把握하고 있다. 不規則한 形狀을 하고 있는 物體(固體)나 板狀, 棒狀 및 圓柱狀의 物體에 對한 中心部의 熱履歷을 圖式으로 求할 수 있는데 이 方法은 加熱時의 各 dimension에 對해 導出된 函數를 多樣化시킨 것이다.

式 (7)에서 $f(x)$ 는 式 (6)의 右邊의 函數인 $X=Dt/l^2$ 을 가리키는 것이고 板狀에 對해 適用되는 것이다. $C(X)$ 는 函數 Dt/R^2 을 나타내는 것으로 여기서 R 은 圓柱의 直徑이며 이 函數는 圓柱狀固體에 適用된다. 反面에 函數 $S(Z)$ 에 있어서는 $Z=x/2\sqrt{(Dt)}$ 의 關係를 가지는데 semi-infinite solid에 適用되며 여기서 x 는 表面에서 어느 地點까지의 距離를 나타낸다.

Schneider⁹⁾는 이러한 類似 函數들을 表로 作成하였는 바 그는 12가지 각각 相異한 固體에 對해 中心部의 溫度를 計算하는 方法을 提示했다. 이런 類型의 表가 Olson과 Schutz⁹⁾, Ingersoll, Zobel 및 Ingersoll¹⁰⁾ 등에 依해 發刊된 바도 있다. 이러한 表들은 모두가 平板에 對한 式 (6)과 圓柱와 球狀物體에 對한 類似函數에 根據를 두고 作成된 것이다. 이러한 表에 收錄되어 있는 函數를 使用하여 몇가지 固體에 對한 中心溫度의 熱履歷을 圖式的으로 說明할 수 있는데 그 例로는 Fig.7과 같다.

Fig.7에서 直線의 使用法을 說明하자면 다음 例를 參考로 하여 풀어보던 되겠다. 前號에서 言及한 바 있는 例 4에서 200分 加熱後의 6인치 cube의 中心溫度를 알고자 할 경우 $X=Dt/l^2=0.01 \times 200/3^2=0.222$ 이고 Fig.7에서 $X=0.222$ 에 對해 $Y=0.39$ 이다 이와 같이 T 值는 例 4에서의 計算值가 209.2°F인데 比較하여 211.5°F가 된다. 따라서 時間에 따른 溫度上昇은 例 4에서의 計算值의 範圍에서 1°以內가 된다.

이것은 이 그림을 使用하면 計算時間이 훨씬 短縮되기 때문에 該當固體의 中心部에 對한 temperature-time 사이의 關係를 迅速히 plot 할 수 있을 뿐더러 大體의 인 境遇에 있어서는 其他 여러가지 形狀을 하고 있는 物體에 對해서도 近似的으로 適用을 할 수 있는 것이다 또한 圖式法을 사용할 수 있는 경우가 許多하며 이때는 h 에 對한 確定值가 介在될 경우에 限하고 있다. 이때 使用되는 比率는 다음과 같다.

$$Y = \frac{T_s - T_r}{T_s - T_0} \quad X = \frac{Dt}{R^2}$$

$$m = \frac{k}{hR} \quad n = \frac{r}{R}$$

여기서 使用되는 用語는 通常의인 意味를 가지고 使用되는 것이지만 다음의 것에 對해서는 例外이다. 即 T_r =中心點이나 面에서부터 r 인 距離에 있는 어떤 點의 溫度

R =球狀 或은 圓柱狀物體의 直徑, 또는 平板의 절반 두께

r =球狀物體의 幾何學인 中心이나 圓柱狀物體의 軸 또는 平板의 中間面으로 부터의 距離

이들 네가지 無次元의 比率들을 分類컨대 不完全溫度變化, 相對時間, 抵投比 및 直徑比로서 各各 區分이 된다.

* 國立工業標準試驗所 有機化學試驗科

** 國立工業標準試驗所 物理試驗科

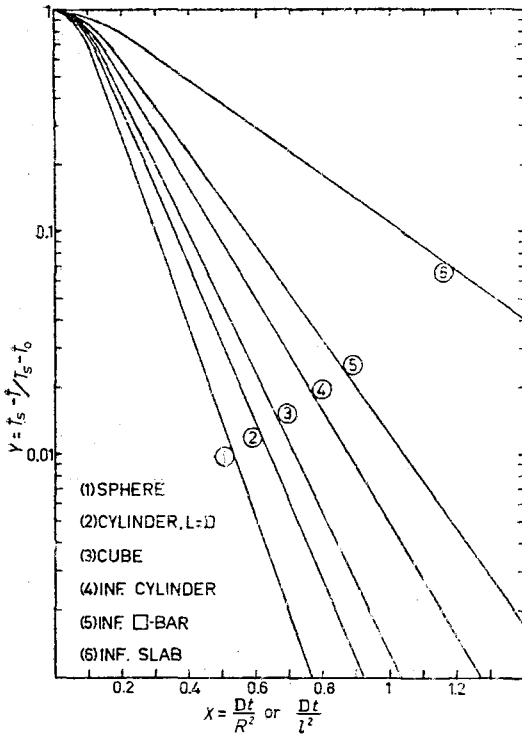


Fig.7. Central temperature history for (1) sphere, (2) a cylinder with length equal to its diameter, (3) a cube, (4) an infinite cylinder, (5) an infinite square rod, and, (6) an infinite slab.

現在까지 나온 圖表 가운데서 가장 有名한 것은 Gurney-Lurie¹¹⁾의 것과 Hottel¹²⁾의 것인데 Gurney-Lurie의 것이 가장 일찍 나온 것으로서 이것은 表面과 中心部の 熱履歴에만 制限된 것이지만 數年이 지나서부터 附加的인 圖表가 出現하여 不定平面, 不定圓柱 및 球狀物體에 對한 表面과 中心部는 勿論이거니와 平面溫度履歴를 나타낼 수 있게끔 된 것이다.

圖式法에 關한 資料로서는 이 以外에도 Schneider⁹⁾, Williamson과 Adams¹³⁾, Grober¹⁴⁾, Schack¹⁵⁾, Fishenden과 Sanders¹⁶⁾, Heisler¹⁷⁾, 및 Goldschmidt와 Partridge¹⁸⁾ 등이 내놓은 것도 多數 있으며 여기서 Heisler 圖表¹⁷⁾는 Gurney-Lurie type와 類似하지만 X值가 廣範圍하게 包括되어 있는 것이 特徵이다.

McAdams¹²⁾가 Gurney-Lurie 圖表를 補完한 것도 나왔는데 이것은 Chemical Engineers' Handbook에 收錄되어 있으며 不定平板, 不定圓柱와 球 및 不定固體에 對한 graph도 個別的으로 나온 것이 있다. 벽돌 모양을 하고 있는 固體와 길이가 짧은 圓柱狀物體에 對한 것은 Newman法²⁰⁾을 使用하여 不定平板과 不定圓柱에 對한 graph에서 各各 求할 수 있다.

圖表를 使用함에 있어서 m值가 0, 1, 2等 일때 n은 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8等으로 주어지는 各直線이 있으며, 예를 들자면 Fig.7에서 線⑥은 不定平板일 경우에 있어서 m=0(表面抵投은 無視)과 n=0(中平面의 溫度)에 該當하는 것이다.

Temperature-time 間의 plot은 Gurney-Lurie 圖表를 使用하면 아주 迅速하게 作成할 수 있으며 이것에 對한 說明은 다음의 例(參考數獻 11 中の 圖表, 參考文獻 12의 p.35, 參考文獻 19의 pp.10~16等 參照)를 보면 알 수 있다. 即 例 3에 나와 있는 條件(前號參照)下에서 6 英寸 고무 slab에 對해 考慮해 보기로 하는데 이때 고무의 熱傳導率은 0.12 BThU·ft⁻¹·hr⁻¹·°F⁻¹이고 傳熱係數는 a) 10,000 및 b) 10 BThU·ft⁻²·hr⁻¹·°F⁻¹이라 假定한다. 그런데 여기서 使用하고 있는 比率는 無次元(dimensionless)이기 때문에 單位가 不一致한데 對해서 關心을 둘 必要는 없으며 fps 單位는 比率면에도 나타나며 여기서 R值를 inch에서 feet로 變換시켜 주기만 하면 되는 것이다. 加熱時間을 1000分이라 하면

$$a) X = 0.01 \times 1000 / 3^2 = 1.11$$

m=0. 왜냐하면 이것은 無視할 수 있는 數值를 가지고 있고 또한 中間平面을 考慮하여 n=0이기 때문이다.

$$X=1.11 \text{ 일때 } Y=0.09 = \frac{302-T}{302-70}, T=281^\circ\text{F}$$

이 數值는 表 4에 나와있는 數值와 잘 比較가 되며 보다 큰 圖表를 使用하면 281°라는 數值가 달라질 것은 勿論이지만 그 差單은 고무加黃에 對해서 決定的인 것은 아니다.

b) X=1.11 이고 전과 같이 n=0일 때 R을 feet로 變換시키자면 m=0.12/10×0.083=0.144. 圖表上的 m=0.144에 對한 直線을 計算하자면 X=0.11일 때 Y=0.16이니 T=265°F

다시 말하자면 두가지의 熱的性質이 주어지면 圖表上에서는 單一線을 使用하고 temperature-time 關係를 追跡하면 容易하게 求할 수 있는 것이다.

數式法

一次元의 熱移動을 考慮할 때 세가지 一般的인 境遇가 있다. 即

- (1) Zero time에서 表面溫度를 一定하게 維持할 境遇
- (2) h值가 既知일 때의 傳熱과 表面溫度는 計算可能하다.

- (3) 既知의 表面溫度가 流動的인 境遇

完全解는 (1)의 境遇와 (2)의 境遇에 適用되는데 (2)의 境遇에 있어서도 簡單한 것에 對해서만 可能하다. 複雜性을 띤 (2)의 境遇와 (3)의 大部分은 解析的으로 풀 수 없으며 이때는 數式法을 使用한다. 이 方法은

1924年 Schmidt가 創案한 것으로 熱移動에 關한 여러 基本的인 研究, 例컨대 G.M. Dusenberre²⁰의 Numerical Analysis of Heat Flow 같은데서 볼 수가 있다.

(1)의 境遇에 對한 解析方法은 다음과 같은 例에서 알 수 있는데 既知의 表面溫度가 流動의일 때 어떻게 適用할 수 있는가 하는 方法을 漸次 理解할 수 있다.

偏微分方程式(3)을 有限 差等式으로 바꾸던 다음과 같이 된다.

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{D \cdot \Delta T^2}{(\Delta L)^2} \quad (11)$$

Fig.8은 板狀고무내의 基準點을 說明하기 爲한 것이며 表面에서의 距離는 ΔL 單位로 나타내고 있고 이들 點에서의 溫度는 xT_y 形態로 나타내어 지는데 여기서 x 는 時間增加分(單位: Δt)이고 y 는 距離增加分(單位 ΔL)이다. 이것은 다음과 같은 關係가 成立된다면, 即

$$\frac{D \cdot \Delta t}{\Delta L^2} = \frac{1}{2} \quad (12)$$

어떤 點, 例로서 $2T_1$ 에서의 溫度는 다음과 같은 式으로 주어진다.

$$2T_1 = \frac{1}{2}(1T_0 + 1T_2) \quad (13)$$

다시 말하자면 이 式이 算術平均値이고 Fig.8에서는 확실표로 나타낸 것이다.

〔例題 5〕

두께가 1인치이고 熱擴散도가 $0.0125 \text{ in}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ 인 고무 slab을 4部分으로($\Delta L=0.25$ 인치) 나눌 때에 式(12)에서 時間增加分 Δt 는 2.5분이 된다. 이 slab의 最初溫度가 $21^\circ\text{C}(70^\circ\text{F})$ 이고 兩表面의 溫度를 同時에 $149^\circ\text{C}(300^\circ\text{F})$ 로 올린다고 할 경우 Schmidt 表를 찾아 보면 되며 이것은 本章의 表 6에 있는 바와 같다.

Time interval 뒤에 있는 줄의 數值들은 溫度를 나타낸 것이고 反面에 中間部分에 있는 數值들은 合計를 나타낸 것인데, 即 time interval 2와 3 사이에서 0.25에서의 428° 는 $300+128$ 에서 나온 合計이고 이것을 2로 나눠주면 interval에서 214° 가 된다.

計算의 正確性을 期하러면 zero time에서의 表面溫度는 zero time에서의 數值와 1 interval 뒤에 있는 數值 사이의 中間을 擇한다. 그 理由는 參考文獻¹²⁾中的 p.45를 보면 잘 알 수 있다. 만약 이러한 方法을 擇할 수 없다면 計算值에 誤差가 多少 있게되며 表面抵抗을 無視할 수 있다면 두번째 time interval만을 바꿔서 하면 된다. 그렇다고 하더라도 얻어진 結果는 첫번째 time interval 뒤에 있는 正確한 數值上下에서 왔다 갔다 한다. 溫度에 對한 端數值는 사용할 수 없으며 簡單한 規則이 適用되고 있다.

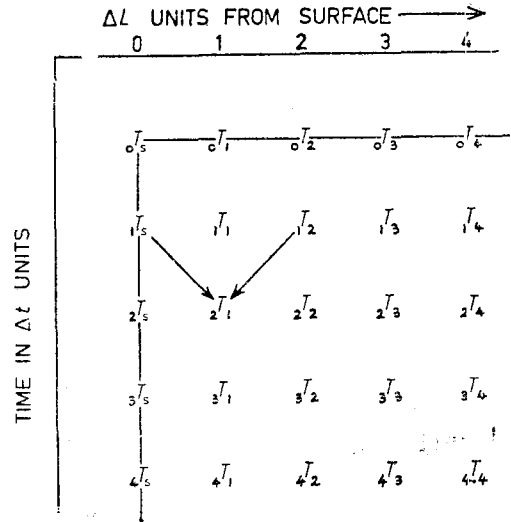


Fig.8. Reference points for one-dimensional numerical method.

表 6 例題 5에 對한 Schmidt table($M=2$ 일 경우) 表面에서의 距離/(0.5=中央面)

Interval	時間(分)	表面 I	0.25	0.5	0.75	表面 II
0	0	185	70 255	70 140	70 255	185
1	2.5	300	128 370	70 256	128 370	300
2	5	300	185 428	128 370	185 428	300
3	7.5	300	214 485	185 428	214 485	300
4	10	300	242 514	214 484	242 514	300
5	12.5	300	257 542	242 514	257 542	300
6	15	300	271 557	257 542	271 557	300
7	17.5	300	278 571	271 556	278 571	300
8	20	300	286	278	286	300

奇數를 2로 나눌 경우 小數點 單位인 0.5를 잘라 버리든지 1로 올려주게 되면 誤差가 크지게 되며 이것은 4의 最少倍數로 만들어 주면 줄일 수 있다. 即 $1/2=0, 3/2=2, 5/2=2, 7/2=4, 9/2=4$ 등으로 하여 各 group을 2로 나눈 것을 20개로 한다.

또 다른 方法으로서는 式(12)의 오른쪽을 $1/3, 1/4$ 등으로 하여 使用하기도 한다.

다시 말하자면 $M=2$ 로 하는 代身 $M=3, 4$ 등으로 取하는 것이다. 이러한 경우에 있어서의 解는 다음과 같은 式으로 된다.

$$2T_1 = \frac{1}{3}(1T_2 + 1T_1 + 1T_2) \quad (14)$$

$$2T_1 = \frac{1}{4}[1T_2 + 2(1T_1) + 1T_2] \quad (15)$$

$M=3$ 일 경우 $\frac{1}{2}=0$, $\frac{2}{3}=1$ 과 같이 整數로 簡單하게 되기 때문에 나누기하는 과정에서 큰 誤差가 생길 수는 없다. $M=4$ 인 경우 $\frac{1}{4}=0$, $\frac{3}{4}=1$ 로 되며 $M=2$ 일 때와 같이 반으로 나누는데 대해 同一한 規則이 適用되어야 한다.

$M=4$ 를 使用할 경우를 例로 들자면 例題 5에 對한 結果는 表 7에 있는 바와 같으며 時間增加分은 1.25분이 된다.

式 (15)의 原理를 適用시켜 보건데 세째 및 네째 time interval 사이에 있는 中心에서는 $167+2(113)+167=560$ 이 되고 이것을 4로 나누면 네째번 time interval에서의 數值인 140이 된다. 여기서 알 수 있는 것은 $D, \Delta t$ 및 ΔL 의 諸數值를 變化시키는 것만으로 使用可

表 7 例題 5에 對한 Schmidt table ($M=4$ 일 경우)

區分	時間(分)	表面 I	0.25	0.5	0.75	表面 II
0	0	185	70 395	70 280	70 395	185
1	1.25	300	99 568	70 338	99 568	300
2	2.5	300	142 668	84 452	142 668	300
3	3.75	300	167 747	113 560	167 747	300
4	5	300	187 814	140 654	187 814	300
5	6.25	300	204 872	164 736	204 872	300
6	7.5	300	218 920	184 804	218 920	300
7	8.75	300	230 961	201 862	230 961	300
8	10	300	240 996	216 912	240 996	300
9	11.25	300	249 1026	228 954	249 1026	300
10	12.5	300	256 1050	238 988	256 1050	300
11	13.75	300	262 1071	247 1018	262 1071	300
12	15	300	268 1090	254 1044	268 1090	300
13	16.25	300	272 1105	261 1066	272 1105	300
14	17.5	300	276 1118	266 1084	276 1118	300
15	18.75	300	280 1131	271 1102	280 1131	300
16	20	300	283	275	283	300

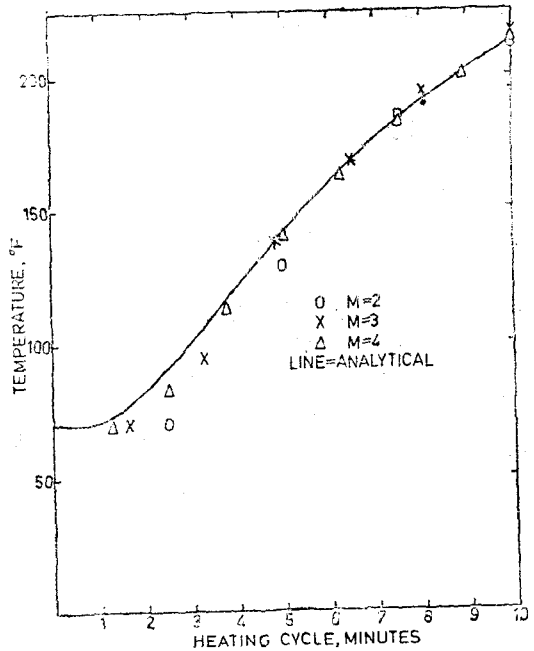


Fig.9. Comparison of numerical and exact solutions for Example 5.

能한 表를 만들 수 있다는 것이다.

Fig.9는 $M=2, 3$ 및 4일 때 heating cycle이 最初 10분 일 때의 結果를 나타낸 것으로 이것과 完全解에서 얻은 結果를 比較하여 나타내고 있다. Heating cycle의 初期段階에서의 M 值가 높을수록 有利하다는 것이 明白하지만 고무의 加黃作業을 包含한 모든 作業에 對해서 式 (12)는 正常的인 加黃溫度範圍가 確保되기만 한다면 充分한 正確度를 가진 結果를 나타내 준다.

表面抵抗을 無視할 수 있다면지 限定되어 있는 兩者의 경우에 對해 圖式法에 依해 解를 얻을 수 있는데 그 例는 參考文獻^{12, 21)}을 찾아 보기 바란다.

既知(計算에 依하든지 測定에 依하든지 間에)의 表面溫度가 流動的일 때 數式法을 使用하며 단지 完全解가 없을 경우에 限해서 使用한다. 表를 作成하는 要領은 마찬가지로이나 단 實質的인 表面溫度(計算 또는 記錄에 依한 것)는 適切한 time interval을 가지게끔 하여 使用한다.

Cuthbert⁷⁾는 slab 表面을 相異한 速度로 各各 相異한 溫度까지 加熱할 경우에 대해 一例를 보여주고 있는데 고무 slab의 크기가 클수록 加黃의 增加程度는 이 方法에 依해 把握이 된다.

表面抵抗이 有限일 경우 表面係數($N_s = h\Delta L/k$)를 導入해야 하며 M 은 $2N_s + 2$ 와 같든지 이보다 크야 한다. 이럴 경우 一般的으로 다른 整數가 되기 때문에 近

이법을 사용해야 한다(參考文獻²¹⁾ p.128-31 參照).

고무와 금속으로 된 複合層과 같은 不均質系에 있어서 各材質에 對해 同一한 Δt 를 取해야 하며, 이렇게 하므로서 두께增加分 ΔL 을 式(12)(或은 M 值를 2 以外的 數值를 使用할 경우 補完을 하여)를 使用하여 各各에 對해 計算해야 한다.

어떤 경우에 있어서는 두가지 材質 사이의 接觸抵抗 值 h 를 必히 알아 두어야 하겠으나 大部分의 경우 이 것을 無視해도 된다.

고무-金屬 不均質系를 다음과 같은 單一次元 加熱에 對해 取扱할 수 있다. 고무의 두께增加分을 擇하되 可能한 限 金屬의 두께 整數增加分에 가깝게 한다. 例로서 sandwich 構造로 된 고무/steel/고무에 있어서 各 고무 slab의 두께가 1인치이고 steel의 두께는 8인치 일 때 이것들을 兩面에서 加熱할 경우를 생각해 보기로 하자. 고무와 steel의 熱擴散度는 各各 0.01 및 $1in^2 \cdot min^{-1}$ 이라고 할 경우 $M=2$ 로 取하면 다음과 같은 式이 된다.

$$\text{고무 } \Delta t = \frac{(\Delta L)^2}{0.02} \quad \text{steel } \Delta t = \frac{(\Delta L)^2}{2}$$

Δt 值는 同一해야 하므로 steel에 對한 ΔL 은 고무에 對한 ΔL 值의 10 倍로 잡아야 한다. 고무의 中央面과는 關係가 없으므로 偶數로 區分할 必要는 없지만 系의 均衡을 잡기 爲해서는 steel의 경우에 對해서 해주어야 한다. 各 고무 slab을 다시 3, 4, 5 및 6 層으로 細分하면 steel에 對해서는 2.4, 3.2, 4 및 4.8 層이 된다.

이와 같이 고무에 對해서 5 個로, steel에 對해서 4 個로 細分하면 이 系에서는 何等의 近似法을 쓸 必要가 없다. 다시 말하자면 고무의 ΔL 은 0.2인치, steel의 ΔL 은 2인치 그리고 Δt 는 이들 兩面에 對해서 2 分이다. 初期 및 加熱된 後의 溫度를 안다면 計算을 正常的인 方法으로 할 수 있다.

길이가 긴 cylinder에 對한 加熱 或은 冷却은 傳熱이 必的으로 放射形으로 되기 때문에 數式法으로서 單一次元系로 計算할 수 있다. 半徑을 細分하는데 對한 具體的인 方法은 Dusinger²¹⁾가 研究한 바 있다. 그 한가지 方法으로서 是 半徑을 同一하게 區分하여 各 區分을 통해 傳熱量을 相異하게 하는 것인데 이때 $M=5$ 을 使用하여 適切히 補完시켜 주면 된다. 溫度計算은 다음과 같이 한다. 한 time interval에서의 中心部의 溫度를 T_c 라고 하고 그 다음 的 time interval에서의 中心部의 溫度를 T'_c 라고 한다면 다음과 같은 關係가 成立된다.

$$T'_c = \frac{4}{M} \cdot T_1 + \left(1 - \frac{4}{M}\right) T_c \quad (16)$$

表 8

Line	表面	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	中心
Factor, $n+1$	—	0.25	0.3	0.8
Factor, n	—	0.6	0.6	0.2
Factor, $n-1$	—	0.15	0.1	—
Interval, 0	185	70 46 42 10	70 21 42 7	70 56 14 0
Interval, 1	300	98 75 59 10	70 29 42 7	70 56 14 —
Interval, 2	300	144 75 86 12	78 43 47 7	70 62 14 —
Interval, 3	300	173 75 104 15	97 52 58 8	76 78 15 —
Interval, 4	300	194 75 116 18	118 58 71 9	93 94 19 —
Interval, 5	300	209 75 125 21	138 63 83 11	113 110 23 —
Interval, 6	300	221 75 133 24	157 66 94 13	133 125 27 —
Interval, 7	300	232 75 139 26	173 70 104 15	152 138 30 —
Interval, 8	300	240 75 144 28	189 72 113 17	168 150 34 —
Interval, 9	300	247 75 148 30	202 74 121 18	184 162 37 —
Interval, 10	300	253	213	199

여기서 T_1 는 初期 time interval에서의 中心에서부터 的 첫 細分된 部分의 溫度이다. $M=5$ 을 使用하여 代入하면 式(17)이 된다.

$$T'_c = 0.8T_1 + 0.2T_c \quad (17)$$

n 번째 細分에 對해서는

$$T'_n = \frac{2n-1}{2nM} \cdot T_{n-1} + \frac{2n+1}{2nM} \cdot T_{n+1} + \left(1 - \frac{2}{M}\right) T_n \quad (18)$$

가 된다.

〔例題 6〕

初期溫度가 $21^\circ C (70^\circ F)$ 이고 外部에서 加熱했을 때의

溫度가 149°C(300°F)인 길이가 긴 cylinder에서의 中心溫度的 履歷을 數式法으로 解析하고자 한다. 이럴 경우 一般의인 相互關係를 찾아 내고 任意의 time interval에서의 條件, 卽 熱擴散을 無視한다면 式(12)의 左邊에 있는 比例式을 1/5로 하여 두면 D 値가 如何하든지, 또 cylinder의 直徑이 얼마가 되든지 간에 이들 數値에 對한 實質的인 time interval을 決定할 수가 있다.

表 8은 이러한 計算을 하여 둔 것인데 zero time에서의 表面溫度를 從前과 같이 21°C와 149°C 사이의 中間을 取하고 있으며 半徑을 세 區分으로 나누어져 있다.

表가 作成된 以上 $M=5$ 를 使用하여 既知의 直徑과 熱擴散度로 부터 時間增加分の 크기를 決定함으로써 이러한 條件下에서의 어떠한 直徑을 가진 長 cylinder에 對해서도 溫度-時間關係를 plot 할 수 있는 것이다.

이러한 表에서 導出되는 結果는 解析法으로 誘導된 數値와 아주 잘 一致함을 알 수 있다. 이러한 計算方法은 流動의이기는 하나 既知인 表面溫度를 使用하거나 찾아내고져 할 때 使用된다.

單一次元加熱에 對한 計算例가 充分히 發表된 바 있으므로 讀者들은 이것들을 利用하여 自己의 條件에 맞게 適用시킬 수가 있으며 이제부터는 二次元加熱에 對해 考察해 보기로 한다. 簡單한 例로서 正方形의 斷面을 가지고 길이가 無限히 길어서 末端의 加熱效果를 無視할 수 있을 程度로 긴 막대기를 加熱할 境遇에 對해 생각해 보자.

一般의인 境遇로서 正方形斷面을 가진 길이가 긴 막대기를 加熱할 때 次元이나 熱擴散度의 實質的인 數値는 無視한다. 最初溫度가 21°C(70°F)이고 外部加熱時의 溫度가 149°C(300°F)(表面抵抗은 無視함)일 때 各方向에 對해 4가지로 細分하면 Fig.10(a)에서 알다싶이 막대기의 斷面의 幾何學的인 點의 配置에서 "A"라고 表示된 것은 모두가 同一 time interval에서 同一溫度이다. 마찬가지로 S, B 및 C點에 對해서도 適用이 되는데 여기서 C는 幾何學的의 中心이다. 이러한 경우 計算은 Fig.10(b)에 있다 싶이 이들 點에 製限된다.

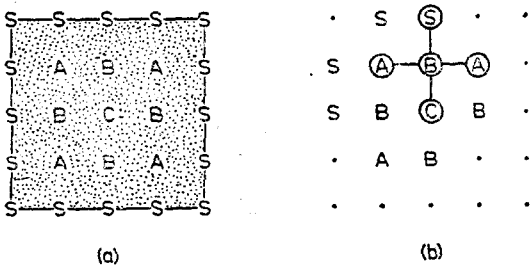


Fig.10. Sub-division for a square bar for heating in two dimensions.

$M=5$ 로 取하면 計算은 다음과 같이 된다. T_s, T_A, T_B 및 T_C 를 各各 S, A, B 및 C點에서 한 time interval에 對한 溫度라고 하면 그 다음 time interval에 있어서는 다음과 같이 나타내어 진다.

$$T_B' = \frac{1}{5}(T_s + 2T_A + T_B + T_C) \quad (19)$$

이 式은 Fig. 10(b)의 境遇에 對한 것이다. 最初 다섯 time interval에 對한 結果는 表 9에 나와 있으며 各 time interval에서의 計算은 Fig.10(b)에 있는 것과 같은 型을 各各 分離시킨 圖表에 對하여 된 것이다.

表 9 例題 7의 計算結果

Interval	T_s	T_A	T_B	T_C
0	185	70	70	70
1	300	116	92	70
2	300	180	139	88
3	300	211	177	129
4	300	233	206	167
5	300	249	228	198

$D=0.01 \text{ in}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ 이고 $4L=0.25$ 인치 ($\Delta t=1.25 \text{ min}$)인 正方形이고 길이가 1 인치인 bar의 中心溫度는 表 10에 나와 있는데 完全解에 依한 結果와 더불어 모든 溫度가 0.5°F 程度의 小數點이 다르고 있다.

여기서 알 수 있는 것은 表 10의 time interval은 1.25 分의 倍數가 아니다.

여기에 나온 數値는 表 9를 連續的으로 圖表化하여 얻은 것이다.

마찬가지로 1×1.5 인치인 bar에 對해서 또 다시 區分을(正方形 bar 인 경우에는 點이 4이나 여기서는 點이 7임) 0.25로 하여 計算을 한 結果 數値는 完全解에서 보다 약간 높은치를 나타낸다. 兩者의 경우에서

表 10 例題 7의 計算 및 解析結果

時間(分)	計算值	解析值	差
4	137	130.5	6.5
6	192	185.5	6.5
8	230	223	7
10	254	248	6
12	270	265	5
14	280	276.5	3.5
16	287	284	3
18	291	289.5	1.5
20	294	292.5	1.5
22	296	295	1
24	297.5	297	0.5
26	298	298	0

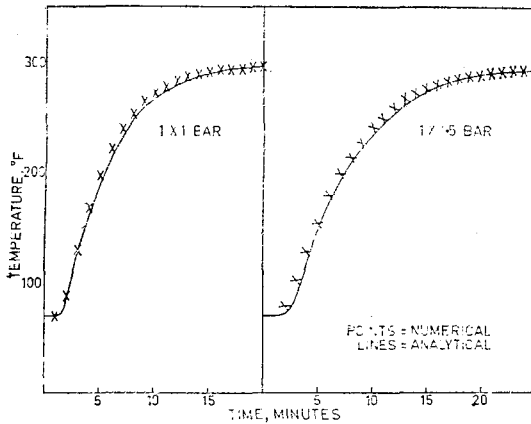


Fig. 11. Numerical and analytical results for square and 1×1.5 bars.

zero time에 關係없이 計算에 使用된 interval 보다 半程度크게 interval을 잡아서 그 때의 溫度를 代入하여 주면 相當히 눈에 될 정도로 一致하게 된다. 다시 말하자면 表 9에 있는 溫度를 time interval이 0, 1/2, 2 1/2에 대한 것으로 取할것 같으면 서로가 잘 一致하게 된다는 것이다 正方形 및 1×1.5 인치 bar에 對한 數式 및 解析的인 方法에 依한 結果는 Fig.11에 있는 바와 같은데 여기서 time interval을 반으로 잡아줄 필요가 있다는 것을 分明히 알 수 있다. 그러나 이러한 結果에서 보다 싶이 이러한 補完方法은 一般的으로 고무加黃과 關係되는 計算에는 適用할 必要가 없는데 그 理由는 이러한 計算時에 無視되었던 h가 미치는 影響에 對하여 어느 程度 補正이 되기 때문이다.

勿論 방금 舉論된 바 있는 이러한 單純한 例를 解析的으로 풀 수가 있지만 表面이 各各 相異한 溫度로 加熱될 때는 數式法이 適當하다. 길이가 짧은 cylinder의 加熱은 傳熱方向을 放射形 및 軸方向으로 考慮하여 表 8과 10에 適用된 諸方法을 結合시키므로서 數值的으로 처리될 수 있다. 다시 말하자면 만일 Fig.10이 直徑과 同一한 길이를 가진 cylinder에 대한 것이고 放射形的의 加熱이 軸方向과 水平으로 되는 것과 더불어 垂直으로도 된다면 式(19)는 다음과 같이 된다.

$$T_B' = \frac{1}{5}(2T_A + T_B + 1.5T_S + 0.5T_C) \quad (20)$$

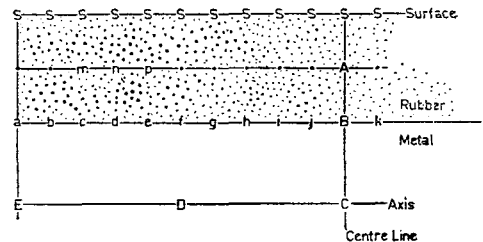
이 方法을 더 擴張하면 고무로 被覆된 大型金屬 roll의 加熱에도 適用할 수 있지만 計算하기가 꽤 時間이 所要되므로 解析法 或은 直接測定法을 使用하는 便이 좋다. 고무被覆 roll을 取扱할 경우에 있어서 解析法을 使用하는데 對한 一例를 들자면 R.H.Norman²²⁾의 研究論文을 들 수 있다. 이 論文에 引用되어 있는 參考文獻 가운데 Carslaw와 Jaeger²³⁾의 것이 있는데 數學的인

識見이 있는 技術者들에게는 더할 수 없이 優秀한 論文인 것이다.

한가지 簡略한 例를 보더라도 數式法의 適用方法을 알고 나면 興味롭다는 것을 알게 될 것이다.

[例題 8]

直徑이 10單位이고 길이가 20單位인 steel cylinder에 被覆된 1單位 두께의 고무 cover의 中間部分에 位置한 一連의 點에 있어서의 溫度가 얼마나 올라가는지 近似值를 計算할 경우를 생각해 보자. steel의 熱擴散度는 고무보다 100倍나 크다고 假定한다. 放射形加熱은 式(20)에서 처럼 簡略化되며 前述한 바와 같이 고무와 steel을 不均質系라고 生覺한다. 適切한 dimension을 擇하여 計算을 簡單히 할 수 있다. ΔL을 고무의 경우에서 0.5라고 大略的으로 取하면 steel에 對해서는 5이다. 軸의 scale을 要約할 수는 없지만 計算을 Fig.12에서와 같이 하기로 한다. 外部 및 最初溫度를 앞서와 같이 各各 149°와 21°C(300°F 및 70°F)라고 한다. 여기서 알 수 있는 것은 이와 같이 高度로 簡素화된 系일지라도 40個의 點을 考慮해야만 한다는 것이다. 表 11에 있는 結果를 얻기 爲해서는 約 1時間程度의 計算을 해야 하는데 表 11에는 點 A, B 및 C에서의 溫度만 주어져 있다. 各 點을 一列로 한것을 따라 各 溫度를 計算하자면 (cylinder의 경우 M=5) 使用된 軸方



Calculation plan for Example 8 (not to scale, and one quarter only of the roller shown).

Fig. 12. Calculation plan for Example 8(not to scale, and one quarter only of the roller shown)

表 11 Fig.12의 點 A, B 및 C에 對한 溫度計算值 (例題 8)

	temperature, °F			
	S	A	B	C
Time unit, 0	185	70	70	70
1	300	97	70	70
2	300	126	78	74
3	300	167	92	85
4	300	189	114	97
5	300	205	135	114
6	300	218	155	124

向의 點들은 b 와 c 에 있어서 E, i, j, B 및 k 에 對해서는 C , 이고 d, e, f, g 및 h 에 對해서는 D 이다. d 와 더불어 考慮된 點들은 Fig.12에 있는 바와 같다.

세개의 interval line에 對해 n, d 및 D 點에서의 溫度는 다음과 같이 計算한다.

$$T'_n = \frac{1}{5}(T_m + T_n + T_p + 1.25T_s + 0.75T_d) \quad (21)$$

$$T'_d = \frac{1}{5}(T_c + T_d + T_e + 1.5T_n + 0.5T_b) \quad (22)$$

$$T'_D = \frac{1}{5}(2.86T_f + 0.71T_E + 0.71T_D + 0.71T_C) \quad (23)$$

式(21)과 (22)는 放射形加熱에 관한 式에 根據를 둔 것으로서 同一 線위에 있는 3개의 點과 隣接 shell에 있는 各線위의 1點을 對象으로 한 것이다. 式(23)에서 7개의 點(軸方向: 3個, 放射形方向: 4個, 後者は 모두 f 系列의 것인)을 考慮에 넣어야 하며 各個에 對한 영향은 $M=5$ 에서 $5/7$ 를 곱해주면 나타난다.

이 경우에 있어서 고무보다 금속이 두께가 相當히 두껍기 때문에 放射形加熱은 가장 큰 효과를 나타내며 軸方向加熱은 고무內部的 中心에서 보다 고무/金屬接合部에 對해서 그다지 溫度를 높여주지 않는다. 金屬의 부피가 比較的 작으면 軸方向의 傳導가 일어나서 内部로부터 고무를 加熱하는 效果를 發生한다. 이것은 Fig.13을 보면 잘 알 수 있는데, 卽 그림에서 粗惡한 상태의 未加黃部分은 多孔質로 되어 있어서 表示가 分明히 나타나지만 反面에 未加黃이 된 部分은 硫黃에 의한 blooming 現象으로 分明히 나타나고 있다.

좀 더 具體的으로 說明하자면 다음과 같다. 熱擴散度가 $0.0085 \text{in}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ 程度되는 配合고무가 2인치 두께로 길이가 8인치이고 直徑이 $\frac{3}{4}$ 인치되는 steel 軸에 軋어져 있다. 이全體의 初期溫度는 $26.7^\circ\text{C}(80^\circ\text{F})$ 이며 蒸氣加熱하여 $145^\circ\text{C}(292^\circ\text{F})$ 에서 75分間 維持시킨 후 數時間 放置·冷却하였다가 그림과 같이 切斷한 것

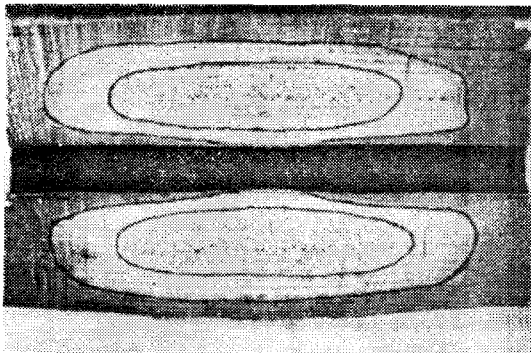


Fig. 13. Cross-section of a partly-cured rubber roll showing how the metal spindle has allowed for some internal heating.

이다. 數日 經過後에 多孔質과 硫黃에 의한 blooming 現象으로 나타나는 部分이 大略的으로 區分이 된 것이다. 이것은 金屬軸이 相當量의 熱을 고무內部層으로 傳導하였다라는 것을 分明히 나타내는 것이다.

結論的으로 말하자면 二次元的인 數式法은 가끔 時間이 所要되지만 計算器를 使用하던 解析法과 같이 훨씬 短縮되며 不便한 直接測定法을 使用할 必要가 없게 된다. 數式法은 아직까지도 고무被覆 工業用 roller와 같은 特殊用途에 使用價値를 가지고 있다.

其他方法的 適用

이제까지 理論的인 面이라든가 이에 關聯된 여러가지 例題를 充分히 다루었기 때문에 讀者들은 自己自身の 特殊條件에 合當한 資料를 더 確保할 수 있으리라 본다. 다음에 列擧하는 것들은 興味를 끌고 있는 點들이다.

- 1) 發表된 여러資料를 가지고 該當 材質의 熱擴散度를 計算 或은 推算할 것이다.
- 2) slab, 長方形 block, 立方體, 球形 或은 圓柱形等 가능한 限 여러가지 形狀에 對해 考慮해야 한다. 고무織物複合物로 된 slab(例컨대 conveyor belt 같은 것)은 構成部分의 實際的인 全 두께를 하나의 두께^{5,24}로 간주하여 代替함으로써 均一 slab으로 看做할 수도 있다.
- 3) h 值는 無視한다. press 加黃이나 蒸氣加黃의 경우 大部分 無視할 수 있다.
- 4) 表面溫度가 不變이면 完全解法이나 chart를 使用한다. 但, 不均質系에 對해서는 除外됨.
- 5) 表面溫度가 流動的이지만 既知이고 計算可能할 때는 數式法을 利用한다.
- 6) 溫度에 關한 그래프를 使用할 수 있을 경우:
 - 가) 同一 物件일지라도 D 值가 相異하면 time-temperature 曲線을 推定하면 停滯時間은 D 值에 逆比例함을 알 수 있다.

나) 同一 物件에 있어서 位置가 다를 경우 그래프를 대략적으로 그려보면 주어진 溫度에 到達하는 時間은 表面으로부터의 거리의 제곱에 比例함을 알 수 있다

7) 實行可能性이 있으면 適當한 測定器具에 附着되어 있는 thermocouple로서 直接 測定해야 한다. Thermocouple은 正確히 固定된 位置 或은 測定하고자 하는 位置에 設置해야 하는데 一般的으로 加熱過程에 있어서 어느時期에 最低溫度를 가지고 있는 位置를 말한다. 一定 條件下에서 thermocouple을 가지고 check를 한다는 것은 모든 因子를 考慮해 뒤야 한다는 것이며 이因子들 中 大多數는 數式的인 方法으로 處理하기는 困難하다.

- 8) “停滯時間”은 Connant, Svetlik 및 Juve²⁵가 만든

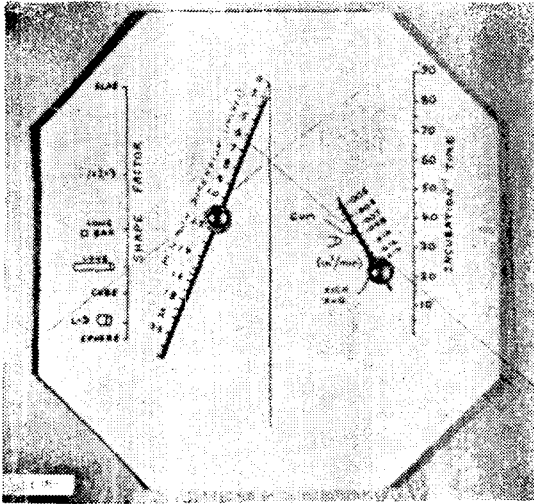


Fig. 14. Nomograph,

nomograph를 사용하면 求할 수 있는데 Fig.14는 Rubber World에 실린 것을 再版한 것이다. 사진에 있는 nomograph形은 單純한 機械的인 構成을 하고 있다. 文獻²⁶⁾을 보면 加黃時間計算時 停滯時間에 關한 使用法을 알 수 있다.

加黃狀態計算

고무試片에 對해 物理試驗을 하여 加黃狀態를 測定할 수 없을 때는 加黃狀態를 計算하는데 있어서 몇가지 方式이 必要하게 되는데 이것은 前述한 바 있는 여러 方法들 가운데서 한가지 方法을 使用하여 導出된 溫度-時間曲線을 使用하는 것이다. 여러가지 方法이 文獻^{24,25,26)}에 나와 있으며 모두가 nomograph를 使用하여 加黃時間을 計算하는 方法이 包含되어 있다. Freeman²⁷⁾, Nikolov²⁸⁾ 및 Claxton과 Liska²⁹⁾에 依하면 加黃狀態는 多孔性 或은 “氣泡點”으로 說明이 되고 있고 또한 Claxton 등은 CEPAR 裝置³⁰⁾를 使用해서 加黃理論을 誘導해 낸으로서 이것에 依해 加黃狀態를 究明하고 있다.

Juve²⁵⁾ 및 Sheppard, Wiegand³¹⁾ 등은 時間-溫度그래프(加熱 및 冷却 cycle을 모두 包含할) 內에 包含되어 있는 面積을 使用하여 어떤 溫度下에서의 “對應加黃”으로서 加黃狀態를 알 수 있는 方法을 例證하고 있다. 다음에 나오는 Fig.15는 이것을 具體的으로 나타낸 것인데 溫度變化幅이 큰 곳에 利用할 수 있는 方法이지만 번잡스러운 것이다. 그러나 이 方法을 使用하면 溫度變化의 起伏이 smooth해 지므로 相當히 良好한 結果를 얻을 수 있다.

또 다른 한가지 方法은 加熱冷却曲線을 time interval을 작게 잡아서 細分하여 各 interval에서의 平均溫度를 求하여 加黃量을 計算하여 各各의 累計를 내는 方法이다. Fig.15에서는 溫度範圍를 使用하며 條件에 맞는 點이 이 溫度範圍內에 存在할 때의 時間을 測定한

다. 이러한 方法은 모두가 그렇듯이 加黃溫度係數가 正確히 把握이 되지 않으면 適當한 值를 擇해야 하며 普通 10°C(18°F)마다 因數 2를 使用하고 있다.

아주 간단한 加黃狀態變換 計算器를 計算尺形式으로 만들 수 있는데 基臺에는 溫度를 10°C/in인 比로 區分을 하되 偶數가 되게 하고 slide에는 時間을 表示하던 된다. 距離 d 는 다음식에서 計算할 수 있다.

$$2^d = t, \quad d = 3.322 \log_{10} t$$

Fig.15는 硬度가 70°(shore)이고 크기가 $3 \times 3 \times \frac{7}{8}$ 인 치인 block形狀의 clay配合 SBR compound를 型에서 152°C(306°F)로 加熱했을 때의 中心에서의 溫度를 plot한 것이다. 計算值를 보면 알 수 있다 실이 中心은 15分 加熱後에도 金型溫度에 到達하지 않으나 計算結果를 檢討해 보면 中心은 適正加黃狀態가 되어 있음을 알 수 있다. 使用된 略記號는 다음과 같다.

a) Interval

特定 溫度範圍에 該當되는 時間을 가리키며, 104.5°(220°F)와 115.5°C(240°F) 사이에서 1.2分이다.

b) C值

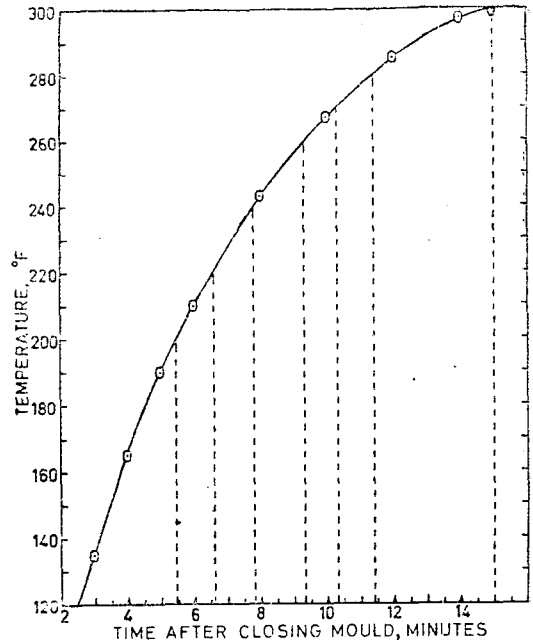


Fig.15. 硬度 70°(Shore hardness)인 clay配合 SBR compound. 두께 7/8인치인 mould를 306°F에서 加熱했을 때의 溫度에 對한 plot임. 고무의 加黃時間(Mooney test에 依한 것임)=15.1分(266°F)

Interval	1.15	1.2	1.45	1	1.1	1.3	2.3
C值	0.1	0.25	0.5	1	1.5	2.2	3.2
A-加黃	0.12	0.3	0.73	1	1.65	2.86	10.36
T-加黃	0.12	0.42	1.15	2.15	3.80	6.66	17.02
% Cure	0.1	3	7.5	14	25	44	113

溫度範圍에 대한 平均加黃值임, 130°C(266°F)에서의 加黃時間을 말하는 것으로서 이것은 範圍內的 平均溫度에서 1分에 該當됨.

c) 4-加黃

Interval 과 加黃值와의 積이며 고무가 interval 사이에서 加黃이 되는 量, 卽 加黃量(130°C에서의)과 同一함.

d) T-加黃

4-加黃의 累計임.

e) %-Cure

이것은 단순히 앞의 項의 加黃時間(130°C에서의 計算值)에 對한 比이다. 그래프를 보면 알 수 있는 것은 고무의 中心部는 149°C(300°F)에 이르기 前에 이미 充分히 加黃이 되었다는 것이다. 時間에 對한 %-Cure를 plot 해보면 內部는 73分에 50% 加黃이 되었고 14 $\frac{1}{2}$ 分에는 充分히 加黃이 되었음을 알 수 있다. 이 시간을 지나서는 表面은 거의 300% 程度 加黃이 된다.

概 括

前述한 方法들과는 關係없이 electrical analogue computer를 使用하여 傳熱에 關한 問題를 풀 수 있다³³⁾. D 值를 求하는 文法은 文獻³⁴⁾에도 나와 있으며 그 중 몇가지는 고무 sheet를 加熱하는 方法에 依해 求한 것이 있는데 다음에 나와 있는 바와 같으며 이들은 모두 NR gum stock의 D 值가 0.0075in²·min⁻¹인 것에 根據를 두고 求한 數值이다.

NR 100, clay 30	0.008
NR 100, clay65, whiting 65	0.0095
NR 100, clay 12.5, black 65	0.010
NR 100, black 80	0.0105
NR 100, clay 130, whiting 65	0.0105
CR 100, black 65	0.012
CR 100, black 100	0.015
CR 100, black 100	0.015
CR 100, ZnO 500	0.026

本章을 통해 “高配合物”이라 함은 carbon black 100部 或은 zinc oxide 150部가 配合된 것을 말한다. CR 配合物은 zinc oxide가 500部 以上 配合된 것을 말하면 D 值가 0.015in²·min⁻¹ 以上인 것은 한 層디 高配合物에 對해서 얻을 수 있기 때문에 一般配合物은 包含되지 않는다.

充填劑와 polymer 間에 濕潤性이 不良해지는 理由는 同一 配合量일지라도 whiting 과 clay는 carbon black 보다 D 值를 減少시킬 可能性이 있다는 事實에 起因한다. Butyl 고무의 경우에 대해 例를 들자면 whiting을 두배

로 해 주면 carbon black 과 同一한 D 值를 나타낸다. 勿論 carbon black의 等級에 따라 數值도 달라지게 된다.

要 約

고무는 不良熱傳導體이며 두께가 두꺼우면 內部가 適正溫度水準에 이르기 전까지 加黃時間이 길어진다. 加黃溫度가 上昇할수록 加黃物의 物性은 劣化되는 傾向이 있다. 天然고무든지 合成고무든지 間에 過加黃에 對한 抵抗性이 나쁘므로 特히 高溫加黃에 對해 敏感하다. 이것은 高溫에서 短時間 加黃일수록 加速된다.

平坦加黃配合物의 경우에서 보더라도 內部가 適切히 加黃되기도 前에 外部는 過加黃이 되는 수가 있다. 近來 發刊된 文獻³²⁾에서도 이러한 內容이 잘 說明이 되어 있는데 다른 角度에서 考察해 볼것 같으면 停滯時間이 比較的 길지 않는 限 加黃時間은 停滯時間과 sheet 加黃時間과의 合이라고 말할 수 있겠다.

例를 들어 說明하자면 130°C(266°F)에서 停滯時間이 10分이고 sheet 加黃時間이 20分인 製品은 이 溫度에서 30分間 加黃해야 된다는 것이다. 溫度係數를 2라고 假定할 경우 140°C(284°F)에서의 加黃時間은 30× $\frac{1}{2}$ =15分이 아니라 20× $\frac{1}{2}$ +10=20分이 된다. 크기가 큰 製品은 普通 다음에 있는 여러 方法들 가운데 한 가지 또는 여러가지를 組合하여 加黃시킨다.

a) 크기가 작은 것에 대한것 보다 낮은 溫度에서 加黃한다.

b) 浸透加黃——製品을 加壓下에 두고서 外部加黃은 斷續시키고 熱이 中心으로 浸透하게 한다.

c) 段階加黃——처음에는 低溫에서 始作하여 一定間隔을 두고 漸次 溫度를 上昇시켜 最終의 溫度로 加黃溫度까지 올린다.

d) 可能하다면 metal base나 金型에서 고무를 蒸氣加黃시킬 경우에 있어서 軸이 빈 軸을 使用하여 內部로부터 加熱하면 加黃時間이 短縮된다.

e) 冷却中の 後加黃——이것은 加熱裝置에서 끄집어 낸 후 製品의 外部를 冷却시키는 方法이다. 加熱된 製品이 쌓여 있거나 適切하게 冷却되지 않을 때 加黃이 追加的으로 되거나 過加黃이 될 우려가 있는 製造工程에서는 흔히들 이 方法을 無視하고 있다.

여기서 強調해 두어야 할 것은 항상 製品의 外部를 完全히 加黃시킬 必要는 없다는 것이다. 多孔性이나 氣泡生成을 助長하는 不良加黃狀態와 表面에서의 過加黃狀態間的 均衡을 取해 줘야 하는데 勿論 이때는 加黃時間을 短縮시켜야 한다는 經濟的인 側面도 아울러 考慮해야 한다. 이것은 고무技術者가 當面해야 할 課題에 屬하며 바람직 한것은 本章의 內容이 여러 狀況下

에서 當面한 問題에 對해 어떻게 對處해야 할지를 모르는 여러 技術者들에게 도움이 되었으면 하는 것이다

文 獻

1. Frumkin, L.S., and Dubinker, Yu. B., *Rubb. Chem. Tech.*, 13, 361(1940).
2. Morris, R.E. Hollister, J.W., and Mallard, P.A., *Ind. Eng. Chem.*, 36, 649(1944).
3. Beatty, K.O., Armstrong, A.A., Schoenborn, E.M., *Ind. Eng. Chem.*, 42, 1527(1950).
4. Freeman, H.A., and Gehman, S.D., *Rubb. Age*, 86, 86 (1959).
5. Lepetov, V.A., Fogel, V.O., Tomcihn, L.B., and Krainova, N.A., *Sov. Rubb. Tech.*, 21, 27(1962); *Kauchuki Rezini*, 21, 36(1962).
6. Newman, A. B., *Ind. Eng. Chem.*, 28, 545(1936).
7. Guthbert, C., *Trans. IRI*, 30, 16(1954).
8. Schneider, P.J., *Conduction Heet Transfer*, Addison—Wesley Publishing Co., Inc., Mass.(1955).
9. Olson, F.C.W., and Schultz, O.T., *Ind. Eng. Chem.*, 34, 874(1942).
10. Ingersoll, L.R., Zobel, O.J., and Ingersoll, A.C., *Heat Conduction*, McGraw-Hill, New York(1948).
11. Gurney, H.P., and Lurie, J., *Ind. Eng. Chem.*, 15, 1170(1923).
12. McAdams, W.H., *Heat Transmission*, 3rd ed., McGraw-Hill(1954).
13. Williamson, E.D., and Adams, L.H., *Phys. Rev.*, 14, 99(1919).
14. Grober, H., *Warmeübertragung*, Springer, Berlin (1926).
15. Schack, A., *Stah, u. Eisen.*, 50, 1289(1930).
16. Fishenden, M., and Sanders, O.A., *An Introduction To Heat Transfer*, Oxford, New York (1950).
17. Heisler, M.P., *Trans. ASME*, 69, 227(1947).
18. Goldschmidt, H., and Partridge, *Industrial Heat Transfer*, Wiley, New York(1933).
19. Perry, J.H., *Chemical Engineers' Handbook*, 4th Edition, McGraw-Hill(1963).
20. Newman, A.B., *Trans. Am. Inst. Chem. Engers.*, 24, 44(1930).
21. Dusenberre, G.M. *Numerical Analysis of Heat Flow*, McGraw-Hill, New York(1949).
22. Norman, R.H., *Trans. IRI*, 36, 272(1960).
23. Carslaw, H.S., and Jaeger, J.C., *Conduction of Heat in Solids*, The Clasenden Press, Oxford(1947).
24. Fogel, V.O., and Tomchin, L.B., *Sov. Rubb. Tech.*, 22, 31(1963); *Kauchuki Rezina*, 22, 33(1963)
25. Connant, F.S., Svetlik, J.R., and Juve, A.E., *Rubber World*, 137, 856(1958).
26. Juve, A.E., Chapter 2 of *Vulcanization of Elastomers*, Edited by Alliger, G., and Sjothun, I.J., Reinhold Publishing Corp., New York(1964).
27. Freeman, H.A., *Abstract Rubb. World*, 144, 93 (1961). *Blow Point in Tire Compounds*, Paper

- presented at the Division of Rubber Chemistry Meeting, Chicago, Sept., 1961.
28. Nikolov, N.S., *Camelback Cure Rate*, Polysar Technical Report No. 62:6A(1962).
 29. Claxton, W.E., and Liska, J.W., *Rubb. Age*, 95, 237(1964).
 30. Claxton, W.E., Connant, F.S., and Liska, J.W., *Rubb. World*, 143, 71(1960) and *Rubb. World*, 144, 71(1961).
 31. Sheppard, J.R., and Wiegand, W.B., *Ind. Eng. Chem.*, 20, 953(1928).
 32. Thompson, J., and Watts, J.T., *Trans. IRI*, 42, 173(1966).
 33. Heap, R.D., and Norman, R.H., *RAPRA Technical Review No.36*(1966).
 34. MacRae, D.R., and Zapp, R.L., *Rubb. Age*, 82, 831(1958).
 35. Hills, D.A, *Rubb. J.*, 149(3), 50(1967).

4 장 加黃特性的 解說

前章에서 加黃特性和 이에 關聯된 傳熱에 關해 基本의인 것을 詳細히 考察하였으므로 本章에서는 加黃特性的 實際의인 面과 理論的인 面的 양쪽을 모두 檢討해보기로 한다.

近代的인 各種 機器를 使用하여 이러한 目的에 應用하자면 大多數의 경우 試片이 크므로 傳熱에 關한 知識이 있어야 한다. 具體的으로 이야기 하자면 使用되는 機器는 세가지만 있으면 되는데 卽 Mooney Shearing Viscometer¹⁾(單純히 "Mooney"라고도 함), Wallace-Shawbury Curometer²⁾(略稱 Curometer) 및 Monsanto Oscillating-Disk Rheometer³⁾(略稱 Rheometer)가 이에 該當된다.

Mooney 加黃試驗

가장 오래된 것이며 近來까지는 가장 廣範圍하게 使用된 加黃特性試驗方法이다.

元來 Mooney 機는 生彈性體의 粘度를 測定하기 爲해 設計된 것이지만 加黃性 物質의 粘性和 加黃特性을 測定하는데 現在使用되고 있다.^{4,5,6)}

Mooney 粘度測定機는 Fig.16 에 있는 바와 같으며 操作方法은 여기서 再言할 必要가 없을 程度로 充分히 알려져 있지만 滿足스럽다고 할 程度로 말할 수 있는 것은 圓柱形의 cavity에 裝置된 rotor의 廻轉으로 粘度를 測定하는 것인데 rotor와 cavity에 있는 die는 서로 톱니로 맞물려져 있다. 所定溫度까지 die를 加熱하게 되는데 大體的으로 粘度測定에는 100°C(212°F)까지 加熱

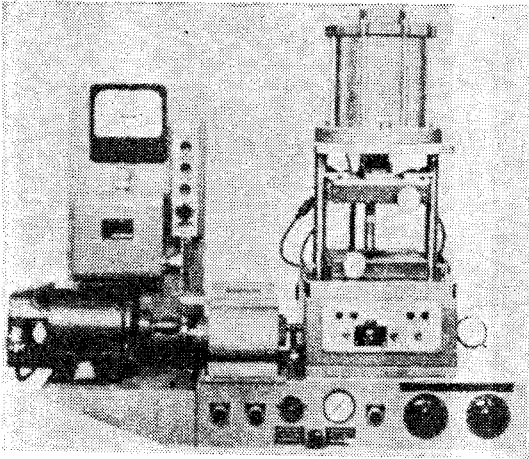


Fig.16. Mooney Viscometer Model STI

하며 加黃特性 測定에는 어느 한 溫度를 選擇하면 10 내지 20分內에 心要한 data를 얻을 수 있다.

Fig.17을 보면 加黃物의 Mooney 粘度와 時間을 plot해 놓은 典型的인 것이 있는데 測定範圍는 標準試驗方法에 依한 것이다. Fig.17에 있는 data와 大型 rotor를 使用하여 Mooney scorch time을 通常的으로 判斷하자면 最小粘度보다 5單位 높은 곳에 該當되는 時間이되며 適正加黃時間은 Juve¹⁰⁾ 式으로 計算한다.

$$t_c = t_5 + 10t_{\Delta 30} \quad (1)$$

Hills¹¹⁾는 이 式은 더 擴張하여 一般式으로 만들었는데

$$t_c = t_5 + Ct_{\Delta A} \quad (2)$$

여기서 $t_{\Delta A} = t_{(A+5)} - t_5$ 이다. 여기서 알 수 있는 것은 C 値는 粘度範圍外에서는 scorch time이 5 내지 80을 훨씬 증가하게 되는데 다음식으로 表示된다.

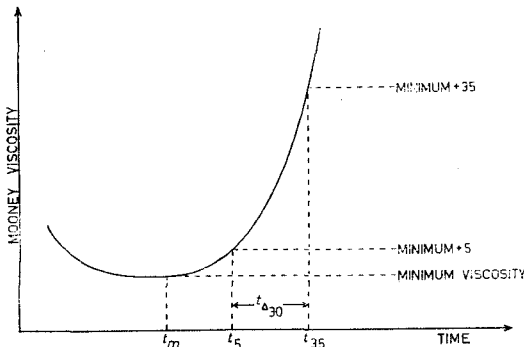


Fig.17. Mooney 粘度그래프

$$C = 39A^{-0.4} + 110A^{-2} \quad (3)$$

이 式은 大部分의 配合物에 對해 나타나는 粘度—時間曲線에 對한 “理想性”의 概念을 導入한 것이다. Hills^{11,12)}는 또한 理想性を 假定하여 세가지 式을 誘導했다.

$$t_c = t_5 + 17 \Delta t_{10} \quad (4)$$

$$t_c = t_5 + 12 \Delta t_{20} \quad (5)$$

$$t_c = t_5 + 8 \Delta t_{50} \quad (6)$$

式 (4), (5) 및 (6)은 “三點法”으로서 理想性を 檢討하기 爲한 것이다. Scorch time을 除外한 理想的인 曲線에 보다 簡單한 式을 適用시키고자 나온 것이¹²⁾ 修正단위인 $\Delta t_{30} = 1$ 을 바탕으로 한 時間에 對한 式으로 된 式이다.

$$A = 28t^2 + 2t^5 \quad (7)$$

t = scorch time을 경과한 後의 時間($t_5 = 0$)

$$t_{\Delta 30} = 1$$

이 式은 $0.2t_{\Delta 30}$ 이상인 모든 t 値에 對해 고려할 때 實驗許用誤差를 가진 範圍內에 該當되는 式이다. 이 點以下에서는 t 가 zero일 때(즉 scorch time) 粘度는 實際的으로 增加한다는 事實때문에 變化가 뚜렷이 일어나며 이 點에 該當되면 기울기가 +로 된다. 그 差異는 粘度 1單位이하 程度이다.

表 12를 보면 理想的인 配合物에 對한 Mooney 粘度도 增加하며 修正된 時間單位에 對해서도 增加하고 있다.

表 12 理想的인 配合物의 Mooney 粘度增加

A =	-5	-3	0	2	5	10
t =	-1.68	-0.48	0	0.182	0.368	0.573
A =	20	30	40	50	60	70
t =	0.829	1	1.139	1.252	1.345	1.425

A = scorch time, t_5 에 따른 粘度增加

$t = t_{\Delta 30}$ 單位로 나타 낸 時間, 實驗平均値

Scorch time 앞에 있는 數들은 最小粘度($A = -5$)에서의 最終時間도 包含해서 表에 나와 있다. 여기나온 數值들은 Mooney test를 各各 250회 以上하여 求한 數值들을 平均한 것들이다.

配合이 理想的인 경우 表 13에 例示되어 있는 맨 첫 번째의 數值들을 測定할 수 있는 方法이 몇가지 있는데 表에서 나와 있는 數值들을 求하는데 使用된 方法은 發表된 여러 論文^{11,12,13)}에서 使用한 方法을 그대로 踏襲한 것이다.

Mooney test 結果 實際로 記錄된 數值들은 꼬딕체로 表示되어 있는 時間이다. 더 簡單한 點檢方法은 前述한 바 있는 “三點” 方法인데 卽 時間을 t_5, t_{15}, t_{35} 및

表 13 Clay 配合 NR(Shore hardness 50°)의 試驗
(Mooney 試驗結果 計算值, 最少粘度=30.5)

A	粘度	時 間			△-時間	△-時間 $t_{\Delta 30}$	理想性
		分	秒	分			
0	35.5	8	31	8.52	Scorch time		
5	40.5	9	24	9.40	0.88	0.395	0.37
10	45.5	9	51	9.85	1.33	0.597	0.57
20	55.5	10	23	10.38	1.86	0.843	0.83
30	65.5	10	45	10.75	2.23	1.000	1.00
40	75.5	11	01	11.02	2.50	1.121	1.14
50	85.5	11	16	11.27	2.75	1.233	1.25
60	95.5	11	27	11.45	2.93	1.313	1.34
70	105.5	Crumbling					1.42

t_{55} 로 表示하여 式 (4), (1) 및 (6)을 使用하는 것을 말한다. 表 13에 나와 있는 結果는 t_c 值가 各各 31.1, 30.8, 및 30.5 分이며 이것들은 配合이 理想的인 것에 屬한다고 해도 될 程度로 充分히 合當한 數值들이다.

이와 같은 方法으로 求한 最大 및 最小時間사이에서 10~20% 以上の 變動이 있다는 것은 配合이 非理想的인 것이며 計算으로 求한 加黃時間은 不確實한 것이라고 생각되지 않을 수 없다는 것을 가리키는 것이다. 이러한 “三點”法은 時間을 dial gage 를 보고 測定하거나 recorder chart 로 測定한 경우에 適當한 것이다.

第三의 方法은 圖式法으로서 그래프紙에다 水平線을 여러개 긋는데 이때 線을 表 12에 나와 있는 t 值와 같은 比率이 되게끔 거리를 띄운다. 다시 말하자면 10×8 인치 크기의 그래프紙위에서 2, 5, 10 等(A 值)의 番號를 붙여 線을 긋되 基準線에서 0.91, 1.84, 2.87 인치 等の 거리가 되게 긋는 것이다. 0은 scorch time 바로 以前의 時間으로 擇하고 있으므로 水平軸은 任意의 time scale 이 된다. 粘度が 增加할 때마다 그 時의 時間이 記錄되므로 이 時間을 該當되는 水平線에 plot 한다. 만일 點들이 曲線과는 區別되게끔 直線을 形成하면 그 配合은 理想的인 것이 된다.

방금 言及한 바 있는 이 方法을 使用하면 Mooney test 를 廣範圍하게 할 경우에도 많은 data 를 얻을 수 있게끔 되어 있다. 첫째로, dial gage 에 依한 測定을 할 때에 不規則의인 舉動이 發生하거나 早期 崩壞가 發生하는 것을 分明히 알 수 있게 되며, 두째로는 偶發的으로 t_{35} 值를 때 먹었을 경우에 다음에 나오는 경우에서 처럼 마지막으로 測定한 것을 繼續 使用할 수 있다는 것이다. 만약 t_5 를 記錄하고 그 다음 測定值가, 例로서 t_{47} 이라면 加黃時間은 A=42 를 使用하여 計算할 수 있고 表 12의 data 를 使用하여 plot 한 그래프를 보면 $t=1.15$ 라는 것을 알 수 있다. 따라서

$$t_{\Delta 30} = \frac{t_{47} - t_5}{1.15}$$

가 된다.

表 12에서 分明히 알 수 있는 것은 架橋가 導入되기 始作하면 scorch time 이 記錄되기 전에 어느 時期에 가서 分子의 機械的 및 熱的인 崩壞가 抑制되는데, 다시 말하자면 scorch time 이 正常的으로 記錄되기 前에 加黃이 相當한 時間에 걸쳐 일어난다는 것이다. 粘도가 一定하게 上昇하기에 앞서 最終的으로 가장 낮은 粘도에 該當하는 時間은 그래프를 使用하더라도 測定하기가 어렵다. 마찬가지로 最小보다 1單位 위에서의 上昇速度는 一般的으로 大端히 느리므로(或은 可變的이므로) 正確한 測定을 할 수 없다. 그러나 大部分의 경우에 있어서 最小粘度(A=-3)보다 2單位 增加될 때의 時間인 t_2 는 어느 程度의 正確性을 가지고 記錄될 수 있다.

Hills¹⁴⁾에 依하면 이것은 加黃이 分明히 始作되는 것을 나타내는 것이라고 하고 있다. 加黃時間 計算式이 새로 誘導되었는데 다음과 같다.

$$t_c = t_2 + 10t_{\Delta 13} \quad (8)$$

여기서 $t_{\Delta 13} = t_{15} - t_2$ 이다.

이 새로운 計算式은 理想的인 配合物에 適用되는 加黃時間 計算式이며 該當 配合物의 理想性에 關係없이 正規的인 比較試驗에도 勿論 適用된다.

前述한 것은 大型 rotor 인 경우에 對한 것이지만 小型 rotor 를 使用할 경우에도 이와 類似한 方法을 使用하는데, 即 Juve¹⁰⁾에 依하면 이러한 경우에도 最小粘度보다 3單位 增加한 粘도에서 scorch time 을 測定할 수 있으며 30單位代身에 18單位만 上昇시켜도 大型 rotor 를 使用했을 때 나오는 結果와 比較될 수 있는 數值를 얻을 수 있다고 한다. 小型 rotor 使用時에 最初로 나오는 計算式¹⁵⁾은

$$t_c = t_m + 6t_{\Delta 30} \quad (9)$$

이었는데 여기서 t_m 은 粘도가 一定하게 上昇하기 以前의 最小粘도에 該當하는 scorch time 이다.

該當配合物을 混合하여 使用中에 最大의 效果를 얻을 수 있다면 여러개의 試片을 組合시켜 試驗을 하면^{16,11)} 試驗時間이 훨씬 短縮될 수 있다. 實際로 數年間 Mooney test 에 適用시켜 본 結果 大成功이었다. 특히 配合物에 對해 正規的인 check 를 할 때에 있어서는 加黃時間이 短縮된다.

이러한 結果가 極히 一貫性이 있는 反面에 微少한 蹉跌이 生産過程에서 問題로 나타나기도 했는데, 即 어떤 配合物은 加黃過程中에 130°C(266°F)에서 scorch time 의 範圍가 1分이 되는 것도 있었다.

Mooney 試驗片內의 傳熱遲滯가 미치는 影響은 本章 끝부분에 가서 言及하겠다. 結論으로서 指摘할 수 있

는 것은 몇군데 適用을 할려면 適正加黃은 stress strain 보다는 其他 몇가지 性質에 入脚해야 된다는 것이다. 廣範圍한 Mooney test 를 하자면 式 (1) 中의 10 을 交替할 수 있는 定數를 決定함으로써 配合物에 미치는 影響을 判斷할 수 있는 경우에 使用할 수 있다.

Wallace-Shawbury Curometer

이 試驗裝置(Fig.18)에는 小型 試牛을 두개의 加熱板 사이에 끼워 평평한 金屬 blade 나 paddle 을 一定하면서도 振幅調節이 可能하게끔 低周皮數 振動을 시켜 剪斷變形을 일으키게 하는 것이다. 加黃過程中에서 試片이 硬直性을 점점 띄게 됨에 따라 振動은 低下하게 되는데 이것을 機械的으로 擴大시켜 chart 에 記錄하는 것이다. 개스 주머니 모양으로 생긴 圖形을 檢討하여 必要한 data 를 求한다. 위에 나온 개스 주머니모양의 圖形이라는 말은 後述하겠지만 Curometer Model V 까지의 裝置에 關係되는 것이다. Model VI 에는 自動記錄裝置가 되어 있어서 Fig.19 에 있는 바와 같은 圖形의 折半의 擴大版을 그릴 수 있게 되어 있다.

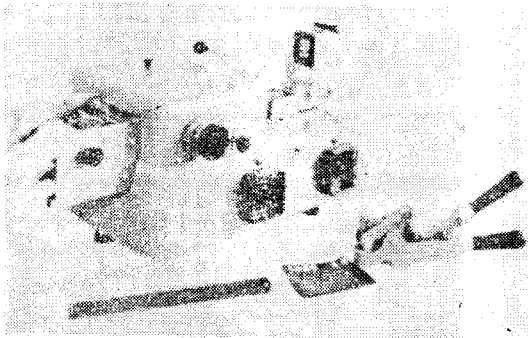


Fig.18. Wallace-Shawbury Curometer Mk. V

Payne¹⁷⁾은 이 裝置의 操作과 Pinfold¹⁸⁾가 發表한 바 있는 方法을 使用하여 結果를 分析하는 方法에 關하여 가장 理解하기 쉬운 研究結果를 發表한 바 있다. Robinson 과 Pinfold¹⁹⁾도 非轉換性系에 對한 一次反應 速度定數를 求하는 方法에 關한 研究를 했다. 다음에 나오는 것은 數學的인 適用技術에 對해 간단히 概觀해본 것인데 여기서 係數는 network 에 導入된 架橋數에 比例하는 것이라고 假定한 것이다. 式(10)은 Pinfold¹⁸⁾가 誘導한 것으로 다음과 같다.

$$G = \left(\frac{h}{a} - 1 \right) \quad (10)$$

G=剪斷應力率

b=定數

a=curometer 에 依한 圖形의 幅

만일 G_{∞} 을 形成될 全架橋數에 比例하는 factor 라고 한다면 $G_{\infty}-G$ 은 어떤 段階에 가서 附加될 數에 比例하게 된다. 一次反應은 다음과 같이 假定할 수 있다.

$$G_{\infty}-G=G_{\infty}e^{-kt} \quad (11)$$

式 (11)을 Pinfold 式에 代入하면

$$\left(\frac{1}{a_{\infty}} - \frac{1}{a} \right) = \left(\frac{1}{a_{\infty}} + \frac{1}{b} \right) e^{-kt} \quad (12)$$

가 되는데 a_{∞} 는 圖形에서 가장 가까이 接近하여 있는 距離를 나타 낸다. 定數 b는 彈性剪斷應力率이 0 일 때의 圖形의 幅이 된다. b에 對해 圖形의 最大 分離部分인 a_0 를 取할 경우에는 粘度에 對해 實驗補正을 해야 하는데 이것은 實驗結果에 依해서도 妥當성이 判定이 된다. 그러므로 式 (13)을 時間에 對해 plot 하면 直線이 되어야 한다.

$$\log(a_{\infty}^{-1}-a^{-1})/(a_{\infty}^{-1}-a_0^{-1}) \quad (13)$$

實際로 初期段階(scorch 段階)를 除外하고서는 架橋形成速度는 一次速度라는 것이 妥當함이 確認되었다¹⁷⁾. Fig.19 는 圖形을 擴大시킨 것으로 上述한 바 있는 內容을 例證하는 것이다.

Curometer 에는 透明한 型板이 있어서 圖形幅의 數值에 對한 逆數를 求하는데 使用된다.

比率(13)을 對數그래프지에다 plot 하면 直線이 되는데 比率이 0.1 및 0.5 인 數值에서는 各各 加黃(架橋)이 90% 일때와 95% 일때의 時間이 된다(第7卷 第2號의 Fig.1 參照). 첫번째의 數値는 Scott의 評價基準方法²⁰⁾을 使用하여 NR 加黃物과 같은 경우에 對해 stress-strain data 를 가지고서 適正加黃에 對한 正常的인 評價를 한 것과 서로 關係가 있다. 型板을 使用하지 않고서도 다음과 같은 方法에 依해 類似한 結果를 얻을 수 있다. 卽,

1) 直接 測定하여 逆數를 計算한 후 上述한 바와 같이 하는 方法과

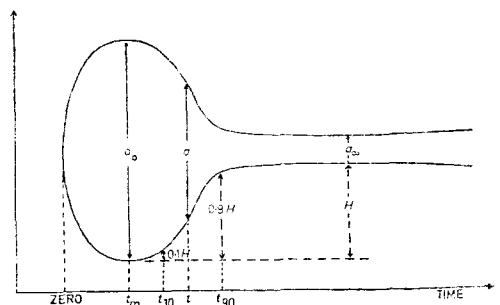


Fig.19. Curometer trace.

2) Juve의 “迅速實驗法^{17,21)}”을 사용하는 방법을 사용할 수 있는데 이것은 Mooney test에 의하여 加黃時間을 計算하는데 사용되는 式과 비슷한 式을 사용하지만 단 加黃範圍까지 미치는 測定値는 除外한다.

圖形의 折半이 最大와 最少變位, 即 $0.1(a_0 - a_\infty)/2$ 에서의 t_{10} 과 $0.9(a_0 - a_\infty)/2$ 에서의 t_{90} 사이의 距離인 點 0.1과 點 0.9에 到達할 때의 時間이 記錄된다. 다시 말하자면 軸에 平行하게 새로운 基準線을 그어 圖形에서 t_m 과 $H = (a_0 - a_\infty)/2$ 을 지나게 하면 t_{10} 과 t_{90} 은 새 基準線위의 0.1H와 0.9H에서 各各 나타나게 된다. 95%에 가까운 架橋形成이 되는 時間은 다음과 같은 式으로 주어진다.

$$t_j = t_{10} + 4(t_{90} - t_{10}) \quad (14)$$

Hickman, Norman 및 Payne²²⁾ 등은 curometer에 의한 圖形解釋에 對해 具體的인 研究를 하였는데 이들에 依하면 對數直線에 對해 逆外插法을 使用하면 scorch time을 가장 良好하게 計算할 수 있다고 한다. Hilk¹³⁾가 이 方法에 依하여 計算한 數値는 15% 架橋時에 잘 一致하였지만 近來의 研究結果에 比較하면 加黃初期를 適切하게 判斷한 것은 아니다. 그러나 Mooney scorch를 一般的인 見地에서 判斷한다고 할 때 Hills¹⁴⁾와 Hickman²²⁾의 研究結果와 良好하게 一致하지만 後者の 경우에 있어서 熱的 遲滯에 對해 mooney 時間을 補正하지도 않고 直接的으로 比較해본 것이다.

또한 Hickman, Norman 및 Payne²²⁾등도 curometer를 使用하여 얻은 data를 가지고 加黃時間을 計算하여 檢討를 許 본 結果 一般的으로 式 (14)에서의 t_j 는 a_0/a_∞ 의 比率에 따라 $t_{90\%}$ 와 $t_{95\%}$ 사이에 存在하며, Mooney test를 利用하여 計算한 加黃時間은 一般的으로 $t_{90\%}$

보다 짧고 때에 따라서는 이 보다 더 짧을때가 있다는 것을 알았다. Hills¹⁴⁾에 依하면 Rheometer를 使用할 경우에도 이와 비슷한 現象이 있다고 했다.

Monsanto Oscillating-Disk Rheometer

이 Rheometer도 Mooney機에 基礎를 둔 機器中の 하나인데 Rheometer의 경우에는 cavity가 正方形으로 되어 있고 이 속에 圓柱形이라기 보다 雙圓錐形의 rotor가 들어 있는데 Mooney機의 경우와 같이 連續的인 剪斷作用을 하는 代身 rotor가 振動하게 되어 있다.

振動角度는 여러가지로 變化시킬 수 있으며(1°, 3°, 내지 5° arc) 振動速度도 두가지(3 cpm과 900 cpm)가 있어서 Rheometer model과 適正 溫度-配合條件에 따라 使用할 수 있다. 試料의 振動 disk에 對한 抵抗이 負荷 cell을 通하여 記錄 system에 傳達된다.

Curometer에서처럼 全 加黃 cycle이 圖式的으로 記錄이 된다. 本節에서 記述하고자 하는 것은 LSD型(高速, 連續記錄)에 對한 것이며 Rheometer에 依한 그라프는 Fig. 20과 같고 여기에 使用된 述語는 다음과 같다.

- 1) 架橋開始前의 最小 torque: T_{min}
- 2) 加黃試片의 最大 torque: T_{max}
- 3) T_{min} 보다 2單位 上昇한 torque: $T_{min} + 2$
- 4) scorch time
- 5) 最大 및 最小 torque 와의 差: $T_{max} - T_{min}$
- 6) torque 差의 95% : $0.95(T_{max} - T_{min})$
- 7) 95% 加黃
- 8) 最高上昇點後의 $0.98(T_{max} - T_{min})$
- 9) T_{max} 經過後의 98% T_{max} 에 到達하는 reversion time

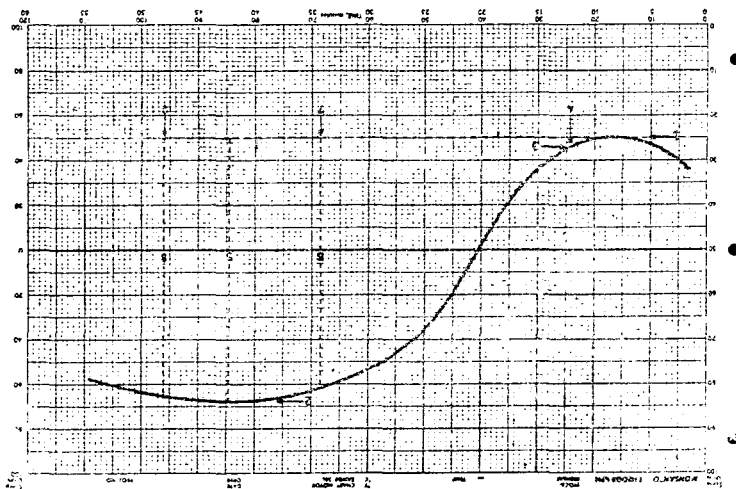


Fig. 20. Rheometer trace.

表 14 Rheometer 에 미치는 影響(NBR Stock, ISAF Black 3 部門)

Mode	T_{max}				T_{min}			
	100(5°)	900	100(3°)	10	100(5°)	900	100(3°)	10
ISAF 25	49.0	39.0	34.6	32.7	7.0	12.9	5.0	3.3
ISAF 50	63.0	53.0	48.2	46.8	10.1	18.5	8.5	6.5
ISAF 75	84.5	69.6	65.3	66.0	18.1	27.0	14.7	14.0

Mode	Scorch($T_{min}+2$)				95% Cure			
	100(5°)	900	100(3°)	10	100(5°)	900	100(3°)	10
ISAF 25	2.82	3.28	3.65	4.72	5.84	7.16	8.00	10.78
ISAF 50	2.21	2.43	2.75	3.41	5.28	6.25	7.38	10.06
ISAF 75	1.75	1.97	2.20	2.66	4.60	5.12	6.62	8.75

여기서 3)과 6)이 가장 많이 擧論된다. 一定한 基準이 確立되어 있지 않을 경우 Rheometer 에서 나온 data 를 選擇하는 것은 各自 任意에 따른다. 特殊한 Rheometer 를 使用할 경우 操作方式에 따라 上記한 여러 特性에 關한 數值가 影響을 받게 된다. 이 點을 說明하기 爲해 ISAF Black 配合量이 各己 相異한 세가지 NBR 配合物에 對해 4가지 試驗을 行할 경우에 對해 考察해 보기로 한다²³⁾.

使用된 Rheometer 는 첫번째의 것은 model MP 로서 振動速度는 900, 100 및 10 cpm 이고 振動角度는 모두 3°arc 로 하였고, 그 다음 것은 Model 100 인데 100cpm 과 5°arc 로 하여 試驗을 하였으며 最大 torque, 最小 torque, $T_{min}+2$ (100 range 에 對해) 및 95% 加黃에 미치는 影響은 表 14 에 있는 바와 같다.

漸次로 分明히 알 수 있는 것은 條件을 여러 가지로 달리하여 試驗을 한 結果 同一 配合이라도 結果는 各樣各色이라는 것이다. 文獻²³⁾에 나와 있는 세가지 配合에 對한 試驗結果를 보아도 同一한 傾向임을 알 수 있다. 이 理由에 對해서 試驗條件을 同一하게 하지 않았다면 Rheometer test 는 比較해본 것에 지나지 않기 때문이다.

앞서도 言及한 바 있지만 本節에서 보다 더 具體的인 것은 LSD model 의 操作速度가 900 cpm 이라는 것과 關係가 있다. Scorch time 과 Rheometer 를 關聯시켜 考慮해 볼 때 報告¹⁴⁾에 依하면 試片(Mooney 試片과 比較한)의 幾何學的인 形狀으로 因해 scorch 가 rotor 의 中央에서 먼저 일어난 후 外部로 漸次的으로 移行하여 그 라프가 “徐徐히” 上昇하여야 한다는 것이다.

中央部分에서 傳達된 torque 가 작기 때문에 最小點에서 curve 가 두드러지게 빨리 離脫하지는 않고 900cpm 에서 試驗할 경우라 할지라도 蓄熱現象이 高溫帶를 平衡시키는 傾向이 있는 것이다. 熱的平衡이 되고 나면 高溫帶는 없어지고 Rheometer 는 Mooney 機와 같은 程度로 感度가 同一하게 된다.

Hilk¹³⁾의 研究結果에 依하면 Mooney 機와 Rheometer 를 使用하여 가장 類似한 scorch time 이 된 것은 Rheometer 에 있어서 50 range 에서 4 單位增加할 경우이었는데 이것은 거의 15% 架橋에 該當한 것이라는 것을 나타낸 것이다.

Mooney 機에서 最小粘度가 나타나는 最終時間은 scorch time 以前의 $1.68t_{30}$ 이라는 것이 把握되었으므로 Rheometer 에 對한 scorch time 計算式이 다음과 같이 誘導되었고 式 (15)에서는 t_m 은 兩機器에 對해 同一하며 그 외에 t_c (Mooney)와 $t_{95\%}$ (Rheometer)도 同一하다고 假定한 것이다.

$$t_s = t_m + 0.144(t_{95\%} - t_m) \quad (15)$$

高溫에서의 Rheometer test 를 생각해 볼 때, 다시 말하자면 熱的 平衡이 되기 前에 scorch 가 發生한다면 最小 torque 單位의 增加는 式 (15)에서의 t_s 에 該當되며 試驗溫度가 上昇할수록 작아지게 된다¹⁴⁾. 最大 및 最小 torque 사이의 差는 溫度가 올라 갈수록 減少한다는 事實은 이러한 影響의 한 原因이 되지만 勿論 上昇速度가 緩慢해지는 主要原因으로서 첫째로는 高溫帶의 影響이며 둘째로는 高速度로 熱的 破壞가 일어나서 最小 torque 가 部分的으로 補充이 되기 때문이다.

Hilk¹⁴⁾에 依하면 低溫에서 數值 4(50range 에 對한)는 t_s 에 該當하는 Rheometer 單位의 增加분에 對한 合理的인 數라고 한다. 그러나 式 (8)을 誘導하게 된 當時의 見地에서 보면 100range 에서 1 單位 增加시키거나 50range 에서 2 單位 增加시키는 것이 最終 scorch time 을 “絕對的”(勿論 熱的 遲滯에 對해 全般的인 補正을 해 줄 餘地는 있지만)이라고 生覺할 수 있는 “低溫”에서와 高溫에 있어서 比較試驗을 하여 scorch time 을 가장 良好하게 判定하는 것이 된다.

Rheometer 에서 얻은 data 를 가지고 加黃時間을 計算할 때 百分率로 나타내는데 普通 總架橋에 對해 90 乃至 95%가 된다. 表 15 에 나와 있는 data 는 Mooney 加黃時間과 이에 該當되는 架橋率(百分率)을 Rheometer

表 15 Mooney 와 Rheometer 의 加黃時間의 比較

Rheometer, % 加黃 Mooney 結果에 對한 %	<65	60~70	70~75	75~80	80~85	85~90	90~95	95~100
	4	7	4	11	11	13	15	15

平均=86.3% 架橋

의 경우와 比較해 놓은 것이다.

表에서도 알 수 있다 싶이 가장 典型的인 結果는 95% 附近이며 反面에 平均은 90%에 가깝다. 이상의 結果들은 어느 하나도 熱的 遲滯에 對해 補正이 되지 않은 것이며, 熱的 遲滯가 Rheometer 의 경우에 약간 크다는 事實에서 볼때 %-加黃値는 實際로 記錄値보다 약간 높아야 한다.

數値가 매우 높게(99%까지) 나온것이나 매우 낮게(39%까지) 나온 것은 大多數가 該當 配合物이 非理想的이기 때문이다. 이것은 一定한 基準이 確立되어 있지 않을 경우에 있어서 特殊 配合物에 對한 實際的인 加黃과 比較하여 다른 數値가 나오지 않았다면 t_{95} 를 加黃時間의 基準으로 擇해도 된다는 것을 말한다. 熱的 遲滯가 scorch 와 加黃時間에 미치는 影響을 本章에서 記述하겠다.

其他機器

一般的으로 機器 操作方式이 Curometer 나 Rheometer 와 類似한 여러가지 다른 機器가 設計製作되었다. 本節에서는 Goodrich-Scott Visucometer²⁴⁾, Cepar Apparatus²⁵⁾, 및 Agfa Vulkameter²⁶⁾에 關해 記述한다.

가. Visucomter

이 機器는 Mooney 機를 直接 改良한 것인데 圓柱形 또는 雙圓錐形의 rotor가 cavity 속에 들어 있어서 고무 試片內에서 작은 振動角度를 이루며 周波數 2min^{-1} 에서 振動을 할 때 所要 torque를 測定하게 되어 있다. Torque(剪斷率)對 時間에 對한 그래프를 全 加黃範圍에 걸쳐 水할 수 있다.

餘他 Curometer 에 適用되는 原理는 類似하지만 이 機器는 以前에 나온 여러가지 型式의 機器에 比해 몇가지 長點이 있는데 그 中에는 加黃試片內에 多孔質이 形成되지 않는다는 것 조그만 變形을 받으므로 해서 thixotropy 같은 複雜스런 流動作用을 避할 수 있다는 것이 包含되어 있다.

文獻²⁴⁾을 보면 이 機器에 依한 試驗結果와 Mooney (粘度)機와 其他 機器(加黃時間)에 依한 試驗結果사이의 相互關係가 나타나 있다.

나. Cepar Apparatus

이 機器內部에는 indenter가 있어서 이것을 試片속으로 一定한 荷重을 주어 들어가게 하는데 規則的인 間

隔을 두고서 荷重을 준다. 浸透程度는 加黃時間에 對한 函數로서 圖式的으로 記錄된다. 그 위에 全 加黃(및 過加黃) cycle이 잇따르게 된다.

다. Agfa Vulkameter

操作方式은 Curometer 와 類似한데 조그맣고 둥근 두개의 고무를 可動 paddle의 양쪽에다 裝置하게 되어 있다. 그러나 이 機器에 對한 機構는 嚴格히 말하자면 機械的인 것이 아니다.

往復工程은 一定하며 所要되는 force는 時間에 對한 函數로서 記錄된다.

이렇게 되면 剪斷變形率을 測定하게 되며 初期에 나온 Curometer에서와 같이 試片은 加黃途中에 一定位置에 制限되지 않으며 氣孔이 生成되기 때문에 不確實하지만 記錄된 剪斷變形率이 正確하게 된다. 그래프의 모양은 Rheometer 의 것과 類似하다.

流動性이나 加黃變數에 對한 모든 動的인 測定은 加黃途中의 고무試片에 strain이 미치는 影響도 包含되어 記錄된다. 前述한 機器들 以外에 Toyo Seiki Rheometer²⁷⁾라든지 Ueshima Vulcagraph²⁸⁾를 包含한 여러가지가 市販되고 있는 反面에 Curometer 의 加黃用部分品이 Instron 試驗機 附着되어 있어서 加黃試驗도 할 수 있다.

各種 機器의 比較

連續的으로 加黃狀態를 測定할 目的으로 設計製作된 數多한 各種 機器를 比較해 보려면 技術的인 면에서도 經濟的인 면의 兩쪽에 關係된 모든 factor에 對해 評價해 볼 必要가 있다. 前述한 바 있는 몇가지 機器가 여러가지 model로 나와 있다는 事實은 比較를 하는데 있어서 複雜性을 相當히 띄고 있다.

주어진 裝置를 選擇할 때는 價格만 가지고서 決定해도 좋은데 高度의 精密性이 있는 機器의 경우에는 그 價格이 單純한 形態의 것에 比해 約 10배나 된다. 試驗의 屬性과 範圍는 別個의 特徵으로서 重要性이 認知되는 바이나 反面에 試驗速度, 操作의 容易性 및 感度는 考慮해 두어야 할 必要가 있는 追加的인 세가지 要素이다.

試片의 크기는 材質의 價格이라는 見地에서 볼때 重要性이 無視되지만 그럼에도 不拘하고 實際的인 면에서 考慮가 되어야 한다. 그 理由로서는 조그맣고 둥근 고무를 Curometer, Vulkameter 및 Vulcagraph 등에 使用

할 경우에 있어서 熱的 遲滯은 何等の 影響을 주지 못하기 때문에 scorch 와 加黃時間을 絕對的인 것이라고 看做할 수 있기 때문이다.

試片의 크기가 큰 것을 Mooney 試驗機, Rheometer 및 Visurometer 等に 使用할 경우에는 補正을 해 주어야 하는데 만일 配合物의 該當 試驗條件하에서의 熱的 性質이 把握되어 있지 않으면 이 補正을 하기가 어려워진다.

試片內의 傳熱

Mooney 試驗機는 큰 試片의 試驗에 가장 廣範圍하게 使用되는 機器인데 이것을 使用하여 試片內의 傳熱 效果를 說明할 수 있다. 擴大 Mooney 試驗은 臨界加黃 時間에서 同一 裝置를 使用하여 加黃되는 配合物들을 比較해 보는데 理想的으로 使用된다.

이러한 比較를 하는데 있어서 比較의 크기가 큰 試片을 加熱하는데 對한 어떠한 補正도 代價적으로 無視되는데 그 理由로서는 該當 配合物이 配合劑의 量이나 配合樣式이 廣範圍하게 變하지 않는다면, 卽熱擴散度의 差異가 크지 않다면 補正程度는 同一하게 되기 때문이다. 이러한 熱的 遲滯現象이 重要性을 가지게 되는 경우는 다음과 같다.

1) Scorch time 이나 加黃時間이 廣範圍하게 變할 때, 이 경우에는 試驗時間이 短縮될수록 遲滯現象은 그 比重이 크지게 된다.

2) 同一 機器이지만 그 model이 各各 다른 것을 使用하여 加熱方式을 여러가지로 달리하든지 또는 다른 型式의 두가지 機器를 使用하여 比較를 行할 경우.

Mooney 試驗機의 경우 遲滯時間은 一般的으로 平均 熱擴散度를 가진 配合物에 對해서는 2乃至 3分程度가 된다. 例를 들자면 clay 50部 添加된 NR 配合物은 Visurometer 中에서 5分後에 試驗溫度에 接近하였는데 이 時間동안 試片은 그 溫度에서 3分에 該當되는 加熱을 받았으므로 이 配合物에 對한 遲滯時間은 2分이었다.

表 16 을 보면 Mooney 試驗에 있어서 概略的인 熱的 遲滯時間을 迅速히 把握할 수 있는데 여기에 나온 數值들은 一般配合에 對한 數值¹²⁾이다.

여기에 같이 나와 있는 數值들은 Rheometer 에 對한 結果이며¹⁴⁾ 溫度係數 2.0을 使用하여 計算한 것이다.

表 16 Mooney 및 Rheometer 試片內의 傳熱遲滯時間

T	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
E_m	0.2	0.5	1.1	1.7	2.4	3.2	4.1	5.0	6.0	7.0
E_r	0.04	0.11	0.3	0.7	1.3	2.0	2.7	3.5	4.5	5.5

T=經過時間, 分

E_m =試驗溫度에서의 有效時間(Mooney 의 경우)

E_r =試驗溫度에서의 有效時間(Rheometer 의 경우)

여기에 關係서는 後述할 “加黃溫度係數”에 가서 詳細하게 言及하겠다.

試驗溫度

一般的으로 試驗溫度를 擇할 때는 配合物의 性質, 記錄할 資料의 形式에 適合하게 해야하고 特別한 경우에는 test cycle 을 最短時間內에 便利하게끔 할 수 있도록 해야 한다. 特定性質을 把握해야 할 溫度에서 試驗을 行하기 보다는 其他 溫度에서 試驗을 할 때에는 特別히 注意를 해야 한다.

例를 들자면 scorch time 이 同一한 加黃(時間) %를 維持하지 않거나 이와는 달리 一定한 加黃溫度係數를 維持하지 않게되는 경우가 있다. 前者에 依해 典型的으로 나타나는 影響은 몇가지 retarder 를 使用할때 인데 이것들은 低溫에서 scorch time 을 理想的으로 增加시켜 주기는 하지만 보다 高溫에서는 分解로 因하여 最終加黃에 아무런 뚜렷한 影響을 미치지 않는다.

이러한 條件下에서 高溫에서의 retarder 에 對한 試驗이나 判斷은 實際的으로 重要性을 갖는 結果를 주지 않는다. 이러한 結果를 說明하기 爲해 一般的으로 使用되고 있는 retarder 인 N-nitroso diphenylamine 을 各各 0.125 部와 1 部를 添加한 配合物을 Rheometer 試驗을 했을 때의 結果에 對해 살펴 보기로 한다.

試驗溫度는 120°C(準備加工溫度), 160°C(加黃溫度) 및 200°C(試驗溫度)이다. 100range 에서 4單位 增加분에 對한 時間으로 나타 낸 scorch time 과 95% 加黃에 對한 結果는 表 17 에 나와 있다.

表에서도 알 수 있는 바와 같이 retarder 를 添加하면 scorch time 은 120°C에서 눈에 쫄 만큼 길지만 200°C 에 가서는 實質的으로 同一하다는 것이다. 160°C에서 는 retarder 를 많이 添加한 것이 添加하지 않는것에 비해 scorch time 을 增加시키고 있다.

表 17 試驗溫度가 Retarder 添加에 미치는 影響

溫度, °C	Retarder 添加없음			0.125 部			1 部		
	120	160	200	120	160	200	120	160	200
Scorch time	13.4	3.48	1.56	1.56	3.47	1.57	1.54	3.80	1.58
加黃時間	38.0	6.88	2.73	41.0	64.7	2.68	40.5	7.26	2.78

그러므로 160°C 가 最終의이고도 基本的인 加黃溫度 라면 이 溫度에서 試驗을 行하여 加黃時間에 미치는 影響을 把握해 보아야 하며 아울러 加工上의 安全性을 檢討하기 爲해서 120°C(或은 必要的 다른 溫度)에서 試驗도 行하여야만 한다. 表 17에 있는 data가 뜻하는 것은 “加黃試驗은 加黃溫度에서만 有効하며 scorch time은 準備加工溫度에서만 有効하다”는 것을 잘 나타내고 있다.

加黃時間에 對해 考慮해 볼것 같으면 高溫에서의 試驗은 가) 熱擴散도가 各各 相異하거나, 나) 加黃溫度係數가 各各 相異한 配合物을 高溫 或은 低溫에서의 基本作業에 對해 ckeck 해 본다는 假定은 成立되기가 어렵다.

表 18 相異한 溫度에서의 Scorch time 과 加黃時間

配合物	加黃時間(95%)			Scorch-time(t_1)		
	G	E	B	G	E	B
150°C	26.8	10.2	9.2	4.50	4.35	3.80
200°C	2.7	2.95	2.75	1.25	1.45	1.40

表 18은 以上과 같은 內容을 包含하고 있는 것으로¹⁴⁾ 表를 보면 이 點을 迅速하고 明確히 說明할 수가 있다 熱擴散도가 各各 0.015, 0.008, 및 0.008in²·min⁻¹인 配合物 G, E 및 B에 對해 150°C와 200°C에서 試驗을 하여 scorch time 과 加黃時間에 關한 data를 얻은 것이다. 配合物 G는 200°C에서는 E나 B보다 加黃이 빨리 되는 것 같지만 150°C에서는 決定的으로 늦다. 이 理由는 高度의 熱擴散度, Mooney 試驗에서 證明된 바 있는 非理想的인 舉動 및 比較的 높은 加黃溫度係數等 이 複合되어 存在하기 때문이다.

加黃溫度係數

이 用語는 고무工學에서 가장 많이 使用되지만 濫用되고 있는 factor 中の 하나이다. 各 10°C에 對해 2.0이라는 數值를 典型的으로 흔히들 使用하고 있으며 주먹구구式으로 使用하고는 있지만 너무 無節制하게 使用하거나 廣範圍한 溫度에 걸쳐 使用하면 큰 모순이 생긴다. 現在까지 理論의으로나 實驗의으로 알려진 바에 依하면 加黃反應은 絕對溫도의 逆數의 函數인 速度로 進行한다고 한다. 이것을 基礎的인 Arrhenius 式으로 表示하면 다음과 같다.

$$k = Se^{-E/RT} \quad (16)$$

- k=反應速度定數
- S=比例定數
- E=活性化 energy
- R=氣體定數
- T=絕對溫度

E는 普通 kcal/mole로 나타내어지며 加黃反應論의 目的에 合當하게 “결보기 活性化 enegy”라고도 부르는 데, 그 理由는 여러가지 反應中에서 어느것이 速度를 制限하는 反應인지 確實하지 않기 때문이다.

式 (16)을 常用對數를 取하여 變換시키면

$$\log k = \frac{-E}{2.303RT} + \log S \quad (17)$$

log k 對 絕對溫도의 逆數를 plot 하면 直線이 되는데 이 直線으로부터 기울기 E를 求할 수 있다. 두 溫度에 對한 反應速度가 既知이면 E 值를 다음 式에서 計算할 수 있다.

$$E = \frac{4.576T_1T_2}{(T_2 - T_1)} \log \frac{k_2}{k_1} \quad (18)$$

T_1, T_2 =絕對溫度

이 式을 使用하는 方法에 對해 說明을 하자면 $T_1=433^\circ\text{K}(160^\circ\text{C})$, $T_2=443^\circ\text{K}(170^\circ\text{C})$ 이고 k_2/k_1 의 比가 2.0인 경우를 例로 들어 이 數值들을 式 (18)에 代入하여 풀면 活性化 energy는 26.4 kcal가 된다.

Polymer 種類, 加黃系 및 其他 添加劑의 作用에 따라 活性化 energy는 19kcal乃至 36kcal가 된다고 한다²¹⁾. 活性化 energy를 計算하는 方法은 큰 試片을 使用하는 Curometer를 包含하여 여러가지가 있으나 이들 方法을 使用하면 熱的 遲滯에 對해 補正을 해야 하기 때문에 普通 몇가지 假定을 세워둘 必要가 있다. Curometer, Vulkameter 및 Vulcagraph와 같은 小型試片을 使用하는 機器는 이 目的에 理想的으로 適合하다.

Fig.21은 一定 溫度範圍에서 行한 Curometer 試驗의 結果를 plot한 것인데 80%, 85%, 90% 및 95% 架橋에 所要되는 時間은 絕對溫도의 逆數에 對해 plot한 것이다. 나타난 結果를 보면 活性化 energy는 約 23 kcal程度가 된다. 이에 앞서 Juve²¹⁾는 어떤 溫度에서의 값이 既知이라고 하더라도 廣範圍한 溫度에 걸쳐 加黃溫度係數(TC)에 對한 한 개의 그래프를 使用할 경우에 誤差가 생긴다고 했다.

큰 試片을 使用하는 機器를 가지고 活性化 energy를 測定할 수는 있지만 熱的 遲滯에 對한 補正을 해 주어야 하며 溫度그래프에서 이들 補正值를 導出하려면 活性化 energy나 加黃溫度係數(TC)를 假定해 주어야 한다 (Fig.15 參照). 이것은 올바른 活性化 energy를 求하자면 熱的 遲滯現象을 無視할 수 있거나 이 現象이 不在하는 方法에 依存할 수밖에 없다.

前述한 바와 같이 Curometer 같은 機器들을 使用하여 Fig.21 및 Fig.22와 같은 結果를 얻을 수 있다. Fig.22에 있는 data는 Curometer를 使用하여 實際生産用 配合物에 對해 求한 것이다. Fig.22에서 活性化 energy의 값은 90% 架橋에 所要되는 時間에 따른 값으로서 17

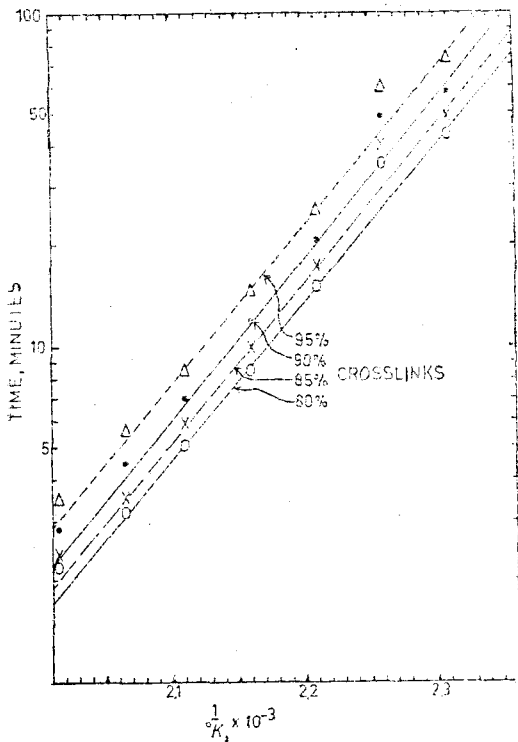


Fig. 21. Arrhenius plots from Curometer data.

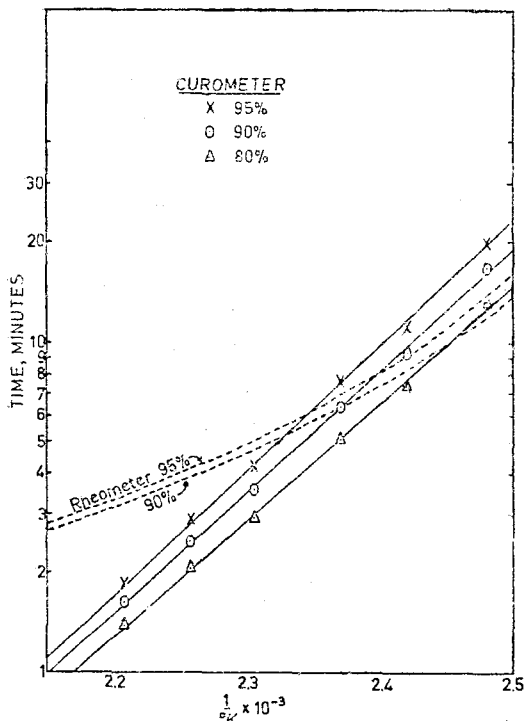


Fig. 22. Curometer data from a commercial ('test') formulation.

kcal 임을 알 수 있는데 이것은 130°C에서 TC=1.67
 또는 190°C에서 1.50에 해당되는 것이다.

直線이 휘어져 있는 것은 同一 配合物에 對하여
 Rheometer 試驗을 하여 얻은 90%와 95% 加黃值를 나
 타낸 것인데 여기에는 熱的 遲滯에 對해 何等의 補正
 도 하지 않은 것이다. Curometer와 Rheometer data를
 適切히 使用하여 直接 Rheometer data에 對한 熱的 遲
 滯現象을 그래프로 만들 수 있을 것 같지만 Fig. 22에
 서 分明히 알 수 있는 것은 이러한 경우에 對하여 두
 가지 機器에서 얻은 90% 加黃值는 直接的인 相互關係
 가 있을 수 없으면 實際로는 보다 低溫에서 95%에 對
 한 Rheometer의 값은 90%에 對한 Curometer 보다 낮
 다는 것이다.

Fig. 22의 Curometer data로 부터 TC值를 求하므로
 서 95% Rheometer 값(記錄值)을 表 19와 같이 補正
 할 수 있다. 時間이 7.5分以上인 것은 다음式으로 計
 算한다.

表 19 熱的 遲滯에 關한 計算結果

Temperature, °C	加黃 溫度係數	$t_{95\%}$ 記錄值	$t_{95\%}$ 補正值
130	1.67	13.6	11.46
135	1.655	11.1	8.74
140	1.64	9.1	6.86
145	1.63	7.6	5.28
150	1.615	6.6	4.18
155	1.60	5.83	3.24
160	1.585	5.20	2.59
165	1.57	4.64	2.03
170	1.555	4.20	1.63
175	1.545	3.80	1.29
180	1.53	3.42	1.05
185	1.515	3.10	0.84
190	1.50	2.82	0.69
195	—	2.59	0.55
200	—	2.42	0.46

※ 該當溫度 사이의 範圍에 對한 것이며 10°C
 높음.

$$t_r - x = TC(t_{r-10} - x) \quad (19)$$

t_r = 溫度 T 에서의 95% 加黃時間
 t_{r-10} = 溫度 $(T-10)$ 에서의 95% 加黃
 TC = 該當 溫度範圍에 對한 特定值
 x = 熱平衡以後의 一定遲滯時間

x 에 對한 두개의 값을 求하여 平均을 내며 餘他 時
 間에 對해서도 마찬가지로 方法으로 處理하여 求한 것이
 表 19에 나와 있는 data이다.

該當 配合物의 熱擴散度가 約 $0.008 \text{ in}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ 이므로
 그래프로 그린후 表로 만들어 보니(表 20) 그 結果는
 豫測한 바와 같은 順序로 되어 있다.

表 20 Rheometer 에 서 의 熱的 遲滯現象

($D=0.008\text{in}^2\cdot\text{min}^{-1}$, $E=17\text{kcal}$)

T	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
E	0.05	0.3	0.8	1.5	2.4	3.5	4.5	5.6	6.6	7.6

T =經過時間, 分

E =該當時間, 分

고무 network 에 對한 架橋度는 흔히 平衡膨潤測定法을 使用하여 구하는데, 나타난 結果는 Flory 와 Rehner^{30,31}의 理論에 따르고 있다. Scheele³²에 依하면 膨潤 或은 modulus 測定值를 加黃時間의 逆數에 對해 plot 하던 加黃反應速度를 決定할 수 있다고 하였는데 이 方法을 使用하면 加黃狀態의 測定은 勿論이커니와 活性化 energy E 나 加黃溫度係數(TC)도 求할 수 있다.

微視膨潤技法이 漸次普及되고 있으며 最近 Davison³³ 및 Fletcher³⁴ 등이 여기에 關한 研究結果를 報告한 바 있다. 이보다 앞서 Gardner 와 James^{35,36}가 準微視膨潤에 關해 討論한 바가 있으며 마찬가지로 Loan³⁷은 遊離硫黃測定法 같은 化學試驗方法과 아울러 compression modulus 를 利用하여 加黃反應에 對한 計算을 研究한 바도 있다. Smith³⁸가 膨潤된 加黃物의 compression modulus 에 關한 研究를 했는데 이것에 緣由하여 Wallace Smith Reticulometer 를 導入하게 된 것이다.

文 獻

1. Mooney, M., Ind. Eng. Chem., 6(2), 147(1934).
2. More, A. R., Morrell, S.H., and Payne, A.R., Rubb. J. Int. Plast., 136, 858(1959).
3. Decker, G.E., Wise, R.W., and Guerry, D.(J.), Rubb. Wld., 147, 71(1962).
4. Weaver, J.V., Rubb. Chem. Jech., 14(2), 458(1941).
5. Shearer, R. Juve, A.E., and Musch, J.H., India Rubb. Wld., 117(2), 216(1947) and correction 117(4), 491(1948).
6. Chalmers, D., India Rubb. Wld., 121(1), 51(1949)
7. BS 1673 : Part 3 : 1951.
8. ASTM D1646-67.
9. ISO R-667-1968.
10. Juve, A.E., Rubb. Wld., 140, 705(1959).
11. Hills, D.A., Rubb. Plast. Wkly., 144, 384(1963).
12. Hills, D.A., Rubb. J., 147(6), 30(1965).

13. Hills, D. A., Rubb. J., 148, (8), 70(1966).
14. Hills, D.A. Rubb. J., 150(9), 261(1968).
15. Whitby, G.S., Synthetic Rubber, John Wiley & Sons In., New York, p.428(1951).
16. Hills, D.A., "Member-to-Member", RAPRA, 1(6), 79(1962).
17. Payne, A.R., Rubb. Plast. Wkly., 144, 293(1963).
18. Pinfold, R.N.F., Trans. IRI., 37, 206(1961).
19. Robinson, R.W., and Pinfold, R.N.F., Trans. IRI.-39, 26(1963).
20. Scott, J.R., Trans. IRI., 15, 229(1939).
21. Juve, A.E., Chapter 2, Vulcanization of Elastomers, Ed. G.Alliger and I.J.Sjathun, Reinhold Publishing Corp., New York(1964).
22. Hickman, J., R.H., and Payne, A.R., RAPRA Research Report No.135(1964).
23. "The Monsanto Oscillating-Disc Rheometer Applications Guide," Monsanto Technical Bulletin 23A/1. London(1967).
24. Juve, A.E., Karper, P.W., Schroyer, L.O., and Veith, A.G., Paper presented at the Fall Meeting of Division of Rubber Chemistry of ACS, 1963. Abstract in Rubb. Age, 93, 890(1963).
25. Claxton, W.E., US Patent 2,904,904(1958); Conant, F.S., and Claxton, W.E., Rubb. Wld., 143, 71(1960); Claxton, W.E., Conant, F.S. and Liska, J.W., Rubb. Wld., 144, 71(1961).
26. Peters, J., and Heidemann, W., Kaut. u. Gummi, 11WT, 159(1958).
27. Manufactured by Toyo Seiki Seisaku-Sho Ltd., Jokyo.
28. Manufactured by Ueshima Seisakusho, Tokyo,
29. Rowley, A.C., "Intron Studies of Vulcanization," Instron Application Series R5, London(1965).
30. Flory, P., J. Chem. Phys., 18, 108(1950).
31. Flory, P., and Rehner, J., J. Chem. Phys., 11, 521(1943).
32. Scheele, W., Rubb. Chem. Tech., 34, 1306(1961).
33. Davison, S., Rubb. Age, 100(11), 76(1968).
34. Fletcher, W., RAPRA Research Report 171 (Appendix), (1968).
35. Gardner, J., RAPRA Bulletin, p.134, Sep. Oct. (1962).
36. Gardner, J.C., and James, D.I., Rubb. J., 164(12), p.22(1964); RAPRA Research Report 141(1965).
37. Loan, L.D., RAPRA Research Report 122(Reprinted from "Techniques of Polymer Science"), (1963)
38. Smith, D.A., J. Polym. Sci., 16, 525(1967).