고무의 加黃 및 熱傳導論(完)

許 東 燮*

5장 加黃의 實際

加黃方法

加黃方法에 關해서는 여러가지로 좋은 資料가 많이 나와 있으며 工場마다 工程이 相異하므로 여러가지 加黃法에 對해 具體的으로 記述할 必要는 없겠으나 단지 모든 工場에서는 外部熱源을利用하여 架橋反應을 일으키고 있다고 말하면 充分하겠다.

一般的인 原理를 考慮하면 open-steam 加黃. press 加黃 및 熱氣加黃사이에 如何한 區別이 있을 수는 없지만 여기서 言及해 둬야 할것은 使用溫度가 各各의 境遇에 있어서 서로 相異하다는 것이다. 그러나 여러가지 方法들을 列擧하여 適用되는 技術이 얼마나 닮아지는가를 알아보는 것도 興味로운 일이다.

가) 外部加熱이 없을 경우

促進劑와 加黃劑같은 特殊 配合藥品을 使用하여 室溫加黃을 할 수 있는 境遇 外에도 誘電加熱이나 放射線을 使用하여 할 수도 있다. 誘電加熱은 어떠한 材質을 迅速하게 交流하는 電場에 두어 均一하게 加熱하는 方法인데 이렇게 함으로서 材質이 誘電性을 띄게되며 永久 或은 誘導雙極子를 振動시켜 생긴 內部摩擦로 因하여 誘電體內의 모든 點에서 連續的으로 熱을 發生하게 되는 것이다.

發熱速度는 材質의 熱傳導度에 依存하지는 않는다. 만일 試料가 陽極板보다 크다면 모서리 部分에는 均一한 加熱이 되지 않지만 Langton과 Gunn[1]에 依하면 電極을 適切히 設計하면 이것을 防止할 수 있다.

Polymer가 放射線에 照射되면 架橋가 되거나 分解가 되는데 고무는 前者에 屬한다. 放射線에 依한 架橋方法은 經濟的인 重要性이 그다지 없다고 하지만 Charlesby, Burrows 및 Bain[2] 等에 依하면 補强에 關한 硏究를 하는데 有用한 方法이 된다고 한다. 高에너지 放射線이 制限된 範圍內에서 現在 使用되고 있지만 19世紀에 고무薄片을 日光照射하여 架橋시킨 것은 實際로는 低에너지放射線에 依한 架橋의 一種이었던 것이다.

Black[3]과 Pearson[4]은 高에너지放射線이 고무에 미치는 影響을 여러가지 則面에서 硏究했다. 放射線架橋는 從來의 化學的인 加黃劑를 使用하지 않고서도 架橋를 시킬 수 있지만 이들 加黃劑를 使用하여야 架橋가 助長된다. 例를 들것 같으면 NR이나 SBR配合物에 有機過酸化物을 添加하면 放射線照射量을 減少시켜서도 適正水準의 架橋가 된다고 한다[5].

나) 外部加熱이 있을 경우

外部에서 加熱하여 架橋시키는 方法에는 여러가지가 있는데 例를 들면 成形後에 加黃을 하는 경우도 있고 成形과 加黃을 同時에 行하거나 적어도 同一操作으로 하는 경우가 있다. 加熱媒體로는 蒸氣, 熱氣, 電熱 및 加熱液體같은 것들이 使用되며 더구나 加黃途中에 고무와 接觸하는 物質은 該當壓力이 隨時로 變하듯이 多樣하기 때문에 여러가지 工程이 擡頭된다. 다음에 列擧하는 것들은 接觸되는 物質과 關聯하여 여러가지로 分類된다.

(1) 蒸氣, 例, 加黃裝置 或은 加壓가마(事前 成形된 物品)
(2) 空氣, 例, 熱氣加黃裝置 或은 터널式裝置(事前 成形된 物品)
(3) 液體—加熱된 液體 或은 熔融된 固體(事前成形된 物品)
(4) 固體粒子—流動層(事前 形成된 物品)

* 國立工業試驗院 高分子科

(5) 金屬

가) Compression mold

나) Transfer mold

다) Injection mold

라) Rotocure[6]型 機械

여러가지 工程에 따라 傳熱係數 h를 變化시킬 수 있다. 熱氣는 對流가 일어나지 않게 한다면 고무表面과 接觸하고 있는 靜止層을 形成하기 때문에 傳熱이 不良하게 된다. 마찬가지로 다른 方法에 있어서도 加熱媒體와 고무사이에 空氣膜이 存在하게 되면 傳熱이 不良하게 된다. 後者의 경우는 交替해야 할 mould가 固定된 加熱 jacket 內에 있어서 蒸氣加熱되거나 電氣加熱되는 特殊한 경우에 該當된다. 이러한 모든 現象은 經驗을 하게되면 저절로 알게되거나 發見하게 되며 또 工學的인 性格을 띄고 있는 것이기 때문에 여기서는 詳細한 記述은 避하겠다. 그러나 加黃에 對한 두가지 現象에 對해서는 一般的이고도 簡略하게 說明할 必要가 있는데, 即 連續加黃과 成形工程이 그것이다.

다) 連續加黃

케이블類를 連續加黃시키는 것은 數年동안 해오고 있는 바이며 그 方法은 길이가 긴 水平管이나 垂直管을 使用하여 이 속에 高壓의 蒸氣를 作用시키는 것이다. 케이블은 斷面으로 보면 둥글기 때문에 加黃室의 兩端을 閉鎖시키면 問題가 크게 되지 않으며 더구나 金屬導線이 있어서 고무被履을 할 수 있다. 從來의 고무押出法에 있어서는 지탱할 수 있는 性質이 없기때문에 이와 같은 方法으로 할 수 없으며 加黃裝置의 兩端을 閉鎖시키는 데도 어려움이 있었다.

벨트같은 平板의 連續加黃은 Rotocure[7]型의 機械를 使用하면 될 수 있는데 이것은 steel band와 metal dium 사이를 通過시키면서 고무를 加熱하여 加黃시키는 것이다. 이러한 金屬으로된 附屬裝置가 機械中으로 移動되게 되어 있으며 이속에서 加壓을 하여 製品表面 끝손질을 할 수 있게 되어 있다. 押出作業에 對하여 連續加黃을 한다는 것은 그렇게 簡單한 것은 아니지만 現在까지 開發된 方法으로는 다음과 같이 세가지가 있다. 어느 경우에 있어서나 押出되자 마자 곧 바로 加黃裝置로 들어가서 加黃이 된다.

① 熱氣加黃

이 方法은 熱氣가 通할 수 있는 터널을 使用하는 것인데 이 속에는 鐵鋼으로 된 벨트가 裝置되어 있으며 施設費와 加熱費(普通 gas 使用)는 比較的으로 적게 들지만 傳熱이 不良하므로 다음에 나오는 方法보다 動力消耗가 많아 진다. 게다가 熱氣에 依한 連續加黃으로 製造된 製品의 物理的 性質은 餘他 工程에 比해 大體的으로 不良하며 antioxidant를 많이 使用하여야만 劣化를 防止할 수 있다. 酸化에 依한 劣化와 傳熱의 不良은 熱氣加黃法의 特徵이 되고 있다.

② 液體加黃媒體

이것은 比較的으로 널리 使用되고 있지만 流動層加黃보다 못하다. 原則으로는 押出이 되면 加熱된 液體속을 通過하게 되는데 stainless steel belt나 roller에 依해 물속으로 잠기게 되어 있다. 液體加黃媒體는 電熱器로 加熱된다. 媒體로 現在까지 여러가지가 使用되고 있는데 例로는 熔融金屬, silicone 流動體, glycerine, polyglycol 類, 및 高沸點鑛油等이 있다.

問題는 媒體를 一定溫度에서 長時間 維持해도 劣化되지 않고, 取扱을 安全하게 할 수 있어야 하며, 고무에 對해서도 不活性이고 浸漬中에도 고무를 膨潤시키거나 分解시키지 않는 것을 찾아 내는데 있다.

熔融鹽이 取扱時에는 危險하겠지만 그래도 가장 많이 使用되고 있는 것 같은데 이러한 液體加黃媒體에 對한 數多한 資料가 많이 있지만 그 중에서 參考로 할 만 한것은 Coutler[8]의 것이다.

③ 流動層加黃

流動層加黃技術은 化學工學에서 數年間 使用되고 있는 것인데 이것의 操作에 關한 原理와 數學的인 理論을 收錄하고 있는 文獻은 相當히 많다.

英國의 RAPRA(Rubber and Plastics Research Association)는 이 技術을 고무加黃이나 熱可塑性樹脂를 成形할 때의 傳熱媒體로 使用하는데 對해 數年間 廣範圍한 研究開發을 遂行하였다. W.F. Watson, P.A.W. Izod. A.L. Soden, B.G. Hughes 및 R.C.W. Moakes 等의 이름은 各種流動層에 關한 數많은 出版物에 顯著하게 나타나고 있는데 그 例로서 RAPRA 研究報告書107(1961)과 113(1962) 等이 있다.

原則的으로는 流動層에는 glass bead 같은 固體粒子가 空氣의 流動에 依해 浮遊狀態로 存在하고 있다. Walker[9]가 이 原理를 아주 簡單히 證明한 바에 依하면 다음과 같다. 비—커에다 모래를 채우고 돌을 모래위에다 둔후 適當한 噴射裝置로 비—커밑바닥으로 空氣를 噴射시키면 모래는 若干 위로 뜰 것이고 空氣의 流動으로 因해 漸次 流動하게 되며 돌은 모래속을 通하여 비—커밑바닥으로 내려가게 된다. 이와 같은 理由로 해서 모래로 된 固體層은 流體처럼 轉換된다.

氣體는 傳熱速度가 比較的 느리지만 適切한 氣體流動條件下에서는 流動層이 形成되어 液體의 傳熱速度와 비슷하게 된다. 이 流動層加黃法에서는 電熱器는 主要한 熱源이 되며 空氣(或은 steam)는 流動化를 일으키는 手段이 된다. 酸化에 依한 劣化가 問題가 될 때는 蒸氣를 使用한다.

④ 概括

前述한 바와 같은 세가지 工程에 共通되는 問題로서는 壓力不足現象을 들 수 있겠으며 比較的 高溫使用時는 問題가 더욱 擴大되어 多孔性으로 될 傾向이 따르게 된다.

모든 配合劑를 正常的인 條件下에서 乾燥시킨다. 하더라도 水分이 存在하게 되며 마치 개스를 吸水한 空氣같이 된다. 水分과 空氣中의 어느 한가지나 또는 두가지를 混合된 것의 殘存分을 除去하는 問題를 解決하는 方法이 세가지가 있는데 이들은 모두가 眞空押出機(例컨데 Neoprene 押出에 關한 Schoenback[10]의 硏究參照), 加壓層等을 使用하거나 Calcium oxide(Hughes와 Izod의 硏究報告書參照[11]) 같이 乾燥劑를 使用하고 있다.

加黃狀態와 關聯하여 多孔性에 關해서 本 章에서 나중에 說明하겠다. 勿論 連續加黃工程에서 基本的인 것은 押出을 一貫性있게 해 줘야 한다는 것이다. 斷續式加黃工程과는 달리 不規則的인 押出量을 排除하여 加黃前에 再加工할 경우 連續加黃에 依해 製造될 製品에 對해서는 그러한 方法으로 處理할 수 없다.

라) 成形工程

一般的인 加黃工程에서와 같이 成形方法도 여러가지로 區分할 수 있다. 例를 들자면 고무의 溫度가 뜨거운가(mold의 溫度와 거의 같을 경우임), 차거운가(室溫의 경우임), 또는 고무가 mold 속에 充塡될 때의 溫度가 위에서 말한 두溫度間의 中間溫度인가에 따라 各各 區分이 된다.

Compression 成形法 事前에 어느程度 加熱이 된 고무덩어리를 직접 mold에 채운후 壓力을 加한다. Transfer 成形法은 廣義로 解釋하여 고무덩어리를 mold에 나있는 구멍을 통해 밀어 넣어 充塡시키는 데 가장 簡單한 形으로는 從來 使用하고 있는 press에 있어서 compression mold를 補完改良한 것으로 取扱이나 製品의 끝손질이 容易하다. Transfer molding 工程을 한 層더 精巧하게 한것이 injection molding이며 이것은 다시 두가지로 區分되는데 첫번째의 것은 피스톤加壓下에 事前에 加熱된 配合物을 mold에 注入하는 方法이고 두번째의 것은 押出機와 비슷한 機械로 고무를 可塑化시켜 screw를 回轉시키지 않고 그대로 피스톤처럼 注入하는 方法이다. 豫熱作用에 附加하여 機械的인 에너지를 熱로 轉換시킴으로서 高壓을 使用하면 mold의 溫度에 가까운 溫度에서 고무를 注入할 수 있다.

Injection molding의 경우 設備, 金型, 減價償却 및 維持에 所要되는 經費가 compression molding에 比해 많은 便이지만 適切히 使用하기만 하면 工程上에 다음과 같은 여러가지 利點이 있다.

(1) 勞動費의 減少(손끝질 作業이 包含됨)

(2) 材料浪費의 減少

(3) 品質向上 및 均一性

(4) 加黃時間의 短縮

本 稿는 傳熱과 加黃速度에 關해 記述하고 있기 때문에 (4)項에 對해 簡略하게 言及해 둘 必要가 있다. compression molding에 있어서나 그 程度는 작지만 transfer molding에 있어서 또한 고무를 transfer hole 속으로 移送시키는 途中에 熱이 거의 外部로 損失되지 않는 低壓 injection molding에 있어서(上記한 세가지의 경우 고무는 豫熱되지 않은 것으로 假定함) 고무의 表面과 內部사이에 相當히 많은 程度의 溫度勾配가 存在한다.

고무는 傳熱速度가 나쁘기 때문에 製品의 形態가 큰 것에 對해는 加黃 cycle이 길어야 하고 表面이 過加黃이 될 憂慮가 있기 때문에 高溫은 避해야 한다. 前述한 方法가운데 어느 한가지 方法에 依해 고무가 相當한 量의熱을 받을 경우에는 mold의 溫度를 높게 하여 使用하면 表面과 內部의 溫度勾配를 훨씬 줄일 수 있기 때문에 加黃 cycle을 顯著하게 短縮시킬 수 있다. Mill[12]의 英國特許에 依하면 從來의加黃時間이 數分이 걸릴 경우에 比해 天然 或은 合成고무를 短時間, 即 數秒內에 加黃시킬 수 있다고 한다.

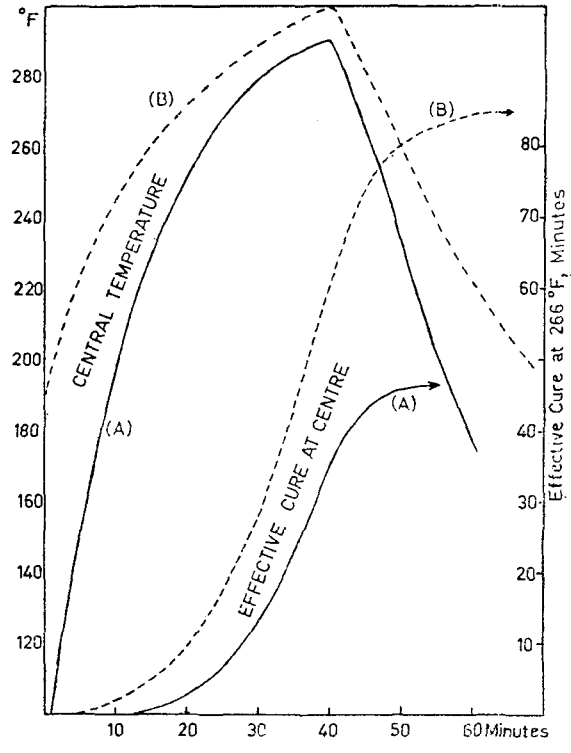

Fig. 23. Central temperature plot for 2-in ball, (A) without, and (B) with preheating, together with calculated states of cure.

容量 8kg가 되는 緩衝裝置를 使用하여 適當한 方時으로 豫熱하면 從來는 compression molding을 할때 加黃時間이 6~7時間 所要되었지만 이 方法으로는 金型充塡時間이 7分所要되며 加黃時間은 1時間 30分程度에서 加黃을 할 수 있다.

前述한 方法들 보다 加黃時間이 短縮되기 때문에 injection molding이다. 其他 適切한 豫熱技術이 關心의 對象이 되고 있으며 멀지 않아 이 方法이 分明히 널리 普及되리라 生覺된다.

ompression molding時 고무配合物을 單純히 豫熱한다는 것만으로도 加黃時間이 短縮되지만 勿論 表面이 豫備加黃이 되지 않도록 注意를 해야 되는데 주어진 配合物에 對한 時間一溫度와의 關係에도 制限이 된다.

Fig.23은 商品用의 BR 調合物로 成形된 2인치크기의 공(球)에 對한 中心部의 溫度와 (低溫과 關係가 있는)有效加黃時間을 plot한 것이다.

A의경우 속이 빈 圓柱狀의 고무配合物을 室溫(92°F, 33.3°C)에서 부터 302°F (150°C)로 溫度를 上昇시켜 成形한 것을 40分間 維持시킨 후 金型에서 脫型하여 fan을 迅速히 冷却시킨 것이고, B의 경우는 豫熱을 212°F(100°C)에서 45分間 한 후의 中心部의 溫度가 190°F(88°C)가 되었을 때의 關係를 나타낸 것이다. 再次 加黃時間을 40分으로 하여 加黃을 했으며 공을 脫型하여 가죽장갑속에 넣고 徐徐히 冷却되도록 했다.

이렇게 해서 中心部의 溫度를 plot하면 豫熱效果 및 여러가지 冷却方式의 效果를 說明할 수 있는 것이다. 加黃狀態의 差異[基準溫度 266°F(130°C)에서]가 나타나고 있는데 이것은 豫熱을 하며 有利하다는 것을 說明하는 것이다. 實際 生產에 있어서 所要되는 加黃時間은 40分에서 30分으로 短縮할 수 있다.

마) 成形製品의 收縮

實際 加黃에 있어서는 成形된 製品의 收縮이 일어난다는 것이 重要한 點인데 이것은 金型의 칫수와 最終製品의 칫수를 室溫에서 測定했을 때 나타나는 差異인 것이다. 그 數値는 普通 金型의 單位칫수測定値에 對한 收縮量의 形式으로 나타내는데, 例를 들것 같으면 0.024in/in, 或은 百分率로는 2.4% 로 나타낸다.

收縮은 熱收縮이 原因이 되는데 이것은 作業溫度에서 mold의 크기가 크지면 部分的으로 相計되기도 하고 化學的인 因子, 다시 말하자면 加黃으로 因한 容積變化에 依해 減小되기도 한다. 天然고무原料의 線膨脹(或은 收縮)係數는 220×10^{-6}in/in°C(2.2×10^{-4})인 反面에 鋼鐵의 係數는 11.5×10^{-6}이므로 이것이 收縮을 일으키는 主原因이다.

化學的인 因子에 關해서는 June와 Beatty[13]에 依하면 黃의 配合量이 增加할수록 收縮도 增加하며 促進配合일 때보다 非促進 NR配合일 때가 約 3倍 程度나 크다. 收縮은 이러한 因子에 依해 일어나므로 그 實際量은 다음에 依해 支配된다.

(1) 室溫과 成形溫度사이의 溫度差.
(2) 基本 polymer의 線膨脹係數.
(3) 金型材料의 線膨脹係數.
(4) 充塡劑의 種類와 配合量(고무의 容積百分率이 增加할 수록 收縮은 減少함).
(5) 押出이나 calendering에 依해 일어나는 充塡劑粒子의 配向程度(可能한 限 粒子와 平行하거나 粒子의 方向과 直角일 수록 좋음).

實際에 있어서는 (4)項이 上記한 여러 因子들 가운데서 勿論 가장 重要한 因子인데 여기에 關해서는 Juve와 Beatty[14] 및 Farbenfabriken Bayer[15]等에 依해 詳細히 發表된 바 있다. 表 21에는 前述한 바 있는 두 資料에 發表된 各種 材質의 線膨脹係數가 나와 있다.

收縮에 對한 槪算式은 다음과 같다.

$$S=\Delta T\cdot\Delta E\cdot V \qquad (1)$$

S=金型칫수의 收縮

ΔT=加黃溫度와 室溫과의 溫度差

ΔE=고무와 金屬의 線膨脹係數의 差

V=配合物에 含有된 고무와 其他 有機物의 容積百分率

表 21 고무와 其他材質의 線膨脹係數

	Juve와 Beatty의 係數($\times10^{-6}$)	Bayer의 係數($\times10^{-6}$)
NR	220	216
SBR	221	216
NBR	195~199	196
CR	196~206	196~206
IIR	194	194
鋼 鐵	11.5	11
알루미늄	—	22
充 塡 劑	3.6~10	5~10

勿論 이 式은 充塡劑가 金型의 金屬材質과 같은 膨脹係數를 가졌기 때문에 收縮에는 何等의 影響을 미치지 않는 것으로 假定한 것이다. Juve와 Beatty[16]의 data를 볼 것 같으면 이러한 假定에 잘못이 있음을 알 수 있다. 140。C(室溫은 25°C)에서 加黃시킨 純 NR의 收縮率은 2.4%인 反面에 各種 充塡劑를 容積으로 40을 配合했을 때의 槪略的인 收縮率은 whiting, carbon black, 및 zine oxide配合의 경우 1.5%이고 clay配合일 때는 1.0% 程度이다.

150°C에서 溫黃시킨 純 SBR의 收縮率은 2.6%이나 whiting配合경우는 1.8% carbon black일 경우 1.5%이고 clay配合경우에서는 1.3%인데 이들은 모두가 容積

으로 40을 配合한데 對한 數値이다. NBR에 있어서 收縮率의 減少現象은 前述한 경우보다 그다지 顯著하지 못한데 純고무의 경우 2.3% 이나 clay를 容積配合하면 1.3% 程度 減少한다.

기름類, 促進劑, wax 等도 大部分의 고무에서와 같이 配合處理할 수 있으나 NBR의 경우 ester 系의 可塑劑는 例外에 屬하는데 이것은 正常的으로 期待되는 以上으로 收縮이 커지기 때문이다. Juve와 Beatty의 硏究에 依하면 TMTD를 使用하면 黃을 使用할 때 보다 收縮이 若干 더 일어나지만 結果는 同一하게 된다고 一般的으로 着做하고 있다.

Bayer의 NR에 對한 硏究結果를 RAPRA[17]는 다음과 같은 式으로 看算하고 있다.

$$收縮率(\%)=[0.0205-(100-x)m]\Delta T \qquad (2)$$

x=고무 및 acetone 可溶成分의 容積百分率

ΔT=加黃溫度와 室溫과의 溫度差

m=充塡劑에 따른 定數

例) whiting : 0.000249

Barytes : 0.000266

輕質 Magnesia : 0.000364

CK3(hard black) : 0.000329

Luv36(soft black) : 0.000251

어떤 溫度에서의 收縮이 旣知라면 式 (1)이나 (2)를 使用하여 다른溫度에 對한 收縮도 換算할 수 있다. 可能하다면 收縮을 實驗的으로 測定할 수도 있고, 또는 前述한 두가지 式中에서 어느 한가지 式, 特히 式 (1)을 使用하여 檢算하여 實際의 記錄된 結果와 比較檢討할 수도 있다. 이러한 data를 蒐集하는 것이 아주 重要한데 몇가지 치수測定値를 檢討하여 充塡劑粒子等이 미치는 影響을 把握하는 것이 賢明하다.

고무—金屬間의 接着에 關한 硏究資料는 British Ministry of Supply의 刊行物[15]을 參考로 하면 有用하다.

바) 溫度圖表

溫度計算과 이들을 plot하는데 對한 具體的인 것은 第3章에서 記述한 바 있는데 方法으로서는 完全解法과 圖式法이나 數式法中의 한가지를 使用하는 것이었다. 實行可能한 것이라면 thermocouple을 使用하는 것과 같은 適切한 方法을 몇가지 使用하여 實際의 溫度를 plot 할 수 있다. 製造工程이나 加熱工程에 對해 計算을 하기가 어려운 경우에 이 方法을 使用한다는 것이 特히 重要性을 가지며 또한 injection molding 等과 같은 여러가지 工程中에서 어느 한가지 工程에서 實際의 加黃이 始作되기 前에 고무의 一部 또는 全部를 加熱하게 될 경우에 對해서도 마찬가지로 重要性을 가지고 있다. 本 章의 後尾에 가서 各種 例에 對해 槪述하겠다.

加黃狀態

本 節에서는 基本的인 傳熱 및 加黃反應에 對한 것을 實際로 加黃에 適用시키는 여러가지 例에 對해 記述하고자 하는 것이다. 加黃反應을 여러가지 溫度에 對해 測定할 수 있으나 溫度가 物理的 性質에 미치는 影響을 把握한다는 것이 가끔 重要하게 되는 수가 있다. shear modulus를 包含한 各種 試驗을 行하여 tension modulus의 變化를 나타낼 수 있다.

. 24는 130°C에서 부터 200°C까지 사이의 溫度

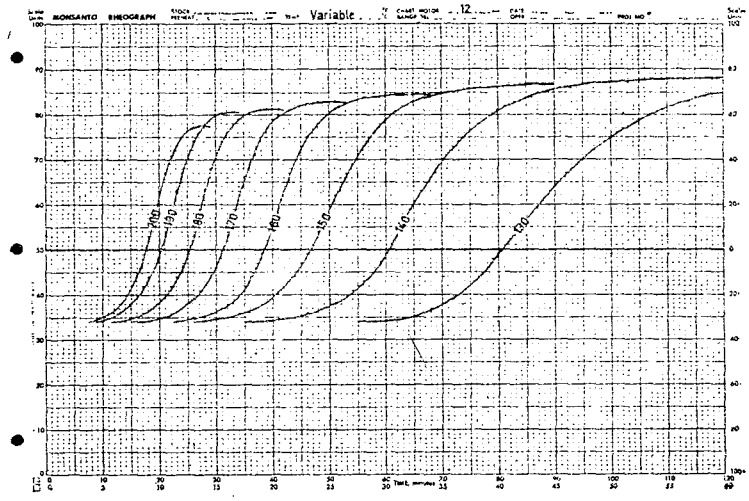

Fig. 24. Series Rheometer results for commercial 'test' formulation

(第4章의 表 19의 data임)를 實際로 溫度를 5°C씩 增加시켜가면서 實驗을 하여 나온 "連續 Rheometer 試驗"의 結果를 나타낸 것인데 그림에서는 10° 間隔으로 하여 簡素化시킨 것이다.

最小 torque 値는 期待한 바와 같이 溫度가 上昇함에 따라 減少하지만 最大 및 最小 torque 사이의 差異가 減少하고 있다는 것을 나타내기 爲해 그라프를 調整하여 共通的인 最小値로 맞춘것이다.

이렇게 하지 않고서는 그라프는 記錄된데로 나타나는데, 다시 말하자면 熱的 遲滯에 對해 何等의 補正을 할 수가 없다는 것이다.

가) 模倣法

Fig.24에 나온 data를 가지고 Weber와 Espinol[18]의 模倣法을 使用하여 加黃狀態分析을 하는데 對해 記述하겠다. 基本的인 方法은 連續 Rheoneter 試驗에서 얻은 data를Fig. 25에 있는 그라프形으로 變換시키는 것이다. 여기서 加黃轉換率(%)은 다음과 같이 定義된다

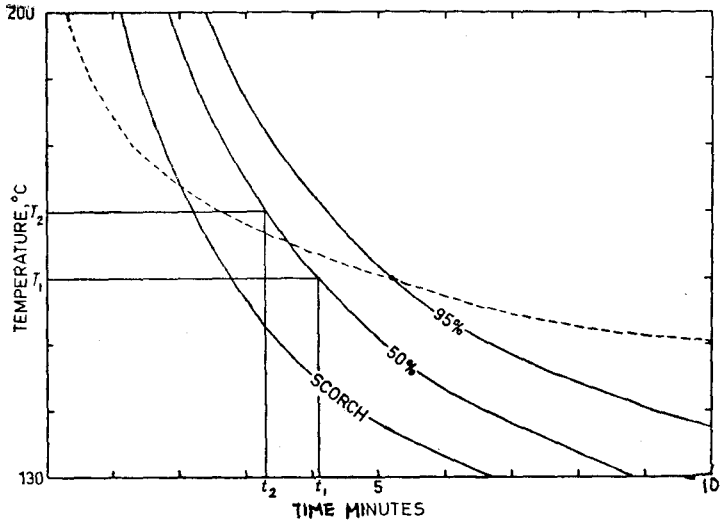

Fig. 25. Basic TTC chart—'test' formulation.

$$\text{轉換率}(\%) = \frac{T_t - T_{min}}{T_{max} - T_{min}} \qquad (3)$$

T_{max}=最大 torque

T_{min}=最小 torque

T_t=時間 t에서의 torque

Fig. 25에서의 data는 溫度와 時間에 對한 關係를 나타낸 것이고 scorch를 表示하고 있는 曲線은 scorch time을 말하는 것으로 100range에 對해서 1單位 增加分을 또한 50range에 對해서는 2單位 增加分으로 나타내어 진다.

溫度—時間과의 關係를 나타내고 있는 것(T_1, t_1 및 T_2, t_2)은 基本轉換率에 該當하는 것이지만 連結點에서는 두개의 點을 分明히 해 줘야 한다. 첫째로, 熱的 遲滯에 對해 曲線을 補正 해준 것은 아니며 두째로, 轉換率은 絕對單位가 아닌 比較單位로 나타내어 져야 하는데 그 理由는 最少 torque는 加黃溫度의 函數이기 때문이다.

이런 點에 비추어 볼 때 Weber와 Espinol[19]은 最大 torque와 300% modulus가 나타나는 peak는 260°F (127°C) 附近이며 이것을 適正—適正關係(이 溫度에서 이들 條件을 滿足시키는 適正 物理的 性質과 適正時間과의 關係)라고 했다. 이러한 適正—適正技法은 時間이 아닌 物性이 支配的인 變數일 경우 適切한 加黃時間과 加黃溫度를 導出하고자 할 때 使用된다.

그런고로 結果를 더욱 正確히 나타내자면 三次元的인 plot를 해야 하는데 例를 들자면 X軸에는 時間, Y軸에는 轉換率, 그리고 Z軸에는 torque를 表示하여 各 溫度에 對한 各各의 形狀은 다른 세가지 factor에 對하여 四次元으로 投影이 되어야 한다, (參考文獻[20]中의 Fig.12 參照). 따라서 Fig.25를 基本 *TTC*[時間(time)—溫度(temperature)—轉換率(% conversion)] chart라 한다. 95%의 轉換率을 나타내는 曲線은 가장 簡單한 *TTC* 그라프를 나타낸다.

Fig.25에서 變則的으로 나타난 曲線은 加黃溫度係數가 2.0일때에 該當되는 것으로 160°C에서 95% 加黃을 基準으로 하고 있다. 만일 이것을 理論的인 加黃轉

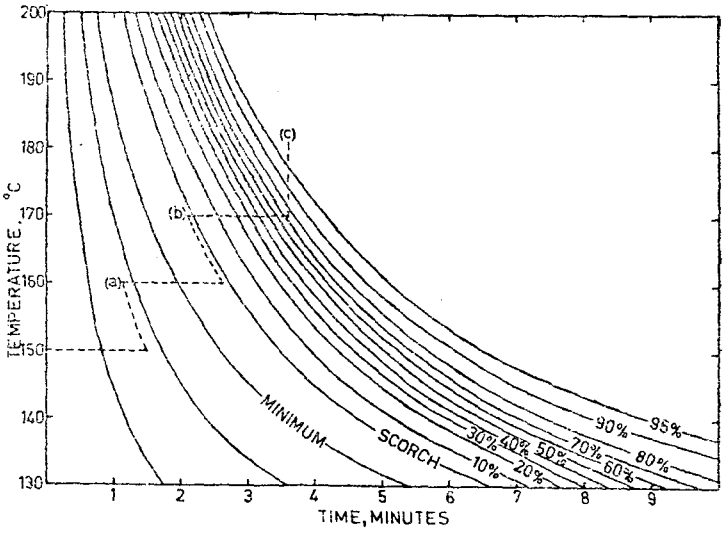

Fig. 26. Detailed TTC chart—'test' formulation, with procedure for Example 1.

換率이라고 한다면 보다 低溫이나 長時間에 對해서는 理論的으로 나타나는 曲線에서 生覺한 것보다 反應이 迅速히 進行한다고 볼 수 있다.

이러한 分明한 矛盾에 對한 理由는 提示된 溫度範圍에 걸쳐 溫度係數가 1.5~1.7이 된다는 것으로서 Rheometer 試片의 熱的 遲滯에 對해 結果를 補正해 주지 않고 있다는 것이다. 이에 더하여 Weber와 Espinol[21]은 轉換率曲線을 數學的으로 處理할 수 있다고 했는데 이들의 硏究에 依하면 다음과 같은 關係가 있다고 했다. 即, semi-log paper에다 溫度範圍가 240~320°F (116~160°C)인데 對한 그라프를 그리면 $T=m \log t+b$ 形의 直線이 얻어진다고 했으며 이 式과는 달리 高溫(320~380°F, 即 160~193°C)에 對해서 log-log paper에다 plot하면 $T=bt^m$ 形의 直線이 나타난다고 했다. 위의 두가지 式에서 t는 時間을 나타내고 T는 溫度를 그리고 m과 b는 定數이다.

TTC chart에 對한 基礎的인 使用法에 對한 例를 살펴보기로 한다.

例題 1(理論)

고무試片을 150°C 160°C 및 170°C에서 各各 1.5分씩 加熱할 경우에 對해서 考慮해 보기로 한다. 一般的으로 이 고무에 對한 適正加黃을 하자면 160°C에서 加熱時間이 5.2分所要된다. 순간적인 溫度變化가 일어나지 않는다는 事實을 無視하고 加黃溫度係數가 2.0일 때에 加黃進行程度(時間) 및 殘餘所要加黃程度(時間)를 計算하라.

이 경우에 있어서 160°C에서의 加黃因子는 1이라고 보면 150°C와 170°C에서의 數値는 各各 0.5와 2.0이 된다. 이러한 基本的인 條件에 對해서 160°C에서의 加黃進行程度(時間)는 $1.5\times0.5+1.5\times1.0+1.5\times2.0=4.25$가 되며 160°C에서 0.95分에 該當되는 時間이 殘餘 所要加黃時間이 된다. 即 4.25/5.2=82(%)가 加黃이 되었다.

同一한 例를 Fig.26에 있는 具體化된 *TTC* chart를 보면 求할 수 있다.

曲線들은 여러가지 轉換率에 對한 것인데 "minimum"이라 表示되어 있는 것은 最小 torque에서의 最終時間을 말하며 이것의 왼쪽에 있는 曲線들은 Fig.25에 있는 바와 같은 時間—溫度의 對等한 關係에 基礎를 두고서 時間間隔을 同一한 間隔을 두고 增加하게끔 區分을 하여 그린것이다. 그림에 依한 解法은 다음과 같다

(a) 150°C에서 1.5分과 交叉되는 點을 曲線을 따라 移動시켜 올라가서 160°C에서 交叉되는 數値〔(a)位置〕가 이 온도에서의 該當轉換率이다.

(b) 170°C에 該當되는 轉換率은 160°C에서의 時間 1.5分에 〔(a)位置에서〕 또 다시 1.5分을 加한데서 위로 올려 170°C에서 交叉되는 數値〔(b)位置〕이며

(c) 마찬가지 방법으로 170°C에서 1.5分을 더 加하여 進行하면 加黃曲線이 72%인 곳에 머문다. 即 이것이 72%의 加黃이 進行되었다는 것이고 170°C에서 0.6分을 더 加하여 보면 97% 加黃曲線에 到達한다. 72%라는 數値는 앞서 計算値인 82%보다는 적으며 두가지의 追跡方法에서 보더라도 1.5分씩 세번으로 하여도 加黃程度가 未熟한 程度이다. 그러나 이 고무에

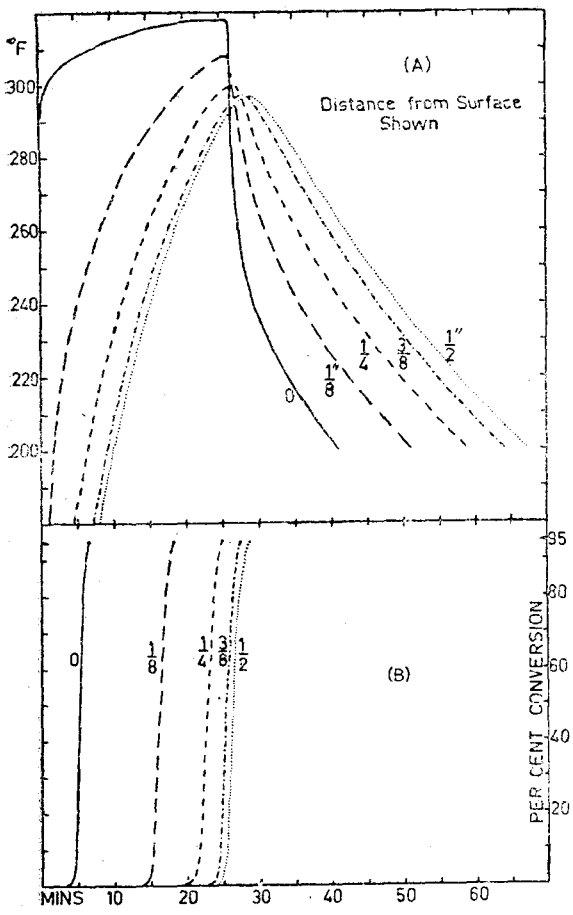

Fig.27. Temperature and state of cure plots, data from 1-in slab of 'test' compound. Thermocouples in serted $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{8}$ and $\frac{1}{2}$-in from one surface.

對해 不適當하다고 生覺되는 加黃溫度係數(2.0)를 使用한데 對해 關係없이 맨 나중의 數値는 轉換率과 加黃時間과의 사이에 直線的인 關係가 있음을 假定한 것이다.

配合物의 "加黃된形狀"에서 보더라도 이것이 不正確하다는 것을 알 수 있기 때문에 이러한 方法들은 調合物의 實際의 加黃狀態에 對해 考慮해 본다면 많은 誤謬가 있는 것이다. 그러므로 Fig.26에 있는 *TTC* chart는 주어진 配合物—製品—加黃溫度間의 相互關聯에 對해 正確하고도 經濟的인 加黃工程을 設定하기 爲하여 配合物의 實際測定된 內部溫度와 連結지어 使用된다.

例題 2(實際)

Fig.24~27까지에 나와 있는 data를 應用한 9×10×1 인치 크기의 slab을 成形한 후 內部에 thermocouple을 挿入하여 한 表面에서 멀어진 數個 地點의 溫度를 測定한 結果는 Fig.27(a)와 같다.

Fig.26의 *TTC* chart를 같이 使用하여 그린 轉換率 曲線은 Fig. 27(b)와 같다.

金型의 溫度는 320°F(160°C)이었으며 室溫은 81°F (27°C)였다. 加黃時間은 26分間이고 放冷했다. *TTC* chart를 使用한다는 것은 하나의 "簡易方法"이지만 Weber와 Espinol[16]의 式을 使用하면 computer를 가지고서 圖式積分法으로 加黃狀態를 計算할 수 있다. 이 方法의 長點은 基準溫度에서부터 溫度가 빗나간다 하더라도 豫測値에 對한 偏起에 對해 何等의 關心을 쓸 必要가 없다는 事實에 있으며 또 한가지 長點으로서는 明確한 轉換率을 氣孔生成有無에 따라 求할 수 있다는 것이다.

나) 數學的 方法

方今나온 方法은 그 內容 그대로 簡便하게 使用할 수 있거나 computer를 使用해서 할 수도 있다. Claxton과 Liska[17]의 硏究에 依하면 CEPAR 裝置를 使用하여 數學的으로 具體的인 處理를 할 수 있다고 했지만 이것은 modulus分率이나 加黃轉換率에 對한 한가지 測定試驗方法에서 나온 資料에 對해서만 適合한 것이었다. 이들의 硏究는 以前에 硏究된 바 있는 Frank[18]와 Ambelang의 것을 補完한 것인데 여기서는 Claxton과 Liska의 方法에 對해서만 言及하는 것이며 더 具體的으로 硏究하여 computer에 適用시켜 보고자 하는 사람은 이들의 것을 參考로 하면 되겠다.

轉換率은 modulus分率로도 表示된다.

$$F=M/M_\infty=1-e^{-k(t-t_0)}$$

M_∞=最大 modulus, 即 $M_\infty-M_0$

M=時間 t에서의 平衡 modulus, 即 $M-M_0$

k=反應速度定數

t_0=誘導期 或은 scorch time(다시 말하자면 modulus가 뚜렷이 增加하기 前의 加黃時間임)

t의 範圍가 t_0에서 t_∞로 됨에 따라 F의 範圍도 0에서 1.0까지이다. k와 t_0의 溫度依存性은 Arrhenius 型式으로 定義되는데 各各의 固有한 活性化 에너지가 包含된다. 實際에 있어서 두가지의 活性化 에너지는 加黃反應途中에 會合되며 誘導期間, 即 scorch time途中에 初期加黃反應에서도 會合되는 것으로 同一値를 가진다고 假定한다. 實際的인 加黃의 경우에는 實架橋程度와 數가 勿論 重要한 特徵이 된다.

式 (4)를 再整하면 加黃 modulus分率, F에 到達하는데 所要된 時間, t_F에 關한 式이 된다.

$$t_F=t_0+(1/k)\ \mathrm{In}\ (1-F)^{-1} \qquad (5)$$

두가지 溫度에 對해서 添字 (1)과 (2)를 붙여 表示하는데 同一 F値에 對해서

$$t_{F1}=t_{01}+(t_{F2}-t_{02})\ (k_2/k_1) \qquad (6)$$

溫度 (1)을 基準溫度로 取하면 式 (4)와 類似한 것

이 된다.

$$F=1-e^{-k1(t1-t10)} \qquad (7)$$

平均溫度 T_2에서의 僅少한 時間增加分 Δt_2는 基準溫度(1)에서의 時間增加分$\Delta t_{1,2}$에 該當되며 다음과 같은 式으로 주어진다.

$$\Delta t_{1,2}=\Delta t_2 e\left[\frac{E}{2}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)\right] \qquad (8)$$

T_1, T_2 : 絕對溫度

이 式은 *TTC* chart에 있는 바와 같은 基本的인 槪念이며 圖式으로 表現하기보다는 오히려 數式으로 表現하고 있다. 이와 같이 式 (8)은 溫度가 可變的인 條件下에서 주어진 基準溫度에서의 該當 時間을 計算하는 數値積分解法에 使用된다.

Claxton과 Liska[17]는 式 7), 8) 및 고무 slab內의 傳熱式을 programming 하여 computer 處理했다.

다) 加黃曲線

Fisher[20]는 勾配溫度棒(GTB: gradient temperature bar)를 開發하여 이것을 金型에서의 壓縮成形하여 고무 strip을 만들어 주어진 時間內에서 溫度勾配가 300~600°F(149~316°C)인 範圍에 걸쳐 加熱한 成形物의 物性測定을 一定間隔의 溫度增加分에 對해 해 본 結果 相當한 量의 data를 얻을 수 있었다.

即 Bloom 多孔性等 肉眼檢査에 依하여 얻은 物性을 여러가지 方法으로 plot한다든지 遊離黃, 架橋形態 및 密度等에 對한 化學試驗等을 고무 strip 하나만 가지고서 여러가지에 對해 할 수 있다. 이러한 等時加黃法에 있어서 從來의 等溫過程에서 加黃을 數次 試圖해 볼 必要가 없이도 適正加黃을 시킬 수 있는 것이다.

GTB 加黃法을 數回 行하면 주어진 配合物에 對한 三次元的인 model이나 時間—溫度—物性에 關한 그라프를 만들 수 있다. 이 方法은 Fisher가 創案한 것인데 旣存試驗方法과 아주 잘 一致하는것이며 이러한 物理的인 方法은 前述한 模倣法이나 理論法과는 달리 時間—溫度가 可變的인 條件下에서 加黃狀態를 評價하는 方法이다.

試驗方法마다 各各 長點이 있으며 어떠한 方法을 擇하느냐 하는 것은 機器와 所要時間, 經濟的인 側面, 或은 所要 data의 種類에 따라 달라진다.

라) 圖式法

選擇된 基準에서 보다는 다른 溫度에서의 單一 時間이나 可變溫度條件에 對한 該當 加黃狀態를 測定하는 또 다른 方法에 對해 記述하겠다.

溫度에 對한 plot가 되어 있고 基準溫度로 最終加黃狀態를 나타내고자 하는 경우에 對해 먼저 考慮해 보기로 한다. 前述한 바와 같이 特히 溫度差가 클 때는 單一溫度係數를 使用하면 正確性이 없어진다. 그러므로 第3章(Fig.15)에서 言及한 바 있는 方法은 適當하지 않지만 溫度에 對한 plot를 使用할 수 있다는 것을 單純히 나타내기 爲해 주어진 것이다.

本 節에서 나온 方法은 活性化 에너지 E에 對한 값을 選定하여 (或은 可能하다면 該當 配合物에 對한 測定値를 使用함) log time 絕對溫度逆數와의 關係를 plot하는 것이다. 實際 適用하자면 많은 時間이 消費되는 方法이겠지만 溫度그라프를 區分하여 여러개의 조그만 time interval로 만들어 各 interval에 對한 平均溫度를 算出한다. 앞서 求한 바 있는 log time—絕對溫度逆數와의 그라프에서 基準溫度에서의 該當時間을 求하여 總計를 내면 이 溫度에서의 有效時間이 된다.

單一加黃과 溫度그라프에도 適合한 보다 손쉬운 方法으로서는 Fig.28과 29에 있는 것과 같은 chart를 만드는 것인데 여기서는 活性化 에너지를 20kcal로 擇하여 log time—絕對溫度逆數관계를 plot한 것이다. 基準溫度는 320°F(160°C)로 했고 이 溫度와 다른 溫度에 對한 時間을 記錄했는데 320°F에 對한 時間을 1 로하

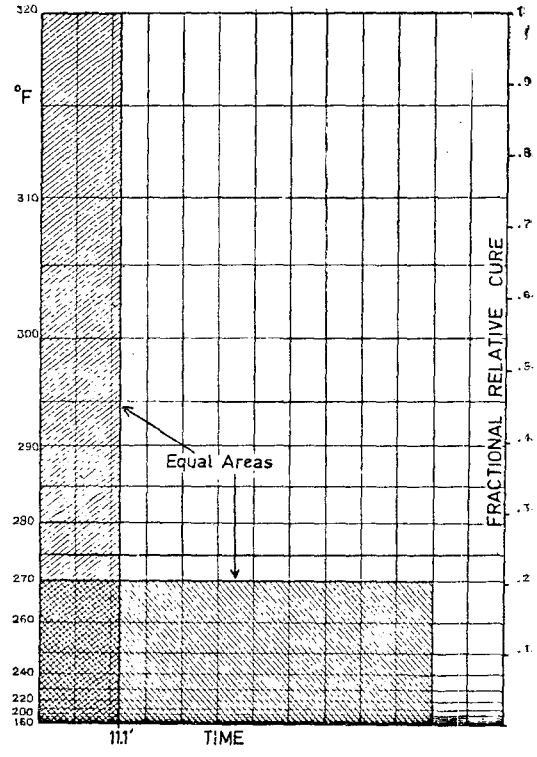

Fig. 28. Cure evaluation chart for a single temperature.

여 餘他時間을 同一 比率로 調節한 것이다. 이렇게 한 후 逆數를 取하여 chart를 만든 것이다(Fig.28, 29).

따라서 垂直의 溫度눈금은 指數로 表示되며 이 경우에 있어서의 比活性化 에너지는 理論値로서 20kcal가 된다. 몇가지 計算例는 表22에 있다.

表 22　溫度一相對加黃分率 scale의 例
(基準溫度 320°F, E=20kcal)

溫度 °F	絕對溫度逆數	時　間	調整値	逆　數
320	$2,309\times10^{-3}$	10.0	1.00	1.000
310	2,340	13.5	1.35	0.741
300	2,370	18.4	1.84	0.544
290	2,402	25.3	2.53	0.395
280	2,434	35.1	3.51	0.285
270	2,468	49.4	4.94	0.202
260	2,502	69.8	6.98	0.143
250	2,537	99.5	9.95	0.101
240	2,573	142.0	14.20	0.072

"相對加黃分率"이라는 말과 "modulus分率" 또는 "轉換率"이라는 말과 混同할 必要는 없다, 轉換率이라는 것은 架橋時間에만 關係되는 것이고 modulus分率이라는 것은 全加黃時間(scorch time 包含)에 適用되며 該當時間의 尺度가 된다.

加黃概算圖表(Fig.28)를 보면 時間一溫度曲線밑에 包含된 面積은 基準溫度에서의 全加黃値인데 270°F에서 55分間에 該當되는 加黃條件은 320°F에서 11.1分과 같다.

Fig.25는 Fig.23에서 나온 豫熱된 2인치 공의 加熱·冷却曲線에 對한 溫度그라프이다. 마찬가지로 曲線밑의 面積은 基準溫度線밑의 同一 面積과 關係되며 이에 對한 時間은 水平軸에 나와 있다. 이 경우에 있어서 該當 加黃條件은 320°F에서 5.9分이 된다.

Juve[21]도 이 방법에 對해 硏究한 바 있는데 加黃工程에 關해 여러가지로 方案을 내어 놓았다. 이보다 앞서서 Sheppard와 Wiegand가 發表한 바에 依하면 溫度係數가 一定하다는 假定하에서 同一方法을 使用한 쪽이 活性化 에너지를 使用하는 것보다 近似한 結果를 가져온다고 했다.

熱履歷

熱履歷이란 것은 한 조각의 고무가 받게되는 時間一溫度와의 累積效果를 말하는데 一般的으로 고무가 加工된 後의 한 因子라고 생각되고 있으나 고무 配合物이 混合 및 冷却된 바로 直後에서 부터 나타나는 效果도 無視할 수 없다. 오스트렐리아의 Carbon Black Pty 社가 配布한 資料에[23] 混合後의 加黃時間이 1時間, 2

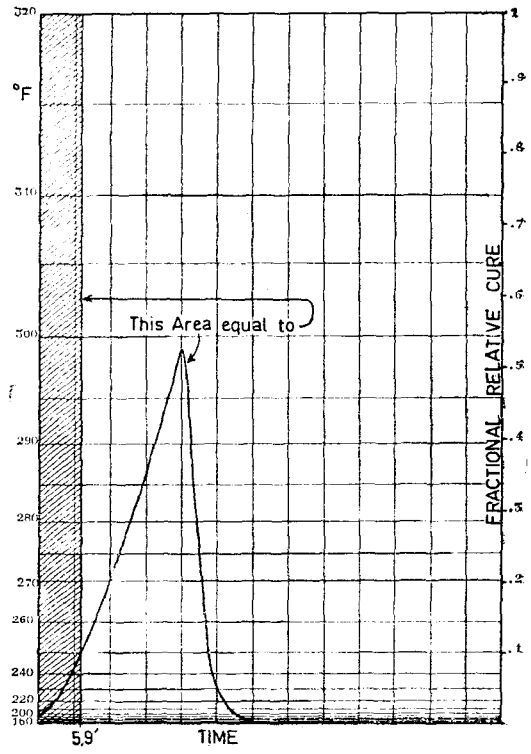

Fig.29. Cure evaluation chart for a measured heating and cooling cycle.

日, 10日 및 33日인 고무에 對한 試驗結果가 要約되어 있는데 完全한 配合關係는 여기서 言及할 必要는 없고 大體的인 것은 다음과 같다.

Carbon black N220과 N285를 各各 OESBR(black 2 및 oil 1의 比도 添加된 것임), NR 및 NR/BR에 配合使用했다.

"生產條件"에 對해서는 正常的인 完全配合方式을 따랐으며 "非生產條件"에 對해서는 一定 貯藏期間 經過後에 加黃劑를 添加하는 것으로 했다. 加黃物을 試驗하기 前에 24時間 묵혀 두었다가 試驗했는데 兩者間에 若干의 變化가 觀察되었으며 carbon black의 等級과 polymer 種類사이에도 마찬가지의 變化가 조금은 있었으나 貯藏期間의 길어짐에 따라 全般的인 樣相이 여러가지로 나타났는데 다음과 같다.

(1) 引張强度, 硬度 및 反撥彈性에는 何等의 뚜렷한 變化는 없었다.

(2) 300% modulus는 低下되는 傾向이 있는 反面에 elongation은 增加하는 傾向이었다.

(3) 一般的으로 Mooney 粘度의 變化는 거의 없었으나 NR과 NR/BR 配合物에 對해서는 多小있었다.

(4) 時間이 增加할 수록 scorch time도 增加했다.

(5) 貯藏期間이 2~10日인 것의 引裂强度는 最高値를 나타내는 傾向이었다.

(6) OE—SBR 配合物에만 90% 加黃(Rheometer)이 增加되었다.

以上과 같은 여러가지 變化가운데서 가장 뚜렷한 것은 引裂强度라고 보겠다.

이들 問題에 對해서는 앞으로 硏究가 더 進行되어야 하겠으며 또한 押出製品에 對한 諸 物性은 勿論이거니와 加工工程사이에 24時間 放置시켜 두었다가 해 보는 試驗도 있어야 되겠다.

그러나 熱履歷의 가장 重要한 點은 加黃特性에 미치는 影響인 것이다. Scorch time은 加工途中에 이미 다 消費되는 것이므로 適當한 時間을 補完하여 加黃工程을 短縮시켜야만 한다. 이러한 變化가 가장 뚜렷이 나타나는 例로서는 injection molding의 경우인데 여기서는 scorch time은 거의 完全히 消費되며(殘餘 scorch time은 것의 0이됨) 고무는 金型에 裝入될 때 加熱된다. 그러므로 加黃時間은 두가지 原因, 即 scorch time의 短縮 및 豫熱이 미치는 影響으로 因해 短縮되어야 한다.

豫熱이 미치는 影響에 對해서는 Fig.23에서 說明한 바 있는데 이 豫熱은 熱履歷變化의 構成要素가 되고 있다. 加黃時間을 40分에서 30分으로 短縮시킬 수 있다는 것은 고무中心部의 熱履歷이 成形溫度에서 單一時間으로 換算되어 10分에 該當된다는 것을 意味한다.

多孔性

두께가 두꺼운 고무는 熱擴散度가 나쁘기 때문에 同一 고무일지라도 두께가 엷은 것의 熱擴散度보다 加黃時間이 더 所要된다. 結果的으로 "平衡加黃", 다시 말하자면 表面과 內部의 加黃程度가 비슷하게 되는 條件이 되기 어렵다. 그러나 熱擴散度가 不良해 질수록 고무內部가 冷却이 徐徐히 되므로 고무를 加熱媒體에서 먼저 끄내었을 때 보다는 冷却後의 內外部의 加黃狀態의 差異는 훨씬 줄어들게 된다.

그렇기 때문에 所望스러운 것은 金型等을 가장 經濟的으로 使用하는 것이며 또한 冷却途中 加黃狀態를 部分的이나마 均衡을 잡아서 되도록이면 加黃時間을 短縮시킨 후 여러가지 고무를 한꺼번에 取扱할 수 있는 다른 裝置를 使用하여 "二次加黃" 或은 "後加黃"을 하는 것이다. 만일 "一次加黃"時間이 너무 짧으면 製品이 變形이 發生할 수가 있으며 特히 軟質配合物일 경우 多孔性이 된다. 이럴 경우 二次加黃을 한다고 해도 이러한 缺陷을 바로 잡을 수는 없다.

가) 加黃反應效果

Buswell, Sweeney[24] 및 Imperial Chemical Industries 社(ICI社) 等은 多孔性 生成과 關聯하여 各種 促進劑가 미치는 影響에 對해 硏究結果를 發表한 바 있는데, 即 scorch time은 모두 同一하나 加黃速度는 各各 다른데 이것은 加黃速度가 느린 配合物은 주어진 加黃時間에 있어서 多孔性으로 될 確率이 많다는 것을 意味한다고 했다. 그러나 더욱 重要한 것은 加黃時間은 同一하지만 scorch time이 各各 다를 경우에 scorch time이 가장 긴 配合物은 多孔性으로 되는 傾向이 더욱 더 크진다는 것이다.

그러므로 加黃工程에서 活性이 빨리 나타나도록 하는 것이 重要한 것이며 scorch time은 바로 이것을 잘 나타내 주는 役割을 하는 것이지만 加黃時間은 그렇지가 못하다. 이와 같이 加黃速度를 迅速히 하여 加工安全性을 높이는데 配合技術의 一般的인 目的이 있겠으나 이렇게 되므로 해서 고무製內에 氣孔이 生成될 憂慮가 많게 된다. 勿論 이러한 內容의 말들은 熱擴散度가 同一한 配合物에 該當되는 것이다.

그러나 한가지 매우 重要한 特徵은 配合物사이에 나타나는 modulus 差異인데 特히 基本配合이 同一할 경우는 더하다. 前述한 것과는 對照的으로 "scorch 性이 많지만 加黃速度가 느린"配合物에 있어서 modulus가 낮다면 氣孔을 生成할 傾向히 多分히 많아진다는 것을 알 수 있다. 그런고로 세가지 加黃媒介變數, 即 加黃時間, scorch time 및 modulus를 考慮에 넣지 않으면 안된다.

나) 溫度와 두께의 影響

第3章에 나온 data에서 알 수 있듯이 두께가 두꺼워 질수록, 또 加黃溫度가 높을 수록 內外部의 加黃狀態의 差異는 크진다는 것은 分明하며 또한 加黃工程이 短縮될 수록 氣孔生成이 크지는 傾向이 있다. 이러한 影響은 Fig.30과 例題 3에서 알 수 있다.

例題 3

最初溫度가 70°F인 tread stock ($D=0.01 in^2 \cdot min^{-1}$)의 1인치 slab을 兩面에서 加熱함에 있어서 加熱溫度는 各各 240°F 280°F 및 320°F라고 假定할때, 各各의 경우에 있어서 表面은 各 溫度의 影響을 即刻的으로 받는다고 生覺한다(表面抵抗은 無視함). 또한 고무가 中央面에서 320°F에서 10分(100% 相對加黃)에 該當되는 假想的인 適正加黃을 받은 後 加黃이 끝나며 配合物의 活性化 에너지 $E=20kcal$라고 假定한다. 이러한 경우에 表面과 中央面의 加黃狀態는 Fig.30에 있는 바와 같다.

그림에서 알 수 있듯이 作用되는 溫度가 높을 수록 狀態의 差는 더욱 커진다. 即 320°F에서 270%, 280°F에서 83%, 그러고 249°F에서는 단지 20%일 뿐이다.

冷却途中에 일어나는 加黃効果는 無視하고 있다.

例題 4

Tread stock의 1인치 slab을 中央面에서의 100% 相對加黃에 該當되는 時間, 다시 말하자면 320°F에서 37分, 280°F에서 64分 및 240°F에서 172分間(例題 3과 Fig.30 參照) 正常的으로 加黃할 경우에 있어서 이들 加黃時間을 25% 短縮시켜, 二次加黃을 單獨工程에서 하고자 한다. 一次 加黃途中의 加黃狀態는 어느 程度될 것인가?

이에 對한 結果는 表 23에 있는데 320°F에서 10分間 加黃한 것을 基準加黃으로 하여 이에 對한 百分率로 나타낸 것이다. 溫度가 높아 질수록 氣孔生成이 容易해진다는 것을 分明히 알 수 있다.

表 23　　加黃時間 25% 短縮効果

溫　度	320°F	280°F	240°F
% 相對加黃, 表面	275	135	90
% 相對加黃, 中央面	13	56	70

"13% 相對加黃"은 全加黃工程에 對한 百分率을 말하는 것이며 大部分의 配合物에 對해서는 scorch time보다 훨씬 짧은 時間을 나타내는 것인데, 다시 말하자면 架橋가 되지 않았다는 것을 말한다.

라) 加黃狀態의 影響

방금 說明한 이 影響은 多孔性을 除去하는데 所要되는 相對加黃 或은 轉換率이 얼마나 必要한가 하는데 對한 問題를 提起하는 것이다. 이 數値는 該當 配合物의 性質, 加黃途中에 들어간 壓力, 및 配合物에 含入된 空氣와 濕分의 量에 따라 分明히 左右된다.

押出製品에 對해서는 空氣의 量은 眞空押出機를 使用하면 줄일 수 있지만 濕分은 Hughes와 Izod[10]의 硏究에서 처럼 適切한 乾燥劑를 使用하면 大部分 除去할 수 있다. 두꺼운 成形物에 生成되는 多孔性에 對하여 Fletcher[26]가 硏究한 바에 依하면 氣孔(氣泡形成)은 calcium oxide(CaO)같은 乾燥劑를 使用하면 抑制할 수 있으나 이 物質은 어떤 促進劑系와 아울로서 加黃反應에 影響을 준다고 한다. 2次加黃(後加黃)은 氣泡크기를 크게하지만 生成位置를 많게 하지 않는다는 것이다. 또한 氣孔이 生成된 周邊에 架橋가 迅速히 形成되며 多孔性을 없애는데 必要한 轉換率을 求하기란 어려운 것이라고 한다.

Whiting 100部, MT 75部를 配合한 NR에 對해 試驗을 한 結果 25%라는 것이 밝혀졌다. 마찬가지 方法으로 Freeman[27]이 tyre section의 熱擴散度를 測定한 바 있다. 複合 slab에 對한 氣孔率을 測定해 봤으며 passenger tyre tread의 "氣孔生成點"은 23~28% 加黃일 때, truck tread에서는 20%, 그리고 ply stock의 경우는 40%일 때가 氣孔生成點임이 밝혀 져다. 여기서 나온 모든 數値는 適正加黃에 對한 말로 表現되었는데 다시 말하자면 轉換率은 훨씬 낮다는 것을 알 수 있다.

Nikolov[28]의 Camelback 加黃速度 測定法은 實際 生產과 直結되는 方法으로서 1인치 두께의 고무 block을 한 面에서 여러가지 溫度로 加熱하여 加熱된 表面과 氣孔의 境界線사이의 거리를 測定하여 加黃時間과의 關係를 나타내는 것이다.

Petread를 數個 만들어 그 結果를 綜合한 結果는 298°F에서 160分까지 加黃한 것은 $P=0.25C-3.25$ 形의 直線으로 되는데 여기서 P는 1인치를 32等分한 加黃面의 距離이고 C는 加黃時間이다. 이것이 뜻하는 바는 加黃狀態가 氣孔生成에 直接的인 影響을 미친다는 것이다.

前述한 바와 같이 2次加黃은 多孔性을 除去하지 못하며 Fletcher[26]에 依하면 後加黃시킨 Sample의 氣泡는 1次加黃直後에 切取한 sample에서의 氣泡보다 크다고

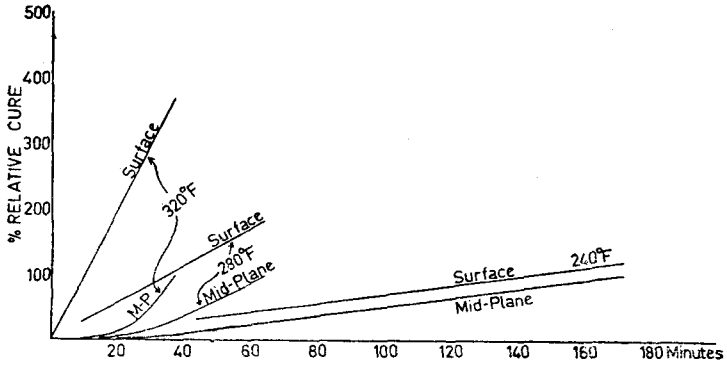

Fig. 30. Surface and central relative cures for different impressdd temperatures(1-in slabs of tread stock)

한다. Claxton과 Liska의 研究結果는 切取前에 冷却시킨 것보다 press에서 끄집어 낸 直后 切取한 slab에 多孔性部分이 緻密하게 形成되어 있다는 것인데 이것은 后加黃途中에 氣泡가 若干 崩壞된다는 것을 意味한다.

Fletcher의 研究結果와 Claxton 및 Liska의 研究結果 사이의 差異點은 勿論 配合物의 性質과 slab의 두께에 基因되는 것인데 Fletcher는 硬質配合을 使用하여 slab의 두께를 1인치로 한 것이고 反面에 Claxton과 Liska는 軟質配合을 擇하여 slab의 두께를 3 1/8인치로 한 것인데 加黃表皮가 두꺼울수록 氣孔生成을 充分히 抑制하게 되는 것이다.

그러므로 氣孔生成을 支配하는 因子로는 加黃反應, modulus, 揮發物質 및 氣體性 物質의 含量, 加黃溫度, 및 製品의 두께가 包含된다.

結 論

고무技術者는 두꺼운 製品에 對해서는 加黃時間을 얼마 程度해야 하며 또 두께가 여러가지일 때는 어떻게 對處해야 하는지를 決定해야할 問題에 直面하게되고 이와 아울러서 加黃狀態가 너무 低調하다든지 表面이 過加黃될 危險이나 長時間加黃일 경우에 對한 經濟的인 製費造에 對해서도 考慮하지 않으면 안된다. 이때까지 나온 여러가지 資料를 參考로 하면 이러한 問題를 보다 쉽게 處理할 수 있을 뿐더러 마지막으로 여러가지 例들을 包含하여 其他 興味로운 點들을 아울러 要約할 수 있는 데, 크기가 큰 製品일 수록 普通 다음에 나오는 여러方法들 가운데서 한가지 方法을 使用하거나 或은 몇가지 方法을 混合使用하여 加黃處理를 한다.

(a) 크기가 작은 製品에 대하여 보다 낮은 溫度를 使用할 것.

(b) 浸透加黃法을 使用한다. 即, 이것은 外部加熱은 斷續시킨채 製品이 加壓途中에 熱이 中央으로 浸透하게 하는 方法이다.

(c) 金屬바탕에서 고무를 蒸氣加黃할 경우에 可能하다면 排氣裝置를 使用하여 外部는 勿論 內部로부터 加熱시켜주면 加黃時間은 短縮된다.

(d) "段階"加黃法, 이것은 낮은 加黃溫度에서 始作하여 一定 間隔을 두고서 漸次 加黃溫度를 上昇시켜서 最終 加黃溫度에 이르게 하는 加黃法이다.

(e) 冷却中의 后加黃法. 이 方法은 (b)의 原理와 類似하지만 加黃裝置에서 製品을 끄낸후 外部를 冷却시키는 方法이다.

(f) 分離加黃法. 이 경우에서는 製品이 變形이나 多孔性이 되지 않게끔 充分한 加黃을 시킨 후 다른 裝置에서 后加黃을 시키는 方法이다.

e)項은 實際生產段階에서 室溫에서 冷却途中에 附加的인 加黃(過加黃도 包含될때 있음)이 일어나지만 이것을 가끔 無視해버리는 경우가 있으므로 注意해서 熟知해둬야 한다. 製品이 너무 間隔이 密着될 程度로 붙어서 加黃이 되며 冷却時에는 冷却速度가 매우 느려지게 되므로 過加黃될 우려가 있다.

熱擴散度, D가 미치는 影響에 對한 重要性을 너무 强調할 必要는 없는데 그 理由로서는 配合이 여러가지로 다르지만 類似하게 製造된 製品은 加黃試片에 對한 引張强度가 同一하다 할지라도 同一 加黃時間이라면 未加黃되거나 過加黃되는 경우가 있기 때문이다. 이 點에 對해서는 다음을 보면 理解가 쉽게 된다. 即 第3章의 Fig.13을 보면 金屬軸에 고무 roll을 입힌 것의 斷面이 나와 있는데, 여기서 더 詳細한 說明을 하기 前에 特히 注意를 해 둬야 할 것은 roller를 生產하는데 對한 이야기가 아니라 고무表面을 故意的으로 處理하여 物理試驗에 適用하기 爲해 層이 分離되게 한 것이라는 事實이다.

別途로 表示가 되어 있는 面積은 未加黃된 部分으로서 肉眼으로 보아도 blooming이 일어난것을 알 수 있으며 全體的으로 未加黃이 되어 있어서 多孔質로 된 것이 뚜렷이 나타나고 있다. 3/4인치 金屬軸內의 熱傳導로 因해 加黃이 어느 程度進行되었다는 것을 알 수 있다. 이 配合物의 熱擴散度는 約 $0.0085 in^2 \cdot min^{-1}$이며 試片의 引張加黃時間은 266°F(130°C)에서 30分이다. Roller의 加黃時間은 292°F(144°C)에서 75分이며 여기서는 Roller Ⅱ로 表示한다.

Roller Ⅰ과 Roller Ⅱ는 同一 치수이지만 Roller Ⅰ은 Roller Ⅱ에 比해 配合程度가 높고 熱擴散度가 約 $0.015 in^2 \cdot min^{-1}$이며 引張加黃時間은 266°F에서 40分이다. Roller Ⅱ는 製品의 停滯時間은 고무의 熱擴散度에 따라 左右되며, 또한 停滯時間이 引張加黃時間보다 길 때는 Conant, Svetlik 및 Juve[29] 等의 方法에 따라 補正을 해줘야 한다는 것을 說明하기 爲해 故意로 未加黃시킨 것이다. Roller Ⅱ에 對해 妥當性이 없다는 理由는 다음과 같다.

Roller Ⅰ의 適正加黃時間은 80分이었는데 이것은 아마도 加黃時間 16分(10°C當 加黃溫度係數 2.0을 使用하면 266°F에서의 40分은 292°F에서의 16分에 該當됨)에다 停滯時間 64分이 包含된 것이다. 그러므로 Roller Ⅰ과 同一한 치수와 構造로 된 Roller Ⅱ의 妥當性이 없다는 것은 所要加黃時間이 64分+12分이 되어야 한다는 것이다.

加熱이 끝난 時의 두 roller의 길이 方向의 中間地點과 表面에서 1인치떨어진 點의 溫度는 各各 Roller Ⅰ과 Roller Ⅱ에 對해서 260°F와 220°F이었다는 것은 두

Roller 配合原料의 熱擴散度의 差가 크다는 것을 말한다. 相對加黃率(%)을 計算하여 본 結果 加熱終了后의 數値는 Roller Ⅰ의 경우 33%이었고 Roller Ⅱ에 對해서는 5%이었다. 冷却后에 이들 數値는 各各 約 80%와 20%가 되었다.

Roller Ⅱ에 多孔性을 發生시키는 다른 要因으로는 "加黃形態"라고 볼 수 있는데, 다시 말하자면 Roller Ⅰ의 配合은 scorch time이 짧고 加黃이 長時間에 걸쳐 平坦하게 進行하는 反面에 Roller Ⅱ의 配合에서는 scorch time이 길고 加黃이 急激히 되기 때문이다. 前者에 依한 效果는 各 고무 ply에 對해 引張試驗을 해 봄으로서 確認을 할 수 있었는데 試驗結果 그 範圍는 다음과 같았다.

引張强度 : 2,100~2,600psi

300% modulus : 1,550~1,800psi

elongation : 440~480%

金屬軸의 直徑이 컸더라면 金屬은 "蓄熱器"로서 作用했을 것이고 "內部加熱"效果는 無視할 수 있었을 것이라 生覺된다. 크기가 큰 roller는 適正加黃을 擇하기가 어려운 製品에 屬하여 가장 適切한 方法으로서는 過去의 經驗에 依存하거나, 以前에 여기에 關한 硏究가 若干있었더라면 適切한 주먹구구式 方法을 使用하는 것이다.

한 가지 方法으로는 一定한 熱浸透距離에 對해 주어진 量만큼의 時間을 適用하는 方法인데, 다시 말하자면 1인치를 32等分한데 對해 每 等分에 對해 5分을 適用하여 使用하는 方法이다. 속이 빈 金屬軸으로 된 roller는 蒸氣가 自由로 通할 수 있기 때문에 內部加熱을 시킬 수 없는 金屬軸으로 된 類似한 roller에 比해 加黃時間이 半으로 短縮된다. 이 點에 關해 네가지의 不合理한 點이 提起되는데, 即

1) 加黃時間은 두께의 제곱에 正比例한다기 보다는 오히려 거의 比例할 程度이다(第3章의 Fourier式 參照)

2) 配合이 各各 다르면 加黃速度도 따라서 달라진다

3) Ebonite層이 包含될 경우는 充分한 硬度를 나타내기 爲해 加黃時間이 多少 길어진다.

4) 金層軸의 크기가 크면 蓄熱器로서 作用하게 되며 따라서 加熱時間도 길어져야 한다.

上記한 點들에 關해 더 具體的으로 考慮해 보기로 한다.

1) 고무의 두께에 對해서 近似的으로 生覺해 본다면 全體두께가 增加할수록 單位두께當 時間도 增加하게 된다. 例를 들자면 1인치에서 3인치까지의 두께의 32等分에 對해 5分이면 3~6인치까지는 8分이고 6인치 以上에 對해서는 10分이 되는데 이렇게 하면 單一 factor를 使用함으로 해서 생긴 誤差를 平衡시키는 傾向이 있게 된다.

2) 一般的으로 말해서 큰 roller에 對해 고무의 加黃速度를 無視할 수 있는데 이것은 全般的인 時間이 引張加黃時間을 超過하여 길게 所要되기 때문이다. 한가지 重要한 點은 고무의 物性을 損傷시키지 않고 特히 表面에서의 過加黃程度가 크더라도 이것을 견디어 낼 수 있게끔 roller配合을 해줘야 한다는 것이다. 따라서 이에 適合한 配合技術을 使用해야 하며 어떤 경우에 있어서 物理的 性質이 過加黃으로 因해 急激히 떨어지게 될때는 加黃工程에 特別한 注意를 하여야 하며 一般的으로 最低溫度에서 可能한 限 短時間에 加黃이 되게끔 해야 한다.

3) Ebonite層을 roller base로 形成시켜주고자 할때는 可能한 限 1時間程度 더 길게 加黃시켜줄 必要가 있을 때도 있다. 그러나 金屬軸의 속이 빈것이고 고무의 두께가 아주 두껍다면 Ebonite는 內部加熱源에 接近하여 있기 때문에 一般的으로 正常的인 加黃으로도 充分하다.

4) 金屬軸의 크기(或은 重量이나 幾何學的인 形狀)를 考慮한다는 것은 아주 重要한 일이다. orman[30]은 roller 속을 通한 傳熱에 있어서 直徑이 45cm, 길이가 300cm, 內徑이 27이고 兩端의 마개의 길이가 50cm임 金屬軸에 두께 2.5cm인 고무를 被覆했을 때의 model을 使用하여 傳熱關係를 究明했는데 結果로서는 고무 속을 通한 熱傳導는 金屬의 溫度를 實效性이 있을 만치 上昇速度가 되지 못했으며 兩端으로 부터의 熱傳導도 roller를 有效하게 加黃시켜줄 만치 充分하지 않았다고 했는데 結論으로서는 金屬軸의 中心部에 接한 고무는 加熱이 滿足스러울 만치 잘 되었는데 이때의 加熱方式은 內部蒸氣供給方式을 使用한 것이다.

큰 軸을 使用한 roller의 加黃이 가장 均衡되게 하자면 內部加熱方法이나 段階加黃法을 使用하는데 이 경우에 있어서는 加黃工程中에 溫度를 段階的으로 上昇시켜주는 것이다. 前述한 바와 같이 큰 軸에 所要되는 附加的인 時間은 重量과 形態에 따라 달라진다. 硬質軸은 "輕質"軸(兩端이 閉鎖된 속이 빈 管)과 "속이 빈" 軸(兩端이 完全히 開放되었거나 蒸氣가 自由로 드나들 수 있을 만치 適當한 구멍이 나있는) 보다 加熱時間이 더 所要된다. 輕質軸에는 斷熱空氣가 含有되어 있는 反面에 硬質軸은 外部칫수가 同一하다 하더라도 獨特한 蓄熱性이 있다.

290°F(143°C)範圍에서의 蒸氣加黃에 對해서 다음과 같은 規則을 내세우고 있다.

가) 軸의 許用差

속이 빈 軸에 對해서는 0이고 輕質 軸에 對한 加黃時間은 0~1時間이지만 속이 빈 軸은 輕質의 50%~

60% 사이이다. 硬質軸의 直徑이 $1\frac{1}{2}$인치까지는 0이지만 $1\frac{1}{2}$~3인치이면 250~260°F에서 1時間 加黃하되 6인치 直徑의 硬質軸에 對해 約 230~240°F에서 始作하여 各各 1時間을 4段階로 하여 加黃한다.

나) Ebonite—正常加黃을 超過하여 280~290°F에서 1時間 加黃. 단, 속이 빈 軸의 경우는 除外하며 만일 加黃工程이 2時間을 超過하면 許用差는 無視됨.

다) 고무—軸에 附屬되는 Ebonite에 對해서 許用差는 追加로 認定되며 1인치에서부터 3인치까지의 每 32等分에 대해 5分, 3~6인치의 每 32等分에 대해 8分, 그리고 6인치 以上이면 10分임. "段階"에 對한 總時間이 고무自體에 대해 計算된 時間을 超過할 경우 後者를 約 25% 줄일 수 있다.

라) 例—硬質軸의 直徑 4인치, Ebonite 두께 1/8인치, 고무두께 3/8인치일 때 加黃時間은 240°F에서 1時間, 260°F에서 1時間, 280°F에서 1時間한 후 290°F에서 1時間, 加黃하여 끝냄.

上記한 諸方法에는 融通性이 있다. 그 理由는 變則的인 경우가 생기게 되며 이럴때는 從來의 方法에 따라 加黃을 해주면 가장 安全하게 된다. 可能하다면 內部加熱을 해 줘야 한다. 配合—構造—溫度條件에 따라 加黃時間을 適切히 選擇하게 되지만 앞에 나온 方法들을 하나의 指針으로 使用하면 된다. 能熟한 技術者라면 傳熱—加黃條件에 對한 感覺이 있어야 하며 加黃工程을 自身있게 誘導해 낸다는 것은 거의 第2의 特性에 屬한다.

이제까지 나온 여러가지 資料에 對한 原理를 技術者가 알기 쉽게 解說한 것이며 thermocouple을 가지고 試驗해보는 것도 經驗과 自身을 얻기 爲해서는 重要한 것이다. Roller는 thermocouple을 使用하기에 아주 適合한데 이것은 roller內部에 導線을 아무 無理없이 裝置할 수 있기 때문이다. Roller 크기가 아무리 크다 하더라도 이 試驗을 몇번 해 보면 時間과 經費面에서 投資可能이 있다는 것을 알게 된다. 前述한 바와 같이 여러가지 方法으로 溫度關係를 plot해 보면 計算으로 하기 보다는 加黃狀態를 測定하는 便法을 알게 된다.

加黃狀態는 加黃物의 物性에 關해서 뿐만 아니라 多孔性, 變形 및 blooming에 關해서도 重要性을 갖는다. 製品의 加黃狀態에 對한 試驗은 物性을 여러가지 方法으로 測定해 보면 되는데 어떤 特殊한 配合物에 對해서는 銳敏하게 나타내며 어떤 경우에는 暗示的으로 나타나기도 하지만 加黃程度가 어느 程度되어야 하는가를 把握할 수는 있다. 이에 對한 試驗方法으로서는 다음과 같은 것이 있다.

가) 多孔性—慣例的인 觀察方法으로는 製品을 切斷하여 두께가 두꺼운 部分의 한가운데에 있는 多孔質에 對해 檢査하는 方法이다. 未加黃程度를 迅速하고 簡單하게 check할 수 있는 反面에 多孔性이 없을 경우 過加黃을 測定할 수 없게 된다. 그러나 바람직 한 것은 消費者가 여러가지 缺點을 먼저 發見하게 되는 것보다는 오히려 製造業者가 未加黃이나 其他 內在的인 缺點에 對해 認識程度를 높이든지하여 이것을 防止할 수 있는 手段을 强究해야 한다는 것이다.

나) 引張强度에 關한 諸物性—製品을 dumbbell形이나 strip狀으로 切斷하여 表面을 研磨等의 處理를 하지 않을 경우 引張强度와 modulus를 測定하면 實驗室的으로 加黃시켜서 된 것에서 求한 數値數와 比較가 된다. 試片을 切取할 때 製品의 斷面의 變化가 많고 두께가 얇은 것에 對해서는 注意를 하여야 하는데 이것은 特別한 平坦加黃用 配合이 아닐 경우 두께가 가장 얇은 斷面은 適正加黃이 되었을 때 두께가 두꺼운 部分은 未加黃이 되기 때문이다. 마찬가지로 試片의 表面(特히 切斷面)을 研磨處理 如何에 따라 最大 伸張率과 引張强度가 影響을 받게되며 이러한 理由로 해서 低伸張에서의 modulus値는 加黃狀態를 判斷하는데 가장 比較하기 쉬운 方法이 되고 있다.

다) 膨潤試驗—加黃物의 benzene中(或은 其他 適當한 液體나 混合液體)에서의 膨潤度를 測定하는 것은 sense가 있는 加黃試驗方法의 하나인데 다음의 경우에 對해서 適用되는 方法이다.

(1) 고무의 抽出成分의 含量이 많지않을 때

(2) 製品이 基準加黃을 받았을 때 여기서 取한 試片의 크기와 形狀이 비슷할 때

이 試驗에 對한 詳細한 것은 여러가지 方法에서 提示되고 있는데 例를 들자면 BS 1673의 Part 4 및 BS 903의 Part A16 같은 것이 있다. 膨潤加黃物의 compression modulus와 微視膨潤法은 이 分野에 있어서 漸次 널리 普及되고 있는 實情이다.

라) 遊離黃測定法—이 方法은 勿論 黃으로 加黃시킨 配合物에만 適用되는 試驗方法인데 앞서 나온 試驗方法들과는 달리 試片의 形狀에 따라 試驗方法이 달라지는 것은 아니다. 다시 말하자면 冷却後 加黃工程이 終了되었을 때 까지의 時間동안 結合된 黃의 量을 直接測定하는 化學的인 試驗方法인 것이다.

여기에 關한 標準試驗方法으로서는 BS 903의 Part B7이라든가 ASTM D297-67T에 나와 있는데 Strassburg[31]는 이 試驗方法을 고무製品의 加黃線圖 測定에 適用하였다.

마) 其他 試驗方法—여기에는 引裂强度, set性, 硬度, 接着性等의 여러가지 試驗方法이 있는데 이들은 使用한 調合에 對해서는 勿論 製品의 形狀, 크기 및

性質에 따라 方法이 달라진다.

結論的으로 指摘해둬야 할 것은 傳熱과 加黃에 關係된 일에 從事하고 있는 技術者라면 自己自身 固有의 規則과 簡單한 方法 및 技術을 自己가 몸담고 있는 現場이나 實驗室의 特殊條件에 適合하게끔 開發을 해 야 한다는 것이다.

이러한 여러가지 條件에 對해 硏究하다 보면 쓸모있는 方法들이 나타나게 되는 것이다.

1인치 slab을 302.5°F에서 press 加黃했을 경우에 對해 生覺해 본다면 數個 配合物을 300°F까지 溫度를 올리는데 所要된 時間은 266°F에서 이 時間동안에 加黃된 程度에 數値的으로 거의 同一한 結果를 보였는데 다시 말하자면 이것은 서로간에 通用될 수 있는 關係가 成立된다는 것이며 이 點이 바로 利點이 되는 것이다.

References

1) Langton, N.H., and Gunn, E.E., Proc. IRI, 4(3) (1957).
2) Charlesby, A., Burrows, J., and Bain, T., Rheology of Elastomers, p. 122, Pergamon Press, London (1958).
3) Black, R.M., Proc. IRI, 6(2), 45(1959).
4) Pearson, R.W., Trans. IRI, 38(1), 1(1962).
5) B.P. 922, 531(1963); Carbon Black Abstracts, Vol. 2, Abstract 675(1963).
6) "Ratocure" Regd. Trade Mark of American Biltrite Rubber Co. Inc, Boston Woven Hose Division.
7) Coulter, D.J.B., Rubb, Plast. Wkly., 141(22), 862(1961)
8) Walker, J., "Continuous Vulcanization," 9th Polysa, Conference(1963).
9) Schoenback, M.A., E.I. du, Pont de Nemours & Co (Inc), Report No. BL-357(1959).
10) Hughes, B.G., and Izod, D.A.W., RAPRA Research Report 101(1961).
11) Mille, R., B.P. 898, 830; RAPRA Abs., 5353 (1962)
12) Juve, A.E., and Beatty, J.R., Rubb. Wld., 131 (1) 62(1954).
13) Farbenfabriken Bayer, "Technical notes for the Rubber Industry," No. 25, p. 19, Leverkusen(1958).
14) NRPRA Technical Information Sheet No. 36 (1963).
15) "Users" Memorandum u-14, Part Ⅱ, Dimensional Stability and Thermal Expansion of a Particular natural Rubber Compound," British Ministry of Supply(London).
16) Weber, J.R., and Espinol, H.R., Rubb. Age., 100(3), 55(1998).
17) Claxton, W.E., and Liska, J.W., Rubb, Age, 95 (2), 237 (1964).
18) Frank, A., etal., Rubb. Chem. Tech., 35, 76 (1962).
19) Ambelang, J. C., et al., Rubb. Chem. Tech., 35, 92(1962)
20) Fisher, W.F., "Profile Vulcanization—A New Method for Measuring The Total Vulcanization History of Elastomers," Paper 22 presented to Division of Rubber Chmeistry, Am. Chem Soc. (1968)
21) Juve, A.E., Chapter 2, Vulcanization of Elastomers, ed. G. Alliger and I.J. Sjothun, Reinihold Publishing Corp., New York(1964).
22) Shepperd, J.R., and Wiegand, W.B., Ind. Eng. Chem., 20, 953(1928).
23) Australian Carbon Black Pty Ltd, "Influence of Storage time on Vulcanizate Properties of OE-SBR/NR, NR/BR and NR Based Compounds, Mebbourne (1968).
24) Buswell, A.G., and Sweeney, T., Rubb. J., 150 (2), 17(1968).
25) Technical Information Report R136, Imperial Chemical Industries Ltd. (1967).
26) Fletcher, W., RAPRA Research Report No. 171 (1968).
27) Freeman, H.A., Rubb. Age, 90, 779(1962).
28) Nikolov, N.S., Polysar Technical Report No. 62; 6A, Sarnia(1962).
29) Conant, F.E., svetlik, I.R., and juve, A.E., Rubb, Wld., 137, 856(1958).
30) Norman, R.H., Trans, IRI, 36, 272 (1960).
31) Strassburg, R.W., Rubb. Wld., 140, 865(1959).