

# 고무工業 技術情報

\*金 鍾 爽

=編輯者 註=

本 내용은 나날이 變化되는 고무製品 및 製造工程等 고무工業技術에 關聯된 事項들로서 우리 고무工業技術에 조금이라도 도움이 될까하여 海外 저널에서 拔萃 羅列한 것이니 參考하시기 바랍니다.

## 1. 고무의 可逆的 放射와 物理的 效果에 미치는 電子供給 및 受容 添加物の 影響

폴리머중에 어떤 芳香族 化合物을 넣게 되면 이온放射의 化學的 影響이 緩和되는데, 芳香族아민, 퀴논은 니트릴고무, 폴리부타디엔고무, 天然고무 등을 기초로 한 고무혼합물의 耐放射性을 效果的으로 增加시킨다는 것은 잘 알려져 있고, 이 化合物의 防護作用은 無變形 및 變形狀態로 照射한 試料의 殘留變形, 壓縮變形程度에 對한 影響度로 評價한다.

페놀 β-나프틸아민은 니트릴고무의 熱加黃物에 照射하여 應用緩和速度가 감소할 때까지 확인되며, 電子供給體, 電子受容體를 添加物에 넣을 경우에는 엘라스토머의 照射와 物理的 效果(可逆性), 또는 크리프의 速度, 化學的 應力緩和速度가 照射에 의해 急激히 증가되거나 照射를 감소시키면 初期의 값으로 나타내게 된다.

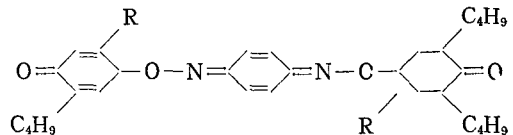
電子供給 및 受容體 添加物로서 芳香族 有機化合物 特히 아민타입의 파라옥시페놀 β-나프틸아민, 퀴논, 페놀옥시페놀 β-나프틸아민, 트리페놀아민, 디페놀아민 등이 있는데, 添加量은 니트릴고무 2~3중량백치, 스테아르산 2, 아연화 5, 티우람 3, 카아본블랙 60, 디부틸푸달 5, 황 1 정도이다.

γ線照射 7 Mrd로 加黃시킨 것을 化學的 應力緩和作用으로 檢討해 보면 0.25 Mrd/sec의 放射線이 해당되는데, 結論으로 이 添加物을 實際로 可能한 限 最

大의 濃度로 넣어도 광범위한 溫度範圍에서 엘라스토머중의 可逆的, 放射 및 物理的 效果에는 그다지 큰 影響을 끼치지 않는다는 것이다.

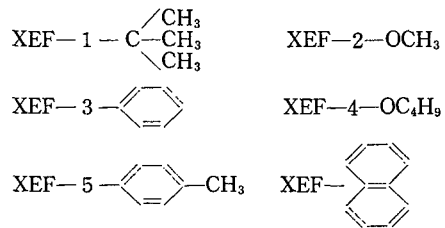
## 2. 퀴놀디에테르 부틸고무의 새로운 加黃劑

부틸고무를 低溫加黃하는데 加黃系로서는 二官能 퀴논디옥심의 酸化劑를 使用하고 있으나, 遷移原子價 金屬 屬酸化物(MexOy)의 퀴논디옥심, 또는 n-디 니트로벤졸을 使用할 때는 原則적으로 니트로소化合物과 併用하는 것이 普通이지만, 이 加黃系에는 MexOy 粒子의 表面가 가까이에 橫結合分布가 不均一하게 되어 부틸고무加黃에 n-퀴논디옥심과 2,4,6-페놀과 퀴놀디에테르(XEF)의 使用를 檢討했는데 XEF의 一般式은 다음과 같다.



檢討된 化合物의 R 라디칼의 構造는

에테르 R



結果的으로 XEF의 活性은 페노기질 라디칼의 特性을 變化시키지만 溶媒의 種類를 變化시키면 調節이 可能하며, 퀴놀디에테르 XEF-3, XEF-5는 부틸고무를 40°C에서 또 別 分留物은 95%까지 하여 加黃할 수 있는데

\*國立工業試驗院 고무研究室長

이때 얻어진 加黃物은  $n$ -퀴논디옥심과  $MnO_2$  및  $n$ -디니트로벤졸로 加黃시킨것 보다 오히려 物性값이 우수하게 나타났다.

### 3. 테트라메틸 디 설파이드의 毒性에 對해서

高度의 生物學的 活性을 가진 化合物中에 넣는 것으로는 테트라메틸 디 설파이드(TMTD)가 있는데, 이는 고무 및 農業에 널리 使用되고 있으며, 이 TMTD를 물, 空氣와 함께 動物의 組織中으로 複合하여 넣을 경우 및 고무배합물에 다른 配合劑로 混合되는 데, 특히 디케놀구아니진 및 네오존D와 함께 混合되는 경우 毒性에 對해 評價할 必要가 있는데 實驗結果 組織에 미치는 TMTD의 一回限 複合作用은 물과 空氣에서 各 媒體中  $\frac{1}{2}$  Limac TMTD에 對應하는 濃度에서는 최종 값과 같은 總合效果를 나타내며, TMTD가 總合作用에 미치는 영향중에서도 가장 중요한 역할은 吸入要因이 된다는 것을 注目할만 하며, TMTD와 DFG 또는 네오존D와의 混合作用特性은 二元混合物의 濃度에 관계되고, 또 個個의 配合劑의 比率와 이를 넣는 順序에도 관계가 되는 것이다.

### 4. 小變形時 고무의 強度特性에 미치는 화이버 및 充填劑의 影響

小變形時에 고무의 強度特性을, 그 化學的 構造를 變化시켜 強化하는 方法의 하나인데, 폴리머에 機械的인 作用으로 配列을 調節하여 分子에 方向性을 주고, 이를 固定하는 方法으로 硬質폴리머의 強度附加에도 利用된다.

結晶화된 硬質폴리머를 配向할 때는 지름이 다른 마이크로粒자를 少量(1~3%) 넣어도 可能할 뿐 아니라, 材料強度도 約 1.5倍程度 向上되고, 天然고무 및 合成고무를 加工하는 工程에서 機械的으로 分子에 方向性을 주어 加黃고무를 強化하는 效果는 엘라스토머의 緩和工程速度가 크고, 특히 高溫加黃할 때 이 傾向이 있으므로 比較的 낮은 때가 좋으며, 화이버狀의 充填劑綿, 亞麻, 레이온 나일론, 테프론등을 엘라스토머중에 添加하게 되면 그 切斷面이 變形하지 않는 限 引張限界內의 強度는 현저하게 向上되나 고무의 破斷伸張率은 急激히 低下되므로 破斷張力은 實切斷面이 同요되어 減少한다.

아스펙트비(길이에 대한 지름의 비)가 큰 充填劑가 小變形時 고무의 強度에 미치는 影響에 對해서는 데이터가 없어 여러가지로 檢討를 하고 있는데, 아스펙트비를  $10^3$ ,  $10^2$ 으로 變化시키고, 材料도 여러 種類로 선택

하여, 熱에 依한 直線的인 擴大效果에서도 큰 方向性 異方性 및 強度는 充填量이 좋은 材料에서도 5~30重 量랫치의 配合量으로 하는 경우도 있다.

고무強度付加效果는 充填材料粒자의 異形性이 크면 크고, 硬度가 낮으면 크게 되는데, 가장 強度付加效果가 큰 것은 화이버狀 充填材料를 넣어 짧은 時間으로 하는 경우일 뿐 아니라, 配合量의 增加, 質의 堅固性, 또는 粉末化 및 混練等이 관계가 되는 것이다.

### 5. 고무結晶化 條件下에서 시일팩킹의 復元力과 溫度損失

시일材料로서 고무의 主要媒介變數는 復元力 溫度損失인데, 이는 高彈性狀態를 가진 限界溫度領域을 特徵으로 하기 때문이며, 加黃고무를 結晶化 하게 되면 시일용 팩킹의 復元力溫度損失은 增加하는데 實際로 結晶化는 試料(폴리이소와  $\alpha$ 메틸스티렌고무와의 混合) 및 天然고무로 된 팩킹의 復元力效果의 값은 0 이하가 된다.

팩킹 및 標準試料의 形狀復元能力은 고무와 같이 壓縮程度로 結晶化하는 工程에서 低下하는 速度로 하는 것은 各各 다르며 圓形斷面의 팩킹에 對해서는 고무結晶化의 動態에 따라 콜마크고라후아우람等式에 따라 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_{\tau}/C_{\infty} = 1 - \exp[-(\tau/\tau_0)^n]$$

$C_{\tau}$ 은  $\tau$ 의 고무結晶度,  $C_{\infty}$ 은 結晶化終了時的 것인데 여기서 媒介變數  $\tau_0$  및  $n$ 은 팩킹의 壓縮程度增加와 더불어 낮아지는 값이다.

### 6. 特殊用 고무部品

宇宙 로켓트停留場과 地球를 往復하기 위한 特殊飛行機用部品の 技術解説은 다음과 같다.

1) 타이어速度는 250mph, 耐熱  $93^{\circ}C \sim -54^{\circ}C$ , 카아커스配合은 天然고무 使用.

2) 外壁耐熱性 最高速度는 17,000mph 空氣層 突入時 摩擦熱에 견디기 위해 듀폰社製 Nomex(耐熱溫度  $427^{\circ}C$ ) 被覆.

3) 燃料탱크는 耐熱性 이소시아네트系 우레탄을 使用한 新型 TPS(熱保護系) 構造.

### 7. 에너지節約 時代의 고무配合劑의 再評價

카아본블랙은 石油資源을 100%로 하여 製造되어 값싸고 多量으로 使用되는 補強劑로 各광을 받고 있으며 실리카系도 原料面으로는 非石油系이지만, 그 製造法

에서 反應, 沈澱, 乾燥에 많은 動力熱에너지를 消費하는 傾向이 있어 資源 및 製法上의 에너지節約面으로 볼 때 클레이 및 탄산칼슘系 고무配合劑를 再認識 할 필요가 있으며, 탄산칼슘도 가장 값싼 原料, 粒子의 微小化, 表面處理技術로 우수한 補強性を 나타내고 있어 現在 美國에서는 서멀블랙 代用品으로서 소프트카 아본블랙과 補強性 炭가루의 블렌드配合이 實施되고 있다.

### 8. 新型粉末 合成고무 Norsorex (폴리노르보넌)

프랑스 CdF化學이 開發하여, 美國시어나마이드社가 商品化한 것으로 EPDM에 第3폴리머 노르보넌을 重合한 새로운 合成고무인데 폴리머는 글라스轉移溫度 (T<sub>g</sub>) 35°C에서 熱可塑性油를 多量 넣게 되면 T<sub>g</sub>가 낮아져 熱硬化性 엘라스토머로 變한다.

不飽和도가 適當히 殘存하여 普通 黃이나 過酸化물에도 架橋가 可能할 뿐 아니라 多量の 기름(最高 800phr)을 配合할 수 있다는 것이다.

製法도 簡單하여 에틸렌과 시크로펜타디엔을 Diels-Alder의 縮合反應으로 노르보넌을 合成하여 이를 開環과 함께 鎖狀으로 重合시켜 폴리노르보넌 合成고무狀으로 되는데, 硬度는 쇼아 A로 10度 程度로 아주 유연한 고무이나 普通 硬度의 고무製品도 可能한데 이때는 200phr의 기름과 200phr의 HAF 및 실리카等の 強力한 補強劑를 첨가 시킬 필요가 있는 것이다.

### 9. 高壓用 고무호오스의 새로운 製法

美國 제쉬고무가 듀폰社의 新型 aramid fiber, 商品名 Kevlar을 使用해서 耐壓 35kg/cm<sup>2</sup>의 油田發掘用 및 海岸浚渫用 등으로 고무호오스의 量產高速化에 成功한 것인데, 호오스카아카스의 고무도 Kevlar의 接着強度, 3/8" 두께 카아본스티렌의 팻핑이 이의 技術的 要所로 되어있다.

### 10. 캐스팅法에 의한 타이어의 開發

화이어스톤社의 液狀고무 캐스팅法에 이어 第2彈으로 이번에는 굼리치社에서 發表되었는데, 이는 Polyair Cast-tire라고 하는 液狀 射出成形法(LIM)으로, 機械는 오스트리아의 Polyair Maschinenbau社로부터 提供받은 것인데, 캐스팅타이어는 종래 고무타이어 製造設備의 20~40%의 아주 낮은 資本이 必要할 뿐 아니라, 小型 乘用車用으로 特別히 有望하며, 特徵으로서는 纖維 및 金屬材料를 使用하지 않으므로 고무의 리사이클도

쉽다는 것이다.

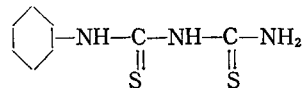
### 11. 고무配合表의 最適化를 위한 實驗計劃法

여러가지 配合物에 混合物이 들어있는 고무配合物의 主要成分을 同時에 最適化하는 것으로 다른 종류의 고무를 量的關係로 선택한다는 것은 고무配合表를 檢討하는 典型的인 問題의 하나로서, 이 目的을 위해 Scheffe의 신포렛스마도릿스實驗計劃의 要因을 結合하여 利用하는 方法인데, 이 實驗計劃을 3元고무로 混合되는 代表的인 트레드고무를 檢討하여 最適配合表를 決定하는데 利用하였다. (폴리이소프렌, SBR, 폴리부타디엔)

폴리이소프렌과 SBR은 批량 0~100, 폴리부타디엔은 0~50의 範圍로 變化시켜 總計 100으로 하였으며 6가지의 主要配合劑를 넣는 한편 同時에 다른 2가지의 促進劑를 넣어 比較評價하였는데 計算式算出은 EDP를 使用하였고, 最適條件에 알맞는 計算값은 폴리이소프렌 20, SBR 30, 폴리부타디엔 50, 黃 1.9 등으로 하였을 때이다.

### 12. 클로로프렌고무의 새로운 加黃促進劑

金屬酸化合物과 같이 멜카프단을 調整하여 클로로프렌고무의 加黃促進을 위한 것으로 有機促進劑 特別히 티오아미드基를 包含한 化合物이 利用되는 나이릿드 P의 促進劑로서 ω-페놀디지오비렛드의 適用을 檢討하였는데 이 化合物의 構造式은 다음과 같다.



이는 코오크스의 誘導品으로 製造되는데, 이 化合物의 分子量은 211.3, 灰黃色의 粉體, 融解點은 156~160°C, 密度는 1.4×10<sup>3</sup>kg/cm<sup>3</sup>로서 實驗結果 ω-페놀디지오비우렛드는 加黃促進 효과가 크고 加黃溫度를 210°C까지 올릴 수 있어, 이 ω-페놀디지오비우렛드를 含有하는 加黃고무의 強度指標는 變化가 없어, 이 새로운 加黃促進劑는 加黃나이릿드 P의 物性水準을 向上시키고, 高溫壓縮時의 殘留變形의 蓄積이 적다는 結果를 얻을 수 있는 것이다.

### 13. 부타디엔니트릴의 耐蝕性放射 加黃고무

液狀侵蝕性媒體中에 黃加黃시킨 부타디엔니트릴고무를 오래동안 作用시키게 되면 強度特性이 나쁘게 된다는 것은 잘 알려진 事實이므로 配合成分을 적게하여 放

射線加黃을 하여, 니트릴고무가 液狀侵蝕媒體에 對해 強度가 低下됨을 막고 增進시키는 方法을 檢討하였다.

配合는 디메틸페놀마레이미드(DMFM), 에폭시수지 ED-5, 카아본블랙으로서는 PM-75를 넣어 檢討하였는데 마레이미드는 放射線加黃의 感應劑로서 높은 에너지放射線下에서 고무의 構造網中에 C-C結合을 包含한 디마레이미드의 마디를 生成하며, 에폭시수지는 放射에서 고무의 構造形成을 強化하는데 그 目的이 있는데 니트릴고무 100에 對해 DMFM은 10, 에폭시수지 ED-5는 5, PM-75는 50으로하여 配合했는데 시료는 Co<sup>60</sup>의  $\gamma$ 線照射, 0.45Mard/h의 吸收量, 30°C에서 5~25Mard의 範圍에서 實驗한 結果 最適強度特性은 10~15Mard에서 부타디엔 니트릴(40)고무에서 얻어졌다는 것이다.

#### 14. 부타디엔니트릴고무性質에 미치는 오일添加劑의 影響

物理적으로 侵蝕성이 있는 媒體와 接觸하고 있는 엘라스토머의 作用에 對해 充分히 研究되어 있기는 하지만 오일에 石油化學添加劑를 加했을 때 加黃고무에 어떤 作用이 미치는가에 對해서는 實際로 없다고 보는 것이 좋을 것 같다.

여기에 紹介하는 것은 널리 사용되는 모터오일, 트란스미손오일을 1~12% 넣어 耐油性非充填의 標準니트릴고무에 比해서 添加劑가 어떤 影響을 미치는가에 對해 檢討한 結果인데 加黃劑로서는 티우담, 페로옥시몬 F-40, ST+헥사카로로파라키시를 등을 變化하여 實驗計劃의 2元을 適用시킨 것으로 니트릴고무에 影響을 주는 것은 알킬페놀바름과 디알킬디지오포스페이드亞銜의 混合物이고, 가장 影響을 적게 주는 것으로는 솔포네이드칼슘과 폴리메틸실록산으로 되어있다.

#### 15. 螢光性 및 蓄光性 실리콘고무

실리콘고무와 螢光顏料로서 開發된 것이 螢光性실리콘고무인데 이는 주로 内部用品과 宣傳廣告用裝飾材料 등으로 쓰이고, 蓄光性실리콘고무는 실리콘고무에 螢光顏料를 配合하여 製造되는 데 光에너지를 吸收하여 어두운 곳에서 燐光을 나타내는 性質이 있는 것이다.

#### 16. 加黃고무表面의 이온법에 의한 브롬화의 메카니즘

고무製品의 技術改良法의 하나로서 할로겐화에 의한 加黃고무表面에 佛素化, 鹽素化, 臭素化라는 變성이 있는데, 이온법에 의해 加黃고무表面을 臭素化하는 方法으로서는 活性狀態에 있는 臭素를 含有한 觸媒에서

臭素鹽水溶液으로 處理된다고 要約할 수 있겠으며, 이 臭素化工程은 實際로 加黃고무의 初期強度特性에 影響이 미치게 되어 고무表面이 매끄러워져 摩擦係數가 현저히 낮아지고 加黃고무의 接着指標가 向上된다.

이 加黃고무表面의 臭素化工程 메카니즘에 대해서는 폴리이소프렌 및 SBR로 充填劑를 넣지 않은 것에 對해서도 檢討되었으며, 赤外線吸收스펙트럼에 나타난 것을 보면 臭素化工程에서는 폴리머중의 二重結合數와 메틸基의 數가 減少된다는 것이 證明되어 結論으로 巨大分子폴리이소프렌은 주로 메틸基가 二重結合에 따라 相互作用하고, SBR인 경우에는 주로 二重結合에 따르게 되어 加黃고무의 表面에너지는 폴리머에 붙는 臭素量의 增加와 더불어 正比例한다고 볼 수 있다.

#### 17. 加黃고무의 가스透過性

튜브레스타이어와 같이 氣密性을 保持하기 위해 가스透過성이 적은 부틸고무, 니트릴고무, 클로로프렌고무 등이 널리 사용되고 있는데 氣密性 고무製品을 만드는 경우 폴리머를 複合한다는 것은 그 나름대로 目的이 있겠으나, 고무의 量을 어느 정도로 하여 加黃條件을 어떻게 하면 加黃製品의 가스透過성이 적어지느냐 하는 것은 實際로 어려운 問題인 것이다.

熱力學上 不相溶性의 고무 클로로부티렌과 폴리부타디엔, 또 부타디엔니트릴고무와 폴리부타디엔으로 가스透過性的의 變化를 檢討하였는데 加黃고무의 가스透過性測定은 壓縮가스로 窒素를 사용한 特別한 計測器로 眞空計法으로 하였다. 測定結果는 確率信賴度  $\rho=0.95$ 로 스텐던트判別式으로서 不測의 結果를 選擇의 由로 選別하도록 最小自乘法으로 處理한 結果 個個의 폴리머 가스透過性的의 差異가 큰 것에는 複合加黃고무의 가스透過係의 값이 현저하게 낮아짐을 알 수 있는데 이 規則性은 카아본充填, 非充填 어느 것에도 넓은 溫度範圍에 까지 미친다는 것이다.

고무중에 透過성이 적은 폴리머의 量을 多量으로 하였을 경우 擴散工程의 活性에너지는 커지는 반면 合成한 것보다는 적은 값으로는 되지 않으며, 폴리머系中 活性에너지 가스의 變動은 溫度가 上昇될 때에도 낮아진다. 고무의 가스透過係數의 값은 고무混練時間을 길게 하여도 낮아질 수가 있는데, 이는 많은 量의 고무중 에 空間數가 많아져 고무 가운데를 가스가 擴散하여 지름이 크게되어 擴散係數값이 적어지는 원인이 되기 때문이다.

#### 18. 우레탄고무 베어링의 壽命

實際의 稼動條件으로 3年間の 使用과 맞서는 連續

50시간의 라보테스터로 시험한 우레탄고무베어링은 標準고무製品에 비해 摩耗가 3배나 좋으나 종래의 製品은 베어링에서 1.58mm, 샤프트에서 19mm의 지름 摩耗가 생겨나지만 du Pont의 Adiprene우레탄고무에서는 摩耗가 적어 샤프트에서 0.635mm程度的 耗損밖에 되지 않았다.

또, Adiprene의 特徵은 侵蝕性 藥劑에 對해 대단한 耐性을 가지므로 MFV Karenza의 漁船에 使用된 폴리우레탄 베어링은 1,700時間의 運轉 및 延 4,000時間以上の 引擎運轉에도 샤프트와 함께 아무런 異狀이 없어 現在 電氣分野와 腐蝕防止用 베어링製造에 使用되고 있다.

19. 고무金型的 淸淨法

종래의 金型을 直接淸掃하는 方法과는 전혀 다르게 特殊고무 配合物로 성형가황하여 金型에 붙은 汚物을 흡수하는 것이며, 믹싱로울을 깨끗하게 하려면 천연고무를 淸掃고무에 넣어 같은 方法으로 하면 되는데 金型의 汚物除去用 配合表는 다음과 같다.

金型的 汚物除去用 配合表

배 합 제	A배합	B배합
EPDM	100	100
실리카	20	20
AMP <sup>1)</sup>	30	—
PGA <sup>2)</sup>	—	30
디쿠밀 퍼옥사이드	9	9
황	0.3	0.3
산화티탄	10	10
아연화	5	5
스테아르산	1	1
계	175.3	175.3

1) 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol(AMP)  
2) Polyglycolamine(PGA)

耐熱耐老性인 EPDM의 경우는 Vistalon 2504를 過酸化 物과 소량의 황으로 共加黃하며, 有效劑로서 汚物을 極性폴리알코올로 膨潤分解시켜 加黃에 따라 吸收除去되므로 구하기 쉬운 트리에탄올아민(실리카活性劑)로서도 效果가 있는 것이다.

20. 合成고무용 熱比重分析

合成고무의 카아본마스터벳치의 카아본 配合量等을 10分 以內로 分析할 수 있는데, 그 原理는 電熱分解法

으로 카아본의 燃燒減量을 電子回路曲線上에서 求하는 것으로 合成고무폴리머종의 카아본과 區分되어 化合物과 遊離카아본의 燃燒速度差異에서 쉽게 檢討될 수 있으며, 實驗結果 25% 配合에 對해 24.98%, 35% 配合에 對해 34.90%의 測定값을 나타내 대단한 精度를 표시하고 있는 것이다.

21. 천연고무와 粉末加黃고무의 分散系에서 加黃構造와 性質

이 混合物의 性質과 加黃構造와 關聯하여 加黃劑의 種類, 加黃網相의 媒介變數, 천연고무와 粉碎加黃고무의 總分散系가 그 生成物의 性質에 미치는 影響을 檢討한 것인데 分散系로서는 50%의 카아본블랙에 시스부타디엔고무, 같은 成分의 粉碎加黃物, 加黃系로서 黃, 페놀B와 橋脂를 配合하여 加黃溫度 406°K, 416°K 426°K에서 全黃, 自由黃의 移動分布, 時間의 經過와의 關係, 橫結合濃度와의 關係 및 그 加黃劑의 種類에 對한 變化, 또 粉碎加黃고무의 含有量을 0~50%까지 變量시킬 경우 加黃系를 2가지로 變化시켜 100% 모듈러스, 引張強度 및 引張耐久性에 對해 檢討한 것이다.

一般的으로 粉碎加黃物이 增加하면 여러 物性은 낮아지나 耐久性에 對해서는 黃+加黃促進劑의 경우 粉末고무가 20%含有되었을 때 가장 큰 값을 나타낸다는 것이다.

22. 複合폴리머와 加黃고무表面層의 狀態와 耐오존性과의 關係

飽和폴리머 30~40%를 不飽和 高무中에 넣으면 고무의 耐오존性이 좋아진다는 것과 EPT고무가 保護效果가 있다는 것은 다이는 사실이다.

不飽和 高무中에 分散되어 있는 폴리머의 粒子가 오존에 의해 微細한 그락그의 增大成長을 機械的으로 妨害한 다고 생각되는데, 最適의 防護效果를 나타내기 위해서는 飽和폴리머가 不飽和相을 生成하는데 微細하고 均一하게 混合物中에 分散할 必要가 있는 것이다.

한편, EPT고무는 不飽和高무를 含有한 混合物中에서 가장 큰 粒子(200μm<sup>2</sup>의 면적)를 生成하는 傾向이 있고, EPT고무의 오존防護作用의 原因의 하나로서 不飽和高무를 含有한 混合物中에 擴散한 加黃고무表面에 EPT濃도가 增加된다는 假說인데, 이를 뒷받침하기 위해 폴리이소프렌고무, 니트릴고무, SBR과 EPT를 混合하고, 佛素고무, PIB-118과도 混合하여 比較檢討한 結果 不飽和高무中에서, EPT고무는 混合物의 加黃고무中에서 얇은層의 表面形狀으로 多量 介在하는데 비해

PIB 및 佛素고무는 比較的 均一하게 容積全體에 擴散된 것으로 나타나 이것이 EPT고무의 높은 오존防護作用에 하나의 原因으로 된다는 것이다.

### 23. 加黃고무中 充填纖維의 表面改質이 補強效果에 미치는 影響

엘라스토머의 補強은 球狀粒子로 充填하는데 補強方法의 하나로서 엘라스토머에 方向性構造를 만들어 이를 異方性의 充填材로 固定化하는 方法으로 이 경우 異方性材料로서 5~10重量 벤티를 넣는데, 이때 엘라스토머의 補強效果는 一定荷重으로 切斷하는 方法으로 나타나 普通 200~300%가 增加한다.

폴리머중 顔料 및 充填材料의 活性는 物理化學的 또는 放射線그라프트를 모노머 表面에 나타내던 增大하며, 또 表面活性物質로 充填材料에 吸着시켜 改質하는 方法도 있는데 여기서 紹介하는 것은 SBR에 對해 表面改質된 纖維補強材가 補強效果에 어떠한 作用을 미치는가를 檢討한 것으로 纖維는 아스베스토스, 綿을 對象으로 하였다.

위의 改質法 以外에도 톨루엔中에서 올레인酸마그네슘 10%溶液에서 하는 吸着改質도 있는데, 이 改質纖維材를 補強劑로 使用하면 切斷時 加黃고무의 耐久壽命은 大變形時를 除外하고는 約 2倍 以上の 補強效果를 나타낼 수 있다는 것이다.

### 24. 고무와 布材料의 耐熱老化性에 對해 엘라스토머 및 布의 種類的 影響

近來에 와서 고무와 布의 膜이 高溫, 高壓에서 널리 使用되는데 이에 따른 膜의 有用性은 엘라스토머의 種類에 따라 다르기도 하지만 補強布의 強度에도 어느 程度 保存되나 必要한 溫度範圍에서 彈性을 保持할 수 있다는 등의 一連의 因子에 關係되는 것이다.

熱老化工程에서 엘라스토머의 種類, 纖維의 種類에 따라 強度에 미치는 變化를 檢討한 것으로 폴리아미드 纖維를 부타디엔니트릴고무, 클로로프렌고무, 佛素고무에 浸漬을 하고, 芳香族폴리아미드, 폴리에스틸纖維를 佛素고무에 浸漬하여 본 結果 熱老化가 강한 것은 芳香族 폴리아미드纖維이고, 弱한것은 폴리아미드纖維로 나타났다.

그러나 폴리아미드纖維에 부타디엔니트릴고무를 붙인 布는 長期間 初期의 強度와 彈性을 保持하였으며, 또 클로로프렌고무를 붙인 布에서는 熱老化에서 長期間 견디었다.

### 25. 天然고무의 改良

豫測되는 고무消費量은 1980년에 1,450萬 t, 1985년에 1,850萬 t, 1990년에 2,300萬 t으로 되어 날로 增加되는 현상을 보이고 있으나, 天然고무의 市場占有率은 오히려 30%, 28%, 26%로 低下되고 있어 石油價格上昇과 에너지危機에 따라 天然고무의 役割은 아주 重要하게 되어 고무나무의 品種改良과 藥品의 利用을 適切히 하여 生産性을 높일 必要가 있는 것이다.

天然고무를 化學적으로 變性시켜 特殊한 性質을 갖게 하는 研究가 進行되어 니트로소化反應에 의해 우레탄架橋가 可能한 고무로 하여 製品의 耐熱 및 耐老化性이 改善되고, 아조化反應에 의해 실리카系 充填劑와 反應하는 고무가 얻어졌다.

라텍스에서 에폭시化를 行하면 그 程度에 따라 硬質 플라스틱, 耐摩耗性 및 耐衝擊性을 向上하고, 또 耐油, 耐오존性을 부여하는 등 다른 폴리머에서는 볼수 없는 特性이 생기며, 또한 結晶性 폴리머와 混合하면 어떤 것은 側鎖에 適當한 크기의 基를 그라프트하여 고무를 改質하는 方法도 있는데 實用化하는데는 特性과 함께 經濟性을 充分히 考慮할 必要가 있으며, 고무의 生産을 增加시키기 위해서는 헤비아고무以外의 植物에 對해서도 開發해야만 될 緊急한 問題를 안고 있는 것이다.

### 26. 클로로프렌고무의 結晶化

室溫에서 클로로프렌고무가 結晶화된다는 것은 잘 알려져 있으나, 加黃工程에서 이 고무의 結晶化도는 原則적으로 낮아지기 쉽다.

고무의 種類와 加黃系의 種類가 加黃고무의 結晶化 傾向에 미치는 影響을 보면 結晶化 程度가 다른 나이리트 KR-A(11.4%), P(22.3%), NT(27.0%)를 對象으로 하고, 加黃系로서는 ZnO(5)+MgO(4), ZnO(5)+MgO(4)+피코카제인(1), 티우람(1.5)+DFG(1.5), 黃, 黃(3)+티우람(1.5), ZnO(5)+MgO(4)+黃(1.5)+티우람(1.5)을 使用한 것인데 어느것이나 고무 100에 對한 重量%이다.

結晶化도는 赤外線스펙트럼과 X線構造解析方法을 택했는데 室溫에서 X線解析法에서는 모든 加黃物은 實際上 非晶質이나 例外로는 나이리트 NT에서 그 초기 結晶化도는 가장 높고, 같은 나이리트 NT基의 加黃物에서도 黃加黃物은 非晶質이었다.

이들 고무의 結晶化는 室溫에서 2個月 以上 放置했