

라텍스의 配合과 加工

崔 在 煥

序 言

라텍스工業은 一般的으로 固形고무에 比해서 素練工程을 하지 않고 配合에서 製造加工에 이르는 工程에 大規模의 生産 加工設備가 必要하지 않아 간단한 設備만으로 生産이 可能하다. 칩적제품은 라텍스 配合液에 成形型을 칩적하여 만든 필립상의 成形品을 총칭한 것이며 이 칩적제품이 라텍스공업의 기술전반에 대한 指標라 할수 있다. 칩적방법에 의하여 만들어 지는 제품은 가정용 및 공업용 장갑, 지삭크, 얼음주머니, 젓꼭지, 풍선, 콘돔 등이다.

오늘날 산업의 발달과 더불어 라텍스제품의 수요가 점차 증가되고 있으며 새로운 라텍스제품의 개발이 급진적으로 이루어 지고 있는 실정이다. 그리고 라텍스제품은 예 멸존 라텍스용액으로 加工하기 때문에 理論과 加工이 매우 어려운 分野이다.

본 장에서는 라텍스제품의 基本配合, 配合劑의 使用 및 加工方法등을 소개하고자 한다.

1. 라텍스의 配合

1) 基本配合과 性質

오늘날의 라텍스 工業의 範圍는 아주 넓어서 使用 目的에 따른 配合이나 加工技術은 多種多樣하며 여러종류의 加黃系가 使用되고 있다.

여기서 라텍스에 對한 加工法을 固形고무의 경우와 比較해 보면

(1) 라텍스는 水中에 폴리머가 분산된 것이므로 固形고무에 比해 粘度가 상당히 낮기 때문에 큰 동력을 요하는 混合 로울러와 加工장치가 必要하지 않고 비교적 간단한 설비로 加工된다.

(2) 라텍스는 물을 함유하고 있기 때문에 固形고무와는 加工法, 配合劑가 다르다.

以上의 結果에서 比表面積이 큰 浸漬製品, 필립고무, 糸고무, 도로, 종이가공, 접착제 等に 實用化되고 있으며 라텍스는 水中에 고무입자가 分散되어 있는 특수한 형태를 가진 것이므로 固形고무와는 相違點이 있다.

1.1. 고무 라텍스의 基礎的 加黃配合 技術

1.1.1. 라텍스의 加黃反應

일반적으로 固形고무에 實用化되고 있는 加黃法의 거의가 라텍스에도 가능하다. 아주 보편적인 加黃劑는 황이며 使用하기 쉽고 가격이 저렴하며 加黃고무의 物性이 우수한 것이 특징이나 耐老化性이 나쁜 결점이 있다.

그 외의 方法으로 라텍스에 架橋효율을 높이기 어려운 티우람제의 無黃 加黃도 최근에는 치오우레아를 병용하여 100℃ 이하에서도 完全한 加黃을 시키는 것이 가능하다.¹⁾

유기 과산화물에 의한 加黃도 예를 들면 t-butyl hydroperoxide (t-BHPO)와 tetra e-

Table 1. 고무 라텍스의 加黃方法

라텍스	加黃法 열처리 또는 열처리 없는 상태	황 가 황			티우람가황		과산화물가황	금속산화물	수지 가황	× : 가교가 안됨 ○ : 불충분한 架橋 ◎ : 가교한다
		前加黃法	프레스가황	ZnO 없는가황	前加黃法	프레스가황				
NR	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	○	
SBR	×	○	◎	×	×	×	○	×	○	
NBR	×	×	○	×	×	×	×	×	○	
CR	×	×	×	×	×	×	×	◎	○	

Table 2. 各種 라텍스 加黃物의 性質

(注 : ◎ ; 優, ○ ; 良, △ ; 可, × ; 不可)

라텍스	區分 加黃系	配合라텍스		加黃고무의 性질						加黃고무의 耐油 耐藥品性						
		定 定性	젠 강도	피막 形成 性	인장 강도	신 율	반발 탄성	내노 화성	내마 모성	물	강알 카리	강 산	알 콜	유 기 산	케 톤	벤 젠
NR	황	△	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	○	○	◎	×	△	×
	과산화물	◎	△	○	◎	◎	○	○	○	○	○	○	◎	×	△	×
	티우람	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	○	◎	△	△	×
IR	티우람	△	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	○	◎	×	△	×
SBR	황	○	△	○	△	◎	○	△	○	◎	○	○	◎	×	△	×
C-NBR	ZnO/S	◎	○	○	◎	△	○	◎	○	○	○	△	◎	△	○	○
UR	-	○	△	◎	○	○	◎	○	○	△	△	△	△	×	△	○
CR	ZnO/S	◎	○	○	◎	◎	○	◎	○	○	○	◎	◎	○	○	△

thylene pentamine(TEPA)와 같은 것이 60~70 °C 정도의 저온에서도 반응활성이 높은 Redox 개시제에 의해서 100°C 이하 온도에서 용이하게 加黃된다.²⁾

여기서 얻어진 完全 前加黃 라텍스는 아주 안전하고 순도가 높은 투명피막이 얻어지고 耐老化性도 좋다.

또 γ선을 使用해도 라텍스 加黃이 가능하며 이것은 과산화물 加黃라텍스와 유사한 性質을 나타낸다.

라텍스의 경우는 물이 加黃促進劑로서 작용하여 固形고무의 γ선 架橋의 경우보다 강도가 높은 피막이 얻어진다.³⁾

1.1.2. 加黃形式과 加黃方法

라텍스의 加黃形式은 Table 3과 같이 大別

된다. 라텍스를 完全히 加黃하는 前加黃과 건조 후에 加黃하는 後加黃의 方法이 있다.

加黃하는데 使用되는 약품은 水中에 分散하거나 또는 수용액으로 使用하여야 한다. 이 약

Table 3. 라텍스 加黃形式

加黃形式	적용라텍스
完全 前加黃 (full-precure)	NR, IR, IIR (황가황)
	NR (有械過酸化물加黃, 방사선加黃, 티우람加黃)
部分的 前加黃 (semi-precure)	NR, IIR, IR, SBR (황가황)
	NR (티우람 가황)
乾燥고무 加黃 (post-cure)	NR, IR, SBR, NBR, CR, UR 등의 일반 配合에 의한것
乾燥고무의 低温加黃	C-NBR (수지가황), CR (ZnO; DPG, DPTU加黃) 등

Table 4. 라텍스 제품의 加黃方法

加黃法	概 要	長 點	短 點
直接 蒸氣加黃	型에서 분리 前後 加壓釜에 넣어 증기를 직접 보내는 가황	高温 단시간 행한다. 산화에 위험	lot로 행하기 때문에 연속 기계조작 부적당
熱空氣 加黃	電熱의 加熱, 기름의 연소열, 증기의 간접열에 순환 송풍이나 온도 조절 장치 사용	공정의 자동화가 편리하고 설치비, 유지비 저렴	과가황과 표면 산화에 주의
赤外線 加黃	전기 또는 gas 加熱放射器에 의한 赤外線 加熱, 直接 浸漬法에서 中間乾燥에 좋다	製品自體의 온도를 급속히 올릴때 效果的	복잡한 형상의 것은 열원과의 거리 불균등이 생기기 쉽다
冷 加 黃	浸漬製品에 있어 염화황 용제 희석액 중에서 가황	무배합고무를 加黃하므로 투명피막을 얻을	가황고무의 내노화성 나쁨, 적정 가황점 결정이 어렵다.
열탕 가황	型에서 分離前 熱湯中에서 加黃	酸化 위험이 적고 均一加黃이 된다.	95℃ 이상의 온도에서 작업이 어렵다.

품을 라텍스에 配合하려면 配合약품이 라텍스 액과 용해나 고무입자와의 흡착, 흡수, 확산 혹은 저장 溫度에 있어서 고무입자의 前加黃등의 숙성 현상이 일어난다. 이것은 라텍스의 특유한 현상으로 前加黃은 그의 일부분에 속하지 않으나 아주 중요한 부분을 차지하고 있다고 생각된다.

라텍스 제품은 두께가 얇은것이 많고 형상도 복잡한 것이 많다. 또 초축진제를 使用하므로 100℃ 前後에서 직접 乾熱加黃이 일반적이다. 溫水加黃도 가능하나 특수한 경우를 제외하고는 使用하지 않는다.

수증기 加黃은 열효율도 좋고 단시간 加黃이 되기 때문에 표면 산화의 염려가 없으나 연속작업에는 적합하지 않다.

Table 4에 加黃方法을 나타내었다.

1.1.3. 加黃에 미치는 配合劑의 영향

a. 加黃 促進劑

라텍스는 원료의 특이성 때문에 固形 고무에는 使用하지 않는 配合약품을 使用하는 경우가 있다.

促進劑를 水中 分散體로서 라텍스에 配合하여 成形後 加熱 加黃하기 때문에 固形 고무에 미치는 것과 같은 스크오치에 의한 加工性 저하의 염려가 없기 때문에 축진제가 유효하게 사용되고

있다. 여기서 중요한 것은 가황촉진제의 활성도가 固形고무와는 차이점이 있다.

라텍스(NR)에 Zinc dialkyl dithio carbamate 群을 同一하게 重量部 配合 하였을때 alkyl基가 큰 쪽이 活性도가 높고 butyl > ethyl > methyl 順으로 저하한다. 이는 固形고무와는 반대 현상을 나타낸다.^{4) 5)}

b. 分散劑, 安定劑, 濕潤劑, 乳劑

분말상의 配合劑나 고무 粒子 자체를 水中에 安定分散하기 위하여 많은 약품이 使用되고 있다.

천연고무 라텍스의 경우 선천적으로 포함되어 있는 안정제로서 단백질이 2% 이하이고 후천적으로 配合되는 각종의 계면활성제가 가황에 직접관계하는 인자에 대해서는 아직 확실히 규명되지 않고 있다. 그러나 triethanol amine과 같은 알카리성 物質에 의한 축진 또는 非이온型 界面活性劑등의 지연 효과는 다소 규명되고 있다.

c. 加工操作 약품

라텍스의 특유의 약품들로서 加工을 용이하게 하기 위하여 使用되는 약품이다. 예를들면 增粘劑, 凝着劑, 感熱凝固劑, gel化 促進劑 등이 있다. 이들 중 無機金屬鹽과 같이 加黃을 지연시키고 제품을 경화시키며 耐濕性이나 耐老化性을 低下시키는 것이 있다.⁶⁾

1.1.4. 고무 라텍스에 있어서 最適加黃

고무 라텍스에서 얻어진 加黃고무의 最適加黃 판정은 매우 어려운 문제이다. 원료고무의 종류와 加黃系에 依한 特有의 類形을 거의 加黃곡선에서 볼 수 있으나 引張強度, 신율, 300~500% 부근의 引張應力, 引裂抵抗 혹은 平衡膨潤比 등에서 추정되는 개개의 最適 가황시간을 동일 加黃溫度에서 측정하여도 일치하지 않는다. 最適加黃點을 판정할 경우에 판정 기준이 필요하다.

이 판정方法의 한 예로서 다음과 같은 方法을 소개한다.

(1) 최초의 加黃고무 피막에 있어서 引張強度가 最大가 되는 가황시간을 구한다. (이것은 라텍스 加黃고무의 경우 많은 시점이 존재한다)

(2) 1)중에서 300% 또는 500% 引張應力이 最大를 나타내는 가황조건을 찾는다.

(3) 다시 (2)의 가황조건에 있어서 平衡 팽윤비의 最小를 나타내는 가황조건을 확인하고 이것을 最適 加黃點으로 한다.

라텍스에서 만들어지는 많은 응용제품의 最

적가황 조건은 각각 자기의 실용성이 있기 때문에 最適 가황點을 결정하기는 어렵다.

이상과 같이 기본配合의 最適가황 판단은 다소 차이가 있으며 그의 예를 Table 5, 6에 나타내었다.

1.2. 라텍스의 完全 前加黃

라텍스 狀態에서 개개의 고무입자를 完全히 加黃하여 成形 건조시켜 加黃製品이 얻어지는 것을 完全 前加黃 라텍스라 부른다. 이 형식의 加黃系로서는 天然고무 라텍스의 황 加黃系가 잘 알려져 있으나 유기과산화물, 방사선 혹은 티우람 加黃系도 가능하다.

1.2.1. 天然고무 라텍스

a. 黃 加黃系

天然고무 라텍스의 黃 加黃系의 前加黃 라텍스는 일반적으로 Vultex라 부른다. 後加黃型의 配合 라텍스에 安定劑를 加하여 安定化 시킨 후 2천천히 교반 시키면서 60~80℃에서 1~3시간 반응시키면 용이하게 제조할 수가 있다. 그러나 이 方法으로 만들어진 라텍스는 安定性이 충분하지 않고 때때로 增粘하기도 하고 건조피막物性 특히 인열저항이 현저히 떨어지는 경향이 있다. 그래서 沖倉은⁹⁾ 그 대책으로서 混合型 Vultex를 만드는 方法을 제시하였다.

즉 결합황이 0.8~1.5phr되도록 보통보다 增量된 配合 Vultex를 만들어 이것에 원료 라텍스를 7:3 아니면 3:7의 비율로 混合 속성한다.

天然고무 라텍스 100, 콜로이드 황 2, 황성아연화 3, 촉진제 PX 0.6, TP 0.3의 配合으로 45℃에서 100~120時間 반응시켜 前加黃 라텍스를 만들고 (결합 황율 87%) 전황량이 1%되게 混合 교반하고 다시 50℃에서 6時間 속성시킨 混合型 加黃라텍스의 性質은 Table 7 과 같다.

또 아연화가 없는 Vultex도 만들었다.¹⁰⁾ 이것은 라텍스 상태에서 안정성과 加工性이 좋고 건조피막의 物性도 우수하다. 이와같은 아연화 없이 使用되는 方法은 Table 8 과 같다.

PX, BZ 대신에 EZ을 使用해도 된다. 시판

Table 5. 배합응용 라텍스의 가황 판정조건 (공통항목)

配合라텍스	가황고무
안정성	인장응력
겔강도	인장강도
점도	신장율
유동특성	영구신장율
	팽윤율(結合황)

Table 6. 응용배합 라텍스의 가황 판정조건 (특수한 항목)

배합 라텍스	가황고무
유동특성	인열저항
泡沫安定性	경도
겔화속도	압축영구줄음, Creep
접착성 { 초기 방치후	피로성
	내유, 내약품, 내수성
접착성 { 초기 방치후	내노화성
	T-50 시험

Table 7. 혼합형 Vultex성질

라 텍 스 상 태	全固形分(%)	57
	진조고무분(%)	54.0
	MST(55%) (sec)	180
	pH	12.6
건 상 조 필 립 태	클로로포름 No.	II
	인장강도(kg/cm ²)	280
	신장율(%)	670
	300% 인장응력(kg/cm ²)	15
	500% " "	43
	인열강도(kg/cm ²)	70

Table 8. 라텍스의 無 亞鉛化 前加黃 配合

	건조중량부
콜로이드 황	0.1~1.5
촉진제 PX	0.3~0.5
촉진제 BZ	0.3~0.5
안이온(Anion)활성제	0.2~0.3
암모니아수	0.1~0.3
물	40%분산제가 되도록 加한다

加黃조건 70℃×1.5~2h

Table 9. 티우람 無황배합 라텍스의 前加黃

	건조중량부
천연고무라텍스	100
아연화	1
촉진제 TT	3
" TU	1
" EZ	1
카제인	필요량

70℃에서 2~3시간 반응

품에는 Standard Reverter社의 Revultex가 有名하며 이들 중 低引張應力의 LR, 中引張應力의 MR, 高引張應力의 HR과 저암모니아의 LA Revultex가 있다.

b. 티우람 무황 加黃系

치오요소를 配合하여 티우람 加黃系의 활성화 溫度를 100℃이하로 낮추어 라텍스 상태로 加黃하는 것이다.⁹⁾

그 方法은 다음의 Table 9와 같다.

c. 有機過酸化 物 加黃系

이소프렌 構造에 있어서 α-메틸기에 結合되어 있는 수소를 빼어낸 후 직접 탄소-탄소 結合에 의한 架橋구조를 가지는 加黃物을 生成하는 反應으로 이 反應에 적합한 加黃劑는 물과 친수성이 있는 t-BHPO(t-butyl hydro peroxide)와 TEPA(tetra ethylene pentamine)의 當量 配合物은 Redox反應 개시제이기 때문에 適用범위는 各各 0.5phr 부근이다.

2. 配合 操作과 순서

2.1. 라텍스의 저장과 移送

2.1.1. 라텍스의 저장

라텍스의 저장에 있어서는 특히 주의해야 할 것은 凍結, 沈降, 크리밍, 혹은 오염이다.

대부분의 라텍스는 0~-5℃에서 凍結한다. 특히 凍結 安定성이 좋은 것은 再融解하여 物性的으로 문제없이 使用되는 것도 있으나 일반적으로 凍結에 依해서 全体가 응고하거나 응고물이 발생한다. 또 응고되지 않아도 녹으면 라텍스의 점도를 증가시키거나 기계적 安定성이 낮아지는 경우가 많고 物理的 性質이 저하하는 경우가 많다.

그래서 0℃이상의 장소에서 보관 할 필요가 있고, 탱크의 경우에는 保温劑, 전열, 증기등으로 凍結를 방지해야 한다. 라텍스 저장 용기로서는 弱酸, 알칼리에 견디는 것이어야 함으로 유리, 도자기, 에폭시 수지, 스텐레스 강철, 고무 등이 적합하며 최근에는 탱크의 재질로 스텐레스 강철, 타이루, FRP 등이 사용되고 있다.

2.1.2. 라텍스의 移送

라텍스 移送用 펌프의 선택은 세심한 주의를 하여야 한다. 移送 펌프 선택시 고려하여야 할 중요한 것은 높은 機械的인 전달력을 주지 않는 것이어야 한다. 이 점을 무시하면 라텍스가 펌프를 통하여 운반될 때 일부가 응고되고 펌프의 고장 원인이 될 뿐만아니라 配合, 品質上 重大한 지장을 일으키게 된다.

다른 하나는 발포의 원인이 되는 공기를 흡입

하는 것이다.

이 두가지의 조건을 고려하면 라텍스 移送用에 적합한 펌프는 원심펌프, 軸流펌프, diaphragm 펌프, tube 펌프에 한정된다.

2.2. 配合의 基本操作

2.2.1. 配合上의 基本的인 注意 事項

配合劑는 溶液, 에멀존 서스펜존의 어떤 形態로든지 라텍스에 첨가 또는 라텍스에 혼합한다. 배합의 基本操作은 먼저 용액, 에멀존 서스펜존의 調整을 하여야 한다. 調整에 의하여 기본적으로 고려하여야 할 사항은 다음과 같다.

(1) 서스펜존의 分散 粒子徑

에멀존 滴의 粒子徑은 될수 있는한 적어야 한다. 특히 탭핑용 등의 경우는 外觀, 투명도, 피막강도 등이 강하게 요구된다.

(2) 라텍스와의 相溶性을 충분히 검토 할 것.

等電點을 가진 안료의 分散, 단백질 용해 등에는 이 점을 충분히 검토 할 必要가 있다.

라텍스는 일반적으로 ⊖전하를 가지고 있고 ⊕전하를 가진 分散系를 混合할 경우에는 增粘, 部分凝集을 일으키는 수가 있다. 또 첨가하는 에멀존 서스펜존 自体의 安定性이 나쁜 경우에도 增粘하는 경우가 있다.

(3) 에멀존 서스펜존의 pH는 될수 있는 한 라텍스의 pH에 가깝게 할 것.

anion性의 라텍스는 알칼리 側으로 安定하게 될려고 하므로 첨가물의 pH가 낮을 경우에는 특히 문제가 생기기 쉬우므로 注意를 要한다.

配合의 순서와 속도가 配合物로서의 安定性, 粘度 등에 큰 영향을 주는 경우가 있다. 配合 순서에 있어서는 各各의 配合에 따라 다르므로 一定한 규칙은 없으나 일반적으로 安定性이 좋은 것부터 먼저 配合하는게 좋다. 그리고 水分散系의 상태에서 配合劑 間에 化學反應이 일어날 가능성이 있는것에 對해서는 配合 순서와 時間이 특히 중요하다.

2.2.2. 溶液의 調整

용액을 調整하는데 문제가 있는 것은 水溶性 高分子의 경우이다.

分散, 安定, 增粘등의 目的으로 카제인, 콩단백등 단백질, 메틸 셀룰로스, 카르복시 디메틸 셀룰로스, 하이드록시 에칠로스 등의 셀룰로스 유도체, 酸化澱分, 아미노린 산화전분 등의 전분 유도체, 알킬산 나트륨, 폴리비닐, 알콜 등이 사용되고 있다. 이들 水溶性 高分子의 溶解方法은 各各의 特性을 살려서 特性에 적합한 방법이 사용되며 일반적인 방법이란 없다. 카제인, 콩단백등은 pH4~5의 사이에 等電點을 가지는 兩性의 高分子 電解質이다. 따라서 산성, 알칼리성의 어느 것에도 용해할 수 있으나 산성으로 용해된 경우에는 카제인 분자가 全部 폴리 양이온으로 작용하기 때문에 라텍스 配合上에는 使用이 곤란하고 일반적으로 알칼리로 용해된 것을 이용한다. 용액의 調整에 있어서는 우선 카제인 粒子를 溫水 中에 10~60分 分散 시키면서 膨潤하고 다시 교반 하면서 필요량의 알칼리를 첨가시켜 용해 시킨다.

使用하는 알칼리로서 암모니아 카제인, 소다 카제인 등이 있다.

카제인 용액으로서 粘度의 安定性, 부패속도 등은 알칼리 종류에 따라 다르고 粘度 安定性에는 암모니아, 가성소다, 트리에탄올아민 등이 좋고 암모니아 카제인은 耐水性이 우수하기 때문에 일반적으로 사용되고 있다.

溶解에 주의해야 할 것은 메틸 루로스가 있다. 물에 메틸 셀룰로스 粉末을 첨가하면 덩어리가 생기게 되어 균일한 용액을 얻을 수 없다. 이 경우에는 끓는 물에 분말을 첨가하여 교반을 계속 하면서 냉각시키면 용이하게 균일한 용액을 얻을 수 있다.

카르복실 메틸 셀룰로스, 알킬산 나트륨의 溶解方法은

(1) 교반하면서 粉體를 서서히 물에 첨가하여 완전히 용해 할 때까지 교반을 계속한다.

(2) 粉末을 물에 混合하여 Paste 狀으로 하고 이것을 물에 희석한다.

전분 용해의 경우에는 물에 전분 粉末을 加하여 攪拌시킨 후 加溫 교반하여 용해한다. 酸化 전분의 경우에는 90°C에서 10~30分間 용해한다.

2.2.3. 分散의 調整

分散機는 두가지의 형태로 나눈다. 하나는 二次凝集 粒子를 一次粒子로 만드는 것과 一次粒子를 적게 분쇄하는 것으로 불밀, 콜로이드밀 등이 알려져 있다.

콜로이드밀은 아연화, 카오린, 클레이 등 白色 顔料의 分散에 使用된다.

불밀은 황, 촉진제, 노화지방제등의 分散에 使用된다.

2.2.4. 에멀존의 調整

라텍스 配合劑 中에서 에멀존化 하여 配合한 例는 液狀의 老化防止劑이다. 에멀존은 O/W 型이고 乳化劑의 종류, 量, 물의 量, 乳化方法에 依해서 에멀존의 입자경의 安定性이 좌우된다.

2.3. 配合 例

2.3.1. 加黃配合 (필립고무의 例)

Table 10 에 천연고무 라텍스, SBR 라텍스 또는 그의 혼합계의 필립고무 배합을 나타 내었다.

(1) 天然고무 라텍스는 통상 0.7~0.8%의 암모니아를 함유하나 Dunlop法의 경우에는 약 0.2%까지 암모니아 量을 감소시킨 것을 使用한다.

Table 10. 加黃配合 (필립고무의 例)

	濃度 (%)	重 量 部					
		I		II		III	
		(乾)	(濕)	(乾)	(濕)	(乾)	(濕)
30/70 스킨 브타디엔라텍스	65	-	-	50	76.9	100	153.8
천연라텍스	60	100	166.7	50	83.3	-	-
올레인酸카리	20	2	10	1	5	-	-
황	60	2	3.33	2	3.33	2	3.33
촉진제 EZ	55	0.5	0.91	0.7	1.27	1	1.82
" MZ	50	1	2.0	1	2.0	1	2.0
노방제 SP	65	1	1.54	1	1.54	1	1.54
트리멘페스	50	1	2.0	1	2.0	1	2.0
DPG	25	0.3	1.2	0.3	1.2	0.3	1.2
규불화소다	25	1.5	6.0	2	8.0	3	12.0
아연화	25	3	12.0	3	12.0	3	12.0

암모니아 量이 많은 경우에는 젤화가 완전히 일어나기 어렵게 되어 泡의 安定性이 低下하게 된다.

天然고무 라텍스의 脫암모니아는 큰 탱크에서 교반을 행하면서 라텍스 表面에 습한 공기를 공급하면 된다. 라텍스에 폼알데히드를 첨가하여 핵사메틸렌 테트라민의 型으로부터 암모니아 量을 줄이는 方法이 있다.

(2) 천연고무 라텍스를 이용한 配合의 경우에는 라텍스+加黃劑의 단계에서 熟成을 행한다.

예를 들면 26°C에서 18~26時間 천천히 교반 하면서 放置한다. 이 熟成의 目的은 라텍스의 部分加黃(前加黃)을 行함과 동시에 混合系의 均一化를 進行하고 濕潤의 젤強度의 增大, 型의 분리가 쉬워진다. 熟成時間이 긴 경우에는 引張強度의 低下 收縮의 增大 등의 결점이 있다.

Fig.1에 필립고무 收縮에 미치는 熟成時間의 效果를 나타 내었다.

合成고무 라텍스 配合의 경우에는 熟成이 필요하지 않다.

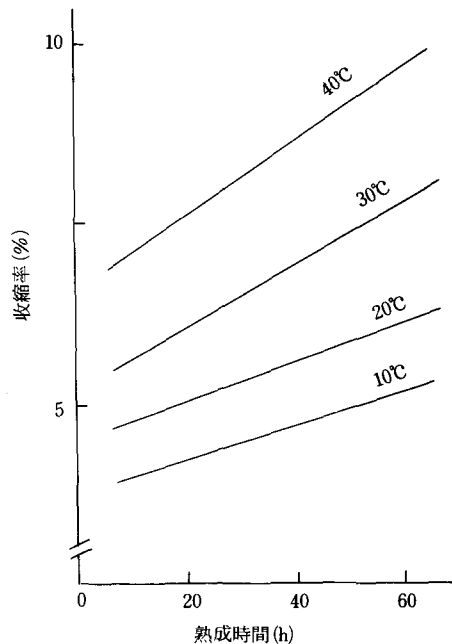


Fig. 1. 필립고무의 收縮에 미치는 숙성時間 및 溫度의 영향

3. 에멀존 라텍스의 加工

3. 加工 技術의 基本的 考察

3.1. 라텍스의 젤化 因子^{10) 11) 12)}

라텍스 工業에 있어서 거의 製造 加工法은 安定한 콜로이드졸인 라텍스에서 젤이란 狀態를 거쳐 乾燥고무에 이르는 과정을 말하는 것이다. 그런데, 라텍스는 加工 工程에 들어가 安定성을 잃고 콜로이드 狀態가 파괴되면 成形 될수 없다.

加工上的 중요한 點은 安定성을 變化시키는 조건이 製造 工程의 핵심이 된다.

이와같이 라텍스를 젤化 하는것은 從來 工業의으로 포함되는 것이나 이것을 分類해보면

(1) 라텍스액이 分離 脫水되어 젤化하는 경우로 冷凍에 의한 生고무 제조법이나 라텍스를 噴霧 乾燥하여 얻어지는 sprayed rubber제조법 또는 石膏나 磁器등의 多孔質 表面에 처한 沈着 加工도 脫水에 의한 젤化 현상의 利用에 屬한다.

(2) 고무 粒子的 放電에 의한 凝固로 이의 대표적인 應用 例로서 電着 浸漬法이 있다.

(3) 加熱에 의한 凝固로 고무粒子的 運動에너지의 증가에 의한 粒子 相互의 接着과 粒子 表面 保護層의 變質에 의한 것이다. 이 凝固現象의 應用은 直接 浸漬法에 아주 廣範圍 하다.

(4) 기계적 뒤섞임에 의한 응고로 變速 뒤섞임에서 고무입자가 서로 반발하여 安定分散을 유지하는 한도를 넘어 강계적으로 粒子 相互가 接觸되어 지는 것이다.

구라구손式 安定度 側定法의 基本은 이것에 의한 것이고, 마론式 安定度 試驗法은 단순히 뒤섞임 이외에 라텍스를 加庄 摩擦 시킴과 同時에 積極적인 기계적 因子를 加하는 것이다.

(5) 有機 溶劑類에 의한 凝固로 라텍스에 용제를 직접 加하면 입자 표면 보호층의 水和度는 감소하여 젤化가 된다.

(6) 직접 고무粒子的 電荷가 감소하기 때문에 不安定化 하지 않고 젤化하는 현상으로 음이온型 라텍스에서는 pH가 低下하면 電荷도 감소하기 때문에 安定성을 잃는다.

실제의 加工 工程에 있어서 이 응고인자를 應用하는 경우가 아주 많다. 예를 들면 凝着 浸漬法, 필립고무, 注型製品, 섬유코팅 등의 基本操作에 應用된다.

(7) 고무粒子的 表面 保護層을 직접 공격하여 그 동작을 감쇄시켜 응고를 일으키게 하는 것이다.

예를 들면 天然고무 라텍스에 처한 단백질 분해 효소 트리브신의 작용을 이용한 感熱 凝固法 또는 合成고무 라텍스의 樹脂酸 석검등으로 부터 粒子 保護層을 不溶性化 시키는 多價金屬鹽의 작용이 있다.

(8) 그의 응고인자로서 水溶性 高分子 중에서 30~50℃ 부근에서 曇點을 가진 폴리프로필렌 글리콜이나, 폴리비닐 메틸에테르의 感熱 凝固作用이 있고 注型製品이나 필립고무 등에 應用되어 實用化되고 있다. 또 약산성인 촉진제 MBT, 老化防止劑 MB도 라텍스를 不安定化 시킨다.

3.2. 라텍스의 安定性^{13) 14) 15)}

라텍스 특히 實用上 使用되는 配合 또는 브랜드 라텍스에 있어서 安定성은 加工 上 상당히 중요한 作業 조건이다.

라텍스의 安定성은 機械的인것, 化學的인것, 熱적인 것의 세가지로 분류 되고 있다.

라텍스의 安定성은 各各의 개성이 있으므로 配合 上 注意를 要한다. 예를 들면 암모니아나 가성카리 등의 알카리 또는 안이온系 界面活性劑는 보통 機械的 安定성은 높으나 熱的 安定성은 크게 향상되지 않는다. 한편 카제인이나 비이온系 界面活性劑는 機械的 安定보다 化學的 安定성을 높이는 경향이 있다.

機械的 安定성은 넓게 규격화 되고 있는 구라구손式 試驗機를 이용하는 라텍스를 고속 교반시켜 응고가 시작하는 時期로 나타내는 方法이나 一定한 마찰을 加하여 중속 교반시켜 발생된 응고 고무의 발생율로 표현하는 마론式 安定度 試驗機를 使用하는 方法 등이 있다. 예를 들면 마론式 시험기로서 各種의 原料라텍스의 全固形分과 安定度와의 相關性을 조사한 結果¹⁶⁾에 의하면 일반적으로 합성고무 라텍스는 全固形

分の 감소와 함께 安定度는 높아지며, 天然고무 라텍스는 약20% 이하에서는 合成고무 라텍스와 같은 경향을 나타내나 그 이상의 농도에서는 서서히 安定도가 증가 한다.

化學的 安定性은 配合劑 內에서 라텍스를 不安定化하는 약품, 예를 들면 ZnO를 라텍스에 加하므로써 항상 粘度의 上昇 程度을 조절하는 方法등이 있다.

熱的 安定性은 일반적으로 상온에서 70℃정도의 범위로 일정시간 放置 할때의 粘度 傾向 比나 凝胶 開始時間까지 나타낸다. 또 천연고무 라텍스에서는 이와 같이 直接的인 測定으로 라텍스에 함유하는 揮發性 脂肪酸을 定量하여 그 大, 小로 安定도의 정도를 추정한다. 또 이 方法은 機械的 安定性和 熱的 安定性은 잘 나타나나 化學的 安定性에 대해서는 존속성이 적다.¹⁶⁾

3.3. 라텍스의 熟成 效果^{17),18) -19)}

라텍스를 原料로 직접 제품을 제조하지 않고 加工하는 경우 固形고무 경우에는 나타나지 않는 특이한 경향이 종종 일어난다.

라텍스에 여러가지의 配合體를 配合하면 그 후 保存日數나 溫度에 의해서 배합 라텍스의 性狀이나 凝胶 필립, 乾燥 필립, 또는 加黃 필립의 物理的, 化學的 性質이 다르기 때문에 各各의 配合 라텍스 構成과 加工 工程에 따라 최적 속성 조건을 가지는 것이 필요하다는 것을 경험상 알고 있다.

특히 접착제 라텍스에 있어서 최근에 많이 취급되고 있는 異種 라텍스의 브랜드 配合의 경우에 최고의 接着 効界를 나타내는 것은 브랜드 配合 직후에 使用하는 것 보다 所定의 조건으로 방치 숙성한 것을 使用하는 편이 양호한 結果를 나타내는 것도 경험한 것이다.

종래 이것에 對하여 제품 加工 上에서 일어나는 현상으로 이 과정을 熟成(maturation) 이라 한다.

浸漬製品, 押出製品, 필립고무 등의 제조시나 브랜드 加工時 熟成作業의 必要性이 지적되어 현장에서 실현되고 있는 것이다.

熟成에 對해 分類하면 다음과 같다.

- (1) 無機 充填劑 配合 時의 熟成 效果
- (2) 油狀物質 配合 時의 熟成 效果
- (3) 配合劑, 分散體 混入 時 라텍스의 분산 效果
- (4) 加黃劑 配合 時의 前加黃
- (5) 異種 라텍스의 브랜드 效果

이상의 현상이 아닌 效果는 原料 라텍스의 종류나 配合 方法에 따라 그 정도가 다른것은 당연하나 配合劑의 분산입자나 乳化된 기름입자가 라텍스등에 分散하여 다시 고무입자에 吸着 또는 浸透하는 과정에 있어서 各各의 變化 또는 反應을 일으키는 것으로 추정된다. 그런데 一般적으로 적정한 熟成작업은 一定 配合 下에 있어서 양호한 成形 加工性과 最大의 物理的, 化學的 性質을 나타내기 때문이다. 이 의미에서 아주 중요한 熟成 現象은 加黃 配合 時의 前加黃(pre-cure)이고 지금까지의 라텍스의 熟成이라는 말은 前加黃과 직접 연결하여 생각 할수 있으나 配合 後의 숙성 과정에서 고무粒子的 加黃 이외에 粒子 表面層의 變化가 일어나서 이것이 性狀에 큰 影響을 주는 것이 확인 되었으므로 前加黃은 熟成에 있어서 나타나는 一部이다.

다음에 天然고무 라텍스와 CR라텍스에 있어서 카아본 充填 效果, 연화제의 配合 效果, 加黃劑의 配合 效果를 熟成作業 面에서 檢討한 結果를 요약 해보면¹⁷⁾

(1) 天然고무 配合 라텍스(S : ZnO : PX : TP)에 카아본 分散體 混合 後 25℃에서의 熟成 效果는 그다지 알려져 있지 않다. 또 카본의 使用量의 增加에 따라 引張強度의 低下는 첨가량에 15% 이상의 경우에는 현저하다. 카아본 블랙 종류에 의한 引張強度 低下의 경향은 MT > SRF > MPC 順이고 카아본 블랙의 粒子徑에 좌우된다.

(2) 天然고무 原料 라텍스에 먼저 스핀들油, 固形과라핀의 乳化體를 加하여 25℃에서 熟成을 시킨 후 加黃 配合한 物性을 檢討한 結果 스핀들油 연화에 對하여 큰 熟成 效果를 나타내었다. 여기서 最適 熟成期間은 約 10日間 이고 신장율 變化는 熟成 後 加黃한 경우에도 같으며 軟化 效果를 나타내는 油 添加量의 下限은 5~10%이다.

(3) 천연고무 加黃劑 配合 라텍스의 熟成 効果는 熟成溫度에 따라 현저한 차이가 있다. 그래서 熟成 初期의 變化는 급격하여 라텍스의 pH, 粘度, 安定度에 있어서 현저하다.

4. 浸漬 製品

4.1. 浸漬 製品의 原料 및 配合藥品

4.1.1. 原料 라텍스

浸漬 製品用으로 使用하기 위해서 特別히 고려해야 할 점은 라텍스 중에 不純物이 적을것, 乾燥고무 피막의 색이나 냄새 등에 對하여 결점이 적을것, 全固形分이 높은것, 粘度가 낮은것(약 100cp 이하가 좋다), 機械的 安定度가 약 500 cp 이하 인것, 흡수 젤강도가 높은것(약 150 g/mm³의 인장강도가 좋다), 천연고무 라텍스에 있어서 휘발성 脂肪酸度가 낮은것, 化學的 安定性이 높을것 等이다.

2.1.2. 配合劑

浸漬 加工用 配合劑의 要點을 紹介한다.

a. 加黃劑

천연고무 라텍스는 통상 침강황 또는 콜로이드 황을 사용하며 0.5~1.5phr 정도 使用한다. 無黃 加黃의 경우에는 레독스 開始劑로서 akyl hydro peroxide와 폴리아민이 併用되며 티우람系 加黃劑로서 促進劑 TMTD 또는 TETD와 치오尿素가 併用된 形으로 使用된다.²⁰⁾

b. 促進劑

共通으로 사용되는 촉진제는 超促進劑이고 수용성의 것과 水不溶性의 것으로 區別된다. 代表的인 것은 前者로서 TMTM가 있고 후자는 PX (Zn EPDC), PZ (ZnMDC), EZ (ZnEDC), BZ (ZnBDC), MZ (MBT), TT (TMTD) 등이 있다.

현재는 단독으로 사용하는 것은 적고 병용하는 경우가 많다. 예를 들면 천연고무 라텍스에 있어서 PX : TP, PZ : MZ, EX : PX 等으로 併用한다. 또 라텍스 配合에 있어서 촉진제의 병용 효과는 고흥고무 配合과 같은데 配合 라텍스의 安定性이나 加工性을 고려하여 併용을 설

정하여야 한다.

c. 促進助劑(活性化劑)

통상 ZnO가 사용되며 천연고무 라텍스 에는 0.5~1.5phr, SBR라텍스에는 2~3phr이 사용되며, CR라텍스에서는 架橋劑로 사용되며 가황고무의 내열성을 향상 시킨다.

d. 老化 防止劑

일반적으로 非汚染性의 것이 좋다. 예를 들면 케놀類的 市販品으로서 논푸렉스 알파, 논푸렉스 EBP, MBP, 노눅스 WSO, 안테지 W-500 등이 使用된다.

e. 分散劑

浸漬 製品에 있어서 配合 라텍스의 使用 기회가 많으므로 분산제와 安定劑의 적정 사용에 對하여 관심을 가져야 한다.

이 때 사용하는 分散劑는 카제인 또는 안이온系 界面活性劑이다.

使用量은 통상 分散 對象 粉末의 2~5% 이나 이 첨가량과 水溶液 濃度가 적정하지 않을 경우에는 配合劑의 沈降, 分散體의 응집을 일으키고 結果적으로 제품의 性質을 저하하므로 세심한 주의를 要한다. 특히 황, 아연화 또는 충전제 安定한 分散을 얻기 위하여 미리 이들의 分散劑, 安定劑의 效果에 對하여 檢討를 해야 할 必要가 있다.

f. 그의 配合劑

充填劑는 카오린클레이, 리도폰, 하드클레이 또는 重質탄산칼슘등이 약 20phr이내로 주로 NR라텍스에 사용되고 있다. 특히 아민 活性劑의 存在 下에 합수구산을 15~20phr첨가 使用할 경우가 熟成 最適期에 따라서 引張應力과 引裂抵抗은 상당히 향상된다.

着色劑는 최근 제조회사가 分散體로서 供給하기 때문에 使用상 편리하지만 現場에서는 각각의 특성에 맞게 分散安定劑의 영향을 미리 시험하는 편이 안전하다.

4.2. 加工前의 準備作業

4.2.1. 불밀의 作業

配合劑를 摩碎分散하기 위하여 불밀을 使用할 때 적정한 회전수와 회전시간으로 작업해도 분

散体の 침강속도가 빨라지기도 하고 겔화를 일으키는 경우가 종종 있다. 이 원인은 分散体の 濃度, 분산체의 첨가물, pH 등이 配合劑에 적응하지 못한 것이다. 이때에는 로드油, 트리에탄올아민 소량의 실리콘 에멀존을 첨가하여 분산체의 界面活性를 조절하면 된다.

4.2.2. 라텍스와 의 混合

미리 원료 라텍스를 濃度, 粘度, pH, 安定性 등을 조절한 後 연화제, 乳化劑를 첨가하여 상온에서 5~10日 間 放置하여 熟成을 행한다.

4.2.3. 熟成과 前加黃

加工 上의 조건으로서 配合라텍스의 熟成, 前加黃은 대단히 중요하다.

浸漬加工 時에 나타나는 表面의 癢疵, 미세한 龜裂, 光澤不良, 브링밍의 早期發生 등의 문제는 숙성 부족이나 熟成 과잉에 原因이 많다.

4.3. 製造加工法의 分類

4.3.1. 直接 浸漬法

浸漬法 中에서 아주 오래 사용 해온 方法인 스트레이트法은 (Straight dip process) 配合 라텍스에 所定の 型을 浸漬하여 加熱 겔화 또는 乾燥를 교대로 행하면서 所要의 製品을 만든다.

이 工程 中에서는 大体로 加黃이 되나 특히 高温 또는 長時間의 加黃을 要하는 경우는 型에서 分離한 후 다시 裝置 中에서 加黃한다. 라텍스 型에서의 附着 狀態의 良否는 型을 올리는 속도, 액의 粘度, 濃度, 熱安定性, 型의 表面狀態와 溫度 또는 浸漬室의 溫度와 습도 등의 條件도 영향을 준다.

現在는 衛生삭크, 手術用 장갑, 玩具用 풍선, 지삭크 등과 같이 필립 두께가 0.02~0.5mm 범위의 비교적 얇은 제품에 적용되고 있다.

4.3.2. 凝着 浸漬法

現在 浸漬製品의 全部가 이 方法으로 만들어지고 있다. 基本的으로는 多價 金屬鹽 또는 有機酸鹽에 의한 不安定化 因子가 應用된 것이다.

이 凝着法을 다시 分類하면 아노드 응착법 (A node coagulant dip process)와 Teague 응착법 (Teague coagulant dip process)로 分類된다.

아노드法은 型을 미리 凝固劑 中에 浸漬附着시켜 라텍스 中에서 浸漬한다. 型은 그 液 中에 所要의 두께가 얻어질때까지 침적 후 겔화 沈着物을 温水抽出하여 加黃工程에 보낸다.

이 方法의 利用은 아주 광범위 하므로 製品의 두께가 0.3~2.0mm이고 꽤 복잡한 形狀의 것도 일정하게 얻어지는 利点이 있다. 아노드法의 문제점은 浸漬速度의 決定, 配合 라텍스의 濃度, 粘度 또는 화학적 安定性의 調整 혹은 응고제 組成의 檢討 특히 抽出 操作의 조건 設定 등이다. 예를 들면 高濃度, 低粘度의 必要性 때문에 고무分의 40%이하 粘度 300cp 附近 이상의 라텍스에서는 良好한 結果는 기대할 수 없다.

또 pH는 겔화에 關係하고 沈着物의 두께, 겔화 皮膜 表面에 영향을 미치므로 pH 9.5~10.5 부근에서 調整한다.

Teague法은 型을 라텍스 中에 浸漬한 후 다시 凝固劑 中에 浸漬하여 겔화 시키는 方法으로 아노드法의 역을 행하는 方法이다. 製品으로서 두께 0.5~3.0mm정도의 것이 얻어지나 균일한 分布를 얻는 것은 어렵다.

이 경우 配合라텍스를 비교적 高粘度로 하여도 安定度를 낮추어 調整하면 作業能率을 높이는 의미가 없다.

이상 두가지 方法을 조합하여 製品을 만드는 方法이 反復浸漬法이다.

이것은 두꺼운 製品을 만드는 경우 또는 현저히 겔화 속도가 늦고 安定한 配合 라텍스로서 浸漬加工하는 경우에 應用되고 있다. 이 方法의 경우에 일어나기 쉬운 문제는 浸漬 할 때 생기는 皮膜 相互間의 거리 이다.

鹽類 凝固劑의 경우는 低濃度 溶液을 사용할 것, 酸類 응고제 경우는 浸漬 附着된 응고제를 温水로 간단하게 세척하면서 재차 라텍스에 浸漬 할 것, 또는 前에 浸漬 附着層이 겔화 하므로서 다음 操作으로 이동시키는 것이 좋다.

浸漬製品의 配合는 Table 11에 나타냈다.

Table 11. 浸漬製品的 配合

원료고무 製 品	N R					
	透 明	品(젓꼭지)	手術用장갑	가정용장갑	완구용풍선	공업용장갑
加 黃 劑	콜로이드 S 1.0	콜로이드 S 1.0	콜로이드 S 0.8~1.2	콜로이드 S 0.8~1.5	콜로이드 S 0.7~1.0	TT 3.0
活 性 劑	-	活性아연화 0.8	활성아연화 0.8~1.2	1號아연화 0.8~1.5	활성아연화 0.7~1.5	TU 1.0
促 進 劑	EZ 0.5~1.0	TP 0.5~1.0	PX: 0.5~0.8 TP: 0.3~0.6	PZ: 0.5~0.8 TP: 0.3~0.6	EZ: 0.5~0.8 TP: 0.3~0.5	1號ZnO 3.0 PX 1.0
老 防 劑	페 늘 계 1.0~1.5	페 늘 계 0.5~1.0	페 늘 계 1.0~1.5	老防 Wax 1.0~1.5	페 늘 계 1.0	-
分 散 劑	Runox 100粉體에 대 해서 3%	Vultanol 粉體에 대해 5%	Runox 1000 粉體에 대해 3%	Vultanol 粉體에 대해서 5%	Valtanol 粉體에 대해 4%	Runox 1000 粉體에 대해 4%
기 타	Aquarex WAQ 1.5	암모니아수 0.5	로드油 0.2 암모니아수 0.5	Aquarex WAQ 1.0 암모니아수 0.5	스 핀 돌 油 15~20 로드油 0.5 암모니아油 0.5	Aquarex SMC 0.5 암모니아수 0.5
熟成 혹은 前加黃	70°C×3日	25°C×2日	25°C×3日	25°C×3日	1) 원료에 스펀 돌油 가하여 30°C×10日 2) 配合후 25°C×2日	25°C×2日
加黃 또는 乾燥	90~100°C ×30'	90~100°C ×30~45'	90~100°C× 30~45'	90~100°C× 45~60'	90~100°C× 30~45'	90~100°C ×45~60'

4.3.3. 感熱 浸漬法

미리 感熱凝固劑를 加한 配合作中에서 40~60°C에서 予熱한 型을 浸漬하여 一定 時間 滯留 凝着시키는 方法으로 感熱法(heat sensitive dip process)라 한다.

두께는 응고제의 종류와 添加量 또는 型의 溫度 등으로 조절되나 두께 0.3~0.2mm 범위가 아주 균등히 얻어진다. 이 方法의 침적제품 예를 들면 코팅 加工 또는 개스팅 加工등에 實用化되고 있다.

4.4. 응고제 組成과 使用 方法

4.4.1. 多價 金屬鹽 凝固劑

凝固劑에 있어서 凝着浸漬法에 使用하고 있는 代表的인 그룹이며 外部 凝固劑에 屬한다.

Table 12에 천연고무 라텍스의 경우 각종 塩

類에 라텍스 凝化 能力을 나타내었다.

4.4.2. 酸凝固劑

Teague法이나 反復浸漬法에 利用되고 있는 경우가 있고 蟻酸 또는 초산의 희석 용액의 使用이 많다. 이 濃度는 配合 라텍스의 化學적 安定性에 따라 결정되나 30~60%의 범위이다.

4.4.3. 感熱 凝固劑

浸漬法에 使用하고 있는 感熱제의 條件으로는 물에 녹을 것, 라텍스와 잘 相溶하여 상온에서 항상 점도 상승이나 응집을 일으키지 않을 것, 加黃反應에 직접 關係하지 않는 것, 加黃고무의 耐老化性을 低下 하지 않는 것 등이 있다. 특히 항상 安定性을 확보하기 위하여 非이온 석질이 필히 併用되며 事前 檢討는 개개의 感熱제에 對해서도 중요한 意味를 가진다.

Table 12. 各種 塩類의 라텍스 凝胶化能力(NR의 경우)

양 이 온	음 이 온	分 子 式	용해도 (%) 25°C	농 도 (%)	응 착 력 (25°C)	젤 의 상 태	
						初期의 젤	경과후 젤
NH ⁺	塩 化 物	NH ₄ Cl	37	20	低	연하다	均一
	질 산 염	NH ₄ NO ₃	140	50	中	良	"
	황 산 염	(NH ₄) ₂ SO ₄	74	50	低	연하다	"
	초 산 염	CH ₃ COONH ₄	140	50	低	中	中
Ba #	염 화 물	BaCl ₂ ·2H ₂ O	30	20	低	연하다	均一
	질 산 염	Ba(NO ₃) ₂	9	5		良	"
	초 산 염	Ba(CH ₃ COO) ₂	45	20	低	中	中
Ca #	塩 化 物	CaCl ₂ ·6H ₂ O	140	50	良	良	均一
	질 산 염	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	90	50	"	"	"
	초 산 염	Ca(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	35	20	中	中	中
Mg #	塩 化 物	MgCl ₂ ·6H ₂ O	40	20	中	良	均一
Zn #	塩 化 物	ZnCl ₂	400	100	中	良	中
	질 산 염	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	110	50	中	"	中
	초 산 염	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	40	20	低	연하다	中

4.5. 抽出精製法

浸漬方法에 의해서 沈着시켜 만든 乾燥고무 皮膜 中에는 어느 정도 水可溶性 物質이 남게 된다.

이것은 最終 製品에 유해한 作用을 주는 것이 한정되어 있지 않으나 일반적으로 그다지 좋은 것은 아니다. 예를 들면 安定劑, 分散劑, 또는 增粘劑는 加黃 皮膜에 정도 차는 있어도 吸濕하는 性質을 주며 칼슘 鹽과 같은 金屬 凝固劑는 항시 브르밍 경향을 나타내고 吸濕性도 크다. 특히 一部 金屬 鹽이나 甘열화제는 加黃을 지연시키기도 하고 加黃고무의 耐老化性을 상당히 低下시킨다. 최근 새로운 의료 製品이나 食品위생 關係의 製品에 있어서는 고무 中에 미량의 舍室素 化合物이나 活性 이온 그룹의 存在가 生体에 대해서 위해성의 유발인자로서 작용하는 것이 인정되었기 때문에 이들 물질의 完全한 抽出精製가 必要하다.

4.5.1. 直接法에 의한 抽出

直接法에 있어서 抽出 目的은 水溶性 配合劑와 선천적으로 고무에 함유되어 있는 水可溶性 物質이다.

그러나 加黃 또는 老化에 미치는 영향 인자는

함유되어 있지 않으므로 일반적으로 필립 상호 접착의 防止 吸濕에 의한 失透防止등의 效果를 얻기 위하여 행해진다.

抽出 時期는 加黃 前 즉 予備乾燥 後 水分을 뺀 직후에 행해지는 편이 效果가 크다.

풍선, 콘돔, 수술용장갑 등은 40~50°C의 순환 온수中에서 1~5 分間 행한다. 또 젓꼭지와 같은 두꺼운 製品은 6~12 時間 抽出이 좋다.

4.5.2. 凝着法에 있어서 抽出

直接法의 경우는 加해진 응고제를 除去하는 目的이다. 抽出 時期는 응착 침적하여 凝胶化 한 直後 50~60°C의 순환 온수 中에 형과 같이 행하며 所要 時間은 약 0.5mm까지의 것으로 2~10 分間 정도 그 이상에서는 漸增하여 약 2.0mm까지 15~40 分間을 要한다.

이 때 응고제 농도의 高低로부터 抽出 時間이 增減하는 것은 좋지 않다. 한편 型回轉의 效率化을 위하여, 또는 製品의 變型防止 등의 目的으로 乾燥 半加黃 後에 抽出하는 경우는 특히 抽出 時間이 延長되며 약 0.5mm로 8時間, 약 1.0mm로 14時間을 필요로 한다. 이들의 抽出의 促進法으로서 묽은 염산, 묽은 알카리 또는 음이온 界

面活性劑의 소량 첨가 등이 效果를 높인다.

4.6. 乾燥와 加黃

4.6.1. 乾燥 操作

濕潤 狀態에 있는 沈着物은 電着法을 제외하고는 약 50% 수분을 함유하므로 수분을 제거해야 한다.

乾燥 方法으로서는 加熱하는 方法과 熱을 발생시키는 方法이 있다. 이들 方法 中에서 赤外線 加熱이나 高周波에 의한 내부발열 등도 사용된다. 그러나 복잡한 형상의 제품에는 단순한 對流加熱이 적당하다.

건조실의 적당한 溫度는 配合 라텍스의 凝胶 傾向과 관계가 있기 때문에 특성에 따라 다르나 일반 配合物은 약 70~80°C가 좋다.²²⁾

4.6.2. 加黃 操作

통상 浸漬製品은 型에서 분리하기 전에 대부분의 加黃이 이루어지면, 분리 후는 후처리 공정의 결과 함유하고 있는 水分驅逐 또는 脫粉 操作의 促進으로 건조가 행하여 지는 경우가 많다.

이와같은 加黃 熱처리에는 다음과 같은 方法이 있다.

a. 直接 蒸氣加黃

이 加黃方法은 高溫에서 급속히 행하여 지므로 酸化의 위험이 적고 고무中에 巢이 생기지 않으므로 한 룯트로 하는 것이 좋고 연속 가황은 되지 않는다.

b. 溫水加黃

이 加黃方法은 水中에서 酸化가 일어나기 쉬우나 加熱 매체와 密着하므로 균일한 加黃이 이루어짐과 동시에 抽出도 같이 행하여짐으로 工程을 절약할 수 있다. 그런데 두꺼운 제품에도 사용되나 高溫으로 하는 것은 곤란하기 때문에 加黃時間이 연장되는 결점이 있다. 또 물 외에 용융 급속, 耐熱性 액체와 같은 적절한 열매를 사용하여 연속적으로 加黃하는 액체 加黃法(LCM法)이 금후 라텍스 제품에 있어서도 注目되고 있다.

c. 熱空氣 加黃

이 方法은 연속 생산 장치로서 설비기술도 확

립되어 있어 아주 많이 보급 되고 있다.

熱源으로서 電熱, 重油의 연소열, 증기의 간접적 加黃 등이 사용되며 온도조절기를 구비한 순환 송풍식이 많다.

또 라텍스 配合物은 거의 초속 加黃系이므로 過加黃과 표면산화에 주의해야 한다.

d. 赤外線 加黃

電氣的 또는 가스 加黃放射器로서 赤外線 加熱을 이용하는 것은 고무자체의 溫度를 급속히上昇시키는 데도 유리하며 단순한 형상의 것을 균등히 加黃시키는 利點도 있다. 그러나 이 경우는 加黃 中 型을 회전 시키기도 하고 혹은 여러 각도에서 赤外線을 비추어 表面에 균등한 輻射熱을 받도록 해야 한다.

e. 冷加黃

浸漬製品에 있어서 때로는 鹽化황으로 冷加黃하는 이 方法은 종래에는 제품을 鹽化황의 유기용제 중에 浸漬하는 方法으로 행해졌다. 그러나 현재는 작업 환경이 나쁘고 耐老化性이 낮으며, 적정 가황조건이 어렵다는 등의 理由로 그다지 실용화 되지 않는다.

4.7. 表面處理와 最終 加工法

각종 제품의 實用上 性質을 향상시키고 외관을 개선하여 상품적 가치를 높이고 다시 主原料의 本質의 단점을 二次的으로 보완하기 위하여 행하여지는 공정으로 기본 공정과 같이 중요한 것이다.

4.7.1. 가루 칠

浸漬하여 加黃한 제품은 手動的의 円筒形 브러시의 回轉분리 또는 空氣의 壓入등의 方法으로 型에서 분리한다.

일반적으로 사용하고 있는 打粉은 마이카粉, 탈크粉, 스테아르산아연, 백염화 등이나 전분 또는 그 유도체 리크포지움은 특수한 표면처리 效果를 얻기 위하여 사용된다. 특히 水中에서 물을 분산할 때 이들의 打粉을 적당한 음이온 界面活性劑와 같이 水中 현탁하여 사용하는 것도 있다. 打粉工程에서 문제는 제품표면에서 打粉의 제거가 적절하게 행하여지지 않아 제품 외관

을 저하 시킨다. 이것은 打粉自體의 性質 이외에 제품 표면의 接着性에 원인이 있는 것이 많으므로 숙성시간과 加黃程度의 적정점을 찾는 것이 중요하다.

4.7.2. 後鹼素化 處理

제품 표면을 아주 얇은 鹼化고무層을 만들어 粘着과 브르밍을 방지하는 方法으로 현재 상당히 많이 使用되고 있는 方法이다.

통상 水中에 均一하게 분산시킨 漂白粉 또는 次亞鹼素酸나트륨과 鹼酸과의 反應으로 鹼素水을 만들고 이 중에 加黃 後의 제품을 浸漬하여 表面을 鹼素化하는 것이다.

反應 後 묽은 알카리용액 및 물로 충분히 세척하여 유리鹼素와 鹼酸을 제거하지 않으면 耐老化性을 低下시킨다.

4.7.2. 模樣가루

완구, 풍선 등에 사용되는 方法으로 着色된 고무糊을 제품 표면에 描畵하는 方法과 묽은 食鹽水의 表面에 着色한 고무糊를 浮遊시켜 이것에 浸漬轉寫시키는 方法 등이 있다.

4.7.4. 실리콘 처리

제품 표면의 粘着防止와 光沢付与가 目的으로 행하여지며 글리세린 등의 多價 알콜類 또는 이것에 당류 등을 混合한 것을 도포하나 현재는 실리콘油나 실리콘 에멀존이 사용된다.

4.7.5. 후로킹 加工

靜電植毛 加工이라 한다.

가정용 장갑의 내측에 후로킹은 보온과 사용시의 편리를 위해서 必須的이다. 일반적으로 人絹, 綿, 羊毛 등의 단섬유를 NR, 아크릴에스테르系 에멀존 樹脂 接着劑로 半 加黃 고무表面에 接着하는 方法이다. 또 安定화된 라텍스 혹은 고무糊 중에 多量의 단섬유를 分散하여 이것에 제품을 침적하는 目的으로 공급하는 경우도 많다.

參 考 文 獻

1. M. W. Philpott : NRPA Bulletin No.5 : *Rubber*, 9 (5) 359~373 (1962).
2. 國沢, 沖倉 : *ゴム*, 10 (7~8) 36~58 (1963) 日特許No.424, 292.
3. 浅尾, 國沢, 箕浦 : *工化誌*, 64 (11) 2066 (1961)
4. Blackley : *High Polymer Laticcs*, (1966), Vol. 1, p. 76, p. 84 (Maclaren & Sons Ltd. London.)
5. NOC, (大内新與化學工業·株), 2, (3), 12 (1957) : 同, 1, (4) 4 (1956)
6. Thrsud : *ゴム*, 2, (6) 33 (1955)
7. 國沢, 沖倉 5 : *ゴム*, 8, (6) 25~34 (1961)
8. 沖倉 : *ポリマーの友*, 2 (5) 26 (1955)
9. M. W. Philpott : NRPA Bulletin No.5 : *Rubber*, 9 (5) 367 (1962).
10. 沖倉元治 : *ポリマーの友*, 2, (5), 28, (1965)
11. 沖倉元治 : *高分子加工*, (9), 47 (1965)
12. 沖倉元治 : *新ゴム技術入門講座*, p332, 日本ゴム協會編 (1969)
13. 沖倉元治 : *ポリマーの友*, 2, (3), 20 (1965)
14. 國沢新太限, 沖倉元治, 谷口敦子 : *日ゴム協誌*, 36, (1), 22 (1963)
15. 國沢新太郎, 沖倉元治, 河野俊夫, 森茂二郎, 大浜嘉彦 : *ゴム*, 8, (1), 19 (1961).
16. 沖倉元治 : *高分子加工*, (11), 37 (1965).
17. 國沢新太郎, 沖倉元治 : *ゴム*, 7, 567 (1960)
18. 沖倉元治 : *日ゴム協誌*, 39, (5), 364 (1966)
19. 沖倉元治, 新島邦雄 : *日ゴム協誌*, 40, (10), 856 (1967)
20. 國沢新太郎, 沖倉元治 5 : *ゴム*, 10, (7, 8), 36 (1963)
21. 沖倉元治 : *日本ゴム協誌*, 36, 193 (1968).
22. O. Bachle : *Kaut. U. Gummi.*, 11, 337 (1945)