

Polybutadiene Rubber 와 Tire

李賢五*

大望과 活氣에 가득찬 70年代 우리 韓國도 後進國에 달을 박차고 中進國으로 面貌가 一新되려는 새 希望, 새 技術의 黎明과 함께 우리고무工業의 寵兒인 타이어 技術界를 牽引하는 여러가지 條件을 爲始하여 惹起되는 問題點等을 解決하는데에는 새로운 構想과 새로운 觀點에서 再檢討의 時期가 迫頭하였다고 생각된다.

즉 過去의 타이어 技術은 그의 一般의인 性質에 重位置하였으나 中進國으로 發展하려는 이때 타이어 技術도 이에 適應시키는데 있어서 한걸음 더 나아가 그 性能面에 重點을 둔 研究開發에 焦點이 되리라고 強調치 않을 수가 없을 것이다.

Tire는 原料고무, 纖維, 配合劑 따위의 各種素材가 技術적으로 組合된 複合體로서 各種素材와 함께 工程, design에 關한 考慮도 特히 重要하다. 이러한 複雜한 要素를 가지고있는 tire用의 새로운 材料로서 stereo rubber을 생각할때 그의 性能을 判斷하는 것은 簡單치 않을 것이다.

이러한 狀況下에서 判斷하여 tire에 使用되는 polymer 選擇에 關係가 있는 第1의 要因은 製品의 性能이라는 點이다.

Tire의 性能의 最終目標은 耐久性, 耐摩耗性, 耐cutting性, 耐chipping性이다. 耐摩耗性 따위를 檢討하기 前에 惡路나 線路, 其他 障害物로부터 오는 衝擊에 의한 破壞다든지, 더운날의 過荷重 高速運轉 따위로 인한 發熱때문에 破壞되는 것 따위에 堪當할 수 있는 것이 要求되고 있는 것이다. 그리하여 truck tire에 있어서는 ply數가 많고 tire의 屈伸으로부터 發生되는 熱이 많고 發散도 困難하므로 常時 高溫에서 使用되는 狀態라고 생각치 않을 수가 없다. 따라서 耐熱性 材料가 必要케되는 것이다. 또한 最近에는 tire의 使用面에서 要求되는 性能으로

- a) 乘車氣分 及 操縱性的 問題
 - b) 騒音의 問題
 - c) 옆으로 미끄러지는 것과 slip防止 問題
- 까지도 攪頭되고 있다.

특히 c)에 있어서 이 防止問題는 自動車의 事故發生을 적게하고 安全運轉을 하는데 當然히 必要的인 性能이며 道路事情이 良好하여지고 높은 出力車가 運轉되고 또한 速度가 漸次的으로 高速化됨에 따라 한층 더 強力히 要求되는 性能이나 이에 對하여 寒暑, 晴 雨 따위의 日氣條件 以外에 路面條件을 考慮치 않으면 안된다.

이러한 複雜한 要素를 생각하면 tire의 使用할 材料의 選擇에 있어서 tire의 要求되는 特殊性能과 나아가서는 各國各樣의 tire使用法의 相違로 오는 複雜性을 加味하여야 될 것으로 믿는 바이다.

따라서 이러한 狀況下에서 tire用 材料로서 가장 利用도가 높은 polybutadiene rubber을 紹介하여 조금이라도 參考가 된다면 筆者는 無雙의 榮光으로 생각되는 바이다.

1. Polybutadiene rubber의 製造法

第1段階의 polybutadiene rubber(P. B. R)

Polybutadiene rubber (P. B. R)의 製造法은 古代부터 행하여지고 있었다. 例를 들면 重合觸媒로서 微粉碎된 Na 分散體를 使用하는 溶液重合法(Rodless法)에 의한 P. B. R은 第二次大戰終了까지의 合成고무의 하나였다고 한다. 이 種類의 고무는 SBR에 비하여 比較的軟하고 粘着성이 크며 貯藏中에 coldflow하는 傾向이 있고 black 配合黃化物의 引張強力は 約 140kg/cm²이며 伸張率은 300~500%이며 耐屈曲性和 hysteresis는 SBR에 對等한 것이다.

製品은 -29~-30°C에서 硬化되고 耐寒性은 SBR나 NR에 比하여 對等한 것이다.

本法에 의한 P. B. R은 cis-, trans- 構造 及 1.2結合의 混合 polymer로서 立體規則性的 것은 아니었다.

(표 1)

第2段階의 polybutadiene rubber

한편 第2次大戰中 美國에서 乳化重合法에 의한 P. B. R에 對한 研究가 遂行되고 있던 그當時 styrene의 原料인 benzene이 不足되어 있었기 때문에 이 研究가 重大視되어 있었다. 그러나 mooney viscosity 51, 轉化

* 仁荷工科大学教授

표 1. Alkali金屬에 의한 P. B. R의 micro 構造

觸媒	cis-1.4(%)	trans-1.4(%)	1.2-(%)
Li	35	52	13
Na	10	25	65
K	15	40	45
Rb	7	31	62
Cs	6	35	59
Alfin	11	71	18

率 72%의 SBR 에 相當되도록하는 目的으로 50°C 에서 乳化重合시키어 얻어진 初期의 P. B. R 은 roll 에 걸러지기 어렵고 加工이 困難한 고무 일뿐만 아니라 그위에 black 配合黃化物의 引張強力は 100kg/cm²이라는 低調를 나타내나 그러한 反面 耐寒성이 極히 優秀하며 凍結溫度(二次轉移點)는 -80°C 에 達한다고 한다.

이에 대하여 -10°C 에서 重合되어 얻어진 P. B. R 의 black 配合黃化物의 引張強力は 170kg/cm²에 達하나 凍結溫度가 若干上昇하여 約 -60°C 에 長時間放置하여 두면 結晶化되는 傾向이 있다. micro 構造에 對하여는 표 2 와 같다.

표 2. 乳化重合에 있어서 P. B. R 及 SBR 의 micro 構造

重合溫度(°C)	P B R		
	cis-1.4(%)	trans-1.4 (%)	1.2-(%)
-33	5.4	78.9	15.6
5	13.0	69.9	16.5
50	19.0	62.7	18.8
70	20.8	59.4	19.8
	S B R		
	cis-1.4(%)	trans-1.4 (%)	1.2-(%)
-33	5.4	80.4	12.7
5	12.3	71.8	15.8
50	18.3	65.3	16.3
70	20.0	63.0	17.3
100	22.5	60.1	17.3

그뒤 加工上의 問題로부터 carbon masterbatch 에 대하여 大規模의 研究가 行하여져서 30°C 의 重合溫度에 mooney viscosity 25의 polymer 가 그의 對象이 됐다.

研究의 結果 얻어진 black masterbatch 의 polymer 는 5°C 에서 重合된 SBR 과 同等한 耐摩耗性的 tread 을 만들수있으며 다시 試驗走行距離가 約 25,000miles 까지도 아무龜裂이 일어나지않았다고 하며 또한 貯藏中에 coldflow 을 防止할수가 있었으며 또한 styrene 의 cost 가 低下되어졌기 때문에 SBR 가 實用化되어 乳化重合法의 P. B. R 는 드디어 市場에 나타나지 못하게 되었다고 한다.

第3段階의 polybutadiene-rubber

그當時 以上の 研究와는 別途로 A. A. Morton 氏 一派는 alfin 觸媒(第二級 alcohol 의 鹽, alkyl sodium 及 鹽化 Natrium 으로부터된 三成分系觸媒)를 使用하는 Butadiene 의 重合法에 對한 연구가 行하여졌다.

이 觸媒를 使用하면 短時間에서 極히 높은 高分子量의 P. B. R(分子量이 約 百萬에 達한다)이 얻어진다.

그러나 이와같은 高分子量고무의 加工은 대단히 困難하여 油展을 行하지않으면 아니되게되었다. 얻어진 polymer 는 trans 構造가 大端히 많은것을 알게되었다. (표 1 參照)

第4段階의 polybutadiene rubber

上記 各種 P. B. R 은 cis-, trans-, vinyl- 構造의 混合分子構造의 不規則的인 polymer 인데 對하여 適當한 重合觸媒(有機 aluminum 化合物과 遷移金屬의 halogen 化合物의 反應에 의한 有機金屬 錯化合物)과 溶媒를 選擇하면 任意에 重合體의 構造가 control 할수있는 事實이 發見되었다. 이와같은 立體特異性重合觸媒의 開發에 의하여 stereopolybutadiene 즉 cis-1.4 polybutadiene, trans-1.4 polybutadiene, isotactic-1.2 polybutadiene 及 syndiotactic 1.2-polybutadiene 과 같은 分子構造가 立體的이며 規則的으로 配列된 새로운 P. B. R 가 製造되게되었다.

그중 고무로서 優秀한性質을 나타내는 것이 cis-polybutadiene 이다. 反撥彈性, 低溫特性, 耐摩耗性따위가 NR 보다 優秀하여 次代의 汎用고무로서 多大한 期待를 갖게되었다(표 3 參照). 곳에 따라서는 styrene 이 butadiene 보다도 cost 가 높은 故로 SBR 보다도 原料 cost 의 點에서 有利한것이다.

이것이 stereo polybutadiene 의 出現이 되겠다.

第5段階의 cis, trans-polybutadiene rubber

그러나 고무狀物質로서 優秀한 性質을 나타내는것은 完全한 cis 構造가 아니라도 實用化가 可能하다는것이 알게되었다.

즉 cis, trans 構造의 混合된 polymer 에 있어서도 vinyl 構造(1.2結合)가 大端히 적은 polymer 이면 別關係가 없다는 것이다.

즉 市販의 cis-1,4 polybutadiene 은 豫想을 背反하여 補強充填劑依存성이 있고 純고무黃化物은 SBR 과 같이 大端히 強度가 낮다는것이다. 그리하여 適當量의 trans 構造를 넣어 주면 低溫特性이 좋은 고무가 얻어지기 때문이다.

그리하여 發表된고무가 diene-rubber(cis-trans-polybutadiene rubber)이다.

또한 Philprene X-2(80% cis poly butadiene 고무)등이 있다. (표 3 참조)

표 3. 各社의 polybutadiene

商品名或은試作品名		製造會社名	構 造 (%)		
			cis	trans	vinyl
Cis-polybutadiene rubber	Cis-4 Ameripol CB Budene	Phillips petroleum Goodrich Gulf Goodyear	95 97~99	1.5	3.5
	Coriflex BR Cis-diene Taktene	Shell Chemical Am. Synth. Rubb. Polymer corp	96.5 96	1.9	1.6
Cis-trans polybutadiene rubber	Philprene X-2 Diene rubber	Phillips Petroleum	80		
		Firestone	35	55	75
乳化重合 Polybutadiene rubber	Synpol-BR	Texas-U.S.Chemical			
液狀 고무	Butarez	Phillips Petroleum	31	43.2	25.8
Trans-polybutadiene	Trans-4	Phillips Petroleum		約 80	

그러나 이러한 고무에서 分子鎖中에 cis-, trans 構造가 어떻게 分配되어있는지가 明白치 않는것이다. 그러나 最近 다시 興味있는것은 높은含量的의 trans-polybutadiene rubber가 報告되고있다. 즉 trans 或은 cis-polybutadiene 을 增感劑存在下 紫外線照射를 행하면 trans/cis 의 比가 75/25에서 平衡値를 가지는 polymer가 얻어지고 다시 照射를 繼續하면 優秀한 고무狀物質이되어 純고무黃化物의 引張強度는 140kg/cm²이고 伸張率은 700%에도 到達된다고한다. 이와같이 優秀한 고무는 現在 重合法에 의하여 같은 trans/cis 의 比의 polymer를 얻을수가없는것으로 今後의 研究課題로 興味있는 것이라 하겠다.

第6段階의 乳化重合法 Polybutadiene rubber의

工業化

立體規則性 重合觸媒에 의한 P. B. R의 溶液重合法의 進歩에 따라 上記와같은 各種의 새로운 P. B. R이 誕生되었다. 그러나 stereo P. B. R은 現在에있어서 乳化重合法에서는 不可能이다. 따라서 SBR의 plant에서 溶液重合法의 polymer를 製造하는데에는 裝置와 運轉方法에 全然다른方法의 修正을 할 必要가 생기는 것이 다.

먼저 溶液重合法에서는 水分을 極端으로 싫어하여 20ppm 까지도 乾燥시킬것을 希望하고있는것이다. 한 걸음 더 나아가 反應 polymer는 溶劑에 可溶性이기에 反應의 進行과함께 液은 粘稠하게되어 重合體가 10%以上の 濃도가되면 攪拌이 困難하게된다. 따라서 反應溫度의 control이 困難하게 되는것이다. 한편 乳化重合法에서는 copcorm polymer生成의 念慮가 있으나 polymer의 濃도가 40%以上에서도 流動性을 가지

게되는것이다. 이와같은 製造工程上의 問題로부터 溶液重合法이 乳化重合法보다도 製品 1lb當 2~3cent 程度 cost가 늘게된다는것은 可할수없는 事實이라하겠다.

그러나 乳化重合法 polybutadiene의 工業生産에 Texas-U. S. Chemical에서 처음으로 成功하여 얻어진 고무는 油展(37.5 phr 芳香族系油) polybutadiene及 68.8phr의 ISAF 或은 75phr HAF black을 master batch로 한것으로 고무의 分子量分布는 SBR보다 좁고 平均分子量은 cis-1.4 polybutadiene보다도 높다고한다.

cis-polybutadiene에 比하여 서너가지의 缺點을 가지 叉 있으나 이고무自身에도 特徵이 있다. 特히 cost가 고 다른點이 이 고무의 妙味라고 할수있다.

2. Polybutadiene Rubber의 種類

P. B. R의 種類를 實用的見地에서 分類하면

- a) 高 cis-polybutadiene
- b) Cis-trans-polybutadiene
- c) 高 trans-polybutadiene
- d) 乳化重合法 polybutadiene

의 4種으로 大別할수 있다.

a)에서는 vinyl 構造가 大端히 적고 polymer는 全然 線狀構造를 가지는 cis-unit의 規則的配列을 가지고있기때문에 stereo rubber의 領域에 屬한다. c)도 같은 意味에서 stereopolymer이나 고무狀이 아니고 그의 性質이 Gutta phercha에 類似하다. d)는 最近에 發展된 P. B. R이나 既述한것과 같이 stereo rubber는 아니다.

a) 高 Cis-polybutadiene

高 cis-polybutadiene rubber라고 하는것은 적어도

cis 構造가 90% 以上の 고무狀彈性體이라는 定義를 내리고있다.

Cis-trans 의 比率의 變化에 의한 物性的 差異가 이미 이야기하였으므로 이곳에서는 配合를 中心으로 이야기 하기로 하자.

i) 軟化劑

P. B. R 은 첫내림효과가 貧弱하므로 原料고무는 比較的 낮은 mooney viscosity 을 나타낸다고 하여도 活性 充塡劑를 配合하므로서 顯著히 mooney viscosity 가 上昇되는 것이다.

그리하여 軟化劑를 使用하므로서 加工性을 쉽게하지 않으면 아니된다. 다행히도 cis-polybutadiene 은 軟化劑를 配合하므로서 黃化物의 引張強度가 다른고무와 같이 低下되지 않는다. 一例로서 50/50의 cis-P. B. R/ SBR blend 配合黃化物에 對하여 표4에 表示한다.

표 4. 軟化劑配合量과 黃化物의 物理的性質

引張強度(psi) 油(PHR)	NR	OE*-SBR	50BR** 50OE*-SBR
0 PHR	4200	4000	2800
10 PHR	4025	3200	2800
20 PHR	3425	2825	2675
反撥彈性 (200°F)			
0 PHR	78.2	66.2	68.3
10 PHR	78.8	64.0	71.2
20 PHR	78.8	62.5	71.4

※ 油展 **Cis-polybutadiene

軟化劑의 種類에 따라 若干 黃化物의 性質에 差가 보인다(표5 參照)

石油系芳香族油가 優秀하다고 한다.

표 5. 軟化劑의 種類와 黃化物의 性質

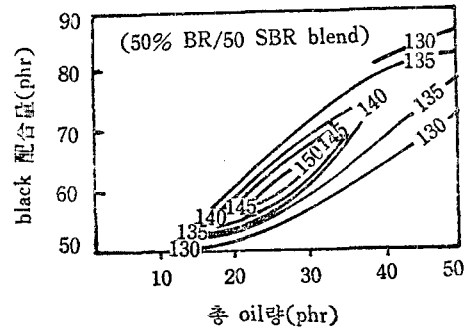
	石油系統		其他類	
	芳香族系	Naphtene系	pinetar	樹脂酸
引張強度(psi)	2700	2600	2500	2500
反撥彈性(%)	71.8	73.5	66.2	65.2

또한 軟化劑의 配合量은 充塡劑의 配合量에 의하여 適宜히 選擇하지 않으면 아니된다. 耐摩耗性에 對한 兩者間의 關係의 一例로서 그림 1 에 圖表한다.

ii) 充塡劑

Tread 의 耐摩耗性에 關하여 cis-polybutadiene 에 대하여 ISAF 가 第一 好適이라는 것이 事實이다. 한편 黃化物의 引張強度에 對하여는 black 사이에 어느程度

그림 1. Tread 의 摩耗指數에 미치는 black : oil 配合量과의 關係(50 BR/50SBR)



差가 있는것으로 생각되며 FEF, GPF, SRF 의 三者 比較에서 FEF 가 優秀하다.

그림 2. Black 配合量과 引張強度(50 BR/50 NR)

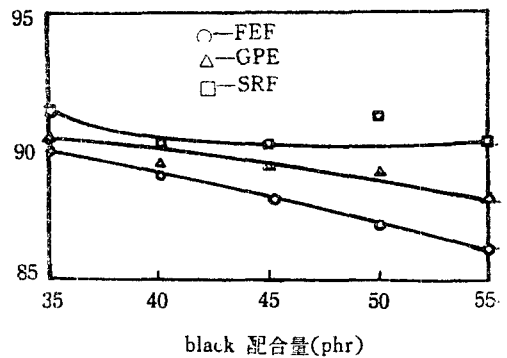
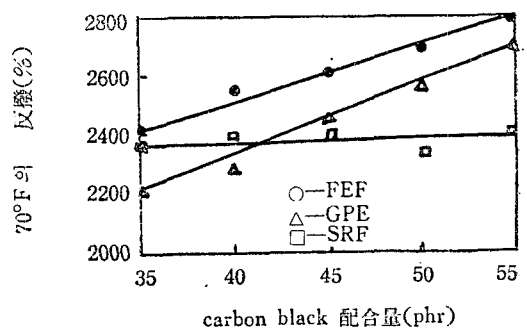


그림 3. Black 配合量과 反撥彈性(50 BR/50 NR)



그러나 補强性이 큰 充填劑는 그만큼 고무分子와 結合되어있는 可能性이 있고 고무分子의 運動을 阻止시키기 爲하여 反撥彈性이 낮게된다.

炭酸 calcium 따위의 不活性充填劑는 고무의 粘度를 그리 上昇시키지않고 加工上 大端히 좋아지나 cis-polybutadiene 에 對한 補强性에는 全然 負弱한것이다.

加工時에 고무에 配合하여 粘度를 너무 높이지말고 黃化時 고무分子와 化學的으로 結合되어 強度를 增加시키는 反應性炭酸 calcium 은 이點 興味가 있다. 표 6 에 一例를 表示한다.

표 6. 反應性 CaCO₃(solvinic acid 使用)의 cis-4 에 對한 補强效果

配合表					
Cis-4 100, 黃 2.0, ZnO 5.0, 促進劑 CZ 1.0, stearic acid 1.0, 充填劑 100					
	黃化時間 (140°C) (分)	300% Modulus kg/cm ²	引張強度 kg/cm ²	伸張率 %	硬 度 (JIS)
輕微性 CaCO ₃	30	24.3	30	480	55
	40	24.1	30	460	56
	50	24.0	27	400	56
微粒子 CaCO ₃	15	32.7	47	520	57
	20	32.3	39	460	59
	30	32.2	39	450	59
反應性 CaCO ₃	10	39.3	155	790	60
	15	41.9	153	760	62
	20	43.2	144	750	62

未黃化配合고무의 mooney 粘度는 輕質 CaCO₃ 配合과 거의 變化가 없다. 다시 反應性 CaCO₃ 은 輕質 CaCO₃ 에 比하여 顯著히 黃化速度가 빠른것이 그의 特徵이다.

iii) 黃 化

普通의 黃化促進劑系 黃化에서는 cis-polybutadiene 은 遲効性 type 의 促進劑가 好適이다. 實驗結果 最良의 組合은 다음과 같다.

黃 量 (phr)	NOBS special
1.25	1.2
1.75	0.8
2.00	0.6~0.7
2.5	0.5~0.6

耐老化性을 目的으로 하기 위하여는 黃을 적게하지 않으면 아니되고 워표에서 1.25 phr 의 黃配合量이 第一 優秀하다.

그러나 發熱에 關하여도 오로지 架橋度가 問題가 되

고 있는것 같으며 Railsback 氏一派에 實驗結果를 整理하면 그림 4 와 같다

그림 4. 網目鎖數濃度와 發熱과의 關係

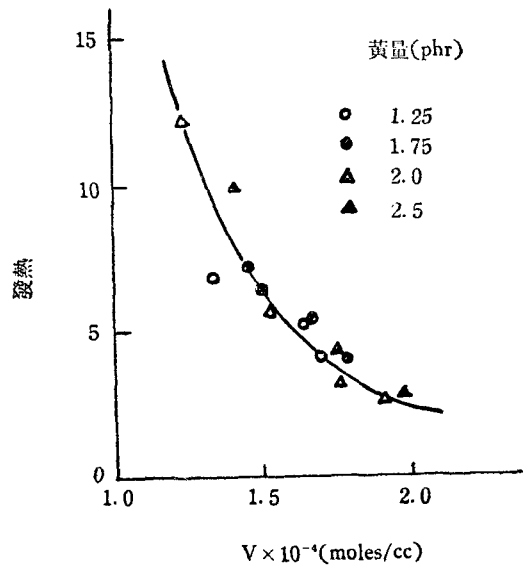
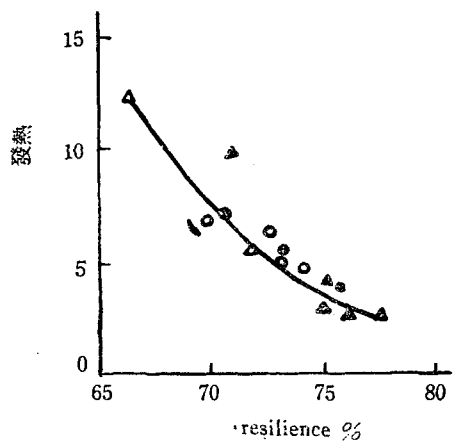


그림 5. 發熱과 resilience



反撥彈性은 發熱과 大體的으로 逆比例한다. 그림 4 에 記錄된 網目鎖數濃度 v 代身으로 resilience 을 取하여도 曲線은 마찬가지로 얻는다(그림 5 參照)

이事實은 反撥彈性을 좋게하려면 역시 架橋를 充分히 하지않으면 아니된다. cis-polybutadiene 의 黃에 의한 trans 異性化는 黃化促進劑를 使用할때에 이리나는지 與否는 明白치않다.

이것은 異性化速度와 黃化反應速度의 相對的인 立場에서 檢討하지않으면 아니되기 때문이다. 그러나 P. B.

R는 NR이나 SBR에 비하여引張強력에 關한限 黃配合量에 對하여 極히 銳敏하며 100% P. B. R의 black配合에서는 最大引張強力は 黃配合量 1.0 phr 일때에 얻어진다고 하는 報告도 있다. 反撥彈性은 그림 6과 같이 黃量과 함께 增加되므로 兩者의 性質로서 생각하여 黃의 最適配合量은 1.4 phr 程度라고 생각된다. 이와같은 傾向은 tread配合에서의 摩耗特性에 있어서도 알수있다.

그림 6, 100%BR의 tread配合에 있어 黃의 量의 變化에 의한 物理的 性質에 미치는 영향

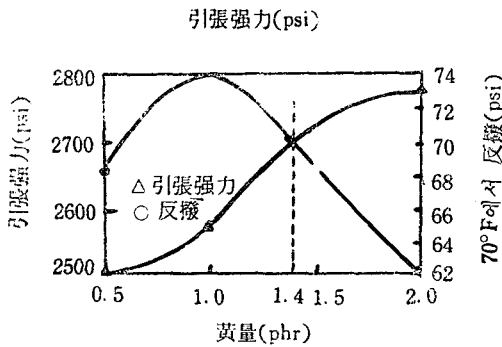
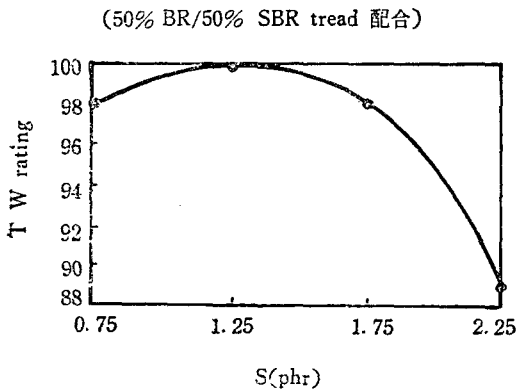


그림 7. 黃의 配合量과 tread 摩耗率



例로서 50 PBR/50SBR의 tread配合으로서 最適黃量은 耐摩耗性에 對하여 1.25附近이라고 한다. (그림 7 參照) 이러한 實驗結果는 使用黃化促進劑의 種類나 黃化溫度로서 變化되는 것으로 생각되나 從來 NR이나 SBR보다도 黃量에 의하여 黃化物의 特性이 大端히 變化되는데 注意하지 않으면 아니된다. cis-polybutadiene은 黃化時間의 經過와 함께 分子가 破壞되는 事實이 觀察되어 있으나 天然고무보다도 安定하다고 생각된다.

따라서 NR보다도 高溫黃化가 可能할른지도 모른다고 한다. 이事實은 天然고무를 비롯하여 isoprene의 unit을 가지는 고무에서 루이스酸共觸媒系에 의한 強力한 ion架橋가 되지못하는데 對하여 cis-polybutadiene에서는 쉽게 이러한 架橋가 可能하다는 事實과 關係가 있는것 같다고 생각된다.

그러나 cis-polybutadiene은 加工性, 黃化物의 強度, chipping다워 點에서 아직 缺點을 가지고 있으므로 單獨使用은 當分間 困難할것으로 생각된다. 故로 NR나 SBR와의 blend시키어 使用하지 않으면 아니 되리라고 推測된다.

그러나 이種類의 고무는 低發熱, 耐寒性, 耐摩耗性과 反撥彈性이 優秀하기 때문에 今後 加工技術이나 副資材의 進步, polymer의 性質의 改良에 의하여 將來의 發展에 期待가 큰것이다.

b) Cis-trans-polybutadiene

現在市販되고있는 cis-polybutadiene역시 補強性 充填劑依存性이라던 強度를 對象으로 할경우 特히 cis含量90%以上으로 增加시킬 必要가 없게되는 것이다. 既述한바와 같이 分子構造의 規則性과 耐寒性과의 關係로부터 cis-trans의 亂當重合의 形狀으로하면 한거름 더 나아가 耐寒性도 向上될 것이다.

Trans含量이 50%程度가 되면 結晶週期가 大端히 混亂되므로 低溫에 있어서 結晶化가 妨害된다. 故로 充填劑補強을 行하여 黃化시키면 耐寒性고무가 얻어지는 것이다. Alkyl lithium을 觸媒로 하여 溶液重合法에서 얻어진 diene rubber는 이 種類의 고무이며 Firestone社의 發表에 의하면 trans含量55%, cis含量35%, 1.2構造含量10%로서 되어있다. 표 7에 NR, SBR에 對한 黃化物의 物理的性質을 比較하였다.

同表로부터 脆化溫度가 大端히 낮은것을 알수있다.

室溫에서 反撥彈性이 크고 耐龜裂性이 良好한것은 興味있는 것이다.

이 事實로부터 反撥彈性은 1.4 polybutadiene으로 cis含量이 어느程度있으면 良好한 것이다. 이 種類의 고무가 反撥彈性이 높은것은 大端히 興味진진한것이다.

Cis-polybutadiene과 같이 動的彈性이 큰데도 不拘하고 緩慢한 變形의 彈性率은 NR에 비하여 적은것이 特徵이며 이것은 모름지기 緩和時間의 分布가 다르기 때문이다.

이 種類의 고무는 約 60°C以下에서는 粘着性이 없고 mill操作이 되지않는 것은 大體로 高 trans含量때문에 고무分子間的 凝集力이 크기때문이라고 생각된다.

그러나 溫度를 上昇시키므로 因하여 融解시키어서 mill操作이 可能하게 되는것은 樹脂와 近似한것이다. 이 現象은 trans構造의 特徵이기도 한것이다.

표 7. Diene rubber 配合黃化物的 物理的 性質

	乳重合 polybutadiene 重 合 溫 度		NR	Diene rubber	SBR 1500
	5°C	50°C			
反撥彈性 (原料 고무(75°F) 黃化 고무(73°F) 黃化 고무(212°F))	59	53	73	77	59
	68	67	78	84	65
	73	76	90	84	71
動的 modulus(psi)	73	76	57	103	83
內部摩擦(KPS)	1.07	0.86	0.26	0.88	0.9
Hf : 一定應力下에서 energy 吸收相對值	346	340	138	143	225
Bell 脆化溫度 °F 50% HAF	-130		-72	-141	-72

그러나耐寒性, 反撥彈性이 좋은 것은 cis 構造의 役割이라고도 생각되나 兩者의 構造가 各各 다른 條件에서 各各의 rheology 的 舉動을 취하는 것은 大端히 滋味 있는 것이다. 이 事實이 stereo block 的 一面이 나타난 것이라고도 생각할 수 있다.

또한 加工面에 있어서도 cis-polybutadiene 과는 달리 天然고무 blend 配合物에서는 表面이 大端히 平滑한 것은 興味 있는 現象이다. polymer 的 構造追究와 함께 今後의 크나큰 研究課題가 되겠다.

Diene rubber 的 黃化速度가 늦은 것은 大體으로 trans 構造가 많기 때문이라고 생각되는 것이다. 또한 cis-polybutadiene 과 같이 黃配合量에 의하여 黃化物의 特性이 顯著하게 變化된다. 또한 diene rubber 도 다른 polybutadiene 과 同樣으로 斷續的 應力緩和測定으로부터 分子鎖의 崩壞보다도 架橋축이 많은 듯 하며(그림 8에서) 이 事實은 耐熱老化에 關하여는 結論상으로도 좋은 結果를 나타낸다.

그림 8. 50phr HAF 配合重合體의 斷續的 應力緩和

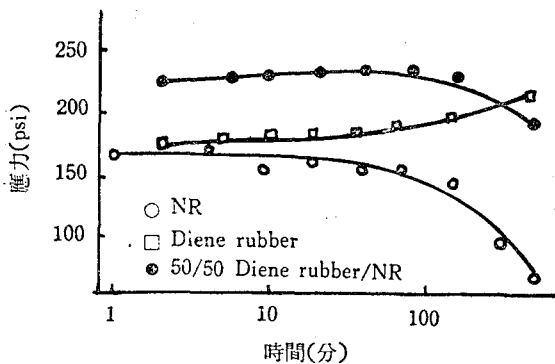
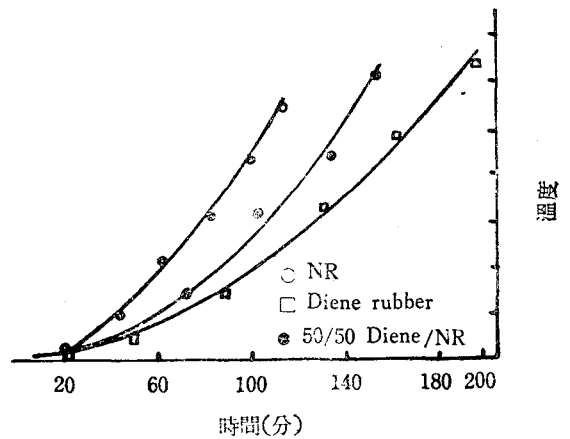


그림 9. 50 phr HAF 配合物의 一定應力下에 있어서 發熱試驗



Diene rubber 的 1.2構造가 約 10%가 含有되고 다시 trans 構造가 55%인데도 不拘하고 왜 發熱이 낮은가의 說明이 되지않고 있다. 그림 9에 50 phr 的 HAF black 配合物의 一定應力下에서의 發熱試驗結果를 나타낸 것이다.

한결을 더 나아가서 耐摩耗性도 比較的 良好하므로 萬一 cost 的으로 解決만 된다면 NR 과의 blend 시켜서 tread 나 sidewall 에 使用할수있는 可能性이 있을런지도 모르겠다.

Blend 를 強調하는 理由는 加工以外에 黃化物의 強度, 引裂抵抗따위가 天然고무에 比하여 낮기 때문이다.

그러나 上述과 같이 各種의 特徵을 가지기 위하여 cis-polybutadiene 과는 다른 興味가 있다. 分子構造의 不規則性과 無定形 polymer 的 關係를 말하면 cis-trans 的 比率에 있어서 cis 濃도를 많이 하는 것이 良好하게 하는 理由가 된다. 이러한 構造를 가지고 있는 것이 以前에 發表된 Phillips 的 PhilpreneX-2의 重合에 使用된 觸媒는 cis-4와 같으며 alkyl aluminum 와 四沃化 titan 系가 使用되었으나 Al/Ti(mol)=1.2로 되

어있는것이 다른點이다. 그리고 Philprene X-2는 cis含量이 約 80이며, cis-1.4 polybutadiene 보다 더耐寒性이 良好하고 carbon black 配合黃化物은 그의物理的性質이 表 7 과 같다. 그러나 이 고무는 表 8 로부터 明白한것과 같이 發熱이 比較的 크고 SBR 보다 우수하나 耐寒性以外에 뛰어난 特徵이 없는것같다.

c) 乳重合合法 Polybutadiene rubber

立體特異性重合觸媒를 使用한 P. B. R. 의 많은것은 低發熱, 反撥彈性, 耐摩耗性 따위에 있어서 優秀한性質을 가지나 引裂強度, 加工性 따위에 있어서는 많은 缺點을 가지고 있다. 特히 強度特性은 그의 構造로부터 생각하여 期待에 어그러진것이였다. 그리하여 이 溶液

표 8. tread 配合에 있어서 Philprene X-2의 物理的性質

物理的 性質	X-2	SBR 1500	NR
300% modulus	1012	1570	2120
引張強力(psi)	2420	3530	3730
伸張率(%)	550	560	480
Resilience(%)	70	60	75
發熱量	51	62	37
Shore A 硬度	61	62	69
Geman 凍結點	-93	-52	-61

重合合法 보다도 比較的 쉬운 乳重合合法에 의한 polybutadiene 의 再檢討도 일어나고있는 것이다.

乳重合合法에 의한 polybutadiene 의 重合은 이미 이야기한바와 같이 그의 歷史는 相當히 오래전일이다. 그러나 SBR 의 進歩와 그의 量産의 뒤에 숨겨져 있었던 關係로 工業的으로 成功을 보지못하였다.

그러나 1963年에 들어 Texas-U. S. Chemical 로부터 油展乳重合合法 polybutadiene "Synpol-BR" 의 工業化에 成功한것이 發表되었다.

性質을 簡單히 말하면 cis-polybutadiene 과 SBR 의 中間에 位置하고 있는 汎用 合成고무이나 styrene 이 butadiene 보다도 cost 가 높은 日本에 있어서는 油展 SBR 보다도 大量生産의 展望이 보이며 價格의 由로 有利하게 될수도 있을 것이다.

이 고무의 特徵은 ISAF 配合에서도 tread cracking 에 對한 抵抗이 있고 雨水에 젖은 鋪道에서의 牽引力이 優秀하며 氷上 이나 雪上에서는 SBR 보다 優秀하다고 말한다. 그러나 또한 空氣의 透過性이 좋기때문이 加工上 有利하다고도 한다. 그러나 이것은 polybutadiene 의 一般의 特性이다. 現在 37.5phr 의 芳香族系油를 blend 시킨것은 즉 8407A 또 이에 75phr 의 HAF black 을 master batch 로 한것 즉 8454A 及 88.8

표 9. 乳重合合法 polybutadiene(E-BR)의 性質 (black 50phr 配合)

黃化溫度	고무黃化時間	SBR (37.5%)	EBR (37.5%)	Hevera (12.5%)	Cis-BR (37.5%)		
292°F	300% Modulus (psi)	25	875	975	1450	925	
		50	1125	1075	1425	800	
		100	1150	1100	1300	750	
		150	1175	1100	1300	675	
	溫度上昇 (°F)	25	70	120	43	45	
		50	61	69	45	47	
		100	60	64	52	52	
		150	60	64	56	54	
	328°F	300% Modulus	10	925	725	1200	700
			20	1050	950	1050	600
40			1000	925	875	500	
60			1000	900	875	500	
溫度上昇 (°F)		10	67	118	47	52	
		20	66	73	61	53	
		40	70	76	72	64	
		60	73	76	81	67	

표 10. 乳重合合法 polybutadiene 의 性質 (press 黃化溫度 292°F 黃化時間)

	8407A	8454A	8455A	
原料고무	(Polybutadiene)	100	100	100
	高芳香族系 oil	37.5	37.5	37.5
	Carbon black	—	75.0	68.8
配合	原料고무	100	212.5	206.3
	EPC black	40	—	—
	ZnO	5	30	3
	黃	2	3.0	3
	合 MBTS(DM)	2.75	1.75	1.75
Stearic acid	—	1.5	1.5	
配合고무의 mooney 粘度 ML-4 212°F	51	70	60	
黃化物	引張強力(psi)(50分)	2400	2450	2500
	伸張率(%) (50分)	700	420	400
	300% modulus(25分)	300	1000	1100
	" " (50分)	600	1600	1700
" " (100分)	850	2150	2050	

phr 의 ISAF 을 masterbatch 로 한것 즉 8455A 가 發表되어있다. 이러한 것들의 性質은 表 10 과 같다.

低溫特性이 SBR 보다 良好하나 黃化物의 強度로서는 若干低下되고 發熱性도 그리 良好한편이 아니다.

그러나 SBR 보다도 낮은 cost 로서 供給되던 汎用合

成고무로서今後興味있는課題가 되리라고 생각된다.

d) 高 trans-polybutadiene

Trans-butadiene 으로서는 trans 濃도가 70~90%의 것이實用化되도록 되어있다.

用途로서는 gulfball, floor tile, 걸창, belt 其他工業用品으로서 그의發展이期待되고 있다.

Trans-4는 trans 含量이 80%程度이며 Phillips의商標名이다.

이 Polybutadiene은 alfin 觸媒(例로서 allyl sodium-natrium isopropoxid-鹽化 Natrium 系)을 사용하여重合시킨것이다. Black 配合黃化物의物理的性質은 표 11과 같으며 常溫에있어서 높은 modulus, 高硬度的特性을 나타낸다.

특히 耐摩耗性이 大端히 良好한것은 注目할 事實이

표 11. Trans-4 配合黃化物의 物理的性質

	Trans-4		SBR 1500	NR
	A	B		
原料고무				
trans 含有量	88	81	—	—
Moony viscosity 212°F	131	26	53	—
" 250°F	41	23	—	—
307°F×30分黃化物				
壓縮歪%	7	16	18	14
300% modulus(psi)	2530	1230	1520	2020
引張強力(psi)	3680	2750	3490	4200
伸張率(%)	445	595	530	495
Resilience %	59	61	61	61
Shore 硬度 80°F	89	85	58	64
212°F	63	57	56	59
300°F	64	57	56	59
NBS 摩耗(Rev/mil)	774	576	11	12

라고 생각된다.

이 polymer는 Balata나 Guttaphecha에 그의性質이類似하고 室溫에서 樹脂狀이나 180°C~280°F에서 從來의 고무와 같이 混合, 押出이 可能하다는 것이다.

引用文獻

1. A. A. Morton: *Rubber Age*, 72, 473 (1953)
2. C. A. Mccall, W. Nudenburg, H. J. Goldstein: *Rubber world* May 31(1963)
3. G. Natta, P. Corradini: *Rubber Chem. & Tech.*, 29, 1958(1956)
4. R. J. Brown, R. B Knill, et. al: *Rubber Chem. & Tech.*, 35 546 (1962)
5. 古川, 山下, 丹羽: *ゴム協* 36, 295(1963)
6. 古川, 山下, 松下, 岡: *ゴム協* 36, 601 606 (1963)
7. W. A. Smith, J. M. Willis: *Rubber Chem. & Tech.*, 34 176(1961)
8. 古川氏派 工場と研究室を結ぶ會(第71回) *ラキスD A-1項* (1963)
9. 古川氏1派 同上 B-137 (1963)
10. 古川氏1派 同上 13-149 (1963)
11. W. A. MC call, W. Nudenberg, H. J. Goldstein: *Rubber world* 31 May (1963)
12. H. E. Railsback, Q. L. Morris: *Rubber world*, 138 75 (1958)
13. W. W. Cronch: *Rubber and Phastic Age*, 42 276 (1961)
14. J. R. Haws: *Rubber Age*, 86 665 (1960)
15. H. E. Railsback et al: *Rubber world*, 42, 67(1960)
16. JSR 技報 polybutadiene(日本合成ゴム株式會社發行) (昭和 36. 2)

<Topic 3>

Acryl Sheet의 新製法

Aryl 樹脂 Sheet의 새로운 低 cost 製造法을 American Cyanamid와 Polycast Technology corp.가 따로開發하여 그 市場이 擴大되리라 믿어지고 있다.

Cynamid 製品은 glass fiber 強化 polyester 樹脂로

裏打한 acryl sheet로서 強化 plastic 部品을 製造할 때 보통으로 쓰이는 gel coat를 省略하는 cost的인 長點이 있다. 이 從來法에서는 1個의 成形에 curt가 2회로 5~13時間걸려 많은 人力과 時間이 所要되나 새로운 法에서는 acryl sheet의 熱成形에는 不過 3~6分걸릴 정도이고 그 sheet는 簡單한 支持體의 사이에서 樹脂와 glass fiber가 splay 된다. 61 에 계속

合成고무에 대하여

1940年頃 日本의 合成고무 狀況은 아직 研究過程으로 合成고무研究所가 東京에 設立되어 有秀한 技術陣이 研究에 沒頭하였고, 滿洲에 pilot 工場을 施設하여 Buna 系 合成고무의 sample 을 幾回生産하였는데 不過했고 筆者가 1943年頃 日本大阪에서 있었던 고무技術講習會에 朝鮮고무工業組合會 派遣으로 渡日하였을 때 東京에 있는 合成고무 研究所를 訪問 한바 研究所에는 約 50坪되는 事務室에 技士級 約 30명이 둘러앉은 것을 보았고 滿洲工場에서 試作하였다는 自動車 타이어 1 個를 보았고 合成고무 sample 을 얻어온 記憶도 있다. 또한 그때 東京 附近에 美 B-29 爆撃機가 頻繁히 爆撃하던 中 oil tank 가 떨어진것을 有名한 大學教授 및 技術陣에 調査한바 그 oil tank 는 고무製로 表面과 裏面中間에 液體가 가까운 低粘度の 軟質고무가 있어 彈丸의 貫通이 있더라도 即時 封鎖되도록 되어 있었다 한다. 不過 20餘年後의 今日 日本은 合成고무 大量輸出國으로 되었고 韓國도 合成고무의 消費量이 增加된 是 實로 隔也之感이 없지않는 바이다.

生고무에 대하여

生고무는 勿論 모든것의 統計資料가 戰時極秘關係로 入手할 길이 없어 史料로서 매우 遺憾된것이 많다. 所謂日支事變以後 大東亞戰爭이라는 變遷을 거치는 동안 事變初 부터 戰物資準備를 爲한 物資統制로 生고무도 節約하지 않으면 안되었다. 日本全國 年間 約 4~5萬 屯이고 其中 約 3,000屯이 韓國에 配給되어 고무生 生産도 年間 2千萬足 未滿으로 記憶된다. 그것도 大部分 勞務靴學童用이고 一般用은 極히 少量으로 시골사람들이 고무신을 들고 맨발로 다닌것이 사실이다. 그런데 한가지 우스운 일이 있었으니, 日本이 東南亞一帶를 占領하였으므로 生고무는 處置困難할 程度하여 生고무를 燃料化하는 研究도 一時 論議되었으나, 生고무를 運送할 길이 없었다. 本是不足한 船舶으로 戰爭에

急急한 데에 生고무같은 物資를 運送할 겨를이 없었다 (筆者가 日本에서 돌아올때 關釜連絡船을 타려고 晝夜 滿 2日 一列로 기다려 겨우 搭을 정도일). 結局 生고무 處置困難說은 實現을 보지 못하고 終戰까지 生고무는 亦是 極貴한 物資의 하나로 끝났것이다.

끝으로 이 統制期를 記述함에 있어 上述한바와 같이 戰爭機密關係로 모든統計資料가 없고 多少있을 듯한것도 戰亂關係로 없어진듯하여 統計數字가 缺如되어 大端遺憾으로 思料하여 追後라도 入手되던 補完할 생각이다. 會員여러분도 協力해 주시기 바라는 바이다. 또 以上 叙述에 있어 或如筆者의 誤判으로 歪曲된 事實이 있다면 指摘해 주시는 同時小史라 할지라도 正確을 期하도록 바라마지 않는바이다.

參 考 文 獻

1. 고무工業(大韓고무工業協會誌創刊號)
2. ゴム製造法: 森綴之 助著
3. ゴム工業ポケットブック(昭和 10年版)
4. 朝鮮總督府法令集(産業 上, 下)
5. 日本ゴム工業史

附 記

本文에도 言及한바와 같이 本稿에 重要한 絶對資料(1938~1945)는 아래와 같으니 會員 讀者여러분 中에 가지신분이 계시면, 技術協會나 筆者에게 連絡해 주시면 感謝하겠습니다. 或是 6.25動亂 被害가 없었던 釜山地區 고무工場이나 其他圖書館에 남아 있을까 思料됩니다.

<1938~1945 統制期の 統計資料>

1. 生고무 總配給量(年別)
2. 製品別 總生産數量(年別)
3. 製品別 公定價格
4. 고무製造業者數(名單)
5. 企業整備 前後 고무業者數

→45p에서

Cyanamid의 複合體는 變性 acryl 樹脂組成으로 gel coat 보다 強靱하고 耐衝擊性은 gel coat 의 3~4 배나 된다. 그 市場은 Boat dune buggy bodis campers, 桶 trailer 部分品 等이며 그 商品名은 "Rigidite"이다.

Polycast의 cast 法の 特長은 低 建設費(100萬弗賣上에 3萬弗)와 30日의 짧은 建設期間, 成形用 monomer 를 만드는 從來의 coating 단계가 必要없다는것이다. 새로운 process 에서는 monomer 를 添加劑와 混合

하여 直接金型에 注入시킨다. Polycast의 新法에서는 勞働 cost가 大幅低廉하게된다. 舊法은 500萬弗相當의 acryl sheet 를 만드는데 210名이 必要했으나 新法에서는 不過 27名이면 된다. Polycast의 現在 製品의 大部分即 3/4 以上은 政府에 納品되고 있으나 앞으로 屋外 看板, 事務用 其他家具用等 商業用途를 伸張하려고 하고있다.

(Chem&Eng. News Feb. 9. 1970)