

## 새로 開發되는 合成고무

### ALFIN RUBBER 에 對하여

李 賢 五\*

#### 1. 結 言

後進國이라는 不名譽스러운 테두리에서 벗어나 中進國으로 邁進코져 몸부림 치며 前進에 前進을 거듭할뿐만 아니라 일초라도 쉴줄모르고 工業立國으로서의 理想境實現에 急땃치를 올리고 있는 希望의 70年代, 또한 이와함께 科學技術의 눈부신 進步는 輸送 運輸關係에 對하여 高速化을 可能하게 할뿐만 아니라 나아가서는 一日 生活圈을 이룩하여주는 저 運送고 능능한 姿勢로 뻗어나아가는 四通八達의 高速道路, 이위를 달리는 高速 tyre 에 대한 問題點이 速速 나타나고 있는 實情이다.

이러한 問題를 解決하는 方法을 大別하면 原料고무 問題와 tyre의 構造 및 設計上의 問題로 區分할 수 있을 것이다.

이때 筆者는 本協會主催 1970年夏季 고무技術 seminar의 中心課題中的 하나인 高速 tyre用 原料고무에 關한 問題解決을 爲主로하는 한편 我國고무工業이 하나의 加工工業의 테두리를 벗어나 새로운 轉換期를 이룩하려는 與件도 成熟되어가는 이때에 겸하여 我國고무工業에 大課題인 合成고무製造面의 解決策樹立에 조금이라도 寄與코져 하는 目的에서 이 課題 講義의 뜻이 더욱 깊으리라고 생각되는 바입니다.

Alfin rubber 는 Alfin catalyzer 에 의한 重合物로서 一般用合成고무이며 butadiene 을 主體로하는 butadienestyrene 及 butadiene-isoprene共重合體이다. Butadiene 結合樣式은 trans-1,4 及 vinyl 結合이 많다. 이 때문에 剛性이 強하고 耐摩耗性, 耐外傷性, 耐 slip 性能이 優秀하다는것이 認定되어 tyre tread 用 原料고무로서 그의 評價는 注目되는 것이다.

#### 2. Alfin Rubber 의 걸어온 길

1921年代 後半으로부터 始作된 butadiene 系의 合成 고무製造 研究는 金屬 Na catalyzer 로 하는 重合을 爲

始하여 이루어졌으나 實用化된 것은 I.G(獨)의 Buna-S 가 처음이다.

第2次 大戰中 또는 戰後 美國에 있어서는 美國政府의 後援下에서 乳合重合 SBR, Na-halide catalyzer polybutadiene 및 Alfin catalyzer polybutadiene 에 關한 研究가 併行되고 있었다.

Alfin process 은 M. I. T. 의 A. A Morton 氏等에 의하여 研究되어 1940年代에 Allyl-Na, Na-isopropoxide 及 NaCl 의 3種의 Na 鹽을 가지는 catalyzer 가 butadiene 따위의 重合에 極히 活性이 있는 것이 發見되었다.

이 catalyzer 系는 alcohol 及 olefin 이 主成分으로 되어있기 때문에 Alfin catalyzer라고 부르게 되었다.

그러나 初期의 Alfin polybutadiene 은 그의 높은 trans 構造와 높은 分子量(500萬~1000萬以下로 낮추기가 不可能하였다) 때문에 加工性이 不良하고 滿足한 性能을 얻기 위하여는 高度의 油展을 必要로하게 되었다. 이 때문에 良好한 物性을 얻을 수가없게 되므로 基礎的인 範圍의 研究로 中止할 수 밖에 없었다고 한다.

U.S. Industrial Chemicals Co. 는 Cincinnati 研究陣에서 Alfin rubber 에 關한 Morton 氏等의 研究를 繼承하여 改良研究를 繼續한바 그의 結果로 1959年에 分子量調節劑로서 1,4-dihydronaphthalene 따위의 dihydro芳香族化合物을 反應系中에 導入함으로써 適當한 分子量을 가지는 polymer 를 얻게되었다.

이에 의하여 Alfin catalyzer 에 의한 polybutadiene 이 一般用고무로서 實用에 供給되게 되었다.

#### 3. Alfin Rubber 의 製造

##### 3.1 Alfin Catalyzer

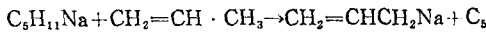
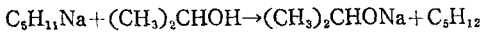
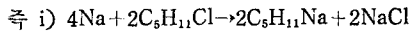
Alfin catalyzer 는 不均一系의 觸媒이며 Allyl-Na, Na-isopropoxide 及 NaCl 의 3種의 Na 鹽으로부터 되어있다.

Morton 氏等의 研究에서 아는 合成法은 Na-dispersion(有機溶劑)의 4 當量을 2mol 의 鹽化 amyl 과 反應

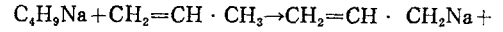
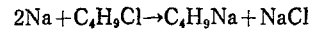
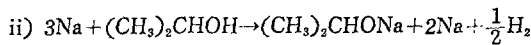
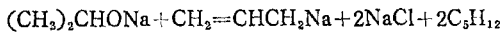
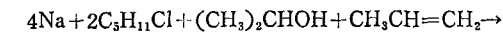
\*仁荷工大 고무研究室

시켜 그의  $C_5H_{11}Na$  과  $NaCl$  의 反應스라리에 1mol 의 isopropanol, 다시 1mol 의 propylene 을 反應시켜  $C_5H_{11}Na$  을 transmetalation 시켜 얻어지는 것이다.

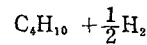
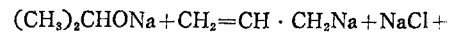
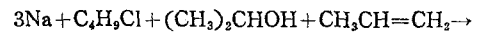
最近에는 U.S. Industrial Chemical 社에 의하여 觸媒 改良이 研究되어  $C_5H_{11}Cl$  代身  $C_4H_9Cl$  을 使用하고 또한 添加順序를 變化시키는 方法으로 보다 經濟的인 合成方法이 發見되어가고 있다.



$H_{12} + )$



$+ ) C_4H_{10}$



또한 Morton 氏等은 Alfin catalyzer 의 各種 alcohol, olefin 의 效果를 廣範圍로 檢討하였다. 이러한 것 들은 重合의 活性, polymer 의 micro 構造에 미치는 영향이 相當히 크고 活性이나 trans/vinyl 比로부터 單純 構造를 가지는 isopropanol 와 propylene 의 組合이 第一良好하며 다시 第3成分인 無機鹽類의 種類도 反應과 物性에 주는 影響이 큰것이나  $NaCl$  가 balance 가 取하여지고 있음을 確認하였다.

표 1 Butadiene 의 Alfin 重合에 있어서의 Catalyzer 成分의 效果

Component	Moles $\times 10^2$	Polymer yield	Inherent Viscosity dl/g	Structure of Trans		polymer Ratio trans 1,4 : 1,2
				1,4	1,2	
Melalated olefin from*1						
Propane	36	76	18	67	25	2.7
1-butene	39	15	12	65	27	2.4
1-pentene	40	6	2	57	32	1.8
1-Hexene	41	10	5	67	27	2.5
3-Heptene	31	4	7	64	20	3.2
2-Octene	29	5	8	59	19	3.1
Isobutylene	33	10	8	61	27	2.3
2-methyl-butene	37	1	1	—	—	1.1
Toluene	41	11	5	58	30	1.9
Alkoxide form*2						
2-butanol	40	57	18	67	25	2.7
2-pentanol	40	39	11	64	23	2.8
Cyclopentanol	34	1	14	65	19	3.4
Cyclohexanol	43	12	9	57	20	2.9
t-butyl alcohol	40	7	10	60	21	2.9

※1. Na-isopropoxide 와의 組合

※2. Allyl-Na 와의 組合

표 2 Butadiene 의 Alfin 重合에 있어서 catalyzer 의 各種無機鹽의 效果※1

Salt	Ratio of trans 1,4 to 1.2 Structure	Intrinsic Viscosity de/g	Yield(%)
NaI	3.71	13	49
KBr	3.63	17	27
NaF	3.58	14	67

KSCN	3.5	12	72
LiCl	3.42	16	68
LiF	3.22	7	2
NaCl	3.2	17	75
KF	3.17	16	22
KCl	3.17	15	75
$K_2CO_3$	2.95	11	69

※1 NaCl의 2/3을 各種鹽類로 置換한 경우

### 3-2 分子構造

Alfin 촉媒에 의하여 얻어진 polybutadiene의 micro構造는 IR에 의하면 1,4-trans form: 70%, 1,4 cis-form: 10%, vinyl: 20% 이라고 한다. 그러나 現在 U. S. Industrial Chemicals Co.의 pilot plant에서 製造된 sampl(共重合體)에 對하여 그의 micro構造를 測定하여 본다면 cis form含量은 거의 없고 vinyl結合이 많게 되어있다. 他種고무와 比較한 構造를 표 3에 나타낸다.

표-3 各種合成고무의 micro構造

고무別	Alfin 85/15 B/S	溶液重合 SBR	CBR	SBR 1500
Micro構造				
Styrene含有量(Wt%)	15	25	0	23.5
Butadiene				
Micro構造				
Cis-1,4(%)	trace(7)	39.5	97.5	12
Tran-1,4	69	53	1.2	68.5
Vinyl (%)	26	12.5	1.3	19.5

共重合도 可能하며 styrene, isoprene을 少量共重合시킴으로써 polybutadiene의 gel의 生成이 쉬운것을 比較的 防止할 수가 있다.

物性面으로도 特別 加工面에서도 copolymer을 5~10%含有시키는 것이 良好한 것이다.

Cis含量이 極端으로 적고 또한 copolymer含量이 5%에서도 一般用合成고무로서 使用可能하다는 것은 從來에는 보지못하던 事實이라 하겠다. 이 點에서 comonomer가 block結合으로 되어있기 때문이 아닌가 하는 推測이 되고있으나 NMR에 의한 檢討로부터 block性은 認定되지 않고 있다.

### 3-3 分子量調節劑

Alfin rubber의 實用化에 있어서 分子量을 適當히 調節하는것이 key point가 되는 것이다. U. S. Industrial Chemicals Co.에 있어서 Alfin rubber가 開發된 根據는 이 分子量調節劑의 發見에 있다. V. L. Hansley 及 R. H. Greerberg은 30~40種의 分子量調節效果의 可能性이 있는 化合物에 對하여 廣範圍하게 檢討하고 1,4 dihydro 芳香族化合物 特別 1,4 dihydro naphthalene이 Alfin重合에 適當한 重合調節劑인 것을 發見하였다.

勿論 그때까지도 分子量을 調節하는 試圖가 없었던 것은 아니었다.

즉 촉媒組成的 Na-isopropoxide와 Acetyl-Na과의 比率를 極端으로 變化시킨다거나 또는 amine, ether類를 촉媒 complex에 添加하는 方法따위가 있으나 分子構造가 變化되는 難點이 있다.

1,4 dihydro 芳香族化合物은 이와같은 缺點이 없고 分子量의 大小에 의하여 얻어지는 polymer의 micro構造가 變化치 않는 事實을 IR Spectol 及 NMR에 의하여 確認되고 있는 것이다.

이 調節劑의 量的關係(分子量~添加量)에 對하여는 표-4와 같으며 重合型式에 의하여 그의 所要量이 다를 것이다.

표-4 重合法의 差異에 의한 分子量

調節劑所要量

Process type	Moderator	Range(% weight) of moderator to monomer
Batch	DHB	2.0~12.1
Batch	DHN	1.70~21.0
Semi Continuous	DHB	0.62~0.92
Continuous	DHN	0.15~0.5
DHB : 1,4-Dihydrobenzene		
DHN : 1,4-Dihydro naphthalene		

以上 1,4-dihydro 芳香族化合物에 對하여 이야기했으나 U. S. Industrial Chemicals Co.에서 分子調節劑에 對하여 다시 探究하고 있어 最近에는 allyl naphthalene, dihydroanisol따위도 分子調節效果가 있다고 말하고 있다.

### 3-4 製造工程

Alfin rubber는 溶液重合에 의한 合成品으로 一般적으로 butadiene-styrene 또는 butadiene-isoprene의 共重合物이다.

Alfin rubber process의 特長은

- i) Alfin 촉媒(不均一系)을 使用한다.
- ii) 分子量調節劑에 의한 polymer의 分子量을 control 할수있다. 이 때문에 品質安定性이 높다.
- iii) 反應速度가 從來의 溶液重合에 比하여 빠르고 또한 轉化率도 높다.
- iv) 反應溫度는 特殊한 冷却設備를 必要치 않을 程度의 溫度이다.

Alfin rubber의 catalyzer는 從來의 溶液重合 type 合成고무에 使用되는 Ziegler系 catalyzer 또는 有機 Lithium 촉媒에 比하여 大端히 타브한 촉媒라고 말할 수 있다.

普通의 溶液重合에서 水分 acetylene類 따위의 不純

물을 엄격히 精製할 것을 必要로 하나 Alfin catalyzer 反應에 있어서는 이러한 不純物은 觸媒毒이 되지않으며 觸媒의 consumer 가 될 뿐이므로 어느 程度의 範圍 內에서는 許容할 수 있는 것이다.

Butadiene-butene-butane 溜分을 Alfin catalyzer 에 의하여 重合시키는 경우에 butadiene 만이 選擇의 由로 重合되어 poly-butadiene 을 얻을수 있는 可能性이 認定되었다. 이 事實로부터 原料의 specification 에 對하여도 너무 엄밀할 必要가 없고 다른 方法에 比하여 操業上에서도 有利하다고 말할수 있다.

Process 는 그림 1 에 나타난 바와같이 重合反應部(原料, 觸媒, 分子量調節劑의 feed tank, 數基의 重合器等)과 溶劑回收精製部(blend tank, 溶劑分離器, 溶劑精製塔等) polymer 의 뒤 處理 및 觸媒 分子量調節劑調整部의 各部分으로 되어 있으며 各各은 從來裝置보다 compact 한 것이다.

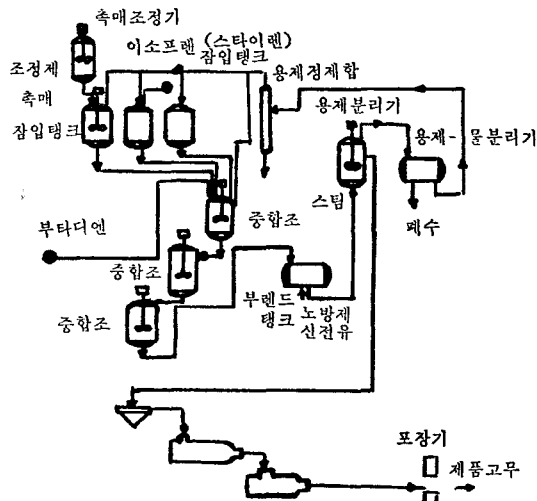


그림 1 Alfin rubber 의 製造工程圖

原料로 butadiene-styrene 또는 isoprene, 溶劑, 觸媒 分子量調節劑를 重合器에 連續의 由로 裝入시키고 反應을 開始시킨다.

反應速度, 反應溫度, 轉化率따위는 既述한 바와같이 經濟的이다. 또한 反應生成物中の 不純物은 다음의 水洗式工程에서 簡單히 除去할 수 있다. 溶劑은 水蒸氣로 서 蒸溜되고 물 及 polymer 와 分離시키고 精製후 重

合反應部에 循環再使用되는 것이다.

溶劑와 分離된 polymer 는 脫水, 乾燥, 成型, 包裝 따위의 工程을 거쳐서 製品고무가 되는 것이다.

#### 4. Alfin Rubber 의 種類

U. S. Industrial Chemicals Co. 의 pilot plant에서 製造한 test sample 로서 供給되는 品種은 표 5 와 같다.

이것을 大別하면 styrene 系와 isoprene 系로 區別되고 styrene系가 乳合重合 SBR에 가깝고 또한 isoprene 系가 BR에 가까운 性質을 갖는다.

現在 sample 의 Mooney 粘度는 50으로 調整되고 있으나 目的에 따라 任意로 調節할 수 있는 것이다.

油展고무의 Mooney viscosity 를 50으로 調整하기 爲하여 油展油 37.5phr 의 경우에 base polymer 의 그것 은 約 80이다.

이런 事實은 從來의 一般用 合成고무에서는 볼수 없는 것으로 高油展의 可能性을 갖는것이 Alfin rubber 의 하나의 特性이다.

또한 現在까지의 test 結果에서 非油展고무와 油展고무의 物性の 差는 다른 種類의 合成고무에 比較하여 적다는 評價가 있으나 위에 理由에 基礎을 둔것이라고 생각된다.

표 5. Alfin 고무의 種類

製品番號	品 種	組成此(Wt%)
AR 1510	Butadiene-styrene 系共重合體 B/S	95/5
AR 1710	" "	95/5 油展
AR 1530	" "	85/15
AR 1730	Butadiene-styrene系共重合體 B/S	85/15油展
AR 2510	Butadiene- isoprene系共重合體 B/I	95/5 油展
AR 2710	" "	95/5
AR 2540	" "	85/15
AR 2540	" "	85/15油展

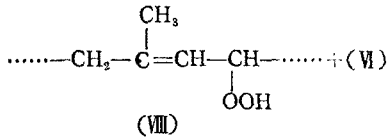
#### 5. Alfin Rubber 의 性質

##### 5-1 생 고무의 物性

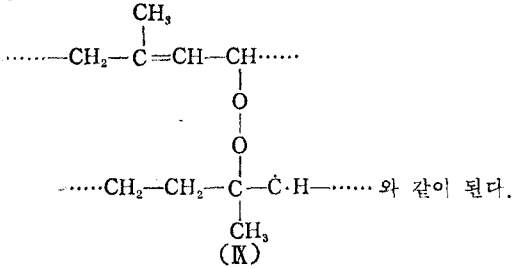
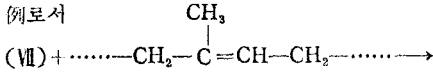
Alfin rubber 의 比重은 5~15% styrene 含量에서 0.89~0.90이며, 乳化重合 SBR의 0.93과 比較하여 적은 것이다. (그림 2참조)

5-2 分子量分布는 溶液重合 type의 合成고무로서 는 넓고 乳合重合 SBR과는 同等이다.





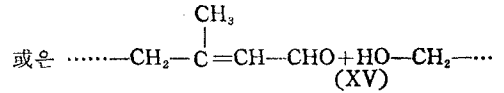
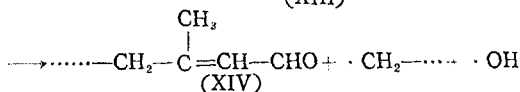
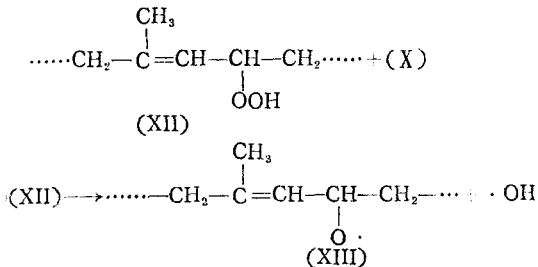
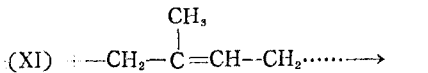
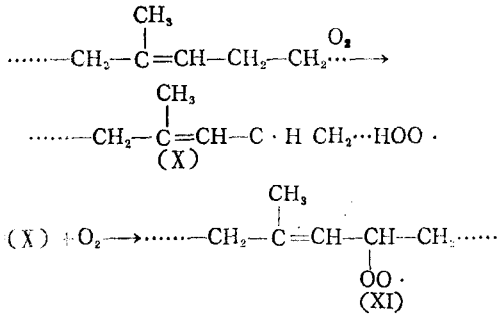
이와 같이 反應되어 고무의 分子를 hydroxide(V)나 分子內 hydroxide(VIII)을 生成한다. 또 이 反應以外에 고무의 peroxide의 生成의 可能性도 있다.



그러나 Polyisoprene 은 低溫척내림에서 大端히 粘度가 低下되기에 爲하여 이와같은 peroxide 橋가 일어난다는 것이 극히 적을 것이다.

b). 高溫척내림

이 경우에 있어서는 機械的인 剪斷力보다는 空氣中의 O<sub>2</sub>의 自動酸化形이라고 말한다. 그러면 實例로서,



Aldehyde(XIV)는 다시 酸化되어 COOH 이 되고 大端히 高溫이면 alcohol(XV)와 反應하여 ester이 될 可能性도 있다.

또 oxi-radical(XIII)가 다른 고무分子로부터 脫水素하여 alcohol이 되고 이것이 (XIV)을 經由하여 生成된 carbonic acid가 反應하면 側鎖를 가지는 分子가 된다. 이러한 縮合反應이 일어나면 分子崩壞以外의 反應 즉 分解된 고무分子가 다시 再結合을 가지게 된다. 故로 粘度가 低下되지 못한다.

다음은 Alfin고무의 척내림에 대하여 생각하여 보기로 하면.

a) Open-roll 척내림

Alfin 고무의 基準이 되는 混合順은 아래와 같다.

- i) Roll 間隙을 조이고 얇은 두께로 2회 행한다.
- ii) Open roll에 감기게 한다. 但 Alfin 고무는 척내림이 必要치않게 Mooney viscosity를 調整하고 있으나 數分의 척내림을 하는편이 로무에 잘 감긴다.
- iii) Stearic acid 及 補強性充填劑의 半量을 加해주면서 3/4 잘라 바꾸기를 左右 1회식행한다.(방구량이 一定하게 되도록 Roll 間隙을 열어준다.)
- iv) 나머지 充填劑及 oil을 加해주고 3/4 잘라 바꾸기를 1회 행한다.
- v) 亞鉛華, 老化防止劑 及 促進劑를 順次로 加해주고 3/4 잘라 바꾸기를 左右 3회 행한다.
- vi) 最後에 量을 加해주어 척내림을 행하고 잘라 바꾸기를 左右 5회 행한다.
- vii) Roll 로부터 配合고무를 잘라내고 等갈게 말아서 6회 행한다.
- viii) Sheet 로 뽑아서 一晝夜放置 熟成시킨다.

註 (i)~(iv)의 roll 表面溫度는 80~90°C로 한다. (v)以後는 70°C前後까지 冷却시킨다.

b) Banbury mixer 척내림

Alfin 고무의 Banbury mixer 척내림은 SBR, BR 따위와 거의 同樣으로 쉽게 操作할수 있다. 이 고무는 open roll에 있어서 다른 고무보다 약간 높은 溫度를 必要로 하나 Banbury mixer와 같이 密閉式의 roll을 使用하면 當然 高溫의 操作이 되므로 Alfin 고무에 對하여는 오히려 좋은편이다.

그의 基準이 되는 小型 Banbury mixer의 척내림順序는 다음과 같다.

黃, 促進劑를 除外하는 masterbatch 의 석내립 혼합操作은

- i) Banbury 의 chamber 溫度를 60°C 로하여 rotor 를 回轉시킨대로 polymer 를 投入시킨다...0分
- (ii) 半量의 carbon black 과 stearic acid, ZnO, 老防劑를 加해준다(Stearic acid, ZnO, 老防劑를 먼저 carbon 中에 섞어준다). ... 1分
- (iii) 나머지 carbon black 及 process oil 을 加해 준다..... 2分
- (iv) Ram 을 올려서 投入口에 남은 配合劑를 넣는다..... 3分
- (v) 석내립時間이 合計로서 6分間이 되면 chamber 內의 stock 을 排出시킨다. 이때 stock 의 溫度를 150°C程度가 되도록 調節한다.....6分
- (vi) 排出된 stock 을 冷却시키기 爲하여 open roll 에 數回 내립하여 溫度가 70°C 前後에 이르렀을 때에 黃과 促進劑를 添加한다.
- (vii) Sheet 狀으로 뽑아서 一晝夜放置 熟成시킨다. 註. 充填量이 많을 경우에는 1/3로 나누어 添加하는것이 良好하다.

그 다음 押出特性은 加工성과 같이 溫度依存성이 強하다. Compound 의 Mooney viscosity 값이 높은 反面 普通加工溫度로서도 充分하다.

### 5-3-5 高充填配合의 可能

高充填配合에서도 物性が 低下되는 일이 없을뿐만 아니라 加工性面으로 보아도 高充填配合을 하는것이 더 有利한 것이고 이 點이 大端히 經濟적으로 使用할수 있는 것이다.

### 5-3-6 다른 고무와의 Blend가 쉽다

NR, SBR, BR 따위의 一般用고무와 쉽게 blend 할 수 있으며 우수한 加工성과 物性を 發揮한다. 특히 BR 에 있어서 特効라고 한다.

표 6 AR 1710과 Cis BR(OE)의 blend 고무의 物性

配合番 Blend AR/BR	1	2	3	4	5	6
	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	0/100
AR1710	137	110	82.5	55	27.5	—
OEBR	—	27.5	55	82.5	110	137.5
ZnO	3	← ← ← ← ←				
Stearic acid	3					
老防劑	1					
HAF-HS	80					
Aromatic oil	22.5					
促進劑 NOBS	1					
黃	2					

### 配合物의 性質

ML1+4	55.8	55.5	52.5	52.5	50.0	46.2
Scorch time t <sub>5</sub> (125°C)	38'45"	36'35"	36'00"	35'25"	33'12"	33'05"
Curastometer t <sub>90</sub> (150°C)	20'50"	19'00"	18'30"	18'00"	15'00"	14'50"
Green張度 (kg/cm <sup>2</sup> )	15	12	9	6	3	2

### 正黃化物的 性質

M <sub>200</sub> (kgcm <sup>2</sup> )	61	58	54	53	55	64
T <sub>B</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	184	169	166	146	146	143
E <sub>B</sub> (%)	650	670	670	660	650	580
Hs(JIS)	54	55	56	57	58	58
TR	60	55	55	54	57	58
Ps	22	20	14	14	11	8
Cs	33.7	32.2	30.3	29.4	31.0	29.0
Re	41	42	42	43	43	45
耐屈曲性	26,000	16,250	12,900	11,580	7,500	7,000
耐摩耗性	0.063	0.060	0.046	0.050	0.042	0.034
	135	142	139	143	143	141
發熱特性△T	45	42	40	40	36	34
CS	14.2	-12.0	10.4	9.3	8.8	7.7
低溫特性						
T <sub>10</sub>	-38	-47	-52	-61	-63	-68
耐老化性(殘留率%)						
M <sub>300</sub>	203	207	231	222	214	173
T <sub>B</sub>	95	89	89	86	86	78
E <sub>B</sub>	62	55	52	49	49	52
Hs	+13	+14	+14	+14	+13	+13

即 Alfin rubber 는 그의 特異한 micro 構造때문에 常溫에서 剛性が 強하고 單獨으로 使用하는 경우, compound 의 Mooney 粘度가 높아지므로 用途에 따라서는 操作하기 어려운 일이 있다.

그反面 BR 은 常溫에서 cold flow 을 일으키는 것과 같은 所謂 剛性が 적은 polymer 이기 때문에 兩者를 blend 하였을 때에는 加工性面에서 서로의 merit 가 된다.

### 5-3-6-1 AR1710 과 CBR(OE)와의 Blend

표 6 은 Alfin 고무와 BR 의 blend 고무의 物性으로서 兩고무 모두 油展고무이며 또한 配合에 있어서도 carbon black 및 process oil 의 量을 比較的 높은 level 로 한것이다. 그리고 이 配合은 乘用車 tyre tread用 이다.

5-3-6-2 AR1530 과 EPDM 과의 Blend

성이 良好한 EPDM 을 少量 AR 에 blend 시켜 이 特性을 가지게 하면 相當한 效果를 거두게 되는 것이다.

耐候性, 耐ozone 性等의 性質을 強力히 要求하는 고무製品에 AR 를 單獨으로 使用하여 滿足한 結果를 얻기가 어려운 것이다. 그리하여 耐候性 및 耐ozone

이 경우에 相溶性 及 共黃化性이 重要한 point 가 되므로 blend 에 있어서 EPDM의 選擇이나 黃化系에 注意할 必要가 있다.

a) 配 合

配 合 No.	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	A <sub>5</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>4</sub>	B <sub>5</sub>
AR 1503	100	75	50	25	0	100	75	50	25	0
EPsyn 55	0	25	50	75	100	—	—	—	—	—
EPT 2070 (三井)						0	25	50	75	100
亞鉛華	5	}	→	→	→	→	→	→	→	→
Stearic acid	1									
HAF	50									
Sircorite	5									
黃	1.75									
NOBS	1.5					2	1.9	1.8	1.6	1.5
M						1.2	0.9	0.6	0.3	—
TS						—	0.1	0.3	0.4	0.5
						—	0.4	0.8	1.1	1.5

b) Ozone weather meter(耐 Ozone 性試驗)

番 號 Blend	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	A <sub>5</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>4</sub>	B <sub>5</sub>	
		100/0	75/25	50/50	25/75	0/100	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
Ozone濃度 100pphm	(hr)1	A-4	C-2	C-2	B-2	B-2	C-4	A-2	A-2	A-2	A-2
	4						C-6	A-2	A-2	A-2	A-2
	5	A-5	B-2	B-2	B-2	B-2					
溫度40°C	9						C-7	A-2	A-2	A-2	A-2
	10	A-6	C-2	B-2	B-2						
伸張率20%	15						B-7	A-2	A-2	A-2	A-2
	25	A-6	C-6	B-2	B-2	B-2	B-7	A-2	A-2	A-2	A-2
	50	切斷	C-6	B-2	B-2	B-2	A-7	A-2	A-2	A-2	A-2

耐 Ozone 性 Cracking 의 評價 :

- Crack 의 數
- A : Crack 의 無數(全面에 密實하고 가늘게 發生)
  - B : " 多數(A 에 比하여 약간 空間이 많다)
  - C : " 少數(大龜裂點在)
- Crack 의 크기
- 1 : 없음
  - 2 : 肉眼으로는 보이지 않으나 擴大鏡으로 認定할 수 있음.
  - 3 : 肉眼으로 겨우 보이는 것.
  - 4 : 肉眼으로서 確實히 알 수 있는것.
  - 5 : Crack 의 길이가 길고 比較的 큰 것(0.3~1m)
  - 6 : " " (1~3mm)
  - 7 : " " (3mm以上)



5-3-6-3 AR1530 과 NBR 과의 Blend

耐油性이 要求되는 製品에는 NBR 을 使用하나 그의 用途에 따라 cost down 하는 意味을 兼하여 一般用고무를 blend 시키는 일이 往往있다. 이곳에서는 AR 과 NBR 의 blend 에 있어서 그의 混合比率에 따른 配合고무의 耐油性을 살펴보면 다음과 같다.

a) 配 合

配合番號	1	2	3	4	5
Blend AR/NBR	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
AR 1530	100	75	50	25	0
NBR	—	25	50	75	100
亞鉛華	5	← ← ← ←			
Stearic acid	2				
老防 D	1				
HAF	50				
Oil Sundex 790	5				
CZ	1.2				
黃	2				

※ CN 含量 40%(높은 Nitril type)

b) 耐油性試驗

配合番號	1	2	3	4	5	
Blend AR/NBR	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100	
重量變化 (%)	1號油	7.7	4.8	2.4	1.2	0.8
	2號油	16.4	12.3	6.3	3.1	2.0
	3號油	51.4	43.6	18.2	4.3	1.7
體積變化 (%)	1號油	5.8	3.4	1.3	0.6	0.3
	2號油	13.9	10.3	5.1	2.3	1.4
	3號油	49.2	33.1	14.8	3.3	1.0

5-3-7 黃化速度

一般的으로 빠른 傾向이다. 즉 SBR, AR, BR 의 順序이고 配合處方의 依存性도 있으며 調節이 可能的 것이다.

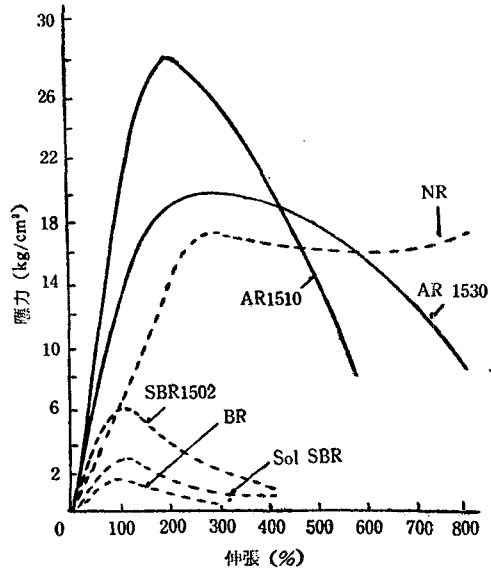
5-3-8 Green 強度

Alfin rubber 는 그의 特異한 構造로부터 從來의 合成고무에서 볼 수 없는 높은 green 強度를 가지고 있다.

이곳에서는 配合物에 대하여 AR1530, AR 1510, 天然고무, SBR1502, Sol. SBR 及 BR 의 SS 曲線(應力~伸張特性)을 表示한다.

a) 配 合

Polymer	100
亞鉛華	5
Stearic acid	3
老防 D	1
HAF	50
Process oil	5
黃	2
CZ	1.5



b) 汎用고무 配合物의 應力伸張曲線

5-4 黃化物的 特性

美國의 Smither Laboratory 에서의 物性試驗結果를 表 7에, 또한 油展 Alfin 고무의 tyre tread 配合에의 物性比較을 表 8, 表 9에 나타낸다. Alfin 고무의 各 grade 가 모두 一般고무로서 滿足한 것이며 一般的으로 말하면 SBR 과 BR 과의 中間的인 性質을 나타낸다. 또한 styrene 系는 SBR 에 가깝고 isoprene 系은 BR 에 近似한 性質을 가지고 있다.

표 7. Alfine 고무의 基礎物性試驗表

Alfin 고무 項目	80/20B/1		85/15B/S	
	Mooney	Mooney	Mooney	Mooney
	50	80	50	80
配合				
Polymer(部)	100	100	100	100
Carbon black	60	75	60	75
Oil	30	50	30	50
亞鉛華	5	5	5	5
Stearic acid	3	3	3	3
Santocure NS	1.4	1.4	1.4	1.4
黃	2.2	2.2	2.2	2.2
黃化物의 物性				
T <sub>B</sub> (kg/cm <sup>2</sup> *)	(192)	(188)	(193)	(210)
E <sub>B</sub> (%)	560	543	606	570
M <sub>300</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	(70)	(83)	(72)	(89)
H <sub>s</sub>	60	60	60	62
老化後(70°C×96hr)				
T <sub>B</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	(187)	(176)	(180)	(200)
E <sub>B</sub> (%)	465	440	500	483
M <sub>300</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	(102)	(108)	(94)	(113)
H <sub>s</sub>	65	66	66	66
低溫脆弱性	-60	-55	-50	-50
壓縮永久歪	42.4	37.8	47.5	44.4
發熱試驗(C/min)60/7'	58°/9'	62°/8'	70°/7'	
反撥彈性(%)	51.5	48.7	46.9	47.8
高溫特性(100°C)				
T <sub>B</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	(77)	(96)	(89)	(110)
E <sub>B</sub> (%)	340	393	413	420

黃化條件 ※1 144°C×45min

※2 144°C×50min

目的에 應하여 他種고무와 blend 하여 使用하므로서 Alfin 고무의 性能을 發揮시킬 수 있다고 생각된다. 例로서 Alfin 고무와 BR 고무의 blend는 加工性的 改善은 勿論 耐摩耗性, 屈曲龜裂抵抗, 低溫特性等 良好한 性能을 期待할 수 있을 것이다.

표 8 油展 Alfin 고무와 市販合成고무의 物性比較表

Polymer 項目	ALFIN				
	80/20 B/1	85/15 B/S	SBR 1712	Cis- BR	Solution SBR
配 Polymer	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5
亞鉛華	5	5	5	5	5

合 處 方	Stearic acid	3	3	3	3	3	
	黃	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
	老防D	1	1	1	1	1	
	老防AW	2	2	2	2	2	
	促進劑Cz	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	Wax	2	2	2	2	2	
	Oil(Aromatic)	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	
	Carbon(ISAF)	75	75	75	75	51	
	ML'1+4(100°C)	56.5	55.5	50.2	44.7	62.2	
	t <sub>5</sub> (125°C)	26'20"	27'28"	35'35"	23'50"	40'38"	
未 黃 化 物	t <sub>30</sub>	3'48"	3'23"	5'01"	4'23"	6'20"	
	mill收縮(%)	12.7	7.3	15.3	13.3	15.0	
	flow Q×10 <sup>-2</sup>	1.26	2.73	2.50	2.0	4.0	
	Green強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	4.3	12.9	2.7	1.5	4.1	
	黃 化 物 的 物 性	T <sub>B</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	185	202	213	144	173
		E <sub>B</sub> (%)	640	670	580	610	600
		M <sub>300</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	63	61	94	50	70
		H <sub>s</sub> (JIS)	58	58	59	54	56
		T <sub>R</sub> (kg/cm)	59	71	68	54	70
		PS	8	10	10	7	11
CS		24	24	22	22	22	
Rebound		39	32	29	47	28	
屈曲龜裂成長 回數×10 <sup>8</sup>		17.8	31.4	9.8	6.0	23.9	
Akron摩耗 (cc)		0.1566	0.1296	0.1584	0.0348	0.1961	
GoodrichΔT°C	30.8	34.0	34.0	29.0	31.8		
脆化溫度JIS 50%破壞	-55.8	-46	-41.8	<-70	-38.8		

Cure : 145°C×30min

5-4-1 一般物性

Carbon black 配合의 경우 機械的強度는 SBR 과 BR 의 中間值을 나타낸다. 品種別로 보면 styrene 系가 SBR에 近似한 強度을 가지는 것이고 伸張率은 比較的 크다 comonomer 含量에 의한 差는 거의 없다고 한다. 硬度는 他種고무에 比하여 낮게되는 傾向이 있다.

白色充填劑系에서는 一般物性中 伸張率, 強度가 SBR 을 凌駕하고 特히 活性炭酸 calcium 의 補強效果는 이 고무에서 拔群的이다.

5-4-2 引裂強度

引裂強度는 BR 보다 크고 SBR 과 同等하다. (표 8 參照)

표 9 油展 Alfin Rubber 의 共重合化의 物性比較表

項目	SBR1712	ALFIN B/1		ALFIN B/S		考備	
		80/20	95/5	58/15	95/5		
配合	油展고무	137.5	←	←	←	←	
	ZnO	5	←	←	←	←	
	Stearic acid	3	←	←	←	←	
	黃	2.5	←	←	←	←	
	老防D	1	←	←	←	←	
	老防AW	2	←	←	←	←	
	促進劑CZ	1.5	←	←	←	←	
	Antichalk Wax	2	←	←	←	←	
	Oil	12.5	←	←	←	←	
HAF	75	←	←	←	←		
未黃化物	ML <sub>1+4</sub>	38.4	47.0	49.0	48.8	47.9	100°C
	t <sub>5</sub>	26'24"	26'24"	25'12"	25'04"	24'37"	125C
	Greco強度	3	11	26	13	28	
	flowQ × 10 <sup>-2</sup> cc	4.14	2.33	3.64	1.18	1.67	
黃化物的物性	T <sub>B</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	194	172	198	197	195	Cure
	E <sub>B</sub> (%)	510	490	550	600	520	145°C × 30'
	M <sub>300</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	107	89	77	80	92	
	H <sub>S</sub> (JIS)	60	55	54	54	55	
	PS(%)	8.1	4.1	9.4	6.9	6.9	
	CS(%)	21.7	21.1	22.5	22.7	17.3	70°C × 22hr
	T <sub>R</sub> (kg/cm)	59.4	51.3	54.0	54.5	58.0	JIS-A形
	Re(%)	36.2	45.3	46.8	39.8	45.8	JIS(Lüpke)
	屈曲龜裂	21 × 10 <sup>3</sup>	24 × 10 <sup>3</sup>	34 × 10 <sup>3</sup>	40 × 10 <sup>3</sup>	33 × 10 <sup>3</sup>	成長回數
型耗(cc)	0.103	0.119	0.123	0.093	0.118	Akron形	
發熱(°C)	28.5	29.0	31.8	28.0	28.5	0.175''38°C	
熱老化殘留率	M <sub>300</sub> (%)	118	123	139	132	134	70°C × 96hr
	T <sub>B</sub> (%)	99	100	99	99	106	
	E <sub>B</sub> (%)	89	86	84	85	89	
	H <sub>S</sub> 上昇	4	7	7	6	5	

5-4-3 屈曲龜裂抵抗

屈曲龜裂抵抗은 SBR 보다 優秀하며 Alfin 고무의 하나의 特性이며 NR 에 匹敵되는 것이다. (표 8 參照)

5-4-4 耐摩耗性

표 10은 乘用車 tyre 의 代表的配合으로서 SBR-BR blend 을 基本으로 한 경우 그의 摩耗指數는 AR 가 SBR 보다 우수하여 특히 isoprene 系가 더욱 우수하다.

또한 Alfin 고무와 BR 과의 blend 를 시키므로서 耐摩耗性이 大幅 向上되는 것이다. (표 12 參照)

5-4-5 發熱性

Goodrich Flexometer 에 의한 發熱은 SBR 과 同等하다. 그러나 後述하는 tyre test 에서 滿足할 수 있는 結果를 얻고 있으나 實用에 있어서는 熱傳導와의 關聯도 있다고 생각되므로 良否에 대하여는 速斷을 不許한다. (표 8 參照)

丑 10 實車走行 Test 表

原料 品 号	Tread 配合	硬 度		km/lmm	摩耗指數	Crackmg
		走行前	走行後			
Alfin Rubber	100% (80 Mooney)					
Butadiene styrene 80/20	70 ISAF, 50 Oil	53	52	4,180	106	無
Butadiene styrene 85/15	70 ISAF, 50 Oil	54	52	3,680	94	"
SBR—1712	100%SBR1712 70 ISAF, 50 Oil	56	57	3,230	82	"
Solprene X—30	100%Solprene, 70 ISAF, 50oil	56	57	3,520	89	"
SBR—BR	30%Butene 70%SBR1712 70SAF, 50 oil	55	57	3,920	100	"

試驗條件：走行距離：19.300km, 走行 speed：96km/hr, tyre size：80—19—4R

丑 11 耐 Slip 性能試驗表

SBR/BR, 80/20B/1, 85/15B/S.				ALFIN 95/5 B/S	100
Dynamic traction, Max D. B.				ALFIN 95/5 B/S (65%)—BR(35%)	131
Packed snow 50~70 Psi compaction				ALFIN 80/20 B/I	100
Dry ice	100	100	105	ALFIN 85/15 B/S	87
Wet asphalt	100	121.5	119.5	SBR—BR (BR 35%)	100
Static traction, Average D. B.				(註) 基本處方 Carbon 70Phr Oil 50Phr 走行試驗 12,000miles	
Dry ice	100	106	111.5	5—4—6. 反撥彈性	
Wet asphalt	100	110.5	108	SBR 보다는 우수하고 SBR과 BR 과의 中間이다.(표 8 參照)	
Braking, Aaverage distance to stop				5—4—7. 低溫特性	
Dry ice(15MPH)	100	110	110.5	脆化溫度는 SBR 보다 낮고 특히 isoprene 系는 低溫 특성이 우수하다. (표 7 參照)	
Wet asphalt(30MPH)	100	108	105	5—4—8 耐 Slip 性	
Dry asphalt(30MPH)	100	105	102	오늘날의 Motorization 의 飛躍의인 發達과 함께 自 動車 tyre 의 高速安定性이 더욱더 重要視되는 時代가 되어있는 이時機에 tyre 의 耐 slip 性能의 向上에는 原料고무의 effect가 큰 것이다. 따라서 tyre tread 原料 에 使用되는 合成고무의 耐 slip 性能은 耐摩耗性과 함 께 重要한 評價의 對象이 된다.	
Braking, Deceleration Rate				美國에 있어서 實車에 의한 各種 fraction data 가 언어지고 있다. 各種의 道路表面에 對한 動的 및 靜的 索引力, 부레기性能, J字回轉時의 操縱安定性이 test 되 고 있다. 標準乘用車 tyre (SBR—BR blend)을 基準 으로한 Alfin 고무로 제조한 tyre의 操縱安定指數는 어	
Dry ice(15MPH)	100	108	107.5		
Wet asphalt(30MPH)	100	107	105		
Dry asphalt(30MPH)	100	104	101.5		
"J" Turn					
85' Radius, Max, Speed	100	104	104		

丑 12 tyre 走行試驗結果表(美國) (1965)

Tread Rubber	摩耗指數
ALFIN 95/5 B/I	116
ALFIN 95/5 B/I(65%)—BR(35%)	142

느것이나 우수한 性能을 나타내는 것이다. (표11參照)

5-4-9 耐外傷性

屈曲龜裂抵抗이 우수하다는것은 既述한 바이다. 實車 test에서 Alfin 고무는 cutting, chipping, chunking 등의 外傷에 對하여 滿足할 만한 結果를 얻고있다.

또한 高充填配合에도 不拘하고 耐候性도 優秀하며 實用test의 走行後에 있어서도 Groove cracking의 發生을 認定할 수 없는 것이다.

6. Alfin Rubber의 用途

Alfin rubber는 一般用 合成고무로서 그의 用途는 廣範圍한 것이나 그의 具體的인 實例를 列舉하면 下記와 같다.

- a) 自動車 tyre tread rubber
- b) 製鐵用 rubber roll
- c) 總고무靴 胴體고무
- d) Conveyer belt cover rubber
- e) V-Belt rubber
- f) Conveyer belt friction rubber
- g) 雨衣用고무
- h) 總고무靴底고무
- i) Air hose 고무 等이다.

參 考 文 獻

a) A. A. Morton, *Rubber Age*, 72, [4] 473 (1953)

b) A. A. Morton; *Solid Organo-alkali Metal Reagents*, Gordon and Breach Science Publishers, New York(1964)

c) A. A. Morton, E. E. Magat, R. L. Letsinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 950(1947)

d) USP 3,067 187 Dec. 4 1962. 日特昭 37-15034

e) USP 3,317 437 May 2 1967. 日特昭 42-3371

f) A. A. Morton, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* Interscience Publishers 1, 629(1964)

g) A. A. Morton氏等; *Ind. Eng. Chem.* 44, 2876(1952)

h) A. A. Morton: *Ind. Eng. Chem.* 42, 488(1950)

i) H. Uelzmann, *J. Polymer Sci.* 32, 457(1958)

j) V. K. Bykhovshii, K. S. Minsher, *Vysokomol Soedin* 2, 259(1960)

k) Leo Reich and A. Schindler, *Polymerization by Organo metallic Compounds*, Interscience Publishers.

l) USP 2,841574 July 1(1956)

m) VL Hansley and H. Greenberg; *Rubber Age*, 94, (1) 87(193)

n) J. D. Dianni氏等; *Ind. Eng. Chem.* 42, [1] 95(1950)

p) Dutch patent No. 67-15454, 15455, No. 14 (1967)

q) *Technical Data sheet* 1-1, 2-1~11, 3-~6, 及 4-1~8(日本アルフィンゴム株式會社發刊)

<Topics>

Spare Tire의 不要時代 到來

Good year社의 發表에 依하면 今後 30年 以內에 時速 320km 以上の 連續走行에 견디고 또 16萬km의 長期間 使用할수 있는 tire가 開發되어 高速列車의 車輪에도 고무製 타이어가 使用되어 時速 800km 以上에서 走行할 수 있을 것이라고 하였다.

JSR EP의 發賣

日本の 日本合成ゴム는 지난 10月 EPDM을 [JSR EP]라는 商品名으로 市販한다는것을 밝혔다. 三菱油化와의 共同 出資會社「日本 EP Rubber」로서 日本合成ゴム 四日市 工場內에 建設해은 年產 1萬屯 plant가 完成되어 本格的인 操業 體制에 들어갔기 때문에 市販을 始作하게 된것이라고 한다.