

〈技術資料〉

天然고무 및 合成시스-1,4-포리이소프렌의 무우니이粘度和 緩和彈性率의 關係

크라레이소프렌株式會社
犬飼 雄一 針間 浩

要旨 무우니이粘度 30에서 70까지의 천연고무(以下 NR이라고 略)와 合成시스-1,4-포리이소프렌(以下 IR이라고 略)의 緩和彈性率에 對해서 檢討했다. 緩和彈性率은 -50°C 로부터 90°C 이며 時間 3秒로부터 3,000秒에 亘해서 測定했다. 同一한 무우니이粘度로서 어느 溫度에 있어서도 IR의 緩和彈性率은 NR에 比하면 작으며 따라서 IR은 부드럽게 觸感된다고 生覺된다.

NR과 IR의 各種溫度에서의 緩和彈性率과 時間의 關係는 같은 換算係數를 使用해서 重合이 可能했었다. 얼어진 合成曲線에 對해서 特히 終端域에 있어서 NR의 緩和彈性率은 IR에 比해서 크다. 이것은 같은 무우니이粘度로서 NR쪽이 IR에 比하여 높은 平均分子량과 넓은 分子量分布를 가지기 때문이라고 生覺된다.

1. 緒 言

未加黃고무의 各種의 溫度 및 伸長速度에서의 應力-歪曲線은 式 (1)로 表示되었다.

$$S(t, \epsilon) = \frac{T}{T_0} f(t) g(\epsilon) \quad (1)$$

여기서 $S(t, \epsilon)$ 는 各伸長率에서의 單位斷面積當의 應力 $T(^{\circ}\text{K})$ 는 測定溫度, $T_0(^{\circ}\text{K})$ 는 標準溫度, ϵ 는 歪, t 는 時間으로서 伸長速度를 e° 로 하면 $\epsilon/\epsilon^{\circ}$ 로서 附與된다. 또 $f(t)$ 는 緩和彈性率을 $E(t)$ 로 하면 式 (2)로서 附與된다. ^{1)~5)}

$$f(t) = \frac{1}{t} \int_0^t E(\theta) d\theta \quad (2)$$

$g(\epsilon)$ 는 歪만의 函數로서 充填劑를 不含有하는 系에선 천연고무(以下 NR이라고 略)와 合成하이시스-1,4-포리이소프렌(以下 IR이라고 略)의 $g(\epsilon)$ 對 ϵ 의 關係에는 全然 差는 不認되며 NR과 IR의 應力-歪曲線의 差는 $f(t)$ 의 差, 即 線形粘彈性的의 差에 依함을 明白히 하였다. 따라서 NR과 IR의 緩和彈性率의 差를 아는 것은 兩者의 그린 스트랭스의 差를 아는 데 있어서 重要하다고 生覺된다. 여기서는 各種의 무우니이 粘度的 NR과 IR에 對해서 緩和彈性率에 어떠한 差가 確認되는가를 檢討했다.

2. 實 驗

2.1 試 料

NR(SMR-5L) 및 IR(크라프렌 IR-10)을 表 1의 條

件으로 素練해서 各種의 무우니이粘도를 갖는 試料를 만들었다. 얼어진 試料의 무우니이粘度, 極限粘度 및 겔 含有率을 表 2에 表示한다.

이들의 試料를 100°C , $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 로 1時間 프레스해서 應力緩和와 實驗用에는 두께 約 0.5mm, 應力-歪曲線

表 1 素練條件

로오루徑(인치)	8
로오루溫度($^{\circ}\text{C}$)	55 ± 5
로오루回轉數(rpm/rpm)	20/22
로오루갠프(mm)	1.0
가이드間距離(mm)	400
포리머어量(g)	650

表 2 NR과 IR의 무우니이粘度 및 分子特性

	$ML_{1+4}(100^{\circ}\text{C})$	$[\eta]_{30^{\circ}\text{C}}$ 톨루엔	겔含有量(%) [*]
K-3	31	2.20	0.7
K-4	41	2.71	1.3
K-5	49	2.80	1.7
K-6	60	3.26	3.6
K-7	70	3.46	5.2
N-3	31	2.28	3.9
N-4	40	2.99	4.4
N-5	50	3.08	4.2
N-6	60	3.60	4.4
N-7	69	3.91	5.4

* n-헵탄 1%溶液, 20°C , 13,000rpm, 1時間遠心分

및 粘度的 測定用에는 두께 約 1mm 의 시이트를 만들었다. 또한 이 境遇에 熱劣化에 依한 分子量의 低下의 有無를 알기 爲해서 100°C 에서 Weissenberg Rheogoniometer R-18 에 셋트한 狀態로 4 時間에 亘해서 제로 剪斷 粘度를 測定했다. 그 結果 제로 剪斷 粘度는 實驗誤差의 範圍內에서 變化는 不認되며 프레스할때의 分子量의 低下는 無視할 수가 있다고 生覺된다.

2.2 應力緩和實驗

柴谷⁶⁾이 製作한 스트레인지지를 使用한 裝置를 써서 歪 5% 以下로 應力緩和曲線을 測定하여 緩和彈性率을 求했다.

2.3 粘度的 測定

圓錐—平板形의 Weissenberg Rheogoniometer R-18 을 使用하여 (100±0.5)°C 로 剪斷速度 10⁻³ 으로 부터 1 Sec⁻¹ 에 亘해서 粘度와 剪斷速度의 關係를 求하여 低 剪斷速度領域의 直線 部分을 補填함으로써 제로 剪斷粘

度를 求했다.

2.4 超遠心法에 依한 分子量分布의 測定

素練한 폴리머어를 0.350g/dl 가 되게끔 n-헵탄에 振탕溶解하여 遠心分離機(Soval RCB-220°C, 13,000 rpm) 로 一時間遠心分離해서 겔 및 不純物을 沈降시켰다. 雜物에 對해서 스핀코어E形超遠心分離機에 依하여 30°C 로 슈리이텐圖形을 求했다.

3. 實驗結果 및 考察

3.1 緩和彈性率과 무우니이粘度的 關係

圖 1 및 圖 2 에 各各 1-5 및 N-5 의 各種의 溫度에서 的 緩和彈性率과 時間의 關係를 表示한다.

같은 무우니이粘度的 IR 과 NR 에 對해서 같은 溫度로 比較하면 어느溫度이든 NR 의 緩和彈性率의 倞이 IR 에 比較해서 크며 그 差는 長時間 倞일수록 크다.

이 結果로부터 같은 무우니이粘度로 作業하면 100°C 보다도 낮은 溫度에서 IR 은 NR 보다도 柔軟하게 느껴진다고 生覺된다.

여기에서 求할 各種의 溫度에서의 緩和彈性率은 payne⁷⁾이 NR 에 對해서 求한 式 (3) 의 時間—溫度換算係數 aT 를 써서 重合이 可能했다.

$$\log aT = \frac{-8.86(T - T_s)}{101.6 + T - T_s} \tag{3}$$

여기서 T 測定溫度, T_s 는 基準溫度로 -25°C 이다. 1-5 및 N-5 에 對해서 얻어진 合成曲線을 圖 3 에 表示한다. 또 圖 4 에는 各種의 무우니이粘度的 IR 과 NR 의 合成曲線을 表示한다.

고무狀平坦域으로부터 終端域에 亘해서 같은 무우니이粘度를 갖는 試料의 緩和彈性率은 NR 의 倞이 IR 에 比較해서 크며 그 差는 終端領域에 있어서 顯著하다.

IR 의 무우니이粘度를 NR 보다 20 程度 높게하면 兩者의 緩和彈性率과 時間의 關係는 매우 비슷하다.

如斯한 系에 對해서 IR 는 NR 의 應力—歪曲線을 比較한 結果를 圖 5 및 圖 6 에 表示한다. 같은 무우니

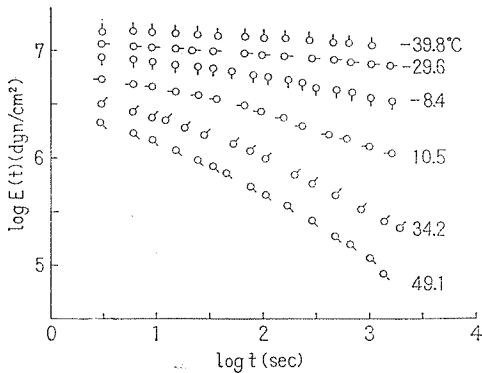


圖 1 K-5 의 各種의 溫度에서의 緩和彈性率

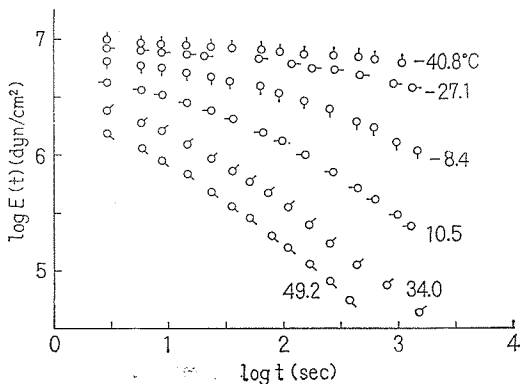


圖 2 N-5 의 各種의 溫度에서의 緩和彈性率

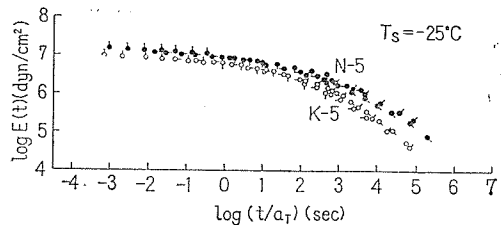


圖 3 N-5 및 K-5 의 緩和彈性率의 合成曲線

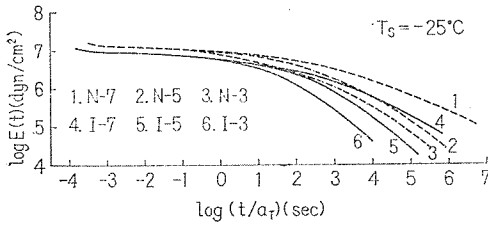


圖 4 各種의 무우니이粘度를 갖는 NR 및 IR의緩和彈性率의 合成曲線

이粘度의 IR 과 NR의 사이에 確認되는 應力-歪曲線의 差는 IR의 무우니이 粘度를 NR보다도 20 높게 하면 顯著하게 작아진다. I-7 과 N-5의 應力-歪曲線의 差는 圖 4이며 長時間쪽을 除外하고서 後者の 쪽이 一般的으로 높은 緩和彈性率을 갖기 때문이라고 生覺된다.

3.2 무우니이 粘度와 平均分子量 및 分子量 分布의 關係

線型粘彈性的 終端域은 一般的으로 폴리머어 平均分子量 및 分子量分布에 依해서 顯著하게 變한다. 圖 4

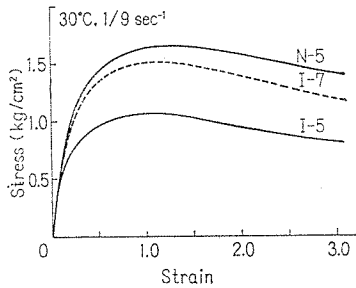


圖 5 NR과 IR의 應力-歪曲線(初期長 3cm, 伸長速度 20cm/min)

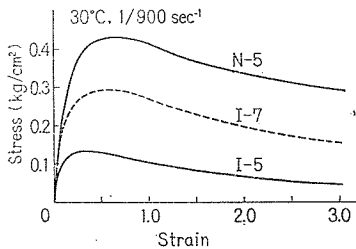


圖 6 NR과 IR의 應力-歪曲線(初期長 3cm, 伸長速度 0.2cm/min)

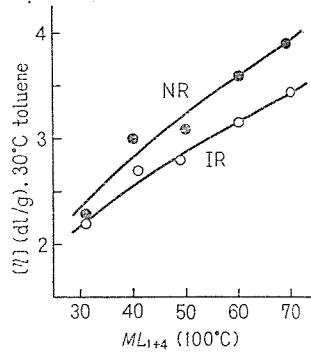


圖 7 NR과 IR의 極限粘度와 무우니이 粘度의 關係

의 結果로 같은 무우니이 粘度의 IR과 NR로서 特別히 終端域에 顯著한 差가 보임으로써 兩者의 사이에 平均分子量 및 分子量分布에 差가 存在한다고 生覺된다.

圖 7에 무우니이 粘度와 30°C에서의 톨루엔 溶液의 極限粘度와의 關係를 表示한다. 그 結果로부터 終部의 平均分子量은 무우니이 粘度 30 以上の 領域에서 NR의 쪽이 IR에 比해서 크다고 할 수 있다. 또 該部도 包含한 固體狀에서의 NR과 IR의 平均分子量의 差를 알기 爲해서 重量平均分子量의 3.4 乘에 比例한다고 認爲되고 있는 제로 剪斷粘度^{9) 10)}와 무우니이 粘度의 關係를 求한 結果를 圖 8에 表示한다. 이 結果로부터 IR의 重量平均分子量을 NR과 같게 하기 爲해서는 IR의 무우니이 粘度를 5로부터 15 假量 NR보다도 높게 할 必要가 있음을 알 수 있다.

그래서 圖 4의 結果로 IR의 終端域의 緩和彈性率을 NR과 거의 같게하기 爲해서는 IR의 무우니이 粘度를 NR보다도 20 以上 높게 할 必要가 있었다.

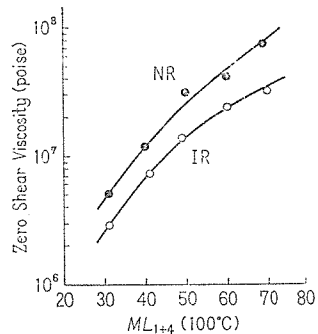


圖 8 NR과 IR의 제로 剪斷粘度와 무우니이 粘度의 關係

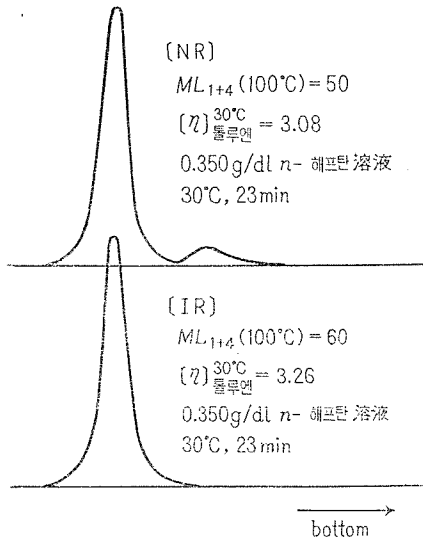


圖 9 NR과 IR의 슈리이렌 圖形

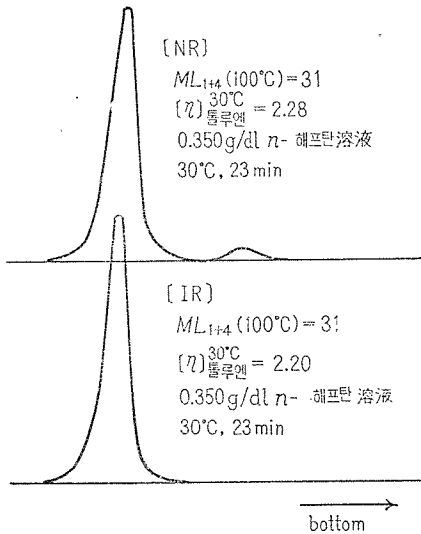


圖 10 NR과 IR의 슈리이렌 圖形

이것은 港野等¹¹⁾의 超遠心法에 依한 檢討에 依하면 NR의 境遇 무우니이 粘度를 30으로해도 슈리이렌 圖形에 2개의 피이크가 確認되어 高分子量側에 끝을 달고 있는 點으로 봐서 IR과 NR로서 宏壯히 分子量 分布가 相異하며 兩者의 平均分子量을 같게한 것만으로서

는 IR과 NR의 緩和彈性率은 같게되지 않음을 表示하고 있는 것으로 生覺된다.

같은 重量平均分子量의 IR과 NR의 分子量分布의 相違에 對해서 알기 爲해서 極限粘度가 거의 같은 IR과 NR에 對해서 슈리이렌 圖形을 比較한 結果를 圖 9 및 圖 10에 表示한다. 이들의 結果로부터 IR과 NR의 平均分子量을 同一하게 해도 兩者의 사이에 顯著한 分子量分布의 相違가 存在함이 確認된다.

4. 結 論

IR과 NR의 線形粘彈性의 時間-溫度換算係數에는 差는 不認된다. 같은 무우니이 粘度로 比較하면 終端域의 緩和彈性率은 IR에 比해서 NR의 쪽이 훨씬 크다. 이 差는 주로 같은 무우니이 粘度에서의 IR과 IR의 平均分子量 및 分子量分布의 差에 依하는 것으로 生覺된다. (本研究는 日本고무協會 第40回 定期總會 研究發表講演會(大阪 1973. 5)에서 發表)

引用文獻

- 1) 針間 浩, 大柳康治: 高分子化學, 29, 240(1972)
- 2) 針間 浩, 港野尙武, 大柳康治: *ibid*, 29, 245(1972)
- 3) 針間 浩, 港野尙武, 柴谷享一郎, 大柳康治: *ibid*, 29, 615(1972)
- 4) 針間 浩, 港野尙武, 影山喬士, 大柳康治: *ibid*, 29, 619(1972)
- 5) 針間 浩, 日고무協誌, 46, 74(1973)
- 6) K. Shibatani: *Polymer J.*, 1, 348(1970)
- 7) A. R. Payne: *Rheology of Elastomer*, p.86, (P. Mason, N. Wookey 編), pergamon press(1958)
- 8) J.D. Ferry: *Viscoelastic properties of polymers*, 2nd ed., chapter 13, John Wiley & Sons, Inc.(1970)
- 9) T.G. Fox, S. Gratch, S. Loshaek: *Rheology*, (F. Eirich 編), Vol 1, p.440, Academic press(1956)
- 10) T.G. Fox, V.R. Allen: *g. chem. phys.*, 41, 344 (1964)
- 11) 港野尙武, 影山喬士: 第22回高分子討論會講演要旨 III-55(1973.11) 東京 (1974.3 日本고무協會誌 p.188~p.191)

◎◎ 한번 볼 때 꺼진 볼 두 번 볼 때 살아 난다 ◎◎