Journal of the Korean Institute of Rubber Industry
Vol, 11, No, 2, 1976
Printed in Republic of Korea

경식 정구공의 품질 개량에 관한 연구

국립 공업 시험원 · 고분자화학과
허 동 섭

(1976. 11. 24 접수)

Studies on the Development of Hard Tennis Ball

by

Dong Sub HUH

Div. Polymer Chem., National Industrial Research Institute.

(Received Nov.24, 1976)

Abstract

Fundamental and specific properties of the tennis ball on rubber ball body are surveyed to match the quality of the tennis ball now on applied in the tennis game.

1. Much dose of filler of non-crystalline or flat form applied to rubber compounding than general procedure and over vulcanization is found excellent in the resistant to gas permeability.

2. Flat curing improved characteristics of the ball on the homogenous rebounds when applied on the specified concrete surface.

3. Satisfactory adhesive power is found with Desmodur R and standard rubber recipe in case of applying on the under-vulcanizate of half sphere.

4. The stable gas-generating compounds of sodium nitrate, ammonium chloride, water and sodium carbonate, anhydorus help controlling of optimum internal over-pressure in the ball.

1. 서 언

국내외적으로 경식 정구(hard tennis sport)가 성행되고 국산 정구공의 월간 생산능력이 약 90,000타(경식)를 상회하지만 아직도 시합용 정구공의 일부 수입과 외국 여행후 귀국자의 휴대반입 수량이 상당한 것으로 추정된다.

정구공 제조공정에서도 소위 배꼽식 정구공 또는 공을 성형 가황할 때 가느다란 주사기 바늘을 끼운채 제조한 다음 주사기를 통해 가스(N_2, CO_2 공기 등)압을 조절한 뒤 주사기 바늘을 뽑아내는 공정으로 정구공을 제조하였다.

본 연구에서는 제조공정의 간소화를 기하고저 반구(半球) 접합식 공정으로 하고 발포식 가스로 공기압을 조절하는 방법을 이용하고 intensive mixer를 이용하여 혼련시간의 단축, 작업장의 청결성 제품의 균일성을 기함으로서[33] 우수한 정구공의 제조를 위한 자료종합의 목적으로서 세계 특허를 검토[1)-32)]하면서 각종 수입 국산 정구공 및 시제품의 기계적, 동적 물성을 조사하였다.

2. 실 험

2.1 원 료

실험에 사용한 주원료는 다음과 같다.

NR……천연고무 1급, 수입품.

BR ……일본 UBEPOL-BR-150의 butadiene 고무

SBR……일본 JSR-0060, 수입품

ZnO……국산 시판품 특급의 아연화

St. a……국산 시판품의 *stearic acid*

CIR ……일본 三菱化學의 NG, cumarone-indene resin

White CC…일본 白艶華—CC, 수입품

$CaCO_3$…국산 시판품

$MgCO_3$… 〃

PBN……노화방지제, Phenyl-β-naphthylamine, 일본 大內新興 제품

M……가황촉진제, 2-Mercaptobenzothiazol, 국산 시판품

CZ ……가황촉진제, N-cyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide, 일본 大內新興 제품

S ……가황제, sulfur, 국산 시판품

Clay……Dixie clay, 독일제, 수입품

VN_3……white carbon, 일본 Nipsil-VN_3

DEG …diethylene glycohol.

DM ……가황촉진제, dibenzothiazol disulfide 국산 시판품

TT ……가황촉진제, tetramethyl thiuram disulfide, 일본 大內新興 제품

D……가황촉진제, diphenyl guanidine, 일본 大內新興제품

$NaNO_2$…화학분석용 시약

NH_4Cl… 〃

Na_2CO_3(Anhy.) 〃

2.2 배 합

본 실험에 사용한 정구공의 기본배합비는 Table 1과 같다,

2.3 혼 합

소련 및 혼련에 사용한 intensive mixer는 OO형으로서 혼합실의 용적이 4,313 cm^3의 것이고 로울러는 회전비가 1 : 1.15인 203 mm 오픈 밀을 사용하였다. 먼저 intensive mixer의 온도를 70°C로 조절하고 고무를 넣어 4분간 소련한 다음 점착제, 가황촉진제, 연화제, 충전제, 노화방지제를 넣고 2분간 혼련한다. 다음에 가황촉진제 및 가황제를 뺀 기타 배합제를 투입하여 4분간 혼련하고 뽑아낸다. 이 때 배합 고무의 온도는 100~110°C가 되도록 하였다.

로울러의 표면온도를 약 70°C로 조정하고 롤 간격을 약 2 mm로 하여 intensive mixer에서의 배합고무를 시이트로 뽑아 실온에서 24시간 냉각, 숙성시켰다, 다음에 롤 간격을 약 1 mm, 표면온도를 70°C한 오픈

Table 1. Standard recipes of rubber for tennis ball

Materials \ Sample	1	2	3	4	5	6	7
RSS#1	55	85	75	75	90	100	100
BR	27	—	—	25	—	—	—
SBR	18	15	25	—	10	—	—
ZnO	4.5	13	10	10	13	13	15
St. a	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
PBN	1	1	1	1	1	1	1
CIR	3	—	—	—	—	—	3
White C.C	45	15	15	20	15	15	40
$CaCO_3$	25	—	—	—	—	—	15
VN_3	—	15	15	17	13	13	—
Clay	—	20	25	30	15	15	25
$MgCO_3$	40	—	—	—	—	—	—
DEG	4	3	2.5	3	2	2	—
M	0.8	—	—	—	—	—	—
D	—	0.8	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
DM	—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3
TT	—	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	—
TS	—	—	—	—	—	—	0.25
CZ	0.5	—	—	—	—	—	—
S	2.5	2.5	2.5	2.3	2.3	2.3	1.5

밀에서 위의 냉각된 배합고무를 넣어 칼질(3/4 칼질을 말함)을 4번 하고 가황제인 황 및 가황촉진제를 투입하여 칼질을 8번 하고 삼각형으로 5번, 원통형으로 5번 말아서 완전 배합시켰다,

롤 간격을 0.5 mm로 하고 배합고무를 6번 통과시킨 후 롤 간격을 1.5 mm로 하고 배합고무를 롤에 감아서 칼질을 2번 한 다음 간격 3.5 mm정도의 쉬이트로 뽑는다.

2.4 성형 및 가황

배합고무 약 20 g의 편상을 반구(half sphere)형 금형에 넣고 153°C의 프레스에서 7~10분 정도로 약간 미가황 상태로 가황시켜 냉각시키고 반구 2개의 상호 접합부분을 평면이 되도록 잘 수평연마시키고 접착제를 얇고 균일하게 바른다. N_2가스 발생제 적당량을 넣고 접합시켜 완구(sphere)로 하여 접합부분을 잘 손질한 다음 3~4시간 실온에 방치시켜 gel화 시킨 다음 처리된 완구의 표면에 접착제를 얇게 칠하고 8자형 휠트 2장을 교차되게 잘 부친다. 그 휠트의 접합부에 고무 테이프를 두른 다음 완구형 금형에 넣고 가열 프레스로 130°C에서 10~20분 평탄가황시키고 금형을 그대로 냉각시켰다가 공을 꺼낸다.

제조된 정구공의 표면 휠트는 수증기에 순간 가열시켰다가 찬물에 급냉시켜 끝손질 하고 저온에서 건조시

킨다.

접착제는 Table 1의 기본배합에서 충전제를 제한 배합에 Desmodur R 3%를 혼합하여 사용하였다.

3. 시험방법

훼트를 베껴낸 고무에 대한 비중, 두께, 바깔지름, 경도, 인장강도, 신장율, 100%모듈러스, 노화시험 등은 KS M 6518(가황고무 물리시험방법), KS M 6519 (고무제품 분석방법) 및 KS G 5701(운동용 고무공)에 따라 시험하였고 훼트를 베껴낸 고무공의 무게는 그대로 천평으로 달았으며 정구공에 대한 압축하중은 instron 압축시험기로 25.4 mm/min의 압축속도로 2.54 cm 변형시켰을 때의 하중이며 가스압은 미량압력계에 주사바늘을 붙이고 주사바늘로 공을 찔러 나타나는 압력의 비교값이다.

정구공에 대한 시험은 KS G 5701(운동용 고무공) 국제테니스볼 규정 제3조 및 부칙 A(International Lawn Tennis Federation, London, England)에 준하여 바깔지름, 무게, 탄성, 변형시험을 행하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 물리적 성능

시판품인 외산 및 국산품 정구공(sample W, S, D, Sl, P, R, U 및 T)과 시험품(sample 1~7)에 대한 정적성능을 Fig.1로 비교해 보면 정구공에서 훼트를 베껴낸 고무부분의 비중은 1.13에서 1.59로 그 범위가 넓고 경도는 71~73이고 100% 모듈러스는 31—71인 시판품에 비하면 실험치의 비중은 평균값으로 되고 경도는 71로서 적합하며 100% 모듈러스는

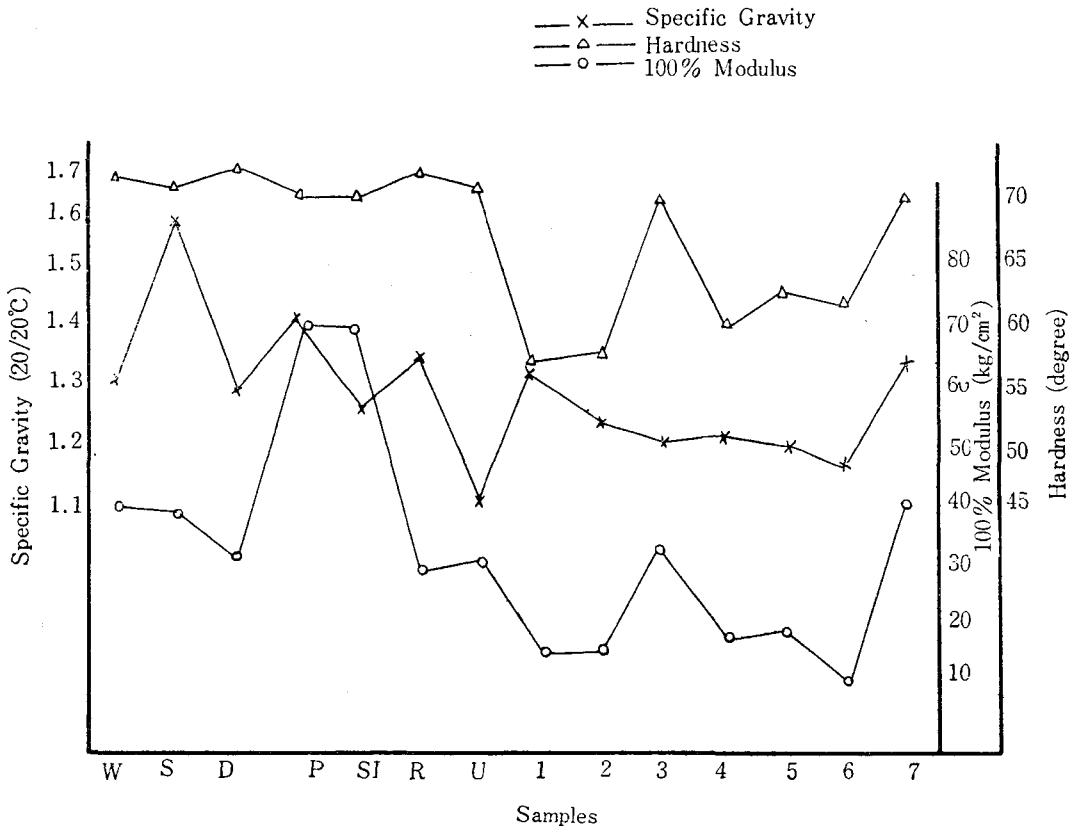

Fig.1. S.G., Hardness and modulus of rubber ball body

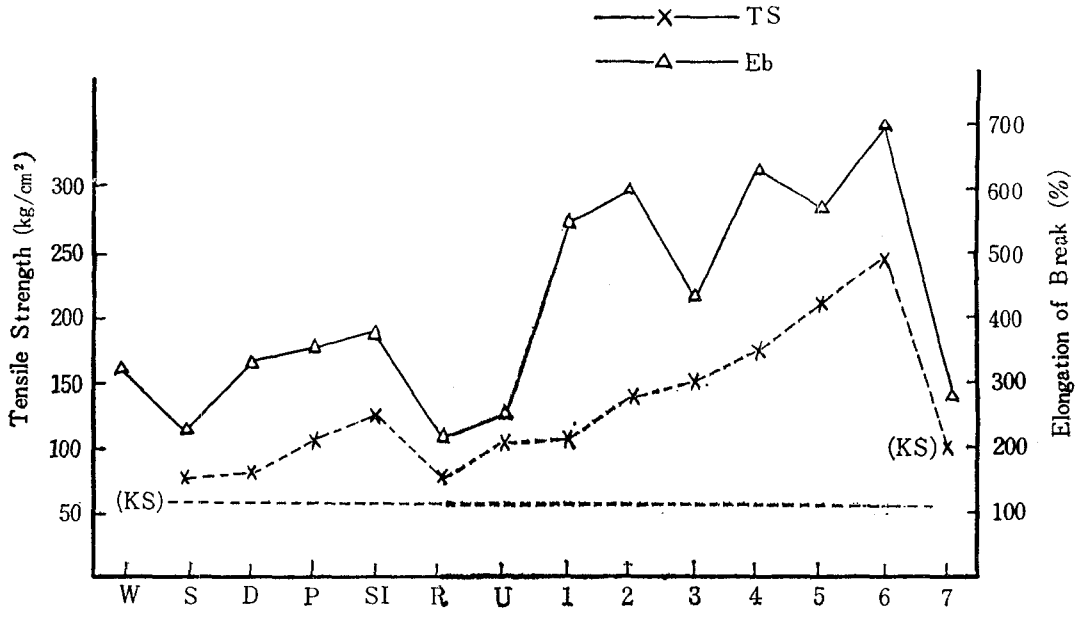

Fig.2. Tensile strength and elongation of rubber ball body

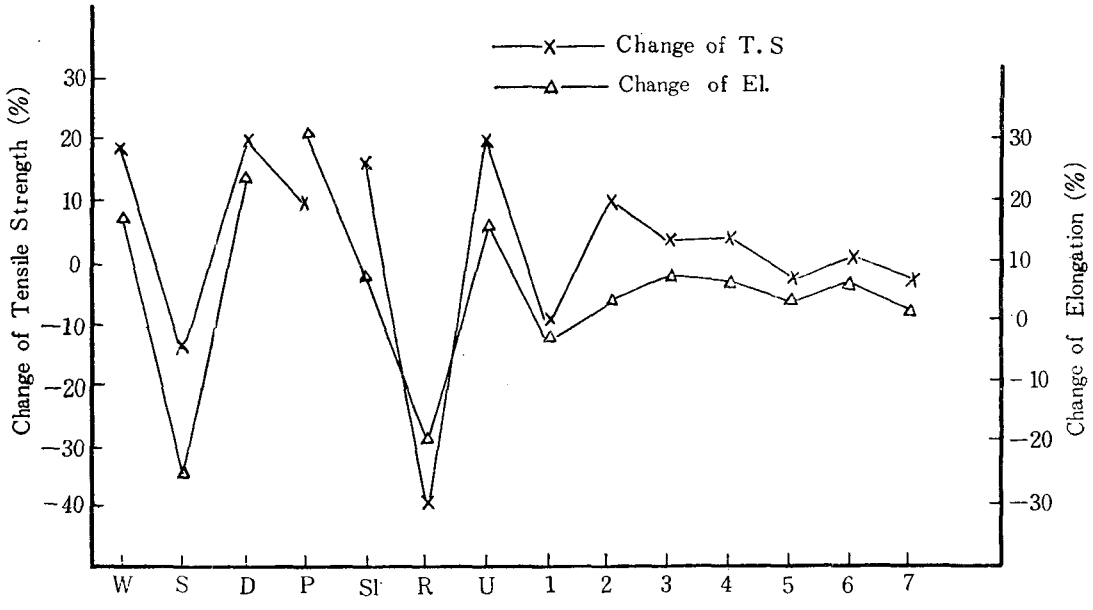

Fig.3. Comparison of change for tensile strength and elongation on rubber ball body

sample P와 SI을 제외한 나머지와 거의 일치되는 것이 sample 7이다.

Fig.2에서는 KS 규격(G—5701)수치인 인장강도 70 kg/cm² 이상, 신장률 200% 이상에는 모두 상회한다. 시판품의 인장강도 및 신장률은 72~125 및 210~380인데 비하여 거의 평균값으로 나타나는 것이 sample 이고 sample 1~6은 보다 상회한다.

Fig.3에서 노화후의 인장강도 저하율은 KS 규격상 20% 이하의 범위에 sample D와 U 이외는 모두 적합하지만 sample S, R, 및 7은 우수한 결과를 나타내며 신장률의 저하율도 같은 경향을 나타낸다. 여기서 인장강도와 신장률의 저하율 폭은 거의 균일하나

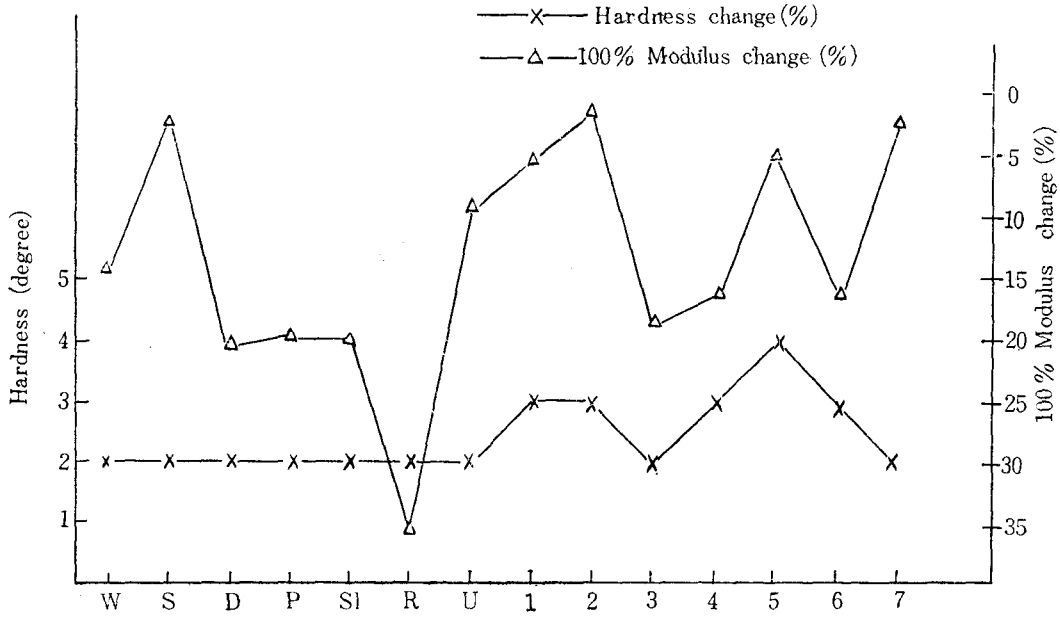

Fig.4. Hardness and 100% modulus change of rubber ball body

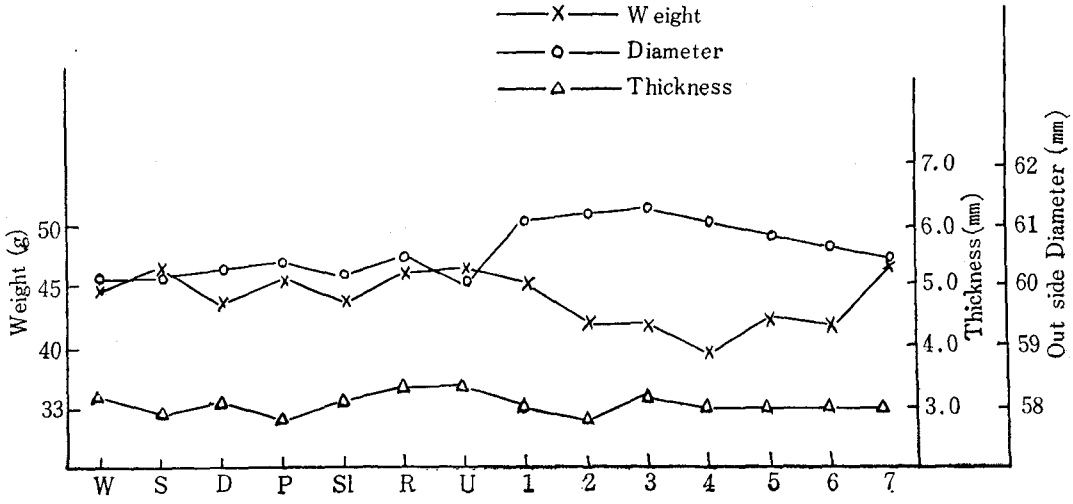

Fig.5. Weight, thickness and diameter of rubber ball body

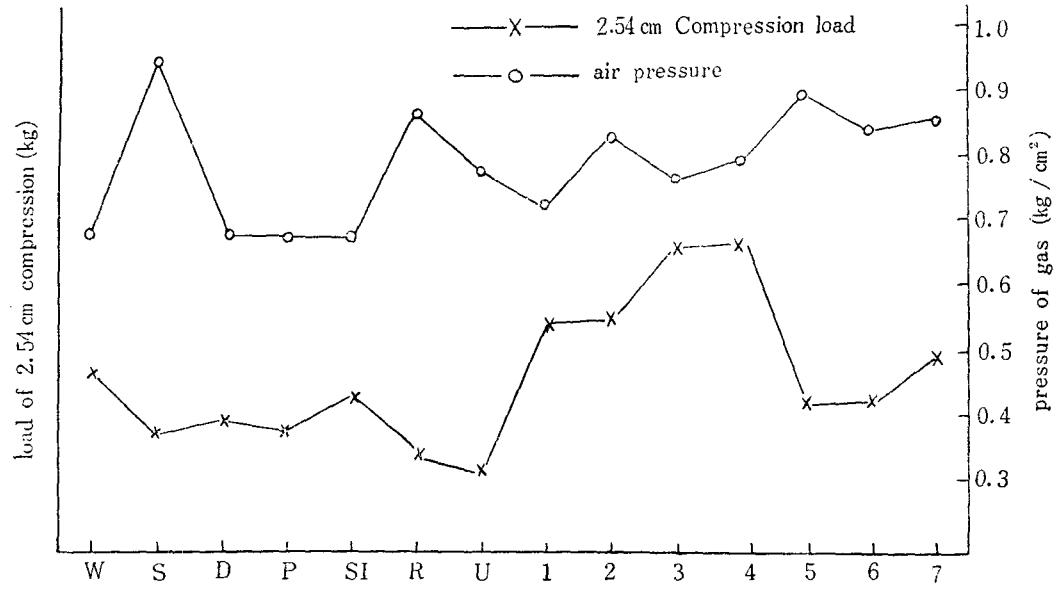

Fig.6. Comparison of pressure and compression load for tennis balls

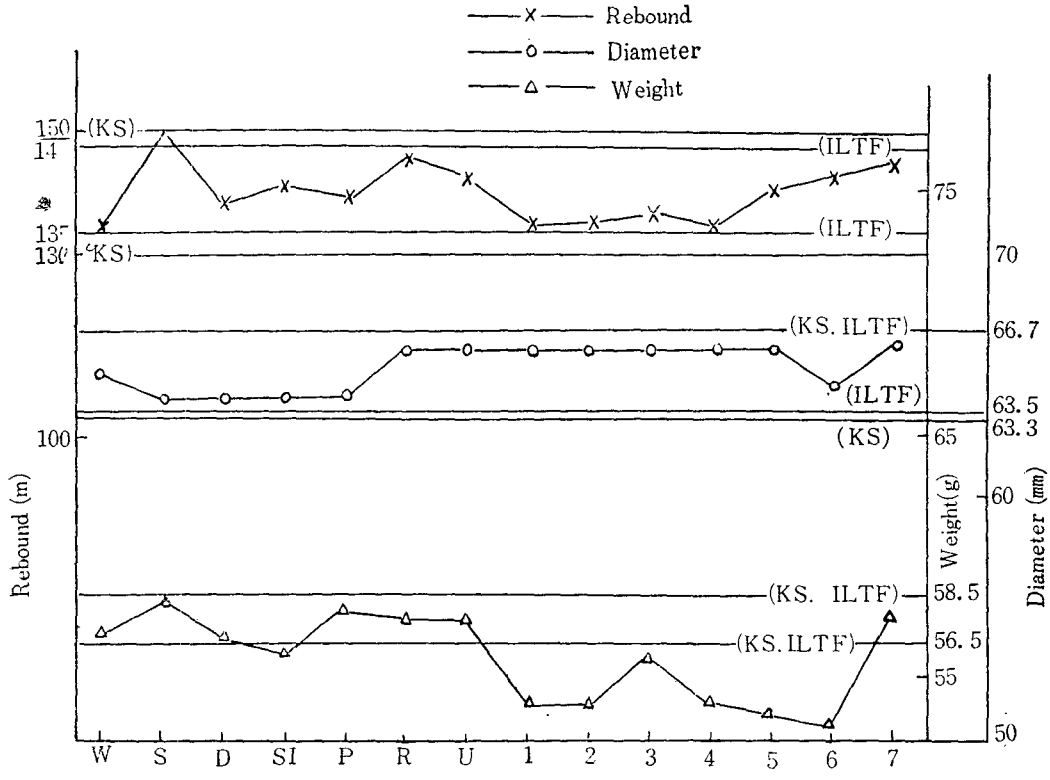

Fig.7. Comparison of rebound, diameter and weight for tennis balls

sample D, P 및 U는 과가황상태이고 S, R는 sample 7 보다도 더욱 가황부족 상태임을 알 수 있다.

Fig.4의 노화후의 경도 및 100% 모듈러스의 변화율에서 경도는 시판품과 sample 7 모두가 +2로 균일한 변화를 나타내고 100% 모듈러스는 심한 변화율을 나타내지만 sample S와 7은 우수한 결과를 나타낸다. Fig.5에서 휠트를 베껴낸 고무공의 무게는 시판품이 43.2g에서 46.8g의 무게 차이에 비하여 실험결과는 44.2에서 46.8g이고 sample 7은 46.8g으로서 sample S와는 같으나 다른 시판품 보다는 약간 무겁다.

또 고무공의 두께는 시판품이 2.8~3.4인데 비해 실험품은 3.0으로서 시판품의 평균값 보다 0.1mm정도 얇은 편이다. 바깥지름은 60.1~60.5인 시판품에 비하여 60.5~61.1로서 평균적으로 보아 약간 크다고 할 수 있으며 sample R와 7은 크기가 같다

공의 크기 및 무게는 판트의 두께와 무게 또는 가스 압력 및 가스 종류 등으로 조정될 수 있어 크게 문제되지는 않을 것 같다.

4.2 동적 성능

Fig.6에서 정구공의 2.54cm 압축하중과 가스내압을 보면 가스내압은 시판품이 0.68~0.95인데 비해 sample 7은 0.85이고 압축하중은 시판품이 30.9~39.2인데 sample 7은 39.1이다.

Fig.7에서 정구공의 크기, 무게, 반발탄성을 비교한 바 크기는 국제테니스공인 규정이나 KS 규격에 모두 잘 일치되며 무게는 시판품 sample Sl의 약간 미달치를 제하고는 모두 일치되고 실험품은 sample 7만이 일치되며 특히 크기 및 무게가 규격의 중앙위치에 근사하게 일치된다. Fig.5에서 고무공의 무게가 불균일한데 비해 정구공의 무게는 거의 균일한 것은 휠트의 무게 및 두께가 각각 다른 것을 사용하고 있음이 증명된다. 반발탄성은 국제테니스공인 규정이나 KS 및 JIS에서 sample S의 약간 큰 값을 제외하고는 모두 일치된다. sample 1~4는 탄성이 약간 부족한 결과이나

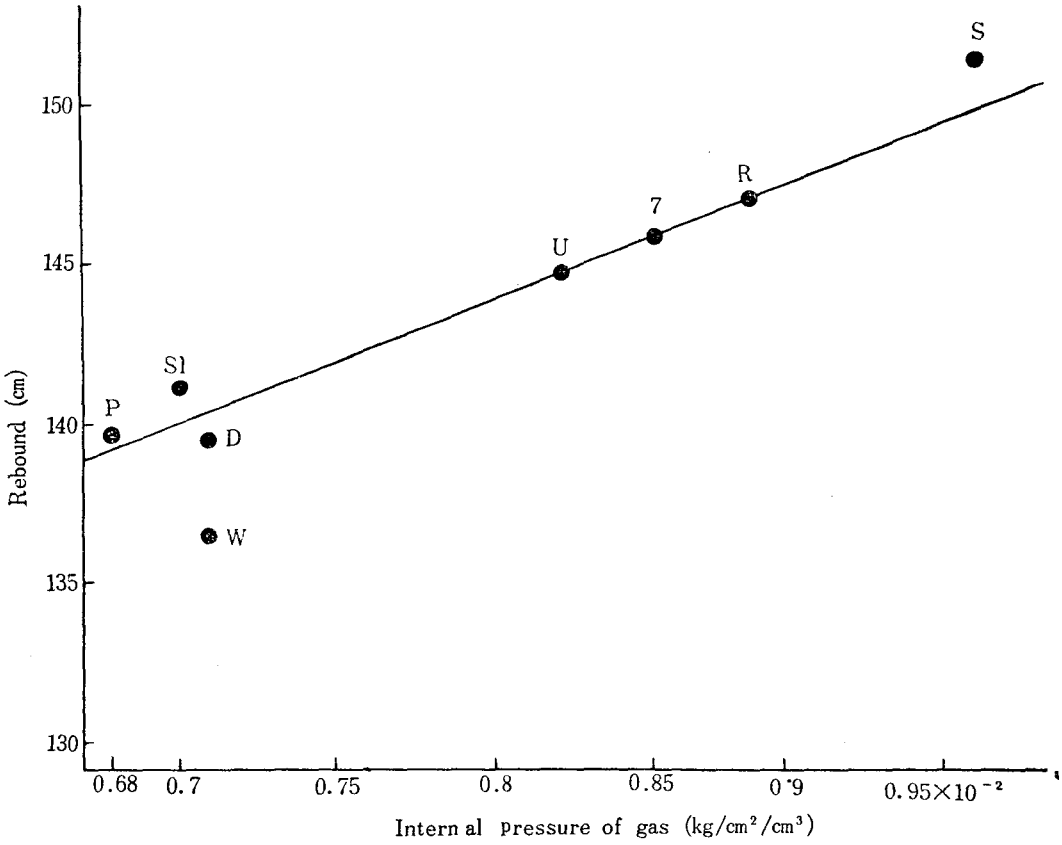

Fig.8. Comparision of rebound on internal pressure in tennis balls

sample 5~7은 적합하다. 반발탄성이 큰 sample S는 주로 잔디 코오트용으로 적합하고 W는 아스팔트 코오트용으로 적합하다.

4.3 공의 내압과 반발탄성

공의 단위 체적당 가스압력과 2.54 cm 압축하중을 보면 Table 2.와 같다.

시판품이 0.0068~0.0096에 비하여 sample 7은 0.0085로서 평균값보다도 약간 높은 편이며 압축하중도 시판품이 0.34~0.41인데 비해 sample 7은 0.39로서 시판품의 평균값 보다도 약간 높다.

Fig.8의 단위 체적당 가스압력과 반발탄성과의 관계를 보면 거의 직선관계를 나타낸다. sample S는 반발탄성이 규격보다 높기 때문에 예외로 두고 대부분의 외산 정구공의 가스 압력이 0.0068~0.0071인 것으로 보아 sample 7은 크기, 무게, 가스압력을 줄일 필요가 있겠다.

가스발생제는 가스투과율이 낮고 고무에 영향이 적은 비활성인 N_2 가스발생제를 사용한 것으로 $NaNO_2$, NH_4Cl, Na_2CO_3(anhy), H_2O의 배합물이다.

Table.2. Internal Pressure and Compresion load of tennis balls

Item \ Sample	W	S	D	P	Sl	R	U	7
Pressure[(kg/cm² per cm³) × 10^{-2}	0.71	0.96	0.71	0.68	0.70	0.89	0.82	0.85
Compression load (kg/cm³)	0.41	0.35	0.36	0.34	0.36	0.36	0.32	0.39

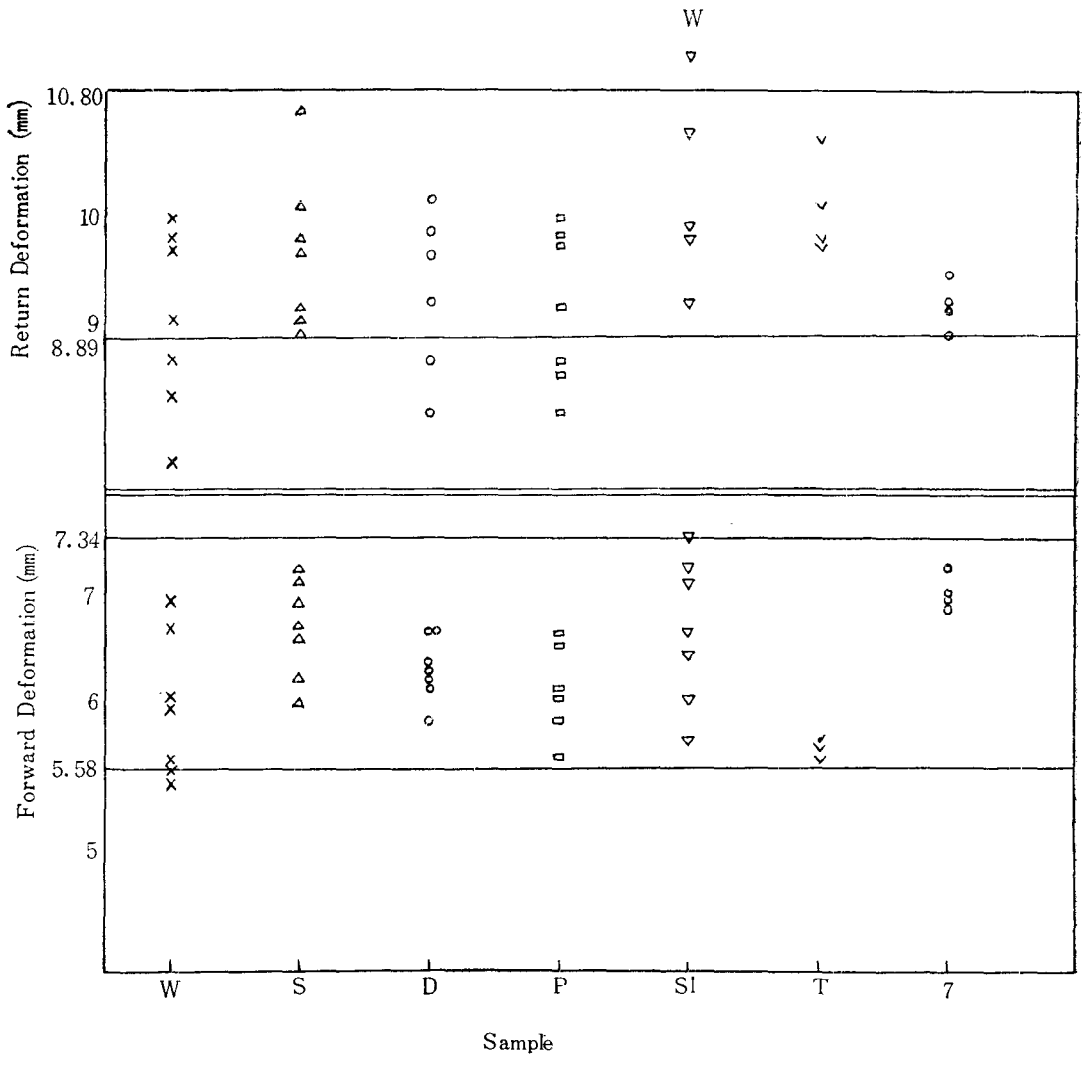

Fig.9. Comparison of defermation for tennis balls

4.4 각종 물성과 변형과의 관계

Fig. 9에서 외부의 힘에 의한 짧은 시간의 변형(deformation) 상태를 보면 forward deformation에서는 국제테니스볼 규정에 모두 잘 일치되고 있으나 return deformation에서는 sample S, T 및 7 이외는 벗어나는 것이 많다. 이것은 저장 중에 가스의 누설로 인한 회복성의 저하가 아닌가 생각된다.

Fig.7, Fig.8등을 종합하여 보면 대체적으로 탄성이 크면 deformation이 커지고 가스 내압이 크면 탄성이 커지는 경향을 나타낸다. 또 Fig.1에서 경도가 낮은 것은 return deformation이 크다.

5. 결 론

시판 정구공 및 시제품의 정적, 동적 물성조사 연구의 결과를 요약하면 편평상(偏平狀) 또는 비결정성 충전제를 다량 함유하는 배합을 평탄가황(flat cure)으로 과가황시킴으로서 가스투과성을 줄일 수 있고 반발탄성의 균질한 방향성을 기할 수 있으며 변형성이 일정하게 된다.

또 기본 순고무배합에 Desmodur R의 첨가로도 접착이 용이하고 3단 가황공정(반구의 제조, 반구의 접합, 휄트의 접착)을 2단 가황공정(반구의 제조, 반구의 접합과 동시에 휄트의 접착)으로 정구공 제조가 된다.

공기 또는 가스의 주입식 공정 대신에 $NaNO_2$, NH_4Cl, 무수 Na_2CO_3, H_2O의 배합물로 비활성 가스의 발생이 용이하며 첨가량의 조정 등으로 탄성의 조절이 용이하다.

이상의 결과로서 세계정구연맹(International Lawn Tennis Federation)의 국제테니스볼 규정에 일치되는 정적, 동적 성질을 얻을 수 있는 정구공을 "반구 접합형 가스 발포식"으로 제조가 가능하다.

공의 안쪽 크기 변화에 따른 가스 발생제와 온도와의 관계, 휄트의 두께 및 무게가 탄성에 미치는 영향, 휄트의 내수성, 발수성 및 내마모성 처리 등은 앞으로의 연구과제라고 하겠다.

참 고 문 헌

1) 1) G. W. Trobridge, E.A. Murphy and A.S. King, U.S.P. 2,035,774(1936)
2) Fred T. Roberts, U.S.P. 2,131,756 (1938)
3) Samuel G. Ball, U.S.P. 2,171,118(1940)
4) Hessische Gummiwarenfabrik Fritz Peter A Kt.-Ges, Ger, P. 684,152 (Klasse 77a, 19.01) (1939)
5) John B. Dikesdon an John Herman, U.S.P. 2,192,071(1940)
6) George S. Radford, U.S.P. 2,300,062 (1942)
7) International Latex Processes Ltd., Douglas F. Twiss and Wm. McCowan, B.P. 413, 849 419, 482(1934)
8) Continental Gummi-Werke A.G., B.P. 416, 756 (1934)
9) Wilfred R. Cousins, U.S.P. 2,008,489(1935)
10) Lewis J. Clayton, U.S.P. 2,014,468(1935)
11) Dunlop Rubber Co. Ltd., Fr. P. 1,439,630, 1;439,631, 1,439,632 (Cl B29h, A 63b)(1965)
12) Albang Felt Co., Neth. Appl. 6,606,562(Cl. D 03d)(1967)
13) Griffin, Donald H., U.S.P. 3,413,243(1968)
14) J.A. Law, B.P. 434,577(1935)
15) Le J. Clayton, U.S.P. 2,027,634(1936)
16) Levi M. Rosenthal, U.S.P. 2,028,808(1936)
17) Harry Willshaw, Douglass F. Twiss, Sydney Ny Goodhall and Frederick A. Jones, B.P. 437,106 (1935)
18) Douglass F. Twiss and Wm. McCowan, U.S. P. 2,060,962(1937)
19) Dunlop Rubber Co. Ltd. and The Anode Rubber Co. Ltd., Ger. P. 605,260(1934)
B. P. 359, 583 (C.A. 27, 386)
20) Josef A. Talalay, U.S.P. 2,081,777(1937)
21) Karl B. Kilbon, B.P. 461,815(1937)
22) Winthrop S. Lawrence, B. P. 495, 770(1938)
23) Milton B. Reach, U.S.P. 2,211,669 reissue No. (1942)
24) Rudolph Franknoi, U.S.P. 2,253,291(1942)
25) David A. Flokhart, Australian P. 113,518(1941)
26) Wm. J. Voit and Leith C. Weimer, U.S.P. 2,213,479(1941)
27) Arthur E.P. Milner, U.S.P. 2,304,190(1943)
28) John M. Auzin, U. S. P. 2,328,769(1944)
29) Edward J. Dobbins, U.S.P. 2,006,230(1935)
30) Victor M. Hurt, U.S.P. 2,001,785(1935)
31) The Avon India Rubber Co. Ltd. and Wilfred Cliffe, B.P. 339,614(1933)
32) Harry Willshaw, Douglas F. Twiss, Sydne. N. Goodhall and Frederick A. Jones, U.S.P. 2,045,429(1936)
33) 金子秀男, 應用ゴム加工技術 12강, 상권, (주)大成社, 東京 p.59(1979)