

國際고무技術會議 選集*

(1975, 東京)

編 輯 部

“環境과 고무工業”

註：本稿는 東京工業大學 名譽教授이며 化學品 檢査協會理事長 “神原周”氏의 開會式에서의 特別講演을 要約한 것 임.

[1] 人類가 고무 製品으로부터 받는 은혜

環境과 고무工業과의 關係를 正確히 理解하기 위하여는 고무 製品이 우리들의 環境을 어떻게 改善해주고 우리들이 어떠한 은혜를 받고 있는가를 明確히 알 必要가 있으며 또 어떠한 製品에 對하여 그 製品이 가지고 있는 長點과 短點을 充分히 理解할 必要가 있다. 고무 製品으로부터 받고 있는 은혜를 고무가 갖고 있는 特殊한 性質에 따라 分類하여 보면 다음과 같다.

① 高彈性

各種 車輪 tire, 防振고무, velt. 自動車部品, 製紙印刷 roll.

② gas, 液體의 透過率이 적음.

防水布, 水中用具等 其他.

③ 電氣絕緣性

고무 被覆電線, 電氣工事用 자갈, 廣範圍한 電氣械器具의 部品

④ 醫療用, 厚生材料

受胎調節用具, 人工內藏, 血管, 外科手術用具 및 材料.

⑤ 物質變化를 利用하는 것.

塗料, 接着劑等

以上 代表的인 例를 들어 보았는데 이외에도 우리가 모르고 있는 곳에 고무가 使用되고 있고 이것이 人間生活에 크게 기여하고 있는 物件이라는 것을 알아야 되겠다.

[2] 고무工業이 環境에 미치는 영향

고무工業의 成長發展에 따라 生産工程에서 排出되는 排氣, 惡臭, 粉塵, 廢水, 騒音等이 環境에 주는 영향이 크고 同時에 고무 製品消費量이 增大됨에 따라 消費後의 廢棄物이 環境 오염의 큰 問題가 되고 있다.

(2.1) 合成고무 製造時 發生하는 것

合成고무 原料 monomer 其他가 반드시 無毒인 것이 아니고 勞動環境面에서도 取扱에 充分한 注意를 하지 않으면 안된다. 이 問題에 對하여는 多種의 報告가 있지만 B.F. Goodrich 社의 W.E. McCormick 氏 報告等이 有名하다. 原料는 注意하여 設計, 建設한 閉鎖 plant 內에서 取扱하므로써 恒常 이와 같은 原料가 一般環境에 放出되지 않도록 하든가 또 反應器等의 內部清掃, 開閉발브 等の 잘못된 操作, 지진, 폭풍우, 비락 等に 依한 돌발적인 정진 其他에 依하여 事故가 發生하여 gas가 새거나 화재 等の 災해를 招來하는 위험이 內在하는 것을 充分히 理解하여 이것에 對한 安全對策, 訓練等이 平時부터 實施할 必要가 있다. 合成고무 乳化重合으로부터 나오는 排水中에는 微細한 고무 粒子가 浮遊하므로 이 排水를 그대로 放出하는 것은 허락하지 않고 있다. 이 排水處理는 技術的 經濟的으로 相當히 困難한 問題가 되고 있지만 계속하여 研究開發되고 있다.

(2.2) 고무 混練時 비산하는 粉塵 및 配合藥品

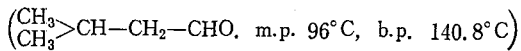
banbury 混合機, 新밀폐형 混合機를 使用하면서 적절한 cyclone, 전기 集塵機를 設置하여 問題는 解決될 수 있다. 그러나 多種少量 제품을 生産하는 小規模工場은 住宅地域과 인접하여 있어 對策을 강구하여야 한다.

* 1975年 10月 東京에서 열렸던 國際고무 技術會議에서 發表된 論文中에서 발췌 번역한 것임.

加黃促進劑, 老防劑 등은 粘膜을 자극하여 재채기를 하게 하고 또 간장 기타 惡影響을 일으키는 것은 최근 거의 使用하지 않고 있다. 無毒의 代替品이 使用되고 있다. 日本에서는 1973年 이런 化學品의 安全性을 動物에 實驗 檢査하여 環境 汚染과 위험이 있는 化學品은 製造, 販賣를 規制하는 法律을 制定하였다. 이 檢査를 實施하는 機關으로서는 財團法人 化學品檢査協會에서 하고 있으며 이 協會에서는 多數의 기존 物質, 新規物質에 對하여도 檢査를 하고 있으며 고무 藥品에 對하여는 安全性을 높게 하기 위하여 努力을 하고 있다.

(2.3) 고무工場의 惡臭

原料 고무의 素練, 加黃機의 開閉, 特殊溶劑, 接着劑 使用時에 惡臭가 發生한다. 日本고무工業協會에서 公害對策專門委員會를 設立 이 中에 한 種類의 分科會에서 이 惡臭의 成分構造를 調查하여 除去에 對한 方法을 얻기 위하여 努力한 結果 그 中에 한 가지의 手續으로서 다음과 같은 興味있는 事實을 알아냈다. 素練時 發生하는 惡臭를 包含한 空氣를 大量 收集하여 液體 질소에 冷却捕集하여 質量分析 gas chromatograph로서 調查한 結果 惡臭成分의 主要 成分은 iso valeric acid aldehyde라는 것을 찾아냈다.



이것은 上記 委員會의 member의 한 사람인 Brigiston tire(株)의 研究者에 依하여 發表되었다. 勿論 以外에도 黃, 질소 등을 含有한 微量成分이 惡臭의 原因이 되고 있는 것은 우리들이 알고 있는 事實이다. 惡臭成分을 含有한 排氣를 가장 간단히 處理하는 方法의 한 가지로서 이 排氣를 工場內의 보일러에 보내 惡臭成分을 熱分解酸化하여 연돌로부터 發散시키는 方法이 있다. 또는 小型의 接觸分解爐中에 molybdenum 酸化觸媒를 채워 450~100°C 加熱 熱交換機에서 豫熱하여 惡臭를 包含한 空氣를 通하여 이 觸媒上에서 惡臭成分을 酸化分解하는 方法이 實用化되고 있다.

(2.4) 溶劑, 可塑劑 등의 蒸氣

고무 工場에서 benzene 2 黃化炭素 등과 같이 毒性이 크고 引火性이 강한 溶劑의 使用은 禁止되어 있지만 toluene, methyl ethyl keton, 고무用 輕油 등과 같이 低毒性인 것도 大量 大氣中에 放散하는 것은 여러 가지 위험이 따르게 된다. 또 靜電, 發火事故의 原因이 된다. 이와 같은 有機溶劑를 必要로 하는 接着劑, 塗料 등을 水分 latex系 또는 無溶劑系物質로 代替하고자 하는 研究開發을 多方面에서 活發히 하고 있지만 全고무 製品에 이것이 有效하게 活用되고 있지 않다. 溶劑蒸氣가 放散하는 場所가 限定되어 있는 경우에는 이의 發生場所를 カバー하여 이 排氣를 強力한 fan으로 吸引하

여 이것을 低溫水에 洗淨, 捕集하든가 活性炭素에 吸着하는 方式도 널리 使用되고 있다. 고무生産工程에서 作業이 많으면 많을수록 溶劑 비산 個所가 開放적으로 넓게 되어 捕集이 問題가 된다. 이와 같은 경우 原料를 熱可塑性 合成고무, 特殊 latex plastic 줄 등으로 變化시켜 成型作業도 獨自의 사출 성형기를 채용하는 것이 좋다.

(2.5) 고무工場의 排水

roll, calender, 加黃機 등의 冷却排水는 순환 再冷却하여 使用한다. 原料로서 latex 특히 acrylic acid metha acrylic acid, maleic acid, vinyl pyridine 등을 共重合한 合成 latex를 使用하는 工場의 排水處理는 극히 高度의 技術을 必要로 하는 어려운 問題이다. 直流로서 交流 電場에 依한 고무粒子 表面의 電荷를 中和시켜 다시 各種의 金屬鹽, 他的 凝集劑를 加하여 凝集 침전 分離하든가 各各의 경우에 따라 여러 가지 方法이 研究 使用되고 있다. 最近 고무工場에서 各種 urethane 고무 urethane系 合成皮革 등을 製造 使用하는 경우가 많은데 이 경우 溶劑로서 dimethyl formaldehyde(DMF), dimethyl formamide(DMSO) 등을 使用하는 경우가 많이 있으므로 이와 같은 稀薄水溶液을 排水中에 흘려보내는 경우가 많다. 이것을 經濟적으로 排水로부터 除去하든가 回收하는 것도 困難한 課題의 하나이다 이와 같이 排水處理가 곤란한 경우에는 오히려 乾式法 또는 生産工程을 根本적으로 改善하여 排水를 處理하기 쉬운 物質로 變化시키는 便이 현명한 方法이다.

(2.6) 振動, 騒音의 處理

고무工場에서 roll, 減速機 calender, 送風機, 空氣壓縮機 등이 騒音, 振動의 發生源이 된다. 騒音, 振動이 염려되는 機械는 建物の 位置, 構造, 機械를 設置하는 場所, 地盤, 固定시키는 方法 등에 對하여 防音, 防振面에서 充分히 檢討하여 必要하다면 固定시키는 費用을 投資하면 騒音, 振動問題는 解決할 수가 있다. 防音, 防振에 對하여 소홀히 하여 機械稼動後 問題가 제기되어 投資를 하더라도 도리히 더 많은 費用이 들게 된다. 기존 建物인 工場을 擴張하는 경우에는 不適當한 場所에 設置한 機械 등의 騒音, 振動이 問題가 되는 경우가 많다. 극히 具體적이고 비근한 例이지만 어떤 고무靴工場에서 aluminium 合金製의 金型을 加黃後 金型을 넣는 함에 넣을 때 金屬性의 高聳 때문에 괴로움을 많이 당했다. 이 함의 內面에 發泡 urethane 厚板을 붙이고 또 上部에는 發泡 urethane 板을 만들어 hopper 形의 投入口를 設置하므로써 騒音도 없고 勞動環境이 좋아지는 것을 보았다. 最近에는 20herz 以下の 귀에 들리지 않는 音波가 人體에 주는 影響도 論議되고 있다. 이 경우 音響, 振動에 對한 專門 技術者의 意見을 잘 듣고 적절한 處理를 할 必要가 있다.

〔3〕 고무工業과 固形 廢棄物

(3.1) 고무 工場內에서 發生하는 것

最近 고무 工場에서 製造하고 있는 製品의 種類, 生産工程에 따라서 多種多樣的 固形 폐기물이 많이 發生하여 이 處理問題가 심각히 대두되고 있다. 고무를 溶劑에 溶解시킨 接着劑를 使用하고 남은 殘餘분이 凝固 硬化된 物件이 위험한 폐기물이기 때문에 處理하는 問題가 있다. 또한 고무와 plastics, 金屬, 織布 其他材料를 併用하여 製品을 生産하는 工場에서는 材料의 裁斷, 切削 其他工程에서 나오는 폐기물이 많다. 小量의 固形 폐기물은 적당히 소각에서 소각 處理하는 것이 가장 간편하다. 生産規模가 增大함에 따라 固形 폐기물의 量도 격증하여 소각시 發生하는 亞黃酸 gas, Hcl gas 또 소각後 灰에 含有되어 있는 重金屬까지도 問題가 된다. 세밀한 處理對策을 생각하지 않으면 소각 處理에 依하여 다음 環境 오염을 일으킬 가능성이 많다. 고무, 金屬 其他 各種 材料를 함유한 固形폐기물을 液體, 空氣 또는 液化天然 gas의 증발열을 利用하여 冷却低溫에서 破碎, 各各 材料의 軟化溫度差로 分別하여 95% 以上の 純度를 갖는 材料로 分別하는 方法은 技術적으로 成功하고 있지만 이와 같은 分別原料를 100% 使用하여 原 原料만으로 제조한 것과 比較하여 同一한 品質의 제품을 만드는 것은 困難하다. 이 再生作業의 經濟性에 對하여는 지금 未解決問題가 많이 남아 있다. 고무工場內에서 大量의 urethane 發泡體를 取扱하는 경우에는 裁斷 scrap이 많이 發生한다. 最近 이 polyurethane을 溶解 分解하는 溶劑의 研究가 多方面에서 이루어지고 있다. 120°C 부근에서 加熱하여 polyurethane을 diamine과 thiol로 分解하여 回收하는 技術이 實用化되고 있다.

(3.2) 自動車 廢 tire의 問題

自動車 交通量의 激增에 따라 自動車 排氣 gas에 依한 環境汚染뿐만이 아니고 tire 磨耗에 依하여 發生하는 粉塵이 問題가 되고 있다. 이 粉塵에 발암성 物質, 鉛, cadmium 等的 重金屬이 含有되어 있다고 지적하고 있지만 이것은 長期間에 걸쳐 세밀히 調査할 必要가 있다. 이것의 發生經路, 動物, 植物 人體에 주는 영향들도 상세히 추적 검토하여 이 data와 併行하여 合理的인 對策을 樹立할 必要가 있다. tire의 耐磨耗性을 向上시키고 再生回數를 많이 하여 될 수 있는대로 tire를 長期間 使用할 수 있도록 研究 努力을 하고 있지만 國土가 좁고 自動車 台數가 급격히 증가하고 있는 國家에서는 廢 tire의 處理도 重大한 社會問題가 되고 있다. 本 國際會議에서도 廢 tire의 處理技術에 關한 興味있는 報告가 二件 있었다. 廢 tire를 그대로 魚床,

提防等의 土木工事に 利用하고 또는 岸壁의 防破材, 公園, 學校等의 運動用具로서 利用되고 있지만 이와 같이 使用되는 數量은 많지 않다. 廢 tire를 裁斷, 常溫, 低溫에서 粉碎하여 30~100mesh 程度의 粉末로 하여 再生 고무 또는 酸化熱分解 고무의 原料로서 hose felt 其他 고무 製品의 配合劑로서 使用되고 있다. 또는 asphalt와 混合道路鋪裝材料로 使用하는 등 여러 種類의 技術이 開發되고 있다. 그러나 廢 tire를 30mesh 程度로 粉碎하는 것은 比較的 容易하지만 이것보다도 微細하게 60~100mesh로 粉碎하는 데는 容易하지 않다. 經驗에 依하면 配合에 使用되는 것은 100mesh 程度의 것이 좋은 것이다. 이와 같이 微粉으로 하는데 必要한 粉碎技術이 發達하여야 된다. 最近에는 steel cord를 使用하는 radial tire의 보급이 증가하여 이 廢 tire의 steel cord를 分離하는 工程도 곤란한 問題이다. 廢 tire를 裁斷하거나 또는 그대로 乾溜熱分解하여 燃料 gas, 輕質油, 重質油, 殘 carbon black 粉末, 鋼線, scrap 으로서 回收하는 方法이 世界各國에서 開發되고 있다. 이 方法으로서의 廢 tire의 重量에 對하여 30%, 前後의 殘 carbon black 粉末을 얻을 수 있다. 이것을 良質의 carbon black 使用으로서 고무의 補強劑로서 使用되는 것이 바람직한 일이지만 現在로서는 使用할 수가 없는 실정임으로 앞으로 重點을 두고 研究, 開發을 하여야 될 것이다. 技術적으로는 廢 tire의 利用技術은 점차적으로 發展하고 있지만 廢 tire의 集荷組織, 處理機關의 運營方式等 많은 問題點이 있다.

〔4〕 未來의 期待

위에서 說明한 것과 같이 고무工業이 環境에 주는 나쁜 影響을 除去하기 위한 技術이 完全히 達成된 것이 아니다. 人間의 지혜와 努力으로서 점차적으로 解決될 것이다. 또한 고무工業 自體에서도 큰 變化가 일어나 環境問題에 對하여도 새로운 課題가 發生하여 이것을 處理할 必要가 생길 것이다. 多幸히 “고무工業의 現狀과 將來”에 對하여 Robert E. Workman 氏의 特別강연에서 설명되었지만 아직도 많은 示唆를 주고 있다. 各各의 觀點, 思考方式도 다르고 여러 가지 形態의 未來가 認定되고 있지만 나는 未來의 環境과 고무工業에 對한 期待를 獨斷의인 私見을 基礎로 하여 說明하겠다.

(4.1) 새로운 生 合成고무

現在 急速히 進歩하고 있는 分子生物學, 유전工學의 發展은 人間을 包含하여 各種動植物, 微生物을 人爲의 으로 切斷하여 組合, 變化, 接合, 전혀 다른 새로운 生物을 만드는 可能性을 實證하고 있다. 이 유전工學의 應用은 人間 장래에 극히 重大한 影響을 주는 것이 明確하다. 이 影響을 검토하여 예측하기 위하여는 全世

界的 각계 각층으로부터 선발된 大規模 技術豫測評價委員會가 國際的으로 組織되어 여기서 유전자 工學의 各各의 具體的 成果를 實用化하는 것과 人間환경에 주는 영향에 對하여 철저히 심의하도록 되어 있다. 만약 새로운 原料고무를 生産하는데 이 유전자 工學의 成果를 應用하는 것을 許락한다면 새로운 合成 고무가 生産될 것이다. 大量의 고무液, latex, 고무 樹脂等을 分泌, 排泄하든가 또는 이와 같은 고무質을 大量으로 體液으로 가지고 있는 쉰채 새로운 植物, bacteria, 水生動物, 곤충 등을 유전자로 넣어 變化시켜 만들어 야식한다. 이렇게 만든 原料 고무의 生産은 現在 石油로부터 제조하는 合成고무, 제배하는 고무나무로부터 만드는 天然고무보다도 生産성이 높을 것이다. 이와 같은 새로운 産物의 營養源은 空氣中の 炭酸 gas와 水, 微量의 金屬으로부터 얻을 수 있다. 效率이 좋은 太陽 energy를 利用하여 극히 平靜 신속한 合成 反應에 依하여 原料고무를 만들어낼 것이다. 이와 같이 合成된 고무가 polyisoprene 形이 되든가 또는 전혀 다른 分子構造를 갖는지는 現단계로서는 추측하기 困難하다. 그러나 이와 같은 유전 공학의 技術적 응용이 人口 증가가 계속되는 地球上의 풍부한 食량을 供給하는 기반이 될 것이라고 充分히 예측할 수가 있다. 이와 같은 世代에는 世界的인 농업도 工業도 一體化되어 새로운 産業構造의 時代가 될 것이다. 이와 같이 世界의 새로운 産業構造의 一部에 장래의 合成고무의 生産이 組合되어 들어갈 수 있을 것이라고 생각된다.

(4.2) 고무로서 달리는 自動車

오래동안 꿈속에서 그리던 未來의 고무 제품의 하나로서 이 產品의 발전이 장래 고무工業의 發展에 큰 支障이 없다고 생각하는 것을 紹介하고자 한다. 고무에 對한 科學, 技術은 앞으로 계속 發展하여 破壞, 疲勞, 老化等에 對하여 極히 優秀하고 young's 모듈러스가 적은 彈性고무가 經濟的으로 製造될 것이라는 期待는 充分히 할 수가 있다. 이와 같은 彈性 고무로서 強力 band를 數組 병렬로 하여 自動車 車體下에 附着하여 이 band를 地上에 設置된 motor로 감는다. band가 다 감기면 motor는 自動的으로 정지된다. 한 개의 band가 다 감기면 自動的으로 clutch가 들어간다. 다음에 band가 다 감기면 自動的으로 motor가 정지한다. 실고무로서 回轉하는 propeller로서 비행하는 模型비행기와 같이 이 band의 全體가 점점 감기는 힘으로서 數 10km/hr, 走行거리 300km 程度의 것을 設計하는 것은 어려운 것은 아니다. 이와 같이 強力한 彈性고무가 出現되는 時代에는 太陽電池의 技術도 發展하여 地上에 設置한 고무 band를 감는 motor는 太陽電池에 依하여 充電되어 축전지로서 전천후로 운전될 것이다. 高價인

gasoline이 必要하지 않고 騒音, 排氣 gas도 없고 환경에 對하여도 악영향이 극히 적은 安全하고 經濟的인 自動車가 社會的으로 重要視되어 愛用 보급될 것이다. 이와 같은 고무로서 달리는 自動車가 발달하는 時期에는 自動車 tire와 같이 이의 動力用的 強力 band를 生産하는 고무産業이 발전하여 중요한 地位를 차지할 것이다.

(4.3) 새로운 고무技術

原料고무, 充塡劑, 加黃促進劑 其他 配合用 化學藥品, 섬유, 複合用 材料等 全體的으로 많은 發展이 있을 것이다. 그러나 今後 이와 같은 發展은 新材料가 환경에 주는 영향, 安全性을 事前에 充分히 검토하여 시험에 合格된 것만이 使用하게 될 것이다. 材料의 發達과 이것을 成型, 加工하는 技術, 加工에 必要한 機械, 장치 등이 놀랍게 진보할 것이다. 이와 같은 고무 技術中에서 일어나는 혁신적인 變化는 中性子線에 依하여 架橋反應에 應用할 수가 있다. 經濟的으로 安全하고 強力한 中性子線을 發生하는 장치가 개발되어 이 中性子線을 극히 微細한 點에 集中하여 照射하는 技術이 確立되므로써 고무 分子中에 一定한 간격을 갖도록 架橋反應을 일으켜 이 架橋密度의 分布, x.y.z 三軸方向에 對한 架橋密度의 傾斜를 人爲的으로 自由로 調節할 수가 있다. 이와 같이 함으로써 고무製品의 強度, 彈性等을 획기적으로 向上되는 것이 實現될 것이다. 위에서 말한 것과 같이 “고무로서 달리는 自動車”의 원동력이 되는 고무 band 등은 이 技術을 기초로하여 生産될 것이라고 생각한다.

(4.4) 基礎가 되는 人間社會

고무工業과 고무工業을 둘러싸고 있는 환경의 장래에 對하여 극히 낙관적인 추측을 하고 있다. 그러나 이와 같이 되기 위하여도 우리가 극복하지 않으면 안될 일이 있다. 即 人間思想의 改革이다. 人間思想 改革을 基礎로 하여 좋은 人間社會가 되어야 한다. 우리가 다 같이 反省하고 洞察할 것은 全人類의 思想과 行動이다. 새로운 人間社會의 建設을 爲하여 全世界의 사람과 사람들이 손을 맞잡고 마음을 합하여 努力을 계속할 必要가 있다. 이와 같은 變革(evolution)은 社會主義社會에서 말하는 革命에 依하여 이룩될 수 있다고 생각해서는 안된다. 根本的으로 사람의 마음 깊숙히 있는 哲學, 宗教, 文化 이런 것들을 올바른 方向으로 유도하는 教育이 必要하다. 이와 같은 高次元的인 人間社會가 地球上에 펼쳐질 때 그 안에서 우리가 기대하고 꿈 속에서 그리던 고무의 科學技術이 發展하여 우리들의 환경을 좋게 하고 自然과 調和되므로써 고무工業도 發展하게 될 것이다. 이 국제고무技術會議도 이와 같은 方向으로 나가는 것을 의미할 수가 있다.

參 考 文 獻

1. William E. McCormick: RCT44 512 (1971)
 " " : " 45 627 (1972)

2. 富山朔二: 高分子 24 314(1975)
 坂口建二: 自然 30 45(1975. 11月)
 深澤俊夫: 自然 30 28(1995. 11月)

“리튬(Li) 촉매를 이용한 액상고무의 現況과 앞으로의 展望”

1. 紹 介

近年에 와서 合成고무工業界의 가장 두드러진 傾向은 이제까지 「에틸렌」 重合方式에 의해 製造된 合成고무가 有機金屬 觸媒를 利用한 溶液重合으로 合成고무를 만들고 있다는 事實이다.

溶液重合은 1960 年을 始發點으로 하여 世界 여러 나라에서 同플렌트를 設置하였으며, 同方式으로 生産되고 있는 合成고무로는 부타디엔 고무(PBD), 이소프렌 고무(PIR), EPDM 그리고 SBR 等이다.

同方法에 의한 世界 綜合生産量은 共產圈을 除外하고, 73 年 基準으로 年間 2 백만 「톤」이라고 하며 지금

도 同方法에 의한 「플렌트」가 建設中이거나 計劃 중이라고 한다.

溶液重合 가운데서도 가장 맨 처음으로 試圖된 觸媒는 「알킬 리튬」 觸媒이었으나 PBD 및 IR 을 合成할 때에 cis- 配列이 主인 高무를 만들기 위해 同 觸媒外에 他觸媒가 使用되었다 한다. 그러나 med-cis-PBD, IR 그리고 SBR 은 Li 을 基礎한 觸媒로 製造되는 바 近年에 와서 17 個의 「플렌트」가 Li 觸媒⁽¹⁾를 使用하여 PBD, IR 및 여러 種類의 溶液 SBR 이 製造되고 있으며, 同法은 主로 美國의 「필립스」社, 「파이어 스톤」社 및 「셀」社 등에서 開發되었고 生産能力도 年間 90 만 「톤」에 達한다 하다.

표 1 商品別 化學組成 및 用途

	Block		ML-4 @		Oil		用 途
	Bd/Sty	Styrene	100°C	Type	PHR		
Polybutadienes							
Solprene							
201, 233	—	—	55, 33	—	—		플라스틱 改質用
235, 245, 255	—	—	35—55	—	—		Tires, belts, MRG
277	—	—	40	HA	37.5		Tires, belts, MRG
Random Copolymers							
Solprene							
1204, 306	75/25	—	56	—	—		一般用
1206	75/25	—	33	—	—		Sponge, expanded prod.
377, 380, 379, 383	75/25	—	45—50	HA	37.5 : 50		一般用
384a	85/15	—	46	HA	37.5		Tires
387a	82/18	—	45	HA	37.5		Tires
Block Copolymers							
Solprene							
1205	75/25	18	47	—	—		구두창, 押出製品, sponge
303	52/48	10	45	—	—		" "
140	52/48	32	47	—	—		여러가지 「틀」製品
Radial-Block Copolymers							
Solprene							
406, 414	60/40	38	0, 2, 2b	—	—		接着劑, 「틀」製品
411, 416	70/30	28	0, 1, 1b	—	—		" , MRG, soling
418c	85/15	14	—	—	—		"
475, 478	60/40	38	2, 2, 20b	N	50, 80		Footwear, MRG

a. Vinyl configuration ca. 10%, other random copolymers 20, 59, 30% vinyl.
 b. Melt Flow 180°C—5kg
 c. Isoprene-styrene

2. 製品別 現況

上記와 같이 17개의 「플렌트」 가운데 7개의 「플렌트」가 「필립스」社의 製造方法을 採擇되고 있으며 다음 表 1은 同方法에 依해 製造된 合成고무의 特性에 對하여 나타내었다.

(1) 부타디엔고무(PBD)

PBD의 化學構造를 보면 cis-로 配列된 分子가 40%, vinyl (또는 1,2 配列) 配列이 10%로 各各 分布되어 있는 것이 特徵이며, 各 콘피가레이손의 構成比, 가지 (branching)의 形態別 및 油展量에 따라 무오니 粘度를 위시한 物理的 特性이 多樣하게 變한다.

上記와 같은 特性을 考慮하여 使用者는 用途別 取捨選擇하여야 하는 바 例컨대 타이어 트레드用 고무를 配合할 경우 PBD를 他고무(NR, SBR等)와 混合하여 使用하면 耐摩耗性⁽²⁾ 및 耐龜裂性을 向上시킨다 고 한다.

「Side Wall」用 配合物에 PBD를 加하면 틀내 흐름성 (mold flow)과 單獨 配合時의 缺點을 補完시킬 수 있으며, 또한 카아카스用 配合物에 應用하면 熱에 依한 老化 및 疲勞性을 向上시킨다 한다.

한편 非타이어用으로 使用할 경우 여러 가지 缺點을 改善시키는 바, 例컨대 同고무는 耐摩耗성과 低溫에서 所期의 效果를 나타낸다. 特히 Solprene 201 및 233은 플라스틱의 改質用으로 利用된다.

(2) Random SBR

不規則인 Random SBR 중, 「스티렌」 含量은 대개 15~20% 程度이며, 「vinyl」 配列인 「부타디엔」의 含量은 10~30% 程度라 한다. 特히 Solprene 1204의 代表的인 特性으로는 收縮率이 良好하며 Solprene 306은 同 1204보다 優秀한 고무로 配合作業의 容易性等으로 因해 「에멀손」 SBR 1500과 競爭의으로 使用된다. 더구나 Solprene 1206은 무오니 粘度가 매우 낮으므로, 스펀지 및 膨脹고무用에 適合하다.

또한 油展인 Random SBR은 乘用車타이어의 트레드와 一般用途에도 利用되는 바, 트레드의 摩耗를 向上시키기 위해서는 15~18%의 「스티렌」이 含有된 SBR이 適合하다. 그리고 Solprene 384와 387은 PBD/SBR 混合物⁽³⁾로 된 고무와 同一한 耐摩耗性을 나타낸다.

(3) 블록 共重合體

市場에 처음 出現되었던 溶液 SBR의 「化學構成比중 「부타디엔」과 「스티렌」의 組成比는 約 75/25의 AB블

록 共重合體이었다.

Solprene 1205⁽⁴⁾가 이에 該當되는 것으로, 同고무의 特徵은 配合作業의 容易性, 低收縮率 및 「칼렌드」 作業이 容易하며 「틀」作業도 優秀하나 「에멀손」 SBR과는 多少 差異가 있다.

Solprene 1205와, 10~32%의 블록 「스티렌」으로 이루어진 SBR(48:52比率)은 耐收縮 및 壓出用, 「틀」製品 그리고 높은 硬度가 必要로 하는 곳에 利用하면 理想的이라 한다.

(4) Radial Block Copolymers

「알킬 리튬」觸媒를 利用한 重合方式의 長點으로는 「Shell」社의 線狀 ABA 共重合體와 「필립스」社의 radial 블록 共重合體에 同觸媒를 活用하기 때문에 優秀함을 立證할 수 있다.

표 1에서와 같이 7의 熱加塑性 고무 가운데 「스티렌」含量, 分子量의 高低 및 「블록」의 配列⁽⁵⁾에 따라 同고무의 性質이 다르며 또한 用途別로 取捨選擇할 수 있는 바, 어떤 것은 「폴리스티렌」 및 「폴리에틸렌」과 같은 他 熱加塑性 樹脂와 混合하거나 單獨으로 使用할 수 있다.

이들의 代表的 特性으로는 加黃이 不要하며 「mold cycle」이 빠르며 「Scrap」의 再使用은 勿論, 耐熱性, 耐老化 및 耐오존성이 優秀하며, EPDM, ethylenevinylacetate, 他고무 및 樹脂等과도 混合할 수 있다는 點이다.

이러한 熱可塑性 고무의 代表的인 用途는 射出品, 구두창, 接着劑, 아스팔트의 改質劑, 醫僚用等 다른 곳에서도 利用可能하다 한다.

3. medium-vinyl Polybutadiene

高 cis-PBD와 med-cis-PBD 고무는 Li 系統의 觸媒로 製造되나 同고무들은 配合作業上的 不便 및 耐 wet Skid 性等의 脆弱點으로 回해 自動車타이어의 트레드用으로 單 利用되고 있다. 그러나 35~55%의 vinyl PBD 다시 말하면 med-vinyl PBD는 上記와 같은 缺點이 改善되어 「에멀손」 SBR과 거의 同一하다. 特히 55%의 vinyl 이 含有된 PBD 고무는 트레드 摩耗性이 SBR보다 오히려 優秀하다.

med-vinyl PBD 고무는 「필립스」社의 polydiene 方法으로 生産되는 바, 同社의 實驗에 따르면 표 2와 같이 同고무가 SBR 單獨 또는 高 및 med-cis-PBD 3가지의 配合物이 使用되는 곳에 代置使用할 수 있다.

이 3가지 混合物중 SBR 代身 45% vinyl PBD를 代 替시키면 耐摩耗性 및 耐 Wet skid 性이 向上된다.

med-vinyl-PBD 고무는 타이어 部分外에, 신발창, 콘베어벨트, V-벨트,窓틀고무 및 防衝材等 非타이어部門에 廣範圍하게 使用될 수 있다.

表 2

Vinyl PBD/cis-PBD/SBR 1712 blends					
45% Vinyl PBD(RHC)	—	30	45	60	70
High-cis Polybutadiene	35	35	35	20	10
SBR 1712(RHC)	65	35	20	20	20
Styrene, %	15.3	8.2	4.7	4.7	4.7
300% Modulus, kg/cm ²	95	91	96	96	94
Blowout Time, min.	13	18	20	27	60
Abrasion Index	100	109	113	99	95
Wet Skid Index	100	112	111	116	116

現在 med-vinyl PBD 고무의 需要는 그렇게 많지 않지만, 需要者가 同고무의 特性을 漸次 認識하면 이의 需要는 急増할 것으로 보인다. 또한 다음 項에서 指摘하겠지만 他合成고무는 高價인 「스티렌」이 全體原料價에 큰 比重을 차지하나 「부타디엔」은 低價로 供給할 수 있으므로 將次 고무工業의 寵兒로 登場할 것이다.

4. 其 他

지난 몇년동안 「부타디엔」과 「스티렌」의 價格이 前例없이 2배내지 3배로 引上되었기 때문에 「diene」을 基礎로 한 合成고무는 天然고무나 EPDM 과의 競爭의 價格을 維持할 수 없게 되었으나, 「필립스」社의 polydiene」方法이 上記와 같은 不安定한 點을 一部나마 解消할 수 있을 것이다. 다시 말하면 「부타디엔」은 「나프타」를 「cracking」할 때 「부타디엔」을 完全히 精製하지 않고서도 重合할 수 있는 單量體⁶⁾로 使用할 수 있다.

이러한 事實로 보아, 近年 에틸렌을 生産하기 爲해 「naphtha」分解工場의 擴張이 加速化되었는 바, 同方法에 依한 「플렌트」로 生産되는 에틸렌은 천만 「파운드」, 副産物인 「부타디엔」도 每年 約 300 만 「파운드」가 生産되고 있다.

다음 표 3은 「유럽」, 日本 및 美國⁷⁾ 等地에서 「에틸렌」 「프렌플」에 의해 生産되는 「부타디엔」의 生産現況과 展望에 對하여 나타난 것으로 만약 모든 「부타디엔」이 回收될 수 있다면 고무工業에 局限하여 短期的으로 볼 때 不足解消는 될 것이다.

「naphtha」分解로 얻어지는 C₄ 混合物의 化學成分을 보면 주로 55~66%의 1,3-부타디엔, 18%의 1-butene 그리고 2~8%가 「프로판」, 「이소부탄」, cis 또는 trans-

표 3 부타디엔의 生産現況과 展望

單位: 천만 「파운드」

	1975	1977	1980
(西 歐)	2.9	3.3	4.2
(日 本)	1.6	1.8	2.3
(美 國)	1.2	1.8	2.9
Total	5.7	6.9	9.4

2-butene 그리고 「이소부틸렌」⁶⁾ 등으로 組成되어 있다.

이 外에 極少量이나마 「알킬 리튬」 觸媒에 防害作用을 하는 「아세틸렌」, 酸素 그리고 黃化合物等이 包含되어 있다.

그러나 「필립스」社에 의하면 同社에 依한 獨子의 方法으로 上記 不純物의 除去는 勿論, 純粹하며 一定한 濃度の 「부타디엔」의 生産方法이 開發되었다 한다.

med-vinyl PBD 고무는 타이어의 트레드用 고무로서 適合하므로 이러한 開發이야 말로 將次 고무工業에 赫赫한 成果를 가져다 줄 것을 豫想하므로 몇몇 會社는 合成고무 「플렌트」를 「naphtha」分解機에 隣接한 곳에 設置할 計劃이다.

이것은 「naphtha」에서부터 願하는 「부타디엔」뿐 아니라, 副産物인 butane-butene 등을 再回收할 目的이며 이 方法이 잘 進行된다면, 「부타디엔」을 出發點으로 하는 合成고무가 他合成고무보다, 品質面, 經濟性 및 作業工程等的 長點이 될 것이다.

5. 參考文獻

1. C.F. Ruebensaal, Paper presented to the Fourteenth Annual Meeting of the International Institute of Synthetic Rubber Producers, San Francisco, California; May, 1973.
2. R. S. Hanmer and H. E. Railsback in "Rubber Technology", M. Morton, ed., Van Nostrand Reinhold Company, New York, N.Y., 1973, Chapter 8.
3. H. E. Railsback, et al., *Rubber Age*, 106 (4)46, (1974).
4. W.W. Crouch and J. N. Short, *Rubber and Plastics Age*, 42, 276(1961).
5. J.R. Haws and T.C. Middlebrook, *Rubber World* 167(4) 27, (1973).
6. R.J. Sonnenfeld, Paper presented to the National Meeting of the American Chemical Society, Philadelphia, Pa., April 6-11, 1975.
7. G.K. Reinmuth, Private Communication.

2-Cyclohexyldithiobenzimidazole 에 의한

Prevulcanization 抑制反應 메카니즘

1. 紹 介

2-Cyclohexyldithiobenzimidazole(CDTB)과 같은 非對稱 disulfide 化合物은 天然고무 또는 合成고무의 黃-加黃系에 있어서 「prevulcanization」의 抑制役割을 할 뿐 아니라 CDTB⁽¹⁾의 增減에 따라 「스코오치」時間과 加黃速度를 調節할 수 있다.

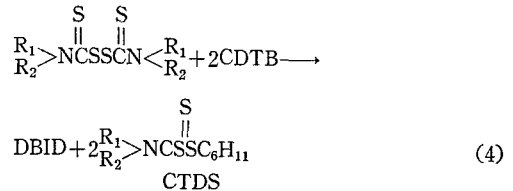
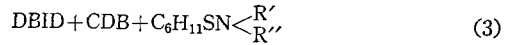
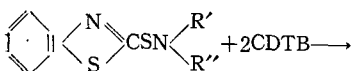
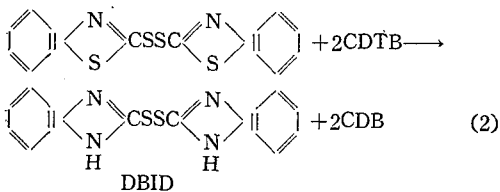
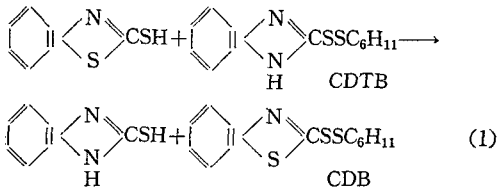
여기서는 同고무藥品の prevulcanization 의 抑制作用 「메카니즘」을 究明하기 爲하여, 溶劑나 고무의 存在下에서, thiazole 類, sulfenamide 類 또는 thiuram disulfide 類와 같은 加黃促進劑와 CDTB를 反應시킨 다음 이들 各 反應生成物에 對해 考察하였다.

2. 結果 및 考察

本 實驗에 使用된 CDTB(녹는 점, 124.5~128.0°C)는 2-mercaptobenzimidazole(MBI)의 소디움염과 Cyclohexylsulfenyl chloride 와를 反應시켜 合成된 것을 使用하였다.

한편 CDTB와 2-mercaptobenzothiazole(MBT), dibenzothiazyl disulfide(MBTS), Sulfenamide 類 또는 thiuram disulfide 와의 反應條件은 다음 表 1 및 2에서와 같이 溶劑下에서 여러 條件을 變化시키며 行하였다.

上記와 같이 生成된 反應生成物은 適當히 分離한 뒤 原素分析器, IR 스펙트라 그리고 TLC 에 의해 確認하였으며 反應生成物은 다음 式 (1), (2), (3) 그리고 (4)와 같이 反應이 進行됨을 볼 수 있다.



한편, 反應生成物의 「스코오치」遲延效果 및 加黃特性을 究明하기 爲해 고무를 配合하여 125°C에서 「무오니」粘度計, 그리고 140°C 또는 150°C에서 JSR 쿠라스도미터로 測定하였다.

CDTB는 MBT나 MBTS(DM)와 即時 反應을 하며 老化防止劑 役割을 하는 2-mercaptobenzimidazole(MBI) 또는 dibenzimidazolyl disulfide(DBID)는 理論的인 收率을 얻었(表1, 式 (1) 및 (2) 참조)으며 加黃促進을 多少 遲延⁽²⁾시키는 副生成物 2-Cyclohexyldithiobenzothiazole (CDB)도 좋은 收率로 生成되었다.

그러나 N-oxydiethylene-2-benzothiazyl Sulfenamide (NOBS)와 같은 Sulfenamide 促進劑와, CDTB의 反應은 MBT나 MBTS가 反應하듯이 그렇게 빨리 反應이 進行되지 못하였으며 DBID의 生成도 表 1과 式 (3)에서와 같이 좋지 못하였다.

이와 反對로, CDB 또는 准活性 促進役割을 하는 Cyclohexylthioamine⁽³⁾와 같은 副產物의 生成도 原素分析器 또는 IR 스펙트러로 確認하였으나 CDB는 定量的으로 分析할 수 없었는데 이러한 理由는 減壓下에서 蒸溜할 때 CDB가 分解했기 때문이라 說明할 수 있다.

다음 표 2는 式 (4)에서와 같이 CDT와 各種 thiuram disulfide 와의 反應으로부터 얻은 資料이며 同反應들은 대단히 빠르게 進行되었다. 이 경우 DBID의 生成은 거의 理論值에 가깝게, 黃-加黃系에서 遲延役割을 하는 加黃促進劑類⁽⁴⁾인 cyclohexyl(thiocarbamyl) disulfide도 좋은 收率로 얻었다.

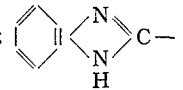
CDTB와 TMTD의 反應을 究明하기 爲해 天然고무 配合(Pale Crepe 100, 산화아연 5, TMTD 3 그리고 CDTB 6, 6phr, 式 (4))을 하였다. 加黃條件은 140°C에서 10分間 틀(mold)로 加黃하였다.

230g의 加黃物을 아세톤으로 抽出한 다음 아세톤 抽出物중에서 3.0g의 Cyclohexyl-N, N-dimethylthiocarbonyldisulfide(CMDS)와 1.0g의 MBI를 얻었다.

表 1 CDTB 와 thiazole 類 加黃促進劑와의 反應

Accelerator	Solvent	Temp.(°C)	Time(hrs.)	Products	Yield(%)	Yield of CDB (%)
MBT	Toluene	112	2	RSH	97.3	79.5
MBT	Benzene	78	3	RSH	99.0	75.5
MBT	DCM	35	1	RSH	85.3	70.5
MBTS	Toluene	112	1/12	RSSR	99.0	92.0
MBTS	Benzene	78	2	RSSR	99.0	90.5
MBTS	TCM	60	1.5	RSSR	99.1	93.0
NOBS	Toluene	112	3	RSSR	65.0	N Q
NOBS	Benzene	78	4.5	RSSR	34.1	N Q
CBS	Benzene	78	8	RSSR	37.1	N Q
CBS	Xylene	132	3	RSSR	46.0	N Q
BBS	Toluene	112	3	RSSR	47.0	N Q

DCM; dichloromethane, TCM; trichloromethane, NS; 측정 못했음, MBT; 2-mercaptobenzothiazole, MBTS; dibenzothiazyl disulfide, NOBS; N-oxydiethylene-2-benzothiazyl sulfenamide, CBS; N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfenamide, BBS; N-t-butyl-2-benzothiazyl sulfenamide, CDB; 2-cyclohexyldithiobenzothiazole, R;



아세톤抽出물의 殘渣를 TLC 로 確認한 바 CMDS 外에 少量의 MBI, CDTB, tetramethylthiourea 그리고 dicyclohexyldisulfide 가 檢出되었으나 TMTD 는 檢出되

지 않았다. 또한 TMTD 와 CDTB 가 含有된 配合物중에서도 CMDS 와 MBI 가 얻어지며 MBI 의 生成은 고무 配合物중 DBID 가 還元에 依해 生成된다고 생각된다.

表 2 CDTB 와 thiuram 類 加黃促進劑와의 反應

Accelerator	Solvent	Temp.(°C)	Time(hrs.)	Yield of DBID(%)	Yield of R ₁ R ₂	CDTB (%)	m.p.(°C)
TMTD	TCM	60	2	96.5	Me, Me	68.4	59-62
TMTD	TCM	60	4	85.8	Me, Me	72.1	59-62
TMTD	Toluene	112	2	88.5	Me, Me	73.0	59-62
TMTD	Toluene	112	0.5	89.4	Me, Me	—	
TMTD	Toluene	112	1/4	94.0	Me, Me	—	
TMTD	Toluene	112	1/8	99.1	Me, Me	—	
TMTD	Benzene	78	1/8	98.2	Me, Me	—	
TETD	TCM	60	2	94.7	Et, Et	82.9	oil
OETD	TCM	60	2	91.1	ODE	74.8	57.5-60.0
PMTD	TCM	60	3	91.1	PM	70.0	71.5-74.5

TMTD; tetramethylthiuram disulfide, TETD; tetraethylthiuram disulfide, OETD; N-oxydiethylenethiuram disulfide, PMTD; N-pentamethylenethiuram disulfide, ODE; oxydiethylene, PM; pentamethylene

다음 표 3 은 식 (1), (2) 및 (4)에서 CDTB 와 MBT, MBTS 혹은 TMTD 間의 反應生成, 特히 prevulcanization 의 抑制效果에 關하여 나타내었는바 이 가운데 시료 D 중의 CDB 는 다소 「스코오치」가 적은 加黃促進劑⁽²⁾이나 MBI 혹은 DBID 는 CDB(시료 C 및 G)에 遲延效果를 賦與하는 役割을 한다.

또한 식 (4)의 反應生成物인 DMDS(시료 L)의 「스코오치」時間은 8.25 分으로 TMTD(시료 H)보다 128% 더 긴 것을 볼 수 있다.

한편 thiazole 類중 DBID 는 TMTD(시료 K)에 對해

遲延效果가 좋은 것으로 나타났으며 MBT 와 CDTB 로 配合한 시료 B 의 適正加黃時間(90%)과 最大 토르크(kg-cm)값은, 식 (1)에 나타난 CDB 와 MBI 의 反應生成物인 시료 C 와 거의 同一하였다. 또한 MBTS(시료 F 및 G)와 TMTD(시료 G 및 K)로 配合된 고무의 適正加黃時間은 多少 差異가 있었으나 最大 토르크 값은 모두가 同一한 값으로 나타났다.

3. 要 約

CDTB 의 役割은 prevulcanization 의 抑制劑로 優秀한

表 3 CDTB와 加黃促進劑가 反應하여 生成된 反應生成物의 pre Vulcanization 抑制 效果

Compound a) (PHR)	A	B	C	D	E	F	G	H	J	K	L
MBT	0.7	0.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MBTS	—	—	—	—	0.7	0.7	—	—	—	—	—
TMTD	—	—	—	—	—	—	—	0.3	0.3	—	—
CDTB	—	1.11b)	—	—	—	1.11b)	—	—	0.66b)	—	—
CDB	—	—	1.18b)	1.18b)	—	—	1.18b)	—	—	—	—
CMDS	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.59b)	0.59b)
MBI	—	—	0.63b)	—	—	—	—	—	—	—	—
DBID	—	—	—	—	—	—	0.63b)	—	—	0.37b)	—

Mooney Scorch Test (ML, 125°C)

t ₅ (min.)	7.36	53.42	71.10	36.00	18.46	68.22	83.42	6.35	14.45	12.50	8.25
t ₃₅ (min.)	9.51	88.42	92.18	45.48	23.20	92.48	115.50	7.40	17.20	15.00	10.05
t ₄₃₀ (min.)	2.15	35.00	21.03	9.48	4.34	24.26	32.08	1.05	2.35	2.10	1.40

Curastometer Test (150°C)

t ₉₀ (min.)	4.05	13.55	13.55	9.30	5.50	16.30	18.15	*4.00	*6.45	*6.20	*5.05
Tmax(kg-cm)	17.8	12.3	11.2	16.9	20.3	13.5	13.5	32.0	25.2	25.2	29.2

a) smoke sheet 100, colloidal calcium carbonate 50, zinc oxide 5, stearic acid 1, sulfur 2.5

b) equimoleculare, *140°C

效果를 나타내는 바, 이러한 까닭은 MBT, MBTS, Sulfenamide 類 또는 thiuram disulfide 類 등의 加黃促進劑들을 고무에서 移動시키기 때문이라고 說明할 수 있으며 또한 식 (1)에서와 같이 MBI, DBID, CDB, CTDS 또는 Cyclohexylthioamine 類로 生成되며 2-Cyclohexyldithiobenzimidazole 을 使用하면 MBI 또는 DBID 가 生成되므로, 生成된 2가지 物質이 耐熱性 效果를 發揮한다.

4. 參考文獻

- (1) H. Oda, H. Kawaoka, K. Shimanoe, and Y. Ishinaga Japan Kokai, 39(1973)
- (2) P. N. Son, *Rubber Chem. Technol.*, **46**, 999(1973)
- (3) E. Morita, K. Boustany, et al *Rubber Chem. Technol.*, **46**, 67(1973)
- (4) E. Morita, USP 3, 732,222(1973)
- (5) H. Oda, and Y. Kawaoka, Japann Kokai, 103, 639(1973)

새로운 一般用 고무인 1-Chlorobutadiene-Butadiene 共重合體

1. 紹 介

近年 에틸렌 重合反應에 의해 1-Chlorobutadiene-Butadiene(CB-BR) 共重合體의 合成方法⁽¹⁾과 同고무를 利用한 加黃物의 物理的 特性에 關係 報告된 바 있다.

豫想과 같이, CB-BR 고무의 物理的 特性은 低溫에서 부타디엔 고무(BR)와 클로로프렌 고무(CR)의 中間的인 特性을 나타낼 뿐 아니라, CB-BR의 化學構造上으로 볼 때 鹽素와 함께 活性鹽素原子⁽²⁾의 加水分解에 의해 OH 基가 生成되는 것이 證明되었으며 또한 OH 基의 含量은 CB-BR 라텍스⁽³⁾를 加熱하므로써 同基가 增加될 수 있다.

이러한 緣由로 CB-BR 고무는 反應성이 強한 作用基를 含有하는 期待되는 一般用 고무로 登場하게 되었다. 다음은 同고무의 特性, 특히 여러 가지 化學反應의 應用을 中心으로 論하였다.

2. 實 驗

(1) 重合方法

CB-BR 고무의 重合條件은 50°C에서 K-persulfate를 開始劑⁽¹⁾로 하거나 또는 5°C에서 redox型 開始劑⁽⁴⁾를 利用하여 乳化重合하였다.

(2) CB-BR 고무⁽⁵⁾의 特性

CB-BR 고무중 鹽素含量測定은 原素分析法로 行하였고 OH 基의 定量分析은 다음과 같은 方法으로 測定하였다. 即 同고무를 톨루엔存在下에 phenylisocyanate 와 反應하여 反應終結은 di-n-propylamine 으로 終末點을 잡았다.

反應된 CB-BR 고무는 아세톤으로 沈澱시켜 同沈澱物을 減壓下에 乾燥시킨 다음 UV 分光光度計로 測定하며 이때 使用된 溶劑는 cyclohexane 이며, 測定方法은 미리 알고 있는 페닐기의 濃度を 標準으로 OH 基를 測定한다.

3. 結果 및 考察

(1) CR⁽¹⁾과 共加黃

첫째 BR 과 CR 2 가지 고무를 混合하고 두번째로 B R, CR 그리고 CB-BR 3 가지 고무를 混合하여 同混合된 各各의 고무에 30phr의 HAF 블랙으로 充塡하며 이때 使用되는 加黃劑로는 黃과 2-Mercaptoimidazoline 으로 加黃하며 이들 고무의 引張特性은 다음 그림 1 과

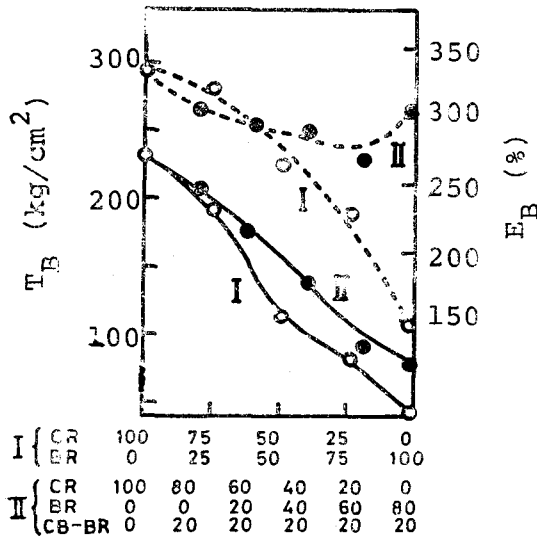


그림 1 混合物の 引張特性

여기서 — : 引張強度, : 伸張率

加黃條件 : 150°C, 40min

(I) CR 과 BR 의 混合物

(II) CR, BR 및 CB-BR 의 混合物

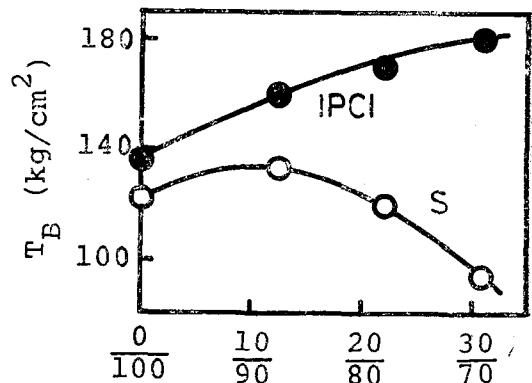
같다. 同그림에 의하면 3 가지 配合物(CB, BR 및 CB-BR)이 2 가지 混合物(BR 및 CR)보다 引張強도와 伸張率이 優秀함을 알 수 있으며 또한 3 가지 配合物 중에서도 BR 量이 增加할수록 2 가지 配合物보다 伸張率이 크게 向上됨을 볼 수 있는 바 이러한 現象은 BR 과 CR 의 中間的 性質을 나타내는 CB-BR 고무에서 BR 과 CR 이 共重合을 이룬다고 解析할 수 있다.

(2) diisocyanate 에 의한 架橋

乳化重合으로 合成된 CB-BR 고무는 OH 基가 包含되어 있음을 이미 잘 알려졌다. 그러므로 同基가 存在하기 때문에 黃이나 2-Mercaptoimidazoline 으로 加黃할 수 있을 뿐 아니라 diisocyanate 類로도 加黃될 수 있음을 나타낸다. 事實, diisocyanate 로 加黃하면 前者로 加黃한 것보다 加黃速度가 빠르며 引張強도는 黃⁽²⁾으로 加黃한 것보다 높은 數値를 나타낸다.

OH 基가 分子末端인 液狀 BR 即 HT-BR 고무는 軟化劑로 使用되는 바 다음 그림 2⁽⁶⁾는 CB-BR 고무와 HT-BR 고무와의 混合比率에 따른 引張強도를 나타내었다.

同그림에 依하면 軟化劑 HT-BR 고무는 diisocyanate 를 加黃劑로 使用할 때 CB-BR 고무에 效果的으로 反應함을 알 수 있다.



Blend ratio (HT-BR/CB-BR)

그림 2. HT-BR 과 CB-BR 의 比率에 따른 引張強度

IPCI; isopropylidenedicyclohexyl diisocyanate, cure temperature 100°C. S; sulfur-accelerator CZ, cure temperature 160°C. [OH] of CB-BR, 2.9×10^{-4} eq/g; HAF black, 40 phr,

(3) 고무와 결합된 老化防止劑

老化防止劑는 元來 다단 고무에 物理的으로 混合되어 加黃後 여러 가지 溶劑에 의해 쉽게 抽出된다. 그러나 同 防止劑가 化學的으로 結合되면 溶劑⁽⁷⁾에 의해 서도 쉽사리 抽出되지 않는다.

活性 鹽素를 含有한 CB-BR 고무는 3次 아미노그룹으로 되어 있는 老化防止劑와 反應을 하며, 結果的으로 CB-BR 加黃物은 메탄올, 아세톤 그리고 클로로포름으로 混合된 溶劑에 의해 抽出된다.

한편 抽出된 加黃物의 試料에 對해 老化試驗을 행한 바 이에 關한 結果는 다음 그림 3⁽⁸⁾에서 볼 수 있다.

同 그림에 의하면 反應性이 強한 老化防止劑는 CB-BR 고무에 對해 優秀한 效果를 나타낸다.

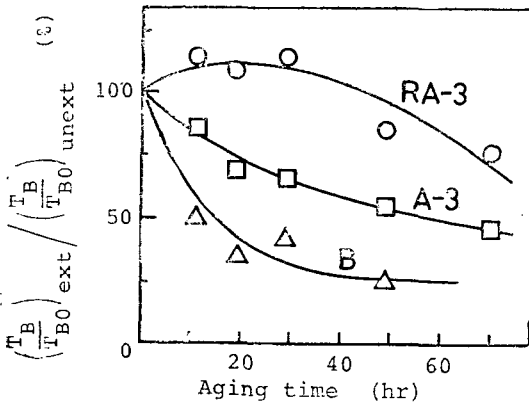


그림 3. CB-BR 加黃體의 老化後 引張強度特性

RA-3; 老化防止劑 Oc1ccc(Nc2ccc(N(C)C)cc2)cc1

A-3; N-phenyl-N'-isopropyl-p-phenylene diamine.

B; 老化防止劑 없는 狀態 T_B ; 老化後 引張強度 T_{B0} ; 老化前 引張強度 unext; 溶劑로 抽出하기 前 ext; 溶劑로 抽出한 後

(4) 其他

CB-BR 고무중 活性 鹽素⁽⁹⁾의 反應性 때문에 diamine 이나 dithiol 類로 加黃할 수 있으며 또한 酸無水物과

diepoxy 化合物⁽¹⁰⁾ 또는 酸無水物과 酸化亞鉛化合物⁽¹¹⁾ 과도 OH 基의 反應性 때문에 加黃되기도 한다.

이러한 點으로 보아 CB-BR 고무는 上記 外에도 廣範圍하게 使用될 수 있음을 나타내고 있다.

4. 參考文獻

1. Yamashita, S., Atomori, S., Kohjiya, S., and Miyagawa, T., J. Appl. Polymer Sci., 17, 1973, 3049—3060.
2. Sando, K., Kohjiya, S., and Yamashita, S., 40th Annual Meeting of the Society of Rubber Industry of Japan, 1973.
3. Kohjiya, S., Yamashita, S., and Sando, K., 42nd Annual Meeting of the Society of Rubber Industry of Japan, 1975.
4. Atomori, S., Yamada, A., Kohjiya, S., and Yamashita, S., 40th Annual Meeting of the Society of Rubber Industry of Japan, 1973.
5. Sando, K., Kohjiya, S., and Yamashita, S., 32nd Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, 1975.
6. Sando, K., Kohjiya, S., and Yamashita, S., 30th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, 1974.
7. Cain, M.E., Gazeley, K.F., Gelling, I.R., and Lewis P.M., Rubber Chem. Technol., 45, 1972, 204—221.
8. Nakamura, H., Kohjiya, S., and Yamashita, S., Annual Meeting of Chubu Kagakukankei Gakuyokai, 1974.
9. Atomori, S., Yamashita, S., and Ueda, T., 28th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, 1973.
10. Tamura, M., Sando, K., Kohjiya, S., and Yamashita, S., 32nd Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, 1975.
11. Kohjiya, S., Yamashita, S., and Miki, H., 42nd Annual Meeting of the Society of Rubber Industry of Japan, 1975.

클로로프렌 고무에 대한 3,5-dinitrobenzoic acid의 아민염 또는 2,6-位置에 置換된 4-dimethylaminomethyl phenol 類의 加黃作用에 關한 研究

1. 紹 介

클로로프렌 고무(CR)라는用語는 慣用名으로 불리워지는 것으로 正確히 말하자면 2-chloro-1,3-butadiene이라 하겠다.

CR은 物理的 特性이 優秀하므로 多方面으로 利用되고 있다. 이 가운데 代表的인 特性은 耐候性, 耐熱性, 耐油性, 耐化學藥品性, 耐摩耗性 및 難燃性이 良好함이라 하겠다.

그러나 加黃할 때 天然고무 또는 他合成고무와는 달리 獨特한 方法으로 加黃된다. 例컨대 2-mercapto imidazole(≡22)과 같은 有機고무促進劑와 산화마그네슘 그리고 산화아연을 適當한 比率로 混合하여 클로로프렌의 加黃에 使用된다.

≡22는 CR의 加黃促進劑로 오랫동안 使用되어 왔는바, 이러한 理由는 이 配合劑를 使用한 加黃體는 加黃中 加黃速度 및 加黃度가 優秀할 뿐 아니라, 物理的 및 力學的인 特性이 좋기 때문이다.

그러나 近年에 와서 上記와 같은 優秀한 利點에도 不拘하고, 世界的으로 同藥品에 代替할 適當한 藥品이 없나 하고 研究에 몰두하고 있는 바, 이러한 까닭은 同藥品이 環境汚染^(1,2)을 끼치기 때문이다.

問題가 舉論된 後, 代替할 여러 促進劑가 研究되어 왔으나, 不幸하게도 CR과 作用하여 어떻게 進行하는가에 對한 反應메카니즘⁽³⁾에 關해서는 研究된 바 없다.

그러므로 여기서는 ≡22의 代替 가능한 6-methyl-2,4-bis(dimethyl aminomethyl) phenol과 다른 Mannich型인^(4,5) 페놀類와 나프톨類를 合成한 다음, 合成한 有機藥品이 CR의 加黃에 미치는 效果에 對하여 研究하였다.

合成한 藥品은 2,6-位置에 置換된 4-dimethyl aminomethyl phenol 類로 다음과 같다.

- (I) 2,6-dimethyl-4-dimethyl aminomethyl phenol
- (II) 2,6-di-tert-butyl-4-dimethyl amino methyl phenol
- (III) 2,6-di-chloro-4-dimethyl aminomethyl phenol

2. 實 驗

2-1. 로울러에 의한 配合

配合藥品과 CR(Neoprene W)은 8인치 로울러에서
第 12 卷 第 1 號

配合하였다.

2-2. 무으니 스크오치時間의 測定

未加黃物의 무으니 스크오치時間의 測定은 JIS K6300에 따라 測定하였는데, 스크오치時間(t_5)을 定義할 것 같으면 다음과 같다. 即 로울러가 作動한 뒤 粘度가 最少值에서 5點上昇할 때의 時間을 말하는 것이며 加黃時間(t_{35})은 最少의 粘度值에서부터 35點上昇할 때의 時間을 뜻하는 것이며, 加黃率(Cure Index)은 t_{35} 에서 t_5 를 뺀 값, 다시 말하면 $t_{430} = t_{35} - t_5$ 로 定義할 수 있다.

2-3. Rheometer에 의한 加黃特性 測定

CR의 加黃特性을 Oscillating disc Rheometer(Toyo-seiki Seisakusho Co에서 만든 것)로 測定한 결과 다음과 같은 加黃特性을 알 수 있었다. 即 CR의 加黃狀態는 rheometer의 torque(kg-cm)와 加黃時間(min)에 따라 이의 값을 求할 수 있었는데 다음과 같은 값은 加黃曲線으로부터 얻었다. 다시 말하면 加黃速度 k (kg-cm/min)는 最大 tan로부터, 그리고 加黃度 V (kg-cm)는 40min 일 때 torque 값으로부터 얻었다.

2-4. 加黃體의 物理的 特性 測定

配合後, 150°C에서 틀(mold)로 加黃한 2mm두께의 고무試片을 아령형으로 따낸 後, JIS K6301-1971에 따라 引張特性과 硬度를 測定하였다.

2-5. 加黃體의 抽出物의 分析

CR 加黃體 10g(加黃條件: 150°C에서 20分)을 最大限 3mm以下로 잘라 同試料를 플라스크에 넣고 여기에 100ml의 메탄올을 넣어 室溫에서 48hr 攪拌한 다음, 抽出된 溶液을 TLC, IR 分光器 그리고 元素分析器로 分析하였다.

2-6. CR 配合物 중 發生되는 가스 的 分析

10g의 未加黃 CR*을 150°C에서 加熱하면 未加黃體인 CR에서 ガス가 發生되는데, 이때 發生된 가스를 -10°C以下에서 100ml의 메탄올에 吸收시킨 다음, 여기에 sodium-nitroprusside-acetaldehyde 混合溶液을 加한 後 2次 아민으로 定性反應을 試圖하였다.

한편 上記 溶液에 3,5-dinitro benzoic acid을 加한 다

음, 여기서 얻어지는 反應生成物을 TLC, IR 그리고 元素分析器로 分析한다.

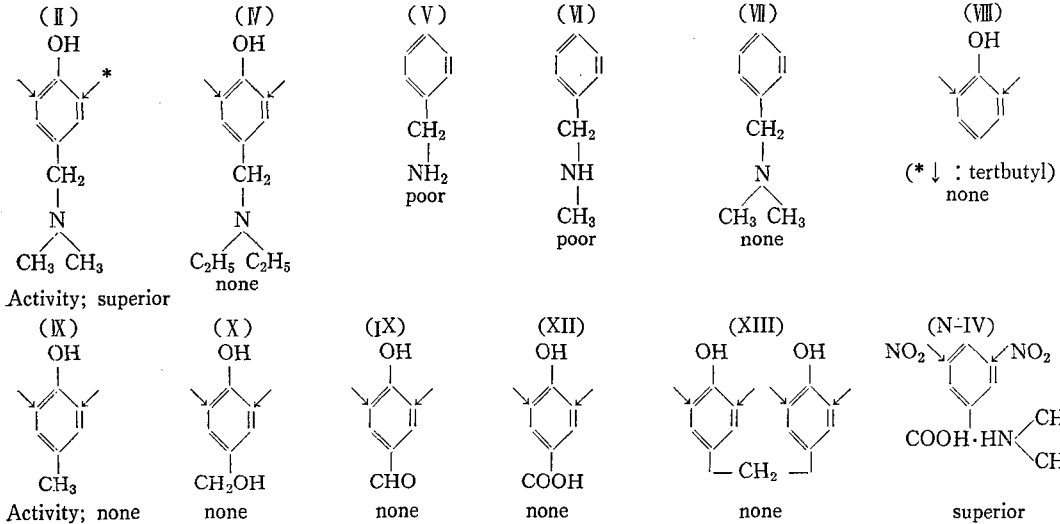
*Neoprene W는 벤젠에 녹고 메틸 알코올에 沈澱되며, 濾過後 乾燥하면 純粹한 CR이 얻어진다.

配合: 순수한 CR 100, MgO 4, ZnO 5 (II) 2,6(1/100 Mole)

3. 結果 및 考察

酸化亞鉛과 酸化마그네슘의 存在下에서 (I), (II) 또

表 1. 벤질아민 및 페놀 유도체의 加黃活性



또한 (II)로 加黃된 고무의 抽出物分析中 질소 원자가 包含되어 있지 않는 페놀誘導體, 다시 말하면 2,6-di-tert-butyl phenol (VII) 또는 2,6-di-tert-butyl-4-carbo-

는 (III)과 같은 페놀類는 CR의 加黃作用에 促進劑로 作用하거나, 스크오치 作用을 늦추는 등, 優秀한 加黃速度를 나타낸다.

(II)의 加黃促進效果를 究明하기 爲해 benzylamine類, 페놀誘導體 그리고 2,6-di-tert-butyl-4-diethylaminomethyl phenol (IV)을 試驗하였다. 表 1에 나타난 바와 같이, 上記 化合物들은 加黃促進에 아무런 影響을 미치지 못하였다.

xylic phenol (VIII)도 確認되었고 發生하는 氣體의 分析中 dimethyl amine도 確認할 수 있었다.

그러므로, 上記 事實로부터 興味로운 結論을 얻을 수

表 2. 鹽酸의 아민鹽의 效果

Compound: CR 100, Nocrac. D*2, MgO 4, ZnO 5, Stearic acid 0.5, SRF black 30, and Accelerator (sample) 1/100 moles.

Sample No.	C-I	C-II	C-III	C-IV	C-V	C-VI
	Salt of hydrochloric acid					
Name	ammonium	methyl amine	dimethyl amine	trimethyl amine	ethyl amine	diethyl amine
Mooney scorch time (min) t_5	25	11	7	6	11	13
ML-1, 125°C t_{d30}	60<	10	3	6	10	11
Rheometer k at 150°C v	0.1	0.6	7.2	1.3	1.4	1.1
Cure time** (min)	3.5	22.3	47.0	14.0	28.7	30.5
Cure time** (min)	60	60	10 20	60	60	60
Physical T_B properties*** E_B	under cure	under cure	218 213	under cure	234	234
M_{100}			520 470		530	560
M_{300}			22 24		21	23
Hs			121 139		114	117
			64 64		66	68

*phenyl-β-naphthylamine, **Cure temperature; 150°C *** T_B (kg/cm²), E_B (%), M_{100} (kg/cm²), and Hs (JIS A)

表 3. 2,6-substituted-4-dimethylaminomethyl phenols 의 効果

Compound: CR 100, Nocrac D 2, MgO 4, ZnO 5, Stearic acid 0.5, HAF black 50, Light process oil 10, Accelerator (sample) 1/200 moles.

Sample No.	(I)	(II)	(III)	#22
Mooney scorch time(min) t_5	10	10	10	7
ML-1, at 125°C $t_{\Delta 30}$	18	8	28	7
Rheometer value k(kg-cm/min)	4.3	5.4	2.1	3.3
at 150°C v(kg-cm)	47.7	42.8	38.8	47.2
Cure time (min) at 150°C 2mm sheet	25	30	45	30
resilience and compression set	30	35	50	35
Physical properties	T_B E_B M_{100} H_s 235 300 45 73	T_B E_B M_{100} H_s 239 350 45 76	T_B E_B M_{100} H_s 226 290 45 77	T_B E_B M_{100} H_s 218 260 60 77
Heat aging 24 hr	-6 -15 40 8	-3 -16 22 4	-4 -15 37 5	-1 -7 5 3
(%) 48 hr	-12 -22 58 10	-1 -21 38 5	-8 -20 50 7	5 -10 23 4
at 120°C 96 hr	-20 -33 85 13	-5 -25 60 8	-12 -25 58 8	4 -13 32 7
168 hr	-30 -50 142 15	-9 -28 89 9	-22 -46 100 10	-1 -22 60 9
Resilience(%)	40	42	40	40
Compression set 100°C x 70 hr (%)	34	33	32	38

表 4. benzylamines 의 効果

Compound: 表 2 参照

Sample No.	(V)	(VI)	(VII)	(II)	(IV)
Name	Benzyl amine	N-methyl benzyl amine	N-dimethyl benzyl amine		
Mooney scorch time(min) t_5	10	14	25	16	45
ML-1, 125°C $t_{\Delta 30}$	11	12	62	12	38
Rheometer k	1.3	1.5	0.4	7.0	0.8
at 150°C v	29.6	29.4	15.7	39.4	18.5

表 5. 3,5-dinitrobenzoic acid 의 아민鹽의 効果

Compound: 表 3 参照

Sample No.	N-I	N-II	N-III	N-IV	N-V	N-VI	N-VII	N-VIII	#22
Name	Salt of 3,5-dinitrobenzoic acid								
	acid	ammo-nium	methyl amine	dimethyl amine	trimethyl amine	ethyl amine	diethyl amine	n-propyl amine	
Mooney scorch time(min) t_5	23	16	11	8	8	17	19	16	7
ML-1, 125°C $t_{\Delta 30}$	73	29	10	5	8	12	19	13	6
Rheometer k	0.3	0.3	1.8	8.4	1.0	1.5	1.3	1.5	5.3
at 150°C v	11.8	14.0	38.0	46.8	16.0	31.5	30.0	32.5	49.0
Cure condition; 150°C x 30min									
Physical T_B	under		222	220	under	227	216	213	215
properties E_B		cure	570	480	cure	660	700	650	370
M_{100}			28	28		23	22	25	25
M_{300}			120	135		93	88	100	148
H_s			70	66		73	70	68	65

있는데, 이것은 ① CR 이 加黃되는 途中, 化合物(II) 가 페놀誘導體와 dimethyl amine 에 分解되며, 이 dim-

ethyl amine 은 加黃促進役割을 한다는 結論을 얻을 수 있는데, 이러한 確證은 페놀誘導體가 加黃도중 조금도

促進劑 役割을 하지 못하기 때문이다.

또한 ② dimethyl amine은 CR의 加黃作用에 큰 役割을 하므로, 3,5-dinitro benzoic acid 또는 염산鹽으로 되어 있는 dimethyl amine 염은 加黃에서 새로운 強力한 促進劑임이 究明되었다.

4. 參考文獻

1. P. R. Johnson, Rubber Journal, April, 1973, 37-44
2. S. L. Graham, et al., J. Agr. Food Chem., 21(3), 324, 1973.
3. R. Pariser, Kunststoffe, 50, 623 1960.
4. P. Kovacic, Ind. Eng. Chem., May, 1090, 1955.
5. J. J. Verbanc, USP 2, 670, 342, 1954.

黃으로 加黃할 수 있는 아크릴 고무의 合成 (The Synthesis of Sulfur-Vulcanizable acrylic Elastomer)

1. 紹 介

工業이 發展함에 따라, 이에 比例하여 各用途에 適合한 고무製品이 要求되고 있다. 이러한 傾向가운데서도 무엇보다도 絶對히 要求되는 特性은 다름아닌 耐熱性 및 耐油性이며 이들 特性을 兼備한 優秀한 고무를 必要로 하였다.

從前까지만 하여도 NBR이 上記 條件을 充足시켜주는 고무로 널리 愛用되어 왔으나, 이보다 더 酷甚한 條件에 견딜 수 있는 고무는 몇 가지가 있으나 價格面으로 볼 때, 가장 適合한 고무는 아크릴 고무라 하겠다.

現在 商品化되어 있는 아크릴 고무는 크게 2가지로 區別할 수 있는데, 첫째 架橋位置 如何에 따라 epoxy型과 할로젠型이 있으며, 둘째 몇몇 特許와 文獻⁽¹⁾에서만 볼 수 있는 黃으로 加黃할 수 있는 아크릴고무이다.

그러나 後者は 아직 商品化되지 않아 加工工場에서 使用할 수 없으나, 여러 가지의 長點을 가지고 있다. 例컨대 이 고무는 ① NBR 및 EPDM 등과 같은 黃으로 加黃되는 고무와 混合하여 共加黃할 수 있으며, ② 까다로운 配合條件이 必要없이 他고무와 同一한 方法으로 加黃할 수 있으며, ③ 더욱이 現在 商品化되어 있는 아크릴 고무와는 달리 低溫에서도 加黃할 수 있다는 長點을 가지고 있다.

2. 實 驗

本 實驗이 使用된 單量體는 特級이 아니고 一般의으로 많이 使用되는 工業用으로서, 精製하지 않고 그대로 合成에 利用되었다. 單量體를 重合體로 合成할 때의 合成條件은 suspension 重合方式에 의해 窒素下에서 反應시켰다.

얻어진 重合體는 증류수로 3회 세척한 다음 一定한 무게가 될 때까지 減壓下에서 乾燥하였다.

同고무의 物理的 特性을 究明하기 爲해, 카아본 블랙 및 其他 添加劑를 로울러에서 混合하였으며 物理的 特性은 JIS K 6301에 따라 測定하였다.

3. 結果 및 考察

다음과 같은 diene 및 polyene 單量體를 ethylacrylate 또는 butyl acrylate와 共重合하였다.

다음 表 1은 典型的인 아크릴 고무의 配合表와 重合條件에 關한 것으로, diene과 polyene은 다음과 같은 試料를 使用하였다.

即 diallylidene pentaerythritol, triallylisocyanurate, triallylcyanurate, vinylnorbornene, triacrylformal, ethylid- enenorbornene, norbornadiene, 1,3-pentadiene, 5-methyl-3a, 4,7,7a-tetrahydroindene 그리고 vinylcyclohexene

上記 原料 가운데 ethylenenorbornene이 가장 期待할만한 結果로 나타났기 때문에 여기서는 이것에 關하여 重點的으로 論하였다.

表 1. 아크릴 고무 製造를 爲한 基本配合

Distilled water	400
Partially saponified polyvinyl acetate (7%)	1.4
Ethylacrylate	20
Benzoylperoxide	1.3
Ethylacrylate	60
Buthylacrylate	20
Ethylidenenorbornene	4
N, N-dimethylaniline	1.3
Reaction temperature	2-7° C
Reaction time	4-7hr.
Yield	93-97%

다음 표 2는 ethylacrylate, butylacrylate 및 ethyldeneborbornene의 配合表와 이들의 物理的 特性에 對하

여 나타냈으며, 그림 1은 加黃體의 特性과 反應溫度에 따른 關係를 나타낸 것이다.

表 II. 配合表 및 物理的 性質

Polymers					
Ethylacrylate	80	80	80	100	
Butylacrylate	20	20	20		control
Ethylidenenorbornene	6	6	6	6	(epoxy-type)
Recipes					
Polymer	100	100	100	100	100
Carbon Black (HAF)	40		40	40	40
Carbon Black (SAF)		40			
Stearic acid	1	1	1	1	I
Zinc oxide	5	5	5	5	
Suflur	2	2	0.5	2	
Acc. MBT	0.5	0.5		0.5	
Acc. ZEDC	0.5	0.5		0.5	
Acc. TMTD			3		
Acc. MBTS			0.5		
Ammonium benzoate					I
ML ₁₊₄ (100°C)	40	52	38	69	76
Moony Scorch Δt_5 (120°C)	14	15	60	10	11
Physical properties(curing conditions)					
Tensile properties		153°C × 30 min.		153°C × 60 min.	153°C × 8hr
Hs (JIS)	62	64	64	66	60
100%M(kg/cm ²)	25	27	21	31	27
300%M(kg/cm ²)	61	65	55	96	
Tb(kg/cm ²)	112	119	95	129	150
Eb(%)	540	525	510	435	310
Heat aging test (150°C × 70hr)					
Hs(Δ Hs)	70(+ 8)		72(+ 8)	72(+ 6)	64(+ 4)
Tb(Δ Tb)	118(+ 5)		103(+ 3)	133(+ 3)	140(- 7)
Eb(Δ Eb)	370(-31)		320(-37)	290(-33)	200(-32)

同 그림에 의하면 反應溫度가 約 6°C일 때 不連續點이 생기며, 이때가 바로 propagation 및 chain transfer

反應이 競爭的으로 일어나는 分岐點이다.

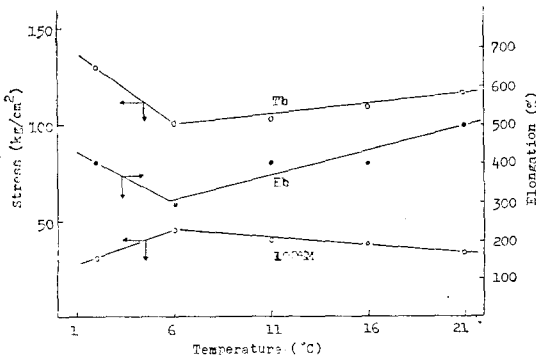


그림 1. Tensile properties vs. temperature for polymer preparation

여기서 豫測할 수 있는 바와 같이 反應溫度가 높을수록 아크릴 고무는 더욱 부드러워지나, 로울러作業의 容易性은 어느 程度 減少된다. 特히 butylacrylate가 含有한 아크릴 고무를 合成할 때 이런 現象이 顯著하므로 反應溫度에 留意하여야 한다.

한편 그림 2는 이제까지 使用되어온 epoxy型 아크릴 고무와 本 實驗에서 合成한 새로운 아크릴 고무에 對한 加黃曲線을 나타낸 것으로, 이 그림으로부터 알 수 있는 事實은 本 實驗에서 合格한 새로운 아크릴 고무가 在來의 아크릴 고무보다, 誘導期間이 지난 후 平坦效果가 긴 것을 알 수 있는 바, 이것은 고무를 加黃할 동안 再現性이 좋다는 것을 알 수 있다.

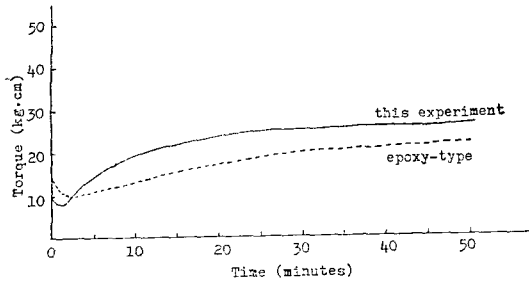


그림 II. Curing curve with the rheometer

4. 參考文獻

1. D. D. Berry, and others Rubber World, June,

42, ('74)

Rudolph A. Leben Japanese Pat., Kokai

74-87787 ('74)

Pierre Tellier and Edouard Grimaud U.S. Pat.

No. 3, 497, 571

Anthony F. Santaniello, and others U.S. Pat.

No. 3, 402, 158 ('68)

Harold E. Minnerly, Jr. U. S. Pat.

No. 3, 487, 054 ('69)

Charles H. Fisher U.S. Pat. No. 2, 643, 247 ('53)

Henry O. Colomb, Jr. and David J. Trecher

U.S. Pat. No. 3, 554, 886 ('71)

<토막소식>

美國의 폴리부타디엔市場의 展望

美國의 폴리부타디엔의 需要는 1965~75年間に 年 6~8%의 比率로 增加하여 75년에는 32萬噸에 達하였으나 76年은 保合狀態였다. 앞으로 1980년까지는 年 2~3%의 成長率을 나타내어 80년에는 37萬噸의 需要가 豫想된다.

溶液重合型 폴리부타디엔 고무의 各社의 年間生産能力은 다음과 같다.

American Synthetic	75,000噸
Firestone	94,000噸
Goodrich	60,000噸
Goodyear	110,000噸
Filips	65,000噸
計 404,000噸	

用途別로 보면 自動車 및 튜릭용타이어 85%, 高耐衝擊樹脂用 12%, 其他 3%이다.

튜릭 및 버스용 타이어의 生産量은 70年以後 着實하게 增加하여 앞으로도 繼續 成長될 것으로 보인다. 또한 고무工業의 罷業에 따라 타이어의 在庫量이 減少하여졌고 이를 매우기 위하여 77年の 폴리부타디엔의 生産量이 435,000噸까지 增加될 趨勢이다.

HIPS로 變成된 고무에 使用되는 폴리부타디엔은 더욱 그 市場을 擴大할 것이다. 라디알타이어의 side wall 部分에 폴리부타디엔을 天然고무 代用으로 하는 傾向이 있고 이것이 널리 퍼지면 需要의 伸張이 期待된다. 現在 새로운 Plant建設의 計劃은 없고 現在能力으로 80年度까지의 需要는 充足될 것으로 展望된다.

—Rubber digest 4月號, 1977에서—

防波堤用 廢타이어의 連結에 콘베어벨트의 端片이 最適

美國에서는 海岸線의 浸食防止에 有效하다 하여 廢타이어에 依한 防波堤構築을 進行하고 있으나 이 타이어를 連結하는 材料로서 이제까지 注目하지 않은 콘베어벨트의 端片이 脚光을 받게 되었다.

로오드아일런드大學 海洋研究助成計劃 Group과 Goodyear社의 共同研究 test에 依하면, 이 고무製의 “連結材”은 古타이어와 같이 耐久性과 彈力性이 豊富하다. test에는 合成纖維의 rope뿐아니라 여러가지 모양과 크기의 鎖까지 試用하였으나 어느것이나 摩損, 腐食 老朽等이 顯著함이 나타났다. test의 最高責任者인 海洋技師 Iabert P. Davis 氏는 test 使用한 타이어 連結材 15種中 고무가 가장 좋은 結果를 나타내었다고 말하고 있다. 또한 Goodyear社의 타이어防波堤 案發者들도 理想的인 連結材는 20年은 견디어야 한다고 指摘하고 있지만, 現在 淡水施設에서 廣範圍하게 使用되고 있는 1/2 inch의 고무鎖는 鹽水中에서도 거의 같은 壽命을 갖을 可能性이 있다고 한다.

最近 뉴햄프셔州의 그레이드베이 海岸에 Goodyear의 콘베어벨트의 端片(scrap)을 使用하여 約 46m의 防波堤를 完成하였는데 이 海岸은 時速 60노트인 潮流가 부딪치는 區域이기에 連結材는 極히 苛酷한 test를 받는 立場에 놓인다. 現在 콘베어벨트의 端片은 廉價이기에 防波堤의 建設費가 相當히 低下될 것이다.

—Rubber digest 4月號, 1977에서—