

# 에폭시화 天然고무의 最近의 進步와 그의 應用

(말레이시아 고무연구소)

白 南 哲 譯

## 서 론

에폭시화 天然고무 (Epoxidized Natural Rubber) (ENR)는 天然고무 (NR) 分子의 主鎖에 에폭시基를 附加하므로서 生成된다. 이 生成은 Fig. 1에

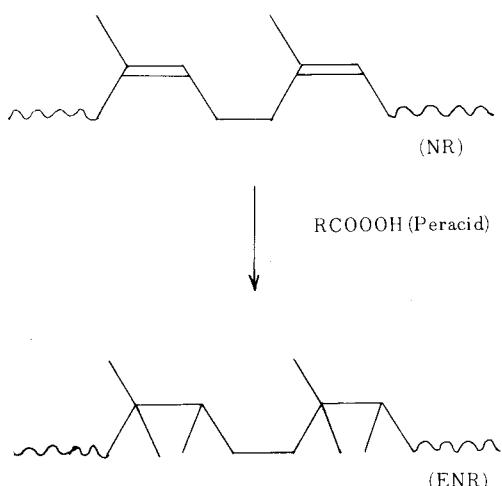


Fig. 1. Reaction of NR with peracid

서 나타낸 바와같이 天然고무라텍스의 고무分子와 peracid (RCOOOH)와의 化學反應을 통하여 이루어진다. 이 化學的으로 改質된 天然고무는 말레이시아 고무研究所에 있는 파일럿플란트에

서 生產되고 있다.

現在 세가지 品種의 ENR을 少量의 톤單位로 生產하고 있는데 세가지란 天然고무에다 各各 10, 25 및 50 몰% 에폭시화한 ENR10, ENR 25 및 ENR 50을 말한다.

研究初期에 있어서 ENR, 특히 ENR 25, ENR 50들의 獨特한 몇몇 性質들이相當한 紛美를 나타내었다. 예를들면 ENR 25를 승용차 타이어의 트래드고무에 사용하였을 때의 低回轉低抗과 높은 濕地面吸着性 (wet grip) 을 試驗檢討 하였다. 高에폭시化 水準의 品種, ENR 50은 PVC-고무複合材料와 마찬가지로 inner tubes, steel, belted radical 승용차 타이어의 inner liner 및 motorcycle tyre의 트래드등에 잠재적으로 應用이可能하다는 것을 確認하였다.

이 文獻에서는 두 品種인 ENR 25, ENR 50에 限하여 加工, 配合 및 製品應用에 對한 最近에 發展한 여러가지 面에 對하여 論議하고자 한다.

## 加 工

ENR의 뱃치加工初期에 몇몇 消費者가 경향하게 되는 두가지 主된 問題點은 原料고무의 初期粘度가 높다는 것과 고무가 카아본 블랙과相互反應할 때의 粘度가 높다는 것이다.

신속한 努力의 結果 알게된 事實은 (Fig. 2)

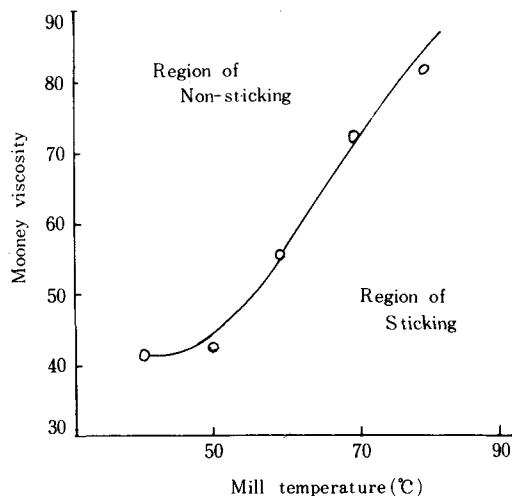


Fig. 2. Effect of temperature and Mooney viscosity on mill sticking behaviour of ENR 50

ENR의 粘度가 높아지는 것은 mill-sticking問題 때문이었다. 이 Fig. 2는 ENR의 mill-sticking 거동이 무의니粘度와 混合률의 温度와에 相關關係가 있다는 것을 나타내고 있다. 즉 한一定한 무의니粘度에서 ENR 50의 mill-sticking 傾向은 混合로울러의 온도가 올라감에 따라 增加하며, 마찬가지로 한一定한 混合로울러溫度에서의 그의 mill-sticking 傾向은 무의니粘度를 減小시킴에 따라 增加한다는 것이다.

따라서 mill-sticking問題를 除去하기 위하여는 ENR 50의 높은 무의니粘度와 낮은 混合로울러의 温度가 바람직하다. 그러나 最近 ENR 50을 工場規模의 반바리 11번으로의 混合工程에서는 고무의 作業性이 좋지 않게 나타나고 있다. 그래서 RRIM(말레이지아 고무研究所)에서의 現在의 努力은 반바리混合機를 使用하는 工場規模에서의 工程을 容易하게 하기 위하여 低粘度 ENR의 生產에 目的을 두고 있는 實情이다.

ENR에 關聯된 또다른 하나의 問題는 ENR이 高度로 活性인 카아본 블랙과의 相互作用이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 낮은 pH의 카아본 블랙만을 ENR과 混合하였을 때에 明白한 程度의 架橋結合이 일어나는 것을 알 수가 있다. pH를

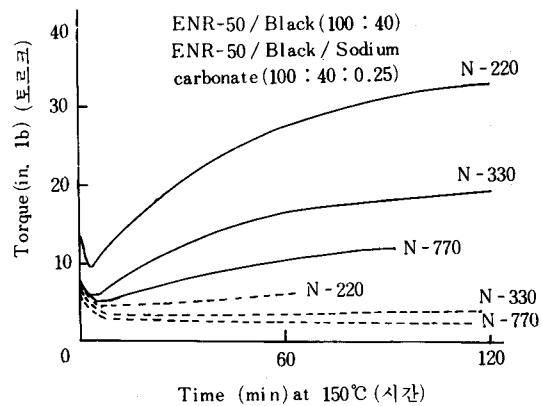


Fig. 3. Monsanto rheographs of ENR 50 carbon black masterbatches

調整하기 위하여 混合週期의 始初에 ENR에 炭酸ナト륨을 添加하므로서 너무 빠른 加黃反應을 防止시킬 수가 있다. 선택적으로 ENR의 混合工程을 單純化하기 위하여 加黃體의 生成段階에서 가장 알맞는 pH의 ENR을 生成케 하는데 努力を 기우리고 있다(Fig. 4).

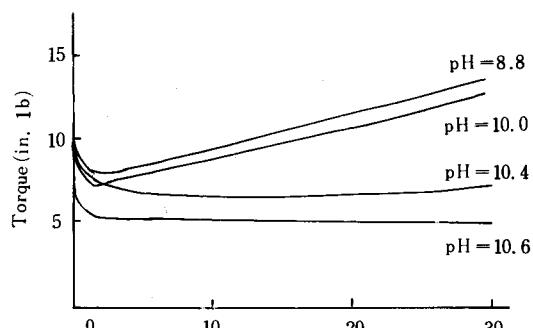


Fig. 4. Monsanto rheographs of ENR 50 carbon black masterbatches (ENR 50/N-220 Black 100 : 50)

## 配 合

ENR의 配合에 있어서는 Semi-EV 或은 EV式 配合 즉 低黃加黃 配合方式을 선택하는 것이 바람직하다. 왜냐하면 보통의 高黃 / 低促進劑 加黃方式을 택하면 ENR 加黃體의 耐老化性이 나

빠지기 때문이다.

高黃加黃으로 ENR 加黃體의 耐老化性이 나빠지는 理由는 酸化工程에서 sulfur acid가 生成되며 때문이다. 이들의 sulfur acid는 에폭사이드基의 開環에 촉매적으로 作用하여 에테르基를 통하여 架橋를 이루게 하기 때문이다. 萬一 形成된 架橋의 程度가 상당히 클 때에는 老化된 加黃體는 苛酷하리 만큼 硬化된다.

카아본 블랙은 充填한 ENR 20 및 ENR 50 加黃體의 老化工程에 있어서는 두 가지의 主反應이 일어날 것이다. 즉 酸의 存在로 架橋反應이 일어나고 또한 主鎖의 切斷이 일어날 것이다. 架橋度의 調節은 黃, 促進劑 및 添加한 塩基의 量으로 할 수가 있다(Fig. 5).

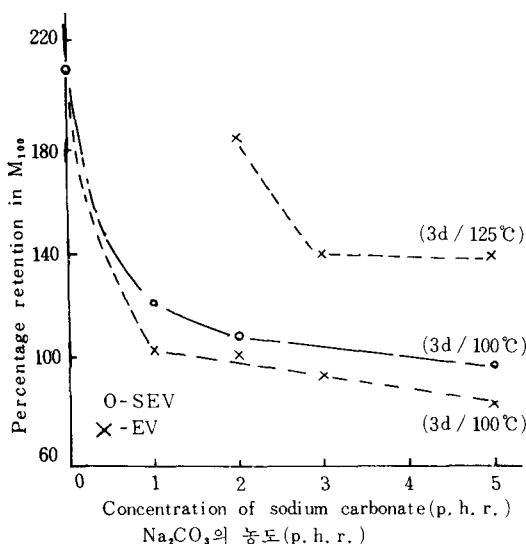


Fig. 5. Effect of concentration of sodium carbonate on ageing of ENR 50 vulcanisate

한편 主鎖切斷의 크기 및 軟化效果는 老化防止剤의 量과 타입(type)으로 極小화시킬 수가 있다. Fig. 6의 結果에서 보는 바와 같이 加黃體의 老化에 의한 軟化를 억제하는데 있어서 페놀系酸化防止剤보다 아민系酸化防止剤(santoflex13, IPPD and Permanax TQ)가 보다 效果的이라는 事實을 發見하였다. 架橋結合의 순수效果 및 主

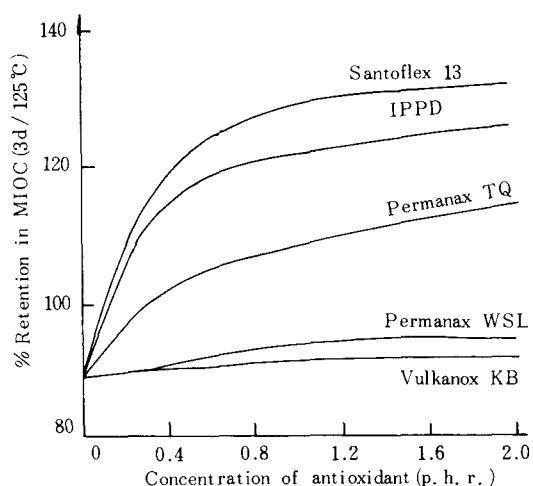


Fig. 6. Effect of antioxidants on extent of softening (S/MOR/Sod. Car. : 0.5/3.0/3.0)

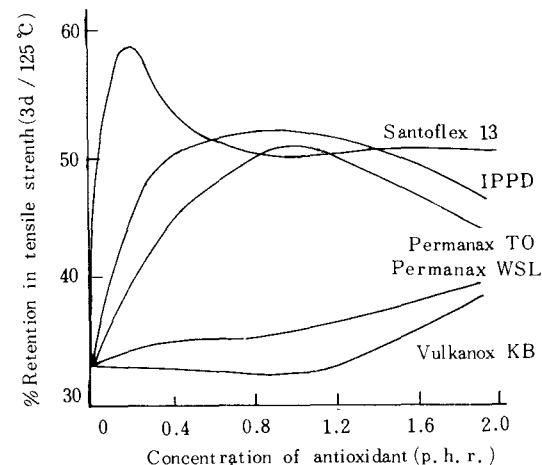


Fig. 7. Effect of antioxidants on percent retention in tensile strength (S/MOR/Sod. Carb. : 0.5/3.0/3.0)

鎖의 切斷이 老化된 加黃體의 모듈러스를 決定하게 되며 結果的으로 加黃體의 引張強度를 決定하게 된다.

Fig. 7은 ENR 50 加黃體의 引張強度維持率을 가지고 各種 老化防止剤을 使用하였을 때의 效果의 差異를 說明한 것이다. 이들 老化防止剤의 效果面에서의 順位는 다음과 같이 推定할 수가

Table. 1. Ageing performance of ENR 25 (with 3 p. h. r.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

Sulphur (p. h. r.)	MOR (p. h. r.)	Unaged properties		Retention, 3d / 125°C			
		T. S. (MPa)	E. B. (%)	M100 (MPa)	T. S. (%)	E. B. (%)	M100 (%)
1.5	1.5	26.4	480	3.25	31	69	83
1.5	5.0	20.9	350	4.62	38	63	78
1.2	3.5	26.6	440	3.61	30	68	71
0.8	3.0	26.4	510	3.05	22	71	55
0.8	4.5	25.4	480	3.53	25	67	63
0.6	2.0	23.1	520	2.80	16	69	48
0.6	2.0	26.6	660	1.15	20	55	80
0.3	3.0	22.3	590	2.04	9	68	35
0.3	5.0	21.3	560	2.30	13	75	46

結果中 밑줄친 것은 SMR 5의 조사표준이다.

있다. 즉 santoflex 13>IPPD>Permanax WSL >Vulcanox KB. 少量의 酸化防止劑 Santoflex13 으로도 引張強度를 最大限으로 維持시킬 수가 있다는 것을 알았으며 이 事實은 配合原價를 減縮시키는데 큰 利益을 가져다 주는 것이다.

ENR 25 加黃體의 경우에 있어서는 125°C에서 3日間 老化시키면(Table. 1) 加黃體에 甚한 軟化가 일어남을 볼 수가 있다. 이 軟化效果는 ENR 50과 比較하여 볼때에 아마도 ENR 25가 不飽和基를 많이 含有하고 있기 때문에 主鎖의 切斷이 우세하게 發生한 탓으로 생각된다. ENR 25

加黃體를 老化시키는 동안 架橋結合을 보다 더 附加시키면 結果的으로 軟化效果를 減小시킬 수가 있고 높은 引張強度 保有率을 얻을수 있게 된다(Table. 2). 老化期間中의 架橋結合의 程度는 黃, MOR 및 炭酸나트륨의 量을 變化시키므로 調節할 수가 있다.

## 應 用

ENR의 應用은 에폭시화의 水準에 따라 다르다. 에폭시화의 水準이 增加할수록 Tg가 增加

Table. 2. Aging performance of ENR 25

Sulphur (p. h. r.)	MOR (p. h. r.)	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (p. h. r.)	Unaged properties		Retention, 3 d / 125°C			
			T. S. (MPa)	E. B. (%)	M100 (MPa)	T. S. (%)	E. B. (%)	M100 (%)
1.5	1.5	0.	23.7	550	1.70	38	16	-
1.5	1.5	1.5	25.6	530	2.14	32	23	245
1.5	1.5	3.0	24.4	530	2.02	50	57	146
1.5	3.0	0.	26.6	500	2.42	34	22	337
1.5	3.0	1.5	24.4	460	2.56	30	28	209
1.5	3.0	3.0	23.3	450	2.46	41	56	117
2.0	1.5	1.0	26.4	480	2.67	32	17	-
2.0	3.0	1.0	20.8	390	2.88	26	28	302
2.0	1.5	2.5	24.4	460	2.56	41	41	162
2.0	3.0	2.5	21.6	380	3.25	39	36	143

하며 wet grip 性이 좋아지며, PVC와의 接着이 좋아지며, 耐油性이 增加하면 空氣透過性이 減少됨을 알았다.

### Inner liners

에폭시화의 水準이 增加하면 ENR의 空氣透過性은 減少된다. 예를들면 ENR 50의 空氣透過性은 부틸이나 할로부틸의 그것과 필적하다(Table. 3). 튜브레스 승용차 타이어에 inner liners

Table. 3. Air permeability of polymers and blends At 23°C

Polymer / Blend	Air permeability ( $m^4 s^{-1} N^{-1} \times 10^{18}$ )
NR	27.6
ENR 10	14.5
ENR 25	6.0
ENR 50	1.9
IIR	1.4
IIIR	1.4
ENR 50 / NR (70 / 30)	3.5
ENR 50 / NR (60 / 40)	4.4
CIIR / NR (70 / 30)	4.1
IIIR NR (70 / 30)	4.3

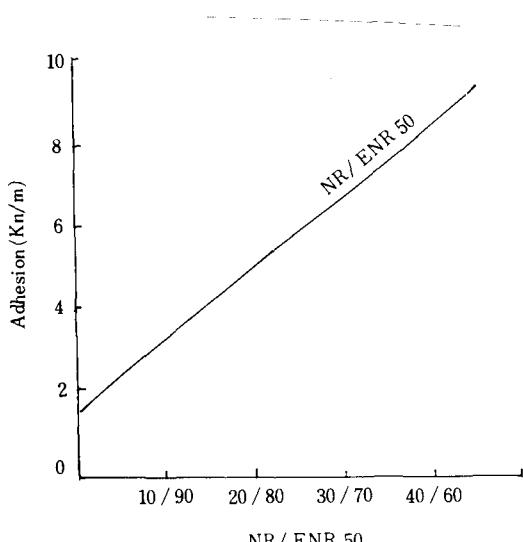


Fig. 8. Effects of compounding on adhesion of ENR 50 to NR/SBR Ply

를 조립함에 있어서 할로부틸은 가끔 天然고무와 블랜드하며, 天然고무와 結合시키므로서 加工性, 粘着性 또는 그린強度가 改善된다. ENR 50은 손쉽게 天然고무와 섞이지 않기 때문에 할로부틸을 NR과 블랜드하는 식으로 하여 ENR 50을 쓸 수 있도록 한다. ENR 50을 NR과 블랜드 하므로서 inner liner와 카야카스 플라이 사이에 좋은 加黃接着水準을 얻도록 한다(Fig. 8). ENR 50 / NR의 比率을 60 / 40으로 한 配合으로 steel belted 라디알승용차타이어의 inner liner 조립에 成功的으로 適用하였다. 이들 타이어의 實際 走行成績은 클로로부틸/NR inner liner로 만든 타이어의 그것과 필적하다.

### Inner tube

트럭타이어를 위한 inner tube는 ENR 50으로 成功的으로 만들어 졌으나 이들은 耐熱老化性에 있어서相當한 缺點을 나타내었다. 따라서 ENR 50의 耐熱老化性, 特히 125°C와 같은 高溫老化에 견딜수 있는 配合改善研究에 目標를 두고 研究를 하고 있다.

지금까지의 配合研究에서는 ENR 50의 高溫老化에 있어서 나타난 것은 老化工程에 있어서 架橋結合과 主鎖의 切斷이 同時に 發生한다는事實이다. 앞서의 資料에서 나타낸 바와 같이 125°C에서 老化하였을때 ENR 50 加黃體의 引張物性의 成功的인 維持는 適合한 水準의 黃, 促進劑, 塩基 및 酸化防止劑를 使用하므로서 얻을 수가 있었다.

走行溫度가 덜 苛酷한 보다 작은 크기의 inner tube는 ENR 50을 使用하여 semi-EV配合으로 應用할 수가 있다. ENR 50의 自轉車 타이어의 inner tube配合은 炭酸칼슘과 같은 積이 쌓, 非補強充填劑 등도 使用할 수가 있는 넓은 範圍의 고무配合을 나타내고 있다. 그러나 注意하여야 할 點은 ENR 50의 炭酸칼슘 高充填 配合物은 永久壓縮줄음等이 低下되는 結果를 가져온다는事實이다. 이와같이 永久壓縮줄음率이 낮은 ENR 50 配合에서는 선택적으로 積산 國產 클래이를 쓰는 것이 오히려 좋다(Fig. 9).

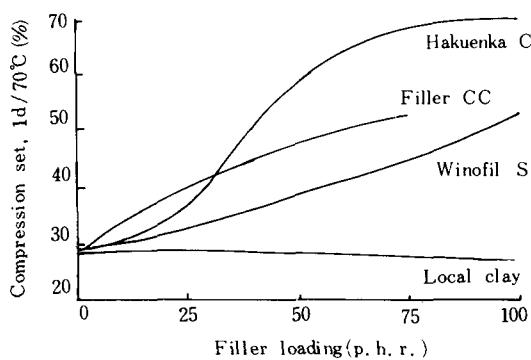


Fig. 9. Effect of filler loading on compression set

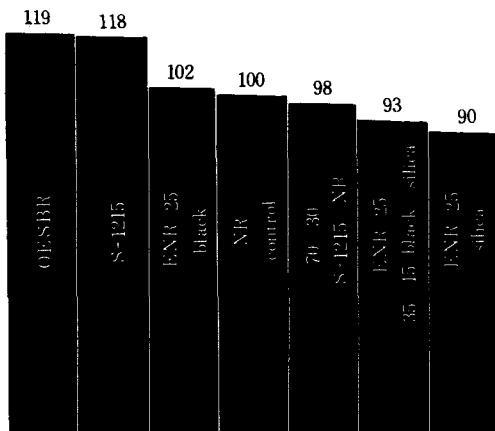


Fig. 10. Rolling resistance ratings of steel radial tyres retreaded with various rubbers

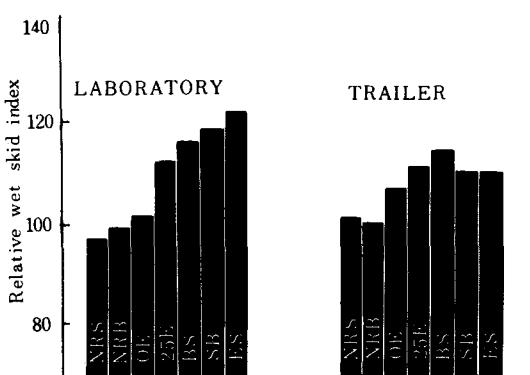


Fig. 11. Wet skid resistance of tread compounds

### Tyre treads

타이어 業界에서는 지금까지 좋은 wet traction, 낮은 회전抵抗 및 좋은 耐摩耗性 등을 얻기 위하여 오랜 시간과 努力を 集中시켜 왔다.

ENR 25를 가지고 트래드配合을 하여 앞서 말한 세 가지 性質을 走行面에서 評價하기 위하여 調査하였다.

Fig. 10은 ENR 25에 카아본 블랙 및 셀리카를 充填한 트래드 고무로된 타이어의 회전抵抗 index를 나타내었다. 이들 結果에서 나타난 바와 같이 油展SBR이 가장 높은 회전抵抗을 가지며 반면 silica충전 ENR 25가 가장 낮은 회전抵抗을 주었다. 카아본 블랙을 充填한 ENR 25는 本質적으로 NR과 同一한 낮은 회전抵抗을 나타냄을 알았다.

Fig. 11은 7種의 配合으로 調査한 wet skid index이다. 즉

청호풀리머	充填劑
O E	OESBR
N R B	NR
N R S	NR
25E	ENR25
E S	ENR25
S B	ENR25
B S	ENR25

카아본블랙  
카아본블랙  
셀리카  
카아본블랙  
셀리카  
셀리카 / 카아본블랙(35 / 15)  
카아본블랙 / 셀리카(35 / 15)

이들 配合物의 wet skid index는 Road Research Laboratory Pendulum Skid Tester 및 towed test trailer로 測定하였다. 두 가지 方法을 써서 試験한 配合物의 級數는 怡似하였으며 따라서 ENR 25의 wet grip性이 가장 좋았다는 것을 確認하였다.

Fig. 12는 7種 配合物의 試験室用 Akran式 耐摩耗性的 等級을 나타낸 것이다. ENR 25의 摩耗等級은 OESBR과 比較하면 보다 劣等하게 나타났으나 BR과 블랜드하면 改善할 수가 있다. ENR과 BR과의 配合比率을 最高로 活用하므로서 wear, grip 및 rolling resistancce 등의 理想的인 組合을 할 수 있을 것이다 (Fig. 13) 및 14). 그러나 ENR 25 및 BR間의 適合性은 現在, 關係

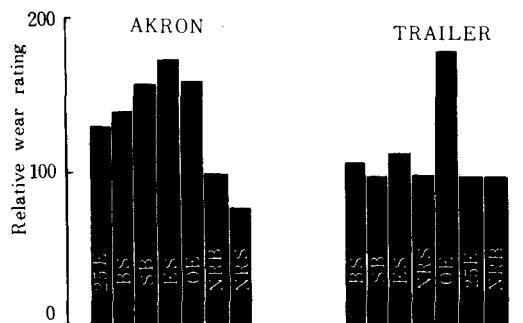


Fig. 12. Wear resistance of tread compounds

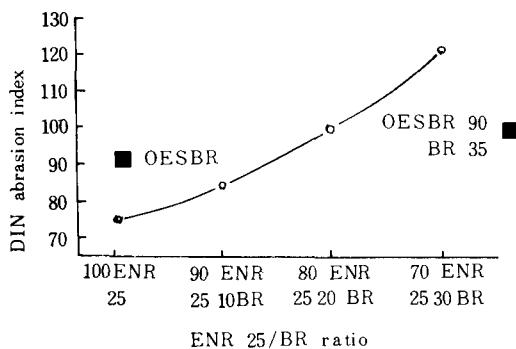


Fig. 13. Effect of addition of BR to ENR 25 on DIN abrasion index

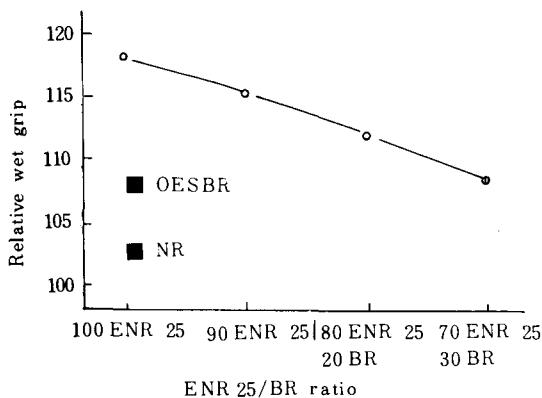


Fig. 14. Effect of addition of BR to ENR 25 on relative wet grip

되는 形態論을 理解하기 위하여 調査中이다.

### 接着劑應用

ENR은 고무를 씌운 PVC콘베아벨트와 같은 고무製品의 成分部品間의 接着力을 改善하기 위한 結合劑로 利用할 수 있다. 예를들면 ENR 50, 또는 이것과 NR와의 블랜드한 것 혹은 ENR 25를 使用하므로서 PVC에 對한 接着力을 改善할 수가 있다 (Table. 4.).

Table. 4. Adhesion of rubber compounds<sup>1</sup> to PVC<sup>2</sup>

成 分	接着力 (KN / m, ISO 34)
PVC / NR	0.4
PVC / ENR 25	2.4
PVC / ENR 50	9.8
PVC / ENR 25 : ENR 50 (50 : 50)blend	10.6
PVC / NR : ENR 25 : ENR 50 (50 : 25 : 25)blend	7.7
PVC / NR <sup>3</sup>	7.2

#### 1. 半有效 配合

Semi EV formulation : N220 black 30, S 1.5, MOR 1.5, Stearic acid 2, Zinc oxide 5, Antioxidant 2 p. h. r.

#### 2. 표준 폴리에스터 보강 콘베아 카아카스

3. PVC coated with a 10-15% solution of a 50 : 50 ENR 25 : ENR 50 blend, formulation as 1 above.

다른 CR 또는 NBR과 같은 極性인 폴리마들 과 함께 좋은 接着力을 얻을 수가 있다 (Table. 5)

Table. 5. Ply adhesion of ENR to other polymers

成 分	플라이接着 (KN/m)
NR / ENR 25	6.5 <sup>1</sup>
NR / ENR 50	1.0 <sup>1</sup>
NR / ENR 25 : ENR 50 (50 : 50) blend	6.7 <sup>1</sup>
ENR 25 / NBR	16.3 <sup>2</sup>
ENR 50 / NBR	9.7 <sup>2</sup>
ENR 25 / CR	11.6 <sup>2</sup>
ENR 50 / CR	13.7 <sup>2</sup>
NR / NBR	0.8

1. 接着劑 失敗

2. 고무失敗(고무가

찢어짐)

## 신 발

良好한 wet grip性 및 耐油性 때문에 ENR 50 및 NR과의 블랜드品种은 NBR에 代身하여 耐油性인 安全신발로 開發되었다. 이들 신발의 實用性도 滿足스러운 것으로 나타났다.

ENR은 canvas shoe를 만드는데 接着劑로 使用될 수 있다. Table. 6 은 여러가지 고무接着劑

Table. 6. Peel strength of rubber Sole to cotton fabric by using various rubber adhesives

고무접착제	박리 강도	
	Buffed Sole	Unbuffed Sole
RSS 1	6.4	4.2
Pale Crepe	4.2	3.4
ENR 10	8.9	7.6
ENR 25	21.1	14.3
ENR 50	29.8	23.3

를 써서 신발의 콜(sole)과 棉織布를 接着시켰을 때의 박리強度(peel strength)를 試驗한 資料이다. 이 試驗結果에서 나타난 바와 같이 ENR 50을 써서 만든 接着劑가 다른 接着劑들의 試驗結果와 比較하였을 때에 가장 높은 박리強度를 보여주었다.

## 結 論

NR라텍스의 化學的 改質로 새로운 고무를 生産하였다. 이 改質고무는 廣範圍한 用途에 有用하게 使用될 수 있는 性質들을 지니고 있어 다음과 같은 고무製品의 設計에 適用된다. 즉 타이어 트래드, inner tube, inner liner, 고무를 덮어 씌운 PVC콘베아벨트 맷 接着劑등이 그것이다. 기타 ENR의 여러가지 特殊한 用途에 應用되는 것들이 있으나 이들은 아직 完全하게 檢討되지 못하고 있다.

## 附 錄

MOR	n-oxydiethylene benzothiazole-2-sulphenamide
Santoflex 13	n-(1, 3-dimethylbutyl)-N-phenyl-p-phenylene-diamine
IPPD	n-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine
Permanax TQ	Poly-(2, 2, 4-timethyl-2-dihydroquinoline)
Permanax WSL	Methyl cyclohexylxylenol
Vulkanox KB	2, 6-Di-(tert-butyl)-n-cresol

## 文 獻

1. GELLING, I. R. (1981) Epoxidised cis 1, 4-Polyisoprene Rubber. *UK Patent Application BP 2113692*
2. GELLING, I. R. (1985) Modification of Natural Rubber Latex with Peracetic acid. (*Rubb. Chem. Technol.*, 58(1), 67.)
3. BAKER, C. S. L., GELLING, I. R. and NEWELL, R. (1985) Epoxidised Natural Rubber (*Rubb. Chem. Technol.*, 58(1), 67.)
4. BAKER, C. S. L., GELLING, I. R. and PALMER, J. (1985) Epoxidised Natural Rubber in Passenger Car Tyre Treads. *Proc. Int. Rubb. Conf. Kuala Lumpur, 1985.*
5. LOH PANG CHAL, SEE TOH MOOK SAN, SAHROM HASHIM and NEWELL, R. (1986) Epoxidised Natural Rubber in Tyre Applications. *Proc. 7th Australian Rubb. Convention, Melbourne, 1986.*
6. GELLING, I. R. (1985) Epoxidised Natural Rubber in PVC Rubber Composites. *NR Technol.*, 16(1), 1
7. ABU AMU, SIDEK BIN Dulngali and GELLING, I. R. (1986) Latest Developments in Epoxidised Natural Rubber. *Proc. Rubberplus Singapore, 1986.*

8. LOH PANG CHAI and SEE TOH MOOK S-  
ANG (1985) Epoxidised Natural Rubber in  
Tubeless Tyre Inner Liners. *Proc. Int. Ru-  
bb. Conf. Kuala Lumpur, 1985.*
9. SEE TOH MOOK SANG, LOH PANG  
CHAI and NEWELL, R. (1985) A new App-  
roach to Tyre Compounding with particular  
Reference to Motorcycle Tyres. *Proc. Int.  
Rubb. Conf. Kuala Lumpur, 1985.*
10. ABU BIN AMU, KU ABDUL RAHMAN BIN  
KU ISMAIL and SIDEK BIN DULNGALI  
(1985) Some Aspects on Processing and Age-  
ing of Epoxidised Natural Rubber. *Proc. Int.  
Rubb. Conf. Kuala Lumpur, 1985.*
11. GELLING, I. R. and MORRISON, N. J. (19  
85) Sulphur Vulcanisation and Oxidative Age-  
ing of Epoxidised Natural Rubber. *Rubb. Ch-  
em. Technol., 58(2), 243.*
12. MAAROF BIN ZAINAL ABIDIN (1986)  
PRIM Internal Report