

타이어用 原料고무의 技術動向(I)

稻村 清之, 清水 敏, 三島 孝
李 源 善 譯*

「本 資料는 1990. 4. 13. 日本 Posty Corporation 後授 日本고무協會에서 開催한 第3回 公開 Forum에서 發表한 「고무工業에서의 技術豫測-自動車用 타이어를 中心으로-」 内容中에서 日本 Jeon (株)의 고무事業部 製品技術部 稻村 清之와 宇部興産(株)의 千葉石油化學工場 石油化學 事業部 開發部 PB技術課長 清水 敏 및 三井石油化學工業(株)의 千葉高分子 研究所 Elastomer 第1 Group Leader 三島 孝가 發表한 것을 번역 整理한 것임」

1. 序 論

타이어에 使用하는 고무, 소위 汎用고무는 앞으로 어떠한 技術開發이 이루어질 것인가? 汎用고무産業은 타이어 産業의 動向에 左右되며 自動車 産業과 같이 發展하여 왔다. 또한 自動車産業의 附屬産業이라고도 말할 수 있지만 自動車 및 타이어 産業動向이 汎用고무産業動向을 決定했다고 해도 過言이 아니다. 現在 이 汎用고무의 技術動向에 대한 文獻¹⁾이 많이 있으며 環境變化가 이 汎用고무의 技術開發을 促進시켰다. 타이어에 대한 要求性能도 高度化됨에 따라 汎用고무 技術도 開發되었다. 現在 타이어에 대한 要求性能도 많아지고 또한 環境要求内容도 苛酷해지기 때문에 이와같은 内容을 正確히 把握하여 原料고무生産技術에 反映하는 것이 重要的 일이다. 우리들은 現在의 環境, 技術現況을 正確하게 調査한 후 未來를 展望해보고자 한다.

1.1 新高무 使用量의 動向

國際合成고무生産者協會(IISRP: 共產圈을 除外한 自由世界의 總合成고무 使用量의 約 95%를 生産하는 51個 會社가 加入한 團體임)가 綜合한 統計資料에 依하면 世界合成고무 需要, 即 新高무 使用量은 1988년에 約 1,000萬톤에 이를 것으로 推定하고 있다²⁾(共產圈, Latex 包含). 또한 天然고무의 新高무 使用量은 約 500萬톤으로 推定하고 있으며 世界 總新高무 使用量은 1,500萬톤이 된다 (그림 1 參照).

1990年 以後의 合成고무 및 天然고무 使用量 增加率은 各各 2.1%로서 微増할 것으로 展望되며 1994년에는 世界 總新高무 使用量은 1,760萬톤이 될 것으로 推定하고 있다. 한편 1889年 日本의 新高무 使用量(日本고무協會調査)은 176萬톤(合成고무 使用比率은 62.7%)이며 이중 고무工業에서 使用한 量은 141萬톤이고 이중에서 타이어 및 튜브에 使用한 量이 105萬톤으로서 고무工業

* 大韓타이어工業協會 技術部長

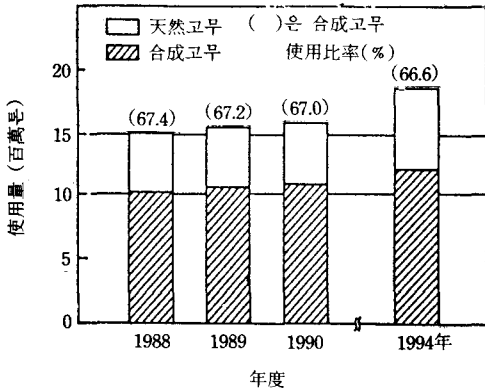


그림 1. 世界의 新고무 使用量(IISRP 調査資料)

表 1. 日本의 新고무 使用量

(單位: 톤)

	製品種類	1989年度 使用量	
		使用量	構成比 (%)
고무工業	타이어, 튜브	1,048,890	74.3
	工業用品類	283,650	20.1
	其他製品	78,460	5.6
	計	1,411,000	100.0
고무工業以外		349,000	
合 計		1,760,000	合成고무 (SR) 62.7 天然고무 (NR) 37.3

에서 사용한 총 고무량의 74%를 占有하고 있으며 이 占有率은 別로 變化하지 않고 있다(表 1 參照).³⁾

1995년 日本의 타이어 및 튜브用 新고무 使用量은 110만톤으로 展望하고 있으며 世界 新고무 使用量 增加率은 2.0%程度로서 많이 增加하지 않을 것으로 보고 있다. 日本의 지금까지의 新고무 使用量 增加率은 自動車 生産台數 增加率과 거의 같다. 고무産業은 自動車 産業의 發展과 같이 成長하여 왔으며 自動車 産業이 發展함에 따라 타이어에 使用하는 原料고무에 대한 要求特性도 더욱 많아지고 있다.

1.2 合成고무의 生産能力과 稼動率

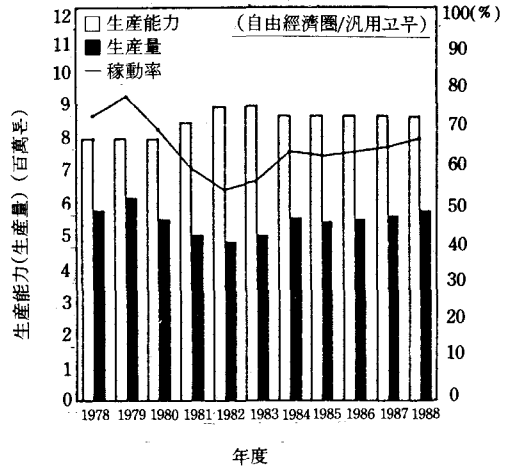


그림 2. 世界 汎用 合成고무의 生産能力과 稼動率

그림 2에서 世界 汎用合成고무의 生産能力과 稼動率 推移를 나타냈다(共產國家 除外).⁵⁾ 汎用 合成고무의 生産量은 好況, 不況에 따라 增減하지만, 1979年을 피크로 하여 그 후에는 減少하였다. 1983年부터 조금 增加하는 傾向이 있지만 급격히 增加하지는 않고 있다.

또한 汎用合成고무의 生産能力도 增加하지 않고 있어 汎用合成고무 設備投資에 매력 없는 것 같다. 1978年부터 1988年까지 10年間 汎用合成고무의 生産設備 稼動率은 約 65%로서 低調하며 世界的으로 보면 汎用合成고무의 生産能力은 過剩狀態이다. 즉 다른 産業과 같이 타이어用 汎用고무도 量的擴大에서 이제는 質的인 向上, 즉 高機能, 高性能이 必要하게 되었다. 自動車 및 타이어는 技術이 一層 成熟되고 高度化되면서 이에 對應하기 위하여는 原料고무에 대한 要求事項도 많아지고 있다. 여기에서는 타이어用 고무의 需要展望을 考察하는 것이 目的이지만 타이어用 고무의 技術도 成熟되어 앞으로는 劃期的인 技術開發에 依한 새로운 고무(例로서 타이어에서 要求하는 事項을 全部 滿足시키는 合成고무等) 開發은 어려울 것으로 생각된다. 따라서 앞에서 說明한 바와 같이 고무技術을 改善하는데 研究를 하여야 될 것이다.

2. 合成고무의 歷史

1860年 G. Williams가 天然고무는 isoprene이 반복된 構造의 polymer라는 것을 發見하였다. 그로부터 約 130年後 지금까지 合成고무는 發展을 계속하여 成熟期에 到達하게 되었다. 1980年 以後 合成고무의 主要 發明, 發見 內譯을 表 2에 나타냈다.⁶⁾ 1860~1910年 사이에는 初期의 歷史的 發見이 있었으며 1911~1954年 사이에는 戰爭을 背景으로 한 軍事上의 重要物資로서의 고무技術이 發展했다. 이 時代의 初期의 研究는 天然고무 代用品으로서의 合成고무 開發이었지만 多種의

表 2. 合成고무의 發明·發見의 歷史

Early historical discoveries	
1860 G. C. Williams	Isoprene structure
1879 Bouchardt	Synthesis of rubbery solid from isoprene
1892 Tilden	Synthesis of polyisoprene
1900 Kondokow	Polymerization of 2, 3-dimethyl butadiene
1901 Thiele	Polymerization of piperylene
1909 Hoffman	First synthetic rubber patent

Historic summary of research leading to specially elastomers	
1911	First production of methyl rubbers
1920	Staudinger's theory of polymer molecules
1920	Condensation reaction for polysulphide rubber
1921	Nieuwland-polymerization of divinylacetylene
1927	Emulsion polymerization of polybutadiene
1929	Copolymerization of butadiene and styrene
1930	Copolymerization of butadiene and acrylonitrile
1932	Neoprene introduced
1934	First production of nitrile rubber
1942	First production of butyl rubber

the History of Stereospecific Polymers	
1951 Carl Ziegler	Stereospecific catalysts
1951 J. Natta	Copolymerization ethylene and propylene
1954 B. F. Goodrich	Cis-polyisoprene-aluminum/titanium
1957 B. F. Goodrich	Cis-polybutadiene-cobalt/aluminum
1956 Firestone	Cis-polyisoprene-butyl lithium
1956 Phillips	Cis-polybutadiene-titanium/aluminum/alkyl
1961 Esso and Montecatini	Ethylene propylene rubbers

特徴을 갖고 있는 合成고무가 開發되어 特殊 合成고무 分野를 개척하였다. 이 외에도 methyl고무는 2·3 dimethyl butadiene으로 만드는데, 1911년에는 最初로 이 合成고무가 工業적으로 生産되었다. 1927~1930年 사이에는 乳化重合에 의한 BR, SBR(Buna S), NBR(Buna N)가 독일에서 開發되었다. 1932년에는 Du Pont에서 chloroprene고무, 즉 Neoprene고무를 最初로 開發하였으며 이 고무는 耐오존性, 耐候性이 良好하여 타이어의 sidewall에 많이 使用하였다. 世界第2次大戰 以後에는 stereo고무가 出現하였다. 그 有名한 Ziegler, Natta에 依한 立體規則性 觸媒가 發見됨에 따라 polymer의 micro 構造를 制御할 수 있게 되어 타이어에 適合한 여러 種類의 合成고무의 生産이 可能하게 되었다. 合成고무技術開發은 과거부터 現在까지 꾸준히 이루어져 왔으며 또한 앞으로도 계속될 것이다. 이 合成고무技術도 다른 分野의 技術과 같이 여러가지 要因들이 이 合成고무 技術開發을 促進시킬 것이다 (그림 3 參照). 이와같은 要因中에는 科學, 研究, 技術의 成果, 市場, 經濟, 顧客의 要求, 社會, 環境, 에너지 등이 있다. 여기에다 새로운 發想 아이디어가 가미되어 合成고무의 應用技術開發이 進行될 것이다.

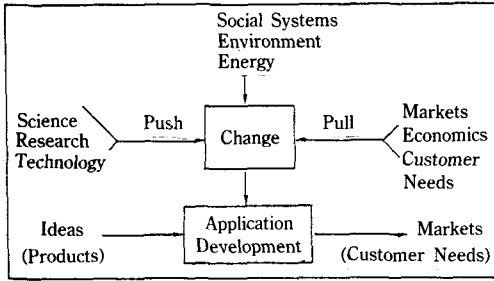


그림 3. 技術開發을 推進시키는 要因

3. 타이어 課題와 原料고무에 대한 要求內容

3.1 타이어의 課題

타이어用 고무技術動向을 알기 위해서는 먼저 타이어의 課題를 명확하게 알 필요가 있다. 그러나 타이어 課題를 고무에 대한 要求內容과 結合시킨다는 것은 簡單한 일은 아니다. 타이어는 各種 材料로서 만들어져 있으며 材料技術, 構造設計를 結合시킨 綜合技術로서 이루어진 것이다. 타이어用 原資材에는 polymer, carbon black, 타이어 코드, 고무藥品 等 많이 있으며 各原資材의 타이어에서의 役割 및 各原資材間의 相互作用에 대해서도 아직 명확하지 않은 부분도 있다.

타이어 課題는 構造設計 및 配合部分에 關係되는 것이 많으며 構造資料 및 配合으로 타이어 課題를 解決할 수 없는 경우에는 原資材로서 解決하려고 하는 경우가 많다. 앞으로는 綜合技術의 發展이 타이어 技術發展의 한 要因이 될 것이다. 最近에는 타이어用 고무技術도 크게 變化하고 있다. 앞으로의 타이어 課題 및 動向을 綜合해보면 아래와 같다.

- ① 래디알화率의 增加
- ② 扁平化의 進行
- ③ 高速性, 操縱安定性, 乘車感 重視
- ④ 高性能 타이어(HPT : high performance tire)의 增加
- ⑤ 省燃費 타이어 改良
- ⑥ 輕量타이어 要求

- ⑦ 全天候(all reason) 타이어 增加
- ⑧ 스티드레스(studless) 타이어의 性能向上
- ⑨ 均一性(UNF : uniformity)性能의 要求增大
- ⑩ 耐久性 要求
- ⑪ 安全性 要求의 增大
- ⑫ 타이어 技術에 computer 應用
- ⑬ 타이어 製造設備의 高度化, 自動化, robot 化

타이어 래디알화는 계속 進行되어 乘用車用 타이어는 92%가 되며 앞으로는 트럭 및 버스용 타이어도 많이 될 것으로 보고 있다. 扁平化는 타이어가 하나의 패션으로서의 機能도 갖는 것으로 보고 있다. 斬新한 디자인의 트레드 패턴과 扁平比가 낮은 타이어는 스포티한 感を 주기 때문에 타이어 扁平化는 계속될 것으로 보고 있다. 高性能 타이어는 새로운 高速道路의 建設 및 整備에 따라 더욱 必要하게 되었다. 最近에는 乘用車가 高級化되면서 타이어는 高速성과 함께 操縱安定성과 乘車感을 重要視하게 되었다. 高性能 타이어(HPT)는 高速用 타이어로서 스포츠 마인드(sport mind)를 갖는 젊은 층을 겨냥하여 만든 타이어이다. 이 高性能 타이어는 高速回轉時의 그립(grip)性能 等 走行性能이 좋아야 되기 때문에 競走用 타이어 技術을 應用하고 있다. 省燃費 타이어는 앞으로는 環境規制가 더욱 심해지기 때문에 必要하게 될 것이다. 지금까지는 省燃費 타이어는 石油 파동시 燃料節約 目的으로 必要하였으나 앞으로는 石油 파동시 이외에도 排氣가스에 依한 環境汚染이 심각해짐에 따라 世界的으로 監視가 強化될 것이기 때문에 이에 對處하지 않으면 안될 것이다. 타이어 輕量化는 省燃費性을 높이는 重要한 方法中의 하나이다. 全天候 타이어는 사람은 元來 게으른데 이 사람의 게으른 心性을 利用하여 開發한 타이어이기 때문에 앞으로도 계속 生産量이 增加할 것이다. 스티드레스 타이어는 스파이크 타이어의 粉塵公害때문에 開發한 타이어로서 앞으로 全天候 타이어와 같이 계속 技術開發을 하여야 할 타이어이다. UNF(uniformity)란 타이어 均一性을 말하며 타이어에 대한 要求性能이 高度化될수록

UNF는 더욱 重要하게 된다. 타이어의 耐久性能의 要求는 타이어가 消耗品인 限 永遠한 課題이다. 타이어의 安全性은 自動車의 走行性能이 向上되면 向上될수록 重要性은 높아지며 타이어 安全性을 要求하는 것도 당연한 일이다. 타이어 技術의 computer應用, 타이어 製造設備의 高度化, 自動化, robot化 등은 時代의 흐름이지만 위와 같은 것을 함에 따라 製造工程上에서는 融通性이 없어지는 短點도 있다. 즉 여러 面에서 自由度가 적게 되어 마이너스面도 있으며 各 工程에서는 加工性이 더 좋아야 되며 各種 原資材의 精度도 좋아져야 되기 때문에 原資材의 仕様(specification)의 幅도 좁아지는 傾向이 있다. robot化가 됨에 따라 合成고무는 bale의 軋수, 重量, package가 robot作業에 맞도록 되어 있어야 한다. 그러나 robot化는 固定費의 節減 및 作業環境 改善, 生産性을 向上하기 위하여는 앞으로는 더욱 重要하게 될 것이다. 또 이 robot化에 대해서는 타이어 會社와 原資材 會社는 經濟性과 利益을 考慮하여 솔직하게 對話하면서 協力하지 않으면 안된다.

3.2 타이어 業界에서 要求하는 고무 性能

타이어의 技術開發에 따라 原料고무業界에 要求하는 고무性能을 表 3에 나타냈다. 고무의 加工性은 他의 고무性能과는 性格이 다른 性能이지만 타이어 均一性은 앞으로 아주 重要한 타이어 性能 項目이 될 것으로 생각되어 나타냈다. 表 3에 나타낸 고무性能은 特別히 새로운 것은 없으며 앞으로도 이 性能이 많이 變化하지는 않을 것으로 보고 있다. 고무性能中에는 相互間에 二律背反(trade off)의 인 關係가 있는 것이 많으며 한번에 이와같은 二律背反의 性能을 解決한다는 것은 어려운 일이다. 앞으로의 原料고무에 要求되는 技術은 各 要求性能의 水準을 向上시키고 동시에 고무性能 相互間의 二律背反의 關係를 어떻게 解決할 것인가에 달려 있다. 그런데 타이어에 使用하는 고무, 즉 汎用고무에는 NR, SBR, BR이 있으며 현재 天然고무를 비롯하여 各 汎用고무의 技術開發이 活潑히 이루어지고 있다. 各 原料고

表 3. 타이어技術開發에 따른 原料고무에 要求되는 고무 性能

고무性能	→	타이어性能
低回轉抵抗	省燃費
耐摩耗性	耐久性能
高wet, ice skid抵抗	安全性能, 全天候性能
高그립(grip)性	高速性能, 操縱安定性能
低溫性能(氷雪性能)	스터드레스타이어 性能
고무의 加工性能	타이어 均一性 性能

表 4. 日本의 고무工業에서 使用한 天然 및 合成 고무의 使用量 및 使用比率

(單位: kg)

年度 種類	'82	'84	'86	'88	'89
天然고무 (NR)	396,422	476,811	503,149	609,000	642,000
合成고무 (SR)	574,337	652,302	615,305	730,000	769,000
SR/ NR(%)	59.2	57.8	55.0	54.5	54.5

무에 대한 최근의 技術開發 動向에 대하여 說明 하고자 한다.

4. 天然고무의 動向

4.1 天然고무의 特徵과 앞으로의 研究 方向

天然고무는 合成고무가 發達한 現在에도 機械的 強度, 耐摩耗性, 動的特性이 優秀하기 때문에 航空機 및 自動車用 타이어, 防振고무 등에 많이 使用하고 있다. 最近 日本의 고무工業에서 使用한 天然고무 및 合成고무 使用比率를 表 4에 나타 냈다. 이 表에서 보면 合成고무의 技術이 많이 發展하였음에도 불구하고 타이어의 래디알화율이 增加함에 따라 合成고무의 使用比率는 떨어져서 1989년에는 54.5%가 되었다. 1989年 世界의 合成고무의 使用比率는 67.2%이지만 5年後인 1995 년에는 66.6%로서 큰 變化가 없을 것으로 II-SRP에서는 豫測하고 있다.

天然고무의 特徵을 表 5에 나타냈다. 不純物이 5~10% 含有되어 있는 것이 하나의 特徵이 되며 이 不純物이 老化防止效果를 갖고 있다고 생각하고 있다. 天然고무 成分의 例을 參考하기 위하여 表 6에 나타냈다. 天然고무는 高分子量이기 때문에 機械的 強度가 優秀한 것이 가장 큰 特徵이지만 最近에는 고무製品이 特殊化, 差別化됨에 따라 天然고무가 갖고 있는 特徵以外에도 高機能, 高性能을 원하고 있기 때문에 이와같은 天然고무의 研究가 進行되고 있다.⁷⁾ 表 7에는 天然고무의 앞으로의 研究方向을 나타냈다.⁸⁾ 앞으로는 bio 技術로서 高무를 生合成할 것으로 豫想되어 興味를 끈다. 合成고무의 原料는 石油資源인데

表 5. 天然고무의 特徵

<u>不純物</u> Polyisoprene 炭素以外에 蛋白質, 脂肪酸, 脂質, 無機鹽等 約5~10% 含有
<u>結晶化</u> 低溫 및 延伸에 의해서 容易하게 結晶化 結晶化도가 높고 結晶化 速度가 빠르다
<u>未加黃고무</u> green strength가 크고 貯藏硬化現象
<u>加黃고무</u> 引張強度가 크고 引裂強度도 크다
<u>分子量과 分子量 分布</u> 二山의 分子量 分布 高分子量側 피크: $1 \sim 2.5 \times 10^6$ 低分子量側 피크: $1 \sim 2.0 \times 10^5$ 平均分子量 $M_w = 1.6 \sim 2.3 \times 10^6$ $M_n = 2.0 \sim 5.2 \times 10^5$ $M_w/M_n = 2.8 \sim 10$
<u>分岐와 겔(gel)</u> 分子量 $0.65 \sim 1.0 \times 10^5$ 以上の 分子鎖에는 鎖長에 比例하는 數의 分岐가 있다. 겔含有量 5~50% (clone 및 保存狀態에 따라 變化함) 新鮮한 라텍스는 0% 겔은 microgel狀態

表 6. 天然고무의 合成(典型的인 例)

Dirt	0.05
Ash	0.5
Volatile matter	1.0
Acetone extract	2.8
Nitrogenous substances	4.4
Rubber hydrocarbon(Indirect)	91.25

Based on 100 parts by weight of dried rubber.

表 7. 天然고무의 研究方向

(1) <u>植物學, 農學</u> 새로운 clone 組織培養 라텍스 採取法 材木, 漿液의 利用
(2) <u>고무의 化學處理</u> epoxy化 樹脂와의 blend, graft 液狀化 고무 水素添加
(3) <u>앞으로 豫想되는 天然고무의 研究</u> 高品質 天然고무 高純度 天然고무 라텍스 粒徑의 調節 分子量 分布의 調節 液狀고무를 生産하는 植物 組織培養에 의한 고무의 人工生合成 酵素의 固定化에 의한 고무의 人工生合成

이 石油資源은 有限하기 때문에 앞으로는 天然고무의 重要性도 높아질 것으로 생각된다.

4.2 改良 天然고무⁷⁾

表 7에 나타나 있는 天然고무의 研究方向中에서 天然고무의 化學處理에 대한 것을 紹介하면 天然고무의 耐油性을 向上시킨 epoxy化 天然고무(ENR: epoxydized natural rubber), 耐候性, 加工性を 向上시킨 熱可塑性 天然고무(TPNR: thermoplastic natural rubber), 接着 등의 機能을 부여한 液狀天然고무(LNR: liquid natural rubber)가 있다. 이중에서 ENR과 LNR이 타이어 用途로서 期待되는 고무이다. 말레지아 고무研

究開發局(MRRDB : Malaysian rubber research & development)과 말레이시아 고무生産者協會(MR-PRA : Malaysian rubber producer's research association)의 各 研究所에서 主管하여 開發을 推進하고 있으며 특히 말레이시아 고무研究所(RRIM)等에서는 用途擴大를 하기 위한 研究를 精力의 으로 하고 있다.

(1) Epoxy化 天然고무(ENR)

天然고무는 合成고무와 比較하여 一般的으로 機械的 強度는 優秀하지만 가스透過性(butyl고무가 優秀함), 耐油性(nitril 고무가 優秀함) 등은 좋지 않다. 그러나 天然고무를 化學的으로 處理하여 高性能化시킨 것 중에는 epoxy化 天然고무가 있다. 天然고무 및 不飽和 polymer의 epoxy化는 새로운 方法은 아니지만⁹⁾ 現在까지는 epoxy化한 材料가 二次的으로 epoxy基의 開環反應物을 含有하고 있어 不安定하여 再現性이 좋지 않았다. 最近에는 反應條件을 苛酷하게 하여 二次反應을 抑制함으로써 純粹한 ENR을 얻고 있다. EIR은 NR 라텍스와 過酢酸(peracetic acid)과 反應시켜 얻는다. 그림 4의 위에는 NR의 epoxy化를 나타냈다. 이 構造는 proton核磁氣共鳴 spectrum (NMR) 및 赤外線吸收 spectrum(IR)으로 正確하게 알 수 있으며 또한 IR 및 元素分析을 하여 epoxy基의 含量을 測定할 수 있다.¹⁰⁾ 天然고무를 epoxy化하면 glass 轉移點은 上昇한다. 그림 4의

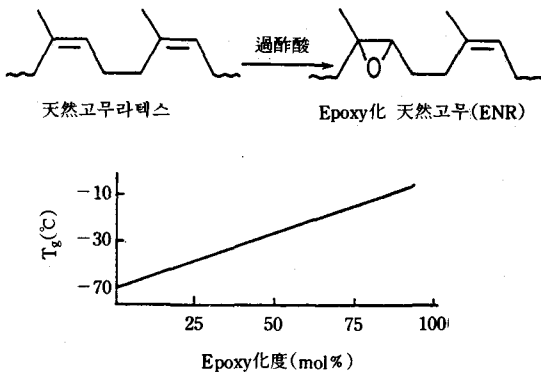


그림 4. 天然고무의 epoxy化 및 epoxy化도와 Tg의 關係

밑에는 epoxy化도와 glass 轉移點(Tg)과의 關係를 나타냈다. epoxy化率이 25%인 것을 ENR 25, 50%인 것을 ENR 50이라고 하는데 이 ENR25, ENR 50이 特徵 그레이트(grade)로서 注目되고 있다.

初期에 生産된 ENR은 mooney 粘度가 높고 겔量이 많아 加工性이 不良하였으나 改良한 ENR 25, ENR 50은 mooney 粘度가 80以下이고 겔量도 적어 加工性이 優秀하여 素練工程도 必要없게 되었다. 表 8에는 初期에 生産된 ENR과 最近에 生産된 ENR에 대하여 mooney 粘度, 겔量을 比較하였다. 그동안 ENR 25, ENR 50을 파일럿 工場(pilot plant)에서 生産하였으나 1989年 가을 부터는 生産施設을 擴大하여 100톤/日의 商業生産을 始作하였다.

表 8. 初期의 ENR과 最近의 ENR과의 比較

項目 \ 區分	初期ENR	最近ENR
Mooney粘度 (ML ₁₊₄ , 100°C)	124	~70
겔(gel) (%)	>80	~40
PH	6~7	>7

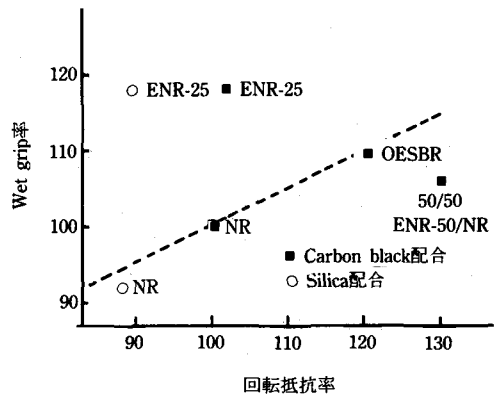


그림 5. ENR 25의 回轉抵抗率과 wet grip의 balance. (NR 및 carbon black 配合, NR : 100)

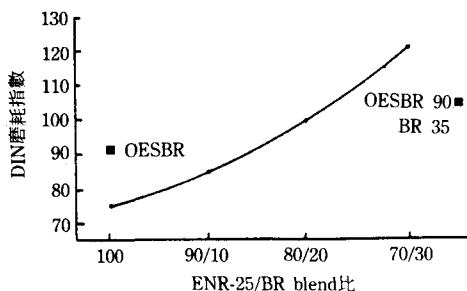


그림 6. ENR 25/BR blend比에 따른 DIN 磨耗指數.

表 9. ENR의 空氣透過性(測定溫度 20℃)

Polymer/blend	空氣透過率 ($m^3s^{-1}N^{-1} \times 10^{18}$)
NR	27.6
ENR-10	14.5
ENR-25	6.0
ENR-50	1.9
IIR	1.4
Bromobutyl	1.4
ENR50/NR=70/30	3.5
EN50/NR=60/40	4.4
Chlorobutyl/NR=70/30	4.1
Bromobutyl/NR=70/30	4.3

表 10. ENR의 耐油性

油의 種類 \ 고무	NR	ENR-25	ENR-50	NBR
ASTM oil No 1	15	12	0.1	0.2
ASTM oil No 2	28	3	0.6	0.3
ASTM oil No 3	78	40	11.0	0.7

23℃에서 4日間 浸漬시킨 後 體積增加率(%)

ENR 25는 wet grip性和 回轉抵抗 balance가 優秀하기 때문에¹¹⁾ 타이어 트레드用 고무로서 有望한 고무이다(그림 5 參照). 그림 6에는 ENR 25와 브타디엔 고무(BR)와의 blend 比에 따른 DIN 試驗法에 依한 磨耗性을 比較하였다. ENR 25/BR blend 比가 70/30인 加黃고무가 油展SBR (oil extended SBR)보다도 耐磨耗性이 優秀한 것으로 나타났다. Epoxy化하면 glass 轉移點은

上昇하지만 耐가스透過性은 向上된다(表 9 參照).

Epoxy化 50mol%의 ENR 50은 butyl고무 및 bromobutyl고무와 거의 같은 優秀한 耐가스透過性을 갖고 있어¹²⁾ 타이어의 inner liner用 配合 고무로서의 用途가 期待되고 있다. 天然고무 라텍스를 epoxy化하면 極性도 커져서 耐油性이 좋아진다(表 10 參照). ENR 50을 ASTM法에 따라 耐油性 試驗을 하면 NBR(nitril 含量 34%)과 거의 같은 耐油性을 나타내고 chloroprene보다 優秀한 結果가 나왔다. 또 天然고무 라텍스를 epoxy化하면 他 polymer와의 相溶性이 變化한다. 即, ENR은 極性이 있기 때문에 PVC, CR, NBR과의 接着性이 優秀하다. 때문에 PVC製의 cover cord나 conveyer belt의 接着劑로 使用할 수가 있다. 위와 같이 天然고무의 라텍스를 epoxy化하여 얻은 새로운 ENR은 天然고무가 갖지 못하는 性能을 갖고 있기 때문에 새로운 用途開發이 期待된다. 그러나 ENR은 高溫에서 耐油性이 低下된다.¹³⁾ ENR을 타이어 트레드 고무로 使用時에는 silica를 配合하여 補強性을 向上시킬 수는 있지만 耐磨耗性이 低下된다. 앞으로도 改善할 點이 많은 것으로 생각된다.

(2) 液狀天然고무(LNR : liquid natural rubber)

天然고무의 分子量을 적게 하는 方法에는 여러가지 化學的인 方法이 있지만 그중의 한가지 方法이 天然고무에 紫外線을 照射하면서 nitrobenzene을 添加反應시키는 方法이다. 이 메카니즘을 그림 7에 나타냈다. 分子量은 約 10,000 程

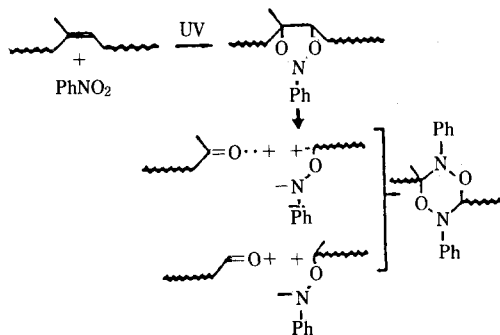


그림 7. Nitrobenzene에 의한 天然고무의 開裂.

度이다. 고무분자는 末端에 carbonyl基를 갖고 있기 때문에 biohydrozide로서 鎖延長 反應을 시킬 수가 있다.

그림 8에는 天然고무 分子鎖가 p-chlorophenylsydnone에 依해서 切斷되는 메커니즘을 나타냈다.

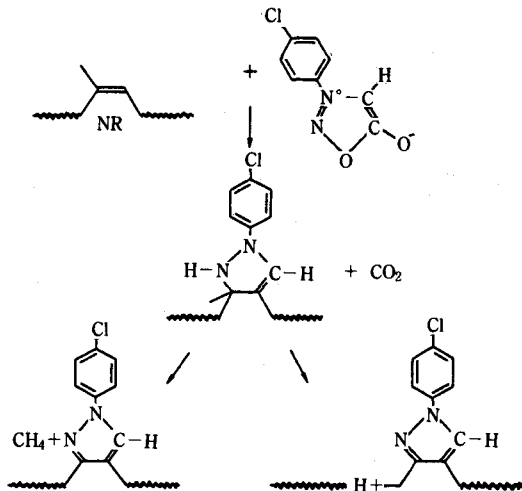
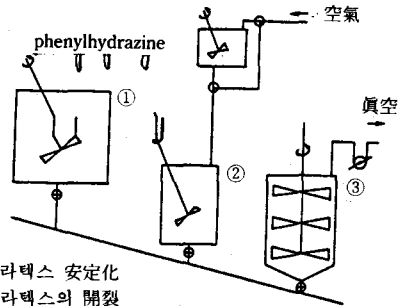


그림 8. Sydnone에 依한 天然고무의 主鎖切斷.

Sydnone은 天然고무와 같이 internal mixer中에 分散시켜 170°C에서 1時間 程度 加熱하면 約 18,000程度 低분자량의 LNR을 얻을 수 있다. 最近 MRPA에서는 값이 싸면서 여러가지 分子량을 갖는 새로운 LNR製法을 開發했다. 이 新製法으로 만든 LNR은 아래와 같은 長點을 갖고 있다.

- ① 原料고무의 粘度調節劑로서 經濟性이 있다.
- ② 天然고무의 라텍스 分子량을 適正하게 調節하여 接着性을 向上시킨다.
- ③ 毒性이 없고 鮮明한 色相을 갖는 고무를 만들 수 있다.

LNR의 研究는 MRPA 및 프랑스의 고무研究所(IRCA)의 프로젝트팀에서 하고 있으며 試驗生産은 아프리카에 있는 아이보리코스트(Ivory coast)에서 始作하였다. LNR 製法은 아래와 같다. 즉, 天然 polyisoprene 라텍스를 酸素 存在下, phenylhydrazine의 작용으로 酸化되면서 解重合이 일



- ① : 라텍스 安定化
- ② : 라텍스의 開裂
- ③ : 液狀고무라텍스의 凝固, 洗淨/乾燥

그림 9. LNR의 生産工程圖.

表 11. LNR 種類別 物性

項目		LNR P385	LNR P885
分子量	Mv	13,200	8,100
	Mn	6,190	5,500
	Mw	33,000	28,080
B型粘度(cps)	25°C	1,140,000	376,000
	50°C	168,000	58,400
沃素価	gc/100	347	355
揮發分	%	0.67	0.48
熔解度		NR과 同一	←
色		茶	←
赤外線吸收 Spectrum		NR과 同一	←

어나 主鎖切斷反應이 계속 進行되면서 LNR이 生産된다. 天然고무 分子량은 60~100萬이지만 그림 9에 나타낸 工程대로 生産한 LNR의 分子량은 8,000~20,000이 된다. 試驗生産은 그림 9에 나타낸 것과 같이 3工程을 거쳐 生産된다.

- ① 라텍스 安定化(反應器 ①)
- ② 高溫(60°C)의 媒體에서 空氣를 吸入하면서 라텍스 解重合(反應器 ②)
- ③ 酸凝固, 水洗, 眞空乾燥(反應器 ③)

現在 2種類의 LNR가 開發되어 있으며 物性は 表 11에 나타냈다. 타이어用 天然고무 트레드 配合(N220 카본블랙 45phr 配合)에서 aromatic oil 및 LNR 配合量에 따른 green強度를 比較한 것을 그림 10에 나타냈다. LNR이 aromatic oil보다 green強度가 優秀한 것을 알 수 있다. LNR은

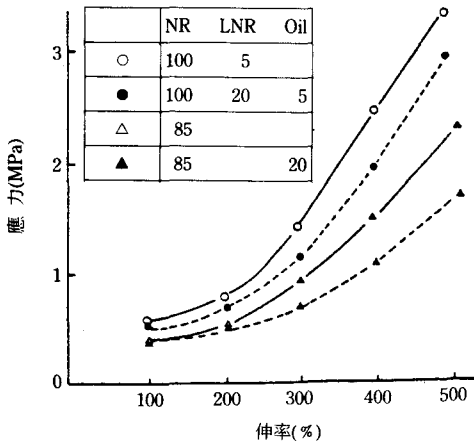
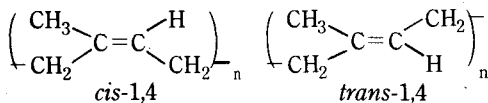


그림 10. 타이어 트레드配合(天然고무)에서 LNR의 영향.

硬도가 낮은 고무를 만드는 데 사용되고 있다. 천연고무를 기준으로 한 저硬度 고무를 만드는 경우 LNR을配合하면 硬度(Shore)가 15~30 정도의 고무도 만들 수 있다. LNR도 現在 파일럿 플랜트生産 段階이지만 最近의 開發狀況을 볼 때 앞으로의 用途開發이 期待가 된다.

4.3 天然고무의 生化學

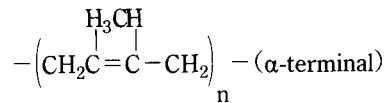
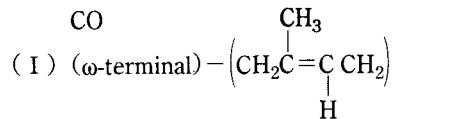
天然고무의 構造上 特徵 및 生合成 메카니즘이 鮮明되었지만 이 生合成이란 것이 단순한 polyisoprene을 改質하는 것 뿐만이 아니고 앞으로의 高分子의 分子設計를 하는데 새로운 情報를 提供해 준다. 천연고무의 生化學的 合成메카니즘은 앞으로의 高分子 合成의 出發點으로서의 重要性을 갖고 있다.¹⁴⁾¹⁵⁾ 천연고무의 基本的인 構造가 isoprene單位로 되어 있다는 것은 機器分析을 할 수 없었던 1919~1931年 사이에 確立되었다.¹⁶⁾ 천연고무가 cis-1,4 結合의 isoprene單位로 되어 있다는 것은 1942年 X線解析法에 依해서 判明되었다.¹⁷⁾¹⁸⁾



1次構造는 當時에는 正確하게 알 수 없었기 때문에 그後 상세한 構造解析이 必要하게 되었다. 1956年 Ziegler系 觸媒를 使用하여 cis-1,4 結合의 polyisoprene을 合成하기 始作하였다. 合成 polyisoprene고무는 그 構造로 볼 때 天然고무와 거의 같은 고무物性を 갖고 있다고 생각하였다. 그러나 豫測과는 反對로 合成 polyisoprene고무는 未加黃고무 및 加黃고무의 物性が 天然고무와 다른 點을 알았다. 天然고무가 未加黃 및 加黃고무의 物性が 優秀한 것이 天然고무의 어떤 構造 때문 인지를 解明하기 위하여 많은 研究를 하여 왔다.

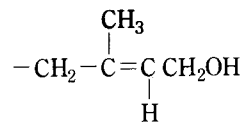
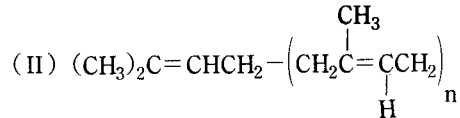
(1) 天然고무의 構造

C¹³-NMR spectrum으로 天然고무의 構造를 分析해보면 完全하게 알 수는 없지만 거의 알 수가 있다.¹⁹⁾²⁰⁾ 現在 우리가 使用하고 있는 天然고무는 헤비아 브라질리엔시(Hevea Brasiliensis)라고 부르는 고무나무로부터 採取한 라텍스로부터 만들기 때문에 一般적으로 헤비아 고무라고 말하고 있다. polyisoprene 構造는 아래와 같은 構造 (I)이라고 推定하고 있다. 또한 발라타(Balata) 또는 가타 퍼처(Gutta percha)로 만들 수 있는 트란스 polyisoprene은 아래와 같은 構造(II)라고 推定하고 있다.



ω -terminal : dimethylallyl 末端

α -terminal : 水酸基 末端



————— < 182 page에 계속 이어짐 >

고무는 巨人이어서 굵뛰지만 天性은 正直하고 마음은 溫順하다. 配合은 複雜하므로 조금쯤 물어물 넘길(속일) 수 있다고 생각할 지 모르겠다. 과연 顧客은 속일 수 있으나 고무를 속이는 것만은 절대로 할 수 없다는 것은 내 自身 뼈에 사무치도록 느끼고 있다.

고무의 心性을 사랑하고 念慮하는 마음 가짐이야말로 配合技術의 基礎이며 複雜奇怪라고 생각되는 配合技術에 熟達하는 捷徑일지도 모르겠다. 그러기 爲해서는 고무에 無理를 걸어서 죽여버리는 重稅配合은 하지 말 것, 그리고 無理한

重勞動을 시키고 나면 手苦하였다고 休食(熟成時間)쯤은 반드시 시켜주기 바란다. 고무는 반드시 그 好意에 報答해 줄 것이다.

【要點】原料고무 黠셈
 基礎配合같이 고무含量%가 높은 境遇에는 勸하지 못한다. 實用配合인 境遇 고무含量%는 20~50%가 普通이다. 따라서 原料고무 10% 黠셈은 實質的으로 2~5%의 고무含量減에 지나지 않으므로 加黃系 其他는 別로 影響이 안 가지만 加工性에는 相當한 影響力을 미친다.

<151 page에서 이어짐>

(2) 天然고무의 生合成 메카니즘

위의 (I) (II) *cis* 및 *trans*-polyisoprene 構造를 보면 polymer의 生合成 構造를 알 수가 있다. *cis*-polyisoprene은 dimethylallyl基로부터 *trans*單位가 3個 連續되어 있기 때문에 重合開始는 dimethylallyl pyrroline酸(DMAPP)에 isopentenyl pyrroline酸(IPP)이 3個 *trans*單位로서 付加되어 生成된 geranyl geranyl pyrroline酸(GGPP)이 *cis*單位連鎖를 延長하는 프라이머(primer)가 된다고 推定하고 있다. 한편 *trans*-polyisoprene은 DMAPP에 IPP가 連續的으로 *trans*-isoprene單位로서 付加하며 polymer pyrroline酸의 加水分解때문에 付加反應은 停止하는 것으로 推定하고 있다(그림 11 參照). 以上과 같이 天然 polyisoprene의 基本的인 構造와 生合成 過程은 大部分 解明되었다. 앞으로 構造上의 問題로서는 epoxy基 또는 ester基 등의 非isoprene單位의 配列構造와 分岐 또는 겔(gel) 生成의 메카니즘을 解明하는 일이다. 이와같은 研究은 興味있는 일이지만 새로운 polymer 合成

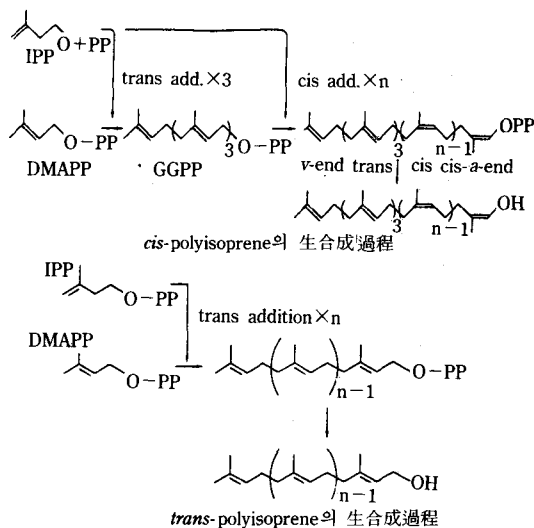


그림 11. 天然 polyisoprene의 生合成 메카니즘

또는 새로운 物性を 얻기 위해서는 基礎的인 研究가 必要하다.

(다음 호에 계속)