

타이어工業과

最近의 合成 고무

許 東 燮  
 <國立工業研究所 고무研究室勤務>

- △ 緒 論
- △ 美國을 中心으로 한 世界의 고무 需給狀況
- △ Polyisoprene Rubber (IR)
- △ Ethylene-Propylene Terpolymer (EPT)
- △ Polyepichlorohydrin Rubber (PECHR)

■ 緒 論

우리나라의 고무工業은 타이어工業을 爲始하여 數年前에 比하여 急進的인 發展相을 보이고 있는데 年間 消費量을 보면 1965年の 18,000%에 比하여 1967년에는 1.2%의 成長率을 나타내는 21,000%에 達하나 (1967年 商工部 發刊 商工統計月報) 其中 合成고무의 消費量이 約 24%에 不過한데 比하면 美國은 75%로서 先進國의 合成고무 消費量은 漸次로 增加되고 있는 것이다.

合成고무工業이 急進的으로 發展된 커다란 理由로서는 石油化學의 發展에 따라 合成고무의 原料인 Butadiene, Styrene, Propylene 等等的 各種 Monomer 가 多量으로 또 廉價로 供給될 수 있는 點과 고무의 需要面으로서 自動車의 普及에 依한 타이어製造用 고무의 消費增大며 技術的으로는 高分子化學에 있어서 立體規則性 重合觸媒와 같은 새로운 重合觸媒의 發展 및 高分子物質의 技術의 進步 等을 들 수 있겠으며 이와같은 條件으로 많은 Elastomer 가 續續 合成, 市販, 使用되고 있는 것이다.

本稿에서는 美國을 中心으로 한 合成고무工業의 動向을 簡單히 살펴보고 最近의 새로운 合成고무로서 타이어製造工業에 利用되는 몇몇 種類에 對하여 特性과 動向을 簡單히 살펴 보기로 한다.

■ 美國을 中心으로 한 世界의 고무 需給狀況

International Rubber Study Group 에서 發表한 世界의 고무 需給狀況을 1966年, 1967年別로 <表1> 및 <表2>에 나타내면 다음과 같다.

<表 1> 世界의 合成고무 生産量(推定) (單位: 千噸)

| 區 分   | 1966  | 1967  |
|-------|-------|-------|
| 美 國   | 1,950 | 2,005 |
| 캐 나 다 | 204   | 215   |
| 日 本   | 197   | 226   |
| 英 國   | 195   | 210   |
| 西 獨   | 176   | 190   |
| 佛 蘭 西 | 157   | 172   |
| 伊 太 利 | 123   | 133   |
| 和 蘭   | 110   | 120   |
| 브 라 질 | 49    | 63    |
| 척 코   | 30    | 30    |
| 濠 洲   | 21    | 25    |
| 印 度   | 15    | 27    |
| 벨 지 움 | 15    | 17    |
| 其 他   | 28    | 32    |
| 合 計   | 3,270 | 3,465 |

資料: Chem. Age. Dec. 10, 1069 (1966)

<表 2> 世界の 고무消費量 (推定) (單位: 千噸)

| 區 分       | 1966     |          |       | 1967     |          |       |
|-----------|----------|----------|-------|----------|----------|-------|
|           | 天然<br>고무 | 合成<br>고무 | 計     | 天然<br>고무 | 合成<br>고무 | 計     |
| 美 國       | 555      | 1,660    | 2,215 | 565      | 1,705    | 2,270 |
| 日 本       | 203      | 201      | 404   | 207      | 226      | 433   |
| 英 國       | 180      | 185      | 365   | 175      | 190      | 365   |
| 西 獨       | 153      | 207      | 360   | 153      | 212      | 365   |
| 佛 蘭 西     | 120      | 160      | 280   | 120      | 170      | 290   |
| 伊 太 利     | 88       | 123      | 211   | 92       | 137      | 229   |
| 캐 나 다     | 49       | 111      | 160   | 52       | 117      | 160   |
| 척 코       | 46       | 43       | 89    | 46       | 43       | 89    |
| 印 度       | 65       | 21       | 86    | 69       | 29       | 98    |
| 브 라 질     | 34       | 51       | 85    | 37       | 55       | 92    |
| 濠 洲       | 36       | 37       | 73    | 36       | 38       | 74    |
| 瑞 典       | 26       | 36       | 62    | 29       | 42       | 71    |
| 和 蘭       | 23       | 24       | 47    | 23       | 26       | 49    |
| 베 네 룩 스   | 16       | 24       | 40    | 16       | 27       | 43    |
| 오 스트 리 아  | 11       | 18       | 29    | 12       | 19       | 31    |
| 인 도 네 시 아 | 23       | —        | 23    | 24       | —        | 24    |
| 말 레 이 시 아 | 16       | 1        | 17    | 18       | 1        | 19    |
| 덴 마 마 크   | 5        | 5        | 10    | 5        | 5        | 10    |
| 其 他       | 866      | 308      | 1,174 | 901      | 338      | 1,239 |
| 合 計       | 2,515    | 3,215    | 5,730 | 2,580    | 3,380    | 5,960 |

資料: Chem. Age. Dec. 10, 1969. (1966)

위에서 1966년의 세계 합성고무生産량은 327萬噸이고 1967년에는 約 347萬噸으로 6%의 成長率을 보이는데 美國은 1966년에 195萬噸으로 세계 全生産量의 59.6%이고 1967년에는 約 200萬噸으로 57.9%를 보여 半以上을 차지하고 있는 것이다. 또 <表2>에서는 합성고무 使用比가 美國이 第1位로서 約 75%를 보이며 캐나다가 69.4%, 브라질이 60.0%, 伊太리가 58.3%이며 日本이 50.7%인데 比하여 우리나라는 24%에 不遇하다.

美國의 한 專門家는 自由世界の 고무需要가 1970년에는 650萬噸에 達할 것이고 西歐諸國을 包含한 世界の 天然고무需要는 270萬噸으로 約 40%를 차지할 것이라고 말했다.

다음은 自由세계에 있어서 합성고무의 種別 消費量을 보면 역시 SBR이 壓倒的 이지만 cis-Polybutadiene 이나 cis-Polyisoprene이 急進的인 成長率을 보이고 있다. <表 3 參照>

<表 3> 自由世界の 합성고무消費量(推定)(單位: 千噸)

| 區 分           | 1955 | 1960  | 1965  | 1970<br>(推定) | 1975<br>(推定) |
|---------------|------|-------|-------|--------------|--------------|
| SBR           | 860  | 1,450 | 2,060 | 2,500        | 2,800        |
| Polybutadiene | 0    | 10    | 230   | 400          | 600          |

|                    |       |       |       |       |       |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Polyisoprene       | 0     | 0     | 50    | 175   | 450   |
| E.P.T.             | 0     | 0     | 15    | 75    | 200   |
| Butyl rubber       | 80    | 125   | 155   | 160   | 200   |
| Chloroprene rubber | 90    | 140   | 160   | 170   | 200   |
| Nitrile rubber     | 35    | 35    | 100   | 135   | 150   |
| 其 他                | 0     | 0     | 30    | 35    | 100   |
| 合 計                | 1,065 | 1,800 | 2,800 | 3,650 | 4,700 |

資料: News of Chemical Marketing Research Association in 1966.

美國은 世界第二次大戰中에 天然고무의 輸入이 困難하자 合成고무의 確保를 爲한 國家管理政策과 戰後에 政府管理工場의 拂下 및 이에 對한 強力한 育成策과 原料 및 需要面의 成長으로 急發展하여 世界 第一位를 持續하고 있는데 그 消費量과 推定量을 <表 4>에서 살펴보면 SBR의 使用量이 줄고 있음에 反하여 Polybutadiene이나 Polyisoprene으로 始作되는 Stereo rubber나 Neoprene이나 Ethylene-propylene등의 特殊고무가 活潑함을 如實히 나타내고 있는 것이다.

<表 4> 美國의 고무消費量(推定) (單位: 噸)

| 區 分                | 1966      | 1967      | 1968      |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|
| SBR                | 1,152,500 | 1,042,800 | 1,150,000 |
| Butyl rubber       | 83,700    | 80,400    | 85,000    |
| Neoprene           | 120,000   | 110,000   | 135,000   |
| Nitrile            | 59,812    | 54,000    | 65,000    |
| Urethane rubber    | 5,500     | 5,500     | 7,000     |
| Silicone           | 7,000     | 6,500     | 7,500     |
| Acrylic            | 3,500     | 3,000     | 4,000     |
| Polybutadiene      | 192,000   | 200,000   | 210,000   |
| Ethylene-propylene | 25,000    | 35,000    | 45,000    |
| Polyisoprene       | 35,000    | 45,000    | 50,000    |
| Polysulfide        | 6,500     | 7,000     | 7,500     |
| Natural            | 550,000   | 550,000   | 575,000   |
| Total              | 2,240,502 | 2,139,200 | 2,341,000 |

資料: Rubber Age: Jan. 52 (1960)

다음은 英國 및 日本의 고무消費量을 Tire用과 其他用으로 大別하면 <表 5> 및 <表 6>과 같다.

<表 5> 英國의 합성고무消費量 (單位: 千噸)

| 區 分  | Tire 및 Tire製品用 | 其他用  | 合 計   |
|------|----------------|------|-------|
| 1961 | 76.3           | 46.9 | 123.2 |
| 1964 | 97.9           | 70.5 | 168.4 |
| 1965 | 104.3          | 78.3 | 182.7 |

資料: Chemische Industrie Oct. 609~610 (1966)

<表 6> 日本의 合成고무消費量 (單位: 千噸)

| 區 分     | 用 途   | 1966 | 1967 |
|---------|-------|------|------|
| SBR     | 타 이 어 | 96   | 107  |
|         | 履 物   | 32   | 33   |
|         | 其 他   | 19   | 19   |
| NBR     | 타 이 어 | 0.8  | 0.9  |
|         | 履 物   |      |      |
|         | 其 他   | 7    | 8.1  |
| BR      | 타 이 어 | 12   | 19   |
|         | 履 物   | 3    | 3    |
|         | 其 他   | 5    | 7    |
| CR, IIR | 其 他   |      |      |
| 合 計     |       | 211  | 238  |

美國의 새로운 合成고무의 生産動向을 살펴보면 Acetylene을 原料로하는 Chloroprene rubber를 年間 15萬噸이라는 生産能力으로 獨占生産하던 duPont社에 對하여 Petro-Tex. Chemical Corp.가 年間 2萬噸이라는 生産能力으로 Distillers法에 依한 Butadiene을 原料로 合成하기 때문에 原價面으로 廉價인 故로 規模는 적지만 어느 程度의 競爭力이 있다고 볼 수 있다.

Thiokol Chemical社에서는 宇宙航空機 및 Missile의 燃料인 液體四酸化窒素에 견딜 수 있는 고무로 Carboxy nitroso rubber를 開發하였고 Hercules Powder Co.에서 開發된 Epichlorohydrine을 Goodrich Chemical Co.에서 Hydrin이라는 商品名으로 市販하고 있다.

以外에도 Sinclair Research Inc.社에서는 Urethane과 一般고무의 特性을 兼備한 새로운 Elastomer를 開發하였으며 American Cyanamid社에서는 새로운 Polyether型 Elastomer를 開發하였다.

이와같은 特殊고무의 開發이 不斷하고 積極的임에 따라 技術力의 獨占性이 強調되고 있다고 볼 수 있는 것이다.

■ Polyisoprene Rubber (IR)

1920年頃에 天然고무가 Isoprene의 cis-1,4結合體라는 것이 確認되자 人工合成을 企圖하여 오다가 1945年 Goodyear Tire & Rubber社가 Ziegler觸媒를 使用하여 그 合成에 成功하였고, 뒤이어 Firestone Tire & Rubber社가 Lithium系 觸媒로서 IR의 合成을 發表하였고 Cadmium系 觸媒로서의 合成法도 있으나 觸媒의 種類 및 合成方法에 따라 結合構造가 달라짐은 事實이며 天然고무의 微細構造와 비슷한 IR은 <表 7>에서 볼 수 있는 바와 같이 Ziegler型 및 Lithium系의 觸媒가 優秀하다.

<表 7>

| 合 成 方 法            | cis-1.4 | trans-1.4 | 3,4-  | 1.2- |
|--------------------|---------|-----------|-------|------|
| Radical型 (光熱過酸化物等) | 0~40    | 50~90     | 約 5   | 約 5  |
| Cation型 (Lewis酸)   | 0       | 81~98     | 4~7   | 3~7  |
| Anion型 Na          | 0       | 43        | 51    | 6    |
| Li                 | 94      | 0         | 6     | 0    |
| Alkyl Li           | 90~93   | 0         | 7~9.5 | 0    |
| Ziegler型           | >95     | 0         | 5>    | 0    |

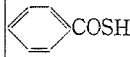
1. 特 性

Polyisoprene은 特히 立體規則性과 깊은 關係가 있는 것으로 現在 밝혀진 異性體로서는 <表 7>에서 볼 수 있는 것과 같이 4種類가 되는데 trans-1,4 Polyisoprene은 樹脂狀이고 cis-1,4 Polyisoprene은 고무狀이며 3,4結合을 가진 Polyisoprene은 고무狀의 性質을 顯著하게 阻害시키는 것이다.

Ziegler型 觸媒로 合成된 Polyisoprene은 cis-1,4結合과 trans-1,4結合으로 되어 있는데 3,4結合量이 變하므로 性質도 變하는 것으로 3,4結合量이 많으면 二次轉移點이 上昇하고 引張強度가 低下하며 發熱이 甚하게 되는데 이와같은 Polymer의 微細構造는 勿論 分子量, 分子量分布, Gel含量 및 其他 非고무質에 依하여 많은 性質이 變하게 된다. 特히 cis-1,4 Polyisoprene의 分子量分布는 天然고무에 比하여 狹小한 것으로 이와같은 分子量 및 分子量分布는 加工性 및 機械的 性質에 커다란 影響을 미치게 하는 것으로 改良의 餘地가 있는 것이다.

加工工程에 있어서 150~170°C의 高溫에서 混合 및 加黃等 熱的, 化學的 및 Mechanical한 處理工程中에서 cis→trans 및 trans→cis의 異性化가 일어나는 것으로 量的으로 보아 定說은 아니지만 다음 <表 8>에서 볼 수 있다.

<表 8> Polyisoprene의 異性化 (紫外線照射에 依한 異性化)

| Polyisoprene (trans 2%) | 觸 媒  | 反 應 條 件                          | 生成物中の trans量 (%) |
|-------------------------|--|----------------------------------|------------------|
| "                       | Butadiene Sulfone  | Benzene溶液 140°C × 24hrs.         | 12               |
| "                       | "  | 未加黃 Sheet 140°C × 7hrs.          | 43               |
| "                       | SO <sub>2</sub>  | 未加黃 Sheet 140°C × 7hrs.          | 36               |
| "                       |  COSH | I <sup>137</sup> ex 60°C × 5hrs. | 22               |

Ziegler型觸媒로 合成된 Polyisoprene과 Lithium系觸媒로 合成된 Polyisoprene은 物性に 큰 差異는 없으나

天然고무와 比較해 보면 다음의 表와 같다.

<表 9> Tire tread 配合의 物性

| 區 分  | 天 然 高 膠 | IR (NATSYN) |
|--|---------|-------------|
| 引張強度 (psi)   | 4,300   | 4,200       |
| 伸長率 (%)  | 550     | 650         |
| 300% Modulus (psi)                                   | 1,800   | 1,300       |
| 硬度, Shore A  | 68      | 67          |
| Cold rebound (%)                                     | 64.7    | 60.6        |
| Hot rebound (%)                                      | 76.4    | 74.6        |
| Goodrich flexometer<br>( $\Delta T, ^\circ F$ 15min) | 54      | 54          |

2. 動 向

<表 10> Polyisoprene 과 天然고무의 微細構造

| 觸 媒 型     | 商 品 名       | 會 社 名                                | 微 細 構 造 (%) |           |      |         |
|-----------|-------------|--------------------------------------|-------------|-----------|------|---------|
|           |             |                                      | cis-1,4     | trans-1,4 | 1,2- | 3,4-    |
| Ziegler 型 | NATSYN      | Goodyear Tire & Rubber               | 96.9        | 0         | 0    | 3.1     |
|           | Ameripol SN | Goodrich-Gulf                        | 79          | 0         | 0    | 3       |
|           | Phillips IR | Phillips Petroleum                   | 96~97       | 0         | 0    | 3~4     |
| Lithium 系 | Cariflex IR | Shell Chemical<br>Shell Nederland NV | 92          | 3         | 0    | 5       |
|           | 天 然 高 膠     |                                      | 97.8~98.2   | 0         | 0    | 2.2~1.8 |

\* 위의 (%)는 赤外線 Spectrum에 依한 것이나 同一한 測定法이 아니고 文獻值을 引用한 것임.

■ Ethylene-Propylene Terpolymer (EPT)

Ethylene-propylene copolymer (EPR)가 開發된 後 그 物性의 一部를 改質하고자 Ethylene propylene 및 以外에 第3의 成分으로 Diene系 化合物을 加하여 合成된 Ethylene-propylene terpolymer는 1957年 Dunlop 氏가 Dicyclopentadiene을 第3成分으로 하여 特許를 얻음으로부터 始作되어 1962년에 工業化의 技術이 確立되었는데 其後 몇몇 種類의 EPT가 生産되고 있다.

EPT는 Ethylene과 Propylene의 比와 結合狀態, 分子量, 分子量의 分布, 第3成分의 種類와 그 量 등에 依하여 物性의 差異가 多少 있으나 本誌 創刊號에 EPR 및 EPT에 關하여 一部 紹介된 바 있으므로 本稿에서는 EPT의 問題點과 動向에 對하여 간단히 要約해 보기로 하면서 參考로 現在 市販되고 있는 EPT의 種類를 다음의 <表 11>에 나타내었다.

1. EPT의 問題點과 動向

EPT는 耐오존性, 耐候性, 耐藥品性, 耐熱性, 耐 Steam 性, 耐게스透過性, 反撥彈性 및 電氣의 性質 等々の 優

Ziegler 型 觸媒 및 Lithium系 觸媒로 合成된 Polyisoprene 은 天然고무와 比較하여 微細構造의 平均値는 相互 비슷하나 그 物性에 있어서는 아직도 差異가 있으며 現在의 高分子化學의 水準으로서는 解決이 어려운 分野라고 생각되지만 앞으로 繼續해서 研究를 거듭한다면 머지않은 將來에는 合成 天然고무인 Polyisoprene의 全貌가 밝혀질 것으로 믿어지며 現在도 그 消費量이 점차로 增加되고 있는 實情이라 그의 展望이 期待된다.

<表 10>에서 볼 수 있는 바와 같이 天然고무와 비슷한 微細構造를 하고 있는 製品이 市販되고 있으며 Synthetic Balata 에서는 Polysar trans-pip 라는 商品名으로 trans-1.4 Polymer도 市販하고 있다.

<表 11> EPT의 種類

| 會 社 名       | 第 3 成 分              | 商 品 名  및 Grade                                  |
|-------------|----------------------|---|
| Uniroyal    | Dicyclopentadiene    | Royalene 300, 301, 302, 305, 306, 400 (油展), 502 |
| Enjay       | Methylenenorbonene   | Enjay EPT, 3509, 4504                           |
| duPont      | 1,4-Hexadiene        | Nordel 1040, 1070                               |
| Montecatini | Cycloctadiene        | Dutral N.P. N/C                                 |
| Copolymer   | Ethylidene norbonene | Epsyn X, 2X, 35X                                |
| 三井石油化學      |                      | EPT-1045, 2080                                  |

秀한 特性이 많다.

특히 耐오존性에 있어서는 Chloroprene-WRT 보다 52배, Enjay IIR-035 보다 4.5 배 程度이며 耐候性은 SBR의 100배가 되고 耐熱性 및 耐 Steam性이 優秀함에도 不拘하고 많은 發展을 보지 못하는 理由들을 찾아 보면 要約해서 다음과 같다.

- ① 加黃速度가 낮은 點
- ② 粘着性이 不足한 點
- ③ 撥着性이 不足한 點

④ 다른 고무와의 Blending이 어렵다는 점을 들 수 있으며 이들 하나 하나에 대하여 살펴보면 다음과 같다.

1) 加黃速度가 늦다는 점

主鎖에 不飽和基가 없는 Ethylene-propylene rubber 에 보통 0.1~1.0 mol/kg의 非共役 Diene를 側鎖에 結合시킨 EPT의 早期加黃性を 改善하는데는 第3成分의 選擇 即 보다 有効한 成分의 것을 選擇하는 일과 非共役 Diene의 量을 增加시키는 것이 代表的인 方法이라 할 수 있겠으며 이에 關한 研究로서 E.K.Gladding은 다음의 條件에 맞는 第3成分의 選擇을 말하고 있다.

㉔ 脂肪族 Diene보다 End methylene을 가진 Dicyclopentadiene類는 重合阻害作用이 적고 Propylene의 反應性도 阻害시키지 않으므로 良好하다.

㉕ 重合阻害作用이 크고 Gel化를 일으키며 Propylene의 反應性을 顯著히 阻害시키는 共役 Diene보다 非共役 Diene이 越等히 좋다.

㉖ 脂肪族 Diene類는 Butadiene이나 Isoprene과 같이 二重結合 사이의 거리가 짧은 것은 重合阻害作用이 크기 때문에 二重結合 사이의 거리가 긴(長)것이 좋다.

㉗ 二重結合의 反應性이 서로 같으면 重合時에 양쪽이 서로 作用하여 Gel化를 일으키게 됨으로 反應性이 서로 差異가 있는 것이 좋다.

이상의 4가지 條件을 滿足시킬 수 있고 需要도 容易한 것으로 比較的 廉價인 第3成分을 選擇 使用하고 있는데 이와같은 第3成分의 性質 差異에 依한 加黃速度의 影響에 對하여서는 二重結合이 7 또는 8員環에 存在하는 것이 早期加黃性を 나타내는데 對해 5 또는 6員環에 있는 것은 加黃을 遲延시킨다는 것이 G. Natta에 依해 研究되었으며 Ethylidenenorbonene을 第3成分으로써 Copolymer社에서 合成한 EPT는 SBR과 비슷한 早期加黃性を 보이고 있으며 (그림 1 參照) Uniroyal Co.,에서 Royalene-502를 開發, 市販한다고 한다.

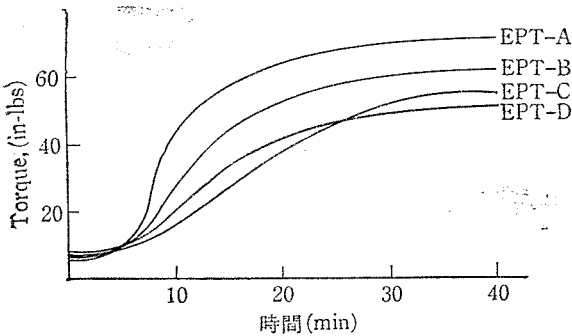


그림 1. EPT의 加黃速度

또한 第3成分의 量을 增加시키면 加黃이 빨라지는 것으로 不飽和度의 增加에 依한 Modulus는 直線의 으로 增大되며 高不飽和의 EPT를 加黃할 때는 黃의 量을 적게 使用하는 것이 좋은 것으로 第3成分의 量과 黃의 量과의 關係를 (그림 2)에 나타내고 있다. 不飽和

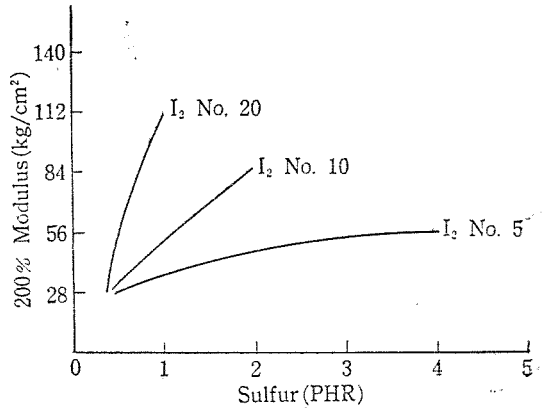


그림 2. 加黃時의 不飽和度와 Sulfur의 關係

度를 增加시켜도 物理的 性質에는 큰 影響이 없으나 I₂價가 20 以上이 되던 耐熱 및 耐老化性에 惡影響이 미칠지도 모른다. 또 重合效率에 있어서는 Diene의 量이 많아지면 生産量이 低下되어 Cost-up이 되기 쉽다. 이처럼 不飽和의 量에 따라 加黃速度의 變함을 한 例로서 (그림 3)에 나타내었다. 이렇게 第3成分의 量을 變化시키므로써 從來의 EPT의 加黃性を 어느 程度 改良시켰으나 더 많은 研究를 거듭하여야 한다.

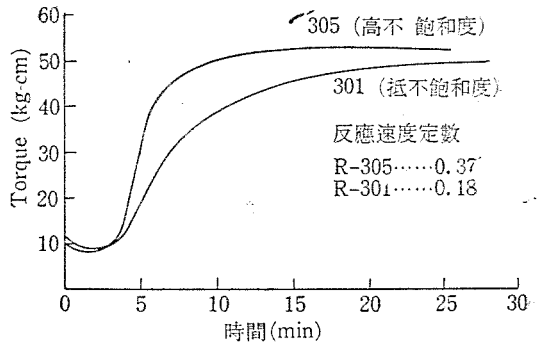


그림 3. Royalene 301과 305의 加黃速度

2) 粘着性이 不足하다는 점

EPT가 現在 非 Tire 部門에 主用되고 Tire部門에의 利用이 적은 理由中의 하나가 Building-tack가 不足하다는 것이라고 할 수 있겠다.

天然고무에서는 素練에 依하여 粘度가 低下되고 고무가 部分酸化되어 一部 極性基가 生成되며 Tackment의 擴散이 좋아 粘着性이 좋은 것인데 比하여 EPT는 이와같은 性質이 떨어지며 天然고무에 比하여 耐酸化

성이 優秀하고 分子凝集力이 적어서 天然고무나 SBR 과 같은 汎用고무 보다 粘着性이 나쁜데 이의 改質 方法으로는 크게 化學的 方法과 物理的 方法이 있다.

化學的인 方法으로는 充填劑 및 可塑性物質의 添加配合에 粘着賦與劑를 加하는 것이 좋으나 過量 使用하게 되면 配合直後에는 多少 좋은 粘着性을 나타내나 얼마간 됨으로서 필름의 形成으로 粘着性이 나쁘게 된다. 粘着賦與劑로서 New wing tack, BRJ-559 같은 商品名이 있으나 一般的으로 變性 Phenol樹脂가 좋은 效果를 나타내고 있으며 그 使用量은 12phr가 좋다고 한다.

物理的인 方法으로는 粘着性이 좋은 고무와의 Blending으로 좋은 效果를 낼 수 있으나 汎用고무와의 Blending은 難點이 많으므로 보통 Chloroprene rubber 나 Polybutyleneisoprene rubber (IIR)가 利用되나 그 Blend量에 關心을 기울여야 한다. 또 Process oil이나 可塑劑의 添加로 고무의 粘度를 低下시켜 粘着性을 大幅 改質할 수 있으나 普通 20 phr 前後가 좋은 것이며

<表 12>

EPT와 各種 纖維와의 接着性  
剝離強度 (kg/2cm)

| 接着劑              | 布 | Cotten   | Rayon   | Vinylon   | Tetron  | Nylon     |
|------------------|---|----------|---------|-----------|---------|-----------|
| Halogen 化 EPT    |   | 7.0~7.4  | 5.8~6.3 | 4.4~4.9   | 1.0~1.4 | 1.8~2.5   |
| RF處理 Halogen化EPT |   | 6.6~7.6  | —       | 6.6~7.2   | 0.4~0.7 | 4.8~4.9   |
| ECD-586          |   | 9.7~10.9 | —       | 10.8~12.3 | —       | 10.0~11.0 |
| 브 란 크            |   | 2.1~2.9  | 1.0~1.8 | 0.3~0.6   | 0.2~0.3 | 0.3~0.4   |

4) 다른 고무와의 Blending 이 어렵다는 點

EPT는 天然고무나 SBR와 같은 汎用고무와의 相溶性이 나쁘고 加黃速度의 差異 등으로 Blending 이 힘든 缺點이 있다.

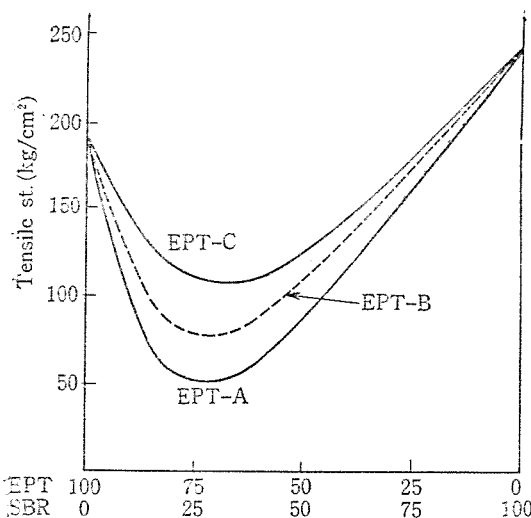


그림 4. EPT/SBR blend物의 引張強度

Naphthenic oil이 主用되고 있는 것이다. EPT의 粘度 低下로 低重合 Polyethylene이나 Polypropylene等도 添加 使用되기도 한다. 이러한 添加物에 있어서는 混練作業時 Roll의 溫度 및 壓力 等에 相當한 影響이 미치는 것이다. 廣範圍하게 생각하던 從來에 SBR의 粘着賦與劑인 各種 樹脂는 EPT에 使用이 可能한 것이다. 아직도 EPT의 自體性 및 使用性에 있어서 粘着性에 關하여서는 多少의 研究로서 效果를 나타내고 있으나 不足한 點이 많아 研究의 한 課題로 남아있는 것이다.

3) 接着性이 不足한 點

接着성과 같이 커다란 缺點의 하나로서 多少의 研究가 있으나 아직도 滿足할 수 있는 程度가 못된다.

金屬과 EPT의 接着에 加黃接着劑가 開發되었으나 高價이며 Halogen 化 EPT로서 고무 相互間, 고무와 布, 金屬과 布等의 接着에 어느 程度의 強度를 보이고 있으며 Tire cord와의 加黃接着은 duPont社의 ECD-586이 開發되어 있어 그 性能을 보면 <表 12>와 같다.

一般的으로 EPT에 Chloroprene 및 Polybutyleneisoprene rubber等을 除外한 汎用고무와의 Blending에 있어서 汎用고무의 比를 少量으로한 것은 引張強度 및 諸 物理的 性質의 低下를 나타내며 EPT를 少量으로한 것은 物理的 性質이 低下되기는 하나 耐오존性, 耐候性은 크게 低下되지 않는다. 不飽和度가 다른 各種 EPT를 SBR과 Blending한 例 (그림 4)를 보면 不飽和度가 큰 EPT(c)가 比較的 物性的 低下가 적다는 것을 알 수 있다.

以外에도 S.P值, 고무 相互間의 界面作用, 混合過程 充填劑 等等 많은 因子가 있는 것으로 汎用고무가 天然고무나 SBR등과 Blending이 어렵다는 點이 EPT의 開發에 또 하나의 커다란 問題點이 되는 것이다. IIR에 少量의 EPT와 CR-W를 配合하여 變性 Phenol resin으로 加黃한 Tire用 Curing bag의 製造는 興亞타이어 技術陣의 協助로 實驗을 다친 바 있다.

■ Polyepichlorohydrin Rubber (PECHR)

從來의 合成고무가 Diene을 中心으로 되어 있는데 對하여 主鎖에 Ether結合을 가진 새로운 Elastomer로

Epichlorohydrin의 Homopolymer (PECHR)와 Epichlorohydrin과 Ethyleneoxide의 Copolymer (PECHC) 등이 最近에 開發되었다.

從來 主用되고 있던 耐油 및 耐候 고무로서 Nitril rubber(NBR), Chloroprene rubber(CR) 및 Acyl rubber(AR) 등에 競爭할 수 있는 耐油性, 耐候性, 耐熱性, 耐寒性, 耐오존性, 耐溶劑性 및 耐개스透過性의 優秀한 特性을 가진 Ether型 結合고무의 發展이 注目되는 것으로서 合成에 關해서는 韓國고무工業技術協會發刊 고무技術協會誌 Vol. 1, No.1 을 參考하고 本稿에서는 그 特性 및 市場性을 中心으로한 動向을 살펴

보기로 한다.

1. 特 性

(그림 5)의 構造式으로 두 原料고무의 物性을 살펴 보면 Cl 및 O의 含量에 따라 比重의 差異가 있으며 (55%, PECHR) 49%, PECHC) Cl의 含量이 많은 것은 本質으로 難燃性을 나타내게 된다. (38%, PECHR) 26%, PECHC) 2次轉移點은 PECHR보다 PECHC가若干 낮고 溶劑로서 芳香族 및 鹽素化炭化水素와 Ketone類에는 두 原料가 溶解된다.

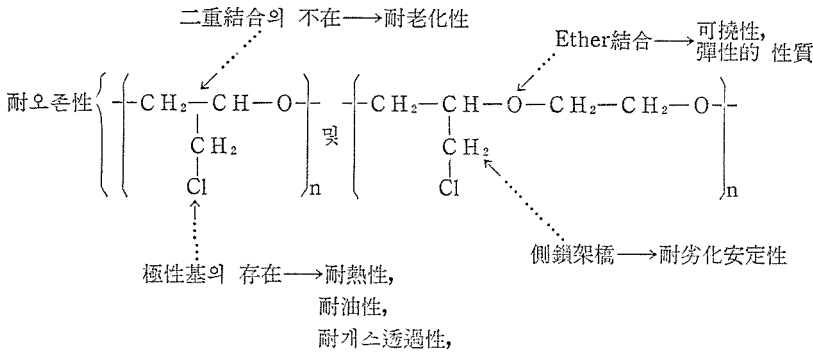


그림 5. PECHR 및 PECHC의 構造와 特性

標準配合에 依한 PECHR 및 PECHC의 物性은 <表 13> 및 <表 14>에서 볼 수 있으며 Vandenberg氏는 PECHR이 170~180°C에서 熱分解를 일으키며 150°C에서는 連續使用이 可能하다고 하였으며 PECHC는 優秀한 彈性 및 低溫特性을 갖고 있어서 -40°C에서도 使用이 可能한 것으로 高價인 弗素 Elastomer에 가깝다고 말했다.

<表 13>

PECHR 및 PECHC의 物理的 性質

| 區 分                                 | 加黃時間(分) | PECHR | PECHC |
|-------------------------------------|---------|-------|-------|
| 引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )           | 30      | 152   | 132   |
| 伸長率(%)                              | "       | 340   | 360   |
| 100% Modulus(kg/cm <sup>2</sup> )   | "       | 73    | 57    |
| 硬度, Shore A                         | "       | 72~74 | 73~76 |
| 引裂強度(kg/cm <sup>2</sup> )           | "       | 56    | 52    |
| 壓縮永久줄음(%)                           | 45      | 48.3  | 66.6  |
| 老化試驗 (150°C×6日)                     |         |       |       |
| 引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )           | 30      | 169   | 52    |
| 伸長率(%)                              | "       | 170   | 230   |
| 100% Modulus(kg/cm <sup>2</sup> )   | "       | 113   | 34    |
| 硬度, Shore A                         | "       | 79~80 | 71~75 |
| 耐油試驗 (100°C×70時間<br>ASTM No. 3 Oil) |         |       |       |
| 引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )           | "       | 167   | 129   |

|                                   |    |       |       |
|-----------------------------------|----|-------|-------|
| 伸長率(%)                            | 30 | 280   | 260   |
| 100% Modulus(kg/cm <sup>2</sup> ) | "  | 74    | 59    |
| 硬度, Shore A                       | "  | 71~74 | 70~72 |
| 體積變化率(%)                          | "  | +7.2  | +6.3  |

※ 加黃溫度는 155°C로 하였음.

原料고무를 Rolling 할 때 始作 初期에 Roller에 卷付되는 傾向이 있으므로 0.5~2 phr의 潤滑劑가 使用되며 60~120°C의 溫度에서의 作業이 適當하고 Banbury mixing도 可能하다. 素練時의 粘度低下는 크고 特히 PECHR의 低溫粘度低下는 아주 크다. 또 配合品の 押出이 容易하고 <表 15 參照> Calendering도 할 수 있게 成型粘着性이나 型流入이 良好하다.

<表 15> PECHR 및 PECHC의 押出 特性

|                    | PECHR | PECHC | CR | NBR |
|--------------------|-------|-------|----|-----|
| 押 出 速 度            | 優     | 良     | 良  | 良   |
| 押出物의 表面形狀          | 優     | 良     | 良  | 良   |
| 押出物의 斷面<br>膨脹率 (%) | 0~2   | 5~10  | 25 | 25  |
| 成型粘着性              | 優     | 良     | 優  | 良   |

加黃劑로서는 脂肪族 및 芳香族 Amine의 Polyamine이 主로 使用되고 Rubber의 構造式으로서 알 수 있는 바와 같이 有効한 酸受容體인 安定劑가 必要한데 鉛

<表 14>

다른 고무와의 特性比較

|    |              |                    |                      |                    |                             |                            |                             |                             |                    |                       |                 |
|----|--------------|--------------------|----------------------|--------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------|-----------------------|-----------------|
| 優  | CR           | AR<br>PECHR<br>IIR | PECHR<br>AR<br>PECHC |                    |                             | PECHR<br>IIR               | PECHR<br>PECHC<br>AR<br>IIR | PECHR<br>PECHC<br>AR<br>IIR | CR                 | IIR                   |                 |
| 良  | PECHC<br>NBR | PECHC<br>NBR<br>CR | NBR<br>CR            | CR<br>IIR<br>PECHC | NBR<br>CR                   | AR<br>CR<br>NBR<br>PECHC   | CR<br>NBR                   | CR                          | NBR<br>FECHC       | CR                    | CR<br>PECHR     |
| 可  | PECHR<br>AR  |                    |                      | PECHR<br>AR<br>NBR | PECHR<br>PECHC<br>IIR<br>AR |                            |                             | NBR                         | IIR<br>PECHR<br>AR | AR                    | PECHC           |
| 不可 | IIR          |                    | IIR                  |                    |                             |                            |                             |                             |                    | NBR<br>PECHR<br>PECHC | NBR<br>IIR · AR |
|    | 反撥<br>彈性     | 耐<br>熱<br>性        | 耐<br>油<br>性          | 耐<br>低<br>溫<br>性   | 耐<br>壓<br>縮<br>性            | 耐<br>과<br>개<br>스<br>투<br>성 | 耐<br>候<br>性                 | 耐<br>온<br>존<br>성            | 耐<br>磨<br>耗<br>性   | 電<br>線<br>氣<br>絕<br>性 | 耐<br>焰<br>性     |

丹 및 鉛白과 같은 鉛化合物이 効果가 좋으며 Carbon black 이나 White carbon으로 補強될 수 있어 그 一例를 <表 16>에 나타낸 것으로 FEF가 加工性 및 物性面으로 좋은 結果를 보이고 있다. Dioctylphthalate 나 Dioctyladiphate와 같은 Ester型 可塑劑를 使用하면 Mooney 粘度가 低下되고 Scorch抵抗이 改善되며 加黃物의 低溫 柔軟性의 範圍가 넓어지게 된다. 이와같은 特性을 살려서 特殊配合를 하면 좋은 性質의 加黃物을 얻을 수 있는 것이다.

무가 크게 期待되는 것은 事實인 바 價格面으로 Nitril rubber와 Acryl rubber의 中間程度가 된다면 이들 고무들의 使用 領域은 勿論 Neoprene이나 Hypalon等の 領域까지도 침범할 수 있으며 寒冷地帶의 自動車나 成層圈을 飛行하는 飛行機 等에도 使用될 수 있어 注目되고 있는 것이다. 또 개스遮斷性이 Butyl rubber의 3배가 되고 良好한 接着性으로 Tubeless tire의 Innerling에 好適될 것으로 Polyepichlorohydrin rubber의 將來가 有望視된다.

<表 16> Carbon black의 種類와 物性比較

| Carbon black의 種 類                      | FEF | HAF | SRF | EPC | MT  |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|
| Mooney scorch, 121°C MS point 上昇時間 (分) | 8   | 8   | 8   | 8   | 8   |
| 200% Modulus (kg/cm <sup>2</sup> )     | 100 | 96  | 78  | 63  | 35  |
| 引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )             | 143 | 143 | 130 | 85  | 80  |
| 伸長率 (%)                                | 360 | 380 | 400 | 460 | 480 |
| 硬度, Shore A                            | 70  | 74  | 61  | 73  | 45  |

配合는 PECHR 100, Carbon black 50, 二巰基性프탈산鉛(Dythal) 5, Diak No. 1을 155°C에서 45分 加黃한 것임.

2. 動 向

自動車의 部分品으로 Acryl rubber가 많이 使用되지만 너무 高價이고 物性도 그렇게 優秀하지는 못한 形便이고 耐油性 고무로서는 Nitril rubber가 가장 많이 使用되지만 耐온존性 및 耐熱性이 多少 不充分한 點이 있다고 하겠다.

近代 自動車工業에 있어서 高速化나 長期保證 等の 問題로 耐熱老化, 耐온존性 및 耐油性 等を 兼備한 고

現在 開發途中에 있는 고무로서 既存 特殊고무에 比較하여 加黃物의 機械的 性質이 多少 不足하나 계속되는 研究로 充分히 改善될 수 있다고 思料되며 現今 Union Carbide Co.에서 Polyox, General Tire Co.에서 Dynagene XP-139, Goodrich Chemical Co.에서 Hydrin 100 및 200 이라는 商品名으로 若干씩 生産, 市販되고 있으며 몇 몇 會社에서는 生産을 企圖하고 있는 것이다.

<表 17> 韓國의 公路輸送

| 區 分         | 1962   | 1966   | 1967   | 1968   | 1971    |
|-------------|--------|--------|--------|--------|---------|
| 自 動 車(臺)    | 30,814 | 50,160 | 62,447 | 78,406 | 140,679 |
| 公路延長 (km)   | 5,706  | 8,186  | 8,190  | 8,213  | 9,727   |
| 舗裝道路延長 (km) | 612    | 1,349  | 1,415  | 1,502  | —       |
| 舗 裝 率(%)    | 11     | 16     | 17     | 18     | —       |

資料：企劃管理室刊 公務員教育 共通科目 教材 講義資料 P 19, 1968

以外에도 Butadiene grafted polyethylene 및 Ethylene-vinylacetate copolymer 등이 있으나 다음 機會로 미루고자 하며 參考로 우리나라의 公路 및 自動車 現況을 보던 <表 17>과 같다.