

# Poly Butadiene Rubber

<技術資料>

## 차 례

- ◎ 緒 言
- 1) BR의 種類
- 2) CBR의 製法
- 3) CBR의 性質
- 4) 配 合
- 5) 黃 化
- 6) 用 途

李 賢 五  
<仁荷工大 고무研究室>

## 緒 言

우리 大韓의 은 거레가 꿈에도 잊지 못하며 渴望하여 맞이 않는 第2次 經濟開發 5個年計劃이 1969年末을 期하여 完成을 이룬다는 政府의 重大宣言과 함께 그의 一翼을 擔當하고 있는 고무工業은 平時에 있어서는 生活의 威脅을 左右하고 戰時에 있어서는 一國의 興亡을 判가름 한다는 平凡하고도 귀에 익은 말이라 아니할 수 없다.

우리나라 고무工業의 構造를 살펴보면 다른 先進國에 있어서 그의 優位로서 타이어 및 튜브가 第1位이며 그 다음이 工業用品인데 우리나라는 第一位는 같으나 고무靴類가 第2位이며 工業用品은 第3位로 나타나고 있는 것이 오늘의 後進國의 現況이라 아니할 수 없는 것이다.

우리 韓國도 後進國의 테두리안에서 벗어나 先進國의 隊列에 參加하기 위하여 발버둥치며 組國近代化를 서두르고 있는 이때에 우리 大韓 고무工業의 位置와 進路에 對하여 深思熟考 할 時機가 몹소 느끼지 않고서는 아니될 것이다.

특히 우리나라에 有機化學工業에 있어서의 共通性은 原料의 獲得이 오로지 外國에서 導入하지 않으면 아니 된다는 點 따위이다. 그리하여 한 工業이 隆盛하여지고 世界人類 福祉를 增進시키고 一國의 繁榮을 期하려면 무엇보다도 科學技術의 發展에 寄與度가 높은 것이라 하겠다.

亦是 우리 고무工業에 있어서도 또한 같은 答을 하지 않으면 아니 되는 것이다. 그리하므로 우리는 이 原料問題에 있어서 다음과 같은 點을 指摘하지 않을 수가 없을 것이다.

i) 原料고무 問題의 解決: 고무工業의 原料로서는 크게 나누어 天然고무와 合成고무를 들 수 있으나 天然고무는 栽培面에 있어서 局限된 熱帶地方에서만 繁殖됨으로 우리나라에서는 여러가지 隘路가 많을 뿐만 아니라 需要供給이 並行되지 못하고 合成고무가 가지는 여러가지 特徵을 發揮하지 못한다는 弱點따위를 가지고 있는 한편 合成고무는 天然고무와는 달리 寒帶, 溫帶, 熱帶를 莫論하고 世界 어느곳에서나 生産할 수 있으며 需要供給을 充足시킬 수 있는 한편 그의 種類에 따라 그의 獨特한 性質 즉 SBR은 耐磨耗性, NBR은 耐油性, IIR은 耐老化性 및 耐透過性 따위로서 또 한거름 더 나아가서는 즉 合成고무는 고무製品을 만들때 使用하는 主要한 材料의 하나라고 할 수 있다.

고무製品의 用途도 여러가지가 있으나 다른 材料로서 만든 것은 그것을 對座할 수 없는 獨自의 性質은 그의 高度의 彈性이라 하겠다.

따라서 合成고무라는 것은 높은 彈성을 가지는 製品을 만들기에 使用되는 主要한 材料라고 생각하면 되는 것이다.

이와 같은 材料가 가지는 條件으로서는

- a) 긴 鎖狀의 高分子인것.
- b) 分子內鎖員의 運動性이 큰 것.
- c) 分子內鎖員의 回轉屈曲에 對하여 分子間 相互가 妨害하지 않을 것.
- d) 어떠한 方法으로서 適當한 處理에 의하여 긴 鎖狀 分子의 곳곳에 分子間의 架橋를 만들 수 있는 可能性을 가지는 것.
- e) 經濟的으로 生産할 수 있는 材料인 것. 따위이다.

따라서 本工業의 原料고무의 確保는 勿論 合成고무의 特性을 利用하여 各 製品의 特徵 및 性能向上을 爲하여서도 原價低下를 圖謀하는데 있어서도 天然고무를 合成고무로 代替하여 合成고무의 消費量을 增加시키는 一舉兩得의 漁夫之利를 採擇하여야 하는것 일 것이다. 이와 아울러 여러가지의 合成고무 生産의 拍車를 加해 줄 必要性이 더욱더 超緊急之事라 아니할 수 없을 것이다.

ii) 하루速히 模倣技術을 脫皮하여 創造技術을 이룩하자.

고무工業에 있어서 過去와 같은 非科學的인 經驗爲主의 고무技術을 打破하고 鞏固한 科學的인 盤石위에 모든 技術을 確立시키므로써 그의 發展을 促求하며 그의 調和된 義를 完成하는데 그의 使命이 加一層重且大함을 痛感하며 더욱이 우리나라와 같이 各種工業의 現代化過程과 量産體制化를 하루빨리 이룩해야 될 이 때 이 問題가 가지는 使命은 더욱더 우리 가슴깊게 스며드는 것이라 아니할 수 없는 것이다.

따라서 이에 從事하는 고무技術者는 먼저 고무工業에서 일어나는 物理的 또는 化學的 現象을 探究하는데 必要한 깊은 理論과 機構 따위의 基礎知識을 涵養하여 技術속에 깊숙히 파고 들게하여 理論과 實際가 一體가 되도록 함으로서 하루 速히 우리나라와 같은 고무技術의 模倣技術을 脫皮하여 創造技術을 이룩하여야 할 時機가 迫頭하였음을 主張하고자 하며 머지않아 이 創造技術의 開花期가 擡頭되어가고 있음을 強調하고자 하는 바입니다.

以上에서 말씀드린 點을 具現하는데 있어서 조금이라도 보탬이 될까하여 "Poly Butadiene Rubber"라는 課題를 選擇하게 된 것이다.

즉 Butadiene을 Ziegler-Natta型 觸媒로서 重合시킨 所謂 立體規則性을 가지는 重合物인 Poly Butadiene Rubber는 今後 SBR 다음으로 多量으로 使用될 可能性이 期待되는 一般用 고무中의 하나이다.

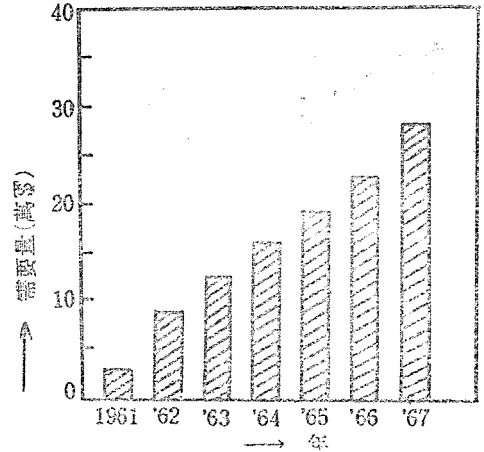
Poly Butadiene Rubber의 最大의 特徵은 反撥彈性, 低發熱性, 耐磨耗性 및 耐寒性 따위가 優秀하여 벌써부터 타이어用으로서 注目되어 왔다. 現在 Goodrich-Gulf社에서의 100% BR타이어의 試驗結果는 100% NR타이어의 2배의 耐久力을 가진다고 報告하고 있다.

그러나 現段階에서는 ① 加工技術의 問題 ② Truck Tire Tread의 Tubing의 問題가 남아 있는 것이다.

第1의 問題는 거의 解決이 다 되어가고 있으나 第2의 問題는 相當히 어렵고 이것이 解決되지 않는 限 BR이 重量物用 Tire로서는 100% 使用되는 것은 거의 不可能하다고 까지도 말하고 있다. 現在 美國에 있어서 BR은 主로 乘用車用으로 使用되고 있을 程度이며 그 위에 NR나 SBR과 Blend시키어 使用된다.

그리고 配合比率는 SBR에 20~25% Blend시킨 것이 第一 優秀하고 그 以上 配合시키면 오히려 耐久力은 低下되고 Tire가 橫側으로 滑走되는 傾向이 나타난다고 한다.

그렇다고는 하나 亦時 NR, SBR의 다음으로 第3으로 BR이 으뜸이 되기를 期待되고 있으며 美國에 있어서는 그 需要量의 豫想을 보면 (그림 1)과 같다.



(그림 1) 美國에 있어서 BR 需要豫想

### 1. Poly Butadiene Rubber (BR)의 種類

BR 중의 Butadiene 單位는 1,4 附加重合이거나, 1,2 附加重合의 어느 것에나 屬하고 前者는 다시 Cis 또는 Trans型의 어느 것에나 屬하는 것이다.

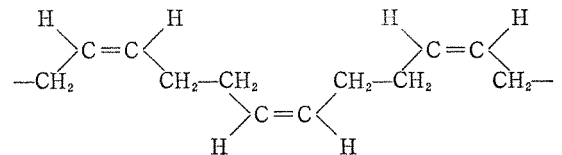
重合體의 Micro構造 즉 Butadiene이 上記의 Cis-1,4, Trans-1,4, 及 1,2構造 (Vinyl構造라고도 한다.)를 어느 割當으로 되어 있는가가 化學分析 及 赤外線吸收에 의한 分析으로 明白히 되는 것이다.

從來의 重合法으로 얻어진 BR은 上記 3種의 構造의 混合型이었다.

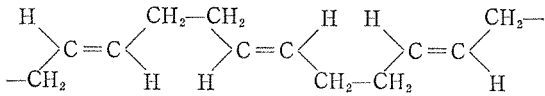
最近 立體特異性觸媒의 發展과 함께 거의 純粹히 各構造만으로 된 BR이 順次로 合成되었다. 1,2 BR은 다시 Syndiotactic과 Isotactic으로 나누어지므로 合計 4種의 立體異性 BR이 있을 것이다.

이것을 (그림 2)로 나타내면 다음과 같다.

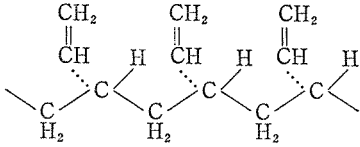
a) Cis 1,4 :



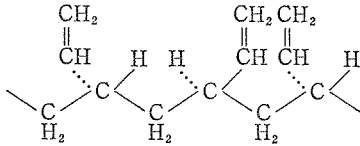
b) Trans 1, 4 :



c) Vinyl Isotactic :



d) Vinyl Syndiotactic :



(그림 2) 4 種의立體規側性 BR

2. CBR 의 製法

이 製法은 여러가지로 많으나 그 중에서 重要한 二大製造法에 대하여 記述코자 한다.

a) Phillips 法.<sup>1~3</sup>

Phillips Petroleum Co. 의 方法의 特徵은  $AlR_3-TiI_4$  觸媒를 使用하여 重合시키고 Cis 含有率 92~95% 程度의 Cis BR (CBR) 를 合成하는 것이다.

즉 例로서 1.15 l 의 反應機에 Benzene 440 部, Triisobutylaluminum 1.4 部 (7.0 milimol) 의 炭化水素溶

液 約 2 ml 4 沃化 Titan 0.78 部 (1.4 milimol) 의 順으로 加해주고 外部로부터 氷溶으로 冷却시킨다. Al/Ti mol 比는 5 이다.

이것에 Butadiene 100 部를 加해주고 30°C 에서 2 時間 攪拌하여 重合시킨다. 上記 操作은 適時 窒素氣中에서 行하고 空氣를 遮斷한다. 反應物에 Isoprophl alcohol 을 加해 주어 重合體를 沈澱시킨다. 重合體를 減壓乾燥시키면 고무狀의 固體가 얻어진다.

變化率 99%, Micro 構造는 Cis-1, 4 92~93%, Trans 1, 4 3.0%, Vinyl 4~5% 이다.  $[\eta]$  3.17 이며 gel 은 없다.

Triethyl aluminium—四沃化 Titan 에서도 類似的 結果가 얻어진다.

그리고 Phillips Petroleum Co.는 1959年 4 月 Borger Tex 에 年產 500 萬 程度의 半商業的 規模의 試驗工場을 建設하고 이에 成功하여 本格的인 生産中에 있다.

b) Montecatini 社 法<sup>4</sup>

最近 明白히된 Montecatini 社의 方法의 特徵은 周期律表 2 또는 3 族의 金屬의 有機金屬化合物과 8 族中에서도 特히 CO 의 化合物을 使用하여 CBR 을 얻는 것이다.

이 方法에서는 Phillips 法 보다 含有率이 큰 것을 얻어 Cis 98% 以上の 것은 天然고무보다도 고무狀이라고 한다.

좋은 結果를 주는 觸媒는 例로서 Diethyl aluminium chloride—鹽化 Cobalt (II)  $[Al(C_2H_5)_2Cl-COCl_2]$  이다.

<表 1> 各社 CBR 의 一覽表

商 品 名	會 社 名	Grade	特 徵
Dien Rubber	Firestone 旭化成	35 NF	Cis 含量 35~40%
		55 NF	
Ameripol CB	Goodrich Chemical 日本 Geon	各各 R, 고무用 P, 合成樹脂用이 있다.	Cis 含量 97~99%
		CB 220	
		CB 441	
		CB 442	
		CB 880 (CB 220 의 油展)	
Cis-4	Phillips Petroleum		Cis 含量 95% 以上
JSR BR01	日本合成고무	BR01	Cis 含量 97.5%
Polysar PB	Polymer Corp.		Cis 含量 96%
Budene	Goodyear		
Carliflex PB	Shell Chemical		Cis 含量 97%
Cisdene	American Rubber Chemical		
Montecatini PB	Montecatini		Cis 含量 97~99%
Hüll II	Hülls		Cis 含量 98%
Polysar Taktene	Canada Polymer Corp.	1200, 1220	

측 例로서 3 l의 Autoclave 에 無水鹽化 Cobalt (II) 1.3 gr (0.01 mole), 無水 Chlorobenzene 1 l, Diethyl aluminium chloride 4.8 gr (0.04 mole), Butadiene 200 gr 의 順으로 攪拌하면서 15°C 에 6時間 維持시키면서 Methanol 로서 重合體를 沈澱시킨다. 變化率 100%, Micro 構造는 Cis 1,4 95.2%, Trans-1,4 1.5% Vinyl 3.3% 이다.  $[\eta]^{260}$  Toluene 3.5 gel 含有率 2.3% 이다.

現在 CBR 로서 市販되고 있는 것은 <表 1> 과 같다.

### 3. CBR 의 性質

CBR 은 天然고무와 달라 側鎖에  $CH_3$  基가 없으므로 結晶性이 큰 것이다.

또한 製造法 觸媒도 다르므로 各社의 市販品인 CBR 에 따라서 性質에 있어서 若干의 差가 있는 것이다.

Diene, Budene, Ameripol, Cis-4 의 順으로 生고무의 Cold Flow 가 크며 前3 者는 거의 差가 없다. Cis-4 는 좁 큰 便이다. 現在市販되고 있는 CBR 의 生고무의 規格은 <表 2> 와 같다.

<表 2> CBR 生고무의 性質規格值

		最 低	最 高	標 準	試 驗 法
生 高 무	揮 發 分		0.15%	0.22	ASTM D 1416—62 ap
	灰 分		0.50%	0.11	"
	Mooney 粘度 ML-4 100°C	35	48	41	D 1646—62
標 準 配 合	Mooney 粘度 ML-4 100°C			67	D 1646—62
	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	50		185	D 412—62 T
	伸長率 (%)	50		570	"
	300% Modulus				"
	145°C × 25分			32	"
				66	"
				82	"

但 CBR=100, HAF=50, ZnO=3, Catalin Resin # 8318=5, Stearic acid=2, NOBS # 1=1, 2, 黃=1.4 黃化 145°C × 50分 CBR 은 約 1%의 Ionol 系 酸化防止劑 (2,6 Diterbutyl p-cresol) 을 含有한다.

CBR 은 天然고무, SBR 과 거의 同樣으로 加工할 수 있다. 100% CBR 의 경우에 빠뻳한기가 있으므로 첫 내림의 效果가 적다. 따라서 充塡劑 High Loading 의 경우는 適當한 油展油가 必要한 것이다. 또한 다른 고무, SBR 이나 天然고무와의 Blend 使用이 좋다.

Goodrich 의 Ameripol 의 경우에는 製造時에 油展油를 넣은 油展 Type 이 市販되고 있다. 이와 같은 油展 Type 에는 油展油 以外의 脂肪酸, Tackifier 따위의 加工助劑가 加해지고 있다. 고무製造時에 加해주기 때문에 加工性이 大端히 좋은 것이다.

그러면 이에 對하여 좀더 具體的으로 說明하여 보기로 하자.

一般적으로 BR 은 化學적으로 보아  $CH_3$  基 따위의 側鎖가 없고 그 위에 分子가 屈曲性이 豊富하기 때문에 R<sub>11</sub> 에 걸어도 分子相互의 滑動 때문에 첫 내림이 困難한 것은 잘 알고 있는 것이다. 이 問題의 解決手段 으로서는

- a) 化學的 方法
- b) 物理的 方法

의 두가지를 생각할 수 있다.

a) 에서는 BR 分子에 若干의 側鎖를 導入하여 주는 方法이 있다. 例로서 1,2 結合 따위가 그것이다.

그러나 이러한 BR 에서는 發熱性이나 Resilience 의 點에 惡影響이 보이고 BR 本來의 特性을 減少시키므로 좋치 못하다.

b) 에서는 例로서 NR 과 Blend 시킨다든지 或은 多量의 Carbon black 과 Process oil 과를 配合시키는 方法이 있다.

이에 의하면 若干 加工性은 改良되나 黃化物의 耐磨耗性이나 耐屈曲性, 耐龜裂性이 低下된다고 한다. 最近 Goodrich Gulf 社에서 Ameripol CB # 80 로서 加工性을 改善한 BR 이 市販되고 있으나 이것은 Synergistic normalizing agent<sup>5,6</sup> 또는 Preprocessing aid 로서 有機鹽 3%, Tackifier 3%, Process oil 8%를 添加한 것으로 未黃化 BR 의 Mooney 粘度 (ML-4 212°F) 가 38~48 인 것이 20~30%로 低下된다.

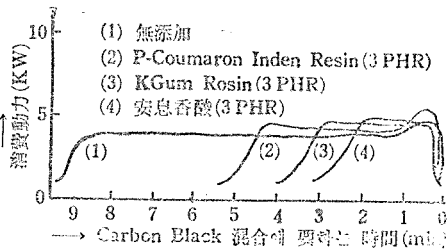
여기에 使用된 有機酸으로서는 沸點이 177°C 以上の 物質로서 水素添加 Stearic acid, 安息香酸, Oleic acid 따위이며 좋은 것은 C<sub>12-20</sub> 의 飽和 Mono carbon 酸이 다.

또한 Tackifier 로서는 Formaldehyde 와 Phenol 과의

縮合物, Coumaron-Inden Resin K Gum Resin 따위나 있으나 Alkyle 化 Phenol 과 Formaldehyde 의 縮合物이 最良이며 이 Tackifier 는 BR 의 凝集을 改善하고 또한 고무에 Carbon 이나 다른 配合劑를 混合하는 사이에 고무를 粉碎시키는 傾向을 減少시키는 作用을 한다.

또한 Process oil 로서는 VGC 가 0.79~0.90 의 範圍에 있는 것이 좋으며 成分上으로는 高度에 Paraffin 의 것과 Naphthene 系의 것까지 包含이 된다. 이러한 Normalizing agent 의 첫 내립時間은 (그림 3)과 같다.

(그림 3) Preprocessing Aid 의 効果 (300°F)



4. 配合

a) 黃化 促進劑와 黃

BR 은 Thiuram 系의 促進劑를 使用할 때는 無黃黃化가 可能하다. 黃化物이 卓越한 耐老化性을 나타낸다.<sup>7</sup>

이것은 Thiuram disulfide 가 黃化工程에서 分解되어 生成되는 Thiocarbamate 類가 黃化中에 存在하기 때문이라고 한다.<sup>8</sup> 또한 이 경우에는 配合處方上으로 亞鉛華가 꼭 必要한 것이다.

그리고 그의 配合處方은 <表 3>과 같다. Stern 氏<sup>9</sup> 등은 Phillips 社의 Cis-4 Firestone 社의 Diene NF 50 을 使用하여 Thiuram 類에 의한 無黃黃化를 行한 것은 (그림 4)와 같은 結果이다.

이것으로부터 알 수 있는 것은 Thiuram 促進劑中에서도 TET 가 優秀한 것이다. 이제 여기에 使用된 4 種의 Thiuram 系 促進劑에 關하여 各各의 有效黃含有量을 求하면 <表 4>와 같으며 TET 及 PTD 가 最小이며 P-25 가 最高이다.

다음으로 黃黃化에 있어서 黃의 添加量은 黃化物의 物性에 큰 影響을 미치게 하여 BR 의 경우는 NR 配合에 있어서 보다 조금 적은 黃量으로서 最高의 引張強度, 耐磨耗性, 耐屈曲性 따위가 얻어진다.<sup>10,11</sup>

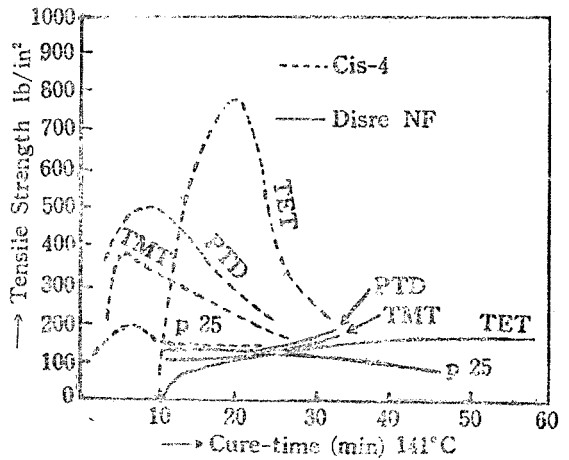
<表 3> BR 無黃黃化配合表

BR	100
Stearic acid	2
ZnO	5
Thiurams	3

<表 4> Thiuram 類의 有效黃量

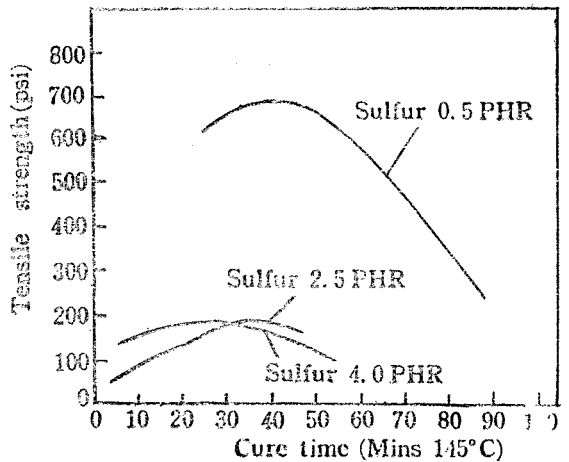
Thiuram 類	有效費 %
TET	10.8
PTD	10.0
TMT	13.3
P-25	25.0

(그림 4) BR 의 Thiuram 黃化



TET: Tetra ethyl thiuram disulfide.  
TMT: Tetra methyl thiuram disulfide  
P-25: Dipenta methylene thiuram tetrasulfide  
PTD: Dipenta methylene thiuram disulfide

(그림 5) 黃量과 引張強度와의 關係



〈表 5〉 黃黃化配合例

Cis BR (47 ML-4 100°C)	100
Stearic acid	3
Lecithin	1.4
Triethanolamine	0.1
ZnO	3.0
DM	1.0
S	Shown (그림 5)

例로서 黃化促進劑로서 DM 을 使用하여 〈表 5〉와

같은 配合에 의한 것이 다음으로 遲効性的 Sulphenamide 系 黃化促進劑에 對하여 생각하여 보기로 하자.

이 系統의 促進劑는 BR 나 IR 과 같은 Sterio rubber 의 黃化에 普通으로 使用된다. 이에 關하여는 David 氏<sup>12</sup> 等의 仔細한 研究가 있다. 例로서 ACC 社의 "Cydac", "NOBS No. 1", "NOBS Special", "DIBS" 及 Monsanto 社의 "NS" 及 "26"을 使用하고 黃量과 促進劑量의 Scorch time 에 미치는 Effect 를 測定한 結果는 〈表 6〉과 같다.

〈表 6〉 Sulphenamide 系 促進劑 及 黃量

配合比 (PHR)		Scorch time (分 ML 268°F)					
黃	促進劑	Santocure NS	Santocure 26	Cydac	NOBS No. 1	NOBS Special	DIBS
1.5	0.9	19.0	23.0	19.6	27.0	30.0	34.0
1.5	1.2	19.0	27.5	15.0	24.0	28.5	30.0
1.75	0.75	19.0	25.0	16.0	20.8	23.5	31.0
2.4	0.5*	20.0	26.8	17.3	21.8	24.5	32.0

\* High Sulphur Level 을 Compensate 시키기 爲하여 Vultrol(Goodrich 社의 Retarder) 0.5 PHR 添加

이로부터 BR 의 경우에는 DIBS 가 最高의 Scorch 防止能을 가지는 것을 알 수 있다. (但 BR 은 Phillips 社의 Cis-4)

다음으로 A 及 B 와 같은 老化條件에 있어서 各 試料의 引張強力 및 伸長率의 保持率 다시 發熱性에 關한 Data 를 〈表 7, 8, 9〉에 表示한다.

A: Oxygen bomb at 80°C and 300 pounds O<sub>2</sub> pressure 48 hrs

〈表 7〉 引張強度的 保持率 (%)

Average-Last 6 Cures (30, 45, 60, 90, 120 and 200 minutes) Cured at 292°F

促進劑	老化條件	1.5% Sulfur	1.5% Sulfur	1.75% Sulfur	2.4% Sulfur
		0.9% Accel	1.2% Accel	0.75% Accel	0.5% Vultrol 0.5% Accel
Cydac	A	53	61	48	47
	B	47	50	48	39
NOBS No. 1	A	51	56	49	49
	B	48	55	49	39
NOBS Special	A	52	56	48	40
	B	46	56	50	38
DIBS	A	44	48	45	50
	B	44	54	46	49
Santo NS	A	51	64	50	40
	B	49	57	47	36
Santo 26	A	52	55	47	49
	B	48	51	47	36

B: Cell oven at 100°C-72 hrs

또한 이러한 一連의 實驗의 基礎 配合를 〈表 10〉에 表示한다.

그리고 BR 과 SBR 과의 25-75 Blend 品에 대하여는 HAF Black, 30 ISAF Black 에는 25 Philrich #5, 2 Stearic acid, 2 ZnO, 3 BLE-25, 1 S, 1.65 Santo Cure 26, 1.20 인 配合에 있어서 Max. 의 物理的 性質을 나타낸다.

〈表 8〉 伸長率의 保持率 (%)

Average-Last 6 Cures (30, 45, 60, 90, 120 and 200 minutes) Cured at 292°F

促進劑	老化條件	1.5% Sulfur	1.5% Sulfur	1.75% Sulfur	2.4% Sulfur
		0.9% Accel	1.2% Accel	0.75% Accel	0.5% Vultrol 0.5% Accel
Cydac	A	68	73	65	61
	B	51	56	53	37
NOBS No. 1	A	66	70	67	63
	B	48	51	51	36
NOBS Sp.	A	67	66	66	61
	B	47	52	52	36
DIBS	A	59	61	64	58
	B	45	49	50	35
Santo NS	A	66	80	67	63
	B	49	55	53	36
Santo 26	A	66	73	64	62
	B	47	51	50	34

<表 9>

Heat build up and blow out time\*

促進劑	加硫時間 (分 292°F)	0.9% Accel 1.5% Sulfur		1.2% Accel 1.5% Sulfur		0.75% Accel 1.75% Sulfur		0.5% Accel, 0.5 Vultrol, 2.4% Sulf.	
		Heat Build up 10 min. Time Avg. Avg. T°F min.	Blow out Time Avg. T°F min.	Heat Build up 10 min. Time Avg. Avg. T°F min.	Blow out Time Avg. T°F min.	Heat Build up 10 min. Time Avg. Avg. T°F min.	Blow out Time Avg. T°F min.	Heat Build up 10 min. Time Avg. Avg. T°F min.	Blow out Time Avg. T°F min.
Cydac	30	—	—	70.5	22.5	74	13.5	105	15
	45	127	12.3	67.5	26	103	13	105	14
	60	113	12.0	81	29	92	12	—	—
NOBS No. 1	30	—	—	58	32	81	14	83	25
	45	111	14.7	70	37.5	73	12.5	83	18
	60	103	14.0	82	35	107	14	—	—
NOBS Special	30	—	—	53	39	79	13	110	44
	45	85	15.5	64.5	42	83	13	105	27
	60	110	14.7	72.5	24	90	13	—	—
DIBS	30	—	—	76.5	21.5	—	7.5	128	30
	45	128	10.5	70	36.5	87	16	97	16
	60	130	13.0	73	27	80	15.5	—	—
Sant NS	30	—	—	66.5	18.5	75	16	83	21
	45	103	12.5	78	32.5	69	14	97	21
	60	111	13.5	81.5	24.5	90	15	—	—

\* Constant load method A. Goodrich Flexometer, 175 psi.

<表 10>

Sulphen amide系 促進劑에 의한 基礎配合

BR (Cis-4)	50
NR (Smoke Sheets)	50
HAF Black	53
Sundex 53*	15
ZnO	4
Stearic acid	2.5
老防 D	1
BLE-25	1
S	任意
Accelerator	任意

\* Sun oil comp.의 Aromatic process oil

또한 參考키 위하여 遲効性 促進劑를 使用하였을 때에 最高黃과 促進量을 天然 고무, SBR, BR/NR=1/1의 4種의 고무에 대하여 比較한 Dadson<sup>13</sup>의 Data를 <表 11>에 表示한다. 本表로부터 알 수 있는 것과 같이 Sulphenamide 促進劑의 경우도 Thiazole系 促進劑의 경우와 같이 BR의 最適黃量은 第一 적은 것이다.

<表 11> 最適黃量의 比較

Rubber Comps	SBR	BR	50 BR / 50 SBR	NR
S	1.8	1.5	20	2.5
Accelerator (CZ)	1.2	0.9	0.7	0.5

또한 Mercaptane類 로서도 黃化를 遲延시키고 架橋度를 低下시키는 것이 있다. 2-Mercaptothiazoline N-( $\alpha$ -Naphthyl)-thioglykolsäureamide, 2-Mercaptoäthanol, n-Dodecylmercaptan,  $\alpha$ -Thionaphthol, 及 Tetrahydrothio Naphthol 이 그 것이다.

BR의 Modulus는 黃化促進劑에 Dibenzimidazolyl disulfide를 使用하고 다시 이에 少量의 Naphthylene-1,5-Diisocyanate (1,5-NDI)를 添加하므로써 2배가 向上 된다고 한다.

그리고 BR은 黃化促進度가 適當하면 SBR나 NR보다도 少量의 黃量이며 Tight cure가 얻어지는 것은 (그림 5)와 <表 11>에서 表示되었으나 同時に 黃量을 變化 시킴으로서의 引張強度, Rebound特性, Tread磨耗度 따위에도 크게 左右된다.<sup>14</sup> 이러한 關係를 (그림 6, 7)에 表現하였다.

(그림 6)에서 아는 바와 같이 引張強度는 黃量 1.0 PHR에서 Pick가 있다. Rebound는 2.0 PHR에서 上昇을 하고 있다.

따라서 100% BR에 있어서는 引張強度와 Rebound와의 Balance로부터 黃量은 1,4PHR가 最適이라고 말할 수 있다.

또한 BR/SBR=50:50의 경우의 Tread用으로서 最高의 耐磨耗性을 주는 데에는 黃量을 淸 減少시키지 않으면 아니 되기 때문에 이것과 同時に 黃化速度를 높이고 黃化時間과 溫度와의 相關關係를 適當히 保持하도록 研究 할 必要가 있다.<sup>15</sup>

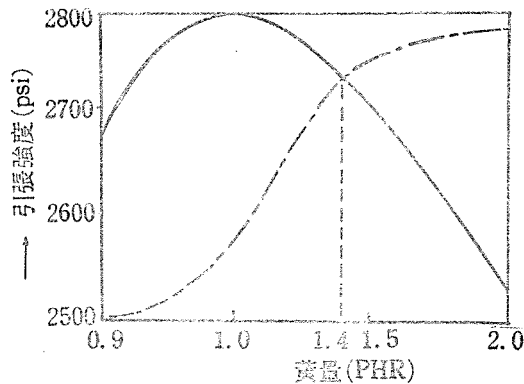
現在 推奨되고 있는 BR 50 配合油展 SBR Tread 用の 代表的 配合例를 <表 12>에 나타 낸다.

<表 12> BR/SBR Blend tread 配合表

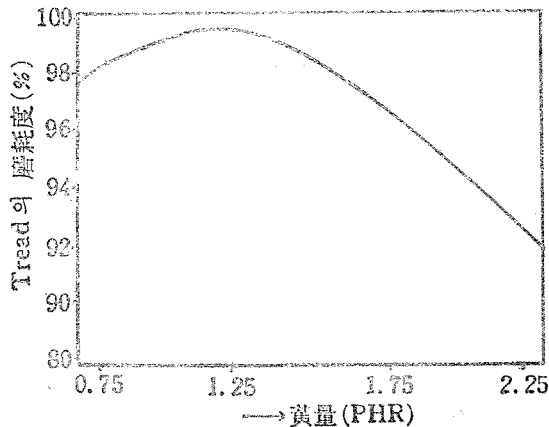
品 名	配 合 比
OE-SBR	68.75
BR	50.00
ISAF Black	60.00
中級 Process oil	—
Wingstay	2.00
Paraffin wax	2.00
Stearic acid	2.00
DM	0.70
D	0.70
ZnO	3.00
黃	1.75
計	190.00

\* 最適黃化 275°F 40分

(그림 6) 引張強度 Rebound 와 黃量



(그림 7) Tread 磨耗度 와 黃量



한편 NR/BR 의 Blend 의 경우 黃이 적으면 發熱性이 惡化된다. 그러나 黃量을 增大하여 發熱을 改良시키면 이제는 粘着에 對한 抵抗性及 耐磨耗性이 低下된다. 故로 平均하여 良好한 性質을 附與하기 위하여는 1.50~1.75% HPR 이 좋다.

b) Process oil

一般的으로 使用되는 것으로는 石油系 Process oil 中 Naphthene 系의 것은 引裂에 對하여 抵抗性을 向上시키고 發熱性도 좋으나 芳香族系보다도 좋은 結果를 가져오게 하나 一方 芳香族系 Oil 은 混合이 容易하며 또한 引張強度를 增大시키는 作用을 가진다. 이제 BR 의 特性에 미치는 Oil 의 種類의 Effect 에 대하여 大略 다음과 같은 傾向을 綜給하면 <表 13> 과 같다.

<表 13> Process oil 의 種類와 Br 의 物性

Process oil (VCG)	Paraffin系 (0.76~0.85)	Naphthene系 (0.85~0.90)	芳香族系 (0.90以上)
物 性			
發 熱 性	良	良	不良
反 撥 彈 性	大	中	小
引 張 強 度	小	中	大
300% Modulus	大	大	小
伸 長 率	小	中	大
黃 化 速 度	速	速	遲
Mooney scoroh (MS 5)	短	短	長

Coumaron-Inden Resin 과 같은 Process oil 代身으로 少量 使用하는 것도 있으나 加工性及 物性으로 부터 보면 그 效果에 關하여 期待가 아니 된다. 例로서 引張強度, 300% Modulus, 硬度, 反撥彈性 發熱性 따위는 Coumaron-Inden Resin 의 使用에 의한 劣化가 일어난다. 또한 Process oil 量과 物性과의 關係에 對하여는 <表 14>에 表示되었으나 이 以外에 Process oil 量을 增大시키면 反撥彈性이 적어지고 Permernt set 는 크게되는 傾向이 보인다. (100% BR) 또한 BR : SBR 의 1 : 1 配合品을 Roll 에서 내림을 할 때에는 發熱이 크게되나 Process oil 을 添加하면 그의 量과 함께 加工溫度는 <表 15>와 같이 低下된다.

<表 14> Process oil 量과 物性

物 性	Process oil (PHR)	50% SBR 50% BR	100% SBR	NR
引張強度 (Psi)	0	2800	4000	4200
	10	2800	3200	4025
	20	2675	2825	3425
Rebound (%) 200°F	0	68.3	66.2	78.2
	10	71.2	64.0	78.8
	20	71.9	62.5	78.8



<表 15> Process oil 量과 加工溫度

Oil 量 (PHR)	0	10	20
溫度 °F	290	280	260
溫度 °C	143.3	137.8	126.7

다음으로 BR : NR=1 : 1 配合品을 Truck tire 用으로 사용되는 경우의 最適加工條件에 關하여는 Weissert<sup>16</sup> 氏等이 統計的 手段에 의하여 詳細히 檢討되어 왔으나 Process oil 을 增加시키고 Carbon black 을 減少시키면 고무의 伸長이나 引張強력이 增大되고 低發熱性이라는 特徵도 顯著히 나타 난다고 한다.

c) Carbon black

Tire 用 Carbon 의 選定에 있어서는 고무의 Carbon black 에 對한 感應性과 選擇性을 十分으로 考慮할 必要가 있다. SBR 에 있어서도 同様 或은 그 以上の BR 의 경우에는 注意하지 않으면 아니 된다.

Carbon black 이 不適當할 경우는 簡單히 Gel 化를 일으킬 뿐만 아니라 Tire 의 磨耗性에도 顯著한 差가 나타나기 때문이다.

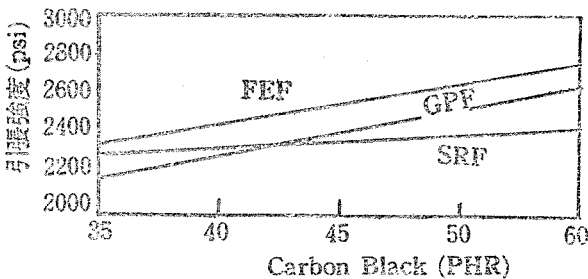
例로서 天然고무나 SBR 에 第一 많이 사용되는 것이 HAF 와 BR 用으로서 勸獎되고 있는 ISAF<sup>14, 15, 17, 18</sup>와 Tread 磨耗度에 對한 Effect 를 <表 16>에 表示하였다. 이것으로부터 ISAF 은 HAF 보다 더욱더 BR 에 適合한 것을 알 수 있다.

또한 Carcass 用으로서 天然고무와 1 : 1로 配合할 경우에는 Carcass 用 Black 으로서는 一般的으로 사용되는 SRF, GPF, FEF 의 三種이 어느 것이나 優劣없이 使用할 수 있는 것이다. (그림 8, 9 參照)

<表 16> Carbon black 과 磨耗度

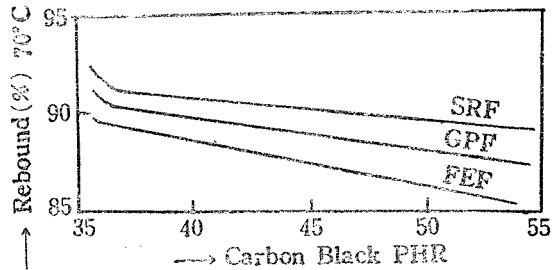
Carbon black	Tread 磨耗度	
	50% SBR 50% BR	50% NR 50% BR
ISAF	100	100
HAF	70	88

(그림 8) Carbon black 과 引張強度



또한 Tread 用, Carcass 用을 不拘하고 40~55% PHR 程度의 Carbon black 을 使用하게 되는데 이경

(그림 9) Carbon black 과 Rebound



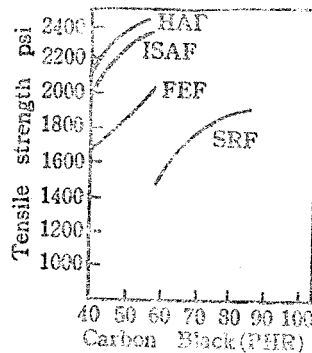
우에는 5~8 PHR 의 Process oil 을 使用하면 좋다고 한다.<sup>10</sup> 또한 BR 과 SBR 의 1 : 1 配合의 경우에는 Carbon black 62 PHR, Oil 30~32 PHR 가 좋다고도 한다.<sup>19</sup>

이와 같이 Carbon black 과 process oil 의 最適使用條件下에 있어서는 BR 의 欠陷인 疝疔性이 어느 程度 改良되는 것이라고 한다.

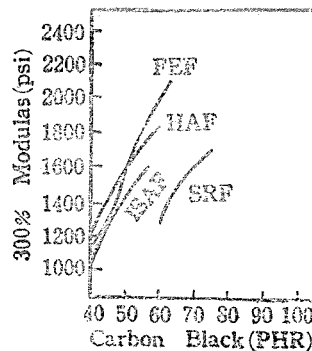
以上은 BR 과 SBR 또는 NR 과의 Blend 品에 關하여서의 知見이나 100% BR 에 對하여는 Carbon black 의 檢討를 행한 Data 는 (그림 10~14)에서 나타내 준다.<sup>20</sup> 여기서도 ISAF 가 BR 에 第一 適合하다는 것을 알 수 있다.

또한 White carbon 에 對하여는 Otto 의 研究가 있으므로 參照하여 주시길 바랍니다.<sup>21, 22</sup>

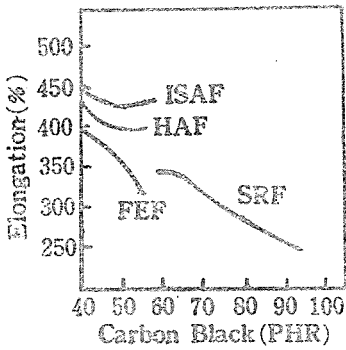
(그림 10) 引張強度



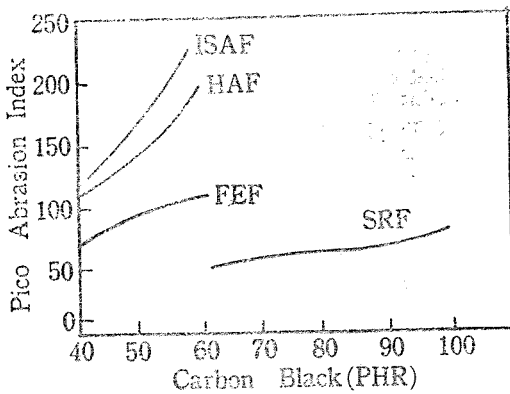
(그림 11) 300% Modulus



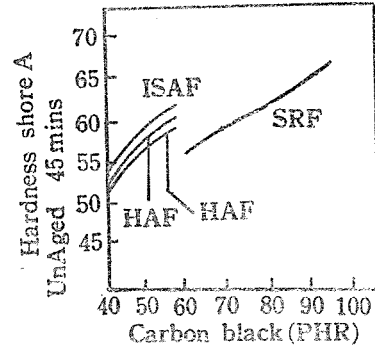
(그림 12) 伸 長 率



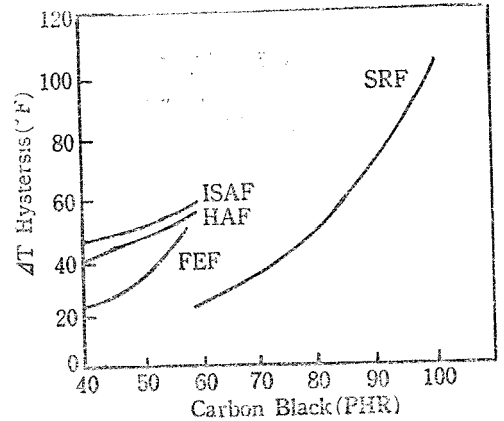
(그림 14) 耐 磨 耗 性



(그림 13) 硬 度



(그림 15) Hysterises



d) 老化防止劑

BR의 耐老化性은 NR과 SBR의 中間位置에 있는 것이다. NR은 老化에 의하여 軟化되고 SBR은 硬化되는에 對하여 BR은 老化에 의하여 多少 軟化되는 傾向이 있다. 이 理由는 Tobolsky氏<sup>23</sup> 등의 研究에 의하여 NR의 老化가 主로 Chain-scission 만의 의하여 일어나는데 對하여 BR에서는 Chain-scission Cross-linking도 일어나기 때문이라고 생각된다.

Lumb<sup>24</sup>氏는 NR, Cold SBR及 BR의 熱老化後의 引張強度及 伸長率을 比較하고 있으나 (그림 16)으로 부터 알 수 있는 바와 같이 BR의 耐老化性은 高溫에 있어서 顯著히 나타나고 있다.

이와 같이 BR의 耐老化性은 SBR이나 NR보다도 優秀하나 보다 一層 老化에 對하여 安定化 시키기 爲하여는 老化防止劑를 역시 添加하는 것이 必要한 것이다. 特히 NR이나 SBR과의 Blend品에서는 NR나 SBR의 含量

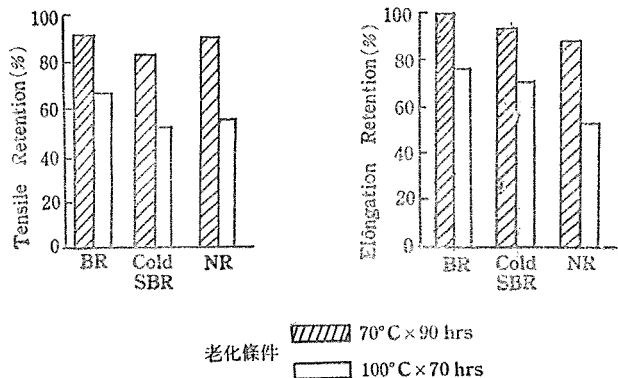
과 함께 耐磨耗性이나 耐老化性을 減少시킴으로서 Antioxidant의 使用은 絶對 必要한 것이다.

그리하여 Cis-1,4含量 98%의 BR及 그의 BR과 NR의 Blend品에는 어떠한 老化防止劑가 適當하나 아니냐 하는 것이다.

i) 100% BR의 경우

<表 17>에 表示된 基礎配合에 의하여 <表 18>에 表示된 11種의 老化防止劑에 對하여 試驗을 行하였다.

(그림 16) 引張強度와 保持率, 伸長率의 保持率



다음의 8品種이 熱老化에 對하여 特效가 있는 것을 發見하였다. 즉 이것은 <表 18>에 나타난 No. ①, ③, ⑤, ⑥, ⑦, ⑧의 7品種이다.

또한 Amine 系의 老防劑는 BR 에 있어서는 一般的으로 黃化를 活性化시키고 Phenol 系의 老化防止劑는 거의 影響을 미치지 않는 事實과 黃使用量을 내리면 耐老化性이 改善하는데 對하여도 報告되고 있다.

<表 17> 老防 Screening 基礎 配合

BR (Ameripol CB 880)	114
ISAF	53
ZnO	4
Naphthenic oil	3
CZ	0.85
S	2
老防	2

ii) BR 과 NR 의 Blend 品의 경우

<表 19>에 나타난 各 配合의 試料 及 Antiozonant 를 添加하지 않는 各 配合의 試料에 對하여 158°F × 300 Psi O<sub>2</sub> 及 212°F (Air 中)의 두가지 試驗을 行하여 <表 20>을 얻었다.

<表 18> 供試老防劑

No.	化 合 物 品	商 品 名
1	2, 6-Di-tert-butyl-p-cresol	Tenamene 3
2	Tri-(nonyl phenyl)-phosphite	Polygard
3	2, 2'-Methylene bis (6-tert-butyl-p-cresol)	Antioxidant 2246
4	Hindered phenol	Wingstay T
5	Polymerized trimethyl dihydro quinoline	Age Rite Resin D
6	50% D + 25% DPPD + 25% 4,4'-Dimethoxy diphenylamine	Thermofix A
7	Mixture of 65% Diarylamine ketone Cond. prod. and 35% DPPD.	Flexamine G
8	N,N'-Bis-(1-methyl heptyl)-p-phenylene diamine	UOP 288
9	N,N'-Di-2-octyl-p-phenylene diamine	Eastzone 30
10	Mixed Diaryl-p-phenylene diamine	Wingstay 100
11	N-Phenyl-N'-Iso propyl-p-phenylene diamine	Flexzone 3G

<表 19> Recipes, Scorch data, and unaged physical properties of protected BR compound

Recipes	1A	3A	5A	6A	7A	8A
BR (Ameripol CB 880)	114.0	91.2	68.4	45.6	22.8	0.0
Nr (#1 RSS Premasticated)	0.0	20.0	40.0	60.0	80.0	100.0
ISAF Black	55.0	51.0	45.5	45.0	45.0	45.0
Stearic acid	—	0.7	1.4	1.9	2.2	2.5
ZnO	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Naphthenic oil	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
UOP 288	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Agerite Resin D	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
NOBS Special	1.60	1.34	1.08	0.80	0.60	0.40
S	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
Comp Mooney (ML-4212°F)	48.5	46.0	41.0	47.5	50.0	52.5
Mooney Scorch (ML 280°F)	—	—	—	—	—	—
T <sub>5</sub>	10.1	10.9	12.0	7.5	7.5	5.0
T <sub>35</sub>	11.5	12.4	13.5	8.9	8.9	7.9
T <sub>150</sub>	1.4	1.5	1.5	1.4	1.4	1.8
Unaged Physical Properties						
Opt. Cure 284°F (min)	40	40	42	33	35	37
Shore A <sub>2</sub> Hardness	63	62	60	59	59	60
Tensile Strenth (psi)	2400	2600	2780	3410	3870	4020
300% Modulus (psi)	1800	1720	1540	1310	1380	1350
200% Modulus (psi)	900	870	750	660	680	650
100% Modulus (psi)	300	300	250	260	260	240
Elongation (%)	350	400	430	560	580	610

이러한 Data로부터 알 수 있는 것은 NR의 配合割當이 40%을 지나면 耐老化性은 急激히 減少된다. (酸素氣流中), 또한 老化時間도 48時間을 經過하면 老化가 急速히 進行되는 것이다.

또한 耐磨耗性에 對하여서는 NR의 配合割當의 增加와 함께 急激히 低下된다. 그리고 老化防止劑의 添加에 의하여 老化過程에 있어서 耐磨耗性의 低下를 어느 程度까지 防止할 수 있다는데 對하여서도 報告되어 있다.

一方 BR Maker는 各各의 製品에 使用할 老化防止劑를 Catalog 其他에 發表되고 있으나 이것을 綜合하면 <表 21>과 같이 되며 이러한 것은 所謂 BR用 老化防止劑의 最大 公約數의인 것이다. 다음으로 Ozone 老化防止劑에 對하여 이야기를 하자.

BR의 主要用途는 自動車 Tire 이기 때문에, Ozone에 의한 劣化의 防止는 重要한 問題가 되는것은 말할 餘도 없을 것이다.

<表 20>

A tread stocks aged in oxygen (158°F-300 Psi)

Recipe No. BR/NR	Control-Comps. No. Antioxidant								Protected-2.0 PHR Antioxidant					
	1 100/0	2 90/10	3 80/20	4 70/30	5 60/40	6 50/50	7 40/60	8 30/70	1A 100/0	3A 80/20	5A 60/40	6A 40/60	7A 20/80	8A 0/100
Hours aged	% Retention of Tensile Strength													
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
24	90	91	96	94	103	80	57	46	94	89	100	103	97	101
48	86	88	75	88	87	48	35	19	93	88	95	93	92	85
72	84	89	65	73	66	31	17	14	93	85	88	77	80	76
96	81	89	58	60	48	21	13	13	90	82	80	66	59	75
120	69	63	56	46	37	17	13	2	81	72	80	55	55	61
Hours aged	% Retention of Elongation													
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
24	84	88	86	90	100	85	68	60	97	93	95	96	95	92
48	84	88	69	79	89	58	52	50	94	88	91	89	88	90
72	84	84	69	64	70	43	29	17	91	83	81	79	81	85
96	77	78	56	59	57	30	27	3	86	78	72	71	78	85
120	61	56	56	49	45	28	20	2	71	70	72	61	64	75

B. Tread Stocks Aged in Air (212°F)

Recipe No. BR/NR	1	2	3	4	5	6	7	8	1A	3A	5A	6A	7A	8A
	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	40/60	20/80	0/100	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	0/100
Hours aged	% Retention of Tensile Strength													
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
24	84	83	71	67	60	52	43	43	88	80	86	84	82	95
48	73	77	63	57	50	31	20	20	79	73	67	60	58	73
72	66	76	61	52	44	26	15	11	73	69	53	42	29	36
96	66	75	61	49	40	23	14	9	72	65	44	38	25	26
120	72	69	54	42	33	19	—	8	79	56	44	30	21	20
Hours	% Retention of Elongation													
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
24	68	69	58	59	61	51	54	60	77	70	72	71	76	87
48	65	59	53	46	46	40	38	50	66	60	63	54	60	79
72	61	56	53	44	41	28	27	37	60	53	51	41	38	51
96	58	50	44	41	34	25	20	22	57	50	44	38	31	41
120	52	47	36	33	32	19	14	15	54	45	42	30	26	34

<表 21> BR 用 老 化 防 止 劑

化 合 物 名	
汚 染 性	N, N'-Diphenyl-p-phenylene diamine
	Phenyl-β-naphthylamine
	Diphenylamine/Acetone cond. prod.
	Phenyl-β-naphthylamine/Acetone cond. prod.
	Mixed diaryl-p-phenylene diamine
非 汚 染 性	Polymerized 2, 2, 4-trimethyl dihydroquinoline
	Trinonyl phenyl phosphite
	2, 2'-Methylene bis 6-tert-butyl-p-cresol
	2, 2'-Methylene bis 6-tert-butyl-4-ethyl phenol

Sturrock<sup>25</sup>氏 등은 <表 17>에 나타나 있는 其礎配合에 의하여 <表 18>에 있는 11種의 化合物을 使用하여 應力緩和法에 의한 Ozone 劣化를 測定하여 <表 22>에 나타나 있는 結果를 얻었다. (表中 Antiozonant No.는 <表 18>의 No.와 一致된다.) 이것으로 부터도 BR의 Ozone 劣化防止劑로서의 效果가 있는것은 Amine type에 限하고 그외에도 N-phenyl-N'-Isopropyl-p-phenylene diamine이 卓越하다는 것을 알 수 있다.

一方 Polymer corporation의 P. B. Lumb<sup>11</sup>의 報告에 의하면 BR用 Ozone 劣化防止劑로서는 NBC (Dupont社 Ni-dibutyl dithio carbamate)와 Wax의 併用,

應力緩和에 의한 Ozone 劣化 防止劑의 性能比較

<表 22> % Retention of 100% Modulus (25pphm-100°F 25% Elongation)

Test Antiozone No.*	Static test (Hours Aged)										Dynamic test (Hours aged)					
	0	16	32	48	64	80	96	112	128	144	0	16	32	48	64	80
1	100	64	42	—	—	—	—	—	—	—	100	67	46	—	—	—
2	100	63	41	—	—	—	—	—	—	—	100	71	50	—	—	—
3	100	56	33	—	—	—	—	—	—	—	100	62	43	—	—	—
4	100	63	42	—	—	—	—	—	—	—	100	66	46	—	—	—
5	100	65	40	—	—	—	—	—	—	—	100	78	60	45	—	—
6	100	69	50	—	—	—	—	—	—	—	100	75	60	50	—	—
7	100	69	50	—	—	—	—	—	—	—	100	77	61	48	—	—
8	100	97	88	79	64	50	—	—	—	—	100	96	77	63	50	—
6	100	98	90	77	63	48	—	—	—	—	100	96	77	62	50	—
10	100	76	61	53	45	—	—	—	—	—	100	89	76	68	59	—
11	100	99	98	95	91	85	80	74	66	53	100	98	90	76	62	50
Blank	100	66	44	—	—	—	—	—	—	—	100	70	51	—	—	—

\* <表 18> 參照.

或은 “4010” (Bayer社, N-Phenyl-N'-cyclohexyl-p-phenylene diamine) “UOP” 88 (U.O.P.社 N,N'-Bis 1-ethyl-3-methyl pentyl)-p-phenylene diamine 등이 좋으나 特効가 있는 것은 “UOP 88”라고 한다. 例로서 3 PHR을 添加한 試料를 40% 伸張下 25 pphm의 Ozone 氣流中 500時間 保持하여도 全然龜裂이 生成되지 않는다고 한다.

5. 黃 化

黃化法으로서는 光照射에 의한 方法<sup>26, 27</sup>, 過酸物과 Amine類에 의한 方法<sup>27</sup> 등이 있으나 工業的 見地로 보면 實用的이 안 된다.

黃化機構에 對하여는 Bateman<sup>28</sup>, Dogadkin<sup>29</sup> 따위의 研究가 있으나 한낱 Radical反應이라고 하는 結論으로 되어지고 있다.

6. 用 途

以上 記述한 바와 같이 BR은 耐磨耗性, 低發熱性, 反撥彈性, 電氣特性, 負荷特性, 吸收性, 耐寒性 따위의 點이 優秀하기 때문에 各種 用途가 있으나 例를 들면 아래와 같다.

- a) Time                      b) Floor tyle              c) Guly ball
- d) 電線 Cable              e) Sponge                  f) V-belt
- g) Motor나 機械類의 Mount    h) Sand blast mate
- i) 高速絞 Roll              j) Press bat              k) 印刷 Roll
- l) 로우스                      m) Pump 隔膜              n) Conveyer belt
- o) 靴類                      p) 고무引布 따위 이다.

參 考 文 獻

1) Belg, P., 551, 851.

- 2) W. W. Crouch, G.R. Kahle, Petrol, Refiner 37, 187, 1958.
  - 3) G. Kraus, J.N. Short, V. Thornton, Rubber and Plastics Age 38, 880 (1957)
  - 4) Belg, P., 573, 680
  - 5) Goodrich 特公昭 38—14029 (1963)
  - 6) Sarbach: Rubber World 146, 68 (1962)
  - 7) Angert and Kuzminskii: Kauchuk i Rezina, 19, 19, 15, 1960.
  - 8) Morrison, et al: IRI Tran Saction, 22, 189 (1946)
  - 9) Stern and Mead: Rubber Plastics Age 42, 450 (1961)
  - 10) J. E Capitt: 러버어다이제스트 14 No. 9, 70 (1962)
  - 11) Macht "Compounding and Processing Cis 1,4 Poly butadiene" (polymer Co)
  - 12) Davis, et al; Rubber World. 147, 61 (1962) Dec. 54, 1963.
  - 13) Dadson; Rubber Plastic Age 43, 1132 (1962)
  - 14) Brown, et al 러버어다이제스트 14 No. 10, 56 (1962)
  - 15) Rubber Plastic Age, 42, 1341 (1961)
  - 16) Weissert, et al: Rubber Age 92, 263 (1962)
  - 17) Rubber World, 145, 73 (1962)
  - 18) Rubber World, 146, 73 (1962)
  - 19) Lock Wood Rubber Age 92, 263 (1962)
  - 20) Goodrich Gulf: "Carbon black Evaluation in Ameripol CB" (1961)
  - 21) Otto Kautschick, U. Gummi 16, 322 (1963)
  - 22) Otto Kautschuk U. Gummi 16, 377 (1963)
  - 23) Tobolsky, et al: J. Appl. Polym. Sci 2, 186 (1959)
  - 24) Lumb: 러버어 다이제스트 14. No. 1, 18 (1962)
  - 25) Sturrock et al: Rubber Age 92, 723 (1963)
  - 26) Dogadkin, et al: Rubber Chem. Technol. 33, 199 (1960)
  - 27) Y. S. Znev: Rubber Chem. Technol 32, 557 (1959)
  - 28) Batemar et al: Rubber Chem. Technol. 25, 15 (1952)
  - 29) Dogadkin, et al. Rubber Chem. Technol 29, 917 (1956)
- 後 記 :
- Stereo rubber 인 Stereo poly butadiene 이나 Stereo isoprene 에서도 從來의 天然고무나 다른 合成고무에 比하여 여러가지의 優秀한 性質을 가지고 있다는 것이다. 그리고 原材料의 Tire 에 應用適否 評價에 關하여 考慮하여야 할 要因으로서는
- i) 製品性能 ii) 加工性能 iii) Cost
- 따위의 點을 檢討하지 않으면 아니 될 것이다.
- 특히 Tire 의 製品性能에 대하여 要求되는 性能이 大 端히 複雜하기 때문에 Polymer 의 評價에 關한 것도 極히 難點이 많은 것이다. 즉 要求되는 製品性能에 關하여는 耐久性 즉 耐磨耗性, 耐집평, 갓팅性 및 耐屈曲 疲勞性에 더욱 最近에는 타는맛, 操縱性, 騒音, 制動 性能 及 燃料消費 따위가 要求되고 다시 이러한 性能에 各 構成要素 즉 原料고무, 配合藥品, 纖維, 構造 及 加工條件, 다시는 使用條件 즉 道路事情, 走行方法, 使用車輛, 外圍條件 따위의 影響이 極히 複雜하게 交錯되고 있는 點으로 보아 Stereo poly butadiene 의 使命感이 어느 合成고무 보다도 重要的 位置에 놓여져 있음은 勿論, 이에 Tire 應用에 關한 檢討 및 把握과 充分한 分析이 至急히 要望됨을 強調하고 이 方面에 많은 研究가 늦은 感은 있으나 至急工事が 아닌가 생각되는 바 입니다.

( 끝 )