

&lt;技術資料&gt;

# Synthetic Rubber의 하나의 問題點

仁荷工大 合成ゴム研究室

李 賢 五

## 目 次

1. 緒 言
2. 合成ゴム의 歷史
3. 合成ゴム의 特徵과 問題點
4. 粘着原理
5. 天然ゴム의 粘着性
6. 合成ゴム의 粘着性

650 萬 LT에 達하여 그中 天然ゴム 270 萬 LT, 合成ゴム 380 萬 LT이며 合成ゴム 使用率은 60%로 推定된다. 이러한 率로서 增加된다고 생각하면 1970年에는 新ゴム 全消費量은 約 800 萬 LT으로 合成ゴム 便用率은 63%에 가까워 合成ゴム의 優位性이 立證되고 있음을 알 수 있다.

다음으로 표 1에 世界重要國의 合成ゴム 使用比率推移와 표 2에 世界重要國의 人口 1人當의 신고무消費推移를 쳐어 보기로 하자.

## 1. 緒 言

今世紀에 있어서 人類文化의 急速한 發達과 함께 우리들의 近代生活은 漸次로 Speed化, 合理化, 能率化를 強制當하는 한편 文明의 恩惠를 보다 많이 享有하게 되는 反面 社會環境으로부터 오는 여러가지의 物理的乃至 心理的인 Stress의 比例的急增도 또한 不可避하게 되었다.

그리하여 이러한 Stress의 緩衝材로서의 弹性ゴム材料의 利用이 一層 廣範圍한 分野에 까지 擴大되어 가고 있다.

그림 1에 나타난 바와 같이 世界 新ゴム 消費量은 해를 被아 急激한 上昇曲線을 나타내고 1968年에는

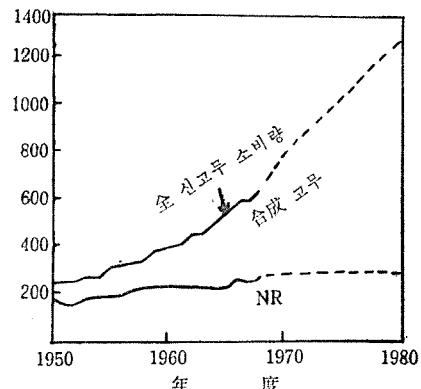


그림 1. 1950~1980 年의 世界의 신고무 消費推移

표 1. 世界重要國의 合成ゴム使用 比率推移 (1950~1968) (%)

| 國別<br>年別 | 美 國  | 캐나다  | 英 國  | 佛 國  | 西 獨  | 日 本  | 世界平均 |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|
| 1950     | 42.8 | 32.9 | 1.2  | 6.7  | 4.1  | 0.2  | 25.2 |
| 1960     | 69.3 | 61.4 | 39.2 | 41.6 | 41.7 | 26.8 | 46.5 |
| 1962     | 73.1 | 67.7 | 44.0 | 46.4 | 47.9 | 35.5 | 49.8 |
| 1964     | 75.1 | 69.3 | 47.8 | 52.7 | 53.3 | 44.0 | 55.0 |
| 1965     | 75.0 | 69.2 | 49.4 | 54.6 | 56.9 | 46.8 | 56.0 |
| 1966     | 75.3 | 69.7 | 51.2 | 57.2 | 57.4 | 50.7 | 56.0 |
| 1967     | 76.9 | 70.5 | 52.8 | 59.5 | 58.7 | 52.9 | 58.0 |
| 1968     | 77.6 | 69.6 | 53.6 | 59.6 | 59.8 | 57.3 | 58.0 |

註 國際ゴム研究會月報 ※ 1968年은 推定

표 2. 世界重要國의 人口 · 人當의 신고무消費推移 (kg/人/年)

| 國別<br>年別 | 美國    | 캐나다  | 英國   | 法國   | 西獨   | 日本   | 伊太利  | 荷蘭   | 부라질  | 印度   |
|----------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 1963     | 9.46  | 6.43 | 5.90 | 6.44 | 5.30 | 5.16 | 3.37 | 3.55 | 2.90 | 0.93 |
| 1964     | 10.22 | 6.91 | 6.50 | 6.71 | 5.67 | 5.70 | 3.80 | 3.52 | 3.35 | 0.94 |
| 1965     | 10.73 | 7.20 | 6.20 | 6.55 | 5.66 | 6.21 | 3.85 | 3.88 | 3.37 | 0.80 |
| 1966     | 11.41 | 7.79 | 6.88 | 6.15 | 6.11 | 6.20 | 4.43 | 4.30 | 3.72 | 0.99 |
| 1967     | 10.79 | 7.65 | 6.86 | 6.56 | 6.36 | 5.71 | 5.16 | 5.16 | 3.49 | 1.04 |

註 國際ゴム研究會月報

以上으로 彈性고무材料中의 合成고무의 位置와 重要性을 再認識할 수 있으리라고 믿어 마지 않는 바이다.

## 2. 合成고무의 歷史

天然고무가 發見된 以來 고무가 가지는 모든 性質은 널리 人類文化에 财獻한 바가 크다.

이와 同時에 生活必需資料가 되었다는 點도 있고 또 한편으로는 軍事的價値도 增大되어 고무를 人工的으로 얻고자 努力を 傾注하였다 것이다.

그리하여 合成고무 發達의 經過를 더듬어 보면

I) 1875 年 Bovchardat 는 天然고무를 热分解시켜 Isoprene 其他를 얻었다.

다음으로 Isoprene 溶分을  $\text{CO}_2$ 로 換置한 封管中에서  $280^\circ \sim 290^\circ\text{C}$  8時間 加熱重合시켜 粘稠한 液體를 얻었다.

1879年 Terpendine 으로부터 Isoprene 을 얻는 것을 發見하였다.

II) 1881 年 Hoffmann 은 2 Methyl 1,3 Butadiene(Piperylene)의 合成에 成功하였다.

III) 1884~1906 年 Tilden 은 Terpendine 으로 부터 얻은 Isoprene 을 重合시켜 고무狀物質을 얻었다.

이것은 Webber-Pickles 氏에 의하여 認證되었다.

IV) 1950 年 Kondakov 은 2,3 Methyl-1,3 Butadiene 을 Alcohol-Kali 로서 重合시켜 고무狀 物質을 얻었다. 이것이 第一次大戰中 獨의 Bayer 社에서 工業化하였든 Methyl Rubber 라는 合成고무이다.

V) 1910~1913 年 Lebedev Harries 氏等이 1,3 Butadiene 的 重合에 의하여 고무狀物質을 얻었다.

VI) 그뒤 Butadiene 재조에 대하여 많은 努力이 있어 即  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , Amyl alcohol, Butyl-alcohol 或은 石油溶分으로부터 Butadiene 製造에 成功하였다.

VII) 1925 年頃에 獨일의 I.G. 로부터 Vinyl Compound 的 重合을 計劃하고 Butadiene 과 Co-Polymerization 시켜 우수한 合成物製造에 成功하였다.

이와 前後하여 美의 E.I. Du pont Nemovis co 에서 一連의 Acetylene 誘導體의 重合을 計劃하고 Halogen 化 Butadiene 의 重合體인 Duprene 現在의 Neoprene 的 製造에 成功하였다.

VIII) 그리하여 세로운 合成고무가 속속 出現하기에 이르렀으며 第二次世界大戰後는 更速히 發達하여 이제는 天然고무를 오히려 順加할만큼 質의으로나 量의으로나 發達하여 合成 고무는 天然 고무의 代替品이 아니라 이제는 하나의 세로운 工業材料로서의 位치를 占하기에 이르렀다.

IX) 1950年代初에 처음으로 西獨의 Karl Ziegler 에 의한 有機金屬化合物 촉媒에 의한 이온重合이 發見되고 Oleffine 重合技術에 의한 低壓 Polyethylene 的 出現에 연이어 同系 촉媒에 의한 Dioleffine 重合技術이 發見되어 여기에 全 Cispolybutadiene, 다시 天然고무와 同構造를 가지는 全 Cis polyisoprene 的 出現을 보게 되었다. 다시 EP, EPT Rubber로 發展되었고 이것은 1875 年 Bovchardat 가 天然고무의 分子單位로서 Isoprene 을 檢出한 以來 約 100年에 궁한 人類努力의 成果였다.

## 3. 合成고무의 特徵과 問題點

오늘날 多量으로 生產 消費되고 있는 合成고무는 過酸化物 따위를 重合촉媒로 하는 水相 Radical 乳化重合法이나 Tiegler 촉媒와 같은 有機金屬化合物을 使用하여 溶液이온重合法에 의하여 製造되고 있다.

前者의 乳化重合에 의한 것으로는 SIBR, NBR, CR, Acryl Rubber 가 있으며 後者의 溶液重合에는 BR, IR, IIR, EPR 따위가 製造되고 있다. 이 以外에도 特殊한 合成고무로서 Urethane Rubber, SR 과 같은 縮重合反應에 의한 것이나 Hypalon, 鹽素化 Butyl 과 같은 化學의 치理에 의한 變性고무도 있다. 이러한 合成고무에 對한 一般的인 特徵을 列舉하면 아래와 같다.

一般的으로 長點으로는

I) 耐摩耗性이며 Tyre, Sole 따위에 使用하면 長時間使用할 수 있다.

II) 熱에 對하여도 抵抗이 크다.

III) 長時間貯藏에도 抵抗力이 크고 日光에 曝여도 變質되지 않는다.

IV) Ozone 및  $\text{O}_2$ 에 의하여 酸化됨이 적고 따라서 쉽게 老化되지 않는다.

V) 化學藥品에 대하여 腐蝕됨이 적다.

- V) 물을 吸收하는 性質이 적은 것
- VI) 油類 및 其他 溶制에 對한 抵抗力이 큰 것
- VII) Gas의 透過性이 적은 것
- VIII) 우수한 電氣的性質을 가지고 있다.

그러나 短點으로서는

- I) 加工性이 不良하다.
- II) 彈性 特히 低溫에 있어서 彈性이 不良하다.
- III) 伸延性이 不良하다.
- IV) 引裂抵抗이 적다.
- V) 龜裂發生이 쉽다.
- VI) Hysterisio 損失이 크다.
- VII) 粘着性이 不良하다.

以上에서 본 바와 같이 天然고무로서는到底히 想像조차 못할 長點을 가지고 있는 것을 알 수 있으며 또한 고무 彈性體로서 天然고무를 훨씬凌駕하고 있음도 알 수 있으며 따라서 그의 使命도 날로 무게를 더하고 있다고 하지 않을 수 없다.

그러나 神의 摄理는 “萬物에 公平하여야 한다”는 意味에서인지 그 長點의 反面에 無視못할 短點이 亦是 있는 것이다.

合成고무의 短點은 다음 三點으로 要約되는 것으로 생각되는 바이다.

그 첫째는 加工性이고 둘째는 彈性이고 셋째는 粘着性이라고 생각된다. 따라서 加工性에 對하여는 立體化學的 見地에서 Cis 1.4 附加構造를 가지는 것 즉, 加工性을 向上시키기 된다는 것이 解明되어 오늘날에는 Stroo Rubber가 誕生되었고 Tiegler 觸媒를 使用하여 Cisform, transform을 自由自在로 製造할 수 있게 된 것이다.

그 例가 CBR, CIR 따위이며 그다음 彈性에 대한 物理的인 研究도 많이 開發되어 天然고무 및 合成고무의 化學構造와 物理的性質과의 關係도 漸次로 明白히 되고 고무狀彈性을 나타내는 때에는 어떠한 構造가 必要한가를 宪明해 내게 되었다.

즉 分子凝聚力이 적고, 分子屈曲 自由回轉性이 豐富한 鎮狀高分子임을 必要條件으로 하고 있다는 것이다.

이에 準하여 引裂抵抗이 적다든지 Hysterisis의 損失이 크다든지 低溫彈性的 伸延性 또는 龜裂發生 따위의一部도 또한 彈性으로부터 納得되리라고 생각된다.

그러나 粘着性에 對하여는到底히 天然고무를凌駕하지 못함이 오늘날의 實情이며 그리하여 이點을 改善하기 위하여 여러가지 方法을 講究하고 있으나 單只根本의in 解決策이 못되고 그때 그때의 合成고무의 種類에 따른 彌縫策에 지나지 못하는 實情이라 하겠다. 故로 各種 合成고무에 따라 二律背反의in 方法에만 波瀾하고 있는 것이라 思慮되는 바이다.

즉 合成고무의 粘着性을 向上시키는 方法으로는 増粘劑의 添加나 極性基의 導入에 의한 Polymer自身的改質따위에 의한 化學的方法과 Polymer의 接着面積을 增大시킨다든지 天然고무와 같히 粘着性이 좋은 고무와 Blend 시기는 物理的in 方法或으 이러한 두 가지方法을 併用하는 方法을 工業的으로 現場에서 適用하고 있는 것이다.

그리하여 이 粘着性에 關한 問題를 根本적으로 解決하여 보자는 것이 唯一한 合成고무에 있어서 未開拓地라 할 수 있는 것이다. 따라서 Synthetic Rubber의 하나의 問題點이라 아니할 수 없는 것이다.

#### 4. 粘着原理

粘着原理에 關하여는 아주 不明한 點이 많으나 이것에 對하여 Scott 氏와 Voyutskii 氏에 自着의 말을 빌리면 아래와 같다.

##### 4-1 彈性體의 化學構造와 自着性

天然고무는 自着이 良好한 Polymer이다. 이에 反하여 SBR나 NBR은 不良한 Polymer인 것은 周知의事實이다.

이에 對하여 Voyutskii 氏에 의하면 다음과 같다.

a. 大體의으로 極性基를 含有하는 彈性體는 自着성이 貧弱하다.

b. 1.4 結合과 1.2 結合에 있어서 前者가 많이 含有되어 있는 polymer는 20°C程度의 온도에서는 後者가 많이 包含되어 있는 Polymer보다 粘着抵抗이 크다.

그러나 60°C의 경우는 反對로 後者の 含有量이 많은 Polymer쪽이 前者를 많이 含有하고 있는 Polymer보다 自着성이 크다.

c. 天然고무와 같이 Cis型構造의 것과 Gutterpercha와 같은 trans型構造는 結晶화되기 쉽기 때문에 실溫에서 自着성이 貧弱하다. Cis型構造等은 꼭 自着성이 良好하고 큰 것이다.

##### 4-2 自着性

自着은 複雜한 現象의 모임이기 때문에 本質의으로는 不明한 點이 많은 것이다.

Scott 氏는 고무의 自着性은 다음과 같은 物理的in 狀態에 있는 경우를 가리키는 것이라고 말하고 있다.

a. 두 고무表面을 接觸시킬 때에 兩表面을 完全히 또한 密接하게 接觸시킬 것 즉 고무의 兩表面에 있어서 局部的in 流動이 그러나 表面의 全面에 걸쳐 充分한 接觸이 이려날 것이 要請된다는 것을 意味하는 것이다.

b. 두 고무表面層의 고무分子가 相互擴散에 의하여 物理的으로 서로 엉키어서 裂目을 만들지 않을 것 即고무surface層의 擴散과 凝集力이 크게 作用할 경우가 좋다.

이것에는 粘度와 分子量의 크기가 關聯되어 진다.

그 다음으로 Voyutskii 氏에 의하면

a. 두 고무의 接觸面에 있어서 兩材料가 均一하게 充分히 融合合一化될 必要가 있을 것 즉 热 Energy 때문에 의하여 고무分子의 自由運動의 增大에 따라 接觸界面에서의 浸透화擴散化를 增進시키고 또한 热 Energy에 의한 結晶을 용해시켜 無定形狀態가 되는 것을 意味한다.

## 5. 天然고무의 粘着性

이 問題를 根本的으로 解決하는 方法으로는 彈性體中에서 가장 粘着性이 優秀한 것이 天然고무이기 때문에 그의 化學的인 構造와 性質 그리고 物理的인 面에서 그에 基因하는 여러가지 性質을 追究하는 것이 粘着性의 原因을 考察하는 한 方法이 될 것이다.

天然고무의 경우에는 그의 粘着性을 探究하는 데에는 아래와 같은 두 狀態로 나눌 수 있다.

### I) 天然生고무의 粘着性

天然生 고무에는 稀貴하게도 그의 表面이 큰 粘着性을 나타내는 경우가 있다.

그의 原因은 生고무 製造時 使用되는 原料가 良質이 아닌 경우이고 또한 生고무 製造工程의 缺陷에서 오는 경우일 것이다.

첫째 原料의 不良인 경우의 實例를 들어보면 첼램프 트리에스, 어스러바와 같이 變質된 原料로부터 製造된 生고무는 當然酸化되었거나 또한 酸化되기 쉬워 粘着性을 나타내는 것이다.

또한 製造工程上에서 어떠한 결陷이 있는 경우라는 것은 Ribbed smoke sheet의 製造에 있어서 sheet의 燐煙室의 溫度가 max 71°C이나 그以上인 경우 Latex 中의 霉埃를 除去하기 為하여 使用되는 金網의 材料가 銅인 경우 銅分이 Latex 中에 남아서 고무의劣化를 促進하고, 粘着性을 增進시키는 일이나 銅以外에 鐵 또는 長강도 같은 作用을 나타내는 것이다.

Crepe 製造上에 있어서 마침 Crepe의 두께가 너무 얇어 지난친 내림이나 乾燥溫度가 너무 높아든지 Crepe Roll에서 석내림이 지나치게 행하여 친다든지 하면 粘着性이 떨어진 Crepe를 얻게 되는 것이다.

前述한 바와 같이 粘着性을 나타내는 生고무는 고무炭化水素가 解重合과 酸化를 받은 것이므로 이것으로부터 얻어진 黃化고무는 物理的 性質이 低下되는 것은明白한 것이다.

### II) 첫내림고무 及 未黃化配合고무의 粘着性

天然고무를 첫내림하면 粘着性이 增進될 수 있다.

이것은 粘度低下에 의하여 相互擴散 따위로서 說明

할 수 있다.

그러나 한편 고무表面에 過酸化物이 生成되고 이 첫내림고무를 放置하면 過酸化物이 徐徐히 消失되는 同時に 粘着力이 低下된다.

첫내림에 의하여 過酸化物이 生成되고 그 dipole, 化學的吸着에 의하여 接着力이 強해진다는 생각도 있다. IIR은 첫내림도 困難할 뿐 아니라 그 表面에 過酸化物의 檢出도 되지 않는다.

고무의 接着面을 Cellophane이나 Polyethylene film으로서 싸서 두면 粘着性이 좋으나 空氣에 接觸시키면 粘着性이 徐徐히 衰弱된다(즉 表面을 酸化시키면 粘着強度가 約 44% 程度 低下된다고 한다)

이것은 實際에 있어서 가위나, 나이프로써 찔라서 세로운 表面의 粘着力이 오래된 表面의 粘着性과 다르다는 것과 잘一致되는 것이다.

그 다음으로 未黃化配合 고무의 粘着性은 配合劑의 種類에 따라 그 mechanism이 다르므로 이 곳에서는 2.3의 例를 들여 생각하여 보기로 하자.

즉 軟化劑의 경우에는一般的으로 粘度를 低下시켜 配合物의 Sheeting 時 面의 平滑度에 關係되어 接觸을 增進시키는同時に 面을 增大시켜 주는 결과를 나타낸다.

또한 充填劑의 경우에는 不活性充填劑를 多量 고무에 加해주어 고무분이 30% 程度 以下면 粘着性이 向上되어 고무가 Roll에 粘着되어 困難한 일이 있다.

이것은 充填劑混合時의 分子切斷에 의한 고무의 粘度低下 或은 고무表面의 化學的變化에 의한 作用이라고 推測된다.

또한 軟化劑의 例로서 不飽和化合物이 고무의 粘着性을 增加시켜 주는 일도 있다. 즉 高芳香族系列의 Process oil이 max의 粘着性을 나타내고 不飽和度가 낮은 피라핀릭 oil은 min을 나타내는 例이다.

## 6. 合成고무의 粘着性

合成고무의 粘着性이 不良한 理由는 各 合成고무의 種類에 따라多少 다른 아래와 같이 생각할 수 있다

즉 I) IIR나 ACM 또는 EPM과 같이 그의 構造로부터 明白한 바와 같이 分子中에 二重結合이 없거나 적기 때문이다.

II) Ozone及O<sub>2</sub>에 의하여 酸化됨이 적고 따라서 쉽게 老化되지 않는다.

III) 热에 對하여도 抵抗이 크다.

IV) 化學藥品에 대하여 腐蝕됨이 적다.

V) 長時間 貯藏에도 抵抗力이 크고 日光에 曝여도 變質하지 않는다.

그리하므로 粘着性을 向上시키기 위하여는 前記한

I)~V)의 性質을 壞치지 않는 範圍內에서 粘着性을 增進시키는 方法을 講究하는 것이 무엇보다도 重要 必須條件이라 할 수 있다.

그래서 全合成고무에 對하여 粘着性을 論하는 것은 紙面關係로 困難하므로 代表的인 例로서 두 가지 合成 고무에 對하여서만 이야기하고자 하니 讀者 여러분의 諒解 있기를 바라는 바이다.

### 6-1 IIR 의 粘着性

IIR 은 다른 合成고무와는 달라서 Polymer 自體에는相當한 粘着性이 있으므로 接着劑나 粘着劑의 原料로서 使用되는 最大의 理由가 되나 또 한편으로 고무의 成形加工이라는 點에서부터 대체로 Roll이나 Calender Roll에 粘着이 되는 加工上의 難點으로 되어 있다.

IIR 的 粘着性이라는 것은 従來에는 오히려 加工上의 粘着防止라는 點에 重點을 두고 IIR 自體의 粘着性이라든지, 擬集力이라든지에 對하여는 그리 많이 取扱되지 않고 있었으나 實際로 IIR を 加工하여 보면 알게 되는 것으로 配合에 의하여 意外로 粘着性이 나빠 Ply separation 따위의 事故를 일으키는 일이 往往 있는 것이다.

#### 6-1-1 IIR 的 粘着機構

IIR 은 그의 最大의 用途가 Inner tube이나 従來의 天然고무에 比하여 IIR 에서는 所謂 뱃트스푸라이스에의 失敗가相當히 많고 이것은 곧 IIR 的 粘着性의 不足에 基因되는 것으로 이 問題를 解決하기 위하여 Bechwith 氏가 IIR 的 粘着性에 미치는 各種의 effect 를 調査한 것이 있다.

즉 IIR Compound의 세로운 切斷面의 表面을 여러 가지 時間, 壓力, 溫度의 條件下에서 서로 接觸시키고 그의 剥離力を 測定하고 있다.

그리하여 粘着力이 第一 큰 effect 를 주는 것은 試料를 切斷하는 나이프의 溫度였다고 하며 特히 50 phr의 Carbon Black 을 配合한 IIR 的 粘着力은 天然고무와는 全然 다른 反對의 傾向을 가지고 있고 Knife의 溫度를 上昇시키면 粘着力은 低下되는 傾向을 나타낸다. 全般的으로 勿論 接觸時間은 길게 하면 길게 할수록 接觸壓을 크게 하면 크게 할수록 粘着力은 커지는 것이다.

一般的으로 粘着力에 effect 를 주는 要因은 다음 3 가지가 있다.

##### 가. 外部要因

接觸壓, Knife 溫度, Polymer 溫度, 接觸時間 따위 polymer 를 接觸分離시킬 때의 外的條件이 되는 것을 말한다.

② 接觸壓 그림 2에 IIR, 그림 3에 天然고무의 例를 나타냈다.

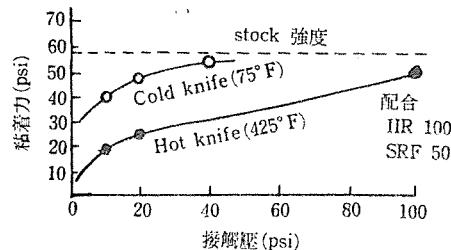


그림 2. IIR 的 粘着力에 주어지는 接觸壓의 effect.

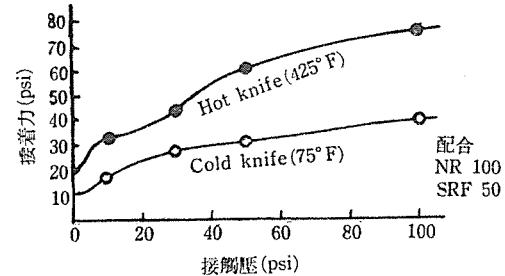


그림 3. 天然고무의 粘着力에 주어지는 接觸壓의 effect

IIR 에서는 10 psi 로부터 20 psi 에 걸쳐서 急히 粘着力을 增加시키는 것을 알 수 있다. 室溫의 Knife 를 使用하였을 때에는 50 psi 로서 粘着力이 最大가 되나 Hot Knife 에서는 100 psi 以上 加해주지 않으면 最大値가 얻어지지 않는다. 한편 天然고무의 경우에는 室溫의 Knife 에서는 IIR 보다 적으나 Hot Knife 에서는 壓力이 稍增하면 急激히 粘着力이 커지는 傾向이 나타난다.

接觸壓을 크게 하면 粘着力이 커진다는 것은 壓力を 올림으로써 界面의 고무分子接觸의 狀態가 가까워지고 分子間引力의 effect 가 나타나게 된다는 것과 같이 解釋할 수 있기 때문이다.

##### ⑤ Knife 的 溫度

그림 4에 나타난 바와 같이 天然고무와 IIR 的 경우는 全然 反對의 傾向을 나타내고 있다.

IIR 的 경우에는 75°F 로부터 400°F 까지는 떨어지는 傾向이 보이나 500°F 가 min 이고 600°F 에서는 다시 上昇된다.

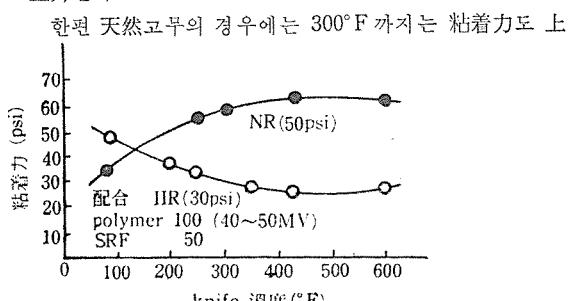


그림 4. IIR 와 NR 的 粘着力에 미치는 Knife 溫度

부되어지나 그以上에서는 反對로 低下된다.

그림 2.3 及 그림 4로부터 아는 바와 같이 IIR의 경우 Hot Knife의 사용은 粘着力이 떨어지는 점에서는 그리 좋지 않은 結論을 얻을 수 있다.

#### ② Stock 溫度

IIR 나 NR 도 Stock 的 溫度를 높이면 粘着力이 低下되는 傾向이 있다.

IIR의 경우는 그림 5에 나타난 바와 같이 變曲點을 가지고 처음에는 平坦하나  $150^{\circ}\text{F}$ 에서 急激히 下降하고  $200^{\circ}\text{F}$ 로부터 다시 平坦하게 떨어지는 것이다.

天然고무는 그림 6에서 보는 바와 같이 低下率이 꽤 크다 室溫에서는 꽤 떨어지고  $170\sim180^{\circ}\text{F}$ 에 걸쳐 거의 平坦하게 된다.

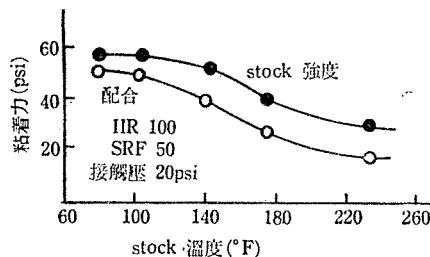


그림 5. IIR 의 粘着力에 미치는 Stock 温度의 effect

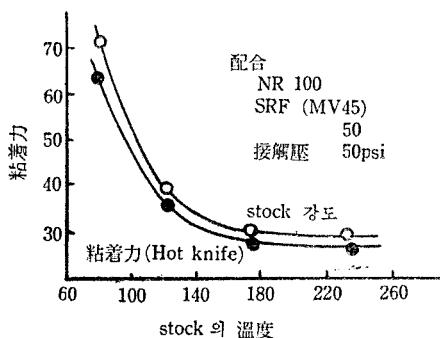


그림 6. 天然고무의 粘着力에 미치는 Stock 温度의 effect

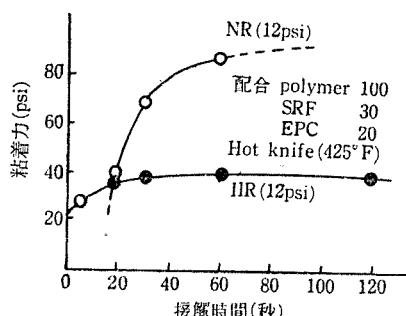


그림 7. IIR 와 天然고무의 粘着力에 미치는 接觸時間의 effect

#### ③ 接觸時間

그림 7에 粘着力과 接觸時間과의 關係를 나타낸다. 長時間 荷重을 걸면 Stock의 強度와 同等하게 까지 粘着力이 上昇된다. 이것은 長時間 接觸시킴으로써 그 사이에 고무는 一종의 흐름이 일어나 分子接觸을 改善하기 때문이라고 생각된다.

#### ④ 引張速度

그림 8, 9에 IIR 과 天然고무의 引張速度와 粘着力及 Stock 強度와의 關係를 나타냈다. IIR 도 天然고무로 引張速度를 增加시키면 粘着力은 上昇되는 傾向이 있다.

또한 이 때의 Knife의 温度의 effect는前述한 바와 같다.

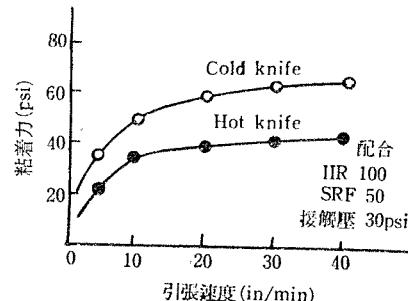


그림 8. IIR 의 粘着力에 미치는 引張速度의 effect

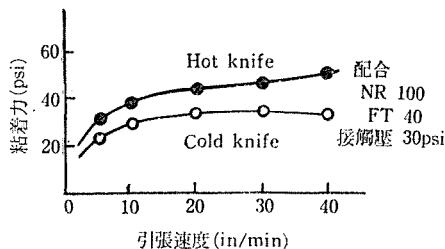


그림 9. 天然고무의 粘着力에 미치는 引張速度의 effect.

#### ⑤ 濕 度

IIR의 粘着力과 濕度와의 關係를 표 3에 나타낸다. 表로부터 아는 바와 같이 相對濕度 25~90%範圍에서는 눈에 띌 정도로 effect를 주지 않는다.

以上의 結果 그림 2, 5, 8에서 아는 바와 같이 IIR의 粘着力은 Stock 強度의 85~95%라는 값을 나타내고 있다.

#### 표 3. IIR의 粘着力에 주는 相對濕度의 effect

| 相對濕度 | 粘着力 (psi)      |
|------|----------------|
| 26   | $57.5 \pm 1.6$ |
| 63   | $55.1 \pm 1.2$ |
| 91   | $55.0 \pm 1.6$ |

註 配合은 IIR:100 SRF:50  
接觸壓 : 30psi Knife 温度 :  $75^{\circ}\text{F}$

하나의 推論으로서 Stock 強度를 보다 크게 하면 粘着力도 다시 向上되지 않을까 생각되는 것이다.

#### 나. Polymer 的 固有性質

Polymer 的 分子量, 分子量分布, 不饱和度 따위의 Polymer 固有의 性質이 粘着性에 미치는 effect 를 생각하지 않으면 안된다.

여기에서는 Mooney Viscosity, 分子量, 分子量分布, 不饱和度, Scorch 問題에 對하여 檢討하여 보기로 한다.

#### ⓐ Mooney Viscosity

그림 10 과 같이 Polymer 的 Mooney Viscosity 를 變化시켜 試驗한 結果에서는 Mooney Viscosity 가 커짐에 따라서 Stock 的 強度가 上昇되나 粘着力 그것은 50~60 psi 가 最高이며 그 뒤에는 低下되는 傾向이다.

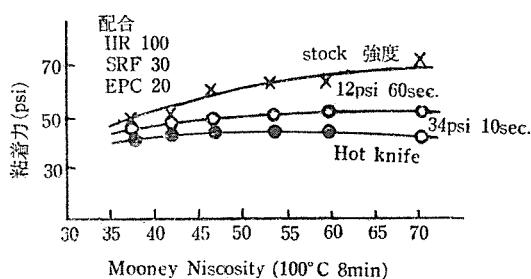


그림 10. IIR 의 粘着力과 Mooney Niscosity 와의 關係

#### ⓑ 分子量

Skewis 的 報告에 의하면 Polymer 的 分子量과 polymer 的 自己擴散係數와의 關係를 對數 Graph 에 取하면 거의 直線에 가까운 것을 알 수 있다.

그림 11 은 그 例이다.

이 關係를 推定하면 分子量이 크게 되면 粘着力은 錯어지는 傾向이 있다.

#### ⓒ 分子量分布와 不饱和度

各種의 分子量分布와 不饱和度를 가지는 IIR 에 對하여 實際로 粘着力을 測定한 結果를 表 4 에 나타낸다.

이 表에서 아는 바와 같이 分子量分布가 넓고 좁은 것이다 不饱和度의 大小는 粘着力에 對하여 그리 큰 effect 가 없는 것이다.

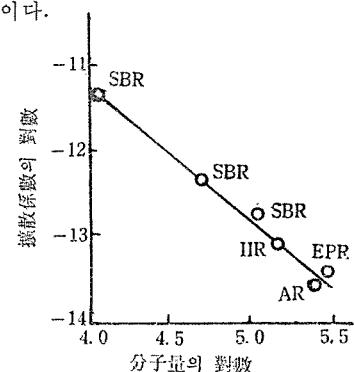


그림 11. 各種 polymer 의 分子量과 擴散係數와의 關係

表 4. 各種 IIR 의 粘着力

| 試料番號 | 分子量分布 | 不饱和度<br>(mol%) | Mooney Viscosity<br>(100°C 8 min) | Stock 強度 (psi) | 粘着力                       |                            |            |
|------|-------|----------------|-----------------------------------|----------------|---------------------------|----------------------------|------------|
|      |       |                |                                   |                | 接觸壓 12 psi<br>接觸時間 60 sec | 接觸壓 33. 6psi<br>接觸時間 10sec |            |
| 1    | 普通    | 通              | 1.6                               | 43             | 48.4 ± 1.3                | 44.7 ± 0.9                 | 43.9 ± 1.3 |
| 2    | 窄     | 다              | 1.6                               | 47             | 56.3 ± 1.4                | 49.2 ± 1.4                 | 49.0 ± 1.4 |
| 3    | 寬     | 다              | 1.6                               | 46             | 51.1 ± 0.2                | 47.7 ± 0.5                 | 45.9 ± 0.3 |
| 4    | 大端窄   | 다              | 1.6                               | 43             | 50.2 ± 0.6                | 47.7 ± 0.4                 | 46.0 ± 1.4 |
| 5    | 寬     | 다              | 2.4                               | 46             | 53.1 ± 0.5                | 46.8 ± 0.9                 | 44.9 ± 0.7 |
| 6    | 普通    | 通              | 2.3                               | 43             | 47.6 ± 0.6                | 45.2 ± 0.5                 | 43.3 ± 0.6 |
| 7    | 普通    | 通              | 3.3                               | 43             | 47.8 ± 0.2                | 44.0 ± 0.7                 | 40.6 ± 0.7 |

#### ⓐ Scorch

표 5 에서 實際의 Inner tube 配合에 의한 粘着性을 나타낸 것이다. 押出機를 몇回고 通過시켜 scorch 시킨 Stock 를 使用한 data 이다.

粘着力은 그리 低下되지 않으나 極端으로 Scorch 가 되지 않는限 粘着力에는 effect 가 없다고 보는 것이 좋다.

實際問題로서 Scorch 는 表面이 고르지 못하기 때문에 또는 接着의 失敗(高壓을 必要로 하는 경우) 따위가 많이 이러한 危險性이 있기 때문에 Scorch 된 stock 的 使用을 될 수 있는 대로 피하는 것이 無難한 것이다.

#### ⓐ 配合上의 問題

配合上의 問題라 하면 充填劑, 可塑劑, 着色劑, 黃化劑, 粘着剤, 滑剤 따위로 配合剤로서의 要因은 大端이 많으나 이 곳에서는 Carbon Black 과 몇 種類의 可塑剤에 對하여 論하고자 한다.

#### ⓐ Carbon Black

표 5 에 各種 type 의 Carbon Black 에 의한 粘着力을 나타내었다.

Carbon 的 粒子經이 粗을 수록 粘着力이 크다는 것이다. 그러나 同時에 Stock 的 強度는 높아지고 Stock 的 強度와 粘着力과의 比를 보면 大體로 같은 값이다. 이 경우는 오히려 粘着力은 Stock 的 強度와 比例關係가

(다음號에 계속)