

# Isoprene Rubber의 分子構造와 物性

慶熙大 · 工大 · 化工科

教授 白 南 哲

(前號에서 계속)

### 3. Green Strength

green strength라 함은 고무加工工程에서 未加黃配合物의 強度, 伸長 등에 基因되는 現象을 말하는 것으로서 一般화된 定量的인 試驗法이 定하여진 것은 아니다.

따라서 未加黃純고무配合物의 stress-strain 曲線으로 天然고무 및 合成 1R을 比較한 것이 그림 12이다. 이 特徵인 曲線의 相異點은 素練에 依하여 mooney 粘度를 낮추었을 경우에 伸長面에서 크게 나타나고 있음을 볼 수가 있다.

그림 13에서는 카아본配合時의 green strength를 比較한 그림이다. 여기서 各各 若干의 差異를 볼 수가

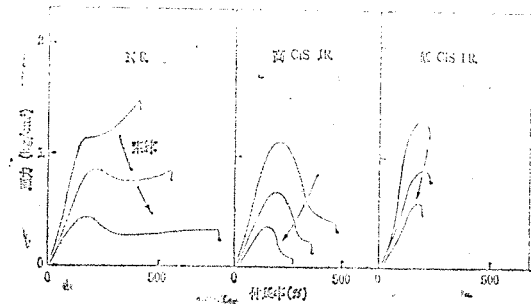
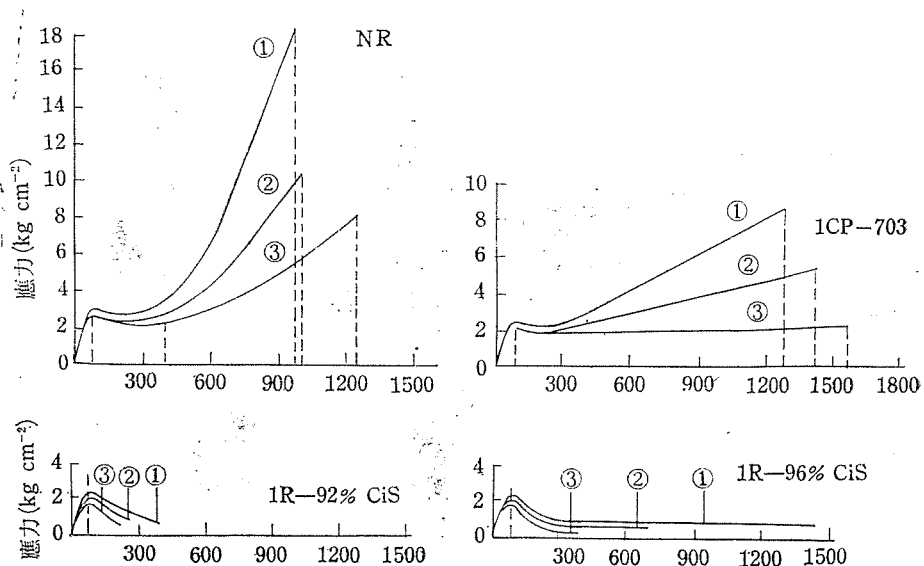


그림 12

있는데 이들의 主因은 前述한 高分子分子構造上의 相違에서 오는 것이라고 생각된다.



註: ①②③은 再練回數

그림 13 트래드配合의 stress-strain 曲線

green strength가 고무의 分子量 또는 分子量分布의 函數라는 것은 그림에서 mooney 粘度를 變化시켰을 경우의 傾向으로도 明白히 알 수 있다. 그러나 天然고무와의 差異의 程度에서 적어도 部分的으로는 部分的인 配向結晶性에 依한 것이 클 것으로 생각된다.

이 結晶化의 容易성은 當然히 micro 구조 即, cis-1,4 結合量에 比例할 것이나 天然고무의 경우에는 分子鎖中에 僅少하게 包含되어 있는 極性基(알데히드基 등)의 영향으로 分子間凝集力이 커지고 配向結晶性을 促進하는 作用이 加味된 것으로 생각된다. 實例로 Li系 촉매로 만든 低 cis-1,4 構造의 合成 1R(ICP-703, 그림 13)에 極性基를 導入함으로써 green strength를 改良할 수가 있다.

이 green strength에 對한 또하나의 評價方法은 粘度의 溫度依存性의 영향이다.

다음의 그림 14는 純고무配合物의 mooney 粘度를 測定溫度의 變化로 比較한 것이다. 여기서도 Li系, ziegler系 및 天然에 따라 顯著한 差가 있고 특히 天然고무의 溫度依存性이 大端히 큰 것을 볼 수가 있다.

即, 一般的으로 100°C에서의 mooney 粘度는 天然고무가 가장 낮은 값을 나타내지만은 室溫(25°C)에서는 反對로 天然고무가 가장 높은 값을 보이고 있다. 前述한 green strength의 比較는 100°C에서 mooney 粘度를 맞추어 놓은 경우의 室溫(25°C)에서의 stress-strain 曲線의 差異이며 이 粘度의 溫度依存性에 基因되는 것이라고도 생각할 수 있다. 따라서 合成 1R을 天然고무에 置換하고 加工上의 觀點으로 green strength가 問題되는 경우 配合 mooney 粘度는 從來의 100°C

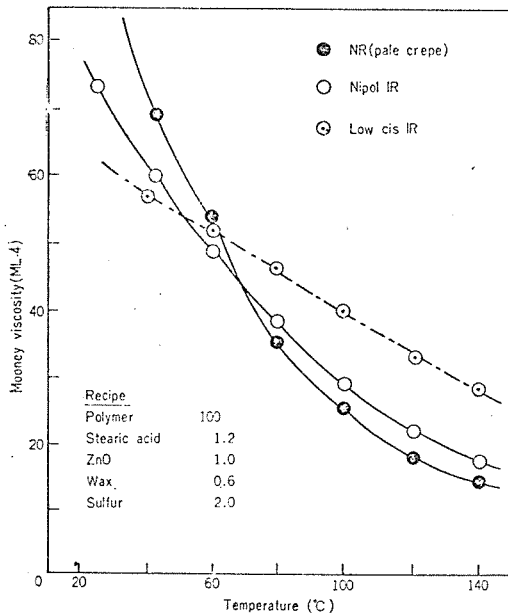


그림 14 Mooney 粘度에 對한 溫度變化의 效果

에 맞추는 것 보다 이것이 實際로 加工되는 溫度에서 粘度가 맞도록 하는 것이 要望된다.

### III. 加黃고무特性

#### 1. 加黃速度

天然고무에는 非고무成分으로 蛋白質 또는 脂肪酸類가 包含되어 있고 이것이 加黃을 促進시키는 役割을 한다고 알려져 있다. 또한 이 非고무成分의 含量의 差로 因해서 加黃速度에 影響을 주는 수가 있다. 合成天然고무는 이 非고무成分이 全然없는 純粹한 polymer인 가답으로 天然고무와 同一한 配合으로 加黃하면은 一般的으로 加黃이 늦어지는 傾向이 있다. 따라서 polyisoprene(1R)을 天然고무代身에 使用할 경우에는 促進劑를 어느程度 增量하거나(10~20%) 活性助劑 또는 二次促進劑를 併用할 必要가 있다.

그러나 最近에는 合成1R도 製造工程을 適切히 調節함으로써 天然고무와 同一한 加黃速度를 가진 製品을 만들 수가 있게 되었다(實例, Ameripol SN-603). 또한 從來 天然고무에 使用되고 있는 加黃劑 등의 役割과 同一한 效果가 合成1R에서도 그대로 나타나기 때문에 藥品의 選擇性때문에 混同을 가져올 念慮는 全然 없다.

加黃溫度依存性에 對하여도 天然고무와 同一한 傾向을 나타내며 低溫일 때가 安定性이 좋은 結果를 보이고 있다.

高 cis-polyisoprene과 天然고무에 對하여 加黃曲線의 溫度에 依한 變化를 表 7 및 그림 15에서 나타내었다.

#### 2. 加黃고무物性

未加黃고무特性과 마찬가지로 polyisoprene(1R)은 加黃고무物性에 있어서도 天然고무와 類似하나 亦是

表 7 加黃溫度의 檢討

配合	(1)	(2)	(3)	(4)
NR (pale crepe)	100	—	100	—
Ameripol Sn-600	—	100	—	100
Stearic acid	1.0	1.0	2.0	2.0
ZnO	3.0	3.0	5.0	5.0
Sulfur	2.5	2.5	2.5	2.5
White carbon	—	—	40	40
Calcium carbonate	—	—	40	40
TiO <sub>2</sub>	—	—	10	10
Accelerator	0.8	1.2	0.7	1.0

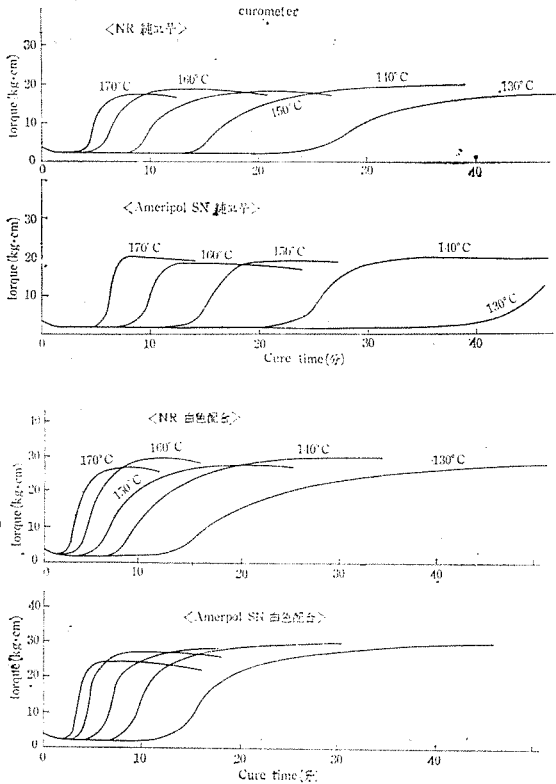


그림 15

分子構造上的 약간 相違로부터 생기는 物性上的 差가 있다.

또한 合成1R中에서도 측매系가 다르므로 因해서 發生된 分子構造(미크로構造)의 差로 加黃體의 物性에 影響을 미친다는 事實은 周知하는 바와 같다. 天然고무와의 比較에서 1R은 一般적으로 加黃體의 modulus와 硬度가 약간 낮으며 伸長率은 커진다. 그리고 高溫에서의 彈性이 좋고 發熱 및 永久壓縮줄음率이 적다는 등의 特徵이 顯著하다. 그러나 이들의 差異點은 物性에 미치는 影響이 決定的인 것은 아니고 實用上的 配合技術에서 어느程度 調節이 可能한 範圍內的 것들이다.

다음에 G. M. Bristow 등의 實驗을 中心으로 天然고무 및 合成1R間的 加黃體物性上的 差異點을 考察하기로 한다.

### 強度 特性

天然고무의 純고무加黃物의 引張強度가 높은 것은 伸張變形時에 分子의 配向結晶化가 이루어져서 自己補強效果가 生成하기 때문인 것으로 생각된다.

이點에 關하여 Flory는

따라 配向結晶化

가 이루어지는 適正加硫고무의 強度에 對하여 다음과 같은 式을 提案하였다.

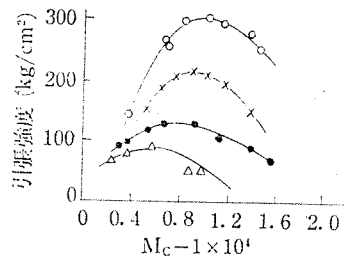
$$f_b = K(1 - 2M_c/\bar{M}_n)$$

여기서  $K$ 는  $\bar{M}_n$ 가 無限大이며 完全結晶化되었을 때의 強度에 相當한다. 實際로는 폴리머의 미크로構造에 따라 結晶의 完全性이 달라짐과 同時에 加黃이 進行될 때에 形成되는 架橋點은 高분子의 結晶化를 妨害하는 것으로 더한層 架橋密度가 增大됨에 따라서 各分子鎖에 附加되는 應力分布의 不均一性이 커지기 때문에 加黃고무의 強度는 架橋度의 濃度에 對하여 그림 16에서와 같은 極大點을 나타내는 것으로 생각된다.

이 事實로 미루어 보아 高 cis polyisoprene (ziegler 측매系)에 있어서도 純고무配合에서 引張強度가 300kg/cm<sup>2</sup> 이상 나온다는 것은 天然고무와 同一한 配向結晶性에 依하는 것으로서 더우기 低cis-polyisoprene (Li 측매系)에 있어서 強度가 全般적으로 낮은 事實도 理解할 수가 있다(그림 17).

即, 引張強度 및 引張應力(300% modulus)과의 關係는 그림 18과 같이 보다 높은 미크로構造(cis-1,4 結合量)의 polyisoprene일수록 넓은 引張應力範圍에서 높은 強度를 維持하고 있다. 또한 그림의 300% modulus는 前述한 架橋度에 對應하는 것이다. 그림 19에서의 카아본配合에서 同一한 結果를 볼 수가 있다. 이 경우에는 carbon black에 依하여 補強效果가 加味되기 때문에 폴리머의 差는 相對적으로 적어지고 있음을 알 수가 있다.

그림 20에서 23까지에서 引張強度 以外的 加黃特性과 300% modulus와의 關係를 나타내었다.



註: ○ 黃-促進劑加黃系    × TMT-ZnO系  
● peroxide系    △ 放射線系

그림 16 各種加黃系에서의 加黃고무의 引張強度 및 架橋間分子量的 逆數와의 關係

## IV. 結 論

以上 記述한 바와 같이 Isoprene Rubber (1R)는 分子構造, 物理定數, 未加黃고무特性 및 加黃고무 物性

등의 各方面에서 考察할 때에 가장 明白한 몇가지 事實을 알 수가 있다. 即 polymer의 micro 構造의 差에 依하여 未加黃 고무 및 加黃 고무의 強度特性에 差가 나타난다는 點이다. 다시 말하면 ziegler 系 촉매를 써서 만든 1R 은 Li 系에 比하여 cis-1,4 含有量이 높기 때문에 天然 고무에 가까운 性能을 보인다. 그러나 天然

고무에서는 찾아볼 수 없는 長點들이 많이 있다. 即, 品質의 均一성과 安定性, 素練時間의 短縮, 밝은 色調 異物의 混入이 없는 點, 粘着性이 良好, 混練이 容易, 軋수安定性이 좋다. 즉 押出, 軋테더 成型時의 收縮이 적다, 流動性이 良好하다, 耐熱老化性, 耐오존性이 良好하다 등의 많은 長點을 가지고 있다. (끝)

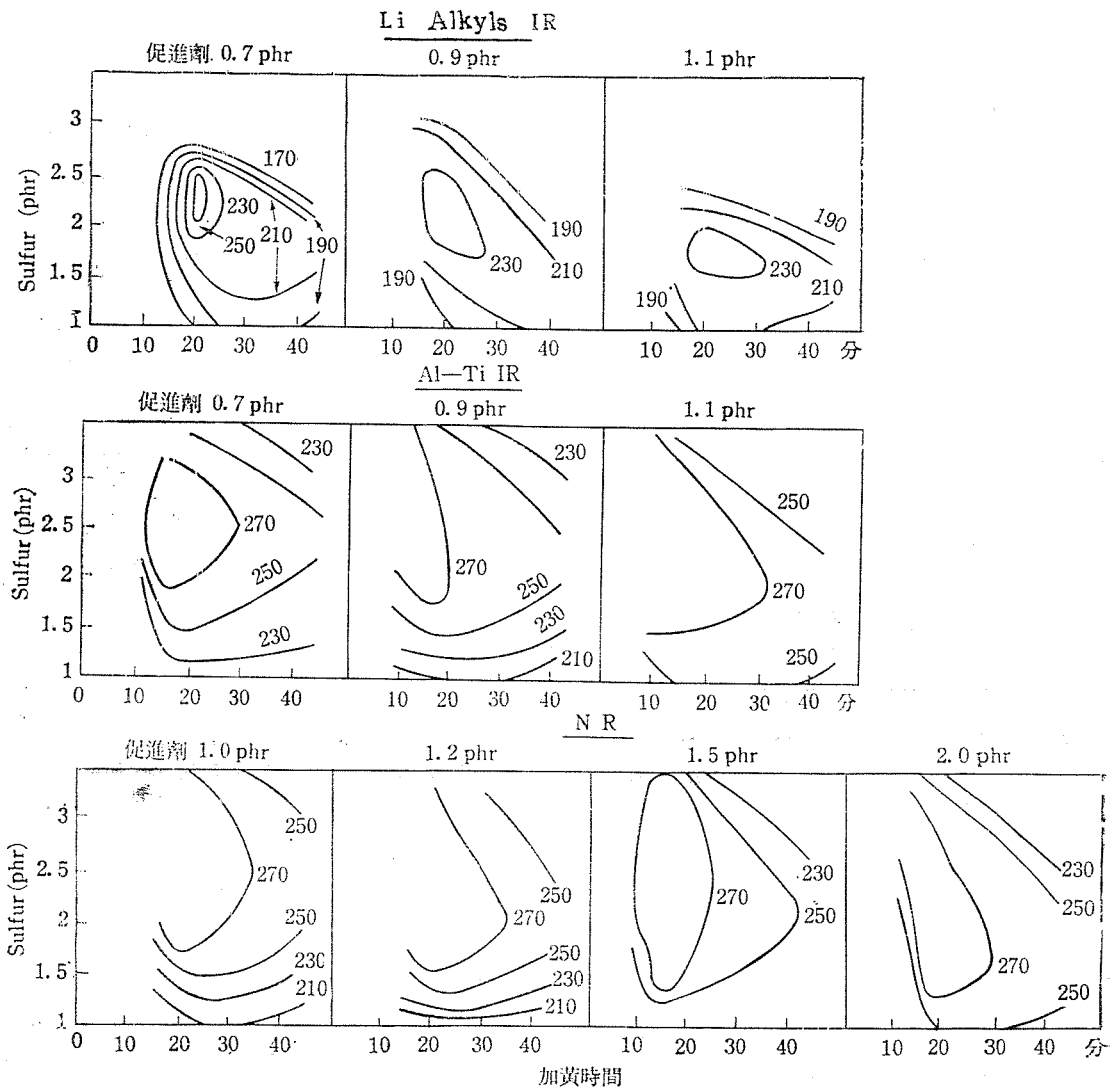


그림 17 純고무配合時의 引張強度와 加黃條件

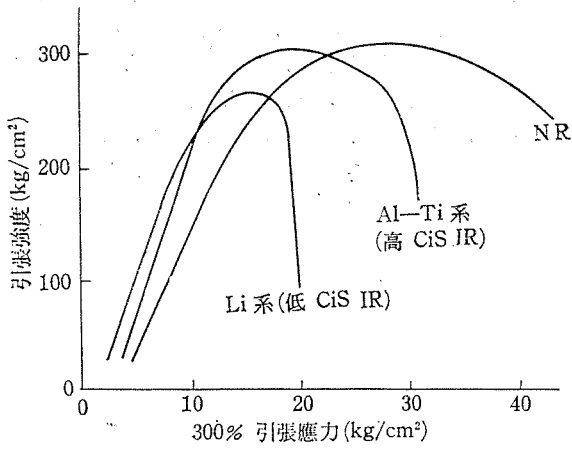


그림 18 純고무配合時的 引張應력과 引張強度

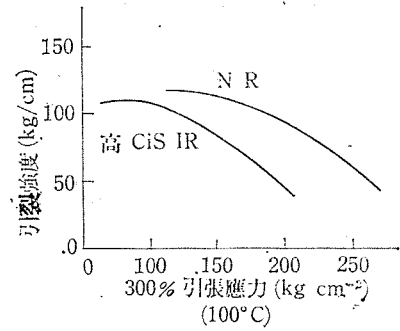


그림 21 카아본配合時的 引裂強度와 引張應力

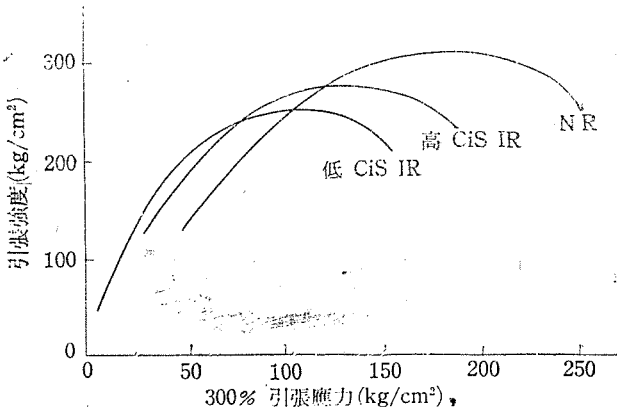


그림 19 카아본配合時的 引張應력과 引張強度

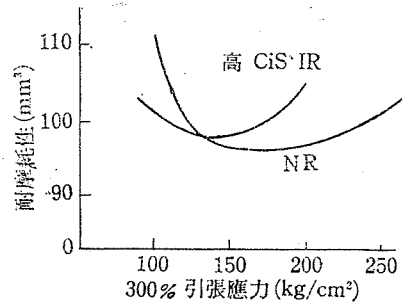


그림 22 카아본配合時的 내마모성과 引張應力

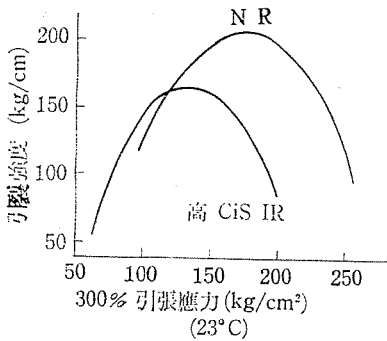


그림 20 카아본配合時的 引裂強度와 引張應力

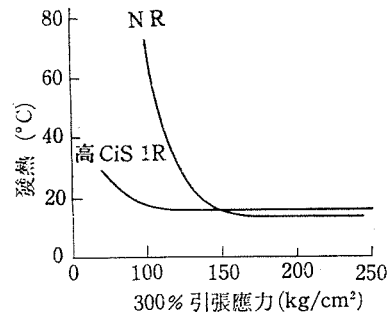


그림 23 카아본配合時的 發熱性和 引張應力