

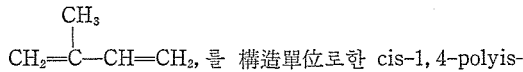
<技術資料>

Isoprene Rubber의 分子構造와 物性

慶熙大·工大·化工科

教授 白 南 哲

天然고무의 主鎖의 分子構造가 isoprene,



oprene, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2, \text{이라는 事實은 오래前부터 알려져 있었으며 人工的인 合成方法에 依하여 이것을 만드려고 하는 人間의 努力은 1953年 독일의 K. Ziegler가 所謂 Ziegler 촉매를 發見한 後부터 可能하게 되었다. 約 20年이 經過한 오늘에 있어서는 世界 先進各國에서 工業生産하기에 이르렀고 우리나라에서도 現在까지 約 1,000 噸에 가까운 量의 Isoprene 고무(1R)를 輸入하여 各種의 고무製品生産에 使用하고 있는 實情이며 世界的인 추세로 그의 需要量이 漸高되고 있다.$

따라서 여기서는 cis-1, 4-polyisoprene 이라는 同一한 分子構造를 가지고 있는 天然고무, 高 cis- 및 低 cis-polyisoprene (isoprene 고무)에 對하여 그들의 未加黃 고무特性 및 加黃고무特性이 微구조와 分子量, 分子量分布 등의 폴리머構造因子들과 어떠한 對應關係에 있는가를 比較檢討하고자 한다.

I. 分子構造

1. 마이크로構造

天然고무와 1R의 構造單位가 isoprene 이라는 것은 前述하였지만 이 高分子鎖의 結合樣式 및 configuration이 polymer 特性을 決定지운다는 點에 重要性이 있다. 即, 結合樣식이 1, 4- 結合이나, 1, 2- 나 또는 3, 4- 結合이나가 問題이고 또한 反復單位の 立體的인 原子配列(configuration)이 cis- 나 trans- 이냐가 決定的인 因子라는 뜻이다.

이들 構造의 差異는 重合反應에 使用되는 觸媒系에 따라 影響을 받으며 現在 市販되고 있는 isoprene 고무(1R)는 Li-alkyl(butyl) 即 Li系觸媒, 또는 (alkyl)₂Al-TiCl₄ 와 같은 Ziegler系觸媒를 使用한 것의 二種이

있다.

天然고무를 包含하여 그들의 마이크로構造는 다음의 表 1과 같다.

表 1. Isoprene Rubber (1R)의 Micro-structure

結合樣式	天然고무	合成 isoprene rubber		
		Ziegler 촉매	Lithium 촉매	
미 크 로 構 造 (%)	cis-1, 4	98<	97	92
	trans-1, 4	—	—	2
	1, 2-	—	—	—
	3, 4-	2>	3	6

表에서 보는 바와 같이 天然고무는 cis-1, 4 結合이 98% 以上으로 높은 立體規則性を 나타내고 있고 약간의 3, 4- 結合이 있을 따름이다. Ziegler系촉매를 使用한 polyisoprene은 cis-1, 4 結合이 97%로 天然고무에 가까운 數字를 보이고 있으며 Lithium系촉매인 경우에는 92%의 cis-1, 4 結合으로 가장 낮음을 알 수가 있다. 以上에서 본 바와 같이 isoprene 고무는 cis-1, 4 含量이 天然고무에 가장 가깝고 이것이 未加黃고무特性(加工性) 및 加黃고무物性에 큰 影響을 주는 因子가 되는 것이다.

2. 分子量과 分子量分布

一般的으로 고무와 같은 高分子物質의 경우에는 그 機械的強度나 加工特性은 그들의 分子量의 大小, 分子量分布의 程度 또는 形狀에 따라서 크게 左右되는 것이다. 따라서 合成고무를 만들 때에는 이들 要求條件을 充足시킬 수 있도록 現在の 重合技術이 許容하는 限度內에서 原料고무의 分子量, 分子量分布 또는 其他條件을 設定한 然後에 이 規格에 맞도록 製造하는 것이다.

1R에 있어서도 촉매系의 種類 또는 重合條件에 따라 分子量 및 分子量分布등을 調整함은 勿論이다.

Lithium 系 촉매에 의한 중합은 음이온 중합 방법으로 이루어지는 것으로서 중합이 100% 進行되었다 하여도 生長된 음이온이 活性을 가진 채 살아있는 所謂 "Living Polymer"이며 添加되는 촉매量에 逆比例하여 分子量이 增加하게 된다. 따라서 촉매 添加量으로 分子量을 어느程度 任意로 調整할 수 있게 되는 것이다. 이 촉매系를 써서 만들어진 市販製品도 機械的強度面으로 보면 相當히 높은 分子量의 物質을 製造하고 있다. 한편 Ziegler 系 촉매에 의한 polyisoprene의 중합은 前述한 바와 같이 天然고무에 가까운 立體規則性인 polymer가 生成되지만은 lithium 系 촉매를 使用할 때와 같이 分子量을 調節할 수는 없다.

다음의 表 2 에서 나타낸 바와 같이 Li 系 촉매에 의한 市販 1R (Cariflex 1R)의 數平均分子量은 250×10^4 前後이며 Ziegler 系 촉매에 의한 것 (Ameripol SN, Natsyn, Nipol 1R)은 $40 \times 10^4 \sim 70 \times 10^4$ 程度이다, 重合體의 分子量의 尺度로 $[\eta]$ (固有粘度)의 값이 쓰여지며 市販 1R의 $[\eta]$ 의 값은 다음 表 3 에서 보는 바와 같다.

表 2

Isoprene Rubber	Mooney 粘度 (100°C ML-4)	$[\eta]$ Toluene, 30°C	Gel (%) 金網法	數平均 分子量 $M_n \times 10^{-4}$
Ziegler 系 촉매系				
Ameripol SN-600	82	4.5	15~20	40~70
Natsyn 2200	82	4.1	25~30	
Li 系 촉매系				
Cariflex 1R-305	55~60	8.0	0	250
天然고무				
SMR-5	90	7.5	20~30	100~300

表 3. 固有粘度和 分子量 (30°C)

$$[\eta] = K \bar{M}_v^\alpha$$

	SOLVENT	K	α
Isoprene Rubber	toluene	2.00×10^{-4}	0.728
	isooctane	2.22×10^{-4}	0.683
Natural Rubber	toluene	5.02×10^{-4}	0.667

이 $[\eta]$ 와 \bar{M}_v (粘度平均分子量)과의 關係는 잘 알려

表 4

1R 系 촉매系	Mooney 粘度 (100°C ML-4)	Gel 含量 (%)	$[\eta]$ toluene, 30°C	重量平均分子量 $M_w \times 10^{-3}$	分岐指數 ($g^{1/2}$)**
NR (SMR-5)	89	11	7.6	3,356	0.55
Al-alkyl/Ti	92	24	4.4	752	0.9~1.0
Al-H/Ti	83	3.8	4.36	813	0.9~1.0
Li-alkyl	76*	0	6.97	1,204	1.0~1.1

* False Mooney ** 實測固有粘度和 計算值 ($[\eta] = 1.9 \times 10^{-4} M_w^{0.745}$)와의 比로 算出한 것임.

져 있는 Mark-Houwink 의 式으로서

$$[\eta] = K \bar{M}_v^\alpha$$

로 나타내는데 이 式의 K 및 α 의 값은 表 3의 isoprene 고무에 對하여는 W.H. Beattie 등의, 天然고무는 Carlor, Scott 및 Magat 등이 測定한 것이다.

다음의 그림 1 및 그림 2는 各種 市販 1R의 分子量分布와 油展 1R의 分布狀態를 比較한 것이다.

天然고무의 分子量 및 分子量分布는 產地나 品種에 따라 다르나 모두 合成 1R보다 높다는 것과 特히 高分子量領域에 第2의 peak를 가지고 있어 所謂 超高分子量部分이 存在한다는 것이 큰 特徵으로 되어있다.

그림 1. 各種 1R의 分子量分布 (GPC 法)

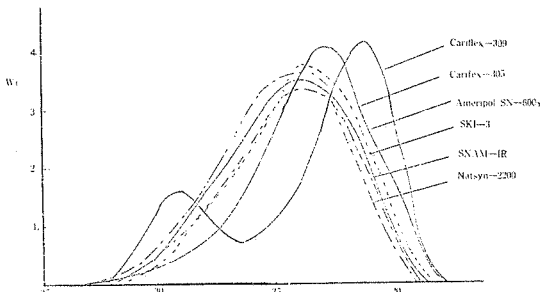


그림 2. 各種 油展 1R의 分子量分布

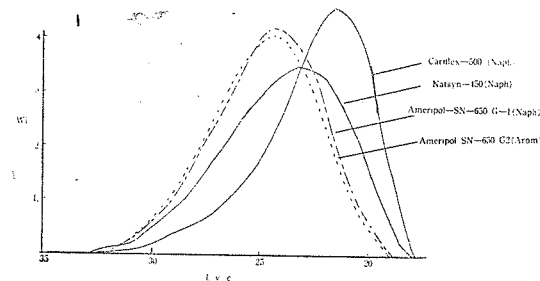
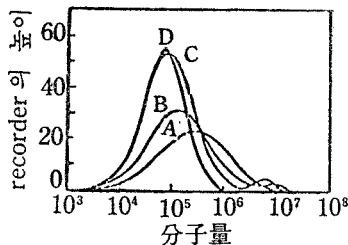
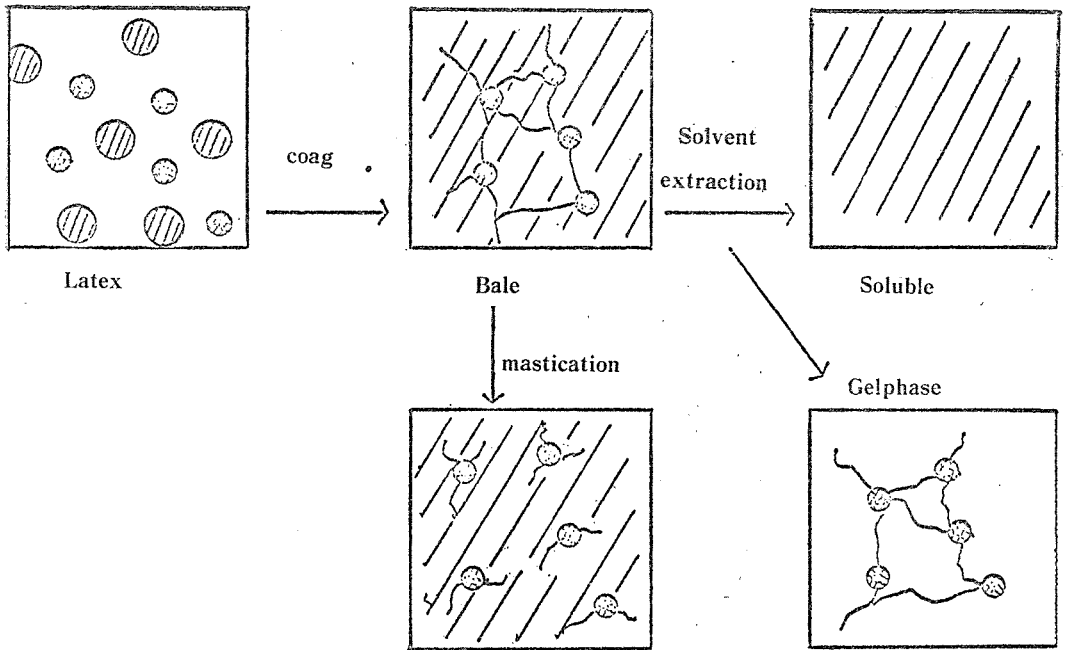


그림 3. 素練時의 天然고무의 分子量分布變化



素練時間: A : 8分, B : 21分, C : 43分, D : 76分

그림 4. 天然고무의 마이크로 겔 構造



그의 一例를 그림 3에서 나타내었으며 이것이 天然고무의 加工性 및 加黃物性에 있어서 우수한 性質을 나타내는 要因이 된다고 생각한다.

3. 側鎖 및 Gel 構造

이소프렌 (isoprene) 單位の 連鎖重合體인 polyisoprene (1R)이 生長過程에서 直鎖狀分子뿐만 아니라 一部分에 側鎖가 생기거나 또는 보다 進行된 形態로 三次元網狀構造를 한 겔 (gel)狀分子가 生成되는 可能性은 餘他の 合成高分子의 경우와 마찬가지로 있을 수가 있다고 생각된다.

이소프렌 고무의 分岐度와 겔構造는 表 4에서 보는 바와 같이 측대系에 따라서 달라진다.

이 分岐度나 gel量이 고무加工성에 미치는 影響은 前節의 分子量分布와 마찬가지로 大端히 크다. 即, 側鎖나 gel分의 存在는 未加黃고무의 耐冷延伸性이나 green strength에는 좋은 結果를 가져오나 롤加工性이나 押出特性에는 逆效果가 나는 경우가 있다.

加黃고무特性에 있어서 側鎖나 gel分의 存在는 特히 動的特性에 나쁜 影響을 주는 경우가 많다.

天然고무의 gel構造는 合成 1R의 loose gel(素練에

依하여 消滅하는 겔)와는 달리 特異한 性質을 가지고 있어 天然고무의 加工 및 加黃物性에 큰 影響을 주고 있다. 即 그림 4에서 보는 바와 같이 latex 粒子單位로 된 天然고무의 마이크로 겔은 素練에 의하여도 簡單하게 消滅되지 않고 比較的 tight한 마이크로 size의 겔이 되어 可溶고무相中에 分散되어 있다고 보는 것이다

表 5

性 質	天然고무	合 成 polyisoprene
比 重	0.92	0.91
灰 分 (%)	0.5~1.0	0.05~0.2
屈 折 率 (20°C)	1.52	1.52
體膨脹係數 (deg ⁻¹)	0.00062	—
熱傳導度 cal.sec ⁻¹ con ⁻¹ deg ⁻¹	0.00032	—
glass 轉移溫度 T _g (°C)	-73	-70
融 點 T _m (°C)	15~40	0~25
溶解指數 SP值	8.13	8.09
體積固有抵抗 (Ω-cm)	10 ¹⁵	10 ¹⁵
誘 電 率	2.37	—
燃燒熱 (cal/deg/g)	10,700	—
凝集 energy 密度 (cal/cc)	63.7	—

4. Polymer 의 物理恒數

表 5에서 보는 바와 같이 天然고무와 合成 1R은 分子構造가 同一하다고는 하나 약간의 差異를 나타내고 있다. 이 差의 原因은 于先 天然고무중에 含有되어 있는 非고무成分때문이라고 생각된다. 表의 값은 生고무 또는 非充填加黃고무로서의 數値이며 여러 配合劑가 드러있을 경우에는 그들의 種類 및 量에 따라 當然히 그 값이 달라진다.

II. 未加黃고무特性

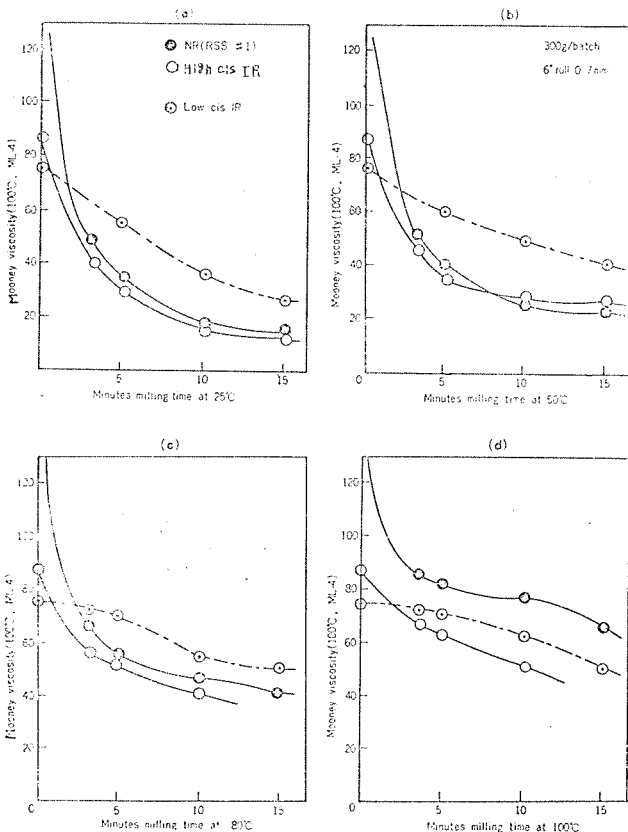
1. 素練(Mastication)

于先 高구加工의 첫段階인 素練에 對하여 考察하여 보기로 한다.

天然고무는 合成고무인 SBR 등과 比較하면 素練工程이 不可缺의 要素라는 點에서 다르다. 即, 天然고무는 素練에 依하여 mooney 粘度의 低下가 顯著한 고무다. 다시말하면 素練效果가 크게 나타난다는 이야기다.

그림 5에서 天然고무, 高 cis-1R 및 低 cis-1R의 溫

그림 5. 溫度變化에 依한 素練效果



度變化에 依한 素練時間과 mooney 粘度와의 關係를 나타내었다. 이것을 보면 低 cis-1R은 素練效果가 餘해 2種에 比하여 顯著하게 적고, 天然고무는 溫度依存性 및 素練效果가 크다.

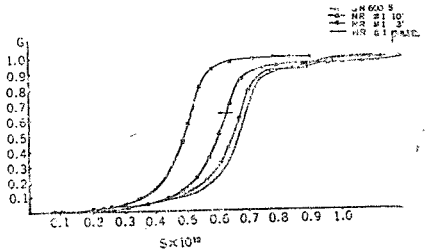
表 6은 롤作業에서의 平均分子量의 變化를 나타내고 있다. 또한 平均分子量分布狀態를 그림 6에서 그림 9까지에 나타내었다.

表 6. 롤作業時的 平均分子量變化 ($M_n \times 10^{-4}$)

롤回轉數	NR	Ziegler系 축매 1R	Li系축매 1R
10	60.5	41.0	—
20	38.5	34.5	36
40	31.0	—	35
70	26.2	13.0	—
150	22.0	—	—

(주) NR, Ziegler系 1R은 $[\eta]$ 로부터, Li系 1R은 分子量分布曲線에 依하여 計算한 값.

그림 6. NR : 素練에 依한 分子量分布의 變化(UCA法)



2. 粘 度

流動性的 尺度로 粘度值가 使用된다. 粘度는 大槪 分子量과 比例하는 것이기 때문에 高分子物質의 分子量을 이 값으로 比較할 수가 있다. 따라서 天然고무와 合成 1R의 分子量도 當然히 比較가 된다.

다음의 그림 10 및 그림 11은 合成 1R 및 天然고무의 剪斷速度에 對한 보기粘度를 나타낸 것이다.

여기서는 射出成型이나 transfer 成型時와 같은 빠른 剪斷速度下에서는 合成 1R 쪽이 우수함을 볼 수가 있다. 이것은 高剪斷速度下에서의 고무分子的 配向結晶性이 보기 粘度를 急上昇시킨다고 생각되며 特히 cis-含量이 낮은 1R(Li 軸매系)이 좋은 流動性을 나타낸다고 認定하고 있다.

그림 11의 天然고무의 경우 mooney 粘度를 下降시키면 보기 粘度의 上昇이 없게 되고 流動性은 좋아 지지만 이와같은 特徵은 分子的 配向性에 基因하는 것으로서 融點 以上の 보다 높은 溫度에서 比較하면 그 影響은 없어진다. (28 p 에 계속)

벌에서 낸 365 km 5가 最高라고 한다.

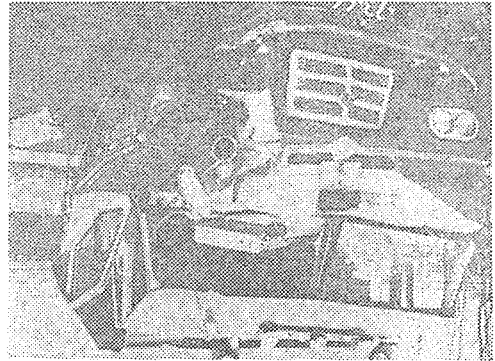
▽ 타이어의 責任

大部分의 重大交通事故는 過速度에 基因하는수가 多하다.

過速度란 그 情況에선 普遍의 것을 指稱하나 졸면서의 運轉이라 하더라도 速度가 없으면 重大事故에 連結되는 率도 적을 (이것은 어디까지나 假定) 것이나 그 反對로 스피이드가 목숨을 아사간 例는 許多하다 그래서 타이어의 責任에 基因하는 事故란 것을 찾아 보았으나 타이어 그 自體가 負荷하지 않으면 안된다고 할 만한 그러한 實例는 거의 生覺조차 할수 없는것 같다. 取扱이나 整備·點檢 檢査의 內容이 쉬워치 않았든가 타이어의 耐久性能에 對한 誤算 또는 잘못보는 일등이 없으면 타이어自身이 恣意로 突然變異를 일만치는 일은 없고 오히려 타이어 自身의 事故라고 할 수 있는것은 使用前(走行以前) 或은 使用中에서 그 重量, 熱, 空氣 壓等に 견디지 못해 破壞된다……고 하는것 등은 假使

있다고 하더라도 實例로서는 그다지 없었으며 큰 事故의 現場等에선 反對로 타이어가 何等의 變化도 없는 貌樣으로 있는데도 不拘하고 本體의 車가 엉망진창으로 되어있는 것등, 一種의 異常感 마저 들 程度다 (72年 9月號 日本 自動車 타이어誌)

● 사진은 正面衝突한 直後에 撮影한 것으로서 옆에는 被害者의 身體가 不動이 된체로 그곳에 放置되어 救急車의 到着을 期待하고 있다.



(6 p. 에 서계속)

그림 7. NR: 素練에 依한 分子量分布의 變化 (UCA 法)

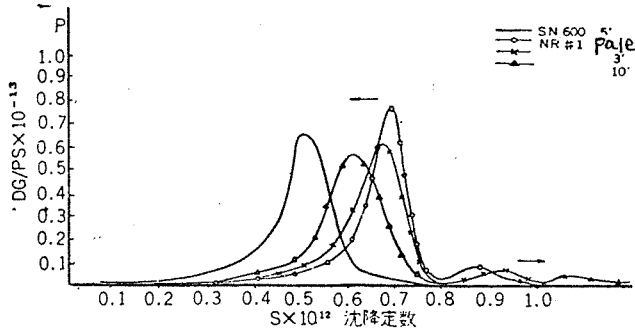


그림 8. Ameripol Sn: 分子量分布曲線 (沈降速度法)

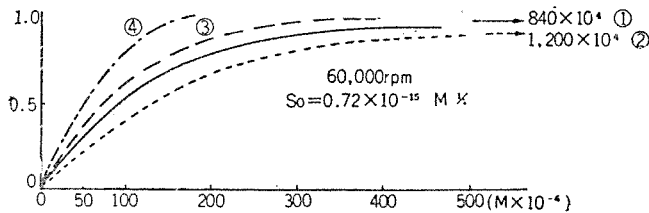
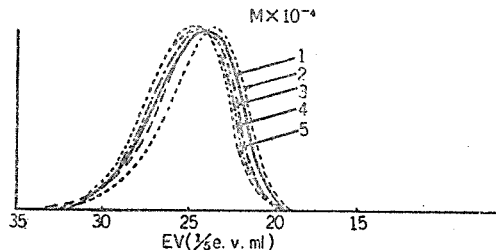


그림 9. Ameripol SN: 分子量分布의 變化 (GPC 法)



(32 p 에 계속)

④ 運轉席에 가까이 轉覆時에 지붕이 뚫개지지 않도록 防護材로 덮은 로오루 바아바아를 자리에 붙인다.

⑤ 가스린에 有效한 消化器를 常時 備置한다. 安全가 소린탱크를 採用

以上이 主된 點이나 이들을 安全킷드(장치用組部品)로 準備해서 中古車 및 現用車에 반드시 裝備할 必要가 있을 것이다.

그리고 如斯한 對策은 大型이나 中型, 小型의 트럭. 버스에도 實施해서 安全性과 經濟性的의 向上에 힘써 車社會의 未來對策으로서 必要하다고 生覺한다. 그래서 나는 以前 安全方式自動車라고 하는 하나의 이미지를 쫓아본 일이 있으며 그 映像(別揭圖)이 여기 提示된 것으로서 大體的인 參考로서 供코져 한다.

第4回 實驗安全自動車 ESV 國際會議의 見聞錄이 엉뚱한 方向으로까지 脫線한 것 같은 感이 있으나 이것도 筆者가 自動車의 無公害安全을 希願하는 切實한 心境에서란 것을 了解해주시기 바란다(筆者는 元運輸省技官, JAF 技術部長, 現日本自動車輸送技術協會常任理事)

■ 展示된 各國의 ESV

☆ Toyota ESV=코로나마크II를 連想시키는 보피 이스타이링으로서 엔진후우드는 낮고 前方視野는 넓고 對步行者事故에도 발을 곧바로 엔진후우드의 위에 엮어 놓는 安全한 形으로서 高性能타이어와 안티 스킵드브레이크(ESC)를 裝置하여 四輪디스크브레이크.

☆ Nissan ESVE2=3點시이트 벨트와 에너지 吸收緩衝판파아로 乘客의 安全을 圖謀하고 있으며 타이어는 브린지스톤 開發의 二重安全 타이어 裝着으로서

뺑꾸나도 500km는 走行되는 開發費 30億圓이라고 한다.

☆ Honda ESV=車輛重量은 870 kg, 엔진은 1600cc, 4 시린더 60馬力の 엔진, 반파아는 8km/h(步行의 2 倍의 速度)로 吸收對步行者의 安全의 半硬質發泡 우레탄을 採用, 車間거리경보장치로 前方의 車나 障害物등의 距離를 相對速度로부터 危險을 豫知하는 경보기가 備置되어 있다.

타이어는 브린지스톤 타이어의 二重 安全타이어를 裝備하고 있다.

其他外國車의 出陳車는 다음의 各메이커어로 부터의 것으로서 各各 優秀한 ESV車로 보여진다.

☆ 폴크스바아겐 ESVW=1600LE型이나 411E型을 土臺로 한것 같은 車體는 튼튼할것 같은 緩衝판바로 前後를 守護하고 있으며 타이어는 扁平한 튜우브레스, 라디알타이어

☆ 메루세데스, 벤츠 ESF22=벤츠의 250이나 280을 土臺로 한것 같은 安全車로서 室內는 크랏슈팻트를 더욱 効果的으로 하여 安全을 圖謀하고 있다.

☆ FIAT. ESV=伊의 피아트는 衝突한때에 보피가 變形안하는 研究를 하고 있으며 乘客의 安全을 지킬것을 重點으로 하여 두터운 고무의 반파아로 前後와 左右를 지키며 보피의 도어의 內部的 가아드 레일이나 天井이나 壁도 柱棟도 堅牢하게 되어 있다.

☆ G. M. ESV=제네럴모터어스는 시보래에를 土臺로 하여 前後에 속크얌소오마 방식의 緩衝판파아를 備置해서 內部는 두터운 쿠랏슈팻트로 발라서 自動變速機나 파워어스테이링을 裝착하고 있다.

(73.4. 日本自動車타이어誌)

(28 p.에서 계속)

그림 10.

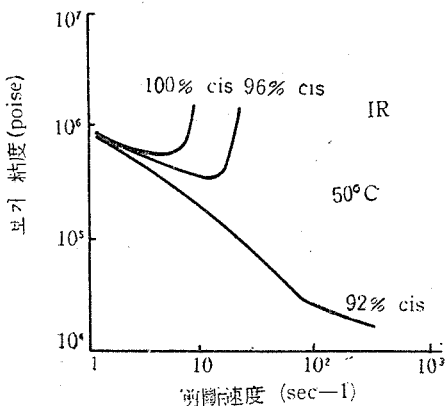


그림 11.

