

## 天然고무 와 合成 Cis-Polyisoprene 間的 性質 比較

白 南 哲<sup>※</sup>

G. M. BRISTOW, J. M. CAMPBELL and E. D. FARLIE

Natural Rubber Producers' Research Association, Welwyn Garden City, Herts, U.K.

역자주 : 本稿는 1968年 8月 Malaysia, Kuala Lumpur에서 열렸던 國際天然고무會議에 提出되었던 論文을 번역한 것이다.

天然고무 및 合成 高 cis 1 : 4 polyisoprene, 代表的으로 'Natsyn 400'의 加工, 配合 또는 加黃體의 性質들의 差異點들에 對하여 說明하였다. 合成重合體는 미리 素鍊함이 없이 充填劑를 添加함으로써 加工이 容易하였으며 CV形 天然고무에 있어서도 利點이 나타났다. 天然고무 配合物은 粘着성이 좋으며, 特히 未加黃物의 強度가 顯著하게 優秀하다. 加黃過程 및 몇몇加黃體의 性質에 있어서의 差異는 非고무質을 含有하지 않는 Natsyn으로 나타난다. 其他의 加黃體性質의 差異는 天然고무에 있어서 그 加黃體가 引張時에 結晶하는 傾向을 크게 나타내고 있고 特히 高溫에서 이들 差異가 顯著하다.

重合體鎖의 cis 1 : 4 configuration이 97% 이상인 合成 polyisoprene 고무를 近來 量產하기에 이르렀다. 이 cis 含量은 보통 使用하고 있는 其他의 polyisoprene 보다 어느程度 높은 數值이다. 構造上으로보아 이들新 고무는 炭化水素成分이 100% cis 1 : 4 polyisoprene (GOLUB et al., 1962)인 天然고무와 大端히 近似하다. 그리고 이들은 其他 合成고무가 나타낸 것과는 다른 型의 差異點을 갖이고 있다. 이 論文은 이 差異點의 技術的인 重要度를 評價하고자 試圖한 것이다.

消費者에게 提供하고 있는 75lb 짜리 덩어리를 polyethylene 필름으로 包裝한 이 合成 polyisoprene 은 從來의 250lb 짜리 無包裝의 天然고무 덩어리에 比하여 分明히 利點을 갖이고 있다. 그러나 SMR 明細書에 맞게 攄 生産된 高級品 天然고무는 上記한 合成 polyisoprene 과 그 質에 있어서 完全히 競爭할 수가 있는 것이다. 天然 및 合成物質間에는 工業技術上의 差異가 存在하며 例를 들면 主鎖의 configuration의 差異로서 또는 高分子鎖의 其他의 形態로 또는 天然고무가 含有하는 非고무質의 存在로 나타나고 있다. 이 論文의 目的이 이러한 差異의 重要度를 評價하고자 하는 것이나 一般의으로 그 差異點의 根源을 究明하는 것은 아니다. 따라서 다음과 같은 面을 考察하여 그 差異點을 考察하였다.

即, 1) 原料 polymer의 加工, 2) 加黃 및 3) 最終 加黃體의 性質 들이다. 이 모든 경우에 있어서 여기서

는 超高 cis(>97%) polyisoprene 의 多樣性を 考察한 것이다.

### 1) 加工(PROCESSING)

여기서 使用한 天然 및 合成고무는 構造가 거의 同一한 高分子量의 重合體임으로 그들間에 存在하는 相當한 rheology 上의 差異는 보통의 單純한 比較方法으로는 나타내지 못하였다. 例를 들면 非素鍊 RSS #1 및 polyisoprene 은 보통 100~120°C 에서 Mooney 粘度를 測定하였을 때에 비슷한 값을 나타내었으나 低溫(Table 1)에서는 全然 다른 값을 나타내었다. 마찬가지로 低 shear 條件下에서 押出壓力(extrusion pressure)도 溫度變化에 따라서 差異를 나타내고 있다(Figure 1). 定

TABLE 1. MOONEY VISCOSITY OF NATURAL RUBBER AND POLYISOPRENE AS A FUNCTION OF TEMPERATURE

Temp. °C	RSS#1			Polyisoprene		
	Mooney viscosity at*			Mooney viscosity at*		
	0 min	1 min	5 min	0 min	1 min	5 min
50	—	—	—	260	185	126
60	—	—	—	172	106	97
70	300	300	202	130	102	96
80	218	192	123	120	100	94
100	128	93	102	113	101	93
120	120	105	104	102	94	85

\*After allowing 5-minute heating-up period.

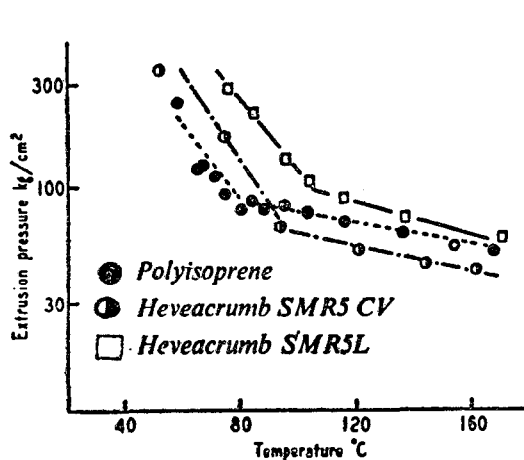


Fig. 1 Extrusion pressure of raw natural rubber and polyisoprene as a function of temperature.

性的으로 천연고무는 특히 100°C 以下の 溫度에 있어서는 polyisoprene 보다 더 질기고 힘이 강하다는 것을 알 수가 있다.

고무의 加工特性은 rheology 上的의 因子에 依하여 決定되는 것이며 따라서 여기에서도 천연고무 및 polyisoprene 의 差異가 이러한面을 나타내고 있다. 반바리로 混合할 때에 polyisoprene 은 素鍊하지 않고 直接 充填劑를 添加할 수 있는데 反하여 천연고무는 보통 미리 素鍊工程이 必要한 것이다. 그래서 最近에는 천연고무

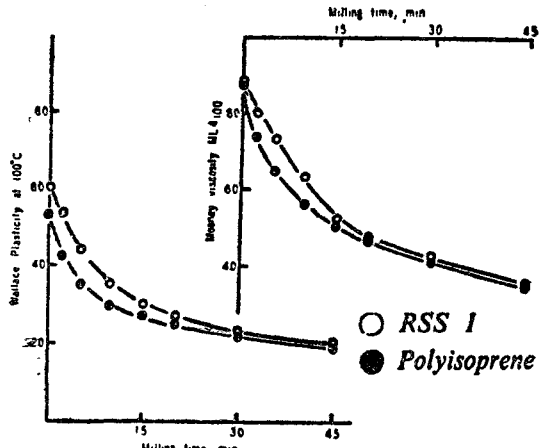


Fig. 2 Mill breakdown of natural rubber (RSS#1) and polyisoprene at 70°C.

(e. g., heveacrubm SMR5 CV)에다 이러한 同一 利點을 適用시켜서 粘度安定形(viscosity stabilized form) 천연고무를 만들어 내고있다. 이 物質들은 貯藏時에도 粘度가 變化하지 않는 低 mooney 粘度의 것으로 消費者들에게 提供되고 있다. 여러 面에서 “미리 素鍊한 RSS#1” (pre-masticated RSS#1)과 同一한 性質의 것으로 認定할 수 있는 在來式의 천연고무이다. Table 2의 資料는 pre-masticated RSS#1, Heveacrubm SMR 5 CV 및 polyisoprene(ML<sub>4100</sub> 65, 65 및 90 各各)에다

TABLE 2. 3D BANBURY MIXING OF 50 HAF MASTERBATCHES OF NATURAL RUBBER AND POLYISOPRENE

Mix Schedule	I			II			III		
	0 min—Load rubber, 150°F oil, powders, then black			0 min—Load rubber 150°F ½ min—Load powders, oil, ½ black 1½ min—Load, ½ black			0 min—Load rubber 150°F 1 min—Load powders, oil black		
	Dump 290°F			Dump 290°F			Dump 290°F		
Property	RSS#1*	CV <sup>+</sup>	Polyisoprene	RSS#1	CV	Polyisoprene	RSS#1	CV	Polyisoprene
Mix time, min	1.65	1.80	1.80	2.75	2.63	2.60	2.60	2.30	2.40
Total mix energy consumption, kw-min**	454	462	465	447	467	448	449	443	424
Dump temp, °F*	289	302	316	302	306	283	293	306	289
Dump viscosity ML4 <sub>100</sub>	92	85	126	103	87	122	90	88	118

\*RSS#1 pre-masticated to ML<sub>4100</sub>=65.

<sup>+</sup>Heveacrubm SMR5 CV.

\*\*Kilowatt minutes.

\*By needle pyrometer in discharged batch.

Mix: Rubber 100  
HAF black 50  
Zinc oxide 5  
Stearic acid 2  
Aromatic oil 4  
Nonox ZA 2

HAF 50 phr 를 탄바리混合機에서 配合한 것으로서 完全히 同一함을 나타내고 있다.

Open mill 混合時는 70°C에서 天然 및 polyisoprene 의 粘度變化가 거의 同一함을 나타내고 있다. 보다 高溫에서는 polyisoprene 은 急速한 酸化切斷을 받음으로 混合工程에서 일찍이 酸化防止劑를 加하여 이 現象을 緩和시킬 必要가 있다. polyisoprene 의 白色配合物을 만들 때에 mill 加工을 오래할수록 低粘度 및 低強度가

결치게 되어 mill 加工, 押出, 또는 組立作業時 取扱이 顯著하게 困難하여 진다.

3D 탄바리에서 만든 50 phr HAF 마스타벳치의 押出特性을 3" 押出機를 使用하여 評價하였다. 튜브押出時의 代表的인 結果를 Table 3에서 表示하였다. polyisoprene 의 마스타벳치는 오히려 最初의 段階에서 얻어진 高粘度에서 押出이 可能하였으나, 이 粘度에서 또는 이보다 낮은 粘度에서는 RSS #1 마스타벳치 보다

TABLE 3. EXTRUION CHARACTERISTICS OF RSS#1 AND POLYISOPRENE 50 HAF MASTERBATCHES

Material	Mooney viscosity		Extruder temperature		Die swell %	Throughput g/min
	Feed	Extrudate	Barrel	Head and die		
RSS#1	66	61	60	80	45	1120
	66	61	70	90	39	915
	57	56	60	80	37	1100
	57	56	70	90	36	1128
Polyisoprene	85	78	60	80	29	920
	85	78	70	90	29	840
	63	57	60	80	27	940
	63	57	70	90	24	940

3" Extruder running at 40 rev/min

1 1/8" x 1/8" Tubing die

生産이 훨씬 低下되었다. 이 事實은 die swell 의 減少에 基因된 것이다. 또 하나의 다른 押出特性은 'comma-shaped' die 를 使用함으로써 나타났다. 여기서 feather edge 에 依한 相當한 引裂(tearing)이 polyisoprene 配合의 高溫마스타벳치粘度에서 顯著하였다.

天然고무 및 polyisoprene 間에 rheology 上的 差異는 그들의 射出成形特性에도 反映되었다. 比較의 高溫粘度(ML4<sub>100</sub>) 配合物에 있어서는 polyisoprene 의 射出溫度가 天然고무의 그溫度보다 오히려 낮았으며 射出溫度 및 型的 溫度間에 顯치 않는 큰 差異를 보이고 있다.

Polyisoprene 配合物은 天然고무의 그것과 比較할 때에 粘着力에 있어서 떨어지며 특히 未加黃物의 強度에 있어서 顯著하였다. Figure 3에서 10cm/min 의 引張速度로 얻은 未加黃配合物의 室溫에서의 代表的인 荷重-時間曲線을 나타내었다. 各各의 경우에서 天然고무 配合物이 훨씬 높은 降伏荷重과 보다 높은 切斷荷重을 갖고 있다.

## 2) 加黃 (VULCANISATION)

이 2種의 고무의 化學的性質이 거의 同一하기 때문에 polyisoprene 은 天然고무에 使用되는 모든 架橋方法으로 加黃이 可能하다.

Gum 系에 있어서는 加黃速度가 더디며 最適架橋結合

은 低引張모듈라스에서 나타나는 바와 같이 polyisoprene 일때가 天然고무일 때보다 약 10-15% 덜 結合되어 있다. 이 理由는 分明히 天然고무가 促進力을 갖고 있는 非고무物質을 含有하고 있기 때문이다. 이 加黃特性의 差異點의 極端의인 例는 ACS 1 配合으로 polyisoprene 을 어느程度 加黃하였을 때에 거의 完全하게 失敗로 도라갔다는 事實로도 알 수 있다. 이 2種의 고무 보다 보통의 黃의 量(2~3 phr) 또는 높은 黃의 量으로 配合하여 過加黃이 되었을 때에도 다시 복귀되는 것이다. 卽, polyisoprene 의 경우에 있어서는 특히 引張強度에서 加黃速度의 減少와 더불어 過加黃의 復歸가 때때로 最大의 加黃狀態를 이룬다는 것이다. Polyisoprene 의 경우 一定한 加黃速度 및 最適의 硬도를 얻기 위하여는 보통 天然고무일 때에 比하여 어느程度多量의 促進劑(或은 促進劑 및 黃)가 要求된다. 補強充填劑인 furnace black 및 아민系 酸化防止劑가 存在할 때에는 加黃速度間의 差異는 極히 적었으나 最適 모듈라스는 polyisoprene 이 낮았다. 그러나 gum 및 black-充填系의 兩 경우에 있어서는 加黃過程에서 低모듈라스를 調整하였을지라도 高引張모듈라스에 있어서는 그 差異가 그대로 남아있다. 이 事實은 天然고무가 strain 에 依하여 誘發되는 높은 水準의 結晶化에 基因한다고 생각된다. Figure 4에서 이 狀態를 나타내는

代表的인 stress-strain 曲線을 볼 수가 있다.

Polyisoprene 을 白色充填劑를 使用하여 加黃하기는 大端히 困難하며 一般的으로 天然 고무配合을 여기에 適用시켜도 不可能하다. Table. 4 에서 白色充填劑의 例를 볼 수가 있으며 여러경우에 있어서 天然 고무를 使用하였을 때와 同一한 것을 얻기 爲하여는 加黃劑의 量을 增加시킬 必要가 있다.

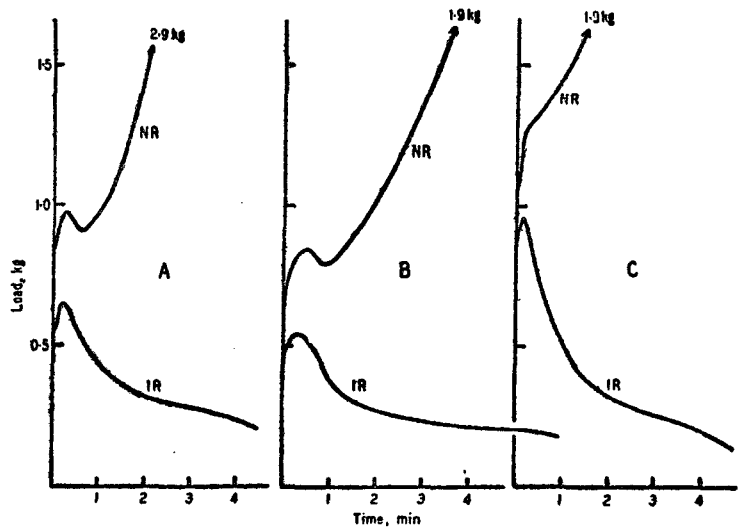


Fig. 3 Green strength of unvulcanised compounds of natural rubber (RSS#1) and polyisoprene.

- A—Compound with 50 p. p. h. r. HAF black
- B— " " 30 p. p. h. r. SRF "
- C— " " 150 p. p. h. r. soft clay

TABLE 4. COMPARISON OF ACCELERATOR REQUIREMENTS AND TENSILE PROPERTIES OF NATURAL RUBBER AND POLYISOPRENE IN WHITE-FILLED COMPOUNDS

Filler p. p. h. r.	Blanc fixe 86			Ppt. whitening 52			Soft china clay 25			Calcium silicite* 42		
	RSS#1	Polyisoprene		RSS#1	Polyisoprene		RSS#1	Polyisoprene		RSS#1	Polyisoprene	
MBT p. p. h. r.	0.8	0.8	1.2	0.8	0.8	1.0	0.8	0.8	1.4	0.8	0.8	1.2
DPG "	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
S "	2.0	2.0	3.0	2.0	2.0	2.5	2.0	2.0	3.5	2.0	2.0	3.0
Cure time 20 min at 140°C												
MR100 kg/cm <sup>2</sup>	13.1	8.8	12.7	11.4	8.3	11.6	12.4	5.2	10.4	8.5	7.3	8.3
T. S kg/cm <sup>2</sup>	273	—	266	261	—	249	232	—	203	245	—	218
M300 "	47	—	27	40	—	23	42	—	28	35	—	24
M500 "	140	—	70	123	—	58	117	—	56	110	—	66
E. B. %	665	—	725	680	—	770	650	—	780	690	—	745

Base Mix: Rubber 100  
Zinc oxide 5  
Stearic acid 2  
A. O. 2246 1

\* 2 p. p. h. r. triethanolamine

TABLE 5. COMPARISON OF TENSILE STRENGTH OF NATURAL RUBBER AND POLYISOPRENE IN BLACK-FILLED COMPOUNDS

RSS#1	100	100	100	100	100	100	100
Polyisoprene	100	100	100	100	100	100	100
HAF black	30	30	50	50			
FEF "			30	30	50	50	
SRF "							30 30 50 50

T. S. kg/cm <sup>2</sup>												
30 min at 140°C	312	293	276	263	273	263	253	237	260	266	232	230
40 "	298	291	278	248	275	253	246	224	260	244	228	217
60 "	292	263	268	244	260	243	240	217	241	234	220	216
90 "	293	264	258	237	263	237	232	193	247	231	222	198

Base mix: Rubber 100  
 Zinc oxide 5  
 CBS 0.5  
 Sulphur 2.5  
 Stearic acid 2  
 A. O. 4010 2

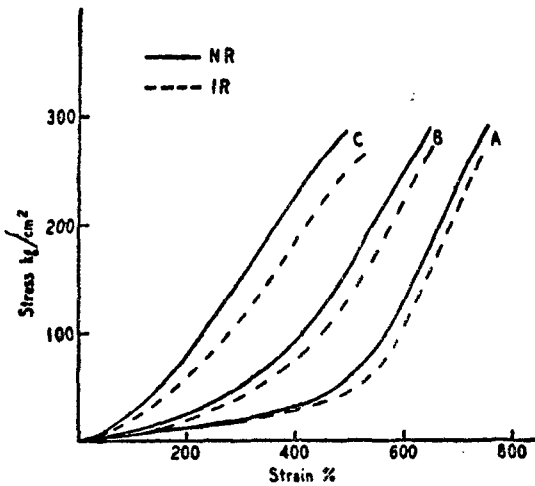


Fig. 4 Stress-Strain curves for natural rubber (RSS 1) and polyisoprene vulcanisates.  
 A—Gum vulcanisates  
 B—Vulcanisates containing 20 p. p. h. r. SRF black  
 C—Vulcanisates containing 45 p. p. h. r. ISAF black

### 3) 加黃體의 性質(VULCANISATE PROPERTIES)

天然고무 및 polyisoprene 의 加黃體의 모든 性質을 詳細하게 比較하는 것은 明白히 不可能하다. 따라서 여기서는 두 고무間의 큰 性質上의 差異에 對하여만 論議하기로 한다.

#### (a) 強度 (Strength)

天然고무加黃體의 強度面에서의 탁월성은 引張時에 結晶하는 性質이 있기 때문이다. polyisoprene 加黃體도 300kg/cm<sup>2</sup> 以上の 引張強度를 얻을 수가 있으며 이것은 天然고무에서 觀察한 것보다는 高引張모듈러스가 낮은 것이기는 하나 polyisoprene 加黃體도 亦是 strain 誘

發 結晶이 이어나는 것이라고 볼 수가 있다(Figure 4).

一般的으로 引張時의 black 補強加黃體의 stress-strain 特性은 2種고무가 비슷하나 polyisoprene 加黃體가 약간 引張強度가 낮다(Table 5). 그리고 이 引張強度 및 高引張모듈러스는 天然고무 加黃體를 切斷하는 것보다 훨씬 낮은 energy 로 polyisoprene 加黃體를 切斷할 수가 있다. 白色充填劑를 使用하였을 때에 polyisoprene 引張強度가 亦是減少되었으며 특히 낮은 모듈러스를 보이고 있다(Table 4). 天然고무加黃體는 高溫에서의 強度가 탁월하나 polyisoprene 은 이보다 훨씬 못하다. 充填劑를 加한 加黃體의 引裂強度에 있어서도 Table 6에서 表示한 바와 같이 低溫 및 高溫의 경우에 polyisoprene 加黃體가 天然고무일때 보다 떨어진다. HAF 트레드配合에서 天然고무配合物에 一致되게끔 polyisoprene 配合物의 모듈러스를 높이기 위하여 加黃系를 調整하였으나 引裂抵抗은 改善되지 않았다.

#### (b) 磨耗性 및 tread 耐久性(abrasion and tread wear)

Table 7에서 fullers earth 對 carborundum 의 混合比를 1:1 로 하여 Akron 試驗機로 實驗室的으로 磨耗試驗을 行하였을 때의 結果를 나타내었다. 이들 試驗條件下에서 HAF 또는 ISAF 로 充填한 polyisoprene 加黃體는 天然고무와 同一한 配合으로 된 것과 比較하였을 때, 또는 加黃劑를 달리하여 polyisoprene 加黃體의 모듈러스를 增加시켰을 때에 磨耗抵抗面에서 결함을 나타내고 있다. 實驗的인 磨耗試驗結果가 制限된 뜻을 나타내기는 하나 重合體들을 比較할 수 있는 同一性이 있음으로 여기서의 結果로 보아 實際的인 條件下에서 polyisoprene 타이어 트레드가 보다큰 耐久性을 갖이고 있다는 것을 알 수가 있다. 이것은 N. R. P .R. A trailer 를 使用하여 試驗함으로써 確認되었고 table 8에서 詳記한 配合으로 6.40×13 타이어를 再生시켰었다. 이들 配合은 天然고무 및 polyisoprene 을 同一하게 한 것과 polyisoprene 의 加黃劑를 增加시킨 것 및 black 의 量을 增加시킨 것으로 試驗한 것이다.

Table 8에서 表示한 트레드耐久性試驗 結果는 두 가

TABLE 6. COMPARISON OF TEAR RESISTANCE OF NATURAL RUBBER AND POLYISOPRENE VULCANISATES

RSS #1	100		100		100		100		100		100	
Polyisoprene	100		100		100		100		100		100	
ISAF black							43	43				
HAF "	50	50	50	50								
FEF "							40	40				
Ppt. Calcium carbonate									80	80	80	80
Manosil VN3					10	10						
Titanium dioxide									5	5	5	5
Process oil	4	4			4	4	4	4	3	3	3	3
Zinc oxide	3.5	3.5	5	5	3.5	3.5	3.5	3.5	5	5	5	5
Stearic acid	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
UOP 88	2	2	2		2	2	2	2				
A. O. 4010					2	2						
Wingstay T									1	1	1	1
Sulphur	2.5	3.0	2.5	2.5	2.5	3.0	2.5	3.25	2.0	2.0	1.5	2.5
CBS	0.6	0.72	0.5	0.5	0.5	0.6	0.4	0.52				
MBT									0.5	0.5	0.5	0.5
MBTS									0.5	0.5	0.5	0.5
TMTD									0.05	0.3	0.05	0.2
Triethanolamine					1	1						
Cure at 140°C, min	30	30	30	30	40	40	15*	15*	20	20	10	10
T. S. kg/cm <sup>2</sup> 21°C	270	262	276	263	279	259	249	224	202	161	208	179
M300 "	178	150	—	—	113	110	108	102	38	24	41	22
E B%	440	490	410	440	560	545	565	540	675	695	650	710
21°C	2.4	1.3	3.5	2.1	4.0	2.6	1.5	1.0	2.3	1.1	2.4	1.3
Tear strength					3.7	2.2						
(split strip) 100°C			3.7	2.2								
kg/mm 120°C	3.0	0.7	2.3	0.7			0.8	0.4	0.9	0.3	0.8	0.3
140°C	2.2	0.7										

\* min at 153°C

지의 가혹한 條件下에서 施行한 것이다. trailer 에서 小 slip angle(1½°)로 施行한 것은 36°C에서 트레드 耐久性이 이러난 것이며 天然고무 및 3種의 polyisoprene 配合物の 耐久性의 程度를 比較할 수가 있다. 또한 高 slip angle(4°)에서는 보다 苛酷한 條件下에서 또한 보다 큰 意義가 있도록 오히려 高溫(약 46°C)에서 耐久性을 試驗한 것이다. 이들 條件下에서는 polyisoprene 配合物이 顯著하게 不充分하다. 타이어의 表面溫度에 對하여는 이것이 타이어 耐久性의 重要한 尺度라는 點에서 廣範圍하게 研究하였으며(Grosch, 1967) 이 研究에 基礎하여 polyisoprene 配合物の 耐久性의 程度가 天然고무配合物과 比較하였을 때에 타이어 表面溫度의 增加와 더불어 急速하게 低下한다고 結論지을 수가 있다. 天然고무를 추력 또는 道路外에서 달리는 타

이어의 트레드에 使用하려는 때때로 트레드 表面溫度가 46°C를 超過함으로 polyisoprene tread는 充分한 耐久性低抗性을 갖이고 있지 않다고 볼 수가 있다.

### (c) Resilience

Polyisoprene 은 天然고무와 마찬가지로 高 resilience 加黃體를 만든다. 架橋結合度가 그리 낮지 않게 만든 고무配合物에 있어서는 resilience 는 다만 架橋結合密度的 函數가 되며 그 結果가 모듈라스에 나타난다. Figure 5에서 21°C 및 100°C 일때의 resilience 를 모듈라스에 對하여 plot 하였다. 21°C에서는 polyisoprene 및 天然고무加黃體(RSS #1, 脫蛋白質 crepe 및 Heveacrub SMR5L)의 resilience 는 거의 비슷하나 100°C에서는 RSS #1 加黃體가 polyisoprene 및 其他의 天然고무加黃體의 resilience 에 比하여 約 2% 낮은 값을 나

**TABLE 7. AKRON ABRASION OF HAF AND ISAF TREAD VULCANISATES OF NATURAL RUBBER AND POLYISOPRENE**

RSS#1	100			100			100		
Polyisoprene				100			100		
HAF black	50			50			50		
Zinc oxide	3.5			3.5			3.5		
Stearic acid	2			2			2		
UOP 88	2			2			2		
Dutrex R	4			4			4		
Sulphur	2.5			2.5			3.25		
CBS	0.4			0.4			0.52		
Cure at 140°C, min	30	40	60	30	40	60	30	40	60
T. S. kg/cm <sup>2</sup>	283	273	258	243	230	230	262	251	249
M100 "	27	29	24	24	23	25	31	28	27
M300 "	149	154	132	121	116	110	150	139	131
E. B. %	495	485	485	530	530	525	480	485	495
Akron m1/500 rev	0.028	0.021	0.027	0.045	0.033	0.042	0.038	0.026	0.036
abrasion Index*	93	123	96	58	79	62	69	100	72
RSS#1	100			100			100		
Polyisoprene				100			100		
ISAF black	50			50			50		
Zinc oxide	3.5			3.5			3.5		
Stearic acid	2			2			2		
UOP 88	2			2			2		
Dutrex R	4			4			4		
Sulphur	2.5			2.5			3.25		
CBS	0.4			0.4			0.52		
Cure at 140°C, min	30	60	30	60	30	60	30	60	
T. S. kg/cm <sup>2</sup>	287	279	260	244	276	256			
M100 "	26	26	22	22	27	25			
M300 "	142	139	111	103	133	122			
E. B. %	525	510	575	580	520	525			
Akron m1/500 rev	0.018	0.021	0.034	0.034	0.026	0.029			
Abrasion Index*	144	123	77	77	100	90			

\*With respect to independent control Akron test piece.

**TABLE 8. TYRE WEAR OF NATURAL RUBBER AND POLYISOPRENE TREAD VULCANISATES**

RSS#3*	100			
Polyisoprene	100		100	
HAF black	50		50	
Zinc oxide	5		5	
Stearic acid	3		3	
Durtrex R	4		4	
Nonox ZA	2		2	
Santocure NS	0.5		0.6	
Sulphur	2.5		3.0	

Cure 30 min at 140°C	21.3	19.4	22.3	21.5
MR100 40 "	21.8	20.2	23.6	22.5
kg/cm <sup>2</sup> "	21.9	20.0	23.2	21.9
Akron abrasion index <sup>+</sup>				
Cure 40 min at 140°C	100	74	72	84
Tyre were rating as assessed on N. R. P. A. trailer:				
At 1½° slip angle				
Mean tyre surface temperature=36.6°C	100	102	97	103
At 4° slip angle				
Mean tyre surface temperature=46.7°C	100	67	78	78

\* Pre-masticated to ML 4<sub>100</sub> about 65

+Relative to separate control disc

**TABLE 9. RESILIENCE OF NATURAL RUBBER AND POLYISOPRENE 50 HAF TREAD VULCANISATES**

Dunlop resilience	RSS#1		Polyisoprene	
	Mean* value	Extreme* value	Mean* value	Extreme* values
at 21°C	70.0	66.8-70.8	67.8	65.9-72.6
at 60°C	78.6	77.6-80.3	78.1	76.9-79.9
at 100°C	80.3	79.2-81.8	81.5	79.9-82.6

\* For 12 different mix schedules

Vulcanisation system: 2.5 p. p. h. r. sulphur  
0.4 p. p. h. r. CBS  
Cure: 40 min at 140°C

타내고 있다. black-充填 加黃體에 있어서는 resilience 는 고무自體의 架橋結合度에 依할뿐 아니라 black 의 分散性에 依하여 決定된다. 따라서 混合技術 및 順序가 大端히 重要하다(Barker et al., 1967). Table 9 에서 表示한 結果는 實驗用반마리를 使用하여 12種의 各各 다른 混合順序로 配合하고 同一한 加黃系로 加黃한 天然고무(RSS #1) 및 polyisoprene 트레드部의 resilience 이다. 이 값들은 12種加黃體의 resilience 의 平均値와 極小極大値이다. 21°C 에서의 RSS #1 加黃體의 平均 resilience 는 polyisoprene 加黃體의 그것 보다 높으나 100°C 에서는 이의 反對이다. 그러나 RSS #1 및 polyisoprene 트레드部間의 resilience 의 全般적인 差異는 僅少하며 混合順序에 따르는 resilience 의 變動도 비슷하다. 結論의으로 RSS #1 및 polyisoprene 트레드部間의 resilience 의 差異는 크지않다고 말할 수가 있다.

過加黃일 때에는 resilience 는 減少한다. 加黃溫度에서 이 減少는 모듈라스의 減少를 併發한다. 加黃溫度보다 相當히 낮은 溫度에서 加黃後加熱(post-cure heating)을 하면 모듈라스는 實地로 變化하지 않으나 resilience 는 減少하는 것이다. Figure 6 은 加黃體를 90°C

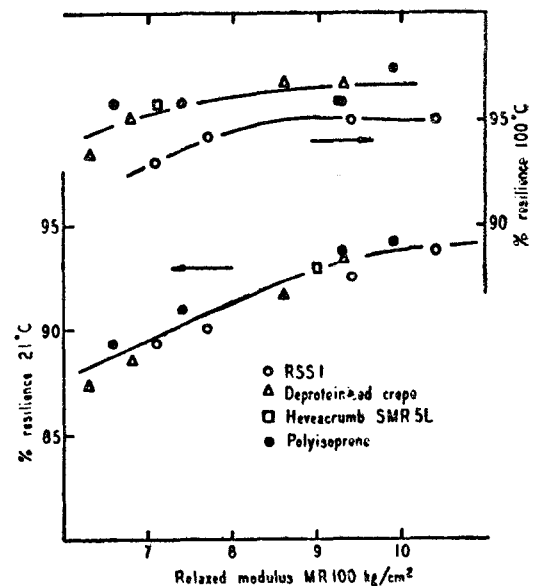


Fig. 5 Resilience at 21°C and 100°C of gum vulcanisates of natural rubber and polyisoprene.

에서 空氣없이 加熱하였을 때의 結果를 나타낸 것이다. Polyisoprene 의 resilience 의 減少는 天然고무의 그것 보다 크게 나타나고 있다. resilience 의 減少는 熱蓄積이 增加된 까닭이며 90°C 라는 溫度가 實際로 走行時의 大型추력타이어의 shoulder 部分의 溫度와 近似하기 때문에 이 結果를 基礎로 한다면 大型추력타이어의 트레드에 polyisoprene 을 使用한다는 것은 주장할 수가 없는 일이다.

#### (d) 酸化老化 (Oxidative Ageing)

原料 polyisoprene 은 非汚染性 酸化防止劑를 添加하여 酸化를 防止하게끔 保護下에 供給되고 있다. 그러나 酸化防止物質이 항상 存在하는 天然고무 보다는 덜



low plasticity retention index (PRI)에서 그 결함이 反影되고 있다.

(註: PRI 란 140°C, 空氣中에서 30 分間 老化시켰을 때에 나타나는 wallace plasticity 의 維持率이다).

마찬가지로 保護하지 않은 或은 不充分하게 保護한 加黃體에 있어서는 polyisoprene 의 경우 酸化老化的의 引張性質의 損失이 더 크게 나타난다. 그러나 效果的인 phenol系 或은 아민系 酸化防止劑가 充分히(2phr) 包含되어 있으면 天然고무 및 polyisoprene 의 加黃體는 比較的 溫和한 爐式老化的(e.g., 70°C에서 8 週間)에서는 引張强度의 維持度는 거의 同一하게 나타난다. 보다 苛酷한 條件下에서 特別히 高溫, gum 加黃體의 경우에는 天然고무일때가 引張强度의 維持度는 가장 우수하다(Table 10). 天然고무 및 polyisoprene 은 化學構造에 있어서 近似하기는 하나 酸化過程의 細部에 있어서는 相當한 差異가 있는 것 같이 보인다. 特別히 Figure 7 및 8의 gum 및 black 加黃體에서 各各 나타난 것을 보면 老化的의 引張모듈러스의 變化는 2 種고무間에 差異가 난다. 全般的으로 이 結果는 天然고무의 경우에는 老化的가 進行되는 동안 架橋結合이 進展되었으며 polyisoprene 의 경우에는 이 過程이 없다는 事實을 말하여주고 있다. 이 樣相은 다음에서 論議할 壓縮永久줄음率의 差異를 比較하는데 좋은 要素가 될 것이다.

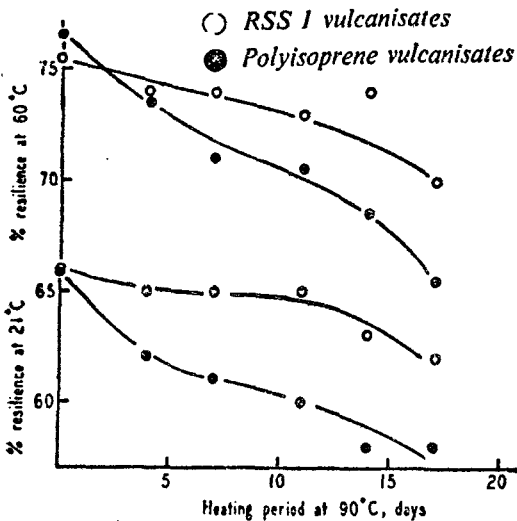


Fig. 6 Loss of resilience on heating tread vulcanisates of natural rubber and polyisoprene in vacuo at 90°C.

TABLE 10. AGEING OF NATURAL RUBBER AND POLYISOPRENE GUM VULCANISATES AT 100°C

RSS#1	100	100	100	100
Polyisoprene	100		100	
Zinc oxide	5	5	5	5
Stearic acid	2	2	2	2
CBS	0.4	0.4	0.4	0.4
S	2.5	2.5	2.5	2.5
A. O. 4010	2	2	-	-
A. O. 2246	-	-	2	2

Cure 40 min at 140°C					
T. S. kg/cm <sup>2</sup>		280	989	303	289
Unaged	M300 "	22	15.5	21	13
	M500 "	62	31	58	24
	E. B. %	740	810	770	865

Aged 1 day at 100°C		T. S. kg/cm <sup>2</sup>		280	273	297	273
	M300 "	30	17.5	33	25		
	M500 "	107	42	125	96		
	E. B. %	665	760	640	650		

Aged 3 days at 100°C		T. S. kg/cm <sup>2</sup>		156	108	199	118
	M300 "	34	14	33	22		
	M500 "	102	37	131	107		
	E. B. %	580	655	560	610		

Aged 5 days at 100°C		T. S. kg/cm <sup>2</sup>		67	25	80	25
	M300 "	35	17.5	35	20		
	M500 "	—	—	—	—		
	E. B. %	400	350	400	340		

(e) 壓縮永久줄음率(Compression Set)

特別히 實驗室의 試驗으로 高溫에서 短期間 測定한 壓縮永久줄음率은 酸化 및 非酸化性的의 化學的 및 物理的 變化가 重要視되는 錯雜한 性質로 나타난다. 이러한 效果들의 結果로서 polyisoprene 은 몇몇 條件下에서 天然고무보다 越等히 좋은 壓縮永久줄음率을 보일 수가 있다. gum 및 black 加黃體의 差異가 가장 明白하며 軟質black 일때나 白色充填劑가 存在하지 않을 때에는 이 差異는 甚 明確하다. 이러한 面은 Table 11 및 12에서 볼 수가 있다. 密封環(sealing ring)의 경우에 자주 나타나는 것으로서 black 및 白色充填劑의 混合物일 때에는 白色充填劑의 效果가 主로 나타나며 壓縮永久줄음率의 差異는 적게 나타난다. 또 하나의 現象이 主目할 단 한테 이것은 最適모듈러스를 얻는데 要求되는 加黃時間보다 훨씬 오래동안 加黃하였을 때에 天然고무 및 polyisoprene 加黃體의 壓縮永久줄음率이 最少가 되는 現象이며 그 理由는 어떠한 경우에 있어서 加黃速度가 늦은 特性을 지닌 polyisoprene 의 加黃時間이 壓縮永久줄음포텐셜이 되살아 날때에 오히려 延長 된다고 해

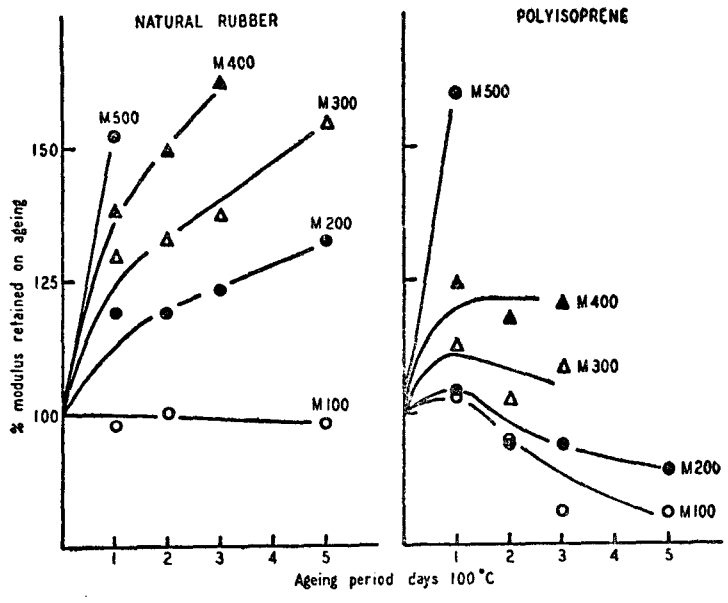


Fig. 7 Modulus changes on ageing gum vulcanisates of natural rubber and polyisoprene at 100°C

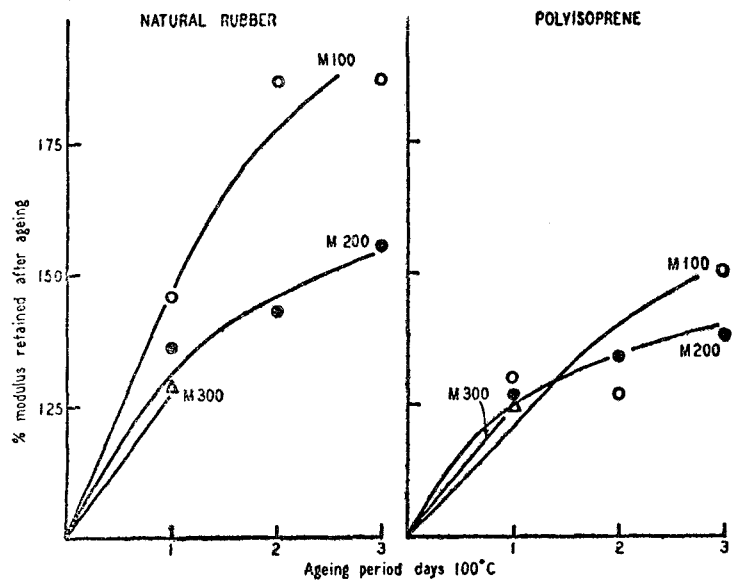


Fig. 8 Modulus changes on ageing HAF black-filled vulcanisates of natural rubber and polyisoprene at 100°C

**TABLE 11. COMPRESSION SET OF GUM AND WHITE-FILLED VULCANISATES OF NATURAL RUBBER AND POLYISOPRENE**

RSS1	100		100		100		100	
Polyisoprene		100		100		100		100
Zinc oxide	5	5	5	5	5	5	5	5
Stearic acid	2	2	2	2	2	2	2	2
A. O. 2246	2	2	2	2	2	2	2	2
S	2	2	2	2.5	2	3.5	2	2.5
MBT	0.8	0.8	0.8	1.0	0.8	1.4	0.8	1.0
DPG	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2
Ppt. whitening	—	—	52	52	—	—	—	—
Soft clay	—	—	—	—	52	52	—	—
Hydrated silica	—	—	—	—	—	—	39	39
Cure 20 min at 140°C								
MR100 kg/cm <sup>2</sup>	7.3	6.5	11.0	10.3	12.4	10.4	11.2	12.7
% Compression set* at 70°C	25	14	21	21	26	30	34	32

\* After 25% compression for 24 h at 70°C and 30 min recover

**TABLE 12. COMPRESSION SET OF GUM AND BLACK VULCANISATES OF NATURAL RUBBER AND POLYISOPRENE**

RSS#1	100		100		100	
Polyisoprene		100		100		100
Zinc oxide	5					
Stearic acid	2					
A. O. 4010	2					
CBS	0.5					
S	2.5					
HAF black	—	—	50	50	—	—
SRF "					50	05
Cure 40 min at 140°C						
MR100 kg/cm <sup>2</sup>	7.8	6.7	30.3	27.8	21.7	18.4
% Compression set 70°C*	32	26	35	28	31	28
Cure 60 min at 140°C						
MR100 kg/cm <sup>2</sup>	7.3	6.5	29.1	26.2	19.4	17.9
% Compression set 70°C*	26	20	31	23	24	21

\* 25% strain for 24 h at 70°C and 30 min recovery time

석된다.

(f) 耐오존성 (Ozone Resistance)

重合體構造의 廣範圍한 不飽和基의 存在로 짐작할 수 있는 것이지만 polyisoprene 의 非保護 加黃體는 天然고무에 있어서와 마찬가지로 오존에 露出시키면 龜裂이 간다. 이 龜裂은 오존化防止劑를 使用함으로써 緩和시키거나 防止시킬 수가 있다. 이 效果는 polyisoprene 보다 天然고무일 때가 더 效果적이다. 特히 靜的 및 動

的 條件下에서 wax類 및 p-phenylene diamine type 의 오존化防止劑의 경우에 그러하다. Table 13 에 wax類를 配合한 高級品質 白色 配合物의 耐오존성試驗結果를 나타내었다. 모든 경우에 있어서 耐오존도는 龜裂이 있다가 이어나기 전의 strain(critical strain)으로 評價되며 天然고무의 경우가 높다, polyisoprene 加黃體가 보다 軟하기 때문에 反對方向으로의 약간의 效果가 期待된다.

**TABLE 13. COMPARISON OF OZONE PROTECTION BY WAXES IN WHITE VULCANISATES OF NATURAL RUBBER AND POLYISOPRENE**

Wax		Critical strain in	
		RSS1	Polyisoprene
Paraffin was M. P. 125—130°F	5 p. p. h. r.	30%	<10%
Paraffin wax M. P. 140—145°F	5 p. p. h. r.	>40%	25%
Proprietary microcrystalline wax	2 p. p. h. r.	20%	10—15%
” ” ”	5 p. p. h. r.	>40%	30%
Test conditions:—25 p. p. h. m. O <sub>3</sub> :30°C:5 day exposure			
Base compound:	Rubber 100	Nonox WSP 1	
	Zinc oxide 5	S 2	
	Stearic acid 1	MBT 0.5	
Cure 10 min at 140°C	Pptd. whiting 75	MBTS 0.5	
	Titanium dioxide 30	TMTD 0.1	

低融點 파라핀 왁스를 使用하였을 때에 나타난 差異는 polyisoprene 加黃體의 表面에 附着된 wax bloom 으로 失敗로 나타났고 이 때에는 表面의 極히 微弱한 屈曲이 表面으로 부터의 wax 의 破裂 또는 損失을 惹起시키고 있다.

오존化防止劑인 p-phenylene diamine type 은 靜的條件下에서 露出시켰을 때에 polyisoprene 보다 더 큰 防止效果를 天然고무에 對하여 나타낸다. 이 防止劑는 動的狀態에서도 效果의이며 單獨으로 또는 混合物일 때에도 少量의 wax 를 配合하여 特히 타이어의 sidewall 좋은 效果를 나타낸다. Figure 9 에서 THORNLEY 및 WATTS(1959)가 考案한 De Mattia 의 改正試驗法으로 日間 大氣中에서의 耐久존性を 試驗하였으며 이때에는 天然고무에 아민系 오존化防止劑를 配合한 加黃體가 가장 좋은 結果를 나타내었다.

**結 論**

Cis 1:4 configuration 이 主로된 合成 polyisoprene 의 原料重合體 및 特히 加黃體의 性質은 廣義에 있어서 天然고무의 그것과 비슷하다. 그러나 天然고무 및 polyisoprene, 兩者間에는 差異點이 存在한다. polyisoprene 은 rheology 上으로 볼때에 天然고무와 다르며 充填劑 配合時 보통型의 天然고무는 素鍊이 必要하나 polyisoprene 은 이의 必要가 없다.

이와 같은 利點은 粘度安定型 天然고무에 있어서도 볼 수 있으며 보통의 天然고무의 加工性이 維持되고 있는 동안은 이것 亦是 素鍊工程을 除外할 수가 있다. 混合工程뒤에 이러나는 polyisoprene 의 加工은 結局 天然고무의 그것과 同一하여 진다. polyisoprene 配合物의 押出은 die swell 이 덜 할 때에는 速度가 늦으

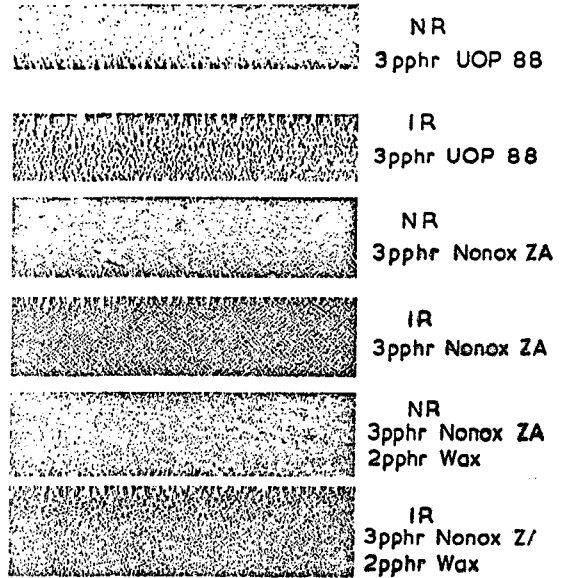


Fig. 9 Cracking of natural rubber and polyisoprene HAF black-filled vulcanisates protected with anti-ozonants after 28 days' dynamic exposure to atmospheric ozone.

며 feather edge 의 引裂이 이려난다. 後者의 現象은 天然고무의 경우와 比較하였을 때에 未加黃體의 强度가 顯著하게 떨어진다는 性質과 잘 一致한다. polyisoprene 配合物의 流動性은 一般의으로 複雜한 細部の 成형을 容易하게 만들 것이나 加黃體의 引裂强度가 不充分하기 때문에 mould strip 에 難點들을 가져온다.

天然고무 및 合成物質의 加黃特性은 크게 다를바 없으나 天然고무配合物의 加黃速度 및 加黃狀態와 同一

한 것을 얻기 위하여는 보통 polyisoprene 配合物의 加黃系의 量을 增加시킬 必要가 있다. 加黃體性質의 몇 가지中 特히 強度面에서 볼때에 天然고무가 훨씬 優秀하다. 또한 天然고加黃體는 特히 高溫에서 引裂強度가 優秀하며 苛酷한 條件下에서도 耐摩耗性이 보다 좋다. 이들 兩者의 性質은 重量用 및 道路外에서 使用하는 타이어에 重要한 것이다.

polyisoprene gum 加黃體의 resilience 는 보통의 RSS 加黃體의 그것보다 약간 높으나 다른 型의 天然고무와 比較하면 그 差異가 別로 없다. 特히 脫蛋白質 crepe 의 경우에 있어서 그러하다. 타이어配合物의 重要한 部分中 resilience 가 때로는 가장 問題視되나 black 의 分散性이 絕對인 要素가 되는 것이며 따라서 上記한 差異는 別로 意義가 없다. 天然고무의 rheology 上의 特

性은 black 分散을 훨씬 容易하게 하고 있다.

天然 및 合成物質間의 化學構造의 近似性 때문에 酸素 或은 오존에 依한 耐分解性은 거의 同一하다. 酸化老화에 依한 質의 損傷은 兩重合物間에 差異가 없으나 壓縮永久줄음率이 重要한 條件이 될 때에는 polyisoprene 이 어느程度 有利하며 特히 實驗室인 條件下에서 그러하다. 그러나 이와 같은 優點은 天然고무의 強度面에서의 優點과 相殺되는 것이다.

耐오존性を 부여하기 위한 耐오존化劑는 天然고무일 때가 보다 効果的이다. 耐오존性を 부여한 天然고무加黃體의 抵抗性은 特히 타이어의 sidewall 과 같은, 오존의 攻擊으로 疲勞龜裂이 일어나는 條件下에서는 polyisoprene 加黃體일때 보다 優秀하다.

## REFERENCES

- Barker, L. R., Payne, A. R. and Smith, J. F. (1967) Dynamic properties of natural rubber: processing variations. *J. Intns Rubb. Ind.* 1 (4), 206.
- Golub, M. A., Fuqua, S. A. and Bhacca, N. S. (1962) High resolution nuclear magnetic resonance spectra of various polyisoprenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 84(24), 4981.
- Grosch, K. A. (1967) The effect of tyre surface temperature on the wear rating of tread compounds. *J. Instn Rubq. Ind.*, 1(1), 35.
- Thornley, E. R. and Watts, J. T. (1959) Behaviour of selected derivatives of p-phenylenediamine in rubber compounds. *Proc. Instn Rubb. Conf. Washington* 1959, 190.

## Topics No. 3

$\alpha$ -olefin 共重合體와 纖維織物과의 sulfur 加黃接着 ethylene-propylene-diene-terpolymer 가 tire, belt. ターボリン 등에 利用될 때 纖維織物과의 接着不良을 改善한 特許로서 纖維織物에 硬化性 phenol-aldehyde resin 을 처리하고 다시 ethylene 과  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}'$  ( $\text{R}'$  는 1개 以上の halogene 원자도 치환된 alkyl 基)의 化合物.

예로 5, 6-dibromohexene 으로 만들어진 sulfur 加黃이 可能한 共重合體를 처리한 後 terpolymer 組織物을 接觸시켜 可壁加黃하는 方法이다.

實驗例로서 3×6" 인 nylon 織物에 resocinolformaldehyde risin 液을 습浸시키고 건조하여 着量이 3-5% 되게 하고 다시 br 含量이 39%, I. V. 가 9.5, ( $\eta$ )가 0.55 인 ethylene/ 5, 6-dibromohexene/1.4-hexadiene 共重合體의 toluene 용액에 carbon black, 加黃劑, 助劑 등을 加하여 cementing 하고 용제를 除去하여 着量이 15%되게 한다.

이것을 ethylene/propylene/1.4-hexadiene 共重合體 組成物 sheet 와 接觸시켜 加壁加熱하면 接着溫度 391b/in 가 되는데 halogene 含有 共重合體를 使用하지 않으면 接着정도가 約 1/8 밖에 되지 않는다.

USP 3367827 에서