

IR 고무의 特性 및 고무靴類에 活用하는데 關한 研究

國際化學株式會社

郭 炳 吉

(1974年 3月 30日 接受)

Studies on the Application and Characteristics of IR for Footwear

by

Byung Kil Kwak

International Chemical Co. Ltd. Korea (March 30, 1974)

ABSTRACT

The characteristics of IR and IR blended elastomers, for footwear by means of blending with NR and SBR, have been studied.

The results obtained were as follows:

1. The mastication of IR was almost not required, where as NR and SBR are necessary. Therefore mixing time was much reduced because of speedy filler feeding.
2. Disadvantage of low Mooney viscosity was covered by blending with NR and SBR, and by loading filler. Superior flow property in comparison to other polymers was worthy and valuable in providing formulas for mould flow.
3. The elongation property of green stocks and vulcanizates was shown smooth surface for extruded and calendered stocks, and facilitated fabrication processes.
4. Because of slow vulcanization, IR is required to control vulcanization time by adding proper accelerators. This property, in turn, made possible to improve the storing stability of green stocks by controlling scorch time.

1. 緒 言

天然고무의 主分子構造가 高 cis-1.4-結合의 polyisoprene으로 되어 있다는것은 오래前부터 알려져 왔으나 이러한 構造를 가지는 polymer를 人工的으로 合成(IR Rubber)시켜 보자는 人間의 努力이 이루어지기는 불과 10餘年前의 일이라 생각된다.

High cis-1.4 結合 polyisoprene은 主分子構造가 天然 고무와 같다고 하더라도 그 性質이 本質的으로 다르기 때문에 고무製品의 原料고무로 使用할때 根本特性을習得한 後 이에對한 適切한 配合이 必要하다고 생각된다

특히 고무工業中에서도 製品自體는 單純하면서도 수 중 내지 수집종의 배합으로 된 部分品을 組合하여 이루어지는 고무靴類에 있어서 소위 IR Rubber를 原料로 使用할 때는 이에 對한 特性을 事前에 알아둘 必要가

있다고 생각된다.

필자는 1972년 4월 처음으로 IR Rubber를 고무靴配合에 使用한 後 그 特性을 좀더 習得하기 爲하여 1972년 12月 IR Rubber의 maker인 日本 Geon(株) 總合研究 Center에서 1個月間 IR Rubber의 基本 特性에 對하여 그곳 實務技術陣들의 도움을 받아 實習을 한바있다.

本 報告는 當時의 試驗 및 實習한 研究資料中 一部를 소개함과 동시에 現在 年間 적지 않는 IR Rubber를 고무靴에 使用하면서 얻은 多少의 資料를 소개코저 하오니 實際現場에서 從事하고 있는 實務技術陣들에게다 소나마 참고가 된다면 多幸으로 생각하는 바이다.

2. 實 驗(A)

未加黃고무의 特性에 對한 考察.

1) 材 料

- ① RSS#1: 天然고무 1級
- ② IR : 日本 Geon(株)의 Nipol IR-#2200
- ③ SBR : 日本 Geon(株)의 Nipol #1502
- ④ CaCO₃: 沈降性炭酸칼슘(日本白石)
- ⑤ MSK-C: 有機質表面處理 탄산칼슘(日本丸尾칼슘(株))
- ⑥ Tokusil-UR: 日本白石工業의 white carbon
- ⑦ MgCO₃: 日本 徳山소다의 炭酸마그네슘 BALL TT

2) 配 合

配合은 table 1 과 같이 대략 實際 고무靴配合에 基本 이 될 수 있는 配合劑의 比率에서 table 1 의 配合 No. 1 에서 No. 7 까지는 輕 CaCO₃ 炭와 MSK-C(表面處理한 輕炭)를 各各 30PHR 로 固定시켜 놓고 原料고무를 單獨 및 變量使用時의 未加黃고무의 特性을 比較했으며 配合 No. 8 에서 No. 14 까지는 white carbon 과 MgCO₃ 를 變量使用함과 同時에 原料 高무를 變量시키므로써 나타나는 特性에 對하여 考察하였다.

Table 1. Standard Recipe

Ingredients	No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
RSS#1		100	—	—	60	40	20	—	—	—	—	—	20	20	—
IR-2200		—	100	—	—	20	40	60	60	60	60	60	40	40	100
SBR-1502		—	—	100	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	—
ZnO#1		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
stearic acid		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
CaCO ₃		30	30	30	30	30	30	30	30	30	40	40	40	40	40
MSK-C		30	30	30	30	30	30	30	—	—	—	—	—	—	—
Tokusil-UR		—	—	—	—	—	—	—	30	—	20	—	20	—	—
MgCO ₃ TT		—	—	—	—	—	—	—	—	30	—	20	—	20	20
Sulfur		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Accelerator M		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
DM		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
TS		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
D.E.G.		—	—	—	—	—	—	—	1.0	—	1.0	—	1.0	—	—

3) 試驗方法 및 結果

① 配合物 混合所要時間

混合條件은 回轉比 1:1.25 의 8" Roll 을 使用하여

Table 2. Milling Time Required

No. of recipe	mastication sulfur ZnO st/acid	Filler	Accelerators	Time, total
1	5'00"	7'00"	5'30"	17'30"
2	4'20"	4'40"	4'30"	13'30"
3	4'00"	5'00"	5'00"	14'00"
4	6'30"	6'00"	4'00"	16'30"
5	5'20"	5'10"	4'30"	15'00"
6	5'30"	5'00"	4'50"	15'20"
7	5'20"	5'10"	3'30"	14'00"
8	5'30"	6'00"	6'00"	3'30"
9	5'00"	7'00"	4'30"	16'30"
10	5'00"	6'30"	4'00"	15'30"
11	5'00"	6'00"	3'40"	14'40"
12	6'30"	6'00"	5'45"	18'15"
13	6'20"	6'00"	4'00"	16'20"
14	4'30"	6'50"	3'20"	14'40"

남)로 냉각水의 溫度를 조절 유지하고 NR 는 豫備素練을 2分間하여 混合을 하였을 때의 所要時間은 다음 table 2 와 같은 結果가 나왔다.

本試驗의 結果表(table 2)에서 나타나는 것과 같이 IR 100 일때 총소시간이 13分 30秒로써 NR 100 의 17分 30秒에 比하여 4分이 短縮되는 結果를 보이며 配合 No. 4 의 NR/SBR=60/40 일때 16'30"에 比하여 配合 No. 7 의 IR/SBR=60/40 이 1分 10秒 短縮되는 現象을 보이고 있다.

結果의으로 單獨 polymer 을 使用했을 때 混合時間이 IR>SBR>NR 의 順으로 빠른데 IR를 併用했을때도 같은 結果가 나타남을 알 수 있다.

現在 韓國의 高무靴 製造工業이 大規模化됨에 따라 電動費도 全體諸般經費에 比하여 상당한 比重을 차지하고 있는데 混合時間의 短縮은 生産能率面이나 動力費節約에 IR Rubber 을 적절이 使用하므로써 영향이 크지 않을까 생각된다.

② 再熱入時의 Mooney 粘度 變化

混合生地의 Mooney viscosity 가 再熱入時에는 Mooney 粘度가 낮아지는 것은 周知의 事實이나 IR Rubber 을 使用했을때 再熱入하므로써 變化되는 程

冷却水의 Roll 通過의 水溫 5°C(Roll 表面溫度가 아

도를 관찰하여 보았다.

最初에 混合하여 sheeting out 한것을 約 2時間 室溫 放置하여 냉각시킨後 측정한 Mooney 粘度和 이를 24時間 경과후에 6'' Roll(回轉比 1:1.18), 冷

Table 3. Mooney viscosity when re-milled

No. of recipe	1	2	5	6	11	13	14
Mooney viscosity at two hrs after sheeting, 100°C ML ₁₊₄	51.5	47.0	64.5	55.5	53.5	56.0	49.5
Mooney viscosity when re-milled after 24hrs from first Milling 100°C ML ₁₊₄							
0	54.0	49.0	55.5	55.5	53.5	56.0	49.5
10	38.5	37.0	45.0	45.0	44.0	44.5	37.5
20	33.0	30.0	42.0	41.0	41.0	41.0	32.5
30	29.5	27.5	40.0	39.5	38.5	39.5	28.5

却水溫 50°C 에서 Roll 간격 0.5mm 에서 10回, 20回, 30回 順으로 薄通했을 때의 Mooney 粘度, 變化를 관찰해 보던 다음 table 3 과 같은 結果를 나

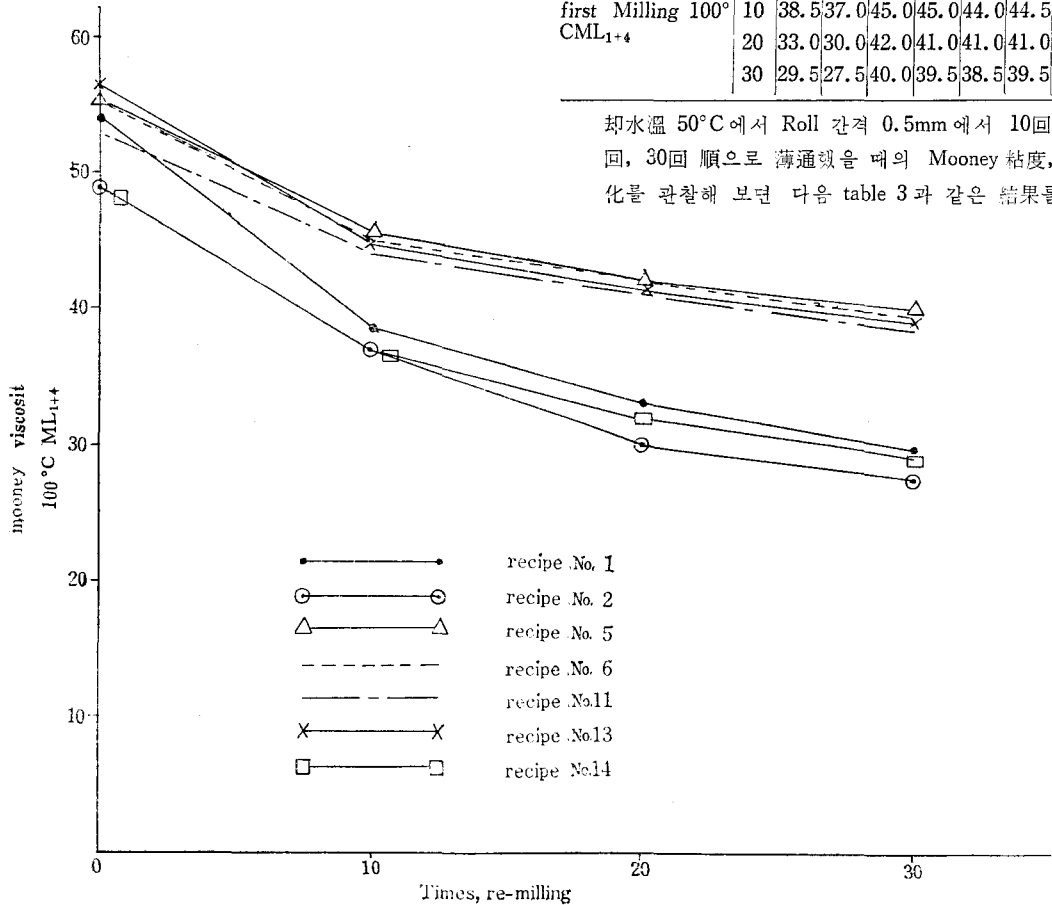


Fig. 1 Mooney viscosity change when re-milled

타법을 알 수 있다.

Table 1 의 配合에서 相對的으로 比較할 수 있는 No. 1, 2, 5, 6, 11, 13, 14 를 골라서 考察했는데 亦是 再熟入을 하면 Mooney viscosity 가 낮아지나 낮아지는 比率이 대략 均일성을 보이고 있다(Fig. 1)

이와같은 結果는 고무靴 製造過程에서 發生하는 未加黃고무의 scrap 를 混合生地와 같이 再練하여 使用하게 되므로 再熟入時의 Mooney viscosity 의 變化의 差異가 고무靴의 品質에 미치는 영향이 크므로 現場 技術擔當들은 特히 유의할 필요가 있다고 思料된다.

③ 原料고무 Blend 와 Mooney 粘度 考察

Filler 를 一定하게 하고 原料고무의 blend 를 달리 했을때의 Mooney 粘도를 觀察해보면 table 1 의 配合表에서 配合 No. 1 에서 No. 7 까지의 Mooney 變化는 fig. 2 에서 나타난 것과 같이 IR rubber 單獨使用할 때는 亦是 Mooney 粘도가 第一 낮으나 NR 과 SBR blend 일때는 大差없는 變化를 보이고 있음을 알 수 있다.

④ Filler 의 Blend 에 따른 Mooney 粘度

Table 1 에서 配合 No. 8, 9, 10, 11 에서 보는 바와 같이 IR/SBR=60/40 으로 原料 blend 를 一定하게 하고 filler 의 種類와 blend 에 따른 Mooney 粘度變化는 fig. 3 에서 나타나는 것과 같이 CaCO₃와 white

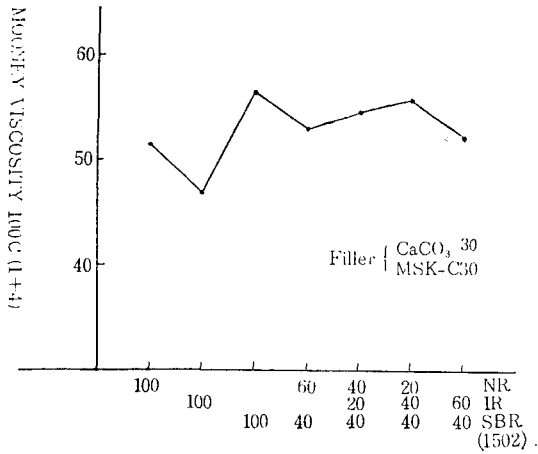


Fig. 2 Mooney viscosity of blended rubber

carbon blend 했을 때가 CaCO₃ 과 MgCO₃ 를 blend 했을 때보다 Mooney 粘度가 월등하게 높아지는 것을 알 수 있다. 이는 IR rubber 가 filler 에 미치는 영향이 NR 일 경우와 特性이 비슷함을 알 수 있는데 IR rubber 를 고무靴 配合에 使用時에는 filler 에 미치는 變化를 참작할 필요가 있다고 思料된다.

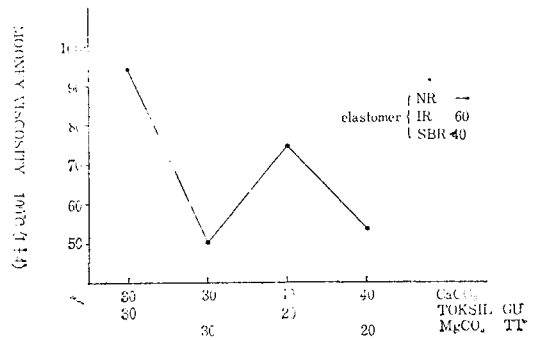


Fig. 3 Mooney viscosity of filler loaded blended rubber

⑤ Green strength 의 變化

Green strength 亦是 Mooney viscosity 와 관련이 있는 特性試驗으로써 未加黃고무의 伸張에 對한 強度(kg/cm²)를 나타내는 것으로 本 試驗에서는 引張速度를 500mm/min 로 하여 試驗했으며 그 結果는 fig. 4 와 같은 현상을 나타낸다.

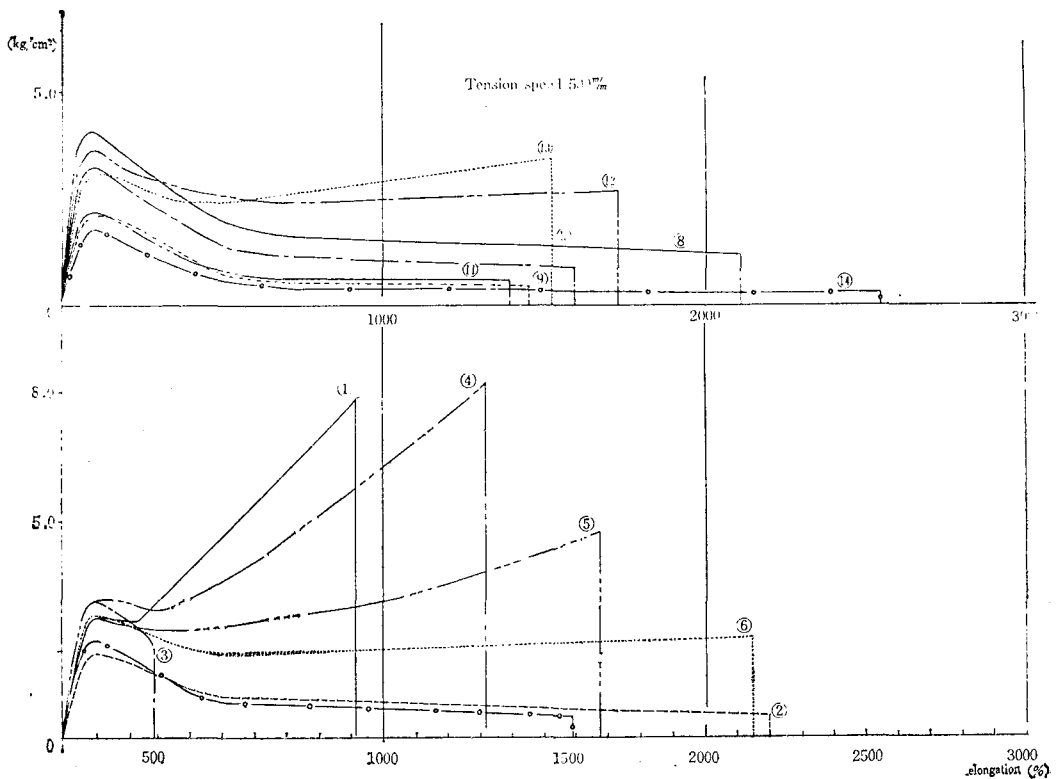


Fig. 4 Green strenght

고무靴를 成形(forming)하여 加黃前이나 加黃初期에 成形한 製品外面에 物理的인 變化를 가져와서 製品外形이 變型되거나 만족한 物性を 얻을 수 없게 되는데 green strength를 事前에 考察하므로써 防止할 수 있다.

IR Rubber는 亦是 Green strenght가 낮은것이 缺點中의 하나로써 IR rubber 單獨으로 고무靴 配合에 使用할때는 特히 주의를 要하며 事前에 配合自體를 補強하여 對備하지 않으면 안된다.

3. 實 驗(B)

加黃系와 加黃고무의 特性考察

1) Rheometer test

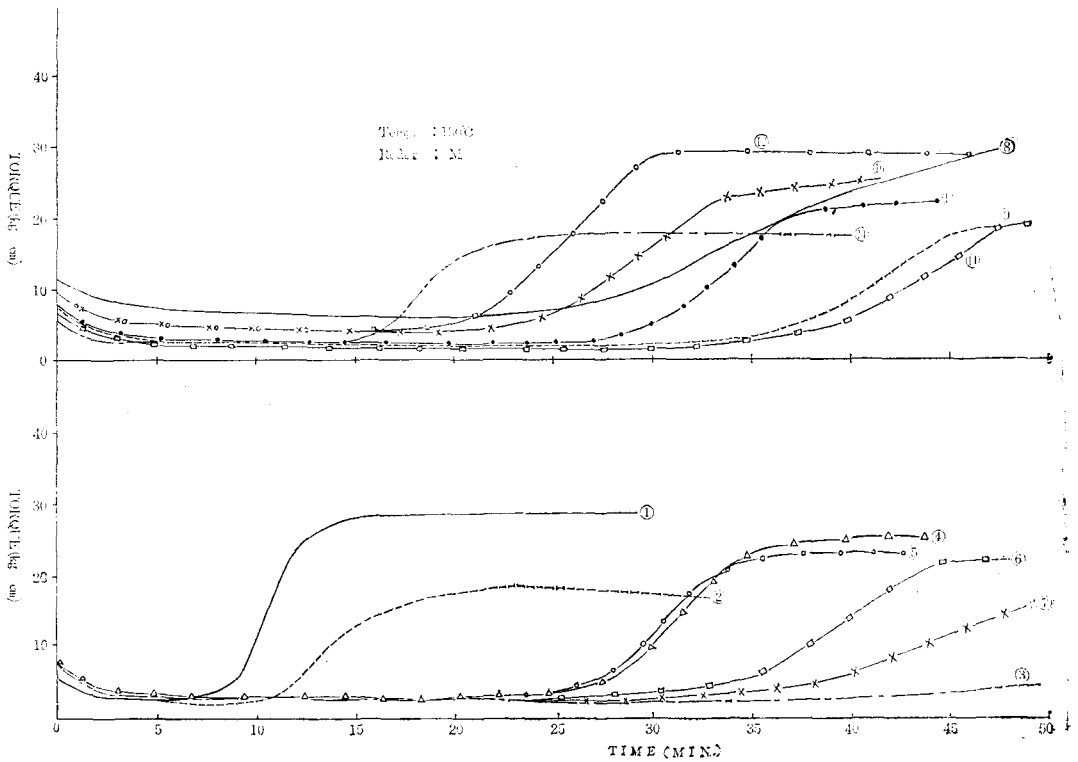


Fig.5 Rheometer test

Table-1: Upper Rubber

Table-2 (a): calendering foxing tape

(b): Extrusion tape

Table-3 (a): calendering out sole

(b): moulded out sole

Fig. 5의 Rheograph에서 보는 바와 같이 同一한 加硫條件에 있어 (配合 No. 1~No. 7) 單獨 polymer時에는 加黃速度가 단연 NR>IR>SBR 順位임을 알 수 있으며 IR rubber의 Blend가 增加할수록 加黃速度가 늦어지는 結果를 알 수 있다.

그리고 filler가 white carbon일때 (配合 No. 8, 10, 12) 加黃速度가 현저하게 빠르며 MgCO₃를 使用했을 때 (配合 No. 9, 11, 13) 加黃度가 늦어짐을 알 수 있다.

3) 配合實例

實際現場의 工場配合에 NR의 一部를 IR Rubber로 代替하여 適用했을 때의 諸般 物理性能의 比較와 各配合의 加黃進行을 Rheograph로 나타내면 다음과 같다.

Table 4. Physical properties of vulcanizates

recipe No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
resilience	curing	140	"	150	140	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	temp. (°C)
	elasticity	15	"	25	20	"	25	30	25	"	"	"	"	"	"	15
		76.5	68.2	56.7	72.7	73.2	71.0	66.0	53.2	63.0	60.7	65.5	65.0	72.7	65.0	%
300% modulus	140°C/6'	43														
	10'	41	15													17
	15'		16													19
	17'				40	37										
	20'				38	35	31		13	23	23	24	29	30		
	25'						31	23	19	25	23	24	29	30		
	150°C/20'			13					23							
30'			17													
Tensile strength (kg/cm ²)	140°C/6'	225														
	10'	203	223													205
	15'		200													176
	17'				127	145										
	20'				111	112	149		133	155	162	139	168	107		
	25'						127	155	197	138	162	94	149	97		
	30'			33				130								
150°C/20'			30													
Elongation (%)	140°C/6'	630														
	10'	600	830													840
	15'		840													760
	17'				510	550										
	20'				510	520	580		100	630	740	630	670	530		
	25'						560	640	960	610	720	550	650	530		
	30'			500				620								
150°C/20'			620													
Tearing strength (kg/cm)	140°C/6'	45														
	10'	43	27													25
	15'		27													26
	17'				35	34										
	20'				32	34	33		41	25	29	24	33	30		
	25'						29	24	47	25	29	24	33	29		
	30'			16				24								
150°C/20'			18													
Hardness (JIS)	140°C/6'	56-55														
	10'	54-52	41-40													
	15'		42-41													45-44
	17'				57-56	56-55										
	20'				58-57	56-55	55-53		51-42	56-53	56-53	54-52	60-58	58-56		
	25'						55-54	51-50	56-50	56-53	57-54	54-52	61-59	58-56		
	30'			49-43				52-50								
150°C/20'			54-50													

Table-1. Upper Rubber

Materials	(1-1)	(1-2)
A.D.S.	1,050	750
JSR 1502	75	75
JSR 2003	75	75
IR #2200	—	300
ZnO	120	120
Stearic acid	5	5
Accelerator M	3	3
" DM	9	9
" TT	1	1
Sulfur	25.2	25.2
Sun-Brand	350	350
Hak-CC	200	200
MgCO ₃	100	100
TiO ₂	520	520
Antioxidant SP	15	15
P-WAX	5	5
Pigment	2.8	2.8
ML ⁽¹⁺⁴⁾ 115°C	61.0	59.4
Mooney S.T.	15'18"	17'18"
Mooney C.T.	18'14"	20'30"
Rheometer(125°C) t90	10'48"	17'48"
Torque Max (kg-cm)	34	33
Rheometer F	4.4	5.6
Tensile Strength(kg/cm ²)	191	188
Elongation(%)	583.5	606.2
300% Modulus (kg/cm ²)	52.5	40.5
Tearing Strength(kg/cm)	37.5	33.4
Cracking Revolution	30,000	30,000
mm	5.0	5.0
Rebound	51	50
Hardness(Shore A)	62	61

* curing conditions: steam 3kg/24min. direct oven cure (134~140°C)

Table-2 (a) Calendering foxing tape

Materials	(a) 2-1	(a) 2-2
RSS #1	600	300
JSR1502	400	400
IR #2200	—	300
ZnO	100	100
Stearic acid	15	15
Accelerator M	12	12
" DM	6	6
" TS	1	1
Sulfur	24	24
CaCO ₃	700	700
MgCO ₃	200	200
TiO ₂	400	400
Hak-O	200	200
Coumaron Inden Resin	10	10
C-Blue	6	6
ML ⁽¹⁺⁴⁾ 115°C	77.5	76.0
Mooney S.T.	08'45"	08'00"
Mooney C.T.	10'14"	09'55"
Rheometer(125°C) t90	12'48"	12'00"
Torque Max (kg-cm)	48	40
Rheometer V	8.02	6.8
Tensile Strength(kg/cm ²)	90.0	87.0
Elongation (%)	450	520
300% Modulus	43.0	34.8
Tearing strength(kg/cm)	17.0	16.8
Cracking Revolution	20,000	20,000
mm	16.0	8.0
Rebound	40	38
Hardness (Shore A)	71	68

* curing conditions: steam 6kg/cm² \ 60min. indirect air 3kg/cm² / oven cure (135~140°C)

Table-2 Extrusion white tape

Materials	(b) 2-1	(b) 2-2
RSS #1	700	400
JSR1502	300	300
IR #2200	—	300
ZnO	100	100
Stearic acid	15	15
Accelerator M	12	12
" DM	6	6
" TS	1	1
Sulfur	24	24
CaCO ₃	900	900
MgCO ₃	100	100
TiO ₂	250	250
Hak-CC	400	250
Pigment	5.5	5.5

ML ⁽¹⁺⁴⁾ 115°C	70.)	69.0
Mooney S.T.	07'20"	09'13"
Mooney C.T.	08'18"	11'03"
Rheometer(125°C) t90	12'00"	15'00"
Torque Max (kg-cm)	44	40
Rheometer V	8.04	6.04
Tensile strength(kg/cm ²)	91.0	90.5
Elongation (%)	500	515
300% Modulus	40.2	33.5
Tearing Strength(kg/cm ²)	19.5	16.8
Cracking Revolution	20,000	20,000
mm	11.0	8.0
Rebound	43	30
Hardness (Shore A)	70	62

* curing conditions: steam 6kg/cm² \ 60min. indirect air 3kg/cm² / oven cure (135~140°C)

Table-3 (a) calendering out sole

Materials	(a) 3-1	(a) 3-2
RSS#1	700	350
IR#2200	—	250
JSR 1502	150	150
JSR 2003	150	150
Spec. Rec(W)	200	200
ZnO	50	50
Stearic acid	15	15
Accelerator M	6	6
" DM	5.5	5.5
" D	2	2
Sulfur	23	23
CaCO ₃	1,000	1,000
Solex-CMS	100	100
TiO ₂	200	200
Lithophone	150	150
Antioxidant SP	10	10
Rosin	15	15
Process oil	30	30
Sub(W)	30	30
Pigment	2.4	2.4
ML ⁽³⁺⁴⁾ 115°C	58.5	53.2
Mooney S.T.	27'18"	20'56"
Mooney C.T.	33'27"	26'40"
Rheometer(125°C) t90	38'00"	28'00"
Torque Max (kg-cm)	39	33
Rheometer V	2.0	2.4
Tensile strength(kg/cm ²)	119	108
Elongation (%)	540.5	550.4
300% Modulus(kg/cm ²)	42.5	35.5
Tearing Strength (kg/cm)	28.0	26.4
Cracking Revolution	20,000	20,000
mm	9.5	10.2
Rebound	40	39.5
Hardness(Shore A)	68	68

Table-3 (b) moulded out sole

Materials	(b) 3-1	(b) 3-2
A.D.S.	1,000	500
JSR 1502	1,000	1,000
IR#2200	—	500
ZnCO ₃	100	100
Stearic acid	20	20
Accelerator M	19	19
" DM	16	16
Accelerator TS	1.4	1.4
Sulfur	46	46
MgCO ₃	1,300	1,300
Nipsil VN-3	500	500
Hak-O	200	200
P-Wax	40	40
Coumaron Inden Resin	20	20
Process oil	180	180
D.E.G.	20	20
ML ⁽³⁺⁴⁾ 115°C	86.0	75.0
Mooney S.T.	17'00"	21'40"
Mooney C.T.	19'50"	26'13"
Rheometer(125°C) t90	42'00"	43'02"
Torque Max (kg-cm)	31	28
Rheometer V	1.6	1.4
Tensile Strength 5kg /10min	147	135
(kg/cm ²) 5kg/15min	134	125
Elongation 5kg/10min	670	695
(%) 5kg/15min	672	697
300% Modulus (kg/cm ²) 5kg/10min	41.0	34.5
Tearing strength (kg/cm) 5kg/10min	31.0	25.2
Cracking Revolution (5kg/10min)	100,000	100,000
mm	6.0	5.0
Rebound 5kg/10min	33	30
Hardness (Shore A) (5kg/10min)	65	62

* curing conditions: steam 3kg/cm² (134~140°C)
24min. direct oven cure

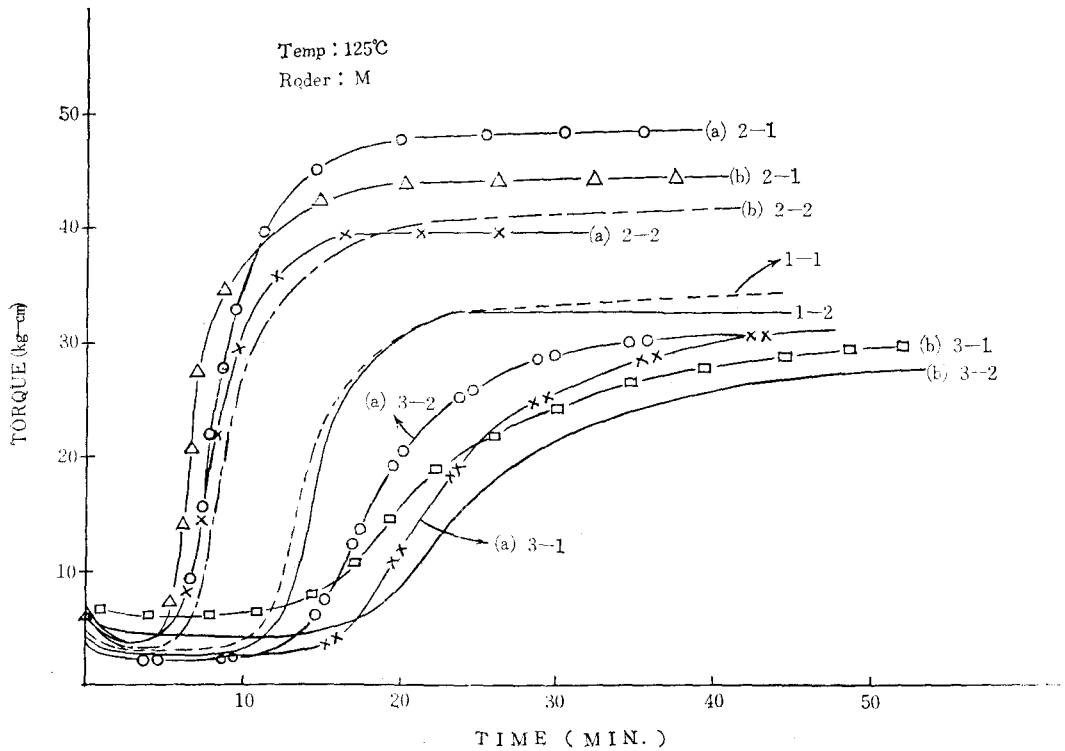


Fig. 6 Rheograph

結 論

1. IR Rubber는 NR 이나 SBR 과는 다르게 mastication 이 거의 不要하며 filler 의 feeding 速度가 빠르므로 混練時間이 短縮된다.
2. Mooney 粘度가 낮은 缺點이 있으나 原料고무 blend 및 filler 로서 補強할 수 있으며 特히 流動性이 良好하여 他 polymer 에 比하여 型流(mould flow)가 良好하기 때문에 고무靴 趾腔의 複雜한 mould 彫刻의 配合에 利用할 價値가 있다.
3. 未加黃時나 加黃後에 共히 伸張性이 良好하므로 押

出 혹은 calender 物의 表面이 좋으며 加工性이 改善된다.

4. IR rubber는 NR 에 比하여 加黃速度가 늦기 때문에 促進劑의 調整이 不可避하며 이를 역이용 하므로서 未加黃고무의 scorch time 을 調節하여 未加黃고무의 貯藏安定을 改善할 수 있다.

이상과 같은 結論으로서 고무靴 配合에 IR rubber 을 利用하려면 原料고무의 blend 를 조절하므로서 NR 의 50% 程度는 代替使用이 可能하며 特히 고무靴의 moulded out sole 이나 多量의 filler 使用의 部品配合 등 에 效果의으로 利用할 수 있을 것으로 期待된다.