

合成 Polyisoprene과 天然고무 와의 差異點을 比較檢討하면서

李 賢 五*

1) 서 론

천연고무가 Isoprene의 *cis*-1,4 결합중합체라는 사실은 1910~1920년에 확인되었고 人工的으로 천연고무와 同一한 고무로 합성할 수 있다는 합성고무제조연구의 단서가 되었다.

최근에 이르러 획기적인 입체규칙성 중합촉매가 개발되었는 바, 오랜시간 세계의 화학자들의 꿈이었던 것은 실현을 요하지 않을 것이다.

즉 1954년 12월 Goodrich-Gulf社가 천연고무와 同一한 化學構造의 고무합성에 성공하였다고 발표하였으며, 1955년 Goodyear Tire and Rubber社도 天然고무와 同一한 赤外線吸收 Spectrum 을 나타내는 polyisoprene 의 합성에 성공하였다.

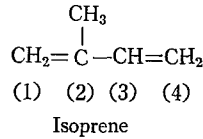
이 양자의 중합촉매는 共に Ziegler 형 촉매이다. 한편 Fire stone Tire and Rubber社는 Li系 촉매를 利用하여 *cis*-1,4 결합량이 많은 Polyisoprene의 重合方法을 발견하였다.

이외에 日本에서도 古川氏의 Cd系촉매에 의한 Polyisoprene 의 중합, 神原氏등은 Ziegler 형 촉매에 의한 Polyisoprene의 중합율을 발표하는 등 많은 특허문헌들이 發表되었다. 이 동안에 Polyisoprene 의 입체규칙성을 자유로히 조절할 수 있는 合成고무가 출현하게 되었다.

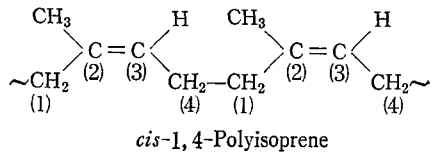
Polyisoprene은 그림 1에 나타난 바와같이 4種의 결합형식으로 생각할 수 있는 바, 이러한 Polymer 의 결합형식은 중합시의 촉매, 중합조건에 따라 변화된다.

* 仁荷大學校 工科大學 合成고무研究室

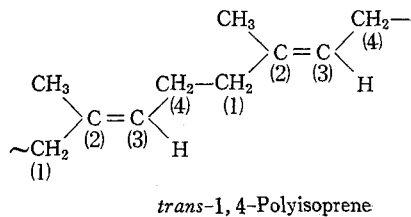
(a)



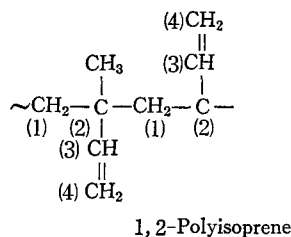
(b)



(c)



(d)



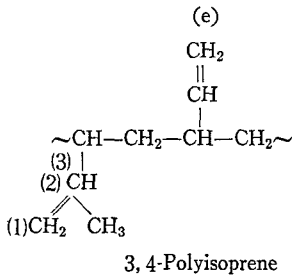


그림 1. Polyisoprene의 결합양식

표 1. Isoprene의 중합과 결합양식

중 합 상	중합온도 (°C)	수 율	촉 매	1, 2-%	3.4%	1, 4cis%	1, 4trans%
Emulsion	-17.8	21	cumene-hydroperox	5.1	4.0	0	90.9
	-5.0	25	ide	5.5	5.1	6.1	83.3
	5.0	약 5		5.9	5.3	9.7	79.1
Emulsion	25	30	광	5.1	5.1	8.3	81.3
	43.9	60		5.0	5.1	13.1	76.8
Emulsion	50	13	과황산가리	5.4	5.4	12.5	78.7
폐 상 중 합	70	15.6	Cyanamins bergene	5.4	5.9	38.3	59.9
용 액	25	34	Alfin	4.6	22.5	2.3	70.6
	30	50	Na	6.6	550	0	38.4
	20	약10	BF ₃	3.4	6.1	0	90.3

표 2. 重合方法과 微細構造

重 合 方 法	1, 4cis	1, 4trans	3. 4	1. 2
Radical (광 열과산화물등)	0~40	50~90	약 5	약 5
Cation형 (Lewis酸)	0	81~98	4~7	3~7
Anion형 Na	0	43	51	6
Anion Li	94	0	6	0
Alkyl Li	90~93	0	6	0
Ziegler형	795	0	57	0

인 생산을 하고있는데 지나지 않는다.

이것은 Isoprene monomer가 고가이었던 사실에 기인되고 있는바, 이의 코스트를 낮추기 위해 최근 Isoprene monomer의 합성법이 여러가지로 研究되고 있는데 장래에 이르러 Cost 면에서 천연고무와 경쟁할 수 있는 Polyisoprene을 얻기위하여 어떠한 Source로부터 어떠한 방법으로 Isoprene monomer을 만드느냐를 항상 검토하여야 할 것이다.

현재 Polyisoprene은 Shell Chemical社(美國) Goodyear Tire and Rubber社(美國) 와 Shell Nethderlands N.V.社(Netherlands)등이 상업적으로 생산되고 있고 日本에는 日本 Zeon株式會社에서 생산되고 있다.

이러한 生産趨勢에 따라 우리나라도 최근 잠지 등에 Polyisoprene고무가 화제로 되고 있는 실정이다. 환언하면 국한된 生産과 약간의 性質上에 缺點이 있고, 또한

과거에 시행한 많은 Polyisoprene 중합문헌을 정리하면 표 1에 나타난 바와 같이 천연고무와 類似한 微細構造를 가지는 Polyisoprene (cis-1, 4 Polyisoprene)은 Ziegler형 촉매나 Li 系촉매를 利用하여 合成한 것이다, cis-1, 4 Polyisoprene의 중합법은 먼저 日本을 爲始하여 세계 각국에서 상업적으로 생산되고 있는 입체규칙성 Polybutadiene보다 一年정도 빨리 발견되어 천연고무와 거의 同一한 性質을 나타내는 것을 실증하면서 현재 자유세계에서 아주 적은 수 즉 4~5社가 상업적

神의 威力이라 할까 自然的으로 만들어진것이 人間의 힘으로 만들어진것과 똑같은 법은 아직 우리들의 科學의 힘이 얼마나 無力한가를 端的으로 例示한 것이라 하겠다. 그리하여 合成 Polyisoprene도 천연고무에 대하여 그 예에서 벗어나지 못하는 實情이라 아니 할 수 없다. 그러므로 여기서는 이러한 差異點을 풀어 천연고무와 合成 Iosoprene과를 比較檢討하여 讀者여러분들이 부닥치고 있는 問題들을 解明하는 同時에 그의 原因을 究明하면서 고무配合에 다소나마 도움이 되고자 한다.

2) Polyisoprene의 種類

현재 시판되고 있는 것이나 개발중의 Polyisoprene을 대별하면 Ziegler형 촉매로 만드는 方法과 Li형 촉매로 合成하는 方法 등이 있으나 이것은 중합촉매에 의하여 얻어진 Polyisoprene은 입체규칙성이 다른것을 얻을 수 있다.

Ziegler형 촉매에 의하여 얻어진 Polyisoprene은 cis-1, 4 결합량이 96~97%, Li형촉매에 의하여 얻어진 것은 92%정도이고 천연고무는 이러한 Polyisoprene에 비하면 약간 입체성이 높아 cis-1, 4결합량 98%정도이나 Ziegler형 촉매에서 얻어진 Polyisoprene과 유사하다고 들 한다.

현재 시판되고 있는 Polyisoprene의 종류는 표 3와 같다.

표 3. Polyisoprene의 微細構造

축 매 계	상 품 명	회 사 명	미 세 구 조				문 헌
			cis-1,4	trans-1,4	1,2-	3,4-	
Ziegler형	Natsyn	Goodyear Tire and Rubber	96.9	0	0	3.4	(7)
	Ameripolysn	Good Rich-Gulf	79	0	0	3.1	(4)
	Phillips IR	Phillips Petroleum	96~97	0	0	3~4	(8)
Li형	Cariflex IR	Shell Chemical Shell Netherlands No	92	0	0	5	(9)
	천 연 고무		97.8 98.2	0	0	2.2~1.8	(7), (4)

단 이 표중에 나타난 미세구조의 %는 전의선흡수 Spectrum에 의하여 얻어진 문헌치를 사용한것으로 같은 방법에 의하여 실험한 결과이다.

표 4. 시판되는 Polyisoprene의 종류

Type	오염성	Mooney粘度 ML ₁₊₄ (100°C)	oil type (phr)	製造會社 名
油展型IR		90		
2200	비오염	90		GT
200	"	—		GT
400		55		GT
305	비오염	—		S,SN
307	"	—		S,SN
309	"	—		S
310	"	—		S
300	65	—		S
油展 IR		—		
500	非汚染	—	Naphthe ne 系 25	S,SN
501	"	—	"	S
450	"	—	"	GT

단 GT.....Goodyear Tire and Rubber Co. USA, NA
TSYN
S.....Shell Chemical Company USA
SN.....Shell International Chemical Co. Netherlands
Cariflex,

3) Polyisoprene의 性質

3-1 미세구조

다른 Polymer와 같이 Polyisoprene의 性質은 그의 分布나 monomer의 結合方式, 즉 머리-꼬리, 머리-머리 결합등 결합상태에 따라 性質이 相異하다.

예컨대 표 3에 나타난 바와 같이 cis-1,4 Polyisoprene (NATSYN)과 천연고무의 미세구조가 대단히 유사한 예도 불구하고 그의 성질은 상당히 相異된다.

또한 -25°C에 있어서 結晶化速度는(-25°C에 방치

하여) Crystalline Phase가 형성되기까지의 Polyisoprene의 입체규칙성과 깊은 관계가 있는 것으로 생각된다.

즉 Polyisoprene의 입체이성체로서 현재 알려지고 있는 것은 cis-1,4-Polyisoprene, trans-1,4-Polyisoprene 및 3,4결합이 많은 Polyisoprene이다. 이 중에서 trans-1,4-polyisoprene은 常溫에서 結晶性 Polymer이며 樹脂 상태에 비해, cis-1,4 Polyisoprene은 고무상 Polymer이다. 그러나 3,4결합이 많은 Polyisoprene고무는 고무상 Polymer로서의 Polymer의 性能이 低下된다.

Ziegler형 촉매로 合成한 것은 cis-1,4결합과 3,4결합으로 되어있는 바, 3,4결합량을 변화시키면 표 5에 나타난 바와같이 Polyisoprene의 性質도 變化된다.

즉 3,4결합량이 많을 수록 2次전이점은 상승되고 인장강도가 低下되며 發熱이 심게된다.

그러나 Polyisoprene의 性質은 미세구조의 평균치만으로 左右되는것이 아니고 각 미세구조에 필요한 시간은 천연고무가 6시간인데 대하여 Ameripolysn은 52시간이었다.

표 5. Polyisoprene의 모든성질에 미치는 3,4결합량의 영향

3,4결합량(%)	3	5	10	30
DSV*	3.27	3.20	6.98	7.86
Gel(%)	0	37	0	32
2차 전의점(°C)	-75	-75	-68	-51
600% Modulus(kg/cm ²)	81.6	93.5	44	9.8
인장강도(kg/cm ²)	248	182	97.5	28.8
伸張率(%)	730	690	700	850
발열(ΔT°C) (Goodrich Flxometer)	4	4	5	8

3-2 分子量, 分子量分布, gel含有量 및 비고무 질량

勿論 Polymer의 성질은 이제까지 말한 미세구조만이 아니고 다른인자 특히분자량, 분자량의 분포 및 Gel의

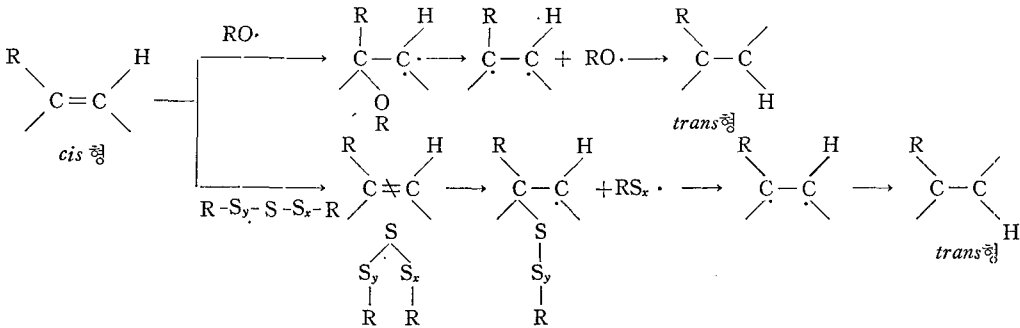
含有量 其他 비고무質등에 의하여 變化되는 것이다.

특히 분자량 및 분자량분포는 加工性만이 아니고 기계적성질에 대해서도 큰 영향을 미친다.

일반적으로 볼때 입체규칙성 측매에 의하여 중합된 Polymer의 분자량분포는 좁고, *cis*-1,4 Polymer의 분자량분포도 천연고무와 비교하면 좁다.

따라서 가공성 기타 다른 性質을 생각하면 분자량 분포를 조절할 수 있다.

이 外的의 문제점으로 원료고무로부터 고무제품을 만드는 加工공정에 있어서 고온(150~170°C)處理는 내립작업이나 황에 의한 가교반응등 열적 화학적 및 기계적저리를 거치는 것이며 또 *cis*→*trans*, *trans*→*cis*의 이성화반응의 가능성도 있다.



단 R : CH₃, H

표 6. Tire tread Compound: Test results

	Natural Rubber	Nasyn
인장강도(psi(ASTM D412))	4,300	4,200
신장율(%)	550	650
300% 인장응력(psi)	1,800	1,300
硬度(ShoreA)	68	67
Cold Rebound(%) (ASTM D1054)	64.7	60.4
Hot Rebound(%)	76.4	74.6
Good rich Flexometer ΔT°F (15min)	54	54

일반적으로 *cis*이성체를 생각하면 *trans* 이성체가 입체적으로 안정하나 Diene重合性에 있어서도 예외는 아닌것 같다.

실제로 고무 가공공정중에 어느정도 異性化反應이 일어나는지 아닌지에 對해 뚜렷한 정설이 없으나 그 량도 문제 일 것이다.

또한 Li系측매에 의하여 만들어진 Polyisoprene(CARIFLEX IR)과 Ziegler형 측매로 만들어진 Polyisoprene(NATSYN)의 성질을 품질상태로 비교하면 표 7 과 같이 CARIFLEX쪽이 약간 떨어지는것 같다. 그러나 금후 양자 함께 개량되어 가리라고 기대된다.

釘 등의 報告에 의하면 천연고무(*cis*-1,4 Polyisoprene)와 Gutter percha (*trans*-1,4 Polyisoprene)를 측매의 존재하에서 방사선을 조사하고 異性化反應을 행한 바 있다.

그 결과에 의하면 그림 2에 나타낸바와 같이 *cis*, *trans* 어느 방향으로 부터 출발하여도 *cis/trans*의 비는 25/75의 평행치에 도달되는 것은 명백하였다.

또 표 5에 나타낸바와 같이 Sulfon SO₂급 mercaptan 등을 측매로하면, 140°C, 7~24hr의 가열조건하에서 紫外線을 照射하면 *trans*-1,4 결합량이 2%인 천연고무가 *trans*-1,4 결합량이 30~40%까지 증가한다.

Organic sulfide나 peroxide에 의한 異性化反應機構는 다음과 같다.

- a. ethyl bromide (0.173M) d. ethylen bromide (0.1M)
- b. ethyl bromide (0.5M) e. *n*-butyl mercaptan (0.1M)
- c. ethyl bromide (1.0M)

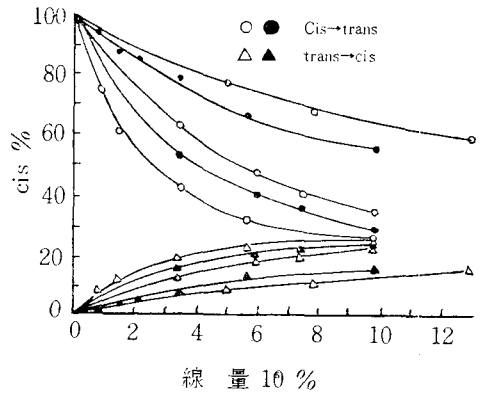


그림 2. 천연고무의 照射總量과 cis%(常溫)

표 7. NATSYN200과 Shell309의 Polyisoprene과의 比較表

	A	B	C	D	E	F
Shell307	100.00	100.00	10.000	—	—	—
NATSYN200	—	—	—	100.00	100.00	100.00
ZnO	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
Stearic acid	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
Age Rite Resin D	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

B-L-E anti-oxidant	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
HAF Black	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00
Sulphur	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Santocure	0.60	0.80	1.00	0.60	0.80	1.00

Mooney scorch, MS at 250°F

Minutes to 5pt rise	—	—	—	19.5	18.2	17.3
Rise in 20 minutes	0	1.0	2.0	—	—	—

Best Cure

Minutes at 293°F	20	20	20	15	15	15
Tensile(psi)	3,500	3,350	3,175	4,050	4,100	4,200
Elongation (%)	680	570	520	570	500	540
300% Modulus(psi)	1,250	1,500	1,675	1,775	2,150	2,250
Shore A Hardness	61	62	64	64	67	68

Tensile and Elongation at 212°F

Tensile(psi)	1,900	2,000	1,850	3,000	2,900	2,800
Elongation%	580	510	450	680	615	570

Tear Resistance

Room Temperature	310	312	314	494	559	451
212°F	257	281	259	302	325	323
% Cold Rebound	66.3	68.0	68.0	70.7	69.6	69.0
% Hot Rebound	78.7	80.5	80.5	82.9	80.5	80.5

Air bomb Aged, 12 Hrs at 236°F

Tensile	1,425	1,875	2,175	2,825	2,700	2,950
---------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

표 8. Polyisoprene의 異性化(紫外光線照射에 의한 異性化)

Polyisoprene (trans2%)	촉 매	반응조건	생성물중의 trans량(%)
"	Butadiene sulfon	Benzene용액 140°C×24hrs 未加黃 Sheet	12
"	"	140°C×7hrs	43
"	SO ₂	未加黃 Sheet 140°C×7hrs	36
"	COSH	Latex 60°C×5hrs	22

최근에는 분자구조와 조성이 천연고무와 똑같은 합성 Polyisoprene 이 출현하였다. 그러나 합성 Polyisoprene 과 천연고무의 化學構造는 동일하지만 몇가지의 차이 점을 갖고있다.

어떤경우의 차는 합성고무 자체에 의한것이고 다른 경우는 근사한 정도가 배합기술과 사용된 성분의 形態에 의한것이다. 어쨌든 합성 Polyisoprene의 需要增大로 인해 천연 Polyisoprene과의 기본적인 加黃特性에 關

한 研究가 필요케되었다.

예컨대 Shell社도 獨自의인 方法으로 研究가 進行되어 Shell Isoprene rubber 가 合成되었는 바, 이에 關係 다음과 같이 紹介하기로 한다.

3-3 율로고무의 化學적, 물리적 반응

합성 Polyisoprene은 化學적, 물리적으로 Hevea와 거의 동일하다.

또 Polymer Chain은 동일한 기하적학구조인 cis-구조의 머리-꼬리형 즉 cis-1,4부가 구조로서 반복단위를 갖는다1)

화학반응에 있어서 화학시약과 같이 Polymer의 고무 탄화수소분이 동일한 방법으로 반응할것이라고 기대된다.

이 연구는 두 Polymer 중 본질상 동등한 화학반응도를 갖는다는것을 증명할 것이다.

그러나 실제화합물은 加黃특성에 현저한 차이를 나타낸다.

일반적으로 이 두 Polymer는 다음과 같은 조건에서 동등한 加黃속도를 갖는다.

- 예컨대 (1) Carbon black이나 다른 충전제를 함유한 stock에서
- (2) 액체 또는 쉽게 분산되는 加黃劑를 사용할때
- (3) 효율적인 내립을 했을 때
- (4) 液體 amine 促進劑, 즉 Thiazole과 Sulfenamide와 混合하여 사용했을 때 等이다.

이와같은 관찰들은 加黃劑가 完全히 분산되고 Hevea에 自然的으로 存在하는 活性劑와 促進劑가 合成 Polyisoprene에서 쉽게 分散되는 Amide促進劑로 대체될 때 合成 Polyisoprene고무와 천연고무는 同等한 加黃速度를 가질것이라는 가정과 잘 일치한다.

이 資料에서 먼저 加黃速度가 同一한 system에 대하여 紹介하고 다음 加黃速度가 다른 system에 대해서도 紹介하기로 한다.

이 차이에 대한 이유를 검토하고 이 관찰된 차이가 어떻게 전술한 가정과 일치하는가를 밝힐것이다.

그림 3은 쉽게 분산되는 促進 system 다시 말하면 저용점 Sulfenamide와 液狀 aldehyde amine을 사용할때 合成 Polyisoprene 과 천연고무와 동등한 加黃速度를 例證할 수 있다.

사용된 촉진제는 N-cyclohexyl-2-benzothiazol sulfenamide(CBS) 0.3phr, aldehyde-amine(Trimeh Base) 0.4 phr이다.

이 system은 理想分散의 狀態에 接近할것이며 加黃速度의 同一성과 여기에서 보여주는 特性은 理想的의 分散으로 두 Polymer가 同一하게 作用한다는 생각을 뒷

바침해준다.

뒤에 검토되는 것과 같이 Hevea에 존재하는 protein에 대처하기 위하여 合成 Polyisoprene에 Amine이 必要하므로 이 Stock들에서 aldehyde amine은 유사성에 기여한다.

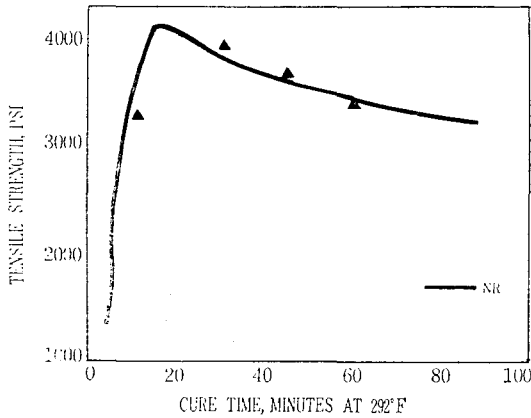


Fig.3 Tensile strength comparison using easily dispersed curing agents. Accelerators: 0.3phr N-cy clohexyl-2-benzothiazolesulfenamides(CBS) + 0.4 phr Trimene Base. Sulfur: NR, 3.0 phr; IR, 1.5 phr.

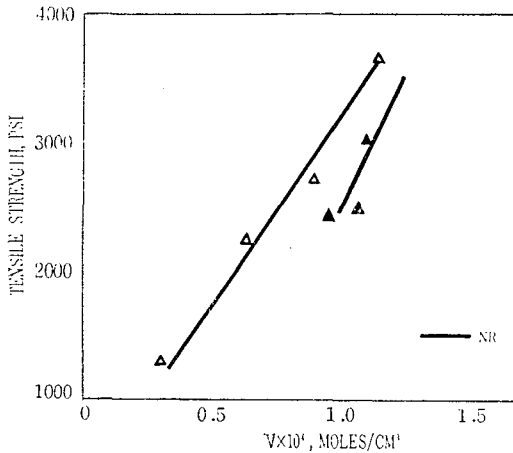


Fig.4 Variation of tensile strength with density of network chains. Accelerators: 0.3 phr CBS+0.4 phr Trimene Base. Sulfur: 1.5 phr for both polymers.

그림 4는 Sulfenamides—液狀 amine 촉진제를 사용한 合成 Polyisoprene과 천연고무 stock에 대한 가교밀도와 인장강도에 대한 Plot이다. 이 Plot이 Polymer들이 두 성질간에 同一한 관계를 나타낸다.

두개의 근사한 직선관계가 나타난다. 왼쪽의 점들은 최대의 인장강도를 포함해서 그것까지의 加黃 時間을 나타낸다. 오른쪽의 값은 최대 인장강도를 지난 加黃 시간을 나타낸다.

중요한 점은 두 Polymer가 미加黃과 過加黃 모두가 같은 현상을 나타내며 같은 slope를 갖는다.

이것은 더욱 잘 분산된 system에서 각각의 加黃물의 特性이 同一함을 증명해 준다.

이 Stock들의 가교밀도는 Swelling method에 의해서 그리고 Flory-Rehner(2,3)式을 사용하여 計算하므로써 측정됐다.

$$v = -\frac{1}{V_s} \frac{\ln(1-V_r) + V_r + \mu V_r^2}{V_r^{\frac{1}{2}} - \frac{2V_r}{f}}$$

여기서 V_r 은 Swollen network에서 고무의 Volume Fraction이고, V_s 는 용매의 mole Volume이고, f 는 가교의 결합수이며, μ 는 Huggins 용해도 常數이다.

마지막 양은 Kraus法(4)式으로 測定됐다.

0의 V_r 까지 외삽한 용해도 상수 μ_0 의 값 주어진 Polymer용매 system에 대한 상수이다.

μ_0 는 *n*-heptane中에서의 천연고무와 合成 Polyisoprene에 대하여 같은값 즉 0.46임을 알았다.

이 값은 다른 研究者들이 천연고무에서 얻은 값과 역시 동일했다.

그림 3과 4의 Stock에 사용된 촉진제 system은 액상 aldehyde-amine 촉진제 system(Trimene Base)을 포함한다.

다른 type의 액상촉진제는 같은 효과를 갖는다.

그림 5은 4phr의 액상 dithio carbamate 촉진제 (Butyl Eight)를 함유하는 合成 Polyisoprene과 천연고무 Stock에 대한 인장강도의 변화속도 대 加黃시간의 Plot이다.

이 Stock들은 35부의 Norblack充填劑를 함유하며 110°F에서 2시간加黃하였다.

두 Polymer에 대한 Data point는 거의 구별할수 없고 이것은 이 액상촉진제를 사용한 加黃速度가 동일함을 그림 6은

촉진제가 사용되었을때 두 Polymer는 加黃에서 동일한 加黃속도와 동일한 인장강도를 갖는다는 것을 증명하였다.

항상 관찰되듯이 인장강도는 合成 Polyisoprene이 다소 낮다.

이 그림은 비교적 높은 용점촉진제 MBTS와 DPG를 함유하는 50phr HAF stock를 나타낸 것이다.

여기까지 우리는 천연고무와 合成 Polyisoprene의 加黃특성을 나타내는 system을 연구했다.

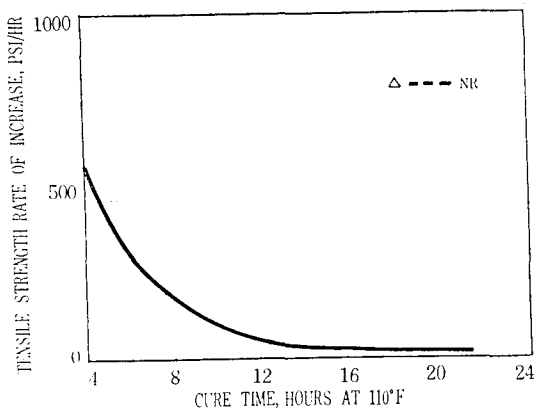


Fig. 5 Comparison of rate of tensile strength development using a liquid accelerator. Accelerator: 4.0 phr Butyl Eight. Sulfur: 1.5 phr for both polymers. Nonblack filler: 35 phr.

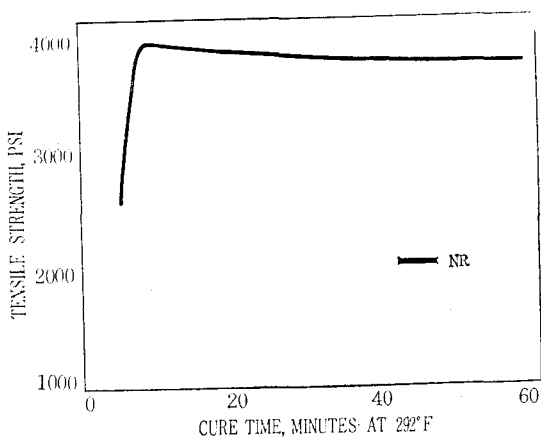


Fig. 6 Comparison of tensile strengths in a 50-phr HAF formulation. Accelerators: 1.0 phr MBTS + 0.2 phr DPG. Sulfur: 2.0 phr.

연구결과, 일반적으로 실제 화합물에서 나타나는 차이는 두 이유중 하나로 추적될 것이다.

- (1) 합성물에서의 Protein과 다른활성화제와 촉진제의 부족(그것은 Hevea에서는 自然的으로 存在)
- (2) 加黃劑分散의 程度差

3-4. 천연고무에서 천연적으로 존재하는 활성제와 촉진제의 효과

Hevea는 일반적인 加黃에서 촉진제효과를 갖는 少量의 protein과 지방산을 함유하는 것으로 알려졌다.

이것들이 결핍된 合成 Polyisoprene고무를 배합할 때 이들의 효과를 고려하지 않으면 순수한 Gum加黃물에서 천연고무보다 느린 加黃속도를 나타낼 것이다.

가장 필요하고도 명백한 조절은 合成 Polyisoprene화합물에 대한 Stearic acid의 첨가이다.

고무配合物에서 合成 Polyisoprene 없이 적게 加黃되거나 되지 않음을 보일것이고 추출된 천연고무가 보이는 특성과 유사하다.

合成 Polyisoprene stock는 보통 약 3phr의 stearic acid를 가해주는것이 적당하지만 천연고무에 대해서는 1phr이 적당하다. 천연고무중의 protein은 加黃作用時 2차 촉진제의 役割을 한다.

合成 Polyisoprene의 開發로 인해 Hevea. 천연적으로 존재하는 化學成分의 役割을 밝혀냈다.

그러므로 어떤 촉진작용 system을 갖는 Polyisoprene-合成 고무의 gum Stock는 같은 배합에서 천연고무보다 느린 加黃速度를 가진 것이다.

이것은 특히 thiazole과 Sulfen amide로 확실해진다.

如何든 thiazole 또는 sulfenamide와 함께 aldehyde-amine 촉진제의 사용으로 두 Polymer가 동등한 加黃速度와 전환속도를 갖게하고 合成 Polyisoprene Stock의 인장강도를 현저하게 증가시킨다는 것이 발견되었다.

그러므로 amine類가 合成 Polyisoprene의 결점을 補充하는 役割임을 알 수 있다.

그리고 MBT로 加黃된 合成 Polyisoprene Stock에 대한 aldehyde-amine 첨가 효과를 예시하여 준다.

그러하여 MBT만으로는 合成 Polyisoprene stock에서 느린 加黃속도와 낮은 인장강도를 나타낸다.

어쨌든 amine의 첨가는 적어도 50% 加黃을 촉진시키며 인장강도를 증가시킨다. Sulfenamide 加黃 system에서 Sulfenamide가 加黃 온도에서 amine과 thiazole로 분해한다는 것이 일반적인 見解이다.

그렇게 유도된 amine은 위에서와 같이 amine과 동일한 目的을 나타낸다.

그렇지만 Sulfen amide에 含有된것 이상으로 가해진 amine은 加黃속도, 인장강도 加黃의 평탄성의 증진에 유익하다.

CBS와 액체 aldehyde-amine(Trimene Base)은 특히 강력한 system을 만든다(그림 3 參照).

3-5 加黃劑의 分散效果

合成 Polyisoprene은 천연고무보다 유연한 Polymer이다.

실제로 이것은 다소 다른기술이 배합에 사용된다는 것을 의미한다.

천연고무에서는 전형적인 배합전의 내림은 Isoprene

고무에서는 행하지 않는다. 合成Polymer의 연성은 천연고무보다 조각중에 적은 열을 요한다는 것을 의미한다.

即 Scorch가 적다. 그 結果 合成 Polyisoprene 고무의 연성의 결과로 촉진제없이 加黃제와 마찰되는 능력이 천연고무보다 적다.

이것은 加黃제의 분산이 동일하지 않은 이유로 두 Polymer의 加黃물특성에 명백한 차이를 유발한다.

그러므로 Polymer의 유사성은 加黃제의 용점에 의존하는 경향이 있다.

액체 또는 저융점 고체촉진제가 Gum stock에 사용될때 그 두 Polymer는 그림 7의 상부의 곡선과같이 인장강도 전환속도가 동등하다.

고융점의 촉진제가 사용될때 두 Polymer는 아주 다르게 나타난다.

合成 Polyisoprene은 천연고무와 비교할때 加黃속도가 늦어지고 인장강도는 감소되며 加黃에서의 전환속도도 심하다 이것은 그림 8의 하부의 두 curve로 설명된다.

이 곡선은 Roll로 내림한 合成 Polyisoprene고무와 리베리아産 Liberian crepe의 Gum stock를 나타내고 촉진제는 여기에서 논의하는 차이점을 강조하기 위해서 선택됐다. 이 결과들은 액체로서 공급될 때 약제의 분산分散으로 천연 및 합성 Polyisoprene이 동등한 加黃특성을 가질 것이라는 생각을 뒷받침 해 준다.

合成 Polyisoprene 천연고무의 유사성은 약품의 분산에 의존성이 있으므로 이러한 성질을 개량하는 어떠한 수단도 더욱 근사특성을 갖게 한다.

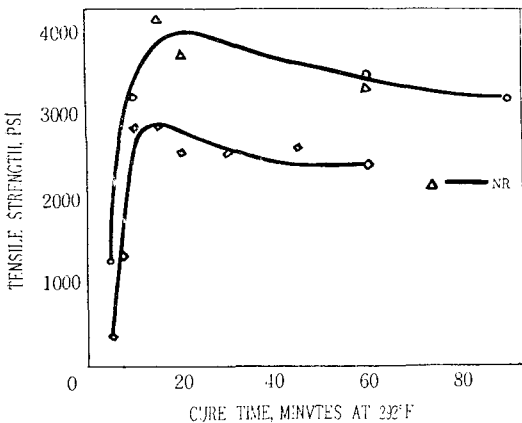


Fig.7 Effect of accelerator melting point on tensile strength of IR and NR gum stocks. Low-melting .

point accelerators: CBS (94°C) + Trimene Base (liquid). Highmelting-point accelerators: MBT (165-179°C) + Hexamethylene tetramine (sublimes 230°C). Sulfur: 1.5 phr.

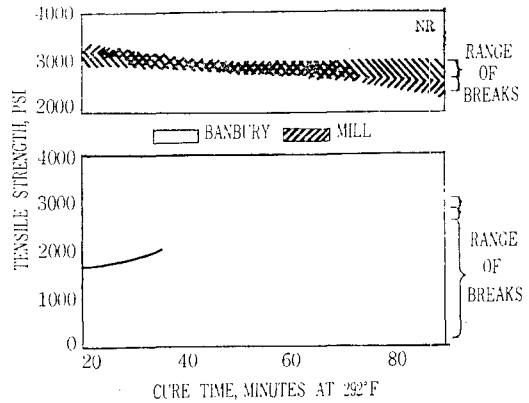


Fig.8 Effect of mixing method on tensile strength and uniformity of individual tensile breaks. Accelerator: 0.5phr CBS. Sulfur: 2.0 phr.

그러한 방법의 하나는 효율적인 내림조작이나 그림 8은 isoprene고무 Gum stock와 천연고무 Gum stock의 인장강도에 미치는 내림의 효과를 나타낸다.

Shaded area으로 나타낸 인장강도의 범위는 다섯개의 각 아령형시험편의 값의 분포를 나타내며 분산의 량의 정도로 간주할 수 있다.

일련의 data는 내림과정의 말기에 황과 촉진제가 가해지는 Roll 내림 stock를 나타낸다. 이 조건은 비교적 불량한 분산을 일으킬 것이다.

다른 data는 二重 master batch기술이 적용된 Bambury 내림 stock를 나타낸다. 그것은 두 Batch가 혼합된다.

하나는 황없이 촉진제를 중량의 2배로 배합한 것이고 다른하나는 촉진제 없이 황을 2배로 배합한 것이다 방출되는 온도는 加黃제를 녹일만큼 충분히 높다.

다음 두 Batch는 Roll로 Blend시킨다. 그림 9의 하부에서 볼수있듯이 효율적으로 내림된 合成 Polyisoprene은 천연 stock의 각 값에 비해 높고 좁은 범위의 값의 인장강도를 갖는다.

황과 촉진제의 불량한 분산을 수반하는 Roll-석내림 stock에서 최고의 값은 Bambury 석내림 Gum만큼 높으나 각 값의 넓은분포가 나타난다.

천연고무는 사용된 내림방법에 의한 영향을 적게 또는 전혀 나타내지 않는다.

이 연구에 대한 계통적 서술이 Gum stock에서 加黃劑의 분산에 대한 내림방법의 영향을 증대시키기위해 선택했다는 것이 강조됨이 당연하다.

고무에서 촉진제로 Sulfen amide-amine의 사용은 stock의 Bambury—석내림이거나 Roll 석내림이거나 관계없이 높은 인장강도와 파단의 좁은 범위를 나타낸다.

그러므로 항상 合成 Polyisoprem 고무에서 고도의 특성은 다음의 두가지에 의하여 얻어진다.

- (1) 촉진제계의 선택
- (2) 내림법의 선택

3-6 황의 량에 따른 효과

여기에서 이미 보고된 연구는 양호한 배합제분산이 될 수 있는 조건에서 같은 량의 촉진제를 사용하므로서 合成 Polyisoprene과 천연고무가 동등한 加黃속도와 근사한 특성을 갖는다는 것을 설명했다.

비교되는 加黃특성에 황이 미치는 영향이 아직 연구될 것이다.

合成 Polyisoprene과 0.3phr의 Sulfen amide 촉진제와 0.4phr의 aldehyde amine이 함유된 pale crepe Gum stock에서 황의 농도가 1.0에서 3.0phr까지 변화할때의 연구가 이루어졌다.

그 stock는 Roll로 혼합된것이고 Roll에서 평활한 Band가 얻어졌을때 곧 황과 촉진제가 일순의 초기에 가해진다. 이것은 배합약품의 분산이 불균일함을 적게 하는것이다.

그림 9와 10은 이 연구의 결과이다.

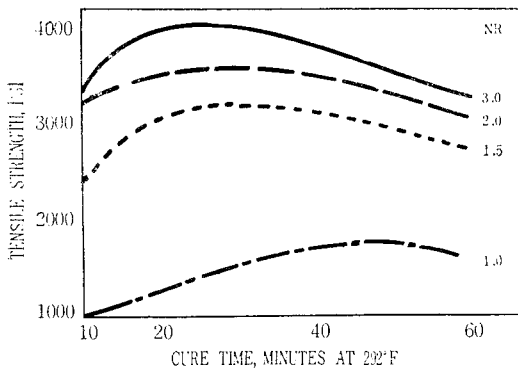


Fig.9 Tensile strength versus sulfur level in natural rubber gum stock. Sulfur content is given in parts per hundred parts of rubber (phr). Accelerators: 0.3 phr CBS + 0.4phr Trimene Base.

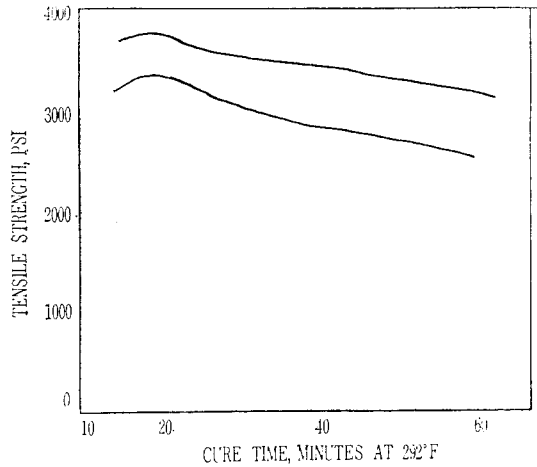


Fig.10. Tensile strength versus sulfur level in isoprene rubber gum stock. Sulfur content is given in parts per hundred parts of rubber (phr). Accelerators: 0.3 phr CBS + 0.4 phr Trimene Base.

예측한바와 같이 천연고무는 황의 농도 3phr에서 인장강도의 규칙적인 상승을 나타냈다.

合成 Polyisoprene에 대한 결과는 다소기대한것과 틀린다: 어쨌든 이미 논의된 분산의 영향과 모순이 없음을 보여줄것이다 낮은 황의 함량 즉 1~1.5phr에서 合成 Polyisoprene고무에 대한 최대 인장강도는 pale crepe에 대한것보다 단연 높다.

최대인장강도와 같이 加黃의 평탄을 고찰해보면 合成 Polyisoprene stock에 대한 최적함은 낮은 1.5phr로 밝혀졌다.

이 수준에서 황의 함량이 증가됨에 따라 최대인장강도는 약간감소하며 심한 경우 과加黃에서 Strength는 심하게 떨어진다.

각 시편의 파단의 값은 역시더욱 불규칙해진다.

그러므로 우리는 合成 Polyisoprene 고무와 천연고무 사이의 황의 필요량의 명백한 차이를 알았다.

이것은 단지 황 3.0phr을 함유하는 Gum加黃물의 유효가교밀도를 비교하므로서 알수있는 바와같이 명백한 차이이다.

그림 12은 두고무에 대한 인장강도값이 크게 다르지만 각 가교밀도 대 加黃시간의 곡선이 일치함을 보여준다.

인장강도의 차이는 가교의 정도차이에 의존하지 않는 이상 가교의 불균일한 분포에 의존할 것이다.

가교간의 Chain의 길이가 그것에 부하되어 Stress를 받는다.

너무 짧아지게 되므로 인장강도가 처음에는 증가하고 가교밀도의 증가와 더불어 감소하는 것으로 알려졌다

다. 合成 Polyisoprene은 높은 황 함유량의 부분에서 조 기加黃이 되며 배합물에서 황의 농도가 증가됨에 따라 더욱 심해진다.

이것에 과단의 부하가 시편신장방향의 작은 角度내에서 配向된 Chain에 의해서만 지탱된다는 Taylor와 Darin의 법칙을 생각하면 파열에서 중요한 것은 단지이 Chain들의 황 함유량이라는 것이 명백하다.

황의 불량분산으로 인해 이 Chain들 사이에 과도하게 加黃된 부분이 있으면 시편의 인장강도를 결정하는 더 중요한 因子가 될 것이다.

우리는 천연고무는 쉽게 황을 분산시키며 어떤 적은 불균일도 매우 높은 황의 함유량에 도달될 때 까지 중요해지지 않을 것이라고 가정한다.

황분산이 중요시되는 전술한 추론은 황의 분자분산이 이루어지면 Hevea와 같은 合成 Polyisoprene 고무는 높은 황의 수준에서 동일하게 행동 할 것이라는 것을 나타낸다. 그러므로 合成 Polyisoprene, gum의 배합물에서 황(그리고 촉진제)의 분산이 최대값을 얻기 위해서 모든노력을 기울인 實驗이 행해졌다.

브릉의 내립법으로 合成 Polyisoprene에서 뚜렷한 전환을 일으키는 량은 3%의 황이 적합하다.

황과 촉진제의 용점이상에서 방출되는 전술한 二重 Master Batching Banbury법이 이용됐다.

다음 두 Mastsr Batch는 Blend하기 위하여 다시 황과 촉진제의 용점이상에서 방출되는 Banbury에 다시 주입했다.

그림11은 그 結果로 생기는 Stock의 인장강도 대 加黃시간의 곡선이다.

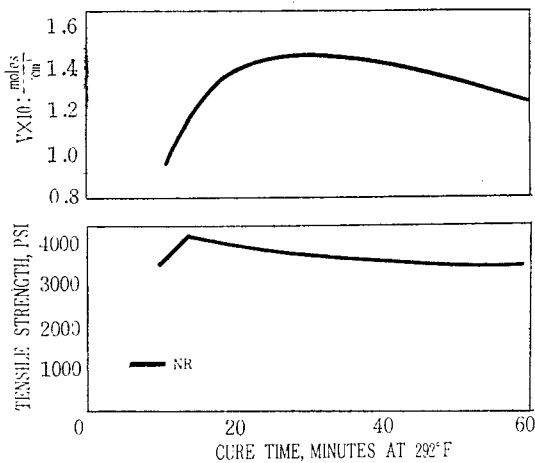


Fig.11 Tensile strength and network chain density of high sulfur gum stocks. Accelerators: 0.3phr CBS+0.4phr Trimene Base.

인장강도 특히 加黃에서 크게 개선되고 같은 황의 level 3.0phr을 함유하는 천연고무에 대한 곡선의 2배가 된다. 두 Polymer에 대한 가교밀도는 매우 잘 일치된다.

가교의 분포가 다름을 제외하고는 내립법에 의한 가교에 근본적인 차가 없다는 것을 나타낸다.

이 결과는 이상적인 조건에서 천연물과 합성물이 加黃에서 동등하게 행동한다는 것을 더욱 확실하게 한다. 어쩌든 실제적으로 合成 Polyisoprene이 더욱 적당한 배합이 必要하다.

그렇게 하므로써 내립조작에 지나친 주의를 기울이지 않고 같은 목적을 達成할 수 있다.

이것은 낮은 황수준을 적용하므로써 액체 또는 저용점의 촉진제를 사용하므로써 그리고 amine활성제를 포함하므로써 이루어질 수 있을 것이다.

그림 12은 천연고무와 비교한 그러한 배합물의 특성을 나타낸다.

合成 Polyisoprene stock는 1.5phr의 황을 함유하고 한편 천연고무는 3.0phr을 함유한다. 천연고무에 높은 수준이 사용되므로 그 비교는 각 Polymer에 대한 최적 황의 수준을 근거로 해야될 것이다.

양자 모두 촉진제로서 0.3phr의 Sulfenamida와 0.4 phr의 液體 amine을 함유한다. 그리고 그 stock들은 Roll로 내립을 한 것이다.

충전제가 사용될때 두 고무사이에 황의 필요량의 차이가 본질적으로 뚜렷하지 않을 때까지 合成 Polyisoprene의 황분산이 촉진된다는 것을 주목해야만 한다.

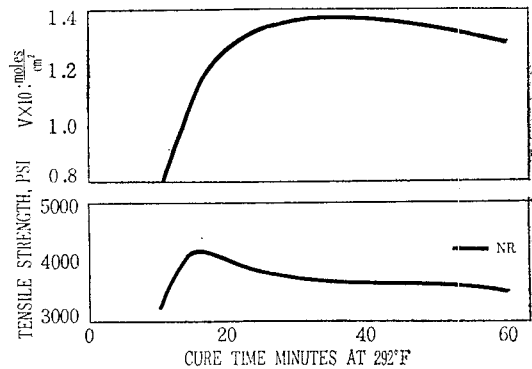


Fig. 12 Tensile strength and network chain density of high sulfur gum stocks mixed by Bambury double-masterbatch method at temperatures above the melting point of curatives, Accelerators; 0.3 CBS+0.4phr Trimene Base.

충전제가 사용될 때 두고무사이에 황의 필요량의 차

이가 본질적으로 뚜렷하지 않을때까지 合成 Polyisoprene 의 황분산이 촉진된다는 것은 주목해야 한다.

4. 결 론

우리는 이상으로부터 神의 威力이라 할가 自然的으로 만들어진 것이 도저히 人間の 힘으로 만들어진것과 같 이 아주 똑같은것은 아직 우리들의 科學의 힘으로는 미 치지 못하기 때문이라는 것이다.

그리하여 그의 微細構造面에서 天然고무가 合成 Polyisoprene 보다 *cis*-1,4構造가 많다는 것이며 또한 3,4 結合이 적다는 것이다. 이점은 3,4 결합량이 많을수록 2차 전이점이 상승되고 인장강도가 저하되며 발열되 기 쉽게된다.

그리고 分子量 및 分子量分布는 加工性만이 아니고 기계적성질에 대해서도 큰 영향을 미치는 것이다.

그리고 가황속도 있어서 合成 Polyisoprene은 天然 고무보다 이의 속도가 느린데 그 理由는 天然고무中에는 Isoprene 重合體이외에 蛋白質이나 樹脂分이 있는데 반하여 合成Polyisoprene은 合成物인 관계로 상기 物質 이 없는 것임으로 Amine促進劑를 使用함으로써 天然 고무와 같은 가황속도를 얻을수 있게된다 그리고 合成 Polyisoprene은 天然고무보다 유연성이 크다는 것이다. 이것은 즉 내립시간이 天然고무보다 짧다는 것을 의미 하는 것이다.

그리고 황의 양에 있어서 合成 Polyisoprene 이 天然 고무의 경우보다 적은 양으로서 최대 인장강도를 얻을 수 있다는 것이다. 즉 天然고무의 황량은 3phr인데 비

하여 合成 Polyisoprene은 1.5phr로 充足하다는 사실이다.

참고문헌

1. Chem. Eng. News, **32**, 4913(1954)
2. Belg p.543,292 (1955)
3. LEC, **48**, 778(1956)
4. 古川, 鶴田, 三枝, 大西: 工化, **61**, 1353(1958)
5. 神原, 山崎 住江: 工化 **62**, 299 890(1959)
6. Goodyear's Tech, Book Fact "NATSYN" Type and Properties NS-7
7. 石油化學工業 彙드북, 朝倉, 昭和 1962年 p.700
8. Shell Chemical, 技術資料 No.9 (1961)
9. C. F. Gibbs et al., *Rubber world* p.69 (April)
10. 外國からの未發表情報
11. 釧: 日本ゴム協會誌 **40**, 572(1967)
12. 川崎: 石油と 石油化學 7,5月號 44(1963)
13. W.A. Biohop, *Rubber, Chem, Tech.*, **35** No.2, 536(1962)
14. Hannsngen F.W. *Rubber and Plastic Age* **42**, p. 166 (1961)
15. Flory, *J. Chem. Phys*, **18**, p.108 (1950)
16. Flory and Rehner, *J. Chem. Phys*, **11**, 52(1943)
17. Kraus G. *Rubber World* **135**, 67(1956)
Rubber Chem. and Tech **30**, 928(1957)
18. Taylor, G.R. and Darin S. R. *J. Polymer Sci.* **17**, 511(1955); *Rubber Chem. Tech.*, **30**, 863(1957)