

EPDM 과 BR 의 粘着性에 對하여

金 駿 洙 ※

1. 序 言

所謂 常用고무로서의 開發때문에 注目을 끌여오던 ethylene propylene copolymer (EPM 또는 EPR)는 加壓下에서 Ziegler의 觸媒로 共重合한 것으로서 이 EPM은 分子中에 二重結合을 갖지않은 飽和고무이기 때문에 過酸化물에 依한 加黃락에 되지 않으며 더구나 加黃이 느리고 惡臭가 나는 등 加工上 缺點이 많아서 第3成分으로 diene과같은 不飽和物을 導入시킨 ethylene propylene terpolymer (EPDM 또는 EPT)로 發展하게 되었고 歐美各國을 爲始하여 日本等地에서는 製品生産에 相當히 利用되고 있거나 또는 活潑한 試驗을 進行하고 있는 實情이다. 우리나라에서도 EPDM에 關心이 있는 工場에서는 sample을 入手하여 試驗하고 있거나 또는 試驗을 計劃하고 있는 工場들이 續出하고 있는 實情으로 머지 않아 우리나라 고무製品에도 相當히 普及되리라 여겨진다.

EPDM의 耐候性, 耐 ozone 性, 耐熱老化性, 高充塡性等的 特長은 從來의 고무에서 볼수없었던 優秀한 것이지만 EPDM은 加工面에서 改善해야할 點이 많은 것이 흠이나 그동안 EPDM 그 自體의 品質改良, 應用研究等이 着實히 進行되어 現在는 常用고무로서 使用되기 위한 最後의 뒤손질을 하고 있는 實情이라고 하겠다.

한편 polybutadiene rubber는 歐美를 爲始하여 日本等地에서 顯著한 發展을 하고 있으며 우리나라에서도 相當량이 消費되고 있는 實情으로서 그 主體는 high cis BR과 low cis BR이 大部分이다. 그 外에도 乳化重合 BR이 市販되고 있지만 生産量도 僅少하고 需要가 거의 없는 實情이다.

一般的으로 BR은 SBR처럼 天然고무에 比해서 낮은 粘着性을 가지고 있기 때문에 現場에서의 應用에 對해서는 天然고무와의 blend나 粘着劑의 使用 및 適當한 充塡劑의 選擇等 配合面에서 여러가지 檢討되어 있다 그外 roll 溫度를 適切히 設定하거나 cement의 適正利用等 成形加工面에 있어서의 檢討도 積極的으로 이루

어지고 있다. 이와같이 BR의 낮은 粘着性을 補強하기 위해서 여러가지 手段이 採用되고 있는 實情이지만 反面 BR의 粘着性을 利用하여 CR에 blend하여 CR配合物의 roll 離脫特性 改善에 使用되고 있는 例도 있다.

여기에서는 加工上에 있어서 極히 重要한 粘着性에 對하여 簡單히 記述코자하며 아울러 EPDM에 適合한 加工法과 BR配合物의 粘着性과 成形加工上의 問題에 對해서도 簡單히 言及하고자 한다.

2. EPDM의 粘着性

天然고무는 素練에 依해서 粘度가 低下하고 面을 접쳐놓았을때 鎖狀 polymer의 各 segment가 다른 層으로 擴散하여 서로 얽히거나 또는 素練에 依해서 고무가 酸化되어 一部 極性基를 生成하는 것이 tack의 原因이라고 생각하고 있다. 그러나 SBR을 爲始하여 合成고무들은 素練을 해도 粘度의 低下가 적으며 酸化에 對해서도 抵抗性이 크기 때문에 極性基를 生成하는 일은 적다. 特히 EPDM은 素練效果가 極히 적기 때문에 粘度低下가 적고 流動性이 別로 커지지 않는다. 따라서 segment의 擴散이 極히 적다고 생각된다. 酸化에 對한 抵抗性은 고무中에서도 보다 큰것에 屬하며 酸化에 依한 極性基의 生成도 極히 적다. 그러나 EPDM은 天然고무에 比해서 分子凝集 energy가 적기 때문에 天

| 고무의 種類 | 粘着力(g/cm) 溶劑 : Benzene | | |
|------------|------------------------|-------|-------|
| | 500 | 1,000 | 1,500 |
| EPT | ~10 | ~15 | ~20 |
| NR(RSS#1) | ~100 | ~150 | ~200 |
| SBR(#1500) | ~100 | ~150 | ~200 |
| IIR(#301) | ~100 | ~150 | ~200 |

그림 1. EPDM과 常用고무의 粘着性의 比較

※ 陸軍技術研究所 高分子研究室長

然고무乃至는 SBR等과 같은 程度의 粘着性を 갖기위해서는 二次結合력이 미치는 範圍까지 接치는 面을 될수 있는대로 平滑하게하여 接近시키거나 強力한 增粘劑의 添加에 依하여 接치는面의 極性基를 增大시키도록 試하지 않으면 안된다. EPDM과 常用고무의 粘着性を比較하여 보면 그림 1과 같다.

現在 EPDM은 歐美 또는 日本의 各社에서 試驗的으로 生産되거나 企業化되고 있어 이미 많은 EPDM을入手할수 있으며 EPDM은 各社의 合成條件이나 第3成分에 依하여 物性이나 加工성이 다르지만 粘着性에 對해서는 表1에서 보는 바와 같이 各社의 EPDM이 큰 差異가 없음을 알수있다.

表 1. 各社 EPDM의 粘着性(pick up法)

| EPDM | 粘着力(g/cm) |
|--------------|-----------|
| A社製品 | 81 |
| B社製品 | 63 |
| C社製品 | 97 |
| 配合 : EPDM | 100 |
| Zinc oxide | 5 |
| Stearic acid | 1 |
| HAF black | 50 |

EPDM이 常用고무가 되느냐 안되느냐 하는 열서는 粘着性的 向上이 主要因이 되고 있기 때문에 EPDM의 粘着性を 向上시킬수 있는 方法이 여러가지 檢討되고 있다.

여기에 對해서 現在 實際 施行하고있는 方法과 目下

檢討되고있는 改良方法들을 아래에 紹介하고자 한다.

3. EPDM의 粘着性を 向上시키는 方法

EPDM의 粘着性を 向上시키기 위해서 增粘劑의 添加나 極性基의 導入에 依한 polymer 自身の 改質等에 依한 化學的方法, polymer의 接着面積을 增大시키거나 天然고무等 粘着성이 좋은 고무를 blend하는등의 物理的方法 或은 이들 두가지 方法을 併用하는 方法 등이 檢討되어 이미 工業的으로 現場에서 適用되고 있는 것도 있다.

(1) 化學的 手段에 依한 方法

EPDM의 경우는 少量의 充填劑나 可塑性物質이 添加된 配合物에서는 特別히 增粘劑의 添加가 必要하다.

한편 適當한 可塑性物質이 添加된 配合物에서는 凝集力이 適當히 低下되어 흐름이 좋게되고 表面이 比較的 平滑하게 되기때문에 增粘劑없이 粘着성이 나온 다.

SBR은 增粘劑의 使用으로 粘着性を 顯著하게 向上시킬수 있기때문에 EPDM의 경우에도 第一 增粘劑를 使用함으로써 粘着性を 向上시켜 보려는것이 試圖 되었으며 따라서 市販의 各種 樹脂가 EPDM의 增粘劑로서 檢討되었다.

配合直後의 고무에서는 樹脂의種類에 따른 粘着性的 差異는 別로 나타나지 않으나 sheeting後의 放置時間이 길게되면 粘着力이 低下하게 된다. 粘着力의 低下는 樹脂의 bloom에 基因하며 多量으로 配合하면 樹脂에 따라서는 bloom하여 粘着力이 向上되지 않게된다. 結局 表 2 및 表 3에서 보는바와같이 Tackirol 101 및 Kore-sin이 粘着性 向上에 優秀하다는 것을 알수 있다.

表 2. 各種樹脂의 粘着성에 미치는 影響 (Hand tack 法)

| | | | | | | | |
|-----------------------|------|-------------------|-------------------|-------------|-------|-------------------|-------------------|
| Tackirol 101 | 5.0 | — | — | — | — | 2.5 | 2.5 |
| Kenflex A | — | 5.0 | — | — | — | — | — |
| Nevillac 10° | — | — | 5.0 | — | — | — | — |
| Durez 22890 | — | — | — | 5.0 | — | — | — |
| Bekelite CRRA 0709 | — | — | — | — | 5.0 | — | — |
| Cumar P-25 | — | — | — | — | — | 2.5 | 2.5 |
| Hercolyn | — | — | — | — | — | — | 2.5 |
| Fresh stock | Fair | Fair ⁺ | Fair | Fair | Fair | Fair | Fair ⁺ |
| 24hrs after sheeting | Poor | Poor ⁺ | Poor ⁺ | Poor | Poor | Poor ⁺ | Fair ⁻ |
| 48 hrs after sheeting | | Poor ⁺ | Poor ⁺ | | | Poor ⁺ | Fair ⁻ |
| 1 week after sheeting | | | | | | | Fair ⁻ |
| 配合 : Royalene 301 | 100 | | | Zinc oxide | 5 | | |
| Stearic acid | 1 | | | SRF black | 70 | | |
| Circosol 4240 | 50 | | | Royalac 133 | 2 | | |
| Sulfur | 1.5 | | | 增粘劑 | 위와 같음 | | |

表 3. 各種樹脂의 粘着性에 미치는 效果
(Handtack法 g/cm)

| 試料添加量 (phr) | 5(A) | 10(A) |
|-----------------------|---------|---------|
| Tackirol 101 | 144 | 206 |
| Tackirol 201 | 72 | 83 |
| Bekelite CRRA-0707 | 80 | 46 |
| Durez PR 22890 | 77 | 60 |
| Koresin | 109 | 105 |
| Hercolyn | 15 | 14 |
| Lignol R-70 | 14 | 23 |
| Coumarone RG | 0 | 70 |
| SBR/Tackirol 101 5phr | 165※(C) | — |
| SBR/Tackirol 101 2phr | — | 141※(C) |
| EPDM/NR | 84(B) | 152(B) |
| Blank | 21 | 61 |

| 配 合 | (A) | (B) | (C) |
|-------------------|-----|-----|-----|
| Royalene 301 | 100 | 90 | — |
| RSS # 1 | — | 10 | — |
| SBR 1502 | — | — | 100 |
| Zinc oxide | 5 | 5 | 5 |
| Stearic acid | 1 | 1 | 1 |
| HAF black | 50 | 50 | 50 |
| Sulfur | 1.5 | 1.5 | 2.0 |
| Accelerator RL-13 | 2.0 | 2.0 | — |
| ” D | — | — | 1.5 |
| ” DM | — | — | 1.0 |
| Circosol 2XH | — | — | 2.0 |

※ 印은 接着面이 剝離되지 않고 고무部分이 切斷된 것.

EPDM에 對해서는 增粘劑를 單獨으로 使用하는것 보다 種類가 다른것을 2, 3種 併用함으로써 表 4에서 보는바와 같이 增粘效果를 보다 올릴수 있다.

表 4. 增粘劑 併用に 의한 EPDM의 粘着性的 變化

| 配 合 試 料 | A | | | | | | | | | | | | B |
|-------------------|-----|-----|----|-----|----|----|-----|----|----|----|----|----|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| Tackirol 101 | 10 | 20 | — | 5 | 5 | 5 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 2 |
| Hercolyn | — | — | — | 5 | — | — | 3 | 3 | 3 | — | — | — | — |
| Coumarone RG | — | — | — | — | 5 | — | 3 | — | — | 3 | 3 | — | — |
| Lignol R-70 | — | — | — | — | — | 5 | — | 3 | — | 3 | — | 3 | — |
| Koresin | — | — | — | — | — | — | — | — | 3 | — | 3 | 3 | — |
| Neoprene FB | — | — | 5 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Hand tack法 (g/cm) | 23 | 17 | 35 | 29 | 19 | 28 | 17 | 29 | 50 | 40 | 59 | 39 | 126 |
| Pick up法 (g/cm) | 155 | 163 | 77 | 409 | — | — | 319 | — | — | — | — | — | >660 |

| 配 合 | A | B |
|-------------------|-----|-----|
| Royalene 301 | 100 | — |
| SBR 1502 | — | 100 |
| Zinc oxide | 5 | 5 |
| Stearic acid | 1 | 1 |
| HAF black | 50 | 50 |
| Sulfur | 1.5 | 2.0 |
| Accelerator RL-13 | 2.0 | — |
| ” DM | — | 1.0 |
| ” D | — | 1.5 |
| Circosol 2XH | — | 2.0 |

現在까지의 檢討結果에서는 phenol 系의 樹脂를添加 하는 것이 가장 優秀했다고 할수있다.

그럼 2에서 보는바와 같이 SBR, IIR, SBR/BR에 對해서는 Bekelite CRRA—0909가 粘着性 向上의 效果가 크게 나타나는데 이 效果의 差異는 고무에 對한 樹脂의 相溶性의 差異에 基因하는 것으로서 供試한 모든

고무에 對하여 CRRA—0909가 CRRA—0707 보다도 相溶性이 높다.

그러나 EPDM에 對해서는 反對로 相溶性이 나쁜데도 不拘하고 Bekelite CRRA—0707이 優秀하다.

結局 EPDM의 增粘劑로서는 現在 phenol 系樹脂 卽 Tackirol 101, Anberol ST—137X, Koresin, Bekelite-

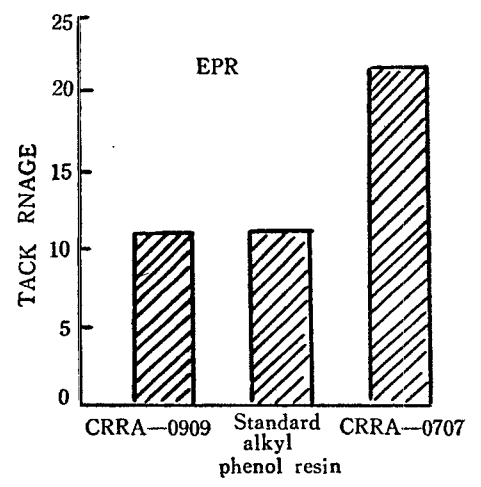
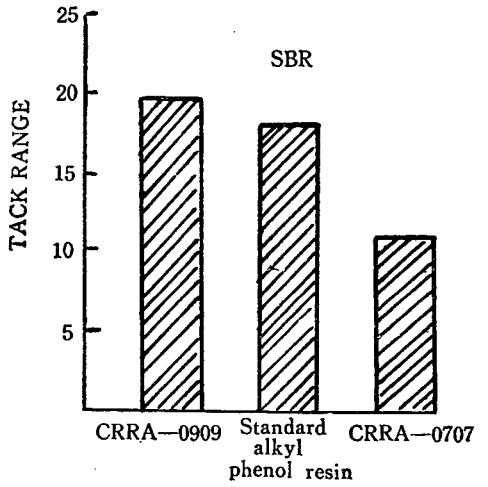
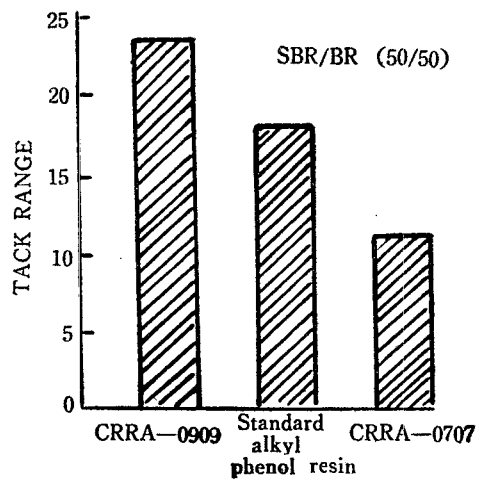
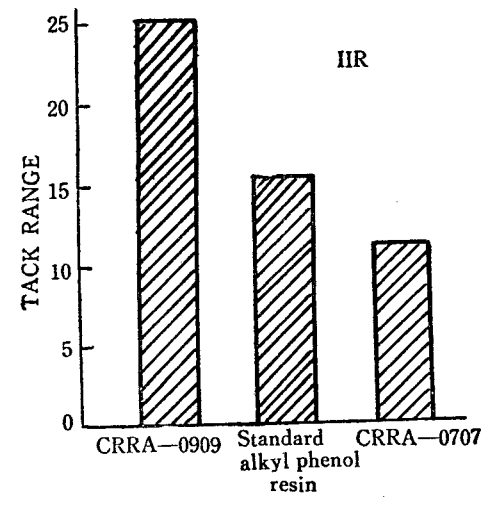


그림 2. 고무의 종류에 의한樹脂의增粘性의變化

0707, 0909 등이 보다 효과가 있는 것이라고 할수 있다.

(2) 物理的 手段에 依한 方法

여러가지 充填劑나 加黃促進劑 및 老花防止劑 등이 添加된 EPDM 配合物에서는 sheet를 放置하므로서 먼지의 附着이나 配合劑의 bloom이 생기기 쉽다. 溶劑를 使用하는 工程에서는 naphtha나 gasoline으로 表面을 닦으므로서 bloom한 것이나 먼지가 씻어지고 sheet의 接着面이 커져서 二次結合力이 作用하기 쉽게 되기 때문에 粘着性이 增大하게 되지만 EPDM은 溶劑가 浸透하기 쉬우므로 使用後 짧은 時間에 蒸發시킬 必要가 있다. 若干이라도 配合物에 溶劑가 남아있으면 加黃할때 氣泡가 發生할 念慮가 있기 때문에 注意할 必要가 있다. 天然고무는 그 自身이 優秀한 粘着性을 가지고 있으므로 粘着性이 적은 고무와 blend하므로서 天然고무

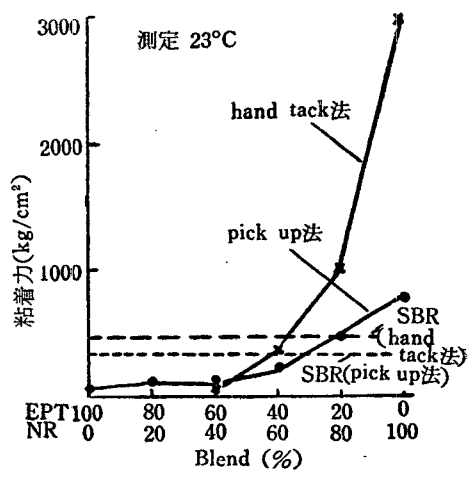


그림 3. 天然고무 blend에 依한 EPDM 粘着性의 變化

를 增粘劑로 使用하는 일도 있다. EPDM에 天然고무를 blend하면 粘着性이 增大하지만 SBR/Tackirol 101 (100/2) 程度의 粘着性을 얻기 위해서는 그림 3에서 보는바와 같이 적어도 天然고무의 blend 比率이 60wt% 以上일 必要가 있다.

이와 같이 天然고무를 多量으로 blend 하면 共加黃이 되느냐 안되느냐가 問題된다. 두가지의 고무에 對한黃이나 加黃促進劑의 反應速度 或은 活性化 energy가 다르기 때문에 共加黃은 앞으로 남은 課題로서 天然고무의 blend 單으로 粘着性을 얻는다는것은 現在의 時點에서 問題點이 많다.

한편 EPDM의 粘着性 向上에는 neoprene FB가 添加되는 일이 많다. neoprene FB도 粘着性 向上의 効果는 크지만 40wt% 以上 blend하면 roll 에 附着하는 性質이 強하게 되어 混練하기가 困難하게 되며 40wt% 以下의 blend가 roll 操作上 實用的으로 使用되는 範圍라고 生覺되지만 이 範圍內에서의 blend에서는 表 5에서 보는바와 같이 天然고무 blend와 같은 粘着性은 얻어지지 않는다.

表 5. Neoprene FB의 EPDM에 對한 增粘效果 (測定溫度 23°C)

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------------------|-----|-----|-----|----|----|
| Royalene 301 | 100 | | 100 | 80 | 60 |
| SBR 1502 | | 100 | | | |
| Neoprene FB | | | | 20 | 40 |
| Tackirol 101 | 10 | 2 | | | |
| Pick up法 粘着力(g/cm) | 170 | 320 | 40 | 80 | 20 |

粘着性에 미치는 要因의 하나로 서로 接칠때의 溫度를 들수있다. 接칠때의 溫度를 올리면 常溫에서 接칠

表 6. Process oil 量이 EPDM의 粘着性에 미치는 影響 (Hand tack法) (g/cm)

| 試料 No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--------------|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|------|-----|
| Royalene 301 | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| SBR 1502 | 100 | | | | | | | | |
| Tackirol 101 | 2 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 20 | 20 |
| Circosol 2XH | | | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 | 20 | 40 |
| 接着 23°C | 562 | 39 | 52 | 149 | 207 | 260 | 249 | 120 | 307 |
| 測定 70°C | | | | | | | | | |
| 接着 70°C | 750 | 437 | 713 | 1167 | 554 | 309 | 398 | 1029 | 496 |
| 測定 23°C | | | | | | | | | |

配合 : Rubber 100
Zinc oxide 5
Stearic acid 1
HAF black 50

때에 比해서 현저한 粘着性이 나타나고 process oil 과 Tackirol 101의 添加만으로도 SBR/tackirol 101에 相當하는 粘着力을 얻을 수 있다.

접치는面의 接觸比率과 粘着力 사이에는 그림 4와같은 關係가 있다. 40% 以上의 接觸面積이되면 粘着力이 急速히 커지고, 80% 接觸에서는 40% 接觸했을 때의 거의 5~6배의 粘着力이 된다.

EPDM의 粘着性은 process oil 等 고무의 軟化劑를 添加하여 고무의 粘度를 낮추므로서 大幅 增大시킬 수 있다. process oil 은 고무의 粘度를 낮추고 접치는 面의 接觸面積을 크게 하지만 添加量에는 限界가 있어 表 6에서 보는바와 같이 20phr 前後가 보다 좋다고 한다. process oil 이 20phr 以上이 되면 接觸面積은 커지지만 凝集력이 적은 oil 이기 때문에 고무表面의 凝集력이 低下하여 粘着力이 減少한다.

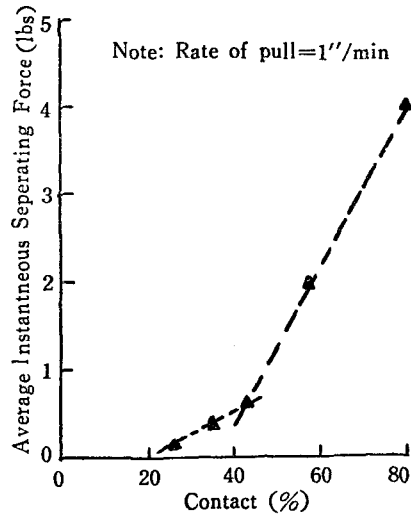


그림 4. EPDM의 粘着性에 미치는 接觸面積의 影響

EPDM의 粘度를 低下시키는 하나의 方法으로서 低重合度の polyethylene 또는 polypropylene을 添加하는 試驗이 이루어졌다. 이때에도 高溫에서 검치므로서 表 7에서 보는바와 같이 EPDM에 Tackirol 101과 거의 같은 程度의 좋은 粘着性을 얻을수 있다.

表 7. 低重合度 Polyethylene polypropylene에 의한 粘着性的 改善

| | Hand tack法(g/cm) | |
|--|------------------|----------------|
| | 室溫接着 室溫測定 | 70°C接着 室溫測定 |
| Tackirol 101 | 38 | 254 |
| 低重合 Polyethylene (A) | 37 | 133 |
| 分子量 1400 | | |
| " (B) | | 315 |
| 分子量 900 | | |
| 低重合 Polypropylene-polyethylene 共重合物 $[\eta]=2.53$ | | 500 |
| 配合 : Royalene 301 | 100 | |
| Stearic acid | 1 | |
| Zinc oxide | 5 | |
| HAF black | 50 | |
| Sample | 10 | |

粘着성에 미치는 面的 平滑性的 影響에 對해서 紹介하면 다음과 같다.

EPDM 配合物을 유리, 알미늄箔, 布 或은 polyethylene 등의 위에다 놓고 壓搾하므로서 表面을 여러가지의 平滑度로하여 검치면 材質에 따라 粘着성에 相當한 差異가 생긴다.

이들 材質中에서도 유리와 polyethylene 이 보다 고무面을 平滑하게 한다. 유리나 polyethylene 을 使用하여 長時間, 壓力下, 高溫下 或은 이들 要因의 組合에 따라서 고무表面의 흐름이 좋게되고 보통의 carcass 配合物의 粘着성과 같은 程度의 힘을 나타낼수 있게되지만 壓力에 있어서는 表面이 너무 平滑하게 되면 오히려 影響이 없게된다.

以上的 여러가지 檢討結果에서 EPDM에 限하지 않고 다른 고무에도 適用되는 것으로서 粘着性을 增大시키기 위해서는 面을 平滑하게 하는것이 보다 重要하다고 할수있다.

(3) 두가지 方法의 併用

從來부터 SBR의 增粘劑로서 使用되고 있는 各種樹脂는 EPDM에도 有效하게 使用할 수 있으나 增粘劑의 添加만으로는 SBR과 같은 程度의 效果를 얻는다는 것은 期待할수 없다. 따라서 EPDM의 경우에는 이와 같

은 增粘劑의 添加(單獨 또는 併用)와 또 溫度를 올렸다 壓力을 주었다가 或은 process oil 을 添加하는 등에 依하여 검치면의 흐름을 좋게해서 接觸面積을 크게할 必要가 있다. 이들 方法中에서 하기쉬운 方法을 併用하므로서 SBR/增粘劑 만큼의 粘着力을 나타내게 하는것은 充分히 可能하다고 生覺된다.

4. BR의 粘着性

BR의 粘着성에 對해서는 지금까지 若干의 研究報告가 發表되어 있을뿐이고 그 大部分이 natrium BR에 關한것 들이다. 이와같이 BR의 粘着성에 關한 研究報告가 적은 理由는 粘着성이 主로 現場에 있어서의 問題로서 注目되고 또 從來 SBR에 對하여 取해은 粘着性 改善의 手段이 거의 그대로 使用될수 있기 때문이다. 또 BR은 耐摩耗性, 低溫特性 등의 優秀한 特性을 가지고 있는 反面 強伸度特性 등에 若干의 問題가 있기 때문에 天然고무나 SBR 등에 20~25% blend 해서 使用되고 있는 경우가 많고 從來 天然고무나 SBR 에 對해서 確立되어은 技術을 若干 改善해서 利用하므로서 別다른 問題가 생기지 않았기 때문이다.

一般的으로 polymer의 粘着性에는 分子間的 凝集이 높은것과, 2個의 polymer 層界面에 있어서의 分子鎖의 連結이 充分히 되어야하는 두가지 條件이 必要하고 또 粘着現象의 主 mechanism은 두개의 polymer 層界面에 있어서의 polymer鎖 end group의 相互擴散이라고 生覺되어오고 있다. 따라서 이와같은 條件 乃至 機構에 影響을 주는 因子는 모두 粘着성에 影響을 미치게 된다.

Voyutskii etc. 은 natrium BR의 粘着力은 SBR의 그것과 거의 同等하며 分子構造에 對해서는 1,2 vinyl 結合에 依한 側鎖가 粘着力을 低下시킨다고 하며 後者の 理由로서 vinyl 基가 主鎖同志의 相互作用을 減少시키고 또 側鎖는 적은것이기 때문에 粘着力의 原因이되는 end group으로서의 역할 만큼의 效果도 없다고 하였다. 이와 같은 vinyl 基의 效果는 充分히 生覺할수 있으나 그 外에 cis, trans 의 效果도 생각할수 있다. gutta-percha가 室溫에서 거의 粘着性을 나타내지 않는 것은 結晶性이기 때문이고 BR도 極端으로 high trans가 되어 常溫에서의 結晶化가 일어나도록 되었을 때는 마찬가지로 效果가 일어날 것이 豫想된다.

各種 常用고무 配合物의 pickup式 tackmeter에 依한 粘着性은 表 8에서 보는 바와 같이 BR은 天然고무보다 낮은 粘着性을 나타내지만 high cis, low cis 어느 것이나 SBR 1502와 同等 乃至 若干 높은 粘着力을 나타내고 또 여기서 記述한 3種의 BR에 關한限 cis含量, vinyl含量的의 差에 依한 影響은 거의 없음을 알수 있다.

따라서 vinyl 基의 効果 或은 cis, trans 構造의 差가 粘着力에 影響을 미치는 것이라해도 그것은 比較的 極端인 경우이고 數種의 市販 BR에 關係서는 그 差異가 全然 없다고 生覺해도 別差異가 없을 것이다.

表 8. 各種常用 고무 配合物의 粘着性

| Polymer | 配合物의 Mooney viscosity [ML1+4(100°C)] | 粘着力 (kg/cm ²) |
|-----------------|--------------------------------------|---------------------------|
| Low cis BR (A) | 82 | 1.0 |
| Low cis BR (B) | 125 | 0.8 |
| High cis BR (A) | 85 | 1.1 |
| High cis BR (B) | 92 | 1.1 |
| Natural rubber | 48 | 2.3 |
| SBR 1502 | 96 | 0.8 |

※ 配合 : Polymer 100
HAF black 40

cis, trans, vinyl 等の 分子構造外에 平均分子量, 分子量 分布等도 粘着性에 큰 影響力을 가지고 있지만 여기에서는 省略한다.

5. BR 配合과 粘着性

BR은 自己補强性이 不足한 고무이고 또 天然고무나 SBR에 比하여 引張強度가 낮은 고무이므로 純고무 配合이나 單一配合으로 使用되는 것은 極히 드물다. 다만 最近에 流行한 高彈性 ball 玩具는 그 特殊한 一例라고 할수있다. 고무中의 BR의 含量은 많은 경우에 50%이고 配合設計에 있어서도 從來 使用해온 天然고무나 SBR 配合의 變形이 많으며 天然고무나 SBR에 있어서의 配合技術의 概念이 그대로 引用되는 일이 많다. 이때 BR을 blend 했다는 것을 考慮하여야하며 天然고무와 blend 했을때에도 BR 含量의 上昇에 隨伴하여 粘着性의 低下防止에 注意하지 않으면 안된다.

配合設計에 있어서 첫째로 考慮하지 않으면 안될 것은 blend polymer의 問題일 것이다. 表 8에서도 보는바와 같이 天然고무는 SBR이나 BR에 比하여 格別히 높은 粘着性을 가지고 있으므로 BR 配合物中에 天然고무를 blend해 두게되면 粘着性 向上에 效果입이 豫想된다. 佐武氏等이 天然고무-BR blend物에 對하여 粘着性을 測定한 結果는 그림 5에서 보는 바와 같으며 blend中의 天然고무 含量이 많아짐에 따라서 粘着性이 上昇하여 가는것을 알수있다.

그러나 그 값은 重量分率에서 豫想되는 相加平均値보다도 약간 낮은 값을 나타내게 되므로 이 점 注意를 要한다.

한편 特殊고무와의 blend도 重要하다. 特히 CR은

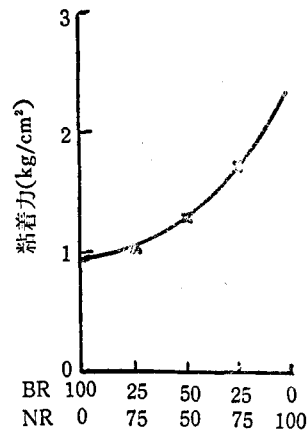


그림 5. BR-天然고무 blend物의 粘着力 (配合 polymer 100 HAF 40)

roll에 對한 粘着力이 너무 强하여 roll 離脫이 나쁘므로 이 점이 問題가 되는 경우가 많으나 BR과 blend하므로서 障害를 除去할수 있다는 것이 提案되어 實用化되고있다. CR의 粘着劑 防止劑로서 試驗한 各種試驗品中에서는 high cis BR 및 low cis BR의 兩者만이 CR에 分散도 빠르고 또 外觀上의 欠陷도 보이지 않으며 가장 效果的이었다고 報告되어 있다. CR과 BR은 適正

表 9. BR의 粘着力에 미치는 各種 充填劑의 效果

| 充 填 劑 | Low cis BR (A) 100에 對한 配合量 | 配合物의 Mooney viscosity [ML1+4(100°C)] | 粘着力 (kg/cm ²) |
|--------------|----------------------------|--------------------------------------|---------------------------|
| HAF black | 40 | 42 | 1.0 |
| SRF | 50 | 64 | 1.0 |
| FT | 80 | 54 | 0.8 |
| Nipsil VN-3 | 30 | 108 | 0.1 |
| Deikisy clay | 100 | 92 | 0.2 |
| 白艶華 AA | 100 | 65 | 0.6 |
| 白艶華 CC | 100 | 60 | 1.3 |
| 白艶華 DD | 100 | 65 | 1.1 |
| 白艶華 O | 100 | 81 | 0.8 |
| MSK-S | 100 | 64 | 1.6 |
| Neorite S | 100 | 77 | 0.7 |
| Calstar N | 100 | 100 | 0.2 |
| Noberite TT | 100 | 55 | 1.5 |
| 赤玉印輕炭 | 100 | 58 | 1.8 |
| Whiton SB | 110 | 59 | 1.6 |

한 加黃系를 選擇하므로서 blend가 可能하고 CR-BR blend系는 今後 큰 伸張이 期待되고 있는 領域이라고 하겠다.

粘着性에 미치는 充填劑의 效果도 極히 크다. 各種

充填劑 (carbon black, white carbon, clay, 炭酸칼슘)에 대하여 BR의 粘着性에 미치는 效果를 檢討하기 위하여 pickup式 tackmeter에 의한 實驗結果는 表9에서 보는 바와 같이 一部分의 表面處理 炭酸칼슘과 無處理炭酸칼슘이 比較的 좋은 粘着性을 나타내고 white carbon, clay는 낮은 粘着性을 나타내며 carbon black은 種類에 의한 差異가 比較的 적다고 結論지을수 있다.

軟化劑도 粘着性에 큰 影響力을 가지고 있다. 一般的으로 軟化劑 添加效果는 polymer 또는 配合物의 粘度를 낮추어 polymer의 end group의 擴散을 容易하게하는 역할과 일단 擴散한 polymer의 end group의 引張에 의한 引撥抵抗의 低下와의 balance가 된다 또 polymer와의 相溶性이 좋지않은 軟化劑는 粘度變化에 對한 成果가 적을뿐 아니라 表面에 bloom해서 粘着力을 低下시키는 效果가 있으므로 粘着力을 내기 위해서는 역시 polymer와의 相溶性이 좋은 軟化劑를 使用할 必要가 있다.

BR은 가장 high loading 할수 있는 常用고무이다. 加質物로서 60程度의 一定한 硬度를 維持하도록 하면 process oil 및 充填劑의 兩者를 變量했을때에 BR 配合物의 粘着性이 어떻게 變하느냐를 보면 그림 6과 같다. 한便 參考로 SBR 配合物에 對해서도 마찬가지로 檢討結果를 附記한다.

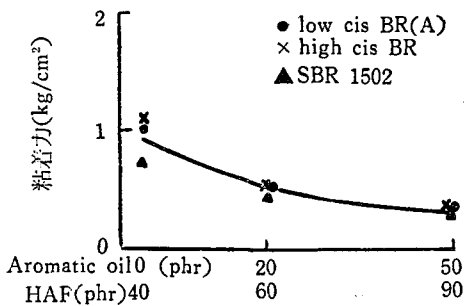


그림 6. Loading level의 粘着力에 미치는 影響

그림 6에서 보는바와 같이 high loading 하면 할수록 粘着力의 低下는 크게 되는데 이 傾向은 接觸時間을 短縮해도 마찬가지이며 配合物의 粘度가 低下하므로서 豫想되는 接觸面積 增大의 效果는 粘着力에는 나타나지 않고 있다. 이 理由에 對해서는 여러가지로 生覺할수 있지만 軟化劑의 bloom 때문이라고 본다. 例컨대 表10에서 보는바와 같이 軟化劑를 含有치 않은 polymer에 對해서는 고무用揮發油로 表面을 닦아도 粘着力의 增加는 없지만 軟化劑를 含有한 配合物에 對해서는 고무用揮發油로 表面을 닦으면 粘着力이 현저하게 커진다.

表 10. 粘着力測定前에 고무用揮發油를 칠했을 때의 粘着力의 變化

| 配合 | Polymer | 粘着力 (kg/cm²) | | |
|----|-----------------|--------------|-------|-------|
| | | 칠하기前 | 칠한후1分 | 칠한후5分 |
| 1 | Low cis BR(A) | 1.0 | 1.0 | 1.3 |
| | High cis BR (A) | 1.1 | 1.2 | 1.1 |
| | High cis BR (B) | 1.1 | 1.0 | 1.3 |
| | Natural rubber | 2.3 | 1.8 | 2.0 |
| | SBR 1502 | 0.8 | 0.8 | 0.9 |
| 2 | Low cis BR (A) | 0.5 | 1.6 | — |
| | SBR 1502 | 0.4 | 0.9 | — |

※ 配合 1. Polymer 100, HAF 40.

配合 2. Polymer 100, HAF 90, aromatic oil 50.

即 이 原因으로서는 揮發油를 塗布하므로서 고무表面의 polymer 分子 또는 그 末端이 움직이기 容易가 된다는것 보다는 表面에 bloom되어있는 oil을 닦아내고 表面狀態를 새롭게하는 效果가 큰 역할을 하는것이 아닌가 여겨진다.

配合物의 表面을 揮發性 溶劑로 處理하므로서 粘着性을 改善하는 方法은 天然고무 主體의 配合物일 때도 왕왕 取해지는 手段으로서 上記 oil의 bloom外에 sulfur, stearic acid, wax 類等の bloom이 粘着力을 低下시키는것을 防止하는 面에서도 有效하다.

粘着劑가 BR 配合物의 粘着力 上昇에 큰 影響을 미

表 11. BR의 粘着力에 미치는 各種 粘着劑의 效果

| 粘着劑 | 配合物 Mooney viscosity [ML 1+4 (100°C)] | 粘着力 (kg/cm²) | |
|---------------------|---------------------------------------|--------------|-----|
| 無 | 85 | 1.0 | |
| Phenol 系 樹脂 | Koresin KL—C | 92 | 2.0 |
| | Hitanol I501 | 87 | 1.8 |
| | Sumilite resin 19900 | 92 | 1.7 |
| | Tamanol 510 | 90 | 1.5 |
| | Tackirol 101 | 94 | 1.3 |
| Coumarone indene 樹脂 | AH | 86 | 1.7 |
| | BH | 90 | 1.6 |
| | CL | 91 | 1.5 |
| | NG | 89 | 1.5 |
| 石油 樹脂 | Picopel 70S | 102 | 1.9 |
| | Picopel 100S | 98 | 1.5 |
| Pine tar | 85 | 1.2 | |

※ 配合 : Low cis-BR (A) 100, HAF 40, 粘着劑 5.

친다는 것은 當然한 일로서 pick up式 tackmeter에 의한 配合物에 미치는 粘着劑의 效果를 보면 表11과 같다. 이때 粘着劑의 種類에 따라서 그 效果가 다르지만 polymer와의 相溶性이 하나의 重要한 原因이 된다는 것을 알아 두어야 한다.

大體로 BR은 天然고무나 SBR과 blend해서 使用하는 경우가 많기 때문에 BR의 使用에 있어서도 從來 天然고무나 SBR에 對해서 가지고있는 技術을 base로 配合를 設計하면 充分할 것으로 믿는다.

6. BR 配合物の 成形加工과 粘着性

타이어의 製造工程은 고무工業에 있어서 가장 代表的인 粘着工程의 하나이다. 歐美를 爲始해서 世界各國에서 BR이 tire tread에 廣範圍하게 使用되고 있으며 昨今 乘用車用 conventional tire tread 配合이라고 하면 SBR-BR blend 配合物을 말하게까지 된것은 BR 配合物이 充分한 粘着性을 가지고 있다는 것을 나타 내는 것이거나 혹은 適正한 粘着劑의 使用이나 tread joint 部에 있어서의 adhesive strip, tread bottom cement의 開發에 依해서 BR 本來의 낮은 粘着性을 克服하는데 成功했기 때문이라고 하는것인지도 모른다. 또한 BR은 天然고무와 blend 하므로서 大型 tire tread 에도 廣範圍하게 使用할수있게 되었고 또 그 良好한 耐熱老化性이 注目되어 carcass 部에도 天然고무와의 blend 物이 使用할수있게 된것으로서 이는 天然고무-BR 配合物이 그 配合技術에 依해서 BR이 元來 갖는 낮은 粘着性을 克服하게 된것이라고 하겠다. Bead部에 있어서의 carcass의 turn up 操作等 粘着性에 따라서 크게 영향이 미치는 타이어의 製造工程에서 BR 配合物을 使用했을때에 從來의 天然고무 配合物과 같은 操作時間 밖에 걸리지 않는 現在의 製造技術에는 配合面에서 檢討되는 여러가지 成果外에 現場 作業員의 熟練에 依한 技術的 向上이 있었다는 것도 無視할수는 없는 일이다.

Carcass의 貼合時에 揮發油를 利用하는 것은 表10에서도 밝혔거니와 다음에는 tread joint 部에 있어서의 adhesive strip에 對해서 簡單히 記述하고자 한다. Adhesive strip은 一般의으로 天然고무를 主體로 하는 配合物을 使用하는데 이와 같은 天然고무 配合物을 中間層으로 使用하므로서 BR 配合物間의 粘着問題가 BR 配合物과 天然고무 配合物間의 粘着問題로 바꾸어지게 되는것이다. 乘用車用 tread end cement나 tread bottom cement에도 天然고무를 含有한 配合를 採用하고 있는 實情으로서 이 事實은 다음과 같은 實驗例에서 그 妥當성이 實證된다. 卽 BR 또는 SBR의 粘着성과 各各의 配合物 表面에 天然고무 cement를 塗布한 것의 粘着性을 比較하면 表12에서 보는바와 같다.

이 cement 配合는 接着問題와도 關係되는 것으로서 加黃接着에는 粘着外에 共架橋의 因子가 있다는것을 附言한다. 參考로 BR 配合 大型 tire carcass의 實用配合例를 보면 表13과 같다.

表 12. 粘着에 미치는 天然고무 cement의 效果

| Polymer | 天然고무 Cement | 粘着力 (kg/cm ²) |
|----------------|-------------|---------------------------|
| Low cis BR (A) | — | 1.0 |
| Low cis BR (A) | 使用 | 1.8 |
| SBR 1502 | — | 0.8 |
| SBR 1502 | 使用 | 2.0 |

※ 配合 : Polymer 100, HAF 40

Cement: NR 100, HAF 40의 配合物에 重量으로 10倍의 揮發油에 溶解分散시킨것

表 13. 大型 Tire carcass의 配合例

| | |
|----------------|-------|
| BR | 15 |
| NR | 85 |
| Aromatic oil | 15 |
| GPF | 40 |
| Tamanol 510 | 1 |
| Sulfur | 2 |
| Accelerator CZ | 1.4 |
| Zinc oxide | 5.8 |
| Stearic acid | 2.3 |
| Antioxidant B | 1.2 |
| Sconoc | 0.5 |
| Total | 169.2 |

Open roll 및 calender roll에 있어서의 加工性 問題는 아직 充分히 解明되지 않은 實情이다. 基本的으로 未加黃狀態에 있어서의 伸張, 彈性回復 緩和速度等이 큰 影響을 미치는 特性이지만 現象의으로 未加黃物의 粘着性으로 把握되어 있으므로 아래에 實用的 見地에서 簡單히 이問題에 對해서 記述코자 한다.

總고무신甲皮 및 塗布物 分野가 이問題에 對해서 가장 代表的인 例라고 生覺되는 것으로서 어느것이나 從來의 天然고무 配合이나 SBR 配合를 改善해서 BR을 blend하여 使用하고 있는 것이고 從來의 配合技術, 加工技術을 base로해서 改善했을 때에는 粘着劑等의 使用에 따라 粘着에 基因한 不良現象은 거의 發生하지 않는다. 例컨대 總고무靴甲皮의 calender sheeting時에 있어서의 不良率은 從來配合이나 BR 配合에서나 single인 경우 (1.5~1.6mm두께) 40~50%, double인 경우 (0.7~0.8mm두께) 20~30%이다. 一般的으로 合成고무를 使用했을때 잘 나타나는 air load의 問題도 BR

의 使用初期에는 큰 問題가 되었지만 配合의 檢討, 粘着劑의 使用, calender 溫度의 調整等에 依해서 問題는 完全히 解消되었으며 roll 分離가 나뉠때에는 BR이 그 改良劑로서 使用될수 있다는것은 이미 記述한바이다.

7. 結 言

以上에서 EPDM과 BR의 粘着性을中心으로 配合技術이나 加工技術上的 問題點을 簡單히 說明했으나 고무의 粘着性에 對한 研究는 아직 充分하다고 볼수 없으며 오히려 只今부터라고 여겨진다. 勿論 앞으로 粘着機構의 追求에 依해서 그 結果가 綜合되어 EPDM의 粘着性에 있어서도 實際上 問題는 없어질것으로 여겨지는 바이며 BR의 粘着性은 SBR 程度로서 天然고무 보다는 못하다고 할수있다. 그러나 BR은 天然고무나 SBR과 blend하여 使用되는 경우가 大部分이므로 BR을 使用할때에는 從來 確立되어 있는 配合技術이나 加工技術을 그대로 應用할수 있으므로 特히 새로운 方法의 開發을 必要로 하지않는다.

EPDM을 위시한 各種 合成고무의 粘着性 改善은

polymer maker에 부과된 큰 課題라고 하겠지만 고무 加工 業界로서도 配合技術이나 加工技術의 改良等 계속적인 努力이 必要하다고 하겠다.

參 考 文 獻

- 1) P. V. Giaquinto & E. G. Partridge, *Rubber Age* March 66 (1966)
- 2) 石飛富夫等: 日本ゴム協會誌, 39, 858 (1966)
- 3) Union Carbide Plastics Co., *Rubber Age*, 92, 745 (1963)
- 4) 佐武邦夫: 日本ゴム協會誌, 39, 835 (1966)
- 5) Voyutzkii, Margolina, *Rubber Chem. & Tech.*, 30, 531 (1957)
- 6) Bussemaker, *Rubber Chem. & Tech.*, 37, 1178 (1964)
- 7) 安田絃市等: 日本ゴム協會誌, 36, 1001 (1963)
- 8) 山下晋三: 日本ゴム協會誌, 36, 883 (1963)

<會員의 投稿歡迎>

『고무技術協會誌』는 本會會員뿐만 아니라 고무 및 고무와 關聯된 分野에 從事하는 분 들을 爲한 雜誌입니다. 本誌를 좋은 雜誌가 되게 하기 위하여는 讀者 여러분의 積極인 協助가 期待되고 있으며 投稿는 讀者各位에 널리 開放되어 있습니다.

投稿內容은 고무 및 고무와 關聯된 分野(플라스틱 包含)에 對한 研究報文, 總說, 技術, 資料, 講座, 새로운 아이디어, 業界消息等 制限을 두지 않고 있으며 何時라도 無關합니다. 많은 投稿를 바라마지 않습니다. 投稿時에는 다음 事項에 留意해 주시면 感謝하겠습니다.

- 可能的 限 原稿用紙는 200字原稿紙에 橫書로 해주시시오
- 圖表는 別紙에 그려서 부쳐주시시오
- 數의 單位는 Meter法으로 해주시고 아라비아數字를 使用하십시오
- 固有名詞, 化合物名 우리말로 번역하기 困難한 用語는 英語로 써도 無妨하나 日本語는 可能的 限 避해 주십시오
- 一旦 本會에 接受된 原稿는 返還하지 않습니다
- 研究報文에 限해서는 本會會員만이 投稿할수 있으며 報文의 投稿規定은 當分間 大韓化學會 投稿規定에 準해 投稿해 주십시오
- 原稿는 本會 編輯幹事앞으로 直接 또는 郵送하면 됩니다