

합성 고무 강좌

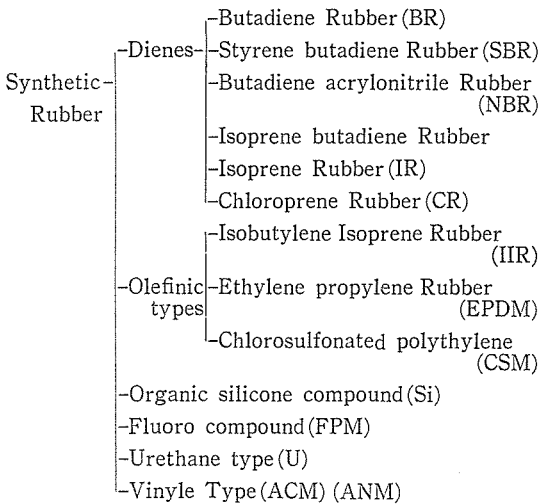
~ SBR 고무를 중심으로 ~

편역 우 용 상

1. 서 언

합성 고무는 본래 천연 고무의 대치용으로서 개발되었다.

표 1. 합성고무의 분류



그러나 합성 고무는 천연 고무에 필적 될 수는 없는 그러한 성능을 갖고 있다.

합성 고무의 종류와 생산은 놀라울 정도로 성장해서 오늘날의 소비 실적은 천연 고무를 단연 능가하고 있다(표 2 참조)

합성 고무의 종류는 대략 표 1 에서와 같이 분류될 수 있다.

그 의 ASTM D 1418-56 T 에서는 가황의 가부에 따라서 Elastomer 를 2개의 군으로 분류함으로써 분류 명칭을 상술하고 있다.

1-1 가황 될 수 있는 합성고무

(1) Diene type Rubber

천연 및 합성 둘 다 Diene type 의 고무가 원료 고무의 주요 부분을 차지한다.

(2) 기타

Silicone Type, Fluoro Type, Urethane Type 등과 같은 꽤 많은 종류가 있다. 그러나 양적인 면에서 Diene Type 의 고무에 비해서 적다.

표 2 천연 고무 및 합성 고무의 사용율

年 别	美 國				加 那 陀				英 國				西 獨			
	合成고무使用比率 (%)				合成고무使用比率 (%)				合成고무使用比率 (%)				合成고무使用比率 (%)			
	타이어 部門 比率 (%)	타이어 部 門	非타이어 部 門	總合	타이어 部門 比率 (%)	타이어 部 門	非타이어 部 門	總合	타이어 部門 比率 (%)	타이어 部 門	非타이어 部 門	總合	타이어 部門 比率 (%)	타이어 部 門	非타이어 部 門	總合
1959	62.9	65.4	66.8	65.9	70.2	55.4	58.5	56.4	52.9	40.9	18.5	30.3	54.5	36.0	31.1	33.8
60	63.8	67.5	72.4	69.3	69.4	60.4	63.6	61.4	52.6	46.7	30.8	39.2	54.9	45.1	37.7	41.8
61	62.6	70.9	73.9	72.1	69.8	66.2	66.7	66.4	53.2	49.1	34.3	42.2	54.4	50.1	43.3	47.0
62	62.0	71.4	75.8	73.1	70.5	68.0	67.0	67.7	53.3	50.8	37.8	44.7	54.6	51.3	41.8	47.0
63	61.3	72.7	76.3	74.1	71.0	70.0	69.7	69.9	52.2	52.6	38.7	46.0	55.6	52.9	43.7	48.8
64	62.0	73.8	77.1	75.1	70.7	69.1	69.8	69.3	51.6	53.9	41.2	47.7	54.1	56.6	49.4	53.3
65	63.6	72.8	78.7	75.0	71.1	69.0	69.7	69.2	52.3	54.0	44.4	49.5	56.6	60.0	52.9	56.9
66	63.8	72.6	80.2	75.3	73.5	69.6	70.2	69.7	52.2	55.6	48.0	52.0	54.8	60.5	53.6	57.4

67	62.6	74.7	80.6	76.9	73.6	70.3	71.1	70.5	51.7	56.8	50.0	53.5	55.7	62.4	54.0	58.7
68	64.9	75.3	78.7	76.5	73.8	70.6	68.3	70.0	52.4	58.1	50.9	54.7	52.0	63.6	55.7	59.8
69	65.6	75.1	81.2	77.2	76.3	72.6	71.1	72.2	51.4	59.1	55.2	57.2	52.9	64.0	62.3	63.2
70	63.7	75.5	80.8	77.4	77.9	72.1	75.3	72.8	50.5	58.2	60.3	59.2	48.9	62.4	65.7	64.1
71	69.0	71.7	83.1	75.3	48.9	61.8	68.2	65.1
71 1~3	66.6	76.5	79.5	77.5	70.6	71.8	82.4	74.9	51.5	58.0	59.9	58.9	48.9	60.8	67.7	64.3
4~6	65.7	77.0	78.9	77.6					54.5	57.7	62.3	59.8	48.9	62.1	68.1	65.1
7~9	66.6	76.3	79.7	77.4					68.1	71.6	84.0	75.6	51.0	57.4	64.1	60.7
10~12	66.8	71.7	83.4	75.6	47.9	61.7	68.3	65.1

年 別	佛 蘭 西				伊 太 利				日 本				부 라 질			
	타이어 部門比 率(%)	合成고무使用比率 (%)			타이어 部門比 率(%)	合成고무使用比率 (%)			타이어 部門比 率(%)	合成고무使用比率 (%)			타이어 部門比 率(%)	合成고무使用比率 (%)		
		타이어 部 門	非타이 어 部 門	總合		타이어 部 門	非타이 어 部 門	總合		타이어 部 門	非타이 어 部 門	總合		타이어 部 門	非타이 어 部 門	總合
1959	57.8	33.5	32.7	33.2	54.0	34.3	42.4	38.0	37.2	13.0	20.7	17.8	79.1	17.8	16.0	17.4
60	56.9	39.3	44.7	41.6	53.4	37.3	50.8	43.6	43.1	22.4	30.1	26.8	77.7	28.2	23.5	27.2
61	57.7	40.0	47.5	42.9	55.9	38.3	53.1	44.8	45.8	28.5	35.4	32.3	75.9	36.3	29.1	34.6
62	57.0	42.1	52.2	46.4	54.6	40.1	56.8	47.7	45.8	34.2	36.5	35.5	73.7	42.8	38.9	41.8
63	56.7	46.8	53.8	49.8	56.7	43.1	61.5	51.1	49.2	40.9	38.1	39.5	71.3	47.4	52.1	48.8
64	56.2	50.0	58.4	53.7	57.2	47.2	62.9	53.9	48.6	45.0	43.1	44.0	70.0	53.4	60.6	55.6
65	57.2	52.2	60.6	55.8	55.5	52.0	62.1	56.5	48.5	48.2	45.0	46.6	70.9	55.3	67.1	58.8
66	57.7	54.7	62.8	58.2	53.2	55.6	63.0	59.1	46.6	50.4	51.0	50.7	69.0	59.1	70.0	62.5
67	59.2	56.0	64.7	59.6	52.9	58.2	63.7	60.8	48.6	53.3	52.5	52.9	68.9	60.3	72.0	64.0
68	60.3	55.9	67.1	60.3	50.6	57.1	66.0	61.5	49.8	58.4	57.1	57.7	65.3	60.4	73.4	64.9
69	61.6	56.3	67.3	60.5	57.7	57.7	68.8	63.3	50.6	60.3	62.5	61.4	65.7	62.5	75.6	67.0
70	64.2	56.7	71.0	61.8	51.3	57.9	69.5	63.5	51.2	61.4	66.1	63.7	65.2	65.2	78.8	69.9
71	64.2	57.8	73.0	63.2	53.0	56.8	70.1	63.2	52.3	60.9	66.6	63.6	64.3	64.6	80.4	70.2
71 1~3	64.2	57.7	73.2	63.2	51.2	56.9	69.8	63.2	50.2	60.5	66.7	63.6	65.0	64.4	79.1	69.5
4~6	63.7	57.3	73.1	63.1	54.1	56.9	69.1	62.5	51.9	60.8	66.6	63.6	64.3	64.8	79.5	70.0
7~9	64.9	58.9	71.8	63.2	52.8	56.7	70.4	63.2	53.1	60.8	67.4	63.9	64.2	64.4	80.0	70.0
10~12	64.4	57.8	73.4	63.4	53.6	56.6	71.2	63.3	54.0	61.4	65.7	63.4	63.7	64.7	83.0	71.4

(註) 1. 本表의 타이어部門比率과 合成고무使用比率은 日本고무工業會에서 國際고무硏究會의 統計月報(Rubber Statistical Bulletin)의 發表數字에 基해서 算出한 것임.
 2. 72年 6月號 日本고무工業會發行月報誌에서 轉載.

1-2 가할될 수 없는 고무 및 기타

고무의 주요 chain의 화학적인 구성에 따라 다음과 같이 분류가 된다.

- M : polymethylene type의 포화 chain을 가지는 고무
- N : polymer의 주 chain에 질소 원자를 포함하는 고무
- O : polymer의 주 chain에 산소 원자를 포함하는 고무
- P : polymer의 주 chain에 인(phosphor) 원자를 포함하는 고무
- R : 불포화 탄소 결합을 갖는 고무
- T : 주 chain에 황 원자를 포함하고 있는 고무

U : 주 chain에 탄소, 산소 및 질소 원자를 포함하는 고무(urethane)

2. SBR 고무

SBR 고무는 소위 범용 고무로 불리워지고 있는 합성 고무중의 하나이며 모든 합성 고무중에서 가장 많이 소비되고 또 생산되고 있다.

즉 전합성 고무의 약 80%를 점유하고 있다.

화학적으로 말해서 SBR은 Styrene과 Butadiene의 Copolymer로서 용액 중합형의 SBR이 있다 하더라도 주로 유화 중합법으로 만들어 진다.

표준 SBR은 23.5%의 Styrene 함량을 가지고 있으며 SBR 및 Styrene 함량이 높은 High Styrene Resin

의 Latex Form 으로 혼합된 혼합물의 응집에 의해서 제조된 것은 High Styrene 고무라고 일컬어 진다.

SBR 은 중합 온도에 따라서 2개의 Group 으로 분류될 수 있다.

즉 50°C 에서 중합된 Hot Rubber 와 5°C 에서 중합된 Cold Rubber 가 있다.

Hot Rubber 는 종래에 사용하던 고무이며 보다 우수한 성능을 갖고 있는 Cold Rubber 의 개발로 인해서 점결 생산이 적어지고 있다. 근래 생산되고 있는 SBR 은 80% 이상이 Cold Rubber type 이다.

일반적으로 SBR Latex 의 입자 크기는 천연 고무 입자 크기에 비해 적다.

보통 0.01~0.25 μ 정도의 구상(球狀) 입자이다.

SBR Latex 는 기대 되는 용도에 따라 여러 가지 종류가 있다. 예를 들어서 Foam Rubber, paper coating, cement, paint 등의 용도의 Latex 가 있다.

특수한 SBR Latex Type 으로서는 Styrene Terpolymer, Butadiene 및 Vinyl pyridine 이 있다.

이들은 Nylon Cord 와 같은 합성 섬유에 접착에 특히 효과적이다.

표 3. SBR 의 종류화 특성

Grades	Antioxidant	Emulsifier	Styrene (%)	Mooney Viscosity	Oil(phr)	Characteristics	Uses
1500	Staining	RA	23.5	52	—	General purpose	Tire tread, conveyer belt, hose
1502	Non-staining	RA/FA	23.5	52	—	"	White side wall, shoe sole, rubber coated fabrics
1712	Staining	RA/FA	23.5	50	Aromatic 37.5	"	Tire tread, belt, hose
1778S	Non-staining	RA/FA	23.5	44	Naphthenic 37.5	"	Footwear, rubber coated fabrics other products of clear color
1507	Non-staining	RA/FA	23.5	35	—	Lower Mooney than 1502 Good processability	Footwear sponge
1509	Non-staining	RA/FA	23.5	35	—	Good processability	Footwear, sponge
1512	Non-staining	FA	28	49	—	Good water resistance and electric properties	Electric wire
1515EP	Non-staining	FA	28	35	—	Good processability and extrudability	Footwear, sponge
1516	Non-staining	RA/FA	40	40	—	Good flow properties	Injection molding, footwear
1713	Non-staining	RA/FA	23.5	40	Naphthenic 50.0	Low cost	Tire carcass, products of clear color
1714	Staining	RA/FA	23.5	42	Aromatic 50.0	Low cost	Tire tread
7203	Staining	—	35.5	55	Aromatic 37.5	Improved wet skid resistance	Tire tread

2-1 유화 중합 SBR

그림 1 은 유화 중합 SBR 의 제조 공정의 예를 나타낸 것이다.

고무의 사용 목적에 따라서 안정제, 유화제, 응집제 등과 같은 각종 조건이 다르며 Styrene 함량이 종류별로 다르게 생산되고 있다.

(1) 1000 계열 (Hot Rubber)

이 고무는 50°C 의 중합 온도에서 제조된 SBR 고무

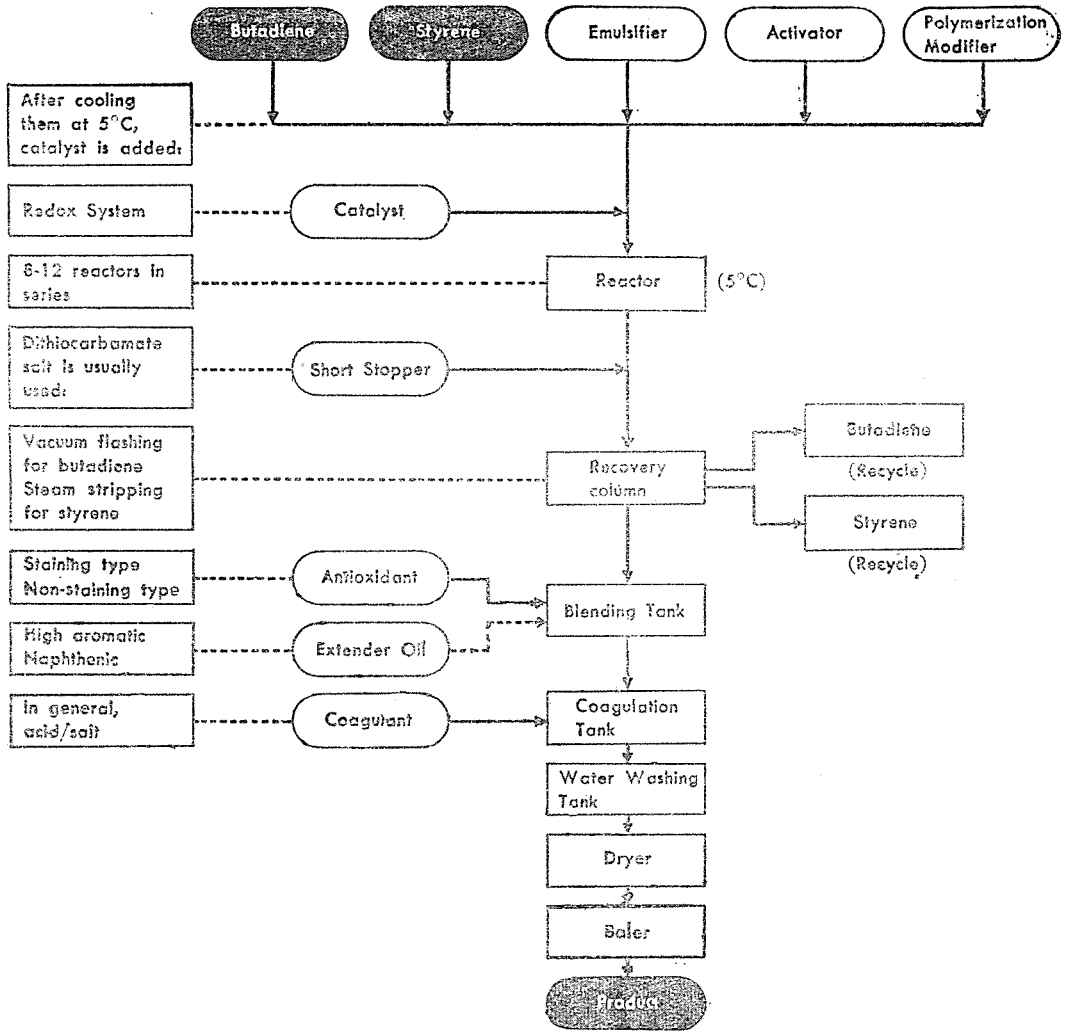
로서 독일에서 처음 개발되었다.

이 제조 방법이 미국에 도입되었을 당시는 대부분의 합성 고무는 이 계열의 고무이었다. 그러나 물성이 보다 우수한 Cold Rubber 의 개발후에는 단계적으로 감퇴되었으며 미국에서는 SBR 생산의 약 15% 정도를 점할 뿐이다.

(2) 1100 계열 (Hot Rubber-Carbon Black Master Batch)

Hot SBR Latex 에 카아본 블랙을 직접 분산 시켜서

그림 1. SBR 의 제조 공정



응집 제조 되는데 고무 혼합시간의 절약 및 비산하는 카이본 블랙으로 인해서 공장의 오염을 제거할 수 있는 유리한 점이 있다.

(3) 1500 계열 (Cold Rubber)

5~6°C 에서 중합한 SBR 로서 오늘날의 SBR 의 대부분이 이 범주에 속한다.

낮은 온도에서 중합한 고무는 좁은 분자량 분포를 가지며 분자의 가지(枝)가 적은 규칙적인 구조를 갖는다.

그러므로 일반적으로 인장 강도, 신장률 및 Hysteresis 가 높고 굴곡 및 내노화성이 우수하다.

(4) 1600 계열 (Cold Rubber-Carbon Black Master

Batch)

Cold SBR Latex 에 Carbon Black 을 직접 분산 응집시켜 제조된다.

이 Wet Type Master Batch 는 Bambury Mixer 에서 혼합된 Dry Master Batch 에 비해서 보다 우수한 강도, 신장률, 분산성, 내굴곡성 및 내마모성을 가지고 있는 것으로 알려져 있다.

(5) 1700 계열 (Cold Rubber-Oil Master Batch)

Oil Master Batch 는 중합도가 높은 SBR Latex 와 Emulsion 상태의 비휘발성 Oil 을 혼합하여 본래의 고무의 동일한 물리적 성능과 가공성을 주도록 응집시켜 제조된다.

충전 Oil 로는 주로 Naphthenic, Aromatic 혹은 Higher Aromatic Oil 이 사용된다.

Naphthenic Oil 은 주로 착색용으로 사용되는 동시에 Higher Aromatic Oil 은 성능면을 중요시하고 색상은 중요하게 생각하지 않는 용도에 사용되고 있다. Oil 의 사용량은 고무 100 part 에 대해서 25, 37.5, 50 phr 등 다양하다.

(6) 1800 계열 (Cold Rubber-Oil-Carbon Black Master Batch)

15 phr 혹은 그 이상의 충전 Oil 을 함유하는 Carbon Master Batch 로서 14 phr 혹은 그 이하의 충전 Oil 을 함유하는 1600 계열과 구별하고 있다.

이것은 응집을 시키기 위하여 Cold SBR Latex 에 Slurry 로서 Carbon Black 을 분산시켜 제조되고 있다.

2-2 High Styrene Rubber

일반적인 SBR 은 23.5%의 결합 Styrene 을 갖고 있다. High Styrene 함량의 Styrene Resin 과 SBR 이 Latex Form 으로 혼합된 다음에 응집하였을 때 High Styrene Rubber 가 얻어진다.

일반적으로 High Styrene Rubber 는 보강성이 있고 고무의 강도와 경도를 높이기 위하여 SBR 이나 천연 고무와 Blend 하는데 이용된다.

가열상태에서는 유연성이 있으나 냉각되었을 때는 보다 경화된다.

그러므로 열입 상태에서 유연성을 요하는 사출성형 혹은 강도를 갖는 Sponge Sole 등의 고무 제품에 사용된다.

2-3 유화 중합 SBR 의 장단점

합성 고무의 사용량은 점점 증가해 가고 있으며 그 중에서도 SBR 의 소비량은 상당한량을 점유하고 있다. 이러한 원인은 사용이 간편하고 여러 가지 특성을 지니고 있기 때문인 것으로 생각된다. 천연 고무와 비교할 때 SBR 은 다음과 같은 장단점을 가지고 있다.

<장 점>

- (1) 합성 물질이므로 사용 목적에 적합한 등급의 생산이 가능하다.
- (2) 먼지 및 기타 불순물이 없고 품질이 균일하다.
- (3) 가황 정도의 변동이 거의 없다.
- (4) 노화, 내열 및 내마모성이 우수하다.
- (5) 내유성이 좋다.
- (6) 소련에 의한 가스도의 변화가 거의 없다. 가장 실용적인 Mooney Viscosity (40~60)으로 공급되기 때문에 소련에 의해서 더 낮은 가스도를 갖도록 특별히 가공할 필요가 없다. 더우기 제 2의 혼련에 의해 가스

도의 저하가 없다. 그러므로 혼련 고무의 품질 관리가 보다 용이하다.

(7) Scorch 에 대해서 안전하고 가황이 평탄하다. 일반적으로 말해서 과가황의 위험이 적다.

(8) 변형 혹은 Hot Air Curing 이나 직접 Steam Curing 중 일어나는 흐름이 적다.

(9) 안가(安價)이며 현재 천연 고무 보다 값이 저렴하다.

(10) 천연 고무, PBD, 및 재생 고무 등과 쉽게 Blend 된다.

<단점>

(1) 점착성이 다소 떨어진다. 그러므로 점착성이 특별히 요구될 경우에는 적당한 점착제 처방이 필요하다.

(2) 순수한 고무는 인장 강도를 제공치 않는다. 다량의 보강성 충전제를 사용하지 않는한 가황 고무의 물리적 성능을 충분하게 발휘 할 수가 없다.

(3) 가황 속도가 천연 고무에 비해서 느리기 때문에 다소 많은 양의 촉진제를 사용할 필요가 있다.

(4) Roll 에서 압축된 고무 조직의 수축이 크고 압출기에 의해서 압출된 고무 조직의 팽창이 크기 때문에 최초 Mold 설계에 세심한 주의를 기울여야 한다.

(5) 탄성이 적고 동적 발열이 크다.

(6) 인열 저항이 적다.

2-4 Wet Carbon Master Batch

Carbon Master Batch 는 대략 2 Group 으로 분류할 수 있다.

그 하나는 Bambury Mixer 등으로 SBR, Carbon Black 및 process Oil 을 혼련하여 제조되는 Dry Carbon Master Batch 이며 다른 하나는 SBR 제조 과정에서 Latex 에 Carbon Black Slurry 와 Oil Emulsion 을 균일하게 혼합하여 제조되는 Wet Carbon Black Master Batch 이다.

대표적인 Wet Carbon Master Batch 의 예는 다음과 같다.

표 4. Wet Carbon Master Batch 의 예

Grade	Base Polymer	Carbon Black		Oil	
		Type	함량 (phr)	Type	함량 (phr)
1608	1500	ISAF	52	High Aromatic	12.5
1808	1712	HAF	75	"	50
1833	1712	HAF-HS	82.5	"	62.5
1839	1712	ISAF	75	"	50

Wet Carbon Black Master Batch 는 Dry Type 에 비해서 Carbon 의 분산이 좋고 품질이 균일하다.

Corresponding SBR Grades	1000	1014	1000	1004	1009	1703	1708	1707	1100	1600	1601	1801
	1001	1015		1010	1018	1704	1710	1709	1103		1602	
	1006	1022		1013	1020	1705	1712	1711	1104			
	1007	1500		1021		1706	1778		1603			
	1012	1501				1773			1605			
	1016	1505										
	1019	1551										
	1023											
	1061											
	1502*		* For SBR 1502, Accelerator DM is used at the dose of 2.0 in No. 1 formulation.									
	1503											
	1504											
	1508											

이는 고무중에 잉여 화학약품이 제조시 사용되는 약품에 따라 다르기 때문이며 또한 가황에 미치는 이들의 영향이 다르기 때문이다.

3. Polybutadiene Rubber(BR)

Butadiene이 탄화 수소 용매 중에서 축매하에 중합될 때 Polybutadiene 고무가 생산된다. 그리고 Cis-합량은 공중합 과정에 사용되는 축매에 따라서 여러가지로 변한다.

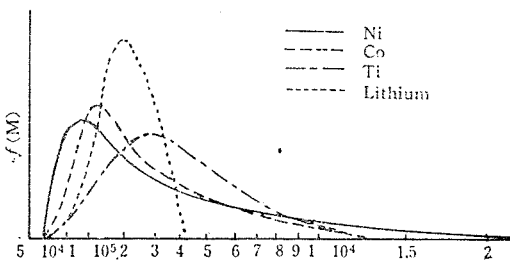
표 7. 축매에 따른 Cis 함량

축매의 종류	Cis-1.4%
Titanium	95%
Cobalt	98%
Lithium	36%
Nickel	98%

대략 4가지의 축매가 사용되며 이에 따른 Cis의 함량은 표 7과 같다.

용액 중합 Polybutadiene은 Stereo 구조인 Cis-1.4 구조를 다량으로 포함한다.

그림 3. Polybutadiene 고무의 분자량 분포



내마모성과 내한성이 우수하고 탄성이 높으며 동적 발열이 적다.

그러므로 이의 용도는 범용 고무로서 성장할 것으로 기대된다.

그림 3은 여러 가지 축매에 따른 각종 Polybutadiene 고무의 분자량 분포를 나타낸 것이며 천연고무, SBR과 비교한 특성을 살펴보면 다음과 같다.

<장 점>

- (1) 내마모성이 우수하다.
- (2) 탄성이 높고 동적 발열이 적다.
- (3) 비 고무 성분이 적고 흡수성 (Water Absorption)이 적다.
- (4) 저온 특성이 우수하다.
- (5) Oil 및 충전제 등과 상용성이 우수하다. Oil 및 충전제 등의 고충전은 고무의 물리적 성능을 저하시키지 않는다.
- (6) Mold flow가 좋고 Injection Molding에 적합하다.

<단 점>

- (1) 혼합 Roll에서 특별한 온도 범위를 유지할 필요가 있다.
- (2) 일반적으로 가공성이 불량하다.
- (3) 보통 배합 처방을 가지고서는 인장강도 및 인열강도가 낮다.
- (4) 타이어의 트레드 특히 Heavy Tire에서 내결상성이 불량하여 적당한 처방으로 이의 조정이 필요하다.

4. Polyisoprene Rubber(IR)

Polyisoprene의 화학적 구조는 천연 고무의 구조와 동일하기 때문에 합성 천연 고무로 불리워 진다.

IR은 축매와 같이 Isoprene을 중합함으로써 제

된다.

오늘날 시중에는 두 가지 Type의 Polyisoprene 고무가 있다. 즉 하나는 Lithium 촉매를 사용한 Shell의 Califlex와 다른 하나는 Tiegler 촉매를 사용한 Good-year의 Natcine이다.

전자의 경우는 Cis-1.4 구조의 함량이 92%가 되고 후자는 97~99%가 된다.

천연 고무 중에는 Cis 함량이 98~99%이므로 천연 고무와 대단히 흡사하다.

천연 고무와 비교 해볼 때 Polyisoprene 고무는 다음과 같은 특성들을 갖고 있다.

- (1) 합성이므로 품질이 균일하고 회분(Ash Content)이 낮다.
- (2) Mooney Viscosity를 적당히 조절할 수 있기 때문에 소련은 간단하게 할 수 있다.
- (3) Mold 흐름이 좋고 Injection Molding에 적합하다.
- (4) 가황이 느리고 Scorch 위험이 적다.
- (5) 불순물이 적다.
- (6) Hydroscopic 현상이 적으며 전기적 성능이 우수하다.
- (7) 색상이 좋고 옅은 색상의 제품에 적합하다.
- (8) 과잉의 혼련은 강도를 저하시키며 분산을 나쁘게 한다.

가황한 Polyisoprene 고무의 물리적 성질은 천연 고무와 비슷하다.

따라서 타이어, 신발 및 공업용 부품을 비롯하여 다각적인 용도로 사용되고 있다.

5. SBR의 가공

5-1 소련과 그 효과

천연 고무의 경우에 있어서는 예의 없이 혼합 약품과의 혼합을 위한 준비와 가공성을 높이기 위하여 소련 작업을 행할 필요가 있다.

혼합 작업을 위한 가소도는 50~60 ML(Mooney viscosity)이 최선인 것으로 알려져 있다.

그러나 SBR에 있어서는 Mooney 점도를 50~60 ML로 조절하여 공급하기 때문에 가장 효율적으로 가공될 수 있다. 그러므로 SBR은 소련 작업이 전혀 필요치 않거나 천연 고무에서 처럼 그렇게 중요치는 않다.

Bambury Mixer에 의한 혼합 시간은 짧으며 분산이 양호하다. 그러나 고무의 물리적 성능은 일반적으로 소련 작업을 전혀 하지 않을 때 좋다.

그러나 적당한 소련을 하였을 때 압연 Sheet의 수축이 적고 압출 고무의 Die Swelling이나 수축이 적으며 압출면도 보다 평활하다.

그러므로 가공성을 고려 할때 적당한 소련 작업을 행하는 편이 유리하다.

고무의 물리적 성능은 화학적 성질, 평균 분자량 및 분자량 분포에 의해서 영향을 받는다.

SBR의 경우 Cis, Trans, 1.2 혼합 분자 구조, Gel 구조 등과 같은 부가적인 요인이 있어서 더욱 복잡하다.

Hot SBR은 넓은 분자량 분포를 가지고 있다. 측정 결과에 의하면 평균 분자량(M)은 96,500인 동시에 분자량이 1,652,000 이상인 분자가 14.1%에 달하고

표 8

Fraction	1	2	3	4	5	6	7	8	9	평 균
Mn	1,652,000	723,900	482,000	193,000	103,400	65,800	23,600	12,400	—	96,500
Wt%	14.1	14.3	12.0	10.0	11.2	10.5	7.9	11.5	8.5	—

23,600 이하의 분자는 28%에 달하고 있다.

인장 강도는 분자량이 보다 클 때 증가한다. 그렇지만 분자량이 약 400,000에 도달하였을 때 한계점에 도달한다.

신장율은 분자량이 약 200,000에 도달할 때까지 증가한다.

300 Modulus는 500,000의 분자량으로서 극한에 도달한다.

Fraction 8과 그 이하는 1.75 phr의 유황으로는 만족할 만한 가황이 이루어 지지않거나 전혀 가황이 되지 않는다.

그러므로 이들은 단순한 가소제와 같은 것이다.

보다 높은 분자량의 Fraction은 저온 소련에 의해

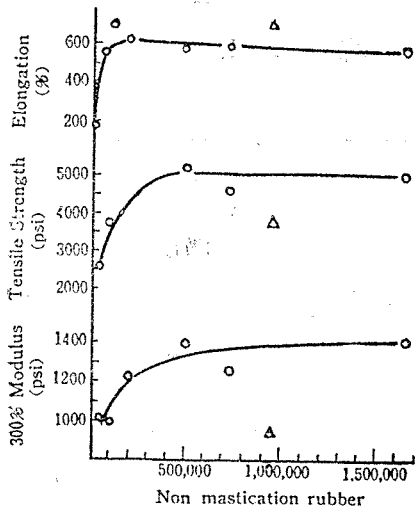
서 현저하게 분자량이 낮아진다. 예를 들면 분자량이 1,650,000인 Polymer는 330,000으로 되고 193,000은 184,000으로 떨어진다.

이 실례로부터 소련 효과는 분자량 분포가 넓은 Hot SBR이 비교적 큰 효과가 있는 반면에 분자량 분포가 좁은 Cold SBR은 소련 효과가 적은 것으로 보인다.

그림 5 및 6은 저온(18°C)과 고온(135°C)에서 SBR 1500과 1712를 작해제와 함께 소련한 결과를 나타낸 것이다.

Cold SBR 1500에 대한 작해제의 효과는 고온에서 나타난다 할지라도 저온 및 고온 사이에서 Viscosity 변화는 적다.

그림 4. Mn-Stress



△Original GRS without separate drawing x-.55

SBR 1712 는 고분자량의 polymer 와 37.5 phr 의 방향족 Oil 과 Blend 하여 만들어 진다. 충전 Oil 의 효과는 고온에서 특별히 현저하게 된다.

Bambury Mixer 소련의 경우 Viscosity 저하 현상이

적다. 이는 아마도 고무가 Roll Milling 의 경우 보다 공기에 덜 노출되기 때문인 것으로 생각된다.

5-2 소련과 Gel 형성

Hot SBR 은 중합시에 생성된 20~22%의 Gel 을 포함한다.

한편 Cold SBR 은 Hard Gel 을 포함하지 않는다.

Hot SBR 중의 Gel 은 저온 소련에 의해서 환원된다.

비록 Gel 이 Cold SBR 에서는 나타나지 않는다 하더라도 고온소련을 할때 소련 온도와 시간에 따라 Gel 이 형성될 수도 있다.

SBR 에 기계적인 처리를 할 경우 분자쇄 (Molecular chain) 의 분쇄가 고분자량의 분자에서 일어난다.

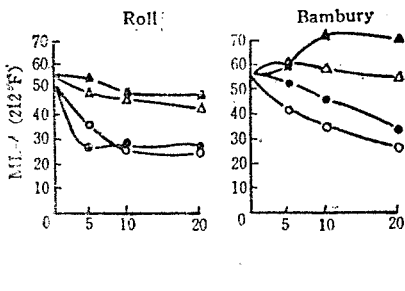
동시에 Free Radical 이 분자중에 형성되고 가교 결합 반응이 일어난다. gel 의 형성은 가교 결합과 molecular chain 의 복잡화로 인해서 일어나는 것으로 생각된다.

가교 결합도 (Cross-hinking density) 와 분자쇄의 복잡화가 낮을 때는 Benzene 에 의한 팽윤 현상이 높다.

간격이 좁은 Roll 을 통해서 정련될때 Gel 은 소멸된다.

Gel 밀도가 높을 때 일수록 팽윤 현상은 낮고 Gel 에 관한 문제는 정련에 의해서 해결될 수는 없다.

그림 5. SBR 1500 의 소련



△ 135° ● 135° Renacit+5 2%
△ 18° ○ 135° RPA No.2 2%

표 9. Gel 의 함량과 소련 온도

Mastication Temperature (°C)	Gel %		Mooney Viscosity
	After mastication	After thin passing	
107	0	0	43
121	0	0	44
135	0	0	43
149	0	0	45
163	23	0	48
176.5	34	30	54
190	41	40	42

그림 6. SBR 1712 의 소련

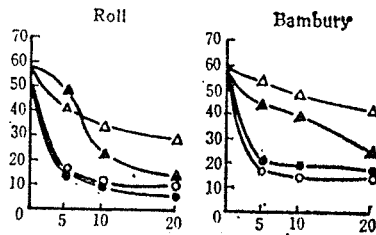


표 10. 176°C 에서 Gel 형성에 미치는

소련 시간의 영향

Mastication Time (min)	Gel %		Mooney vis
	After Mast	After thin passing	
3	0	0	55
6	12	0	52
9	25	20	47
12	34	30	46

최초에 SBR 1500의 Mooney Viscosity는 45이였다.

163°C에서 12분동안은 Gel이 형성되었으나 박통(thin passing)에 의해 없어졌다. 176.5°C에서는 박통에 의해서 소멸되지 않는 Gel이 형성되었다.

6분동안 Milling한 후 Soft Gel이 형성되었다.

Milling이 더 계속될 때 Hand Gel이 형성되었다.

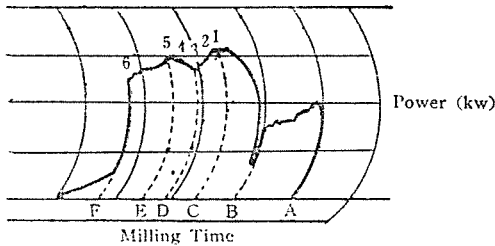
5-3 Bambury Milling

(1) Milling 방법

Bambury Milling의 경우 배합 처방 뿐만이 아니고 Milling 온도, 시간, Rotar Speed, Lam pressure 및 기타 혼합 성분을 첨가하는 방법이 혼합물의 분산, 가공성, 가황 고무의 물리적 성능 등에 영향을 준다.

보강성 카아본 블랙이 SBR과 같이 혼합될 때 Bambury, Mixer의 전형적인 동력 소모 Curve는 그림 7에 나타낸 것과 같다.

그림 7. Bambury Mixer의 동력소모 Curve



A에서 SBR이 도입되고 Lam이 내려진다. B에서 고무 약품 및 카아본 블랙을 투입하고 Lam에 의해 압축된다.

소련은 A와 B 사이에서 되며 Milling은 B와 F 사이에서 된다. 1~6에서 취한 Sample이 대표적으로 검토될 때 1과 2에서의 Sample은 불연속적인 고무상(phase)으로 된 단단하고 적은 카아본 블랙 덩어리들로 형성되어 있다.

Sample 3은 딱딱하며 적은 고무 덩어리로서 발전되었다.

Sample 4는 비록 불연속적인 상(phase)일지라도 고무 상태로 되어 있다.

결국 5에서 연속적인 상이 얻어지고 부분적인 면에서 광택이 난다.

Sample 6은 5에 비해서 보다 매끄러운 표면을 갖는다.

1에서 6까지의 Mooney Viscosity (ML-4 100°C)는 각각 109.5, 107.5, 100.0, 95.0, 87.5, 및 72.0이다.

Milling은 E(lot5)에서 이루어진다고 생각 될수 있다.

카아본 블랙의 투입으로부터 두번째 Peak의 출현까지의 시간을 "Incorporation Time"이라고 부른다.

SBR에 HAF Carbon의 혼합에 의한 Incoporation Time은 SBR의 종류에 따라 다르기 때문에 고무의 Milling 성능 및 가공성을 판단하는 데 이용될 수 있다. 그러므로 가공성 보증 인자(Assured Processability Factor: APF)로서 불리워진다.

보강 성능이 적은 Clay 혹은 Carbon Black이 쓰여질 때는 두번째 Peak가 나타나지 않는다.

(2) Milling 온도, 시간 및 분산 사이의 관계 Bambury의 Milling 온도와 시간을 분리하여 검토하기는 어렵다. 실제적으로 그림 8에서 보는 바와 같이 140°C까지는 Carbon Black 분산에는 차이가 없다.

그러나 160~165°C 사이에서 분산은 Milling 시간이 짧으면 불충분하게 된다.

분산을 증진시키는 데 가장 큰 인자는 Milling Time을 보다 길게 하는 것이다.

선택한 배합 고무의 온도가 높을 때 Mooney Viscosity는 Cold SBR의 경우에 증가하며 유전 고무의 경우에 있어서는 낮아진다.

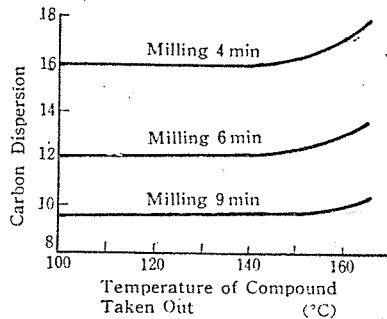
Rotar Speed와 Carbon Black 투입 시간 사이의 관계를 SBR 1712가 회전 속도 40~110 RPM의 Rotar를 써서 혼련한 표 11에 나타내었다.

회전 속도와 혼합 시간의 Logarism은 직선 관계이며(그림 9 참조) 고속, 고압 Milling에 의해서 시간의 현저한 단축이 가능하다.

Milling 성능은 Cold SBR이 Hot SBR보다 우수하고 Aromatic Oil 유전 고무가 Naphthenic Oil 유전 고무보다 이런 관점에서 우수하다.

Carbon Black의 종류를 바꾸어 사용할 때 Milling 용이성은 변함이 없다. (다음 호에 계속)

그림 8. 카아본 블랙 분산에 미치는 Milling 시간과 온도의 영향



(SKS-30A Tread Formulation 63/50 rpm, Pressure to compound 1.5-1.7 kg/cm², 2ℓ vol Bambury Mixer)