

# 합성 고무 강좌

## ~ SBR 고무를 중심으로 ~

편역 우 용 상

<前號에서 繼續>

표 11 Rotar Speed 와 Carbon

Rotar rpm	Carbon Mixing Time	Temp. of Compound Taken Out
40	3.6 min	76°
50	2.5	93
60	2.1	100
70	1.7	104
80	1.5	110
90	1.35	117
100	1.2	121
110	1.0	127

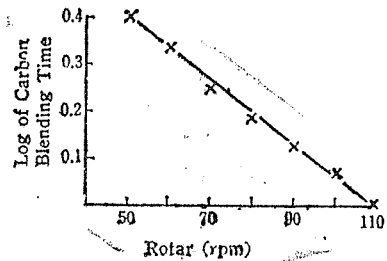
표 12. SBR 의 종류와 Carbon 혼합 시간

SBR	Carbon Mixing Time	Mooney Viscosity ML-4 100°
1006	1.9 min	71
1500	1.1	91
1502	1.1	90
1712	1.5	62
1773	2.1	66
1778	2.6	64

표 13. Carbon Black 의 종류와 혼합시간 (SBR 1712)

Carbon Black	Mixing Time	Mooney Viscosity ML-4 100°
M P C	1.7 min	62
E P C	1.2	63
S A F	1.65	72
I S A F	1.55	65
H A F	1.5	60
F E F	1.3	62
S R F	1.1	48

그림 9, Rotar Speed 와 Carbon Black 혼합시간의 Logarism



(3) 배합제의 혼합 처방

배합물의 부가 순서, 부가시간, 충전제를 혼합하기 전의 처리 등은 혼합시간, 배합 고무의 가공성, 분산 및 가황 고무의 물리적 성능에 커다란 영향을 주고 있다.

전 배합제를 동시에 가하는 방법

보다 빠른 Rotar 의 회전 속도(rpm), 보다 높은 Lam 압력 그리고 보다 높은 동력으로 배합물을 혼합하는 것이 보편화되어 있다.

(a) Upside Down Mixing

유황과촉진제 이외의 전배합물이 제일 먼저 투입되고 그 다음으로 후에 고무가 가해진다. 이 방법은 단시간 동안에 Milling 하기 위한 방법이다.

고압하에서는 Carbon 의 분산이 우수하다.

Milling 은 높은 동력의 Bambury Mixer 에 의해서 대략 45초~1분 내에 완성된다.

(b) Master Batch 방법

Carbon Black 이 Bambury Mixer 에 의해서 혼합되는 Dry Master Batch 와 비교할 때 Wet Master Batch 는 강도, 신장율, 분산, 내굴곡 및 내마모성등이 우수하다고 한다.

Wet Carbon Master Batch 는 다음과 같은 특성이 있다고 한다.

표 14. Wet Carbon Master Batch의 특성

Properties of Cured Product		Processability	
Tensile strength	higher	Power consumption	smaller
Elongation	higher	Incorporation time	shorter
Modulus	lower	Mooney viscosity	smaller
Elasticity	higher	Cure rate	slightly higher
Abrasion resistance	higher	Influence by time, temp, and Bam-bury lam pressure	smaller

(c) 아연화의 부가

아연화가 초기에 부가될 때는 polymer Gel이 생성될 수 있으며 고온에서 Milling할 때 아연화가 촉진제와 함께 존재하면 Scorch가 발생한다.

한편 아연화가 고온 Milling에서 초기에 가해질 때 우수한 물리적 성능의 가황 고무가 얻어질 수 있다.

(d) 촉진제의 첨가 시간

어떤 촉진제는 고온 Bambury Mixer Milling의 초기에 가해질 때 촉진 효과의 상실 혹은 Scorch를 일으키는 열 분해가 일어날 수 있다.

안전한 촉진제는 우수한 효과를 위해 초기에 가하는 것이 좋고 불안정한 것은 가능한 한 늦게 가하거나 Re-milling 시간에 혹은 Roll 상에서 첨가하는 것이 바람직하다.

(e) 연화제의 부가 시기

Process oil은 천연 고무를 Milling하기 전에 고무를 가스화하기 위한 연화제로서 가해진다.

SBR의 경우 너무 연화되었다면 보강성 충전제의 분산은 불량하게 된다.

그러므로 충전제의 혼합 후에 연화제를 가하는 것이 바람직하다.

50 phr의 ISAF가 시험용 Bambury Mixer에 의해서 혼합된 Cold SBR에 연화제의 첨가 시기의 영향은 표 15에 나타내었다.

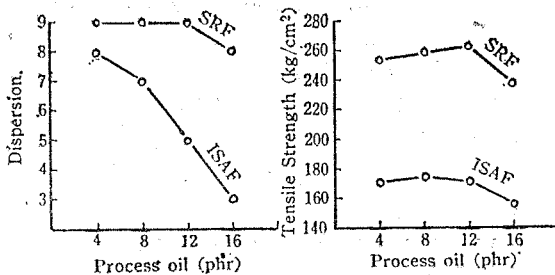
표 15. 연화제 부가 시기의 영향

	Softening Agent added first Carbon Black 50 phr	Softening Agent added later Carbon Black 50 phr	Softening Agent added later Carbon Black 17 phr
300% Modulus (kg/cm <sup>2</sup> )	69	74	77
Tensile strength (kg/cm <sup>2</sup> )	211	234	250
Elongation (%)	610	625	590
Resilience (%)	50.6	51.0	52.5
Log R (Ω/cm <sup>2</sup> )	3.2	3.3	3.6
Dispersion	1	4	8

표 15에서 보는 바와 같이 보강성 Carbon Black의 처방에 연화제 부가 시기에 주의를 기울이는 것이 필요하다.

그림 10. Process Oil의 사용량

Carbon Black의 분산 및 가황 고무의 인장 강도  
(50 phr의 ISAF 혹은 SRF로 배합된 Cold SBR Tread)



(f) 유향의 부가와 사용량

유향이 고온에서 처방될 때 배합 고무의 신장율은 낮으며 Modulus는 다소 높다. 유향이 존재하지 않는다 할지라도 SBR은 고온에서 Milling될 때 산소와 가교 결합이 이루어진다. 그리고 3차원적 구조를 생성하는 동시에 Carbon Black Gel을 형성하기 위하여 Carbon Black과도 작용한다.

유향이 존재할 때 이 반응은 더욱 촉진된다.

고온에서 Milling되는 배합에 대해서는 저온에서 Milling되는 배합과 비교할 때 유향의 사용량을 줄이는 편이 좋다.

고온 Milling한 배합 고무에서 유향의 사용량을 줄이는 것은 인장 강도 외의 물리적 성능의 향상을 가져온다.

한편 가황후 유리 유향의 함량은 Milling 온도가 보다 높을 때 감소되고 이는 유향의 부가 반응이 촉진되는 것으로 생각된다.

표 16. 가황 고무 중의 유리유황(%)

	SKS-30 A (Cold)				SKS-30AM (Oil extended)			
	9	3.5	3.5	9	9	3.5	3.5	9
Incorporation Time (min.)	9	3.5	3.5	9	9	3.5	3.5	9
Rotar Speed (rpm)	50	100	100	100	50	100	100	100
Temp. of Compound taken out	103	130	160	170	100	125	163	170
Free Sulfur	0.21	0.14	0.115	0.11	0.14	0.11	0.10	0.06

### 5-4 배합제의 Roll Milling

다음에 기술한 것은 배합제를 Mastication 후 SBR 혹은 SBR-NR Blend 에 혼합 하는 방법중에서 유의할 점들이다.

(1) 연화점이 높고 단단한 Cumarone-Indene Resin 혹은 Mineral Rubber 를 혼합 하기 위하여는 SBR 의 온도를 연화점으로 높이고 그 다음에 Roll 에서 미리 분쇄시킨 Resin 을 조금씩 첨가할 필요가 있다.

Aromatic Process oil 에 Resin 이 용해 될때는 저온에서 Resin 을 고무에 분산 시킬 수 있다.

Factice 는 분산이 용이치 않기 때문에 처음 부터 Factice 를 고무에 가할 필요가 있다. 그러나 최근 합성 고무용으로 특별히 고안된 Factice 가 개발되어서 Factice 의 분산성이 개선 되었다.

(2) SBR 은 고온에서 점성을 나타내며 기타 배합제가 첨가 되었을때 점성이 없어지는 경향이 있다.

그러나 소량의 Zinc Oxide 를 초기에 첨가 할때 SBR 은 Roll 에 감기는 경향이 있으며 이러한 경향은 없어지지 않는다. 소량의 보강성 충전제와도 비슷한 결과가 얻어 질수 있다. 그러나 Stearic Acid 는 Roll 표면 에 붙으려는 경향을 감소 시키는 경향이 있다.

따라서 Zinc Oxide 및 Stearic Acid 는 뒤에 가하여야 한다.

(3) 냉각시키고 다음에 충전제와 노화방지제를 첨가한다.

(4) SBR 은 많은 열을 발생시키기 때문에 Roll 온도 가 너무 높으면 Roll 에 감기지 않는다.

그러므로 Roll 을 충분히 냉각 시킬 필요가 있다.

Milling 작업은 Roll 간격을 좁히고 천연 고무의 경우와 비교 할 때 Batch 의 크기를 적게 하면 보다 작업이 용이 하다.

충전제는 초기에 조금씩 첨가 되어야 하고 Roll 의 전면 에 균일하게 첨가되어야 한다.

가공제 혹은 Process Oil 을 다량으로 가할때는 충전제를 가하면서 소량씩 가하는 것이 가공면에서 불태 용이하다.

이들은 적절한 방법으로 첨가 될때에는 Roll Milling 이 현저하게 개량되며 분산을 증진시킨다.

또한 Milling 작업은 이미 혼련한 소량의 고무에 신 고무(new Rubber)를 가하면 대단히 용이하게 된다.

(5) 황의 첨가

가능한한 Master Batch 상태로써 황을 가하는 편이 좋다.

황이 고무에 가해지기 전에 Zinc Oxide 혹은 Magnesium Carbonate 와 균일 하게 섞으면 황의 분산은 용이하게 되고 황이 용용된 다음 응고될 가능성이 없다. 또한 Aerosil 과 같은 미분말의 Silica 가 1% 이하의 농도로 황에 첨가 될때 황의 분산을 향상 시킬수 있다

(6) 혼합과 분산은 상이한 것이다. 충전제의 분산이 SBR 에 있어서 대단히 중요하다는 것은 두말할 나위도 없다.

정련이 충분하게 수행 되었을때 기타 가공성 및 물리적 성능, 특히 굴곡 균열이 현저히 증진됨과 동시에 충전제의 분산이 향상된다.

과다한 혼련 작업에 의해서 품질이 저하 될수 있는 천연 고무와는 달리 SBR 의 물리적 성능은 일반적으로 저온 Roll 에 의해서 혼련을 하면 할수록 개선 된다

### 5-5 가 황

(1) 일반적인 주의 사항

일반적으로 합성 고무는 가황에 민감하지 않으며 가황 속도도 느리다.

더우기 가황의 최적점을 발견해내는 것은 어려운 일이다.

한편 가황 및 발포 조건에 예민한 Sponge Rubber 와 같은 용도를 위하여는 천연 고무 보다 SBR 로 사용하는 것이 안전하다.

인장 강도의 변화는 천연 고무의 경우처럼 갑작스럽게 일어나지 않는다. 과가황에 의해서도 인장 강도의 저하는 적다. 따라서 가황이 적당한가를 결정하기 위하여는 다음과 같은 요인들을 검토할 필요가 있다.

물론 이들 요인은 제품의 특성이나 목적에 따라 행해져야 한다.

① 400% Modulus

② Elongation

③ Residual Strain

#### ④ Tear Resistance

합성 고무는 일반적으로 천연 고무와는 달리 가황 온도의 상승 혹은 반대 현상을 나타내지 않으므로 다소 시간을 연장 하더라도 가황이 안전하다. 150°C 이상의 고온 및 고압 하에서 가황작업을 할때는 탄성이 강한 가황 고무가 얻어질 수 있다. 한편 저압 저온 하에서 장시간 가황을 할 때에는 품질이 양호한 가황 제품을 얻을 수가 없다.

금형 가황(Mold cure)의 경우는 Mold 흐름 및 공기의 방출이 불량하고 천연 고무에 비해서 합성 고무는 고온에서의 낮은 Mechanical Strength 때문에 가황후에 Mold에서 제품을 빼낼때에 손상을 입을 가능성등 어려운 문제들이 존재하고 있다. 그러므로 압력을 가하는 속도와 압력을 적절히 조절 하면서 주의 깊게 행할 것이 중요하다.

냉각된 압축 공기를 제품의 표면에 불어 넣을때 제품의 손상은 다소 피할 수 있다.

표 11은 가황 Mold의 설계를 위하여 이질 고무의 열팽창 계수를 표시한 것이다. 따라서 Mold의 설계시에는 고무에 대한 수축 허용 한계를 결정할 필요가 있다.

표 11 고무의 용적 팽창 계수  
( $\times 10^{-5}$  cc/°C)

Natural rubber	67	IIR	57
SBR	76	Silicon rubber	120
CR	61	Teflon	20
NBR	60		

SBR에 있어서는 천연 고무에 비해서 적은양의 유향과 많은양의 촉진제를 쓰는 것이 통예로 되어있다.

실제로 SBR 고무의 배합 처방에는 1.5~2.0phr의 유향과 1.5phr의 촉진제가 쓰이고 있다.

유향을 증량 할때 가황은 촉진 되기는 하나 유리 황으로 인한 가황후의 경화 현상과 위화 현상이 두드러지게 나타난다.

그밖에도 신장율의 저하가 또한 심하다.

Hot Rubber의 경우에는 Scorch가 쉽게 일어 날수 있기 때문에 지연성 촉진제가 사용되어야 한다.

촉진제 M 0.7phr, 촉진제 D 0.9phr 및 황 1.35phr가 일반적으로 널리 쓰여지고 있는 사용량이다.

## 6. 점 착

점착제

압연 혹은 압출된 미가황 Rubber Sheet의 점착에 중요한 것은 Sheet의 점착력이다.

Polymer 자체의 구조면에서 볼때 SBR은 천연 고무 처럼 높은 점착력을 보유하지 못하고 있다.

따라서 SBR의 점착성을 향상 시키기 위하여 천연 고무, Phenol Resin, Cumarone Indene Resin, Xylene Resin, Rosin, Ester 류, 저 분자량의 polymer 등이 이용되고 있다.

점착과 점착은 반드시 동시에 일어나야할 필요는 없다. 그러나 배합 고무의 점착 및 수축에 관한 문제들이 일단 해결되면 SBR 고무의 가공은 그렇게 문제가 되지 않는다고 말할 수 있다.

㉞ 천연 고무는 SBR의 점착을 증가시키기 위하여 자주 사용된다. 그렇지만 SBR과 혼합되는 천연 고무의 사용비가 30% 이상이 되지 않으면 충분한 점착력을 얻지 못한다.

#### ㉞ Phenol Resin

Koresin과 같은 Alkyl Phenol Resin이 이용되고 있다. Koresin은 Alkyl Phenol Acetylene의 농축물인데 반하여 Alkyl phenol formaldehyde 농축물, Alkyl Phenol Sulfide Resin, 및 Alkyl phenol formaldehyde Resin Sulfide 등이 또한 존재한다.

㉞ 연화점이 10~60°인 Cumarone Indene Resin이 점착제로서 사용될 수 있다.

#### (2) 점착성을 높이는 방법

혼합 고무의 점착성을 증진 시키기 위하여는 다음과 같은 방법들이 있다.

㉞ 고무 배합 자체의 점착력을 높이는 방법

㉞ 용제나 점착제에 용해시킨 천연 고무풀을 사용하는 방법

㉞ ㉞ 및 ㉞의 방법을 혼용하는 방법

Koresin, Alkyl Phenol 및 Xylene Resin은 2~10 phr이 처방된다. 그러나 점착제의 사용량과 품질을 주의 깊게 검토 하여야만 한다. 그 이유는 배합 고무의 점착력의 상승으로 인해서 Milling, Calendering 혹은 Extrusion과 같은 작업 효율을 저하시킬 수 있으며 고무의 물리적 성능에 영향을 미치거나 혹은 원가를 상승시킬수도 있기 때문이다.

SBR 고무의 점착력을 비교하면 다음과 같다.

# 1500 > 1502 > 1712 > 1773 > 1778

1500 고무는 가장 강력한 점착력을 가지고 있다.

1712는 Aromatic oil로 충전되어 있어서 고온에서 혼련이 될 때는 비교적 갑작스러운 점착력의 증가가 있다.

1773과 1778의 경우는 Naphthenic oil로서 충전되어 있는 관계로 아주 장시간 혼련을 하지 않는한 점착력은 증가되지 않는다. (P. 18로 계속)

수한 성능을 損傷시키지 없이 問題의 乘車感性能을 向上시키는것이 었읍니다. 이에 乘車感對策을 爲해 設計, 試驗, 材料의 各部署의 멤버어로 프로젝트팀이 組織되었읍니다.

形狀, 構材로 같았을 때의 타이어의 振動傳達特性을 아는 計算에는 電子計算機를, 또 乘車感에 關한 形狀의 設計要素를 生覺했을때의 타이어몰드 形狀을 定하는 是는 自動製圖機를 卍울로 活用했읍니다.

그래서 우리들은 10 餘種의 몰드를 만드려 타이어의 試作에 着手했읍니다.

2 年半의 歲月을 消費해서 사시이 다이나모, 加振機 등 最新의 試驗機를 驅使해서의 振動特性의 檢討, 實車에 依한 振動, 騒音試驗, 그에 테스트드라이버에 依한 필링테스트를 反復했읍니다.

그間의 試作 타이어本數는 말하자면 千本을 넘었읍니다. 이렇게 만들어낸 新벨트플렉스(BFA)는 從來의 5本 리브(BF)는 7本 리브로되며 보다 와이드하며 또한 外觀으로되며 또한 乘車感性能의 向上은 말할 것도 없이 操縱性, 安定性도 一層向上하고 今年봄 國內에 上市했읍니다.

以上 바이어스벨트드에 대해서 拙筆이나마 말씀했읍니다. 마는 이 特殊한 構造를 갖는 이 타이어는 꽤 멋 이있다고 確信하고 있읍니다.

라디알이나 바이어스 타이어에 不滿足하여 소프트로 安定시킨 드라이브를 즐기고져 하는이는 「아몽든 브릴 지 스톤의 그라스바이어스 벨트드, 即 벨트드플렉스에 타보십시오!」라고 若干 열없이 말씀드리는 바입니다.

(1972. 12. 日本月刊타이어誌)

## (6 page 에서 계속)

충진제는 가능한 고무의 점착력을 해치지 않는 그러한 충진제를 사용할 필요가 있다. 즉 Calcium Carbonate 와 Clay 는 점착을 떨어뜨리지 않는다 그러나 보강성이 적은 카아본 블랙일수록 점착력을 저하시키는 그러한 경향이 다소있다.

지방산, Paraffinic oil 그리고 Wax 류는 점착력에 상당한 영향을 준다.

Aromatic oil 은 오염성이 있기는 하나 점착에는 효과가 있다고 본다.

## 7. 결 언

금년도 4월말 현재 타이어 부문의 합성 고무 사용실 적은 작년도 4월 실적의 33%가 증가한 720톤에 달하

고 있다.

이와 같은 타이어 부문에 있어서 합성 고무의 사용량의 증가는 생산량의 증가에도 기인 하겠지만 타이어 배합 처방에 있어서 합성 고무의 사용 비율이 높아진 데에도 원인이 있다고 보겠다.

따라서 배합 원가의 절하내지는 합성 고무의 우수한 물리적 특성이 타이어의 성능에 기여하는 정도가 크게 증가하였다고 평가되며 앞으로도 지속적인 기술 개발이 기대되고 있다. (끝)

## <참고문헌>

1. sumitomo SBR Tech. Manual
2. 합성고무와 배합 (이현오 저)
3. 고무年鑑 (昭和 48年度版)
4. 月報 (日本 고무工業會 刊 昭和 48年 1月號)

## (12 page 에서 계속)

료고무 그 自體를 새로운形으로 가(變)는 便이 所望스럽다.

現在와 같이 高粘度的 소릿드를 加工하는 것으로서 는 아무리改良했다고 하더라도 限度가 있다.

本시리즈에서도 每號指摘되고 있는 液狀고무의 注入

成型法에 의한 새로운 타이어가 그 가장 典型的인 방향의 하나이며 우리들 有機고무藥品 메이커의 立場에서도 그 동향을 注目함과 同時 새로운 고무와 加工法에 適用되는 새로운 고무약품의 開發에 用心해야겠다고 生覺하고 있다. (끝)

(72年 1月號 日本月刊타이어誌에서)