

Butadiene-Styrene 共重合體에 對하여

金 鍾 奭*

1. 序 論

過去 10 餘年 동안 대단히 많은 量의 polybutadiene 과 butadiene-styrene⁽¹⁾ 고무가 溶液重合法에 依해 生産되어 고무工業界에 有効하게 使用되어 왔으며 이러한 polymer 에 對한 紹介는 文獻^(2~4)에 記載되었으며, 이 方法에 依해서 얻어진 random 및 block 共重合體는 그 使用範圍가 넓고 그 種類 역시 대단히 많다.

Polybutadiene 고무는 타이어 工業^(5~6)에서 天然 및 合成고무와 더불어 blend 하여 廣範圍하게 使用되고 있고 random 共重合體 역시 emulsion SBR 에 代置되어 타이어 工業에서 利用되고 있는데 이들은 mold 의 흐름성이 좋고 耐龜裂성이 良好하며 押出成形에 있어서도 寸수安定성이 있는 등 여러가지 利點이 있는 것이다.

Random 共重合體의 機能을 改善하기 위한 技術은 polymer 의 微細構造, 分子의 形態 및 立體特異性 觸媒에 依해서 可能하며 이때 單量體의 比率 역시 調節되어야 한다.

Polymer 의 特性, 加工性, 豫想되는 加黃法, 加黃體의 性質 및 工程上의 data 는 butadiene-styrene 共重合體의 比가 77 : 23, 85 : 15 인 두가지의 polymer 에 依해서 典型的으로 나타난다. Polymer 의 組成과 微細構造가 butadiene-styrene 고무의 加工特性과 諸物性에 相當한 영향을 미치고 있다는 것이며 butadiene-styrene 의 比 77 : 23 인 共重合體는 耐磨耗性에서 SBR 1712 와 比較되고 85 : 15 인 共重合體는 高 Cis-polybutadiene 을 가진 SBR 1712 와 60 : 40 으로 blend 된 것보다 tread wear

가 오히려 平均 5~10%가 더 좋은 편이다. 이는 季節과 加黃한 條件에 따라 左右되는데 아주 加黃하게 使用할 때는 85 : 15 인 共重合體와 60 : 40 의 blend 物 사이의 機能단의 差異가 減少된다.

工業的인 面에서 볼 때 새로운 고무가 開發되기 以前에 微細構造, styrene 含量 및 NMR(nuclear magnetic resonance) 障擱가 미치는 影響에 對한 것을 溶液重合法에 依해 만들어진 butadiene-styrene 에서 試驗이 된바 있는데 이에 對해서 살펴 보기로 하겠다.

2. 微細構造 및 Styrene含量

微細構造는 Table I 에 나타난바와 같이 油展 butadiene-styrene 共重合體의 微細構造가 變化하면 作業성이 약간 低下되지만 加黃體의 stress-strain, hysteresis 및 hardness 에는 거의 영향을 미치지 않는 것으로 보고 있다.

Table II 는 再生타이어 試驗結果인데 分子配置의 變化에 따라 butadiene-styrene 共重合體의 耐磨耗성이 增加되고 耐 skid 性が 減少되지만 그리 큰 영향을 받는 것은 아니다.

Styrene 含量이 15%에서 34%로 변하면 加黃物性과 加工성에 영향을 미치는 데 이것은 Fig. 1 에 있는 바와 같다. 加黃物의 物性의 影響은 特定된 경우를 除外하고는 그다지 뚜렷한 성질은 아니며 heat build-up 은 確實히 적어지고 彈性은 低 styrene 共重合體일수록 높은 편이고 styrene 含量이 적을 때는 溫度에 對한 敏感性이 아주 적다.

Fig. 2 에서 再生타이어 試驗結果를 보면 styrene 含量이 少量일수록 耐 skid 性が 減少되기 보다 耐磨耗성이 더 급격하게 增加됨을 알 수 있다.

* 國立工業標準試驗所

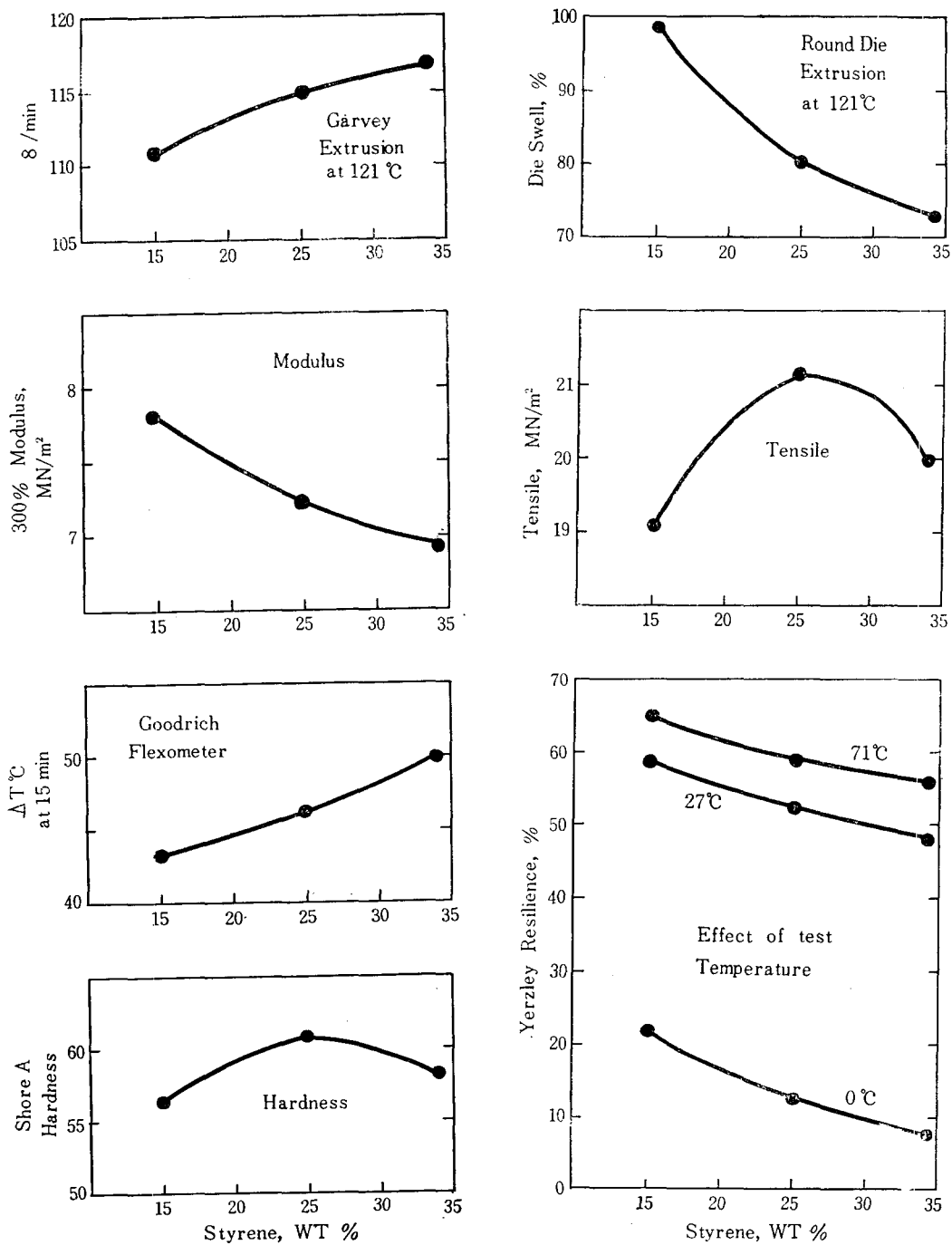


Fig. 1—Effect of styrene level on properties of butadiene-styrene copolymers.

Table I Effect of microstructure on properties.*

Cis, %	27	38
Trans, %	34	39
Vinyl, %	24	8
Mix Time, minutes	3.0	3.7
Extrusion at 121°C, Gravey Die grams/minute	104	102
rating (12 best)	12	11-
Cure 30 Minutes at 153°C		
300% Modulus, MN/m ² **	7.2	7.8
Tensile, MN/m ²	21.6	19.1
Heat Buildup, °C	41	43
Resilience, %	57	59
Shore A Hardness	58	59

* 85/15 butadiene/styrene copolymer.

** MN/m² is equivalent to 10.2 kg/cm² and 145 psi. Basic recipe: rubber 100, ISAF(N220) black 70, oil 40, zinc oxide 3, stearic acid 2, antioxidant/antiozonant 3, wax 2, sulfur 2.1, accelerator 1.3

Table II-Effect of microstructure on performance.

cis, %	27	38
trans, %	34	39
Vinyl, %	24	8
Abrasion Index	100	127
Wet Skid Resistance Asphalt	100	91
Polished Concrete	100	96

* 85/15 butadiene/styrene copolymer

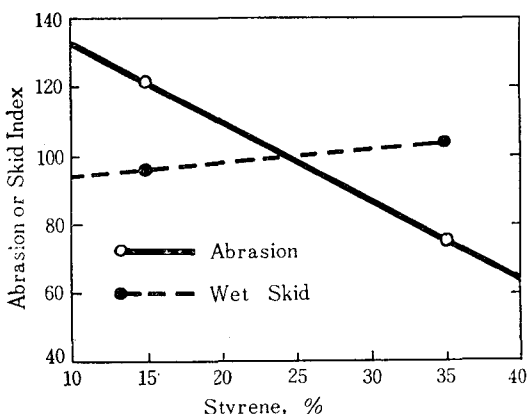


Fig. 2—Effect of styrene level on abrasion resistance of butadiene-styrene copolymers.

3. NMR 障 碍

이미 앞에서 記述한 바와 같이 styrene 含量이 heat buildup 에 따라 tread wear, 耐 skid 性 및 加黃特性에 약

간의 影響을 미치게 되는데 만일 styrene 成分이 block polystyrene 로서 存在한다면 耐 skid 性이 一般의으로 減少되며 아주 긴 長鎖의 block styrene 에서는 酸化分解에 依해서 決定되나 이런 方法은 아주 짧은 styrene 連鎖를 檢出하는데 適當하지 않다. 아주 짧은 短鎖의 polystyrene block(比較的 低分子物)의 檢出은 NRM 法과 같은 方法에 依해서만이 檢出이 可能하고 約 40 程度의 NRM 에서는 酸化分解에 依해서 block styrene 은 一般의으로 0로 된다. 이 보다 더 적은 값에서는 아주 낮은 障碍度를 나타내는데 NMR 값이 17에서 60 이상 여러형태로 變하는 polymer 의 反復試驗에서는 障碍로 因해 發生하는 tread wear 에 미치는 影響을 發見할 수 없는데 이러한 data 는 Fig. 3에 잘 나타나고 있다.

微細構造와 styrene 含量의 變化는 모두 wet skid 와 traction 에서 보다 耐磨耗性쪽에 크게 影響을 미치게 되므로 이러한 polymer 의 性質이 變化되는 것은 油展性이 改善된 溶液共重合體를 開發하는 過程에서 나타난다고 생각된다. 이러한 變化와 關聯하여 더 細密한 研究가 있어야 하는데 이 變化는 polymer 의 物理的性質에서 나타나는 것이 아니고 最大의 耐磨耗性을 얻기 위해서 꼭 必要한 것이다.

이렇게 해서 製造된 polymer 는 物理的性質 및 工程上에서 優秀한 性質을 나타내는데 Table III 은 改良 Solprene copolymer 2種에 대한 典型的인 性質을 나타낸 것이다.

Table III Typical solution copolymers description.

Butadiene	77	85
Styrene	23	15
Oil Content, phr	37.5	37.5
Bale Mooney, ML-4 at 212°F.	50	45
Analysis, % of Total Weight		
cis	34	34
trans	35	41
vinyl	8	10
polystyrene	0	0
Tg,* °C	-68	-71
Heterogeneity Index	3.2	2.9
Mw × 10 ⁻³	960	800
Mn × 10 ⁻³	295	275
G-Factor**	0.56	0.58
Gel, %	0	0
Inherent Viscosity	2.65	2.51

* Temperature of maximum in loss modulus (E'') at 35 Hz in lightly cross-linked gum.

** Lower number indicates greater branching. J. Polymer Sci. A-2, Vol. 10, page 657, (1972)

4. 混練作業

Butadiene-styrene 의 比가 77 : 23 및 85 : 15 인 共重 合體를 混練할 때의 配合物의 實際量, 配合劑의 適切 한 調節, 溫度 및 時間의 變化로서 試驗을 할 수 있도록 batch 를 準備하여야 하며 Table IV 에서는 配合의 添 加 및 混練時間을 나타낸 代表的인 配合表라 할 수 있 겠다.

配合物의 rating 은 Fig. 4 에서 보는 바와 같이 15×30 cm mill 로 처음에는 91°C 에서, 再作業時에는 70°C 에 서 行하는時 mill 에 감기는 rating 은 Table V 에 나타나 있다.

約 40 phr 程度의 carbon black 을 使用할 때 mill 에 감 기는 性質의 差異는 polybutadiene 과 SBR 1712 의 blend 物 또는 SBR 1712 와 溶液重合고무에서 볼 수 있다. 一般적으로 mill 에 감기는 rating 은 carbon black 配合 量이 작은 溶液重合 고무에서는 아주 僅少한 것이나 適 切한 量의 carbon black 과 oil 을 使用한 tread 配合과 같 은 경우에는 mill 混練은 溶液 및 에멀존 polymer 에서 와 같이 대단히 類似하며 85 : 15 인 共重合體는 mill 混練이 滿足스럽게 잘 된다.

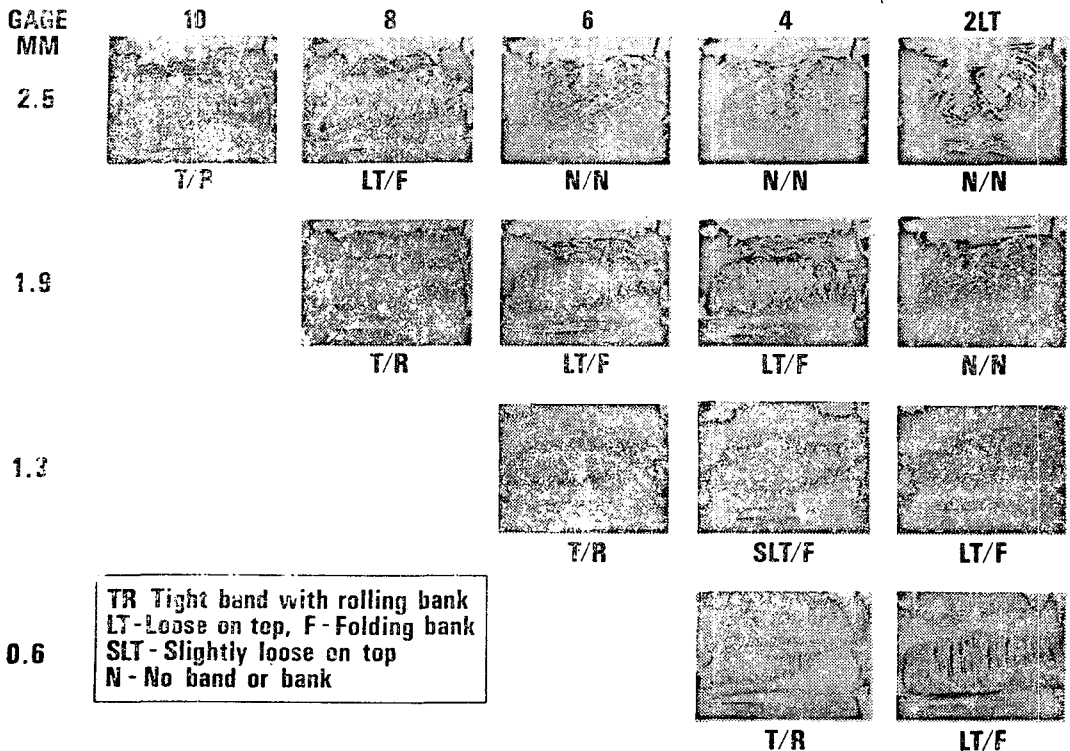


Fig. 4 Mill band ratings of compounded stocks.

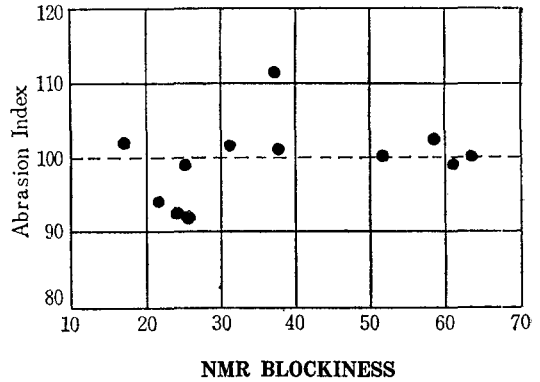


Fig. 3 NMR blockiness vs. abrasion index.

Table V Typical recipe, order of addition of compounding ingredients, and mix times for solution copolymers

Basic Recipe	
Rubber	100
Total Oil	40
N220 Carbon Black	70
Zinc Oxide	3
Stearic Acid	2
Amine/p-phenylenediamine	1.0 and 2.0
Paraffin Wax	2

Sulfur						Variable
Accelerator						Variable
Banbury Cycle Masterbatch						
Rubber, Carbon, powder						O'
Oil						132°C
Discharge Target						155±5°C
Remix						
Masterbatch and curative						O'
Discharge						121°C, max
Typical Mix Times						60/40 Blends
Butadiene/ Styrene	77/23	SBR1712	77/23	SBR1712	85/15	
Polybutadiene	—	—	Solpre ne 255	Cis-4 1203	—	
Minutes	3.3	2.8	3.8	3.2	2.7	
Temperature°C	154	149	154	149	154	

* Includes oil in oil masterbatches

Table V Typical mill band rating for recipe used.

Butadiene/Styrene	77/23	SBR 1712	77/23	SBR 1712	85/15
Polybutadiene	—	—	Solpre ne 255	Cis-4 1203	—
15×30cm Mill 91°C/70°C	6/10	6/10	8/10	6/10	4/10
30×76-cm Mill 70°C (remix)	10	10	10	10	10

Table VI Extrusion characteristics of solution copolymers.

Butadiene/Styrene Polybutadiene	77/23	SBR1712	60/40 Blends		85/15
			77/23 Solprene 255	SBR1712 Cis-4 1203	
Extrusion at 121°C Gravey Die cm/minute	117	99	132	109	109
grams/minute	100	96	104	104	92
appearance (12 best)	12	10	12	11	10+
feed rating	8	8	8	8	8
Round Die at 121°C Shrinkage, %	50	57	48	59	50
11.4cm NRM Extruder Feed Rating	Good	Good	Good	Very Good	Good

Table VII Green tensile, viscosity and tack of solution copolymers

Butadiene/Styrene Polybutadiene	77/23	SBR1712	60/40 Blends		85/15
			77/23 Solprene 255	SBR1712 Cis-4 1203	
Green Tensile, MN/cm ²	0.34	0.34	0.32	0.29	0.36
Mooney Viscosity at 100°C	65	62	57	54	66
Tel-Tack, MN/m ²	0.04	0.06	0.04	0.05	0.04

6. 加黃 및 Mooney Scroch

Butadiene-styrene 고무의 加黃性質은 黃 및 促進劑

5. 押出 및 諸工程의 性質

押出作業은 대단히 重要的 作業의 하나로서 適切な 配合劑를 投入하여 配合된 配合物이 mill을 充分히 攪고 돌아 갈때 알맞는 die를 맞춰 매끈하고 빠르게 押出시켜야 한다.

Table VI은 溶液共重合體, SBR 1712와 polybutadiene 이 blend된 것에 대해 典型的인 押出作業을 나타낸 것이다.

溶液共重合體는 에틸렌 polymer에 비해 比較的 良好한 押出狀態로 押出되며 이들 溶液共重合體는 모두 SBR 1712 또는 polybutadiene과 SBR 1712의 blend보다 더 적은 押出收縮을 나타낸다. 이러한 性質은 溶液共重合體의 分子量調節과 分岐鎖에 따라서 變化시킬 수 있으며 押出收縮이 적다는 것은 押出作業에 있어 次수 安定性的 變化가 적다는 것이다.

未加黃物에서 흔히 나타나는 性質은 green tensile strength, viscosity, tack라 할 수 있는데 이에 對한 data는 Table VII에 있으며 Mooney viscosity는 溶液重合體 또는 blend物에서 약간 높은 편이고 溶液共重合體의 green tensile strength는 SBR 1712와 거의 同等하며 blend도 良好한 結果를 가져오게 되나 Tel Tak 값은 溶液共重合體에서 보다는 오히려 SBR 1712에서 더 높은 편이다

의 種類와 量에 따라 달라지는데 이에 對해서는 고무 100에 對한 黃의 量을 0에서 3 phr에 이르기까지 여러가지로 配合하기도 하며 또 여러 種類의 促進劑를 使用하거나 이 促進劑들을 混合使用함으로써 加黃性質

을 把握하고 있는데 大部分 所謂 “有効加黃” 또는 EV system 을 對象으로 하고 있다. 一般의인 目的을 가진 合成고무에서는 黃의 添加量을 보편적으로 1.8에서 2.2 phr 程度로 使用하고 있는 實情인데 이것은 實際로 modulus 또는 hardness 에 아주 적은 變化라도 가져 오지 않는다면 타이어 트레드 配合에 溶液共重合體를 使用할경우도 適用된다. 이때 되도록 적은 量의 黃을 使用하는 것이 오히려 좋은 편이다.

가장 效果의인 加黃이 되자면 加黃이 始作되어 짧은 時間에 充分한 加黃狀態에 이르도록 加黃速度를 빠르게 해야 하고 工程上에 障礙가 없도록 充分한 耐 scorch 性を 附與하여야 한다.

Table VIII 에 나타난 加黃法에서는 Mooney scorch 時間이 모든 配合에 對해 僅少한 差異를 나타내고 있으며 溶液共重合體와 에멀존 SBR 사이에서 가장 注目되는 差異는 溶液共重合體에 있어서 加黃速度가 빠르고, 轉換되는 時間이 더 짧고 95% 加黃에 要하는 時間이 短縮되고 있다는 것이다. 빠른 加黃速度는 特定性質을 考慮한 溶液重合體에 依해 이루어 질 수 있으나 萬一分解가 심하게 일어난다면 轉換에 對한 性向은 바람직 한 것이 못되고 轉換에 對한 抵抗性을 溶液共重合體에서 얻고 싶다면 적은 量의 黃과 多量의 超促進劑를 使用하던 效果가 있다.

黃의 量이 1.5phr 에서 2.1phr 에 이르기까지 變量

Table VIII Curing characteristics of solution copolymers

Butadiene/Styrene Polybutadiene	60/40 Blends								
	77/23		SBR1712		77/23		SBR1712		85/15
	—		—		Solprene 255		Cis-4 1203		—
Sulfur	2.1	1.5	2.1	1.5	2.1		2.1		2.1 1.5
NOBS Special	1.2	1.6	1.2	1.6	1.3		1.3		1.2 1.5
Monex	0.2	0.4	0.1	0.4	0.2		0.1		0.2 0.4
Mooney Scorch at 138°C minutes	15	14	15	14	13		13		14 15
Rheometer at 153°C 3° Arc Cure Rate, Nm/minutes*	1.9	2.7	0.7	1.2	3.1		1.2		2.3 2.5
95% Cure, minutes	12	12	23	17	12		18		13 13
Reversion (0.113Nm) minutes	28	52	58	58	29		45		31 60

* One N-m/minute equals 8.857 Inch-poundh/minute

됨에 따라 加黃性質에 미치는 影響은 Table IX 에서와 같은데 적은 量의 黃과 多量의 超促進劑를 使用하던 heat buildup 이 감소되며 少量의 黃을 使用했을 때의 또 한가지 利點은 老化性에 대한 安定性이 良好해 진다는 것이다. 溶液共重合體의 露點이 낮은 것이 重要性을 가지는데 그 理由는 氣溫이 낮은 곳일 수록 아주 有效적질 하게 使用 할 수 있기 때문이다.

아주 높은 加黃溫度가 stress strain 에 미치는 影響은 Table X 에 나타난바와 같은데 加黃溫度가 153°C 에서 171°C 까지 增加할 수록 加黃溫度를 調節하는데 따라, 伸張率은 增加하고 modulus 는 減少한다. 卽 이것은 轉換이 modulus 와 tensile 에 미치는 影響은 그리 심하지 않다는 것을 나타내고 있다.

또 tread wear 에 미치는 黃의 影響은 黃의 配合量을 變化시킴으로서 配合된 타이어에 對한 試驗에서는 少量을 使用한 것이 多量의 黃을 使用한데 비해 5~10% 정도 tread wear 을 減少 시킬 수 있다는 것이 Table XI 에 나타나 있다.

85 : 15 및 77 : 23 인 共重合體를 使用하여 季節이 타이어 wear 에 미치는 影響을 測定하기 위해 全般的인

tire test 를 해본 結果는 Table XII 에 있는 바와 같이 SBR 1712 및 Cis-4 1203 의 配合調節에 비해 77 : 23 인 共重合體 또는 85 : 15 인 共重合體와 Solprene 255와 의 blend 에 對해 良好한 현상을 나타내고 있는데 同等한 工程에서 bias 타이어와 radial 타이어를 比較해 보면 그다지 加黃한 狀態가 아닌데서는 SBR 1712 와 Cis-4 1203 의 blend 에 비해 溶液共重合體 쪽이 磨耗性에서 最上으로 나타난다.

Table XIII 에서는 85 : 15 인 butadiene—styrene 共重合體가 radial 타이어와 bias 및 bias-belt 를 使用한 再生 타이어에서 SBR 1712 와 Cis-4 1203 의 blend 와 比較하여 表示한 것이다. 모든 타이어는 車體에서 作動하게 되므로 運轉에 따라 타이어로서의 가치가 左右되는 것이므로 이에 따라 85 : 15 인 共重合體는 耐磨耗性에서 5~10% 의 有利한 점이 있는데 이는 또한 carbon black 으로 조절하는 것 보다 더 좋은 耐磨耗性을 나타내고 있으며, 같은 時間에 같은 條件하에서는 bias 타이어가 radial 타이어 보다 耐磨耗性에서 대단히 良好한 結果를 나타내고 있다.

Table X Vulcanizate properties of solution copolymers.

Butadiene/Styrene Polybutadiene	60/40 Blends							
	77 : 23		SBR1712		77/23	SBR1712	85/15	
Sulfur	2.1	1.5	2.1	1.5	Solprene 255	Cis-4 1203	—	
NOBS Special	1.5	1.6	1.2	1.6	2.1	2.1	2.1	1.5
Monex	0.2	0.4	0.1	0.4	1.3	1.3	1.2	1.5
Vulcanized 30 Minutes at 153°C								
300% Modulus, MN/m ²	9.7	9.0	9.6	1.0	9.0	9.3	9.3	9.3
Tensile, MN/m ²	18.4	16.6	22.8	22.3	15.4	19.3	17.9	17.9
Elongation, %	480	460	540	520	420	500	480	480
Heat Buildup-Goodrich Flexometer*								
ΔT, °C, Stand	35	35.6	37.8	35	35	35	34.4	34.4
ΔT, °C, Severe	37.2	33.9	47.2	33.3	34.5	36.7	45.6	33.3
Resilience, %	58	58	54	55	61	59	62	64
Shore A Hardness	61	61	61	60	63	60	59	60
Freeze point, °C	-62	—	-47	—	-73	-64	-59	—

*Standard 0.99 MN/m², 4.45mm stroke, 38° C, oven. Severe 1.27 MN/m², 4.45mm stroke, 100°C, oven

Table X Effect of cure temperature on solution copolymers.

	77/23	85/15	SBR 1712	Cis-4 1203
Butadiene/Styrene	—	—	89.375	—
Butadiene/Styrene	137.5	—	—	—
SBR 1712	—	82.5	—	89.375
Cis-4 1203	—	40	35	35
300% Modulus, MN/m ²				
30 minutes at 153°C	11.0	10.7	9.7	10.4
20 minutes at 160°C	9.9	10.1	9.0	9.6
10 minutes at 171°C	9.6	9.7	7.9	9.3
Tensile, MN/m ²				
30 minutes at 153°C	19.7	19.0	19.3	19.4
20 minutes at 160°C	19.7	19.4	19.0	20.1
10 minutes at 171°C	19.0	20.0	19.4	20.6
Elongation, %				
30 minutes at 153°C	460	460	500	460
20 minutes at 160°C	490	470	510	500
10 minutes at 171°C	490	550	590	530

* Curative system: sulfur 2.1, NOBS Special 1.2, Monex 0.1 on all, N 339 Black

Table XI Effect of sulfur on tread wear

Butadiene/Styrene	85/15	85/15	75/23	77/23
Sulfur, phr	1.5	2.1	1.5	2.1
Test I				
Test Kilometers	19,312		12,784	
mm/1,000 km, control	0.15		0.29	
Abrasion Index	95	100	89	100
Crack Growth,* cm	41	33	33	36
Shore A Hardness	65	65	63	63

	Test II	Test IV
Test Kilometers	12,874	5,150
mm/1,000 km, control	0.29	0.55
Abrasion Index	94	100
Shore A Hardness	62	62

* Total from eight 6.35mm precures (50.8mm total)

Table XII Effect of test severity and season

	60/40	60/40
Butadiene	85/15	77/23 Copolymer
Polybutadiene	—	Solprene 255
Adrasion		
Summer, mm/1,000 km		
0.17	108	103
0.42	103	98
Winter, mm/1,000 km		
0.12	108	104
0.22	111	107
0.35	104	98

Table XIII Effect of black type and tire construction

	Abrasion Index			
Polymer	60/40	SBR1712/PBD	85/15	Copolymer
Black Type	N330	N339	N330	N339
Bias	100	113	107	123
Bias-Belted	100	110	107	123
Radial	100	109	108	123
Compression of Tire Construction				
mm/1,000 km				

	Tread Loss	Abrasion Index
Bias	0.30	100
Bias-Belted	0.21	144
Radial	0.12	246

7. Skid 와 Traction

每時 40km 速度에서 85 : 15 인 共重合體로 製造된 타이어의 wet skid 性 試驗에서는 平坦한 콘크리트에서는 調節이 97%, 아스팔트 콘크리트에서는 94%를 나타내고 있으며 77 : 23 인 copolymer-polybutadiene blend 는 85 : 15 copolymer 보다 一般적으로 적은 skid 性과 耐 traction 를 나타내고 있으나 77 : 23 인 copolymer 단독으로 使用할 때는 濕한 表面에서의 skid 性과 traction 性은 SBR 1712 polybutadiene 보다 優秀하거나 동일하게 되며 側面에서의 skid 性 試驗은 半徑 22.86m 의 平坦한 콘크리트의 curve 에서 速度를 增加시킬때 타이어의 破損 및 skid 되는 速度를 決定하는 것인데 이 試驗에서는 85 : 15 인 共重合體 및 77 : 23 인 共重合體와 SBR 1712 polybutadiene 와의 blend 가 SBR 1712 와 polybutadiene 으로 配合調節된 것과 同等하게 되고 77 : 23 인 共重合體는 單獨으로 使用 될 때는 側面 skid 性은 약간 좋은 反應을 보이는 것이다.

Table XV 는 타이어의 tread wear 와 traction 에 관한 data 로서 65 : 35 인 SBR polybutadiene 조절된 것과 比較되고 있다. 85 : 15 인 共重合體의 tread wear 試驗은 modulus 가 增加하고, 濕한 콘크리트에서의 靜的 및 動的인 traction 은 조절에 따라 87% 를, 濕한 아스팔트에서는 92%를 차지한다. 또 濕한 콘크리트에서 每時 40km 에 對한 耐 skid 性은 93%, 濕한 아스팔트에서는 94%를 나타낸다.

Table XIV Wet skid and traction indices

Butadiene/Styrene Polybadiene	85/15	77/23	SBR1712	77/23
	—	40	40	—
Skid				
Portland cement (polished)	97	97	100	108
Asphaltic Concrete	94	90	100	99
Static and Dynamic Traction				
Portland Cement (polished)	94	91	100	99
Asphaltic Concrete	100	96	100	102
Lateral skid				
Portland Cement (polished)	100	100	100	105

Table XV Factory tire tests

Factory A-whole tires.				
Compound	65/35	85/15	Butadiene/Styrene	
	SBR/PBD		Copolymer	
300% Modulus, MN/m ²	6.89	6.96	7.72(0.1 DPG)	
Severity			Abrasion Indices	
0.43 mm/1,000km	12,784km		100	95 110
0.39 mm/1,000km	19,312km		100	108 —
0.29 mm/1,000km	12,874km		100	109 115
0.23 mm/1,000km	30,577km (winter)		100	122 115
0.20 mm/1,000km	24,140km	//	100	110 109
Wet skid and Traction Indices				
Traction on Concrete			100	37 85
Traction on Asphalt			100	92 94
Skid on Concrete*			100	93 94
Skid on Asphalt*			100	94 95
Factory B-retreaded sectional tires				
Compound	65/35	85/15	Butadiene/Styrene	
	SBR/PBD		Copolymer	
Abrasion Indices				
0.54—0.51 mm/1,000km,	12,874km		100	107
0.53—0.45 mm/1,000km,	12,874km		100	108

* 40km/hour

8. 結 論

油展 butadiene-styrene 溶液共重合體는 Solprene elastomer 에 添加하므로서 物性이 현저하게 달라지는데 이는 Phillips Research and Development Department 에서 行한 路面試驗 走行距離가 300,000km 이상이나 된다.

77 : 23 인 butadiene-styrene copolymer 는 耐磨耗性에서 SBR 1712 에 비해 良好하다는 것이며 85 : 15 인 共重合體는 加혹하게 使用하거나 季節에 따라高 Cis-polybutadiene 으로 blend 된 SBR 1712 보다 平均 5~10% 정도 더 좋은 結果가 tread wear 에서 나타나고 있는데 이러한 좋은 結果는 bias, bias-belted 및 radial 타이어에 세로 開發된 重合體에서도 나타나고 있으나 bias 타이어는 radial 타이어 보다 더 적은 tread wear 를 나타내고 있다는 것을 알 수 있다.

85 : 15 인 重合體의 耐 skid 性은 60 : 40 인 에멀존 SBR-polybutadiene 보다 약간 次계 나타나고 77 : 23 인 重合體는 조절에 의한 것 보다 약간 좋은 耐 skid 性을 부여하고 있으며 押出性은 에멀존 重合體와 거의 비슷하나 押出收縮性이 적게 되므로 尺寸安定性에 더 좋은 效果를 나타낸다.

黃의 含量이 미치는 영향에 있어서는 理想的인 黃의 含量이 1.8~2.2phr 이며 이는 tread 工程에서 가장 適

은 현상을 나타내며 黃의 量이 적은 EV 加黃法에서는 良好한 耐變化性, hysteresis 및 老化后에 物理的性質의 變化를 적게 한다.

Bias 와 bias-belted 및 radial 乘用車 타이어 製造에 使用되는 tread 고무로서는 SBR 과 polybutadiene 을 blend 하는 것 보다는 85 : 15 인 butadiene-styrene 共重合體를 使用하는 편이 더 좋은 結果를 가져 오는 것이다.

參考文獻

(1) H.E. Railback, W.S. Howard, and N.A. Stumpe, J.R. "Rubber Age", Vol. 106, p.46, April (1974)
 (2) Kraus, G., Short, J.N., Thornton, V., "The Effect of cis-trans Ratio on the physical Properties of 1.4-

polybutadienes," Rubber and plastics Age, Vol. 38, p. 880-91 (1957).

(3) Morris, M. C., „Rates of Crystallization of cis-1.4-polybutadiene in Elastomer blends." Rubber Chem, Tech., Vol. 40, No.2, p.341~49 (1967).
 (4) Weissert, F.C., and Johnson, B.L., "Structural Characteristics of Alkyl lithium catalyzed polymers Derived from Butadiene and styrene," Rubber Chem-Tech., Vol. 40, No.2, P.590~601, (1967).
 (5) Dworkin, David, "Tires," Chemical Week, P. 35~42, May 19, (1971.)
 (6) Carpenter, Ernest L., "Rubber in the 70s," Chem. & Engr. News, P.31-56, April 27, (1970).

〈TOPICS〉

고무 構造物의 彈性大變形理論과 不安全形(얇은 튜브)

고무의 彈性大變形에 對한 定量的理論이 提案되고 있다. 技術的으로 응용할 경우 가장 유용한 것은 포아존 비(非壓縮性고무에 대해서는 0.5)와 彈性常數(양구率 E)를 1개만 함유한 理論이다.

이러한 2개의 理論은 3개의 主要한 伸張比 X, Y, Z 의 관수로서의 貯藏彈性에너지 W에 對한 식으로 表示된다. 그 理論은 種種의 外的束縛(伸張, 膨脹 등)을 받는 튜브狀 고무殼의 大變形的 해석에 응용된다. 2,3의 경우에 있어서 不安定性이 豫測되나 2개 理論의 豫測에는 重大한 相異가 존재한다. 이들 相對的 특징에 따라 두께가 同一하고 직경이 다른 2개의 고무튜브를 사용하여 실험한 결과 2개의 이론은 正성적으로 일치되지만 임계점선 신장에 대해서 豫測하는 重大한 相異點이 있다는 것을 알았다.

Rubber Chem. Technol., 47, 788(1974)

加黃物의 引張切斷 伸張時의 動的 機械的 및 電氣的 性質

加黃物이 切斷될 때까지 적게 또는 크게 伸張시킬 때 나타나는 動的性質을 改良 Rheovibron 機를 사용하여 측정하였다.

SBR에 Silica 또는 Carbon black을 充填시킨 것과 未充填시킨 것을 試料로하여 動的 Modulus에 미치는 온도, 진동수, 진폭의 영향 등을 조사하였다. Carbon black을 充填시킨 elastomer에 대해서는 動的性質과 함께 電氣傳導도를 측정했다. 그 結果 적은 變形에서는 二次可逆性 充填劑의 細目이 加黃物의 動的性質에 重要한 역할을 하는 것으로 추정되고 中間 變形物에 있어서는 該細目は 감소하는 것을 알았다. Carbon black 充填加黃物의 電導度 data는 非等軸性 集合體의 配向現象을 나타낸다. 高變形에 있어서는 充填劑 elastomer의 結合과 elastomer 連鎖 破壞로 나타내는 不可逆性 變化의 現象을 볼 수 있다.

Rubber Chem. Technol., 47, 765(1974)