

Medium 비닐 부타디엔 고무와 SBR의 혼합과 이의 特性

최 준 철*

要 約

에너지 危機後 天然資源이 점차로 枯渴되어 가고 있는 요즘 고무産業에도 이의 餘波로 몇가지 影響을 받고 있다. 한 例로 一般的으로 널리 使用되고 있는 23.5% 스티렌 含量의 SBR 製造에 있어 값싼 부타디엔 및 스티렌 單量體를 만들기에 世界的 資源不足으로 因하여 深刻한 位置에 놓여있어 長次 安價이며 充分한 量의 合成고무를 供給하기에는 SBR 과 다른 고무와의 部分的 또는 完全히 다른 合成고무로 代치 사용함이 妥當할 것이다.

擴範圍한 實驗끝에 50~55% vinyl 含量의 폴리부타디엔 고무가 製造되었는데 이것은, 자동차용 트레드 부분과 wet skid resistance 에 많이 利用되고 있는 乳化 또는 溶液重合의 SBR 과 매우 유사한 物理的 特性을 나타낸다.

그리고 45~50% vinyl 含量 폴리부타디엔 고무는 오히려 SBR 보다 내마모와 crack growth 가 더 좋음을 알았다.

45% vinyl 含量 폴리부타디엔 고무와 SBR, cis-폴리부타디엔 고무(30/35/35)의 3成分 混合體는 65/35 比率의 SBR/cis-폴리부타디엔 고무보다 트레드의 마모성이나 미끄러짐성이 더 좋았으며 또한 45/20/35 比率의 混合體도 역시 내 마모성이 좋은 것으로 나타났다. 이와같은 medium vinyl 폴리부타디엔 고무는 SBR 로 利用되고있는 非타이어 産業에서도 SBR 대신 單獨 또는 一部分 SBR 과 混合해서 使用할 수 있다.

medium vinyl 폴리부타디엔 고무는 낮은 發熱性(heat

build-up) 그리고 耐摩子性이 優秀하며 SBR 과 類似한 物理的 特性을 가지고 있으므로 스티렌의 生産이 活發해지고 값이 低廉하더라도 위와같은 長點 때문에 長次 계속 使用될 것이며 더욱더 開發될 것이다.

序 論

만약 現趨勢인 스티렌單量體의 供給不足^{1,2)}이 계속 된다면 SBR 生産에 差障을 가져다 줄 것이다.

몇몇 고무製造會社는 이미 SBR 製造中 스티렌含量을 23.5%에서 20%로 낮추거나 그 이하로 낮추고 있다²⁾.

이와같은 方法은 一時的으로 스티렌 不足에 도움을 줄 수 있을지 모르나 長期的으로 볼때 SBR의 代置가 必要할 것이다.

스티렌의 量産도 問題지만 價格面에서도 스티렌이 부타디엔^{3,4)}보다 價格上乘率이 빠르다.

이때까지 고무 科學者들은 고무의 特性을 向上시키며 보다 값싼 合成고무를 만들고자 끊임없는 努力을 해왔다.

이와같은 結果의 가장 成功的인 例가 폴리부타디엔 고무(이하 PBR 로 使用함)이며 이것은 SBR 다음가는 제 2의 生産量⁵⁾이다.

信賴性있는 代置品目

타이어 트레드나 他製品에 應用되는 溶液 또는 乳化 重合의 SBR 에 對하여 部分的 또는 完全히 代置시킬 수 있는 고무중의 하나가 PBR 인데 이것은 알킬金屬이 開始劑로 한 medium 35~55% vinyl 含量의 PBR 이다. 이 PBR 은 溶液重合으로 生産되는 SBR plant 에서 다른 特別한 裝置도 必要없이 生産할 수 있다. 여기서 medium vinyl PBR 이 타이어 트레드와 다른 고무産業

* 한국과학기술연구소 고무연구실

에 應用될 수 있는 妥當性에 對하여 論하고자 한다.

製品種類를 구조上으로 簡單히 紹介하기 爲하여 表 1 은 무우니 粘度와 이의 組成에 對하여 記述하였다.

고무의 種類

讀者에게 PBR 을 說明하고 여러가지 vinyl PBR 과

표 1 고 무 의 種 류

vinyl P B R	A	B	C	D	E	
vinyl(%)	35	45	45	45	54	
trans(%)	37	32	31	28	28	
cis(%)	28	23	24	27	18	
HA Oil(phr)	37.5	37.5	—	—	37.5	
N oil(phr)	—	—	37.5	—	—	
Tg(RHC), (°C)	-67	-56	-57	-58	-47	
무우니 점도ML ₁₋₄	40	42	39	43	41	
타이어 시험(표)	3.5	3.4.6	—	—	7	
타이어 시험(그림)	4	1.2.4	—	—	3.4	
비 타이어 시험(표)	—	11.13	10.12	9.12	—	
기타고무	Bd	Styrene	기름종류	phr	ML₄	Tg, °C
cis- ₄ 1203*	100	—	—	—	45	-107
ASRC SBR 1712	76.5	23.5	HA	37.5	53	-53
Philprene SBR 1502	76.5	23.5	—	—	54	-53
Solprene 303	52	48	—	—	41	-25
Solprene 375	75	25	N	37.5	49	-52
Solprene 380	75	25	HA	37.5	50	-53
Solprene 384	85	15	HA	37.5	45	-75
Solprene 386	75	25	HA	37.5	42	-65
Solprene 1206	75	25	—	—	53	-47

* vinyl 4%, trans-4% 그리고 cis-92%

자동차 트레드의 medium vinyl PBR 의 役割

지난 論文¹¹⁾에서 cis-PBR 이 타이어 트레드에 使用되고 있는 SBR 代身 代替使用할 수 있음을 보여 주었으며 더욱이 마모나 wet skid resistance 에서는 오히려 SBR 보다 좋은 結果를 나타내었다. 또한 本 實驗에서나 다른 사람들의 研究結果에 依하면 PBR 에 vinyl 含量이 增加하며는 結晶化 溫度(Tg)도 增加하며 特히 約 50% 의 vinyl 含量인 狀態에서는 SBR 보다 좋음을 나타내었다⁷⁻¹⁰⁾.

여기서는 35% 에서 55% 사이의 vinyl PBR 로 배합하여 이의 結果를 얻었다.

實 驗

自動車 타이어 트레드에 關한 實驗을 하기 爲하여 表 2 와 같이 基本配合를 하였다.

配合材料는 1-A Banbury 混合機로 配合하여 30×70cm 롤러로 banding 한 다음 NRM 4.5 Inch 압출기

표 2. 타이어 트레드용 基本配合

배합약품	시료		
	A	B	C
PBR	적당량	적당량	적당량
SBR	적당량	적당량	적당량
N339 카아본 블랙	75	100	110
총 방향족 기름	45	80	90
아연화	3	5	5
스테아르산	2	2	2
Wingstay 100	1	1	1
Santoflex AW	2	2	2
Sunolite 666B	2	2	2
	2.1	2.5	2.5
Santocure N.S	적당량	적당량	적당량

加黃時間과 溫度; 實驗室用 試驗片, 153°C에서 30분 retread 타이어, 154.4°C에서 70분

로 트레드를 뽑았다.

加黃體의 物理的 特性, retread 타이어 試驗結果 그리고 미끄름實驗에 對한 結果는 表 3 에서 表 7 까지 나타내었으며 表로 부터 얻은 타이어 試驗은 그림 1 에

서 그림 4 까지 나타내었다.

多角度 實驗

多方面으로 타이어 試驗을 하기 爲하여 15 bias-ply, polyester, 4-ply 타이어에 依한 4H-78 로 트레드部分을 다시 대었다.

이 狀態下에 아래와 같은 條件에서 southwest Texas 시험소에서 마모시험을 하였다.

순 行 : 각 1,069km

지속거리 : 12,875km

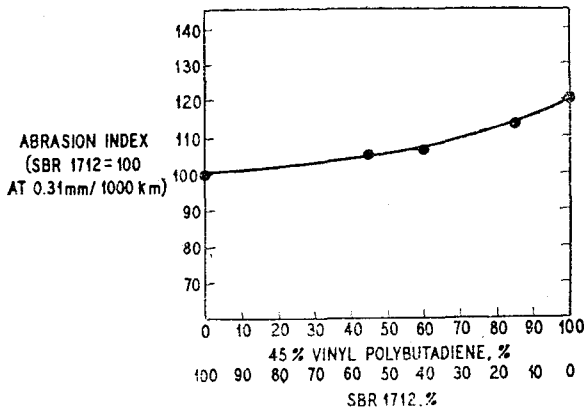


그림 1. SBR 1712와 medium vinyl PBR의 混合物

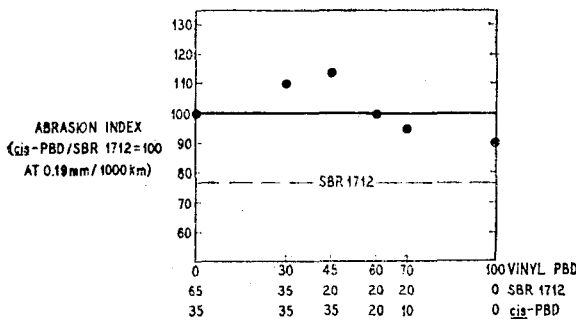


그림 2. 45% vinyl PBR를 利用한 3成分系 混合物

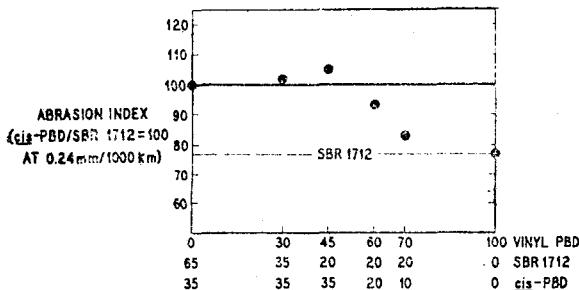


그림 3. 54% vinyl PBR를 利用한 3成分系 混合物

타이어의 空氣壓 : 1.96kg/cm²

荷 重 : 620kg/타이어

速 度 : 88.5km/hr

타이어의 耐 Crack growth 試驗을 하기 爲하여 groove (길이 : 0.635cm, 깊이 : 0.254cm)를 미리 各 部分에서 여덟군데 잘라 놓은 다음 12,875km 走行後 마모상태를 시험하였으며 Crack growth 시험은 다시 12,875km 를 더 주행한 다음 측정하였다.

wet skid 시험은 포면에 約 0.3Coeff의 마찰을 유지한 상태로 속도는 時間當 40km 로 하였다.

配合作業

여기서는 混練, 로올러作業 및 압출특성에 對한 諸般事項을 記述하였다.

vinyl 含量이 적은 medium vinyl PBR 은 몇가지 補充作業을 하여야 SBR 1712와 같으며 132.2°C에서 Banbury 作業과정에서도 SBR 보다 熱傳達이 좋지 않기 때문에 카아본 블랙을 집어 넣으면 고무와 충전제 그리고 배합유가 잘 섞이지 않지만 보다 낮은 溫度인 110°C에서는 이와같은 缺點을 調整할 수 있다.

로올러作業에서도 medium vinyl PBR로 配合할 때 뒷 로올러를 冷却水로 순환시키거나 約 20°C로 유지하면 앞 로올러의 banding이 잘 되었다.

NRM 4.5" 압출기는 압출기의 jacket을 加熱하고 스크리유를 冷却시키면 作業이 容易하여 別 지장이 없었다. 압출속도는 SBR 作業보다는 약간 느린 속도로 합이 좋다.

다시 총괄적으로 말하자면 vinyl 含量이 많은 PBR (vinyl 含量 : 50~55%)은 配合作業이 좋았을 뿐만 아니라 카아본 블랙과 Process oil 量도 더욱더 많이 加할 수 있었다.

vinyl 폴리부타디엔 고무의 混合物

표 3은 35%와 45% vinyl 含量의 油展 medium vinyl PBR과 溶液 및 乳化重合의 SBR과의 混合해서 이에 對한 特性을 나타낸 것이다.

實驗結果에 依하면 加黃體의 모듈러스는 거의 一定하였으나 medium vinyl PBR로 部分的 또는 完全히 代置한 것이 SBR 單獨보다 引張強度가 약간 저하되었다.

引裂強度는 SBR과 同一하며 耐滲구성(45% vinyl PBR 配合物은) SBR이나 SBR/cis-PBR보다 우수함을 알 수 있다.

트레드의 마모에 있어서 SBR 1712(시료 A)대신 45% vinyl PBR 68部로 代치한 것이나 SBR(시료 C)대신 70部로 代치한 加黃體가 SBR 1712보다 6~9% 이상 내마모가 좋음을 알 수 있다.

표 3.

vinyl Polybutadiene 과 SBR 과의 配合物에 대한 特性

試料	A	B	C	D	E	F
45% vinyl PBR ^{a,b}	68	50	70	—	—	—
35% vinyl PBR ^{a,c}	—	—	—	50	—	—
cis-4 1203 ^a	—	—	—	—	—	35
SBR 1712 ^a	32	—	—	—	100	65
Solprene 384 ^a	—	50	—	50	—	—
Solprene 386 ^a	—	—	30	—	—	—
스티렌 (%)	7.5	7.5	7.5	7.5	23.5	15.3
Santocure NS(phr)	0.8	1.1	1.0	1.1	0.9	1.0
加黃體의 物理的 特性						
300%모듈러스(kg/cm ²)	91	93	91	88	91	98
인장강도(kg/cm ²)	202	183	186	179	207	197
신장율(%)	560	510	530	510	550	510
경도(Shore A)(도)	59	59	59	59	58	59
△T, °C 15분일때 ^d	42	39	41	39	42	39
Yerzley resilience(%)	58	60	57	51	55	59
빵구시간(분) ^e	60	35	39	14	17	15
Crescent 인텔강도 100°C, (kg/cm)	37	40	39	39	37	44
마 모 지 수						
12, 875km	106	120	109	129	100	137
Wet Skid Index						
40km/hr	102	102	104	103	108	104
a. 고무탄화수소의 部 : b. 표 1 의 시료 B c. 표 1 의 시료 A d. Goodrich Flexometer: 37.8°C oven, 10.1kg/cm ² 荷重, 0.44cm stroke e. Goodrich Flexometer: 100°C oven, 14.1kg/cm ² 荷重, 0.57cm stroke						

摩耗 試驗

摩耗試驗에 있어서 95/15 比率의 부타디엔/스티렌과 45% vinyl 함량 PBR(試料 B) 混合物은 耐摩耗性이 좋으 것으로 나타나며, 35% vinyl 含量 PBR 과 85/15 比率의 부타디엔/스티렌(試料 D)과의 配合物은 wet skid resistance 에 아무런 영향도 미치지 않고 摩耗性이 우수함을 보여 주고 있다.

이와같은 實驗結果로 부터 結定지을 수 있는 것은 35% vinyl PBR 이 45% vinyl PBR 보다 耐摩耗度가 좋다는 것을 알 수 있다.

이와 反對로 wet skid resistance 는 SBR 1712 보다 약간 低下됨을 알 수 있다.

여러가지 混合比率

표 4 와 그림 1 은 SBR 1712 와 45% vinyl PBR 混合

物의 物理的 特性에 對하여 나타내었다.

加黃體의 物理的 特性 中 vinyl PBR 은 모듈러스와 硬度는 약간의 變化가 있지만 引張強度와 引裂強度는 조금 낮게 나타난다. 그러나 發熱性과 耐빵구性은 SBR 1712 보다 좋은것으로 나타남을 알 수 있다.

트레드의 摩耗에 있어서는 45% vinyl PBR 은 SBR 1712 보다 20% 더 좋음을 알 수 있다. 마지막으로 摩耗率과 cut growth 는 SBR 1712 보다 越等히 優秀할 뿐 더러 wet skid 도 同一함을 알 수 있다.

많은 量의 充填劑와 配合기름을 使用可能

乘用車用 트레드나 Camel 백의 最近 配合에 있어서 카이본 블랙과 配合기름이 多量 使用되고 있는것이 現潮流이다.

표 5 는 SBR 1712 와 35% vinyl PBR 과의 混合物 또

는 各單獨에 對한 物理的 特性을 나타낸 것으로 카아본 블랙 最高 使用量은 110 部, 配合기름은 90 部이다.

Stress-strain 은 45% vinyl PBR 과 同一하지만 發熱性 과 耐蟻구性은 좋지 못하였고 65/35의 vinyl PBR/SBR 1712는 75/45의 카아본 블랙/配合기름 狀態에서는 同一한 方法으로 配合한 SBR 1712 보다 道路上에서 摩

耗率이 24% 向上됨을 알 수 있다.

以上과 같은 實驗結果로 부터 얻을 수 있는것은 多量의 카아본 블랙과 配合기름으로 配合한 加黃體는 SBR 單獨보다 混合配合物이 더욱더 좋은 結果를 얻을 수 있음을 나타내고 있다.

표 4. vinyl Polybutadiene 과 SBR 1712 와의 配合比率

	A	B	C	D	E
45% vinyl PBR ^{a, b}	100	85	65	45	—
SBR 1712 ^a	—	15	35	55	100
스티렌(%)	0	3.5	8.2	12.8	23.5
Santocure NS(phr)	0.9	0.8	0.8	0.8	0.85
加黃體의 物理的 特性					
300 %모듈러스(kg/cm ²)	85	83	94	96	96
引張強度(kg/cm ²)	193	183	196	199	217
伸張率(%)	560	550	540	550	560
硬 度(Shore A)(도)	57	57	56	57	57
△T, °C 15분에서	41	41	42	41	45
Yerzley Resilience(%)	60	59	58	57	52
팽구시간(분)	>60	28	24	34	10
Crescent 引裂 100°C(kg/cm)	30	30	32	32	35
摩 耗 指 數					
12, 875km	120	113	107	106	100
Wet Skid Index					
40km/hr	108	—	110	—	108
Cut growth resistance Index					
12, 875km	151	150	144	99	100
a. 고무탄화수소분					
b. 표 1의 시료 B					

표 5. 카아본 블랙과 配合기름을 多量 使用한 配合

	A	B	C	D	E	F
35% vinyl PBR ^{a, b}	65	65	65	100	—	—
SBR 1, 712 ^a	35	35	35	—	100	100
Philblack N339(phr)	75	100	110	100	75	100
Total HA oil(phr)	45	80	90	80	45	80
스티렌(%)	8.2	8.2	8.2	0	23.5	23.5
Santocure NS(phr)	0.8	1.3	1.4	1.4	0.9	1.3
物理的 特性						
300% 모듈러스(kg/cm ²)	90	89	94	86	84	83
引張強度(kg/cm ²)	190	150	145	148	221	168

伸張率(%)	550	470	440	460	600	540
硬度(Shore A)(도)	59	58	61	59	57	59
ΔT , °C(15분일때)	45	46	51	43	44	46
Yerzley resilience(%)	54	49	45	52	53	43
팽구시간(분)	12	10	8	10	11	8
Crescent 引裂 100°C(kg/cm ²)	35	28	23	30	30	30

摩 耗 指 數

12, 875km	124	100	100	119	100	79
-----------	-----	-----	-----	-----	-----	----

Wet Skid Index

40km/hr	115	116	—	109	106	114
---------	-----	-----	---	-----	-----	-----

Cut Growth resistance Index

12, 875km	127	105	126	97	100	197
-----------	-----	-----	-----	----	-----	-----

. 고무탄화수소분
b. 표 1의 試料 B

3 成分系 配合可能

近年 트레드 配合은 주로 SBR 1712와 cis-PBR 과의 混合으로 널리 利用되고있다. 이와같은 配合에 vinyl PBR 로 SBR 1712 代身 또는 SBR 1712/cis-PBR 混合物에 代置 使用함을 檢討하였다.

이와같은 3 가지 方法(SBR 단독, SBR/cis-PBR 및

SBR/cis-PBR/vinyl PBR)중 표 6은 45% vinyl PBR, 표 7은 54% vinyl PBR의 役割에 對하여 나타내었다.

medium vinyl PBR을 使用한 配合物은 65/35의 SBR 1712/cis-PBR SBR 이나 PBR 單獨보다도 耐發熱 및 耐 蟻子性이 優秀함을 알 수 있었으나 이와 反對로 配合物中 PBR 量이 增加할 수록 引張強度는 低下되는 것 을 알 수 있다.

표 6 45% vinyl 폴리부타디엔 고무로 3 成分系 配合物의 特性

	A	B	C	D	E
45% vinyl PBR ^{a,b}	—	30	45	60	70
cis-4 1203 ^a	35	35	35	20	10
SBR 1712 ^a	65	35	20	20	20
스티렌(%)	15.3	8.2	4.7	4.7	4.7
Santocure NS(phr)	1.0	1.0	1.1	1.0	0.9
Die Swell 121°C(%)	85	77	69	67	69

加黃體의 物理的 特性

300% 모듈러스(kg/cm ²)	95	91	99	96	94
引張強度(kg/cm ²)	205	196	185	190	201
伸張率(%)	520	520	500	500	550
硬度(Shore A)(도)	59	58	58	59	60
ΔT , °C 15분일때	39	37	37	37	37
팽구時間(분)	13	18	20	27	>60
Crescent 引裂 100°C(kg/cm)	35	37	33	33	35
Yerzley resilience(%)	60	63	64	64	62

摩 耗 指 數

12, 875km	100	109	113	99	95
-----------	-----	-----	-----	----	----

Wet Skid Index

40km/hr 100 113 — 99 —

a. 고무탄화수소 部
b. 표 1의 試料 B

표 7 54% vinyl 폴리부타디엔 고무와의 3成分系 配合물의 特性

	A	B	C	D	E	F	G
54% vinyl PBR ^{a,b}	—	30	45	60	70	100	—
cis-4 1203 ^a	35	35	35	20	10	—	—
SBR 1712 ^a	65	35	20	20	20	—	—
스티렌(%)	153	8.2	4.7	4.7	4.7	0	23.5
Santo cure NS(phr)	1.0	1.1	1.1	1.0	0.9	0.95	0.9
Die Swell 121°C(%)	90	69	66	61	55	53	91
加黃體의 物理的 特性							
300% 모듈러스(kg/cm ²)	88	93	94	91	89	81	85
引張強度(kg/cm ²)	197	190	180	185	186	183	210
伸張率(%)	560	510	490	510	530	560	600
硬度(Shore A)(도)	58	59	58	59	59	58	58
ΔT, °C 15분일때	40	38	38	38	40	41	43
Yerzley Resilience(%)	57	59	60	59	58	57	52
팽구時間(분)	10	17	24	43	19	32	10
Crescent 引裂(kg/cm)	39	35	33	32	32	30	32
Gehman 어는점(°C)	-64	-65	-64	-57	-52	-48	-46
靡 耗 指 數							
12, 875km	100	102	105	93	83	77	77
. 고무탄화수소 部							
. 표 1의 試料 B							

트레드의 靡耗指數

트레드의 靡耗指數는 그림 2에서와 같이 SBR 1712 代身 30 또는 45 部의 medium vinyl PBR로 配合한 것이 좋다는 것을 알 수 있다.

段階的으로 cis-PBR을 35에서 20, 또는 10 部로 減少시키면 트레드의 靡耗가 나빠지는데 이와같은 理由는 45% vinyl PBR보다 靡耗性이 좋지 못하다는 것을 알 수 있다.

30 部의 45% vinyl PBR로 3成分系 配合한 것은 매우 관심사항인데 이것은 65/45의 SBR/cis-PBR 配合物보다 耐靡耗度가 좋을 뿐 만 아니라 wet skid resistance도 거의 같거나 보다 좋은것으로 나타나기 때문이다.

그림 3은 54kg vinyl PBR로 3成分配合하거나 單獨으로 配合한 것이 SBR 1712과의 耐靡耗度가 同一한 것으로 나타났으며 또한 cis-PBR을 減少시키면 耐靡耗

도도 감소함을 알 수 있다.

이때까지의 그림들을 한데 묶어 그려보려는 vinyl 含量에 對한 影響을 推測할 수 있는데 이와같은 結果를 그림 4에 나타내었다.

이 그림에서 55% vinyl PBR과 SBR 1712가 耐靡耗性이 가장 가까운 값을 나타남을 알 수 있으므로 트레드의 마모율을 向上시키고자 할 때에는 카아본 블랙과 配合기름의 量을 많이 加하고 vinyl 含量이 적은 vinyl PBR을 使用함이 妥當하다.

耐팽구 및 耐미끄러짐性

45~55% vinyl PBR에 耐팽구性이 좋다는 것을 알 수 있다.

一部 또는 全部 vinyl PBR로 代置한 配合物은 SBR 1712 單獨 또는 cis-PBR/SBR 혼합물보다 耐팽구性이 몇 배 좋을음을 알 수 있다.

이와같은 medium vinyl PBR의 特徵과 長點으로 因하여 天然고무가 全적으로 利用되는 部分에 合成고무가 擴張되어 使用可能함을 示唆해 주고 있다.

耐미끄름 測定은 正確히 시험하기 힘들다 45~55% vinyl PBR이 cis-PBR/SBR 1712 混合物과 同一하였다.

타이어産業아닌 다른 部分에서의 應用

타이어 工業 이외의 여러 部分에서도 많은 量의 스티렌이 使用되므로 이것이 消費되는 곳에 vinyl PBR로

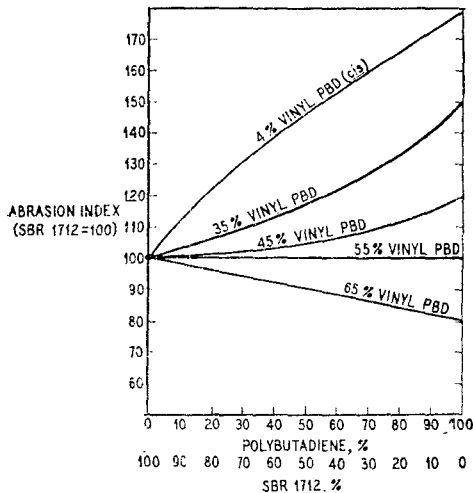


그림 4. SBR 1712와 vinyl PBR의 트레드磨耗의 效果
代置使用하므로써 스티렌의 消費경향을 감소시킬 수 있다.

표 8은 工業部品에 使用되는 配合例를 列擧하였다.

표 8 工業部品에 應用되는 配合例

큰베어 벨트용	
고무	100
N 347 블랙	50
아연화	3
HA oil	3
스테아르 산	2
Flexzone 6H	1
Wingstay 100	1
Sunolite 127	1
Sunolite 666B	0.5
Santocure	0.8
D P G	0.1
유 황	1.5
	<u>163.9</u>
투명 신발창	
N oil MB	68.8
Solprene 203	50

Hi Sil 233	65
Sunthene 310	12
아연화	2
스테아르 산	1
AO 2246	1
Glycol	3
Hexamine	1
유 황	1.9
D P G	1.5
Zenite	0.8
	<u>208.0</u>

防衝材

HA oil MB	137.5
N 330 블랙	100
아연화	5
스테아르 산	2
HA oil	20
Santocure NS	1.5
Monex	0.3
유 황	1.5
	<u>267.8</u>

V 벨트용 配合

HA oil MB	50
SMR-5L	50
N 550 블랙	60
N 990 블랙	40
아연화	5
Pentalyn H	5
스테아르 산	2
HA oil	4
Agerite resin D	0.5
Flexamine G	1
D P G	0.25
Santocure	1.1
유 황	2.25
	<u>221.1</u>

耐候用 stripping

N oil MB	137.5	→
고 무	—	100
Circo Light oil	40	60
N550 블랙	75	75
Dixie clay	75	75
Petrolatum	2	2
아연화	4	4
스테아르 산	2	2
Agerite Superlite	1.5	1.5
Sunolite 666B	6	6
Sunolite 127	2	2
Piccodiene 2215	10	10

유 황	2.75	2.75
Santocure	1.8	1.8
Monex	0.5	0.5
	360.05	342.55

표 8에서와 같이 석탄, 광석 또는 그 밖의 磨耗에 影響을 주는 콘베어 고무벨트 製造에 45% vinyl PBR 과 SBR 을 70/30 으로 配合하여 使用될 수 있다.

표 9 는 콘베어 고무벨트용 配合과 加黃特性에 對하여 나타내었다.

3 가지 모두 配合도중 어떠한 障害도 없이 잘 되었으며 70/30 인 vinyl PBR 과 SBR 이 무우니 점도가 가장 높았다. 이 점으로 보아 70°C 에서 로울러의 Banding 을 할 수 있음을 보여 주었고 加黃體도 混合物이 SBR 單獨과 거의 同一한 수치를 나타내지만 약간 낮은 모듀러스, 인장강도 그리고 引張強度를 보여주었다.

耐發熱性和 NBS 磨耗試驗中 vinyl PBR/SBR 이 다른 것 보다 좋은 수치를 나타내었다. 이와같은 點으로 보아 SBR 이 利用되는곳에 medium vinyl PBR 로 代置使用하면 物理的 特性을 維持하면서 製品을 만들 수 있음을 나타낸다.

신발용 밀창配合에 있어서 油展 SBR 대신 油展 45% vinyl PBR 을 使用하면 무우니粘度나 配合時間等이 같았다.

표 10 은 스티렌함량을 줄이면서 透明고무창을 만들 수 있음을 나타내고 있다. 特別 NBS 磨耗試驗에서도 좋은 結果를 보여주며 濕한 表面에 어떠한 摩擦도 잃지않아 구두창 및 굽에 安全하게 使用할 수 있다.

표 9 콘베어 고무벨트용 vinyl PBR

45% vinyl PBD ^a	70	—	—
SBR 1204	30	100	—
SBR 1502	—	—	100
스티렌 (%)	7.5	25	23.5

Banbury mix

Mill banding	良	優	優
Mooney, ML ₁₋₄ at 100°C	84	75	71

加黃體의 物理的 性質

300% 모듈러스(kg/cm ²)	112	123	123
引張強度(kg/cm ²)	207	232	260
신장율(%)	500	530	540
Crescent 引裂 at 70°C(kg/cm)	35	51	32
ΔT, °C 15분에서	44	49	47
Yerzleyresilience(%)	62	61	56
硬度(Shore A)(도)	66	65	65
NBS 磨耗指數	162	100	76

加黃條件: 153°C에서 30분

표 1의 試料 D

표 10 透明用 신발창용 vinyl PBR

SBR 303	50	50	50
45% vinyl PBD ^{a,b}	50	50	—
SBR 375 ^a	—	—	50
Trimethylalpropane	3	—	—
Diethylene glycol	—	3	3
스티렌 (%)	24	24	36.5

Banbury mix

Mill banding	.	.	.
Mooney, ML ₁₋₄ (100°C)	77	89	90

加黃體의 物理的 性質

300% 모듈러스(kg/cm ²)	32	33	29
引張強度(kg/cm ²)	130	135	146
Crescent 引裂 at 27°C(kg/cm)	35	35	35
Yerzley Resilience(%)	56	54	56
硬度(Shore A)(도)	70	73	74
NBS 耗摩指數	121	127	100
Wet Skid Index	112	104	100

加黃條件: 145°C에서 20분

a. 고무탄화수소 부

b. 표 1의 試料 C

防衝材配合은 표 11에서와 같이 SBR 代身 vinyl PBR 로 代置使用할 수 있음을 보여준다.

45% vinyl PBR 은 SBR 1712 代身 使用하거나 SBR 과 함께 2/3 程度 代置 使用할 수 있음을 보여주고 있다.

표 11 防衝材用 vinyl PBR

45% vinyl PBR ^{a,b}	68	—
SBR 1712 ^a	32	100
스티렌 (%)	7.5	23.5

Banbury mix

配合時間(분)	3.5	3.5
Mill Banding	.	.
무우니粘度 ML ₁₋₄ (100°C)	75	61

加黃고무의 物理的 特性

300% 모듈러스(kg/cm ²)	135	123
인장강도(kg/cm ²)	169	186
Crescent at 引裂 27°C(kg/cm)	47	49
Yerzley Resilience(%)	50	47
硬度(Shore A)(도)	66	64

加黃條件: 153°C에서 30 분

a. 고무탄화수소 부

b. 표 1의 試料 B

自動車用 耐候性 창틀고무配合용 표 12에서와 같이 SBR 대신 油展 45% vinyl PBR 과 非油展 vinyl PBR 이 全部代置使用可能함을 나타내는 좋은 例의 하나이다.

medium vinyl PBR 로 代置한 製品은 配合過程에서 SBR 보다 溫度가 上乘하는 경향이 있지만은 配合時間은 SBR 과 거의 같았다.

根本的으로 medium vinyl PBR 과 SBR 과의 差異는 壓出過程에서 die-swell 이 크며 또한 引裂強度가 보다 조금 낮다는 點이다.

표 12 自動車用 耐候性 창틀고무用 vinyl PBR

	oil masterbatch		무기물 配合	
45% vinyl PBR	137.5 ^a	—	100 ^b	—
SBR 375	—	13.75	—	—
SBR 1204	—	—	—	100
스티렌 (%)	0	25	0	25

Banbury mix

Mill Banding	良	良	良	良
무우니粘度 ML ₁₋₄ (100°C)	29	25	23	15
壓出作業, 121°C, Garvey Die				
g/min	42	49	49	43
g/cm	0.63	0.53	0.55	0.44

加黃고무의 物理的 性質

300% 모듈러스(kg/cm ²)	60	59	60	75
引張強度(kg/cm ²)	109	109	105	103
伸張率(%)	510	600	540	440
Crescent 引裂, 27°C에서 (kg/cm)	19	28	23	26
Yerzley Resilience(%)	70	71	61	60
硬度(Shore A)(도)	49	46	54	52

加黃條件: 163°C에서 30 분

a. 표 1의 試料 C

b. 표 1의 試料 D

V형 고무벨트 製造에 使用되고있는 50/50의 SBR 1712와 SMR-5L 천연고무 混合物 代身 油展 46% vinyl PBR 로 試驗해 보았다. 이에 對한 基本配合 및 物理的 特性에 對한 데이터는 표 13과 같다.

이 結果에 依하면 配合時間도 SBR 과 같이 짧고 配合作業도 매우 좋았으나 무우니 粘度는 높았다.

壓出速度와 狀態는 比較가 될 만한 結果가 나왔다.

加黃고무의 物理的 性質에 있어서 加黃劑의 調節없어도 利用되며 모듈러스는 약간 낮은 수치를 나타내지

만 引張強度等은 比較될만 하다.

medium vinyl PBR 은 SBR 보다 耐嚙구(피로)性 및 flex life 가 좋은 것으로 나타났으며 모듈러스로 보아 加黃速度가 약간 느린 缺點도 아울러 가지고 있다. 그러나 히스테리시스는 매우 優秀함을 보여주었다.

動的試驗에서도 SBR 1712代身 油展 vinyl PBR 을 使用하며는 스티렌을 節約하면서도 優秀한 수치를 나타내었다.

표 13 V형 고무벨트용 vinyl PBR

45% vinyl PBR ^{a,b}	50	—
SMR-5L	50	50
SBR 1712 ^a	—	50
스티렌 (%)	0	9

Banbury mix

Mill Banding	優	優
무우니粘度 ML ₁₋₄ (100°C)	78	59
壓出作業, 82°C, Garvey Die		
g/min	88	93
g/cm	0.72	0.73

加黃고무의 物理的 性質

200% 모듈러스(kg/cm ²)	134	148
引張強度(kg/cm ²)	176	179
引張強度, 100°C에서(kg/cm ²)	93	115
Crescent 引裂, 27°C에서 (cm/kg ²)	16	20
ΔT, (°C) 15분에서	41	43
Dynamic 모듈러스(kg/cm ²)	123	137
Yerzley Resilience(%)	57	51
嚙구時間(분)	21	12
Ross flex	>100	13

加黃條件: 149°C에서 20 분

a. 마스터벳치량

b. 표 1의 試料 B

結 論

溶液 또는 乳化重合의 SBR 代身 medium vinyl(vinyl 含量: 35~55%)PBR이 타이어 工業이나 다른 分野에 代置使用可能함을 上記 試驗에서 보여 주었으며 vinyl 含量에 따라 使用用途도 選擇의으로 使用可能함을 알 수 있다.

54% vinyl PBR이 타이어 製造에서 SBR 과 同一한 摩耗수치를 나타내지만 45~50% vinyl PBR이 모든 物性으로 보아 오히려 適當하다고 思慮된다.

結論의으로 보아 石油化學産業의 原資材 不足現像으로 SBR 代身 vinyl PBR 로 部分的 또는 全部 代替使用

可能하지만 SBR 과 比較해보면 製造工程上 또는 物理의 特性에 對한 長短點도 함께 갖고 있다. 앞으로 더 욱더 改善하고 研究하면 SBR 代置 品目으로써의 低邊 擴大도 勿論 스티렌의 節約으로의 SBR, 安價 또는 引下시킬 수 있는 結定的 要素가 될 것이다.

알 린

本 技術資料는 고무工學會 會員諸位에게 조금이나마 도움이 될 기회를 마련하고자 Rubber Age, 107, 27 (1975)의 medium vinyl Polybutadiene/SBR blends 를 발 채번역한 것이다.

參考資料

- (1) Elliott, R.E., *Rubber Age* 106 #2 64(1974)
- (2) Wett, T., *The Oil and Gas Journal*, 72, #10, 73(1974)
- (3) *Chemical marketing reporter*, Feb., 18(1974)
- (4) Hall, J.R., *Rubber and Plastics News*, 18, 28 (1974)
- (5) Morton, M., *Rubber Technology*, van Nostrand Reinhold Co.(1973)
- (6) "1973 Review and 1974 Preview." *Rubber Age*, 106, #1, 38(1974)
- (7) Railsback, H.E., and Zelinski, R.P., *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 25, #6, 254(1972)
- (8) Engel, E.F., *Rubber Age*, 105, #3 25(1973)
- (9) Nordseik, K.H., *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 25, #3 87(1972)
- (10) Duck, E.W., *European Rubber Journal*, 155, #12 38(1973)
- (11) Railsback, H.E., Haws, J.R., Cooper, W.T., and Tucker, J.H., *Rubber World*, 148, #1 40(1963)

<Page 83에 이어서>

生고무의 老化는 加工製品의 老化와는 달리 乾燥工程 中の 熱化를 防止하고 貯藏期間 中の 老化를 防止하 기 위한 目的이기 때문에 그 次元을 달리한다. 生고무 를 공기순환에 依한 促進熱老化를 시켰을 때의 結果는 表6 및 그림 7과 같다. 즉 老化時間이 경과함에 따라 硬化現像이 일어나 Mooney 값이 上昇하게 된다. 그 上 昇경향도 老化防止劑가 많은쪽이 늦음은 當然하다. 參 考로 生고무의 90°C에서 1日間의 促進熱老化에 依한 Mooney 上昇値는 常溫에서 6個月間의 貯藏期間에 해 당함을 添言해 둔다.

한편 進促進熱老化에 依한 色相의 變化는 老化時間에 따라 漸次 짙은 암갈색으로 變하나 老化防止劑 含量 에 따른 差異는 식별키 어려웠다.

7. 맺는말

本 試驗結果를 보다 効果의으로 精密하게 施行키 위

하여 세심한 計劃과 注意를 하였으나 그 結果는 多少 一括性이 없는 감이 없지않으며 또한 充分한 Data가 되 지 못했음을 遺憾으로 생각한다. 또한 生고무의 化學 特性中 Micro 構造, 分子量分布 Gel Content 등 여러가 지 角度에서 檢討를 試圖했으나 試料準備가 어렵고 또 測定裝置도 없기 때문에 本試驗에서 除外된 것이 아쉽 다.

그러나 미흡한 本 試驗資料가 原料고무에 대한 化學 特性値를 理解하고 나아가 加工作業時 이 資料가 조 금이라도 加工作業에 도움이 되어 주었으면 하는 마음 간절하다.

끝으로 本 試驗을 위하여 적극 助言해 주신 간부님 께 감사드리며 本 試驗을 담당해 주신 製品分析室 여 러분께 감사드립니다.