

3.3.2. Styrene Butadiene Rubber(SBR)



- 3.3.2.1.SBR?
- 개발 ; 1929년 75;25 Butadiene과 Styrene의 고온(50°C),emulsion 공중합물 개발
- Hot E SBR ; 고온,고분자량. 40~50°C. OilExtended SBR에 주로적용.
- Low ESRB ;저온, 저분자량, 5~10°C. 전체의 80% 이상.

SBR의 생산

1. 1937년 독일,
2. 1942년 미국,

표준품은 Butadiene 75%, Styrene 25%

국제합성고무생산자협회(IISRP)의 [분류방식](#).

series no	SBR종
1000	Hot Rubber
1500	cold rubber
1600	Cold rubber이면서 Oil이 14phr이하 함유된 carbon master batch
1700	Cold rubber/oil master batch
1800	Cold rubber이면서 oil이 14phr이상의 carbon mater batch
1900	High styrene emulsion master batch
2000	Hot latex
2100	Cold latex

- 3.3.2.1.SBR 주요 GRADE

- 1500 ;SBR의 대표 grade로서 오염성이있어 백색제품 사용은 어렵지만 점착성, 우수한가공성, 力學物性은 SBR중에서 가장우수.
- 1502 ; 비오염성으로 색상고무배합에 적용되며, 물리적특성은 1500과 거의 유사.
- 1507은 1502에서 무늬점도를 낮게 조정한 grade로서 금형흐름성이 우수하여, transfer 성형,사출성형에 유리.
- Polymer의 분자량이 높아지면 물성은 우수하지만, 가공성이 저하.
- 1707,1708,1712,1778 ; 고분자량의 SBR latex에 oil을 유화상태로 혼합하여 제조하여 역학물성을 향상시키면서 가공성을 개선한 grade.
- 1712는 aromatic oil을 함유하여 있어 오염성은 있지만, 점착성,가공성이 우수하고, 역학적 특히 내마모성이 우수하여 tire의 tread고무, 산업용품고무 소재로 활용.
- Napthalic oil SBR은 비오염성이지만, 충분한 소련이 필요하며, 밝은색상,투명고무제품에 활용.
- 1808, 1833,1839 ; oil carbon master batch 제품
 - > 고분자량 SBR latex에 oil carbon을 유화상태로 분산 공응고시켜 wet master batch로 만든 grade.

- 3.3.2.2.E-SBR
- 중합온도에 의한 영향
 - 1) Cold polymerization은 적은 chain branching을 가지므로 가공성에도 유리하다.
 - 2) Cold polymerization이 hot polymerization보다 가공성이 우수하다.

Cold rubber(polymerization)	Hot rubber(polymerization)
<p>가공성이 우수</p> <ul style="list-style-type: none"> - 롤에 쉽게 감기고, - 카렌다나 압출작업이 용이하고, - 아주 우수한 표면을 갖는 tire compound가능. - 고온 혼합방식에 유리 	<ul style="list-style-type: none"> - Cold rubber 에 비하여 보다 많은 chain을 갖게 되어 green strength가 우수.

- 구조와 특성에 미치는 영향-무늬점도의 영향
 - 1) **E-SBR ;E-SBR**의 넓은 분자량 분포에 비하여 부분적으로 긴 고분자쇄를 가지고 있어서 가공성이 향상되지는 않는다.
 - 2) **Cold polymerization**은 적은 **chain branching**을 가지므로 가공성에도 유리하다.
 - 3) **Cold polymerization**이 **hot polymerization**보다 가공성이 우수하다.
 - 4) **E-SBR**의 상용화제품
 - 1) 무늬점도 **ML1+4,100°C ; 30~120**, 분자량 ; **250,000~800,000**
 - 2) **Oil** 또는 **carbon master** 벤티치 형태로 공급되고 별도의 소련공정은 필요하지 않다.
 - 3) 무늬점도와 고무특성

저 무늬 점도	고 무늬 점도
혼합시 롤에 쉽게 감긴다. 약품혼합이 용이하다. 쉬트 카렌다링 압출이 용이하다. 적은 량의오일과 충전제혼합	많은 량의 오일,충전제혼합이 가능하여 경제적인 재료가능. Green strength 가 높다.
Green strength 가 낮다. 비교적 물리적특성이 낮다	가황체 내부에 기공이 적다. 탄성이 우수하고, compression set 가 낮다.

- styrene의 함량과 유화제의 종류가 미치는 영향.
 - 일반 SBR Tg ; -50°C

Styrene % ↓	Styrene % ↑
내한성 향상 탄성 향상	내마모성 향상 내유성 향상
내유성 저하 내마모성 저하	내한성 저하 탄성저하

- 유화제 종류의 영향

Rosin acid	Fatty acid
미가황고무의 점착성 향상	비오염성
가황물에서의 오염변색	점착성 부족

★ Fatty 와 rosin acid의 병용

- **3.3.2.3.L-SBR**

- 사용자의 요구설계에 의한 중합이 가능 ; **Liquid SBR(S-SBR)**

- 1) **L-SBR high 1,2함량 SBR**

- 1) Styrene의 중합과 같이 vinyl기의 영향으로 1,2butadiene의 영향이 매우 높다.
- 2) E SBR/ BR(60;40)의 blend를 하는 경우 Tg를 -70°C까지 가능.
- 3) Styrene과 1,2 butadiene을 조절하여 중합하면 tire tread 용으로 주문자 중합이 가능.

- 2) **L-SBR random**

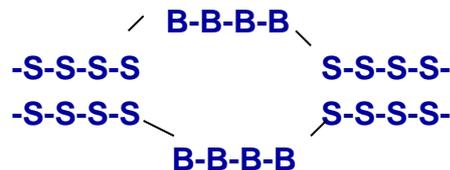
- 1) E-SBR과는 cis 1,4 butadiene이 많은 것을 제외하곤 유사한 특성.
- 2) E-SBR보다 long chain을 갖고 있어 가공성이 어렵지만,
- 3) 가황후에는 E-SBR보다 내마모성, 동적구동하에서의 낮은 heat build up(築熱)

- 3) **L-SBR Segmented**

- 1) -75°C의 butadiene과 +70°C의 styrene의 구조로 매우 가공성이 우수하며,
- 2) E-SBR로 일부를 대체할 수가 있다.
- 3) 가황체의 특징은 매우 내 마모성이 우수하다.

- 4) **Tri-Block L-SBR**

- 1) SBS 구조는 별도의 가황 공정없이 SBS의 말단 물리적으로 탄성체 특성.
- 2) 이 말단의 tyrene은 가황구조와 유사한 영향을 주게되고, butadiene은 탄성에 영향.
- 3) 가열온도 75°C 부근에서 연화되며, 냉각하면 다시 탄성을 회복.



- 3.3.2.4. SBR의 배합설계
- ① blend ;SBR의 비극성 구조로 많은 비극성고무와 특성별 **blending**하여 사용.
 - BR 또는 NR blend ; tire 배합에서 매우 중요한 요소.
 - SBR + BR -> 내마모성을 향상시키면서 동적거동에서 축열을 방지.
 - NBR과는 낮은 styrene SBR을 blend.
- ② 가황제
 - NR 과 달리 SBR은 적은량의 황과 많은 량의 촉진제가 필요.
 - 황 함량이 많은 고경도 배합에서 황의 blooming 문제를 개선하기 위하여 insoluble S을 사용.
 - 황 공여제(sulfur donor)등은 EV 나 semi-EV가황에서 중요한 역할을 한다.
- ③ 촉진제 ;SBR 에서 가장 중요한 가황촉진제는 가공성이 우수한 Sulfenamide와 MBTS
 - 이들 촉진제는 OTOS, dithiocarbamates, thiurams 또는 guanidines과 잘 반응.
- ④ 지연제 ;가황의 속도조절을 위하여 산류의 가황제, 지연제를 이용하여 가황속도를 조절.
 - 1) N-(cyclohexylthio)-phthalamide
- ⑤ 노화방지제
 - 원료중합공정에서 기본적인 노화방지제를 첨가.
 - 특별히 요구되는 사용조건 ‘ 햇볕에 노출, 고온, 동적조건에는 별도의 노화방지제를 설계.
 - 산화방지효과 ; p-phenylene
 - 동적내구성 ; p-pheneyle di amine, IPPD
 - 특별히 고온 내구성 ; TMQ, or ODPA or MBI과 병용.
 - Steam 내구성 ; MBI
 - 밝은색 가황물 ; 비오염 노화방지제인 bisphenol, phenol or MBI
 - 내 Ozone특성 ; enol ether+ microcrystalline wax

- ⑥ fillers (충전제, 보강제)
 - SBR은 고무자체 물성은 CR,NR보다 낮지만, 동일비율로 보강제로 보강하면 CR,NR의 보강된 고무와 유사한 물리적 특성을 갖는다.
 - 고함량의 충전이 필요한 경우 master batch grade를 사용하면 공장의 효율을 향상.
 - SBR에 silica를 보강하면 내마모성이 우수하면서 인열강도가 높은(인열지연) 재질가능.
- ⑦ 연화제(softners)
 - NR의 연화제 사용과 매우 유사하며, 광물유인 Paraffinic, aromatic 오일이 주로 사용.
 - 동식물유도 중요한 연화제.
- ⑧ factice ; 고무의 가공성과 green strength를 향상시키기 위하여 NR과 유사하게 사용.
- ⑨ 수지 ; NR보다 매우 낮은 점착성으로 수지사용이 불가피하지만, SBR자체 중합에서 사용한 rosin acid가 점착성을 보완하기 때문에 소량의 KORESIN, rosin,tar등을 사용.
- ⑩ 가공조제 ; 혼합공정중의 분산향상, 작업성을 위하여 가공조제를 사용한다.
 - stearic acid, calcium or zinc soap, residu fatty alcohol, pentaerythriol tetrastearate.

- **3.3.2.5. SBR의 가공방법**
- **▷ SBR의 가공방법은 NR과 같이 일반적인 고무가공기계를 사용한다.**

- 3.3.2.6. SBR의 특성
- 3.3.2.6.1. E-SBR 가황물의 특성
- ▷ 물리적 특성
 - E-SBR의 가황물의 인장강도는 filler의 종류와 량에 결정된다.
 - 보강제로 NR정도의 물리적특성을 얻을 수 있지만 인열강도,탄성은 NR보다 약하다.
 - Compression set ; 대부분의 고무가황체에서 매우 중요한 요소로서,
 - 적절한 보강과 가황제 및 가황속도로 매우 낮은 Cs 가능.
- ▷ 동적특성, 노화특성, 내마모특성
 - SBR은 NR보다 내열성,동적특성이 훨씬 우수하지만, 특수처방을 하지 않은 SBR은
 - 동급의 NR과 같이 내오존, 내후성이 매우 나쁘다.
 - 적정 내열, 내오존성을 위하여는 적합한 배합처방이 필요.
 - EV or Semi EV가황이 매우 유효.
 - E-SBR은 내 reversion효과가 있으며, 내열배합인 경우 NR보다 약 20°C 높은 내열성을 가진다.
 - E-SBR은 내마모성이 NR보다 매우 우수하여, 승용차 tire배합에 약 15% 혼합한다.
 - E-SBR의 우수한 내마모성과 내열특성을 활용하여 많은 적용분야에서 NR을 대체.
 - 동적특성에 NR에 비해 열축적이 많지만, NR보다 우수한 내열특성을 가진다.
 - 고속주행에서 발생하는 열이 E-SBR의 낮은 열전도성으로 축열되는 것을 방지하기 위하여
 - BR, NR,IR과 브렌드한다.
- ▷ 전기적 특성
 - E-SBR은 비극성고무 가황체이므로 낮은 열전도성을 갖는다.
 - 노화된 E-SBR은 NR보다 낮은 열전도를 갖는다.
 - E-SBR의 전도성은 남은 유화제나 전해액의 정도에 따라 변화.
- ▷ 내약품성
 - 내 비극성용제, 약산 약염기에 견디며, 가솔린에는 기름,유지에는 팽윤하며 NR보다는 조금덜 팽윤.

- 3.3.2.6. SBR의 특성
- 3.3.2.6.2. L-SBR 가황물의 특성
- 1) Random 분포된 styrene L-SBR의 특성
 - - E-SBR보다 낮은 동적열축적, 아주 우수한 내마모성.
 - 잔류 유화제가 없으며, 낮은 물 흡수성과 특히 전기절연성이 우수.
- SBR 특유 냄새가 없고, 밝은 색 제조가능.

- E-SBR의 NR보다 물리적, 내열, 내노화성이 우수하나, 내 오존노화는 NR보다 나쁘다.
- E-SBR 의 내열노화성을 향상시키기 위하여 NR과 같이 많은 양의 내노화 방지제를 첨가하여야 한다.

- **3.3.2.6. SBR의 특성**
- **3.3.2.6.2. S-SBR 가황물의 특성**
- 1) E-SBR보다 열이력이 낮고 내 마모성이 우수하다.
- 2) E-SBR보다 유화제등이 적어 순도가 높아, 전기 절연성이 우수하며, 물의 흡수력이 낮다.
- 3) 냄새가 거의 없고, 밝은 색상 고무 제품에 유리하다.

3.3.2.6.3. Oil extended(OE) SBR 과 Carbon masterbatch.

- 1) OE – SBR (Oil Extended SBR) ; 고분자량 SBR에 오일을 25~30% 첨가하여 나온 제품.
- 2) OE – SBR은 특히 tire재질로 사용되는 경우 우수한 접지력과 저소음성을 갖는다.

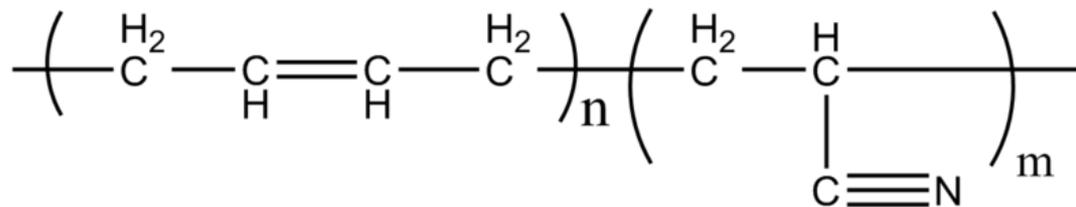
- 3.3.2.7. SBR의 용도.
- E-SBR은 일반적으로 BR과 브렌드하여 사용한다.
- E-SBR 단독만으로도 우수한 특성을 갖고 있지만, 고하중, 고속용 타이어에는 동적열축적이 심하여 단독으로 NR, IR 또는 BR과 브렌드하여 사용한다.
- 다른 용도로는 벨트, 신발창, 성형제품, 전선피복용, 고무롤, 의료용품, 위생용품, 식품포장등에 사용된다.

- **3.3.2.8. SBR의 경쟁고무들,,,**
 - NR
 - IR
 - BR

3.3.3. Acrylonitrile Butadiene Rubber, Nitrile rubber(NBR)

3.3.3.1. NBR의 일반적인 사항들,

- 1930년 처음 개발된 NBR은 그 이전의 고무 NR,SBR에 비하여 혁신적인 내유성을 갖는 고무로 각광.
 - 넓은 범위의 상용제품
 - 1934년 독일. Leverkusen. BAYER(현재 LANXCESS)
 - 1939년 미국 Goodrich ('HYCAR' 현재 ZEON)
- NBR은 acrylonitrile의 함량에 따라서 grade가 분류. 18% ~ 51%
- NBR의 구조,



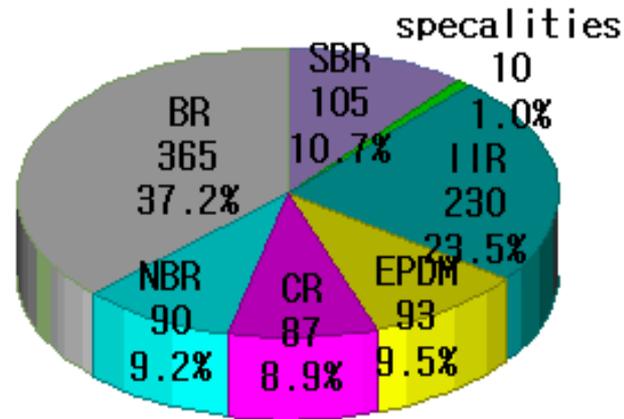
Butadiene

Acrylonitrile

- 3.3.3. Acrylonitrile Butadiene Rubber, Nitrile rubber(NBR)

- 3.3.3.1. NBR의 일반적인 사항들,

합성고무 회사A <Solid rubber according to product:total=980>



- 산업발전과 요구되는 특성으로 매우 다양한 NBR 제품들이 개발되었고, 상당한 내열특성이 가능하게 되었다.

- **3.3.3. Acrylonitrile Butadiene Rubber, Nitrile rubber(NBR)**
 - 3.3.3.2. NBR의 제조에 대하여,**
 - ▷ 내열성 고무 재질을 설계하기 위하여는,
 - 안정제의 선택이 중요!

- **3.3.3. Acrylonitrile Butadiene Rubber, Nitrile rubber(NBR)**

- **3.3.3.3. NBR구조가 특성에 미치는 영향,
(가황된 고무에 영향을 주는 요소들)**

- **Acrylonitrile의 함량 ; 내유성, 내한성
(Acrylonitrile 함량 ; 18 ~ 51%)**
 - **중합온도 ; 저온,고온 중합**
 - **chain 변형제 ; (무니점도와 가공성)**
 - **안정제(색상과 저장안정성,, 내열성)**
 - **gel ; 가공성**
 - **반응성분의 함유 ; 황,촉진제없이 가황이 가능 원료
(주로 latex에 적용)**
 - **가소제 추가**
 - **PVC와의 Blend**

- **3.3.3. Acrylonitrile Butadiene Rubber, Nitrile rubber(NBR)**

- **3.3.3.3. NBR구조가 특성에 미치는 영향,
(가황된 고무에 영향을 주는 요소들)**

- **Acrylonitrile의 함량 ; 내유성, 내한성
(Acrylonitrile 함량 ; 18 ~ 51%)**
 - **중합온도 ; 저온,고온 중합**
 - **chain 변형제 ; (무니점도와 가공성)**
 - **안정제(색상과 저장안정성,, 내열성)**
 - **gel ; 가공성**
 - **반응성분의 함유 ; 황,촉진제없이 가황이 가능 원료
(주로 latex에 적용)**
 - **가소제 추가**
 - **PVC와의 Blend**

- 3.3.3. Acrylonitrile Butadiene Rubber, Nitrile rubber(NBR)

- 3.3.3.3. NBR구조가 특성에 미치는 영향,

- ▶ 점도 (Viscosity) ; NBR의 점도는 가공성에 영향을 주며,
 - 내유성 • 내열성에는 영향을 주지 않는다.
 - 매우 낮은 점도 액상 NBR은 NBR과 blend하여 사용하면 가황중, 가황된 제품에서 휘발이 되지 않는 장점.
 - ▶ 중합온도 ; 저온중합보다 고온중합이 무늬점도가 낮다.
=> 중합온도와 가공성에 영향을 준다.
 - ▶ precrosslinking NBR ; 일반NBR에 divinyl benzene으로 가교시킨 것을 소량 첨가하면 미 가황고무의
 - 치수 안정성을 향상시키고,
 - 가황 고무의 용제추출을 낮출 수 있지만,
 - 가황 물성은 일반 NBR보다 나쁘다.

- 3.3.3. Acrylonitrile Butadiene Rubber, Nitrile rubber(NBR)

- 3.3.3.3. NBR구조가 특성에 미치는 영향,

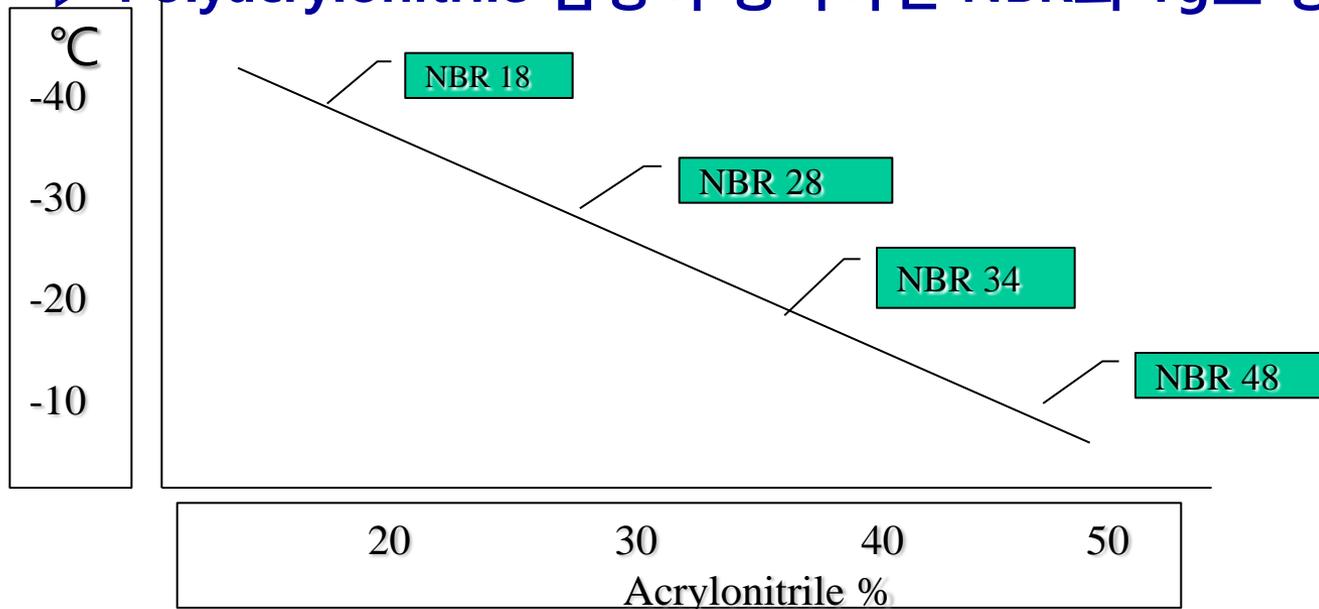
- ▶ Acrylonitrile의 함량

유리전이 온도 glass transition temperature ; T_g , °C

Polyacrylonitrile T_g ; +90°C

Polybutadiene T_g ; -90°C

▶ Polyacrylonitrile 함량이 증가하면 NBR의 T_g 도 상승.



- **3.3.3. Acrylonitrile Butadiene Rubber, Nitrile rubber(NBR)**
 - 3.3.3.3. NBR구조가 특성에 미치는 영향,**

