

3.3 Polymers

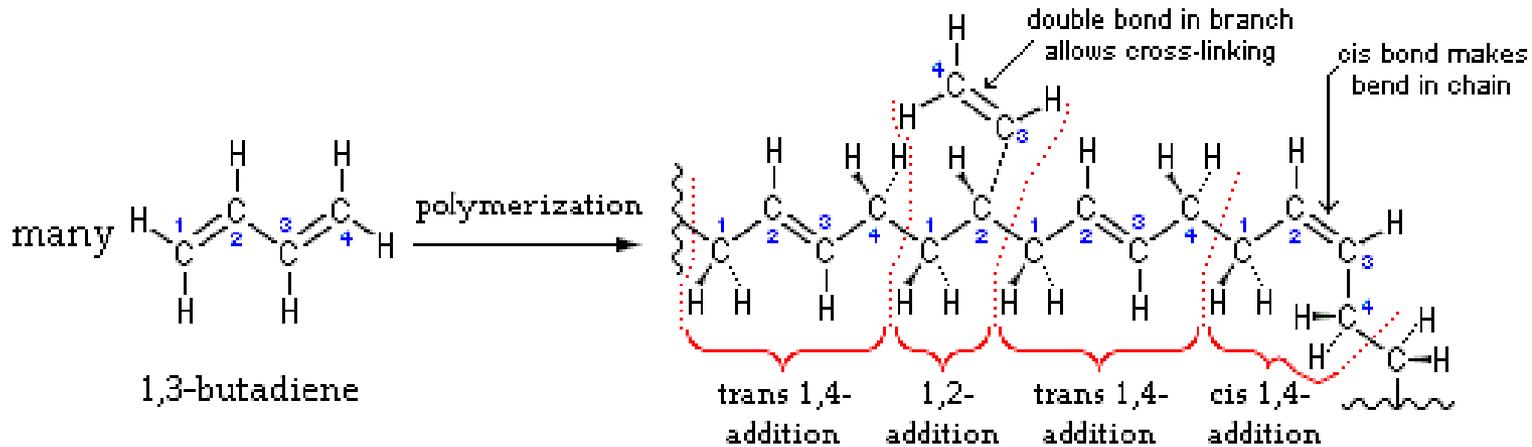
3.3.1 BR

2012. 10

김창희

3.3.1.1 polybutadiene Rubber(BR) 의 일반적인 사항

- ▶ 20세기초 합성고무연구자는 SBR, BR을 동시에 개발시도.
- ▶ Butadien을 Natrium으로 중합하여 온 이름 Buna-(초기개발만성공 상업화는 실패)
 - Ziegler-Natta, Alkyl lithium 촉매 중합이 상업화성공 → solution BR
 - 타이어배합용으로 활용,특히 NR or SBR와 브렌드
 - 연간 사용중량 ; 백만톤. SBR다음으로 널리사용되는 합성고무. 합성고무생산량 17%.
 - 중합구조는 Cis 1,4 Butadiene과 Trans 1,2 Butadiene으로 구성.



3.3.1.2 BR의 제조

- ▶ 현재 산업적으로 가장 많이 사용되는 BR은 solution BR.
 - 중합 사용 촉매 ;
 - Ti-BR ; Philiips
 - Co-BR ; Goodrich
 - Ni-BR ; Bridgestone
 - Nd-BR ; Bayer, Neodyn-BR. 높은 Cis 1,4 함량으로 우수한 특성(내구성 내마모성 낮은 열축적) 타이어 sidewall
 - Li-BR ; Firestone
 - BR 제조에서의 관리포인트
 - 개시제의 형태
 - 체인 변형제, 분자량(무늬점도 차이와 가공성 차이)
 - Oil extender인 경우 오일의 종류
 - 카본 혼합형인 경우 카본의 종류

3.3.1.3 BR의 구조와 특성에 미치는 영향

▶ 거대구조

- 분자량과 분자량분포 구조가 BR가공성과 특성에 영향을 준다.
 - Li-BR, Ti-BR은 분자량분포가 좁고, cold flow가 매우 심하여 사용이 적다.
 - Cold flow로 인한 저장, 운반, 포장의 문제점을 개선하기 위하여 넓은 분자량 분포제품을 제조.
- 긴 중합제품 ; cold flow를 방지하고, 혼합시간이 길어지고, filler분산이 향상되고, 높은 green strength, 압출률향상, die swell을 개선시킨다.
- 분자량이 넓은 제품 ; 오픈밀 감감을 향상(bagging현상감소), 낮은 무늬점도, 짧은 혼합시간, 낮은 압출온도.
- BR의 평균 분자량 ; 250,00~ 300,000
- 무늬점도 ; ML1 +4, 100°C, 35~55

▶ 미세구조

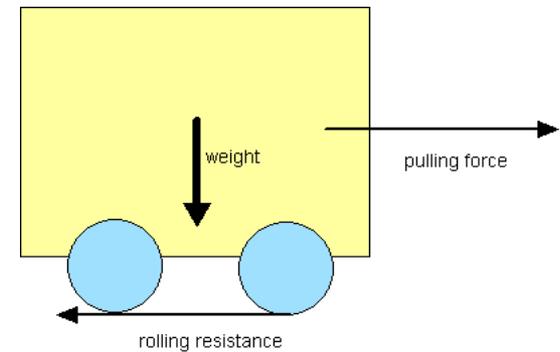
- 중합용 촉매의 종류와 구조의 영향(표.3.2)
 - 1,4 Cis Butadiene 함량이 많을 수록 저온특성이 우수 → Pure cis 1,4 BR glass temperature ; -100°C
 - Melting point ; +1°C. 실온에서 Strain crystallization 이 없다.
 - 상업적인 제품 96% cis1,4 BR , Tg ; -90°C
 - 1,2 구조(vynil)이 증가하면 Tg가 상승
 - 이러한 제품들이 현대 고무배합기술에서 중요시 되고 있다.

- ▶ 결정화 경향의 정도는 1,2함량에 따라 결정된다.
- ▶ Brittleness point(Bp)(원료와 가황고무)
 - 35%의 1,2함량BR은 E-SBR/BR과 유사
 - 50~60%vinyl함량 BR은 E-SBR과 유사
 - Pure cis 1,4 BR은 가장우수한 내마모성,
 - 낮은 wet traction(tire의 우천시 정지능력)
 - 1,2 함량이 증가하면 내마모성을 저하하는 반면,
 - 우수한 wet traction 특성을 발휘한다.
- ▶ ▶요구하는 특성에 맞게 원료를 선정하여 사용하여야 한다.
 - EP-NR을 제외하고, 내마모성과 Wet traction 특성은 상반적.
 - Tire배합에서 35%vinyl BR은 E-SBR/BR을 50;50브랜드한 재질과 유사한 내마모성을 갖는다.
 - BR의 인장강도는 E-SBR/BR보다 낮지만, 동적운동에서 낮은 열축적특성.
 - 적절한 분자량구조만으로도 traction을 저하시키지 않으면서 rolling resistance를 감소시킬 수 있다.
 - Pure syndiotactic or isotactic 1,2 BR은 고무같은 특성이 없지만, 충격저항용 plastic으로 활용.



Rolling resistance

- ▶ The force resisting the motion when a body rolls on a surface is called the rolling resistance or rolling friction.
- ▶ Bitmap The rolling resistance can be expressed as $F_r = c W$
- ▶ (1) where $F_r =$ rolling friction (N, lb_f)
- ▶ $c =$ rolling coefficient
- ▶ $W =$ normal force or weight of body (N, lb_f)
- ▶ **Rolling Friction Coefficients**
- ▶ Some typical rolling coefficients: Rolling Coefficient – c –
- ▶ 0.001 – 0.0025 steel wheels on steel rails
- ▶ 0.0015 – 0.0025 low resistance tubeless tires
- ▶ 0.005 tram rails
- ▶ 0.006 – 0.01 truck tire on asphalt
- ▶ 0.01 – 0.015 ordinary car tires on concrete
- ▶ 0.03 car tires on tar or asphalt
- ▶ 0.04 – 0.08 car tire on solid sand
- ▶ 0.2 – 0.4 car tire on loose sand



3.3.1.4 BR의 배합설계

- ▶ BR의 브랜드
 - 거의 모든 BR은 NR or SBR과 브랜드하여 사용.
 - 혼합작업성 개선, 가황고무물성개선, 특히 wet traction
 - Blend의 주요 장점
 - 많은 량의 carbon과 오일을 혼합가능.
 - 높은 압출성
 - Green strength 향상
 - 금형 흐름성 개선
 - BR은 거의 비극성고무와 blend가능
 - 비율은 요구하는 특성에 따라 조절.
 - 30 ~50% 브랜드

- ▶ 가황제
 - NR보다 적은량의 황이 사용되며,브렌드하는경우 1.6~1.9phr사용.
 - 촉진제
 - 1차촉진제 ; sulphenamide계
 - 2차촉진제(kicker) ; thiuram
 - Scorch방지 ; TMTM
 - OTOS 또는 OTOS/bezothiazyl sulfenamide
 - 혼합후 보관안정성과
 - 동적특성개선 ; 축열방지
 - 전단변형에서 흐름흐름개선
- ▶ 노화방지제
 - SBR과 유사한 노화방지제 설계
- ▶ Filler와 가소제 또는 연화제
 - BR의 적정물성을 위해 NR 또는 다른 diene고무와 달리 많은 량의 filler와 오일을 혼합하여야 한다.
 - SBR과 유사한 배합설계.
 - Furnace카본이 적합
 - 오일은 A, N 계열이 적합
 - Aromatic오일은 고무 콤파운드의 점착성을 향상시키고, traction을 향상시킨다.
- ▶ 가공조제 ; SBR에서 설명.

3.3.1.5 BR의 가황고무특성

▶ Mechanical property

- 인장강도 ; 1,4cisBR은 NR,SBR보다 낮다.
 - 브렌드(NR,SBR)하면 요구하는 특성을 맞출 수 있다.
- NR,SBR과 cis BR을 브렌드하여, 특히 저온특성을 향상시킬 수 있다.
 - 높은 내마모성, 저온유연성,높은 반발탄성

▶ Dynamic and aging property

- NR,SBR을 브렌드하여 동적축열을 개선하고, groove 균열을 방지할 수 있다.
- NR의 가황문제인 reversion현상을 BR과 브렌드로 개선.

▶ Traction

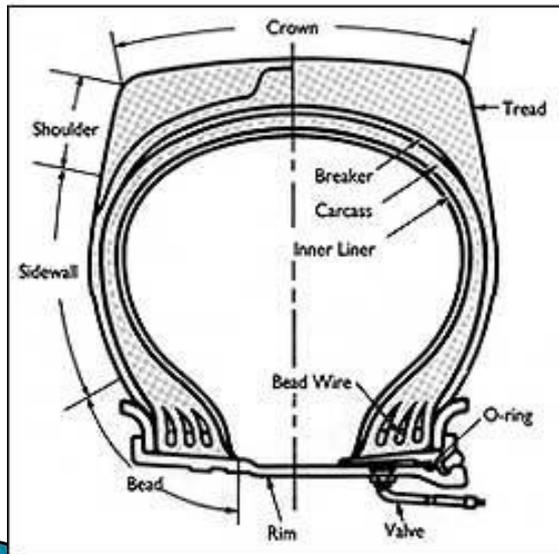
- NR,SBR브렌드에서 BR함량이 증가하면, tire에서 rolling resistance작아진다.
 - 자동차 연비를 향상에 유리.
 - Wet traction은 매우 낮아진다.
 - ▶ 전체적인 균형을 고려한 배합설계.
 - 40% BR배합재질은 아이스traction이 우수-> 겨울용 tire배합

3.3.1.7 BR용도

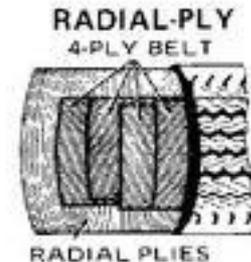
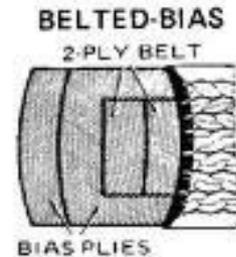
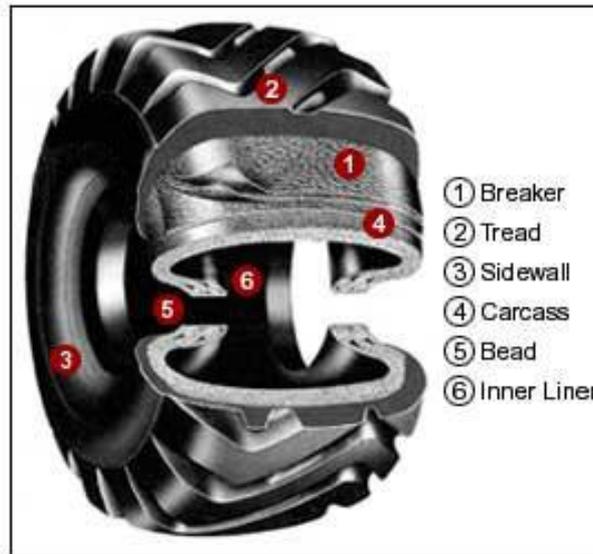
▶ Tire

- BR생산량의 90%가 tire용.
 - 최근유럽 radial tire의 기술발전으로 BR요구특성이 변화.
 - Radial tire의 내마모성이 bias tire보다 월등히 우수하여,
 - BR의 배합적용이 증가하고 있다.
 - 카아카스, 사이드웰, 비드.

Cross Sectional Diagram of Off-the-Road Bias Tires



Structural Diagram of Off-the-Road Bias Tires



▶ 산업용 특수제품

- 내마모성이 요구되는 신발바닥, 콘베어벨트
- BR의 흐름성이 우수하여, injection molding 배합에 첨가하면 성형성을 향상.
 - 신발창, 범퍼, 롤, 콘베어벨트, transmission belt,
 - 충격흡수패드,



- ▶ 액상반응형 BR제품
 - 액상고무 가공성을 갖는저분자량 액상BR고무.
 - 액상고무 개질재로 사용.
- ▶ 플라스틱의 내충격제품
 - Li-BR; 플라스틱 내충격개선재료로 많은 량이 사용.

3.3.1.8 BR 경쟁재료

NR, IR,SBR