

## 가교시스템이 다른 고무재료의 경도에 대한 온도의 영향

진 현 호<sup>\*\*\*\*</sup> · 홍 창 국<sup>\*\*\*</sup> · 조 동 련<sup>\*\*\*\*</sup> · 강 신 영<sup>\*\*\*\*,†</sup>

<sup>\*</sup>전남대학교 응용화학공학부, <sup>\*\*</sup>전남대학교 신화학소재공학과

<sup>\*\*\*</sup>기능성 나노 신화학소재 사업단(BK21)

(2008년 6월 9일 접수, 2008년 6월 24일 수정, 2008년 10월 13일 채택)

### Effects of Temperature on Hardness of Rubber Materials with Different Curing System

Hyunho Jin<sup>\*\*\*\*</sup>, Chang Kook Hong<sup>\*\*\*</sup>, Dong Lyun Cho<sup>\*\*\*\*</sup>,  
and Shinyoung Kaang<sup>\*\*\*\*,†</sup>

<sup>\*</sup>School of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University

<sup>\*\*</sup>Department of Advanced Chemicals, Chonnam National University

<sup>\*\*\*</sup>Center for Functional Nano Fine Chemicals (BK21)

(Received June 9, 2008, Revised June 24, 2008, Accepted October 13, 2008)

**요약** : 본 연구에서는 다양한 온도에서 고무재료의 경도에 대한 가교시스템의 영향에 대해 고찰하였다. 다양한 가교밀도의 시편을 얻기 위하여, NR과 SBR에 여러 가지 함량의 황 또는 peroxide를 첨가하여 가교하였다. 가교된 고무시편의 온도변화에 따른 경도변화와 가교밀도 변화를 측정하고 상호관계를 고찰하였으며, 시편에 발생하는 온도응력을 측정하여 온도변화에 따른 엔트로피의 변화를 조사하였다. 실온 이상에서 NR과 SBR 시편은 온도가 증가함에 따라 경도가 증가하였으며, 측정된 온도응력도 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 그러나 측정조건 내에서 시편의 가교밀도 변화는 온도의 변화에 의해 거의 영향이 없었고 가교시스템에도 무관하였다.

**ABSTRACT** : In this study, the effects of curing system on the hardness of rubber materials at various temperature were investigated. NR and SBR were compounded with various sulfur or peroxide content, in order to obtain various crosslink densities. The changes of hardness and crosslink density were measured as a function of temperature and the relationship was examined. The thermal stresses were also measured in order to investigate the effect of entropy as a function of temperature. The hardness of NR and SBR compounds increased with increasing temperature above room temperature, and the measured thermal stress increased as temperature increased. However, the crosslink densities were not changed by temperature change.

**Keywords** : hardness, curing system, temperature, crosslink density, entropy

---

<sup>†</sup> 대표저자(e-mail : kaang@chonnam.ac.kr)

## I. 서 론

고무재료는 탄성이라는 독특한 특성으로 인하여 여러 산업분야에 광범위하게 사용되고 있다. 그러나 고무재료는 사용 중 온도변화에 의해 경도 등의 물리적 성질이 변하여 제품의 성능이나 효율이 저하될 수 있다.<sup>1</sup> 고무 탄성체의 열적 거동에 대한 연구는 고분자 사슬의 입체형태와 관련 그 거동을 해석하기 위한 기초연구뿐만 아니라 응용연구 분야에서도 관심의 대상이 되어 왔다.<sup>2,3</sup> 온도에 따른 경도의 변화는 고무제품의 성능에 직접적으로 영향을 미치는 중요한 특성중의 하나이며 제품의 설계와 성능향상을 위해 필수적으로 연구되어야 할 분야이다.

고무 탄성체의 열적 거동은 망상사슬에 있는 분절들이 온도의 상승과 더불어 입체형태의 변화를 반영한 것으로 여겨진다. 외부응력에 의해 신장 또는 배향되어 낮은 엔트로피 상태에 있는 고무사슬은 열 에너지를 받으면 분자의 운동성이 증가하여 엔트로피가 증가하게 되며 고무사슬이 무질서한 코일형태로 변하게 된다.<sup>4,6</sup> 이러한 엔트로피적 탄성거동이 온도의 변화에 따른 고무재료의 경도나 탄성을 변화에 결정적 원인을 제공한다고 알려져 있다. 그리고 고무재료는 온도의 증가에 따라 추가적인 가교반응<sup>7</sup>이나 polysulfide 사슬의 낮은 차수로의 교환으로 인한 가교밀도의 증가로 인해 경도의 증가가 일어날 수도 있다.<sup>8</sup>

고무재료는 가교형태에 따라 다양한 물성의 변화를 보인다. 고무재료의 가교방법 중에서 황과 peroxide를 사용하는 가교방법이 널리 알려져 있다. 황을 사용하여 가교된 고무재료에 비해, peroxide로 가교시킨 고무재료는 비교적 가교반응이 간단하고, 높은 모듈러스, 낮은 영구 압축율, 그리고 좋은 열저항특성을 가지고 있다. 따라서 황 가교의 사용이 용이하지 않을 때 peroxide 가교는 특히 유용하게 사용된다. 사용 가능한 peroxide 중, dicumyl peroxide (DCP)는 특히 가교반응이 간단하기 때문에 유용하다.<sup>9</sup>

본 연구에서는 다양한 함량의 황 또는 DCP로 가교시킨 NR과 SBR 시편의 온도변화에 따른 경도

의 변화를 고찰하였다. 온도변화 시 황으로 가교된 고무시편에서 발생하는 차수변화에 의한 가교밀도 변화와 경도변화를 비교하기 위해, DCP로 가교시킨 고무재료의 경도변화를 측정하였다. 각각의 온도에서의 가교밀도를 측정하여 경도변화와의 관계를 고찰하였다. 또한, 가교된 고무시편의 온도응력을 측정하여 온도에 따른 엔트로피 변화를 측정하고, 경도변화에 미치는 영향을 조사하였다.

## II. 실험

### 1. 실험 시편 준비

본 실험에서는 천연고무(NR, STR-CV60)와 SBR (SBR 1500S, KUMHO Co. Ltd.)을 사용하였으며, 실험시편 준비에 사용된 고무배합물의 조성은 Table 1에 나타내었다. 황 가교를 위한 NR과 SBR 배합물은 ISO 1795에 따라 각각 배합되었으며 DCP 가교를 위한 고무배합물의 경우는 two-roll mill을 이용하여 60℃에서 배합하였다. 배합된 고무의 가교 특성 평가는 Oscillatory Disk Rheometer(Benz, Model #674)를 이용하였으며, 가교시간은 160℃에서 얻어진 최대 토크로부터 결정하였으며 가교 프레스(Dake, Model #44-251)를 이용하여 압축 성형하였다. 경도측정 실험시편과 온도응력 측정에 사용된 시편은 각각 ISO 48, ISO 815 규격에 맞게 제작하였고 Figure 1에 나타내었다.

### 2. 경도 측정

자체 제작한 경도측정 실험기를 사용하여 상온,

Table 1. Formulations of NR and SBR Compounds

	Rubber			
	100(NR)		100(SBR)	
Zno	6.0	-	3.00	-
S/A	0.5	-	1.50	-
TBBS <sup>1</sup>	0.7	-	1.25	-
Sulfur	2.0/2.5/3.0	-	1.75/2.25/2.75	-
DCP <sup>2</sup>	-	3.0/3.5/4.0	-	1.0/1.5/2.0
Total	109.2	103.0	107.5	101.0

<sup>1</sup>Tetramethylthiuram disulfide

<sup>2</sup>Dicumyl peroxide (98%)

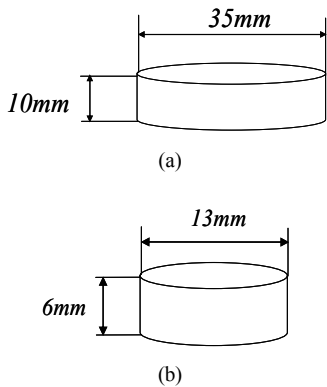


Figure 1. Test specimens for (a) hardness and (b) thermal stress measurements.

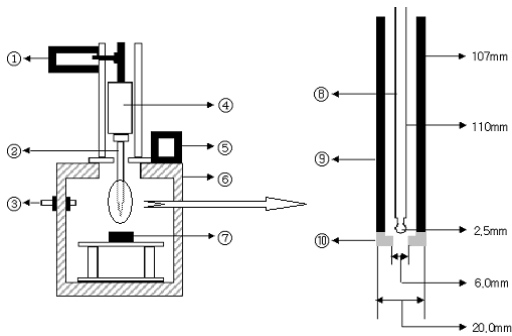


Figure 2. A schematic diagram of a newly developed hardness tester of rubbery materials upon temperature change: ① Motor (up-down), ② Plunger, ③ Valve, ④ IRHD (International Rubber Hardness Degree) Normal hardness tester, ⑤ Motor (left-right), ⑥ Temperature control chamber, ⑦ Specimen, ⑧ Inner plunger, ⑨ Cylinder, and ⑩ Flat annular foot.

100°C, 150°C로 설정된 항온조 안에서 고무시편의 경도를 측정하였다. 실험에 사용된 경도측정기는 Figure 2에 나타내었으며 International Rubber Hardness Degree(IRHD, Normal type)의 경도기를 사용하였다. 고온에서 경도측정은 시편과 항온조 안의 온도가 평형이 되도록 항온조 안에 시편을 일정시간 넣어둔 후에 측정을 하였다. 설정된 온도와 시편의 온도가 평형이 되는 시간의 결정은 ISO 23529에 따라 30분으로 결정하였다.

### 3. 가교밀도측정

다양한 함량의 황과 DCP로 가교시킨 배합물의

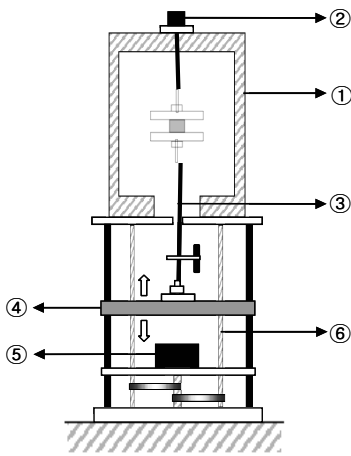
가교밀도 측정은 팽윤 방법을 사용하였다. 팽윤실험은 Cunneen 과 Russell의 방법<sup>10</sup>을 참조하여 실시하였으며 가교밀도는 식(1)에 나타낸 Frory-Rehner equation<sup>11</sup>을 사용하여 계산하였다.

$$n = - \frac{N_A (\ln(1 - V) + V + \chi V_2)}{2 V_1 (V_{1/3} - V/2)} \quad (1)$$

여기서  $V$ 는 팽윤이 평형에 도달하였을 때의 고분자의 부피분률(volume fraction),  $V_1$ 은 용매의 몰부피(molar volume),  $\chi$ 는 용매와 고분자사이의 interaction parameter,  $N_A$ 는 아보가드로 수,  $n$ 은 가교밀도이다. 샘플은 가로 5 mm, 세로 20 mm, 두께 1.8 mm의 직사각형 형태로 제작하였고, 경도측정 시 온도에 따른 가교밀도 변화를 측정하기 위하여 상온, 100°C, 150°C의 항온조에 30분 동안 넣어둔 샘플을 사용하였다. 샘플은 팽윤이 완전히 끝났을 상태가 될 때까지 용매에 완전히 잠기게 하였으며, 샘플의 초기무게와 팽윤 후 상태에서의 무게를 측정하여 가교밀도를 계산하였다. 사용된 용매는 NR의 경우 톨루엔( $\rho_{tol} = 0.865 \text{ g/cm}^3$ ,  $V_1 = 106.52 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) 그리고 SBR의 경우 벤젠( $\rho_{tol} = 0.878 \text{ g/cm}^3$ ,  $V_1 = 88.77 \text{ cm}^3/\text{mol}$ )을 사용하였다. 폴리머와 용매 사이의 interaction parameter( $\chi$ )는 NR-톨루엔: 0.393, SBR-벤젠: 0.39 이다.<sup>7</sup>

### 4. 열 응력 측정

온도 변화에 따른 열 응력 측정을 위해 Figure 3에 나타낸 시험기를 사용하였다. Figure 3에 보이는 바와 같이 열 팽창력 측정의 경우 10%의 압축 예비변형을 준 후, 응력이 평형에 도달한 다음 온도의 변화에 따라 발생된 응력을 측정하게 된다. 응력은 측정된 하중을 초기 단면적으로 나누어서 표시된다. 시험시편을 상하 클램프 사이에 고정시키고 하부 클램프에 연결된 크로스 헤드를 설정된 예비변형률에 따라 이동시킨다. 예비변형률에 의해 발생한 응력이 일정한 평형값에 도달하면 그 값을 영점으로 셋팅한 후, 항온조의 온도를 변화시켜 압축력의 발생과 응력완화를 시간에 따라 기록한다. 이때 항온조는 약 2분안에 설정된 온도에 도달하게 된다.<sup>2</sup>



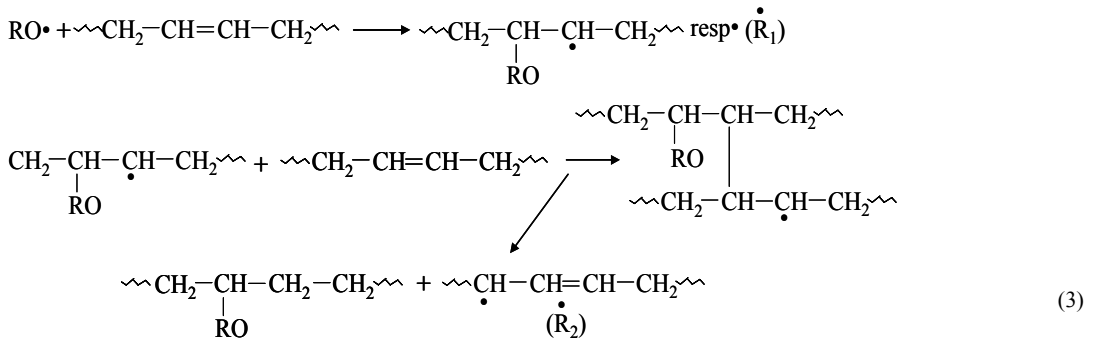
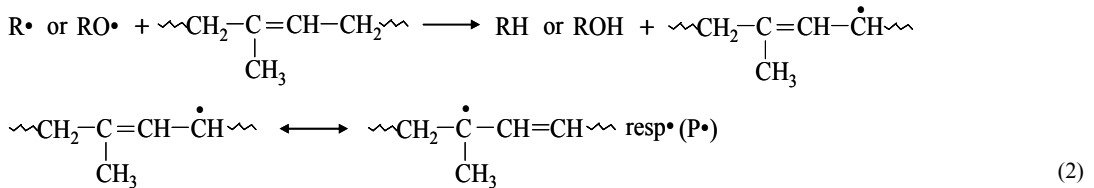
**Figure 3.** A schematic diagram of a test machine for measuring thermal stress of rubbery materials upon temperature change: ① chamber, ② load cell, ③ rod, ④ crosshead, ⑤ motor, and ⑥ screw.

### III. 결과 및 고찰

다양한 함량의 황 또는 DCP로 가교시킨 NR과

SBR의 가교곡선을 Figure 4에 나타내었다. NR과 SBR 시편 모두 황 또는 DCP 함량증가에 따라 토크값이 증가하였다. 황으로 가교시킨 경우 NR 배합물이 SBR에 비해 스크치 시간이 짧고 가교속도도 빠른 것을 관찰할 수 있으며 이는 고무사슬의 allylic hydrogen의 수와 관련이 있다고 알려져 있다.<sup>12</sup> NR은 SBR과 비교했을 때 더 많은 allylic hydrogen을 가지고 있으며 SBR보다 빠른 시간에 가교가 일어나게 된다. DCP로 가교시킨 경우 SBR의 토크가 NR에 비해 훨씬 큰 값을 보였다. 이는 DCP와 NR, SBR의 반응 메커니즘<sup>9</sup>으로 설명 할 수 있다. 아래의 반응식(2)와 같이 NR의 경우는 polyisoprene에 많은 이중결합을 가지고 있음에도 불구하고 DCP 분해에 의해 만들어진 라디칼(R·, RO·)에 의해 한가지 방법으로만 반응을 하게 되며, 이로 인해 만들어진 반응물이 공명구조상 안정하여 다른 형태의 반응이 일어나지 않는다고 알려져 있다.

이에 반해 SBR의 경우는 아래 반응식 (3), (4)와 같이 polybutadiene과 DCP 라디칼의 다양한 형태의



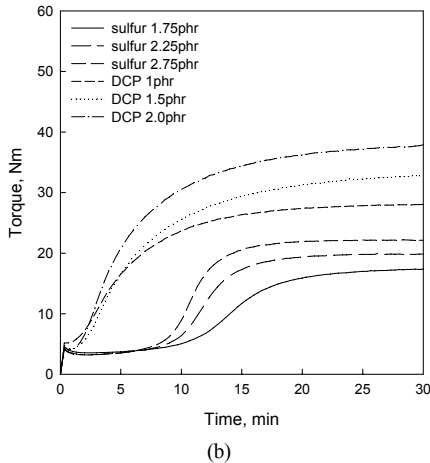
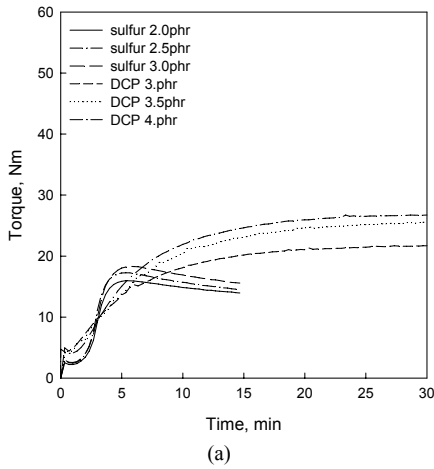


Figure 4. Cure curves of (a) NR and (b) SBR compounds at 160°C.

결합이 가능하여 소량의 DCP로도 큰 토크를 보이게 된다.<sup>9</sup>

Figure 5에는 다양한 함량의 황 또는 DCP로 가교시킨 NR의 경도를 여러 가지 온도에서 측정된 결과이다. 보이는 것처럼 온도의 증가에 따라 경도는 증가하는 경향을 보였다. 이러한 변화는 온도 증가에 대한 고무분자 사슬의 운동성 증가나 가교밀도의 변화와 관계가 있다고 해석될 수 있다. NR의 경우는 cis-1,4-polyisoprene 구조를 가진 서로 뒤섞여 있는 긴 사슬로 이루어져 있으며<sup>10</sup> 이러한 사슬구조로 인하여 유리전이온도 이상에서 온도가

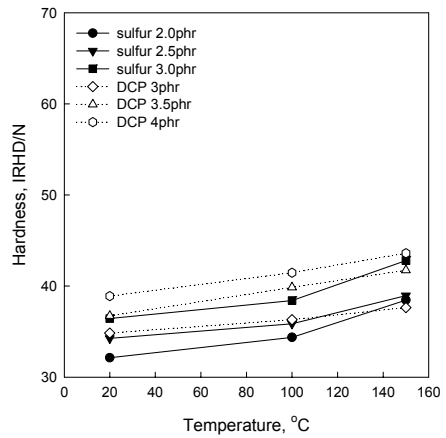


Figure 5. Hardness of NR specimens with various sulfur and DCP contents, as a function of temperature.

증가함에 따라 분자의 운동성 증가에 따른 엔트로피 증가의 영향으로 NR의 경도 또는 모듈러스가 증가할 수 있다. 황으로 가교시킨 고무시편의 경우는 온도증가에 따라 황 결합의 차수변화가 일어나 가교밀도의 변화가 일어날 수 있다. 일반적으로 황을 사용하여 가교된 고무시편은 polysulfide, disulfide, monosulfide 사슬 등의 다양한 사슬구조를 가지고 있고, polysulfide 사슬은 열에 의해 sulfidic 라디칼들을 형성하고 이 라디칼들이 다른 고무사슬과 반응하여 새로운 고무사슬을 형성하게 된다.<sup>13</sup> 온도증가에 따른 가교밀도의 변화 또한 고무시편의 경도 또는 모듈러스의 변화에 영향을 줄 수 있다.

Figure 6에는 다양한 함량의 황과 DCP로 가교시킨 SBR 시편의 경도측정 결과이다. SBR 역시 온도의 증가에 따라 경도가 증가하는 경향을 보였다. 황으로 가교시킨 경우에는 NR과 SBR 모두 황의 함량증가에 따라 비슷한 비율로 경도가 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이에 반해 DCP로 가교시킨 SBR의 경우는 DCP로 가교시킨 NR과 비교할 때 소량의 DCP로도 큰 경도변화를 보이고 있다. 이는 가교곡선에서도 알 수 있었듯이 SBR은 소량의 DCP로도 큰 가교효과를 보일 수 있기 때문이다. 온도의 증가에 따른 고무시편의 경도증가의 원인은 가교밀도의 변화나 엔트로피 증가에 의한 온도응력의 영향 등을 고려할 수 있다.

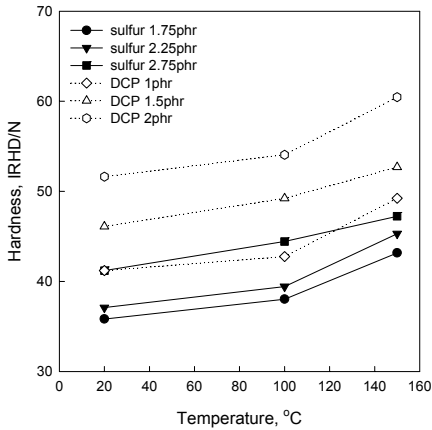


Figure 6. Hardness of SBR specimens with various sulfur and DCP contents, as a function of temperature.

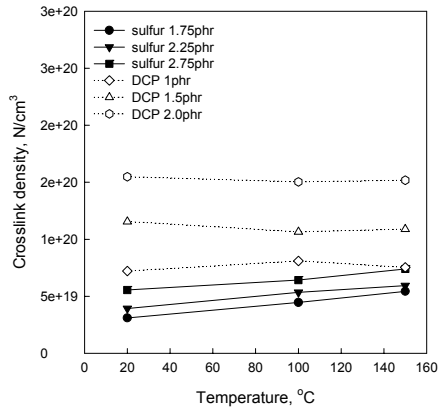


Figure 8. Crosslink density of SBR specimens with various sulfur and DCP contents, as a function of temperature.

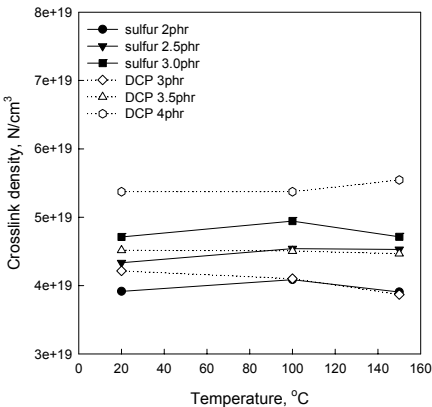


Figure 7. Crosslink density of NR specimens with various sulfur and DCP contents, as a function of temperature.

시편의 경도측정 시 항온조 내에서 30분간 평형에 도달하도록 노출하였으므로 이 조건에서 온도가 증가함에 따라 가교밀도의 변화를 측정하였다. Figures 7과 8은 상온과 100°C, 150°C의 항온조에 각각 30분간 넣어둔 NR과 SBR 시편의 온도에 따른 가교밀도를 측정한 그래프이다. 가교밀도 측정 시 오차범위는 NR의 경우는  $\pm 0.2^{19}$  N/cm<sup>3</sup> 정도였고 SBR의 경우는  $\pm 0.5^{19}$  N/cm<sup>3</sup> 정도였다. 보이는 것처럼 온도증가에 따라 모든 시편에서 가교밀도의 변화가 오차범위 내에서 황으로 가교시킨 SBR

의 경우는 약간의 증가하는 경향을 보였지만 대부분 일정하였음을 확인 할 수 있었으며 이는 가교 시스템에도 무관하였다. 황으로 가교시킨 SBR의 경우는 온도증가에 따라 가교밀도가 조금씩 증가하는 것을 확인 할 수 있었는데 이는 미 가교된 황에 의해 발생된 것으로 생각된다. 이 실험결과를 통해서, 온도증가에 따른 고무시편의 경도의 증가에 가교밀도 변화의 영향은 없었음을 확인 할 수 있었다.

Figure 9는 온도증가에 따른 경도증가의 원인 중에 하나인 엔트로피의 영향을 알아보기 위한 NR과 SBR 시편의 온도변화에 따른 온도응력을 측정 한 실험 결과이다. 0.1의 예비압축변형을 주고 시편의 온도변화에 의해 발생하는 온도응력을 측정 하였다. 시편에 일정한 변형을 주게 되면 무질서하게 배열된 사슬들이 일정한 방향으로 배향을 하게 되며 낮은 엔트로피 상태가 된다. 여기에 열을 가하게 되면 분자의 운동에너지가 증가하게 되고 높은 엔트로피 상태로 가려는 특성으로 인해 응력이 발생하게 된다.<sup>14</sup> 이때 발생하는 온도응력은 엔트로피에 의한 응력발생과 열팽창이 원인이며 시간이 경과하면 응력완화 현상에 의해 약간 감소한다. 경도측정 실험에 사용된 IRDH 타입의 경도기는 8.3±1.5 N의 일정한 힘으로 가압면이 경도시편을 누른 후 다시 5.4±0.01 N의 힘으로 플런저에 의해

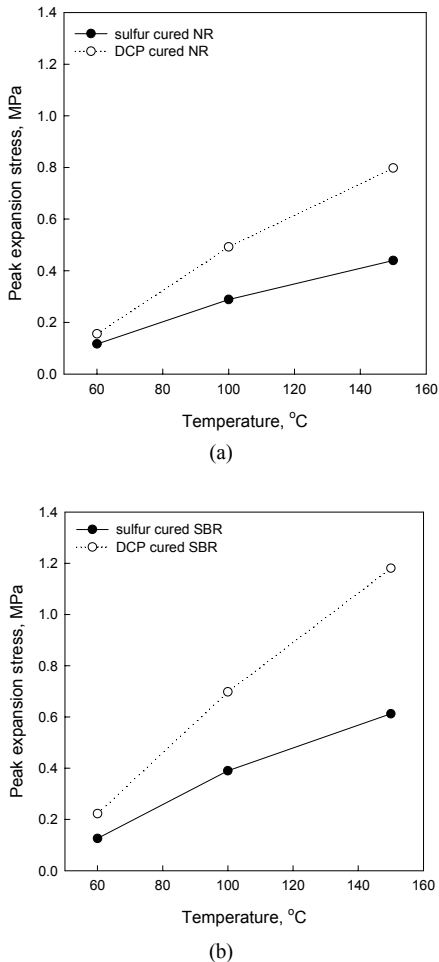


Figure 9. Peak thermal stress of (a) NR and (b) SBR specimen at pre-strain 0.1 at various temperatures.

30초 동안 시편이 늘린 깊이를 측정하여 경도 값으로 환산된다. 따라서 일정압력으로 늘린 시편에 온도의 변화에 의한 엔트로피 증가나 열팽창에 의한 온도응력이 발생하게 되면 경도가 증가하게 된다. 그래프에 보여진 것과 같이 온도가 증가할수록 고무시편에 발생하는 온도응력은 증가한다. 이 결과로부터 가교된 고무시편의 유리전이 온도 이상에서 온도 증가에 따른 경도의 증가는 주로 온도응력의 발생 때문으로 해석된다. 이는 온도가 증가함에 따라 엔트로피적 거동과 고무시편 내부의 공소가 열에 의해 팽창하게 되며, 이에 의해 온도응

력이 증가하였음을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서 온도증가에 따른 고무시편의 경도증가 원인은 가교밀도의 변화보다는 온도응력의 증가에 의한 것으로 해석할 수 있다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 고무시편의 경도에 대한 온도와 가교시스템의 영향을 조사하였다. 온도 챔버가 설치된 새로운 IRHD 경도측정 시험기를 제작하여 온도증가에 따른 NR과 SBR의 경도를 측정하였다. 그리고 각각의 온도에서의 가교밀도의 변화와 발생하는 온도응력을 측정하였다. 고무시편의 경도는 상온이상에서 온도증가에 따라 증가하는 경향을 보였다. 경도증가의 원인은 가교밀도의 변화나 엔트로피 증가에 의한 온도응력의 영향 등을 고려할 수 있다. 실험조건 내에서 온도증가에 의한 가교밀도의 변화는 없는 것으로 확인 되었으며, 온도증가에 따른 온도응력은 증가하는 것으로 확인되었다. 따라서 온도 증가에 따른 고무시편의 경도증가의 원인은 가교밀도의 변화에 의한 영향보다는 엔트로피 증가와 열팽창에 의한 온도응력의 영향 때문으로 해석된다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부 한국산업기술평가원에서 시행한 표준화기술개발사업(2007) 지원으로 이루어졌으며 이에 감사 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. J. A. Shaw, A. S. Jones, and A. S. William, "Chemorheological Response of Elastomers at Elevated Temperature: Experiment and Simulations", *J. Mech. Phys. Solids*, **53**, 2758 (2005).
2. C. K. Hong, S. Park, and S. Kaang, "A Test Method for Measuring the Dimensional Stability of Elastomeric Materials upon Heating", *Polymer Testing*, **27**, 146 (2008).
3. 박상민, 홍창국, 조동련, 강신영, "충진된 고무재료의 열변화에 따른 수축력/팽창력 측정", *Ela-*

- stomer*, **42**, 201 (2007).
4. A. K. Sircar, "Thermal Characterization of Polymeric Materials", ed. by E. A. Turi, 2nd ed., Academic Press, New York, 1997.
  5. A. N. Gent, "On the Relation between Indentation Hardness and Young's modulus", *IRI*, **34**, 46-57 (1958).
  6. D. J. Hitt and M. Gilbert, "Dimensional Stability of Oriented, Rigid Poly(vinyl chloride)", *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 3859 (2003).
  7. A. N. Gent, "Elasticity" in "Engineering with Rubber: How to Design Rubber Components", ed. by A. N. Gent, p. 444, Hanser Publishers, New York, 1992.
  8. Sung-Seen Choi, "Influence of internal strain on change of crosslink density of natural rubber vulcanizates by thermal ageing", *Polym. Int.*, **50**, 107-112 (2001).
  9. S. K. Bhatnagar, S. Banerjee, "Cross-link Efficiency of Styrene-Butadiene Rubber with Dicumyl Peroxide and Evaluation of Interaction Parameter", *Die Makromolekulare Chemie*, **109**, 217-230 (1967).
  10. J. I. Cunnenn and R. M. Russell, "Occurrence and Prevention of Changes in the Chemical Structure of Natural Rubber Tire Tread Vulcanizates during Service", *Journal of Rubber Research Institute*, **22**, 300 (1969).
  11. P. J. Flory and J. Rehner, Jr. "Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling", *J. Chem. Phys.* **11**, 521 (1943).
  12. Sung-Hyo Chough and Dong-Ho Chang, "Kinetics of Sulfur Vulcanization of NR, BR, SBR, and Their Blends Using a Rheometer and DSC", *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 449-454 (1996).
  13. I. Franta, "Elastomers and Rubber Compounding Materials", Elsevier, NY, 1989.
  14. C. K. Hong, S. Park, and S. Kaang, "A test method for measuring the dimensional stability of elastomeric materials upon heating", *Polymer Testing*, **27**, 146-152 (2008).