



NR, SBR, BR 가황물의 원형 변형으로부터의 회복 거동

장 중 희·최 성 신[†]

세종대학교

(2009년 9월 10일 접수, 2009년 10월 6일 수정 및 채택)

Recovery Behaviors of NR, SBR and BR Vulcanizates from Circular Deformation

Joong-Hee Jang and Sung-Seen Choi[†]

Department of Chemistry, Sejong University, 98 Gunja-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-747, Korea

(Received September 10, 2009, Revised & Accepted October 6, 2009)

요약 : 충전제의 영향을 막기 위해 비보강 NR, BR, SBR 고무 가황물을 원형 변형시켜 노화시킨 후 회복 거동을 비교하였다. 시료는 상온, 50, 70, 90 °C에서 10일간 노화시켰다. 측정 시간이 증가함에 따라 회복률은 증가하였다. 노화 후 측정 시간에 따른 회복률의 변화로부터 1.0 초 미만의 순간회복률을 구하였다. 상온 노화에서는 노화 기간이 짧아 고무 간의 회복률 차이가 거의 나타나지 않았다. 하지만 50, 70, 90 °C에서의 가속 노화 실험 결과에서는 각 고무 간의 회복률 차이가 뚜렷하게 나타났다. BR의 회복률이 가장 우수하였고, SBR의 회복률이 가장 적었다. 그러나 90 °C 가속 노화 에서는 NR의 회복률이 BR보다 높게 나타났다. 노화 온도가 높아 질수록 초기 회복률이 감소하였으며, 그 감소 폭은 SBR이 가장 크게 나타났다. 실험 결과는 고무의 반발 특성과 노화에 의한 가교밀도 변화로 설명하였다.

ABSTRACT : Recovery behaviors of unfilled NR, BR, and SBR vulcanizates after aging with a circular deformation were compared to prevent the influence of reinforcing agent. Samples were aged at room temperature, 50, 70, and 90 °C for 10 days. Recovery increased by increasing the measurement time. Instantaneous recoveries less than 1.0 sec were obtained using the recovery variations with the measurement time. For aging at room temperature, difference in the recoveries of the rubber samples was not significant because the aging time was too short. However, for accelerated thermal aging at 50, 70, and 90 °C, difference in the recoveries of the rubber samples was significant. Degree of recovery of BR specimen was higher than those of the others, while that of SBR was lowest. However, for accelerated thermal aging at 90 °C, recovery of the NR sample was higher than that of the BR one. The initial recovery decreased by increasing the aging temperature and the decrement of SBR was larger than the others. The experimental results were explained with the resilience properties of rubbers and the crosslink density changes by thermal aging.

Keywords : recovery; circular deformation; NR; SBR; BR; crosslinking density

I. 서 론

고무 가황물은 변형 후 본래의 형태로 되돌아 가려는 회복 성질을 가지고 있다. 그러나 고무 가황물은 높은 온도에서 오랜 시간 동안 변형된 상태로 있게 되면 영구 변형이 일어날 수 있다.¹ 고무 가황물은 대부분 변형된 형태로 사용되기 때문에 영구 변형이 심하게 일어나면 고무 소재가 갖는 본래의 특성을 잃는다. 고무 가황물에 힘이 가해져 변형 되었어도 가교 밀도, 가교 형태, 고분자 사슬의 배열 등 초기 상태가 그대로 유지된다면 영구 변형이 일어나지 않고 원상태로 완전 회복이 가능하다.² 영구 변형이 일어나는 이유 중의 하나는 가교 밀도의 변화이다.³ 고무 가황물은 열 노화에 의해 새로운 가교

를 형성하므로 가교밀도가 증가한다. 고무 가황물이 변형된 상태로 가교밀도가 증가하게 되면 고무가 원래의 상태로 회복 하려는 힘을 억제하게 된다. 따라서, 고무 가황물의 영구 변형을 일으키는 주요 원인 중 하나는 가교밀도의 변화라고 할 수 있다.

고무는 노화로 인해 부품 제작 당시와 제작 후 수 년이 지났을 때 특성이 달라져 원하는 성능을 얻지 못하고, 제품 전체 성능의 저하를 야기시킨다. 제품의 설계 단계에 있어서 제품의 노화에 관한 충분한 고려가 이루어져야 하나, 고무 소재의 상온 노화는 수 년 이상의 기간이 필요하다. 따라서 고온 가속 노화 실험을 이용하여 실험 시간을 단축 시킬 수 있고, 그 실험 결과를 바탕으로 상온에서의 수명을 예측할 수 있을 것이다.

고무의 회복 거동을 알아보기 위한 변형 실험법 중에는 가장 일반적으로 사용되는 것이 영구 압축 변형 시험법 (KSM

[†] 대표저자 E-mail: sschoi@sejong.ac.kr

ISO 3384)이지만, 이 시험법은 시험편의 불균일성 (초기 시험편의 치수, 가교밀도 차이)과 다량의 배합물이 필요한 단점이 있다. 또한 영구 압축 줄임률은 측정 시간에 따른 변화량이 직선 관계를 잘 나타내지 못해 순간 회복률을 측정하는데 큰 오차 요인이 된다. 원형 변형 시험법은 시험편의 두께를 약 2 mm로 균일하게 사용하여 직선 모양의 시험편을 원형으로 변형/고정시켜 노화 후 회복률을 측정하는 것으로 그 실험 방법이 매우 간단하고, 시험편의 크기가 작아 한 장의 인장 시험편에서 다량의 시험편을 취할 수 있어서 시험편 불균일성에 따른 실험 오차를 크게 줄일 수 있다.^{1,4}

보강 고무 시험편을 사용하면 충전제의 영향이 회복 거동에 크게 영향을 주기 때문에, 본 연구에서는 고무 종류에 따른 회복 특성을 비교하기 위해 충전제를 함유하지 않은 비보강 NR, SBR, BR 가황물을 준비하여 실험하였다. 노화 온도는 상온, 50 °C, 70 °C, 90 °C였으며, 노화 기간은 동일하게 10일로 고정하였다. 영구 변형의 주요 원인으로 가교밀도를 들 수 있으므로, 노화 후 가교밀도 변화를 측정하였다.

II. 실험

고무 가황물은 고무 (NR, SBR, 혹은 BR, 100.0 phr), 산화아연 (2.0 phr), 스테아르산 (2.0 phr), 가황 촉진제 (*N-tert-butyl-2-benzothiazole sulfenamide*, TBBS, 1.6 phr), 황 (1.4 phr)으로 이루어졌다. SMR20, SBR1500 (금호석유화학), BR01 (금호석유화학)을 각각 NR, SBR, BR로 사용하였다. 고무 배합은 Banbury 배합기를 사용하여 실행하였고, 시험편은 두께 2 mm 인장 시험편 몰드를 이용하여 제조하였다.

원형 변형 시험 법은 다음과 같은 과정으로 실시하였다. 자세한 사항은 이미 보고된 문헌에 나와 있다.^{1,4} 첫째, 두께가 2 mm인 고무 시험편을 인장 방향으로 100 mm, 폭 8 mm로 자른다. 둘째, 직선 시험편을 원형으로 말아 양 끝을 스테이플러 핀으로 고정한다. 셋째, 변형 시킨 고무 시험편을 상온에서 10일 동안 노화 시키고, 오븐에서 50, 70, 90 °C에서 10일 동안 노화시킨다. 마지막으로 노화된 고무의 핀을 제거하고 6.9×10^{-3} , 2.1×10^{-2} , 4.2×10^{-2} , 0.16, 0.33, 0.5, 1, 4, 7, 10, 15, 20, 30일 후에 버니어 캘리퍼스를 사용하여 각 고무의 양 끝 거리를 측정한다. 고무 시험편을 각각 세 개씩 측정하여 평균을 구하였다.

노화 전 후 각 시험편의 가교 밀도 측정은 팽윤법을 사용하였다. 노화 후 시험편은 노화 후 1일된 시험편을 사용하였다. 고무 시험편을 THF에 3일, *n*-hexane에 2일 동안 담귀 고무 안에 들어 있는 유기 첨가물을 추출하였으며 상온에서 2일 동안 건조시켰다. 그리고 유기 물질이 추출된 고무의 무게를 측정하였다. 건조시킨 고무를 톨루엔에 담귀 팽윤시킨 후 고무의 무게를 측정하였다. 팽윤비(Q)는 $Q = (W_s - W_u) / W_u$ 로 계산되었다. W_s 는 팽윤된 고무의 무게, W_u 는 팽윤 전 고무의 무게

이다. 보통 팽윤비의 역수 ($1/Q$)를 겔보기 가교밀도로 사용한다. 본 실험에서는 노화 전 고무 시험편과 각각의 노화 온도에서 10일 동안 노화 시킨 고무 시험편, 그리고 노화 후 30일 동안 상온 방치한 고무 시험편의 가교밀도를 측정하여 비교하였으며, 시험편은 각각 세 개씩 측정하여 평균값을 구하였다.

III. 결과 및 고찰

열 노화에 의한 비보강 NR, SBR, BR 가황물의 원형 변형으로부터의 회복 거동을 알아보기 위해 노화 후 핀을 제거하고 6.9×10^{-3} 일 (10분)부터 30일까지의 측정 시간에 따라 고무의 양 끝 거리를 측정하였다. 고무의 원형 변형으로부터의 회복률은 $R(\%) = 100 \times (l_{gap} / l_{lin})$ 으로 계산하였다. l_{gap} 은 노화된 고무의 양 끝 거리이며, l_{lin} 은 직선 시험편의 길이(100 mm)이다.

Figure 1은 상온에서 노화시킨 시험편의 원형 변형으로부터의 회복 거동을 보여주고 있다. BR 가황물의 회복률은 NR이나 SBR 가황물보다 높게 나타났다. BR가황물은 초기부터 거의 100%에 가까운 회복률을 보였다. NR과 SBR 가황물도 초기 회복률이 98% 이상이었다. 상온 노화 실험에서는 초기 회복률이 98%이상으로 나타남으로써 고무가 노화에 의한 변형이 거의 일어나지 않음을 알 수 있었다. 고온 가속 노화 결과와 비교하기 위해 동일한 기간 동안에 상온에서 노화 실험을 진행하였으나 거의 변형이 일어나지 않았다. 이는 상온에서 10일간 노화는 고무 시험편에 영향을 주지 않는다는 것을 의미한다.

Figure 2는 50 °C에서 노화시킨 시험편의 원형 변형으로부터의 회복 거동이다. 상온 노화 실험과 마찬가지로 BR 가황물

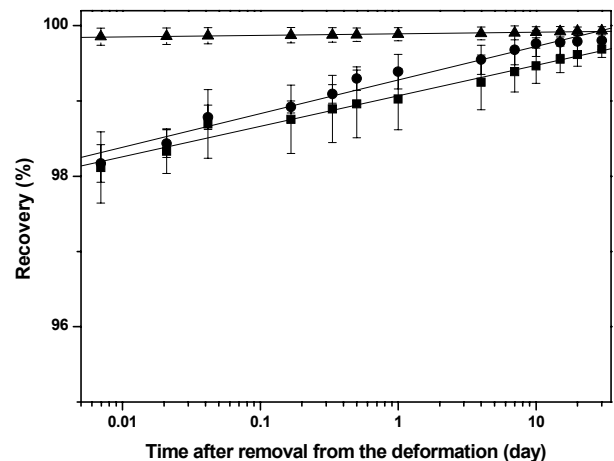


Figure 1. Variation of the recoveries of the aged rubber vulcanizates after removal from the circular deformation with the measurement time. The sample was thermally aged for 10 days at room temperature. The squares, circles, and triangles indicate the NR, SBR, and BR vulcanizates, respectively.

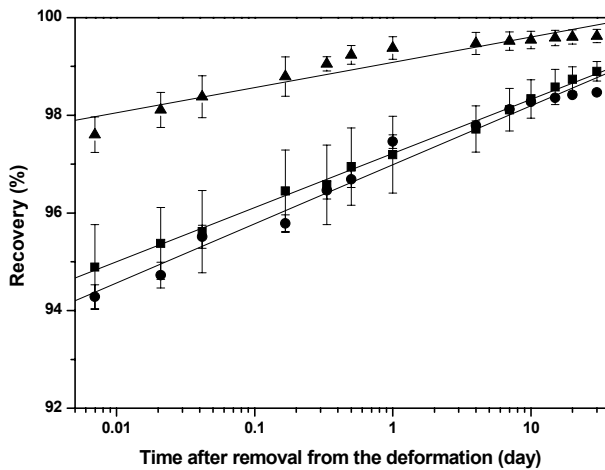


Figure 2. Variation of the recoveries of the aged rubber vulcanizates after removal from the circular deformation with the measurement time. The sample was thermally aged for 10 days at 50°C. The squares, circles, and triangles indicate the NR, SBR, and BR vulcanizates, respectively.

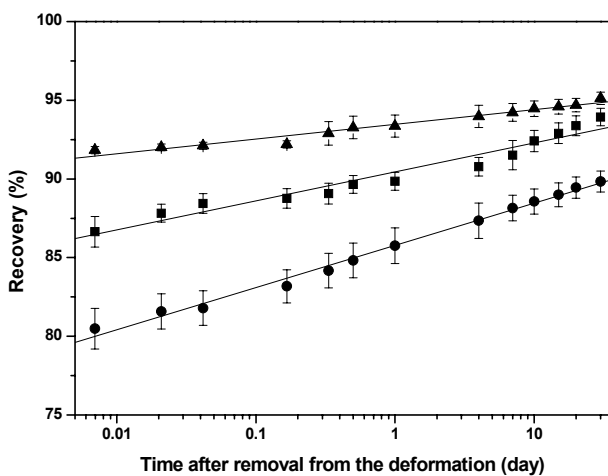


Figure 3. Variation of the recoveries of the aged rubber vulcanizates after removal from the circular deformation with the measurement time. The sample was thermally aged for 10 days at 70°C. The squares, circles, and triangles indicate the NR, SBR, and BR vulcanizates, respectively.

의 회복률이 NR과 SBR 가황물의 회복률보다 월등히 높게 나타났다. 노화 온도가 비교적 낮아 회복이 거의 다 이루어졌다. 초기 회복률은 BR이 98% 정도였고, NR과 SBR은 94% 정도였다. 30일 후의 회복률은 BR의 경우에는 거의 100% 정도였고, NR과 SBR은 98% 정도였다. Figure 3은 70°C에서 노화 시킨 시험편의 원형 변형으로부터의 회복 거동을 보여주고 있다. 상온과 50°C 노화 실험 결과와 마찬가지로 BR 가황물의 회복률이 NR이나 SBR 가황물의 회복률보다 더 높게 나타났다. 그리고 SBR 가황물은 상온이나 50°C 노화 실험에서는 NR 가

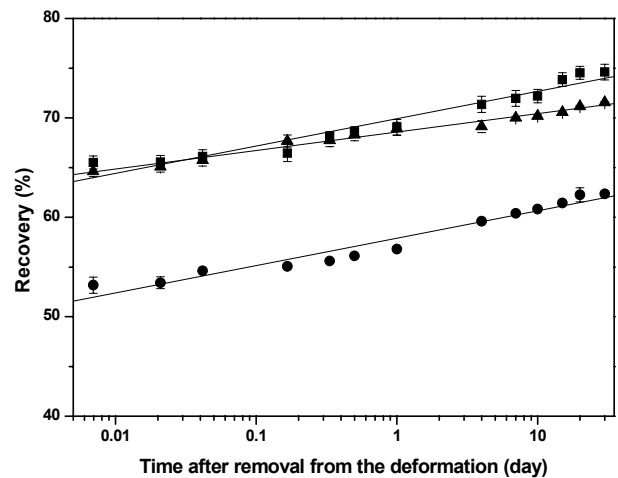


Figure 4. Variation of the recoveries of the aged rubber vulcanizates after removal from the circular deformation with the measurement time. The sample was thermally aged for 10 days at 90°C. The squares, circles, and triangles indicate the NR, SBR, and BR vulcanizates, respectively.

황물과 비슷한 회복 거동을 보여주었으나, 70°C 노화에서는 NR가황물에 비해 회복률이 낮게 나타남을 알 수 있다. 70°C 노화에서의 초기 회복률은 NR, SBR, BR 가황물이 각기 86, 80, 91% 정도였으며, 30일 후의 회복률은 NR은 90%를 넘었으나 SBR은 90% 미만이었다. Figure 4는 90°C에서 노화 시킨 시험편의 원형 변형으로부터의 회복 거동을 나타내고 있다. SBR 가황물의 회복률은 NR이나 BR 가황물의 회복률보다 매우 낮게 나타났으며, 초기 회복률은 50%를 약간 웃돌고 30일 후에도 60%를 약간 웃도는 정도로 그쳤다. 반면, NR의 경우에는 70°C까지의 노화에서는 BR에 비해 현저히 낮은 회복률을 보였지만, 90°C 노화에서는 BR보다 우수한 회복률을 보였다.

실험 결과에서 보아 알 수 있듯이, 노화 온도가 높을수록 고무 가황물의 회복률은 감소하였다. 이는 가교밀도 변화 정도로 설명할 수 있다. 고무 가황물의 가교밀도는 전반적으로 노화 후 증가하는 경향을 보였으나, 상온과 50°C에서 10일간의 노화 후에는 가교밀도 변화가 거의 관찰되지 않았다. 70°C와 90°C 노화 후에는 가교밀도 증가가 뚜렷이 나타났다. 하지만 BR의 경우, 70°C에서 10일간의 노화 후에도 가교밀도가 거의 변하지 않았다. 노화 후 바로 측정된 가교 밀도와 노화 후 회복률 측정 30일이 경과한 후의 가교 밀도에는 큰 차이가 없었다. 이는 상온에서 30일 간 방치는 가교밀도에 의미 있는 영향을 주지 않는 것을 의미한다. NR, SBR, BR 시험편 중, 고온 가속 노화 후 가교밀도가 가장 크게 증가한 것은 SBR 가황물이었으며, 그 다음이 NR 가황물이고 BR 가황물의 가교밀도 증가가 가장 작았다. 가교밀도 변화는 물성의 변화를 일으키고 영구 변형을 유발시킨다.⁵ 가교 밀도 변화율은 새로운 가교의 형성과 이미 존재하는 가교의 분해 간의 경쟁 반응에

의해서 결정된다. 새로운 가교의 형성은 가교밀도의 증가로 나타나고 기존 가교의 분해는 가교밀도의 감소로 나타난다. 고무 가황물에는 가황 후에도 황, 아연 혼합물, 가황 촉진제 잔류물 등과 같이 가교 중간체나 가교제 등이 잔류하게 되는데, 이들에 의해 새로운 가교가 형성될 수 있다.⁶ 열 노화에 의한 가교밀도의 증가는 새로운 가교의 형성이 기존 가교의 분해를 능가할 때 나타난다. 노화 후 가교밀도의 변화 정도로 회복률 정도를 설명할 수 있다. 즉, 회복률이 낮은 경우는 대체적으로 가교밀도 변화 폭이 상대적으로 컸다. SBR이 다른 고무에 비해 회복률이 작았고 가교밀도 증가 폭은 가장 컸다. 가교밀도 변화 이외에 고무의 반발 탄성 특성도 회복률에 영향을 줄 것으로 여겨진다. BR은 NR이나 SBR에 비해 반발 탄성 특성이 우수한 것으로 알려져 있다.

Figures 1-4에 나타난 실험 결과에서 볼 수 있듯이 회복률은 측정 시간이 경과함에 따라 증가하는 것을 알 수 있다. Table 1은 Figure 1-4의 직선 최적화식을 모은 것인데, 상관 계수가 비교적 좋은 편이다. 이러한 직선 관계로부터 실험에서 측정할 수 없는 아주 짧은 시간에서의 회복률 (순간 회복률)을 구할 수 있다. 썰링과 방진 특성은 고무 부품이 갖는 독특한 특성 중 일부이고, 고무 부품이 가장 널리 사용되는 분야 중 하나가 썰링이나 방진 소재이다. 썰링과 방진 특성을 제대로 구현하기 위해서는 매우 짧은 시간 내에 회복하여 빈 공간을 메우는 순간 회복률이 우수해야 한다. 하지만 외부 힘에 의한 변형 후 1 초 이내의 순간 회복률은 실험으로 측정하기 매우 곤란하다. 본 연구에서 사용한 원형 변형 시험법에서 얻은 시간에 따른 회복률의 변화는 우수한 직선 관계를 보이므로 외삽에

Table 1. Linear Curve Fitting Equations for the Recoveries from the Circular Deformation after the Thermal Aging (Figures 1 - 4).

Aging temperature	Rubber	Curve fitting equation (correlation coefficient, r)
Room temperature	NR	$y = 0.40 \log x + 99.07$ ($r = 0.991$)
	SBR	$y = 0.45 \log x + 99.28$ ($r = 0.985$)
	BR	$y = 0.02 \log x + 99.89$ ($r = 0.973$)
50°C	NR	$y = 1.11 \log x + 97.22$ ($r = 0.998$)
	SBR	$y = 1.21 \log x + 96.99$ ($r = 0.990$)
	BR	$y = 0.52 \log x + 99.08$ ($r = 0.953$)
70°C	NR	$y = 1.84 \log x + 90.45$ ($r = 0.975$)
	SBR	$y = 2.68 \log x + 85.78$ ($r = 0.997$)
	BR	$y = 0.93 \log x + 93.47$ ($r = 0.982$)
90°C	NR	$y = 2.75 \log x + 69.91$ ($r = 0.972$)
	SBR	$y = 2.75 \log x + 57.90$ ($r = 0.977$)
	BR	$y = 1.86 \log x + 68.57$ ($r = 0.990$)

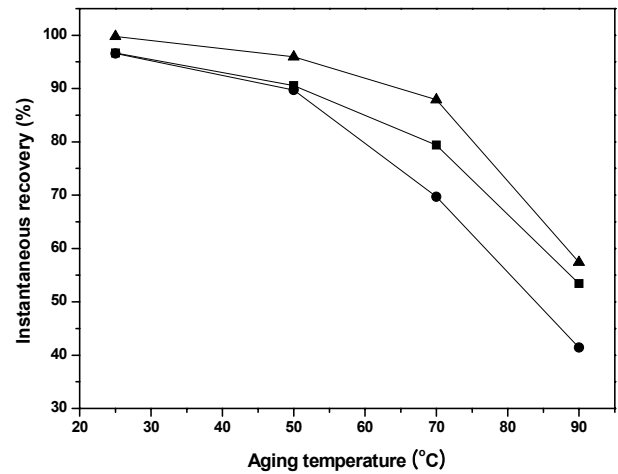


Figure 5. Instantaneous recoveries of the aged rubber vulcanizates at 10^6 day (0.09 sec) after removal from the circular deformation with the aging temperature. The squares, circles and triangles indicate the NR, SBR and BR vulcanizates, respectively.

의해 1 초보다 짧은 시간의 순간 회복률을 구할 수 있다.⁴ 본 연구에서 얻은 회복률과 측정 시간과의 직선성은 Table 1에서 보는 바와 같이 비교적 우수하였다. Table 1의 식에서 측정 시간인 “ x ” 값에 1.0×10^6 일 (0.09 초)를 대입하여 이 때의 회복률인 순간 회복률 “ y ” 값을 구할 수 있다. Figure 5는 그 결과를 노화 온도에 따른 변화로 도식한 것이다.

Figure 5에서 볼 수 있듯이, 노화 온도가 높아질수록 고무의 순간 회복률이 감소하는 것을 알 수 있다. BR가황물의 순간 회복률이 가장 높으며 SBR가황물이 가장 낮음을 알 수 있다. 따라서 BR가황물이 열 노화에 의한 영향이 가장 적음을 알 수 있고, SBR가황물이 열 노화에 의한 영향이 가장 컸음을 알 수 있다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 노화에 의한 가교밀도의 증가 폭과 반발 탄성 특성으로 설명할 수 있다. 노화에 의한 가교밀도의 증가 폭이 BR이 가장 작고 SBR이 가장 컸으며, BR의 반발 탄성이 다른 고무에 비해 상대적으로 우수하다. 가교밀도 변화가 작다는 것은 노화에 의해 기존 가교가 분해되거나 새로운 가교가 형성된 정도가 적다는 것을 의미하므로 영구 변형이 적게 일어났다고 볼 수 있다. 반발 탄성이 우수하다는 것은 변화를 일으킨 외부 힘을 제거하였을 때 원 상태로 회복하는 속도가 빠른 것을 의미한다. 따라서 순간 회복률 결과는 가교밀도 변화량과 반발 탄성 특성으로 설명할 수 있다. SBR의 낮은 순간 회복률은 SBR 사슬의 이동성과도 관계가 있을 것으로 여겨진다. SBR은 스티렌과 부타디엔의 공중합체인데, 스티렌은 페닐기를 가지고 있으므로 페닐기 간의 강한 상호작용으로 인해 SBR 사슬의 움직임이 둔화되고, 그 결과 순간 회복률을 느리게 하는데 일조한 것으로 여겨진다.

IV. 결 론

원형 변형 시험법은 측정 시간에 따른 고무의 회복률이 우수한 직선적 관계를 보이므로 고무의 순간 회복률을 측정하기 위한 좋은 시험법으로 증명되었다. 실험에 사용된 모든 고무가황물의 회복률은 노화 온도가 높아질수록 감소되었다. 상온, 50 °C, 70 °C에서 노화시킨 경우, BR가황물의 회복률이 가장 높았다. NR가황물과 SBR가황물의 회복률은 상온과 50 °C 노화에서는 비슷하게 나타났으나, 70 °C와 90 °C 가속 노화에서는 NR이 SBR보다 월등히 우수한 회복 거동을 보였다. 또한 NR은 90 °C 가속 노화에서 BR보다 우수한 회복 거동을 보였다. 열 노화 후 SBR가황물이 NR과 BR가황물보다 회복률이 낮은 이유는 열 노화 후 겔보기 가교밀도 변화량이 NR과 BR가황물에 비해 크게 나타나는 것으로 설명된다. 원형 변형 시험법으로 비보강 고무가황물의 회복 거동에 대한 직선 식을 얻을 수 있었고, 비교적 우수한 상관 계수를 나타냄으로써 매우 짧은 시간 내의 회복률인 순간 회복률을 구할 수 있었다. BR의 순간 회복률이 다른 것에 비해 우수하였고, SBR의 순간 회복률이 가장 낮았다. 순간 회복률의 차이는 노화에 의한 가교 밀도의 증가 폭 이외에 고무의 반발 탄성 특성과 SBR의 고분자 사슬의 유동성 등으로 설명하였다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 세종대학교 교내연구비 지원에 의한 논문임.

참 고 문 헌

1. S.-S. Choi and D.-H. Han, "Comparison of recovery behaviors of thermally aged SBR composite from compressed and circular deformation", *Thermochim. Acta*, **490**, 8 (2009).
2. S.-S. Choi and D.-H. Han, "Recovery prediction of thermally aged chloroprene rubber composite using deformation test", *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 3560 (2008).
3. S.-S. Choi, "Influence of thermal aging on change of crosslink density and deformation of natural rubber vulcanizates", *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **21**, 628 (2000).
4. S.-S. Choi, "Service lifetime prediction of rubber vulcanizate using circular deformation test", *Elast. Compos.*, **44**, 116 (2009).
5. S.-S. Choi, J.-C. Kim, S. G. Lee, and Y. L. Joo, "Influence of the cure systems on long time thermal aging behaviors of NR composites", *Macromol. Res.*, **16**, 561 (2008).
6. C. H. Chen, J. L. Koenig, J. R. Shelton, and E. A. Collins, "Characterization of the reversion process in accelerated sulfur curing of natural rubber", *Rubber. Chem. Technol.*, **54**, 734 (1981).