



천연고무의 일정 하중 영구압축률에 대한 온도와 가교 시스템의 영향

진 현 호^{****} · 홍 창 국^{***} · 조 동 련^{*****} · 강 신 영^{***†}

^{*}전남대학교 응용화학공학부, ^{**}전남대학교 신화학소재공학과

^{***}기능성 나노 신화학소재 사업단(BK21)

(2008년 9월 17일 접수, 2008년 12월 2일 수정, 2008년 12월 16일 수정 및 채택)

Effects of Temperature and Curing Systems on Compression Set of NR Compounds at Constant Load

Hyunho Jin^{****}, Chang Kook Hong^{***}, Dong Lyun Cho^{*****},
and Shinyoung Kaang^{***†}

^{*}School of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University

^{**}Department of Advanced Chemicals, Chonnam National University

^{***}Center for Functional Nano Fine Chemicals (BK21)

E-mail : kaang@chonnam.ac.kr

(Received September 17, 2008, Revised December 2, 2008, Revised & Accepted December 16, 2008)

요약 : 천연고무의 일정하중 영구압축률에 온도와 가교시스템이 미치는 영향을 고찰하였다. 다양한 가교시스템과 가교밀도의 고무시편을 만들기 위해 여러 가지 함량의 황과 dicumyl peroxide(DCP)를 사용하여 배합하였으며, 가교된 천연고무의 일정변위 조건에서 측정된 영구압축률과 일정하중에서 측정된 영구압축률의 차이를 비교하였다. 일정하중 영구압축률은 일정변위 영구압축률에 비해 가교밀도의 변화에 따라 상대적으로 큰 차이를 보였으며, 이는 영구압축률 측정 시 공급된 변형에너지가 다르기 때문이다. 또한 일정하중 영구압축률 측정에서 황으로 가교시킨 시편의 경우 하중과 온도증가에 따라 영구압축률이 크게 증가하였고, 이에 반해 DCP로 가교시킨 시편의 경우 하중과 온도증가에 큰 영향을 받지 않았다.

ABSTRACT : The effects of temperature and curing systems on the compression set of natural rubber (NR) at constant load were investigated. NR was compounded with various amounts of sulfur and DCP in order to obtain various crosslink densities and curing systems. Compression sets at constant load were compared with those at constant strain. Compression set at constant load was more affected by changes in crosslink density than compression set at constant strain, due to the differences of exerted strain energy density. Compression set of sulfur cured NR under constant load was increased with increasing load and temperature, but the compression set of DCP cured NR was not changed by increasing load and temperature.

Keywords : compression set, constant load, curing system, temperature

I. 서 론

고무재료는 전자부품, 자동차 부품, 우주산업 그리고 의료 용품 등에 광범위하게 사용되고 있으며 금속이나 무기재료로 대체하기 어려운 독특한 점탄성적 성질을 가지고 있다. 그러나 고무제품은 사용 중 외부환경의 온도변화나 기계적, 화학적 영향에 의한 온도변화에 의해 체적 또는 길이변화가 수반되어 성능이나 효율이 저하될 수 있다.¹ 다양한 온도 환경에서 고무재료의 열적 거동에 관한 연구는 고무제품의 성능향상과 수지 안정화에 매우 중요하다.

고무제품의 성능과 수지안정성에 직접적으로 영향을 미치

는 특성 중에 하나는 온도에 따른 영구압축률의 변화이다. 고무재료의 영구압축률 측정은 가교된 고무재료의 탄성-복원특성을 측정하는 표준화된 방법중의 하나이다.² 이론적으로 영구변형은 가해진 변형이나 응력이 제거된 후에 재료에 남아있는 변형을 의미한다. 따라서, 영구변형은 고무재료가 변형을 받기 전 원래의 형태로 어느 정도 회복 할 수 있는가를 평가하는 지표가 된다.³ 현재 ISO나 KS 표준시험 방법에서는 일정변형 조건에서의 영구압축률을 측정하고 있으나, 실제 응용에 있어서는 일정하중 조건에서 영구압축률을 측정하는 방법도 매우 유용하다. 고무재료가 씰링재로 사용될 때 영구압축률 측정은 매우 중요하며,³ 이런 씰링재들은 일정변위 조건에서

사용이 되는 경우도 있지만 일정하중이나 압력조건하에서 사용되는 경우가 많다. 따라서 쉐어링재로 사용되는 고무재료의 신뢰성 평가에 있어서 기존의 일정변위 영구압축률의 측정뿐만 아니라 일정하중 영구압축률 측정도 필요하다.

본 연구에서는 ISO와 KS에 표준화되어 있는 일정변위 영구압축률을 아직 표준화되어 있지 않은 일정하중 영구압축률과 비교 고찰하였다. 직접적인 비교를 위해 ASTM D 395에 명시되어 있는 일정하중 영구압축률 계산식을 이용하여 천연고무의 일정변위 영구압축률과 일정하중 영구압축률을 비교하였다. 또한, 시편의 강성도 변화와 가교구조 차이가 영구압축률에 미치는 영향을 고찰하였다. 황의 함량을 변화시켜 다양한 가교밀도를 가진 고무시편을 준비하였으며, 가교형태의 변화를 위해 황과 dycumyl peroxide (DCP)를 각각 사용하여 시편을 제작하였다. 황을 사용하여 가교된 고무재료에 비해, DCP로 가교시킨 고무재료는 비교적 가교반응이 간단하고, 높은 모듈러스, 낮은 영구압축률, 그리고 좋은 열 저항특성을 가지고 있다고 알려져 있다.⁴ 그리고 일정하중 영구압축률에 미치는 온도의 영향을 고찰하였다.

II. 실험

1. 실험 시편 준비

본 실험에서는 천연고무(NR, STR-CV60)를 사용하였으며, 사용된 고무배합물의 조성은 Table 1에 나타내었다. 황을 이용해 가교시킨 NR 배합물은 ISO 1795에 의해 배합하였고 DCP 가교를 위한 고무배합물의 경우는 two-roll mill을 이용하여 60°C에서 배합하였다. 배합된 고무의 가교특성은 Oscillatory Disk Rheometer (Benz, Model #674)를 이용하여 평가하였으며, 가교시간은 160°C에서 얻어진 최대 토크로부터 결정하였고 가교 프레스(Dake, Model #44-251)를 이용하여 압축 성형하였다. 실험에 사용된 시편은 ISO 815 규격에 맞게 제작하였고, 시편의 모양과 치수를 Figure 1에 나타내었다.

2. 일정하중 영구압축률 측정

일정하중 영구압축률 측정실험을 위해 새로운 시험장치를 제작하였으며 Figure 2에 나타내었다. 제작된 시험장치는 위에 올리는 추의 무게를 변화시켜 일정하중에서 영구압축률 측정이 가능하도록 제작하였으며, 온도설정이 가능한 챔버 내에서의 측정이 가능하도록 설계되었다. 실험방법은 ISO 815에 명시된 실험방법과 조건에 따라 온도가 설정된 챔버에 시편이 장착된 시험장치를 넣고 24시간 방치하였다. 그 후 하중을 제거하고 30분 동안 챔버 외부의 상온에서 방치한 다음 시편의 두께를 측정하여 초기 두께(h_0)와 나중 두께(h_1)로부터 식 (1)을 이용하여 영구압축률을 계산한다.

Table 1. Formulations of NR Compounds

	NR	
	100	
ZnO	6.0	-
S/A	0.5	-
TBBS ¹	0.7	-
Sulfur	2.0/2.5/3.0	-
DCP ²	-	3.0/3.5/4.0

¹Tetramethylthiuram disulfide, ²Dicumyl peroxide

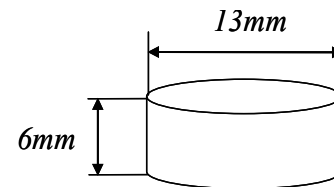


Figure 1. Test specimen for compression set measurements.

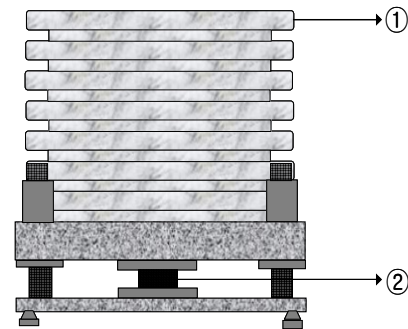


Figure 2. A schematic diagram and a picture of a compression set tester under constant load: ① weight and ② sample.

$$C = \frac{h_0 - h_1}{h_0} \times 100 \quad (1)$$

3. 일정변위 영구압축률 측정

일정하중 영구압축률 값과 비교를 위해 일정변위 영구압축

를 측정하였다. 일정하중 실험에 사용된 추의 무게는 16.345 kg(1.2 MPa)이었으며, 일정변위 실험에서는 동일한 하중(1.2 MPa)이 시편에 가해졌을 때의 변위인 0.45를 선택하여 실험을 진행하였다. 실험방법은 일정하중 실험에서와 마찬가지로 일정변위를 준 시편을 24시간 동안 온도가 설정된 챔버 안에 놓아둔 후 변위를 제거 하고 30분 동안 상온에 방치하여 시편의 두께를 측정하였으며 식 (1)을 이용하여 영구압축률을 계산하였다.

4. 압축응력-압축변형 상관관계 측정

다양한 함량의 황으로 가교시킨 NR시편의 압축응력-압축 변형을 Figure 3에 나타낸 시험기를 이용하여 KS M6785에 따라 측정하였다. 압축응력-압축변형 측정실험은 황의 함량 변화에 따른 시편의 강성도(stiffness)의 차이를 확인하고, 강성도의 차이에 따른 응력-변형의 상관관계를 측정하기 위해 실시하였다. 시편은 영구압축률 측정에 사용한 동일한 종류의 시편을 사용하였으며, 측정온도는 55°C였다.

5. 가교밀도 측정

다양한 함량의 황과 DCP로 가교시킨 고무시편의 가교밀도 측정은 팽윤실험 방법을 사용하였다. 가교밀도는 식 (2)에 나타낸 Flory-Rehner 식⁵을 사용하여 계산하였다.

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

여기서 V 는 팽윤이 평형에 도달하였을 때의 고분자의 부피분률(volume fraction), V_1 는 용매의 몰부피(molar volume), χ 는 용매와 고분자사이의 interaction parameter, N_A 는 아보가드로수, n 은 가교밀도이다. 샘플은 평형 팽윤상태가 될 때까지 용매에 완전히 잠기게 하였으며, 샘플의 초기무게와 평형 팽윤 상태에서의 무게를 측정하여 가교밀도를 계산하였다. 용매는 톨루엔($\rho_{tol} = 0.865 \text{ g/cm}^3$, $V_1 = 106.52 \text{ cm}^3/\text{mol}$)을 사용하였으며, 천연고무와 톨루엔의 interaction parameter (χ)는 0.393이다.³

III. 결과 및 고찰

황과 DCP로 가교시킨 NR의 가교곡선을 Figure 4에 나타내었다. DCP로 가교시킨 NR의 경우 황으로 가교시킨 NR과 비교했을 때 짧은 스코치 시간을 가지는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 DCP가교반응에서는 DCP의 분해에 의해 형성된 자유 라디칼에 의해 반응이 진행되기 때문에 황의 가교반응에 비해 빠르게 반응이 시작되기 때문으로 해석된다.⁶ 그러나, 황으로 가교시킨 시편의 경우 DCP로 가교시킨 것보다 가교속도가 훨씬 빨랐다. 황으로 가교시킨 경우, NR의 고무사슬에 존재하는 많은 이중결합들과 황이 빠르게 반응하여 가교가 일어나게 된다.⁷ 그러나 DCP로 가교시킬 경우는 DCP 분해에 의해 만들어진 라디칼들이 NR의 고무사슬에 존재하는 이중결합들과 다양하게 결합하지 못하고 한가지 형태의 결합만이 선택적으로 일어나며 공명구조상 안정한 형태의 결합만을 형성하게 된다.⁸ 이러한 이유로 인하여 황으로 가교시킨 NR의 가교속도

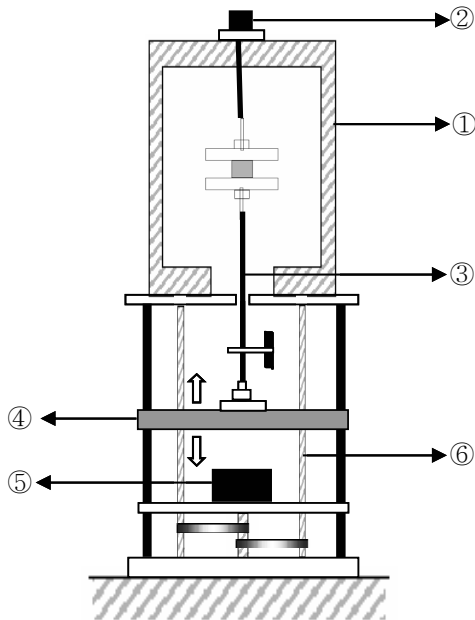


Figure 3. A schematic diagram of a tester for measuring compression stress-strain relationship: ① chamber, ② load cell, ③ rod, ④ crosshead, ⑤ motor, and ⑥ screw.

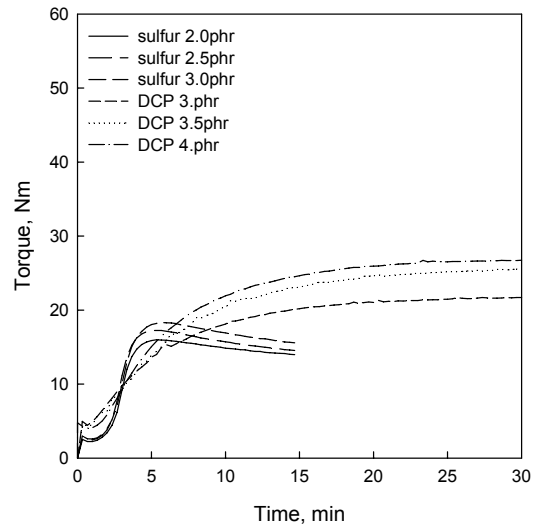
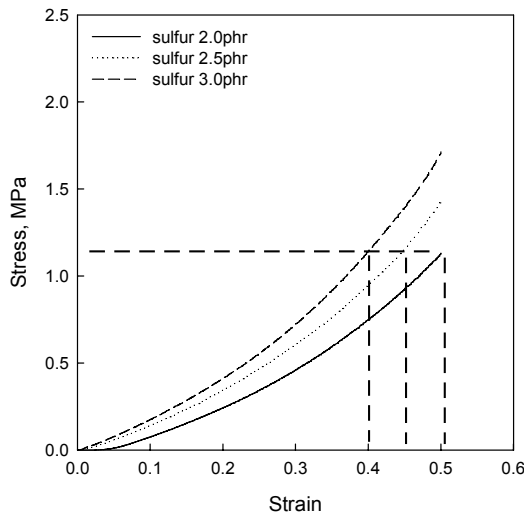
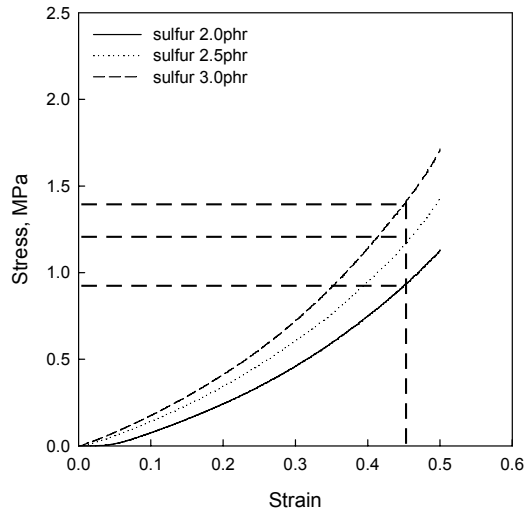


Figure 4. Cure curves of NR compounds at 160°C.



(a)



(b)

Figure 5. Strain-energy density of NR specimens with various sulfur contents: (a) at constant stress (1.2MPa) and (b) at constant strain (0.45).

가 DCP에 의한 가교속도보다 빠르다고 해석할 수 있다.

다양한 함량의 황으로 가교시킨 NR시편의 압축응력-압축 변형 결과를 Figure 5에 나타내었다. 황의 함량이 증가함에 따라 강성도(stiffness)가 증가함을 보이고 있으며 응력-변형곡선 아래의 면적이 변형에너지를 나타낸다. 강성도가 서로 다른 고무시편의 경우 일정하중 영구압축률 측정을 할 경우, 강성도가 상대적으로 낮은 배합고무에 더 많은 변형에너지가 공급되고, 일정변형 영구압축률 시험을 할 경우 강성도가 상대적으로 높은 배합고무에 더 많은 변형에너지가 공급되어 결과적으로 서로 상이한 영구압축률 측정결과를 얻을 것이다.

강성도가 다른 NR시편의 일정변위와 일정하중 조건에서

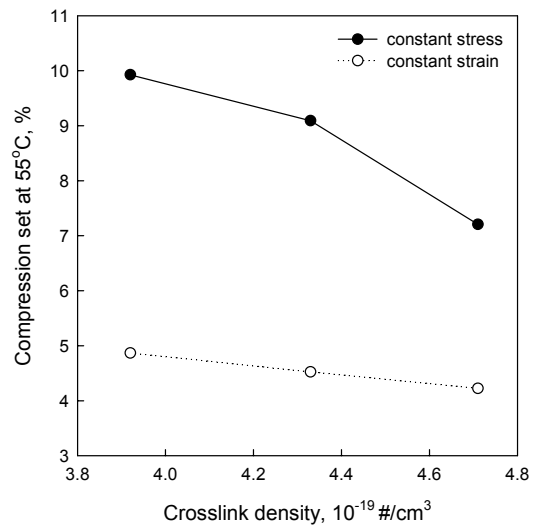


Figure 6. Comparison of compression sets of NR specimens at 55°C between the results obtained at constant stress (1.2MPa) and at constant strain (0.45) as a function of crosslink density.

영구압축률을 각각 측정하여 Figure 6에 나타내었다. 비교를 위해 Figure 5에 나타내었던 황 함량이 다른 시편들의 가교밀도를 측정하여 나타내었으며 일반적으로 가교밀도는 강성도에 비례한다. 가교밀도가 증가함에 따라 일정하중과 일정변위에서 측정된 영구 압축률이 감소하는 경향을 보이고 있다. 고무시편의 가교밀도가 증가함에 따라 점성적 흐름은 감소하고 엔트로피적 에너지를 저장할 수 있는 탄성특성이 증가하여 영구압축률이 감소하게 된다고 해석할 수 있다. 그리고 그래프로부터 일정하중 영구압축률이 일정변위 영구압축률에 비해 높은 값을 보이고 있다. 일정하중 영구압축률을 측정할 때는 하중(dead weight)이 계속해서 가해지게 됨으로써 측정 중에 변위가 더욱 증가하게 되어 더 많은 변형에너지가 공급되게 된다. 반면에 일정변위 영구압축률을 측정하는 경우 응력 완화 등에 의해 변형에너지의 공급이 시간에 따라 다소 감소하게 된다. 따라서 동일한 초기 응력조건에서 측정을 하였을 경우 시간이 지남에 따라 공급된 변형에너지가 달라지게 되며, 일정하중 영구압축률이 일정변위 영구압축률보다 높은 값을 나타낸다. 또한 일정하중 영구압축률은 일정변위 영구압축률에 비해 가교밀도에 따라 상대적으로 큰 차이를 보이고 있다. Figure 5에서 보였던 것처럼 가교밀도(또는 강성도)가 서로 다른 고무시편의 경우 일정하중 조건에서 영구압축률 측정을 할 경우, 가교밀도가 상대적으로 낮은 고무시편에 더 많은 변형에너지가 공급되어 영구 압축률이 커지고, 가교밀도가 높고 탄성특성이 높은 시편에는 상대적으로 적은 변형에너지가 공급되어 영구압축률 값이 작아지게 되어 가교밀도에 따라 그 차이가 커지게 된다. 반면에 일정변위 영구압축률 측정 시 가교밀도와 탄성특성이 상대적으로 높은 고무시편에 더 많은 변형에너지가 공급되고 가교밀도가 낮은 시편에 적은 변형에

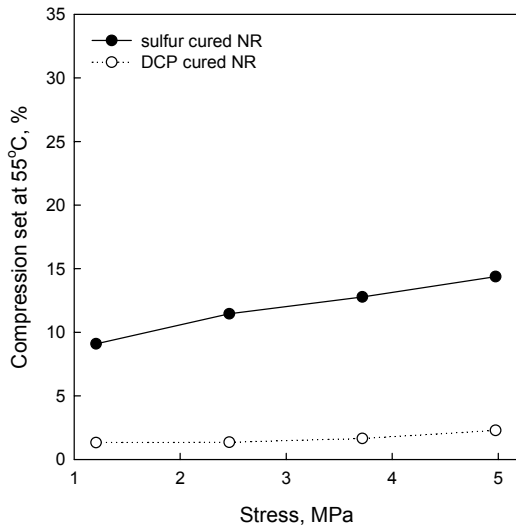


Figure 7. Compression sets of 2.5phr sulfur-cured and 3.5phr DCP-cured NR specimens at 55°C as a function of loaded stress.

너지가 공급되게 되어 영구압축률은 큰 차이가 없게 된다. 결과적으로 일정하중 조건과 일정변위 조건에서 서로 상이한 영구압축률 측정결과를 얻었으며, 강성도가 다른 고무시편을 측정할 경우 일정하중 영구압축률이 일정변위 영구압축률보다 변별력이 훨씬 큼을 확인할 수 있었다. 따라서 고무제품들의 영구압축률 측정 시에 기존의 일정변위에서의 측정뿐만 아니라 일정하중에서의 측정 또한 매우 유용하다고 할 수 있다.

일정하중 영구압축률에 미치는 가교시스템의 영향을 고찰하기 위해 가교밀도가 비슷한 황 가교 시편과 DCP 가교 시편을 사용하여 여러 가지 하중에서 영구압축률의 변화를 측정하여 Figure 7에 나타내었다. 이때 사용된 시편은 황 2.5 phr, DCP 3.5 phr이 첨가된 천연고무 시편이었으며 55°C로 설정된 챔버 내에서 측정되었다. 하중이 증가함에 따라 시편의 일정하중 영구압축률이 증가함을 보이고 있다. 또한 황으로 가교시킨 NR시편의 영구압축률이 DCP로 가교시킨 경우보다 높은 값을 나타내었다. 이는 황으로 가교된 고무배합물과 DCP로 가교된 고무배합물의 사슬구조상의 차이로 설명할 수 있다. 황으로 가교시킨 시편의 경우는 polysulfide, disulfide 그리고 monosulfide 사슬 등의 다양하고 유연한 사슬구조를 가지고 있고, polysulfide 결합은 응력이나 열에 의해 결합의 파괴가 일어나 라디칼이 형성되고 이 라디칼들이 다른 고무사슬과 반응하여 새로운 낮은 차수의 가교결합을 형성할 수 있다.⁹ 또한 상대적으로 결합력이 약한 탄소와 황의 결합이 가해진 응력에 의해 절단이 발생할 수 있다. 이에 반해 DCP로 가교시킨 NR시편의 경우는 탄소-탄소의 강한 결합 때문에 탄성특성이 더 좋으며 변형에 의한 사슬의 절단이 상대적으로 훨씬 적다. 따라서 DCP로 가교시킨 고무배합물이 황으로 가교시킨 고무배합물에 비해 훨씬 낮은 영구압축률을 보이고 있으며

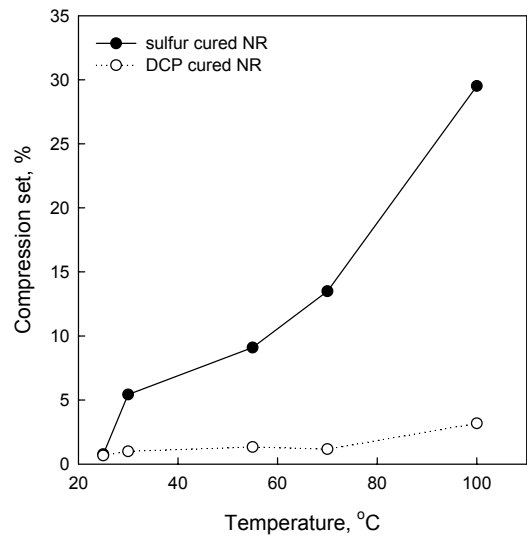


Figure 8. Compression sets of 2.5phr sulfur-cured and 3.5phr DCP-cured NR specimens at a constant stress of 1.2MPa as a function of temperature.

가해진 하중의 영향도 적었다.

Figure 8는 황과 DCP로 가교된 NR시편들의 일정하중 영구압축률에 미치는 온도의 영향을 측정한 그래프이다. 황으로 가교시킨 고무배합물의 경우는 온도증가에 따라 일정하중 영구압축률이 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었고, DCP로 가교시킨 고무배합물의 경우는 온도증가에 의한 영구압축률의 변화가 거의 없었다. 황으로 가교시킨 시편의 경우 열과 응력에 의해 polysulfide 결합의 가교차수 변화와 사슬절단 등으로 인하여 일정하중 영구압축률이 증가하였다고 해석할 수 있으며, DCP로 가교된 시편의 경우 열에 대한 안정성이 훨씬 뛰어나 온도증가에 의한 일정하중 영구압축률의 변화가 적다고 해석할 수 있다.

IV. 결 론

본 연구에서는 천연고무의 일정하중 영구압축률에 대한 온도와 가교시스템의 영향에 대해 조사하였다. 비교를 위해 일정하중 영구압축률 측정조건과 동일한 하중이 걸리는 일정변위에서 영구압축률을 측정하여 두 실험을 비교하였다. 또한 다양한 함량의 황과 DCP로 가교시킨 시편의 영구압축률에 대한 온도와 하중의 영향을 살펴보았다. 일정변위와 일정하중에서 측정된 영구압축률은 강성도(또는 가교밀도)의 증가에 따라 모두 영구압축률이 감소하는 경향을 보였으며, 특히 일정하중 영구압축률 측정 시, 가교밀도 차이에 따른 영구압축률의 변화를 보다 변별력 있게 확인할 수 있었다. 그리고 황으로 가교시킨 고무시편은 하중이나 온도의 영향에 의해 일정하중 영구압축률의 변화가 크고, DCP로 가교시킨 고무시편은 하중과 온도변화에 대한 영구압축률의 변화가 거의 없음을

관찰하였다.

감사의 글

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

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. Joubert, A. Michel, L. Choplin, and P. Cassagnau, "Influence of the Crosslink Network Structure on Stress-Relaxation Behavior: Viscoelastic Modeling of the Compression Set Experiment", *J. Polym. Sci.*, **41**, 1779 (2003).
3. A. N. Gent, "Elasticity" in "Engineering with Rubber: How to Design Rubber Components", ed. by A. N. Gent, Hanser Publishers, New York, 1992.
4. L. Gonzalez, A. Rodriguez, A. Marcos-Fernandez, J. L. Valentin, and A. Fernandez-Torres, "Effect of Network Heterogeneities on the Physical Properties of Nitrile Rubbers Cured with Dicumyl Peroxide", *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 3377 (2007).
5. P. J. Flory and J. Rehner, *J. Chem. Phys.*, **11**, 521 (1943).
6. S. Toki, I. Sics, S. Ran, L. Liu, and B. S. Hsiao, "Molecular Orientation and Structural Development in Vulcanized Polyisoprene Rubbers during Uniaxial Deformation by in Situ Synchrotron X-ray Diffraction", *Polymer*, **44**, 6003 (2003).
7. 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 (1996).
8. S. K. Bhatnagar and S. Banerjee, "Cross-link Efficiency of Styrene-Butadiene Rubber with Dicumyl Peroxide and Evaluation of Interaction Parameter", *Die Makromolekulare Chemie*, **109**, 217 (1967).
9. I. Franta, "Elastomers and Rubber Compounding Materials", Elsevier, NY, 1989.