

황 및 가황 촉진제의 함량에 따른 NR/BR 블렌드의 가황과 물리적·기계적 특성의 변화

김 완 영 · 이 대 수 · 김 윤 섭 · 김 형 순 · 라 창 운*

전북대학교 공과대학 공업화학과, *(주)금호 기술연구소
(1991년 7월 23일 접수)

The Changes of Vulcanization and Physico-Mechanical Properties of NR/BR Blend with the Content of Sulfur and Accelerator

Wan-Young Kim, Dai-Soo Lee, Youn-Sop Kim, Hyung-Soon Kim and
Chang-Woon Nah*

Dept. of Chemical Technology, Chonbuk National University,
Chonju 560-756, Korea

*R & D Center, Keumho & Co., Inc., Kwangju 511-040, Korea

(Received July 23, 1991)

요 약

가황계에 따른 NR/BR 블렌드의 물리적·기계적 특성의 변화를 가교밀도의 차이로 해석하였다. 경화제의 비율 및 함량이 증가함에 따라 가황속도 및 최대 토오크는 증가를 보였으며, 가교밀도도 증가하였다. 가교밀도의 증가에 따라 경도, 300% 모듈러스, 반발탄성 및 마모특성은 증가를 보인 반면에 발열에 의한 온도 상승 및 60°C에서의 $\tan \delta$ 는 감소를 보였다. 따라서 높은 하중이 가해지는 트럭/버스 타이어의 트레드 부위에 사용하는 경우 회전저항이 적은 semi-EV 가황계가 가장 적절한 가황 시스템으로 판단되었다.

Abstract : The physico-mechanical properties of NR/BR blend were measured, and the results were interpreted in terms of the crosslink density with cure system. The cure rate, maximum torque and crosslink density increase with the content and ratio of curative for cure system. Hardness, 300% tensile modulus, rebound and wear resistance increase with crosslink density of the vulcanizate but heat build-up and $\tan \delta$ at 60°C decrease. It is expected that semi-EV (efficient vulcanization) cure system is appropriate for application in tire tread of truck/bus in which load bearing property is important.

1. 서 론

1970 년대의 두 차례에 걸친 유류파동 이후 미국을

중심으로한 세계 자동차 공업국가에서는 연료비 절감대책에 심혈을 기울여 왔다. 또한 각국의 엄격한 배기가스 규제에 의하여 자동차의 연료비가 오히려

증가되어 자동차의 연료소모를 줄이는 것이 최우선 과제로 되어 현재까지 연료비 절감을 목표로 다양한 연구가 진행되고 있다. 자동차 연료비의 약 15%는 타이어의 회전저항(rolling resistance)에 의해 손실되며[1], 그 중에서도 노면과 직접 맞닿는 트레드(tread) 부위가 에너지 소모의 약 60% 이상을 차지하며[2], 회전저항을 30% 줄이면 약 5-6%의 연료비 절감효과를 가져오는 것으로 알려져 있다[3].

Walter 등[4]은 타이어의 회전저항을 줄이기 위해서는 고무 컴파운드의 보강성 충전제인 카본블랙의 함량을 줄이는 대신에 가황제의 사용량을 증가시켜 가교밀도를 높이는 방안을 검토하였다. 그러나 가황제의 함량을 증가시킨 고무 컴파운드 가교밀도의 증가를 통한 회전저항의 감소방안은 견인특성(traction)과 기계적인 물성의 저하를 가져오기 때문에 신중을 요하는 방법이라 할 수 있다. 가황제에 의한 가황촉진제의 비율에 따라 가황제는 보통(conventional) 가황제, EV 가황제 및 semi-EV 가황제로 나눌 수 있다[5]. 보통 가황제는 회전저항 측면에서는 유리하지만 노화후의 reversion 저항이 떨어지고, EV 가황제는 회전저항, 마모 및 저온에서 가황특성이 불리한 것으로 지적되고 있다. 따라서 비교적 가혹한 노면조건에서 사용되고 있는 트럭/버스 타이어의 트레드 부위에 적용하기 위해서는 보통 가황제와 EV 가황제의 중간특성을 갖는 semi-EV 가황제를 도입하기도 한다[4]. Kim 등[6]에 의하면 무거운 하중이 적용되는 타이어 트레드용으로는 물리적·기계적 특성과 회전저항 및 에너지 소모와 관련된 동적 점탄성이 균형을 이룬 고무 재료의 개발이 필요할 것으로 판단되었다. 따라서 NR(natural rubber)과 BR(butadiene rubber) 및 S-SBR(solution polymerized-styrene butadiene rubber)과의 고무 블렌드가 필요한 것으로 나타났다.

본 연구에서는 NR/BR(natural rubber/butadiene rubber) 블렌드에 보통 가황제와 semi-EV 가황제 범위내에서 가황제와 가황 촉진제의 함량에 따른 가교밀도를 측정하고, 가교밀도에 따른 가황 및 물리적·기계적 물성의 변화에 대하여 검토하였다.

2. 실험

2. 1. 실험재료 및 배합

NR은 말레이시아산 천연고무로서 cis-1, 4-polyisoprene 함량이 98%이고, 100°C에서 Mooney 점도가 60 lb·in인 것을 사용하였다. BR은 금속석유화학(주) 제품으로 cis 함량이 98%이고, 100°C에서의 Mooney 점도가 44 lb·in이며, 유리전이온도는 -104°C인 것을 사용하였다. 카본블랙은 요오드 흡수가 121 mg/g이고, 디부틸프탈레이트(dibutylphthalate) 값이 114 ml/100g인 N 220을 사용하였다. 카본블랙을 포함한 이들의 배합처방을 Table 1에 나타내었다. 배합은 ASTM D 3182에 따라서 Banbury Mixer(Hitachi Co., Type 0)에서 6분간 black master batch를 한 다음 가황제로서 황 및 가황 촉진제를 첨가하고 80°C의 Open Mill에서 5분간 최종 혼합을 실시하였다. 또한 천연고무는 배합이전에 70°C의 Open Mill에서 소련시킨 것을 사용하였다.

Table 1. Formulation of the NR/BR Blend for Various Cure Systems

Compound No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Component(Phr)									
NR	80	----->							
BR	20	----->							
Carbon Black(N220)	50	----->							
Zinc Oxide	3	----->							
Stearic Acid	2	----->							
Antidegradant ^a	2	----->							
Aromatic Oil ^b	3	----->							
Accelerator ^c	0.5	1.0	1.5	0.5	1.0	1.5	0.5	1.0	1.5
Sulfur	1.0	1.0	1.0	1.5	1.5	1.5	2.0	2.0	2.0

^a N-(1, 3-dimethylbutyl) N'-phenylenediamine

^b Aromatic Type ASTM 102

^c 2-(morpholiniothio) benzothiazol

2. 2. 가교밀도

시료는 두께가 약 2mm 정도인 사각형으로 균일하게 잘라 약 0.5g을 평량한 후 실온에서 20 ml의 피리딘을 가해 24시간 방치하고 Soxhlet 추출장치에서 아세톤으로 8시간 동안 추출한 후 건조하여 사용하였다. 이 시료를 ±0.1 mg까지 평량하고 마개가 달린 50 ml의 유리관에 넣고 사이클로헥산 15 ml를 가한 후 실온에서 24시간 방치한다. 시료 표면상의 과잉 사이클로헥산을 닦아내고 ±0.1 mg까지 평량한다.

가교밀도는 팽윤시료중 고무만의 부피분율을 구하여 다음과 같은 Flory-Rehner 식[7]을 이용하여 계산하였다.

$$\frac{1}{\bar{M}_c} = \frac{-[\ln(1-V_{r0}) + V_{r0} + \mu V_{r0}^2]}{\rho V_0(V_{r0} - V_{r0}/2)}$$

위 식에서 V_0 는 팽윤용매의 물 부피이고, V_{r0} 는 팽윤시료중 고무만이 부피분율, ρ 는 고무의 밀도, μ 는 고무와 팽윤 용매사이의 상호작용 계수이다. 본 실험에서 이용된 사이클로헥산에 대한 NR과 BR의 상호작용 계수는 각각 0.389, 0.385를 사용하였다[8]. 화학적 가교결합의 농도는 $1/(2\bar{M}_c)$ 로 정의되므로 위 식은 이 양으로 계산하였다.

2. 3. 가황특성 및 물리적·기계적 물성

배합된 카본블랙을 포함한 고무 컴파운드의 가황 특성은 Torque Rheometer(Monsanto 100 S)를 이용하여 145 °C 에서 조사하였다. 인장시험기를 이용하여 ASTM D 412-75 에 따라 인장특성을 조사하였다. 동적 점탄성은 Rheovibron(Toyo Baldwin DDV-III)을 이용하여 11 Hz 에서 strain amplitude 1.25 % 조건에서 3 °C/min 의 가열속도로 승온시키면서 측정하였다. 마모특성은 Pico Type 마모시험기를 이용하여 ASTM D2228 방법으로 시편의 무게감소를 측정하였다. 반발탄성은 Goodyear 사의 Healey Rebound Tester 를 이용하여 측정하였으며, 발열특성은 Goodrich 사의 Flexometer 를 이용하여 ASTM D623-78 방법으로 시편의 온도 상승을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1 에는 NR/BR(80/20)블렌드의 경우 가황제의 비율 및 사용량이 다른 가황제 처방별로 가황이 일어나는 동안 토오크의 변화를 나타내었다. 가황제의 증가에 따라 가황속도가 증가하고, 최대 토오크값이 증가를 보이는 것은 가교밀도의 증가에 기인하는 것으로 판단된다. 가황속도(cure rate)는 가황곡선의 시간에 따른 토오크의 변화로부터 다음과 같은 식으로 나타낸다.

$$\text{Cure rate} = \frac{100}{t_{90} - t_2}$$

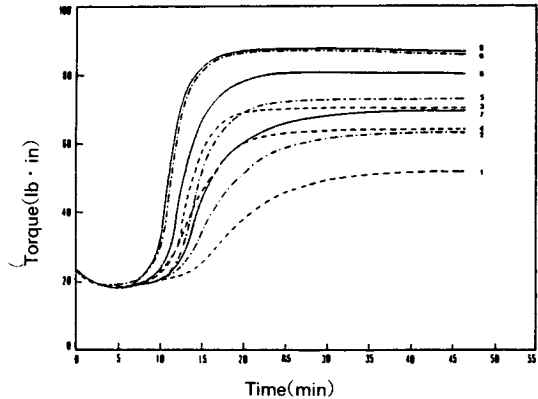


Fig. 1. Torque versus cure time for NR/BR(80/20) blend with varous cure systems. The numbers on the right indicate compounds.

위 식에서 t_{90} 은 토오크의 증가치의 90%에 도달하는데 걸리는 시간이며, t_2 는 2%에 도달하는 시간이다. 즉 가황곡선의 기울기가 크면 클수록 가황속도가 빠르다는 것을 알 수 있는데 본 실험에서도 가황제 및 가황촉진제의 양이 많을수록 가황속도가 증가하였다. 이것은 Fig. 2 및 Fig. 3에 나타난 가황제의 비율 및 사용량에 따른 가교밀도의 변화에서 확인되었는데 Fig. 1에서 각 시료의 최대토오크 변화와 Fig. 2의 가교밀도 값이 비슷한 경향을 보였다. 시료 1, 4, 7, 8은 가황제에 대한 가황촉진제의 비율이 0.6이하인 보통 가황계이고, 2, 3, 5, 6, 9는 0.7 이상 2.5이하인 semi-EV 가황계인데 semi-EV 가황계를 적용한 가황제가 가교밀도가 높게 나타났다. 또한 같은 가황제일지라도 가황제 및 가황촉진제의 양이 많을수록 가교효율이 증대되어 가교밀도가 높게 나타났다. 레오미터에 나타나는 토오크의 변화는 가황이 일어나는 동안 가교밀도가 증가하여 모듈러스가 상승하는 것을 의미하며 최대 토오크에서 가황제의 가교밀도가 최대인 상태를 나타낸다고 볼 수 있다[9]. 그러나 여기서 유의해야 할 점은 결합고무(bound rubber)를 포함한 카본블랙충전 고무 가황체의 가교밀도 측정치는 정량적으로 해석하기에는 문제가 있기 때문에 단지 가교밀도의 척도로서 정성적인 판단만이 가능한 점이다.

Fig. 4 및 Fig. 5 에는 NR/BR 블렌드의 가교밀도에

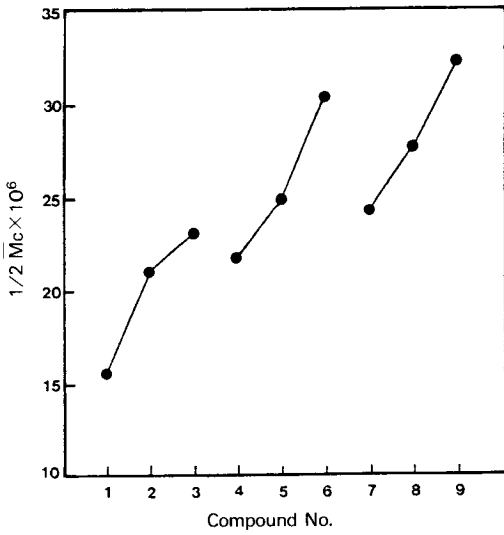


Fig. 2. Crosslink density versus cure system for NR/BR(80/20) compounds.

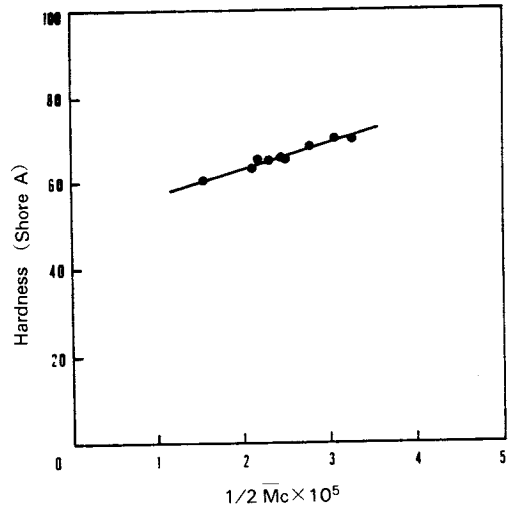


Fig. 4. Hardness versus crosslink density for NR/BR(80/20) compounds.

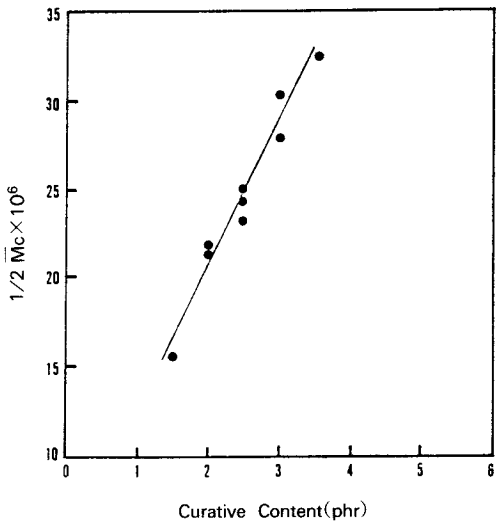


Fig. 3. Crosslink density versus curative content for NR/BR(80/20) compounds.

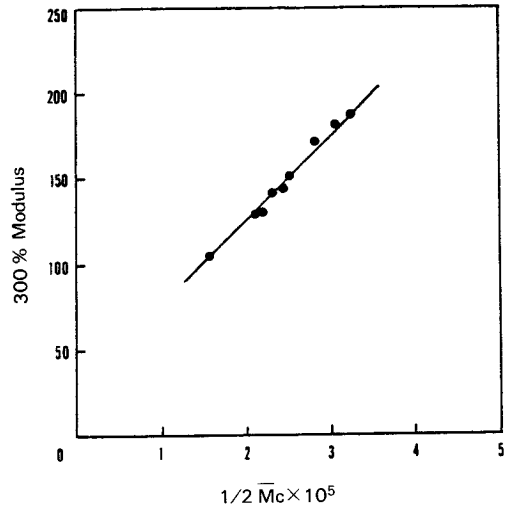


Fig. 5. 300 % modulus versus crosslink density for NR/BR(80/20) compounds.

다른 경도 및 300 % 모듈러스 변화를 나타내었다. 고무 컴파운드의 탄성체가 보이는 가교밀도와 모듈러스(G)와는 일반적으로 다음과 같은 관계가 있다

[10].

$$G = RTV(1 + 2/\gamma^2)$$

위 식에서 R은 기체상수이며, T는 절대온도이고, V는 1cm 내에 존재하는 그물구조의 가교결합의 수

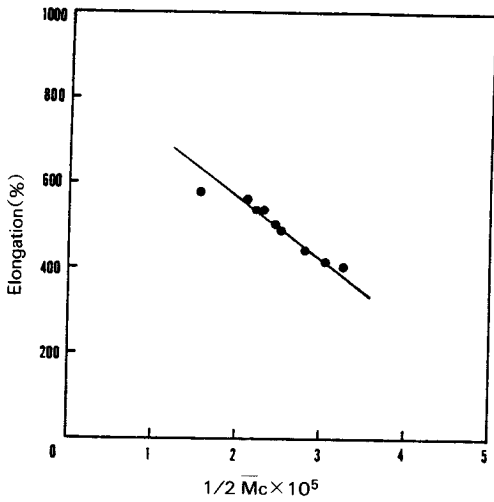


Fig. 6. Elongation versus crosslink density for NR/BR(80/20) compounds.

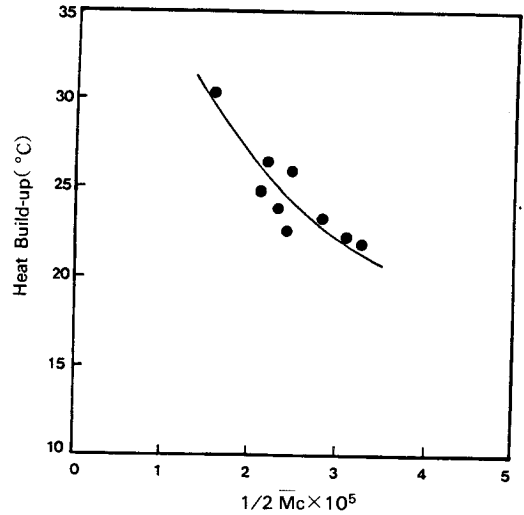


Fig. 7. Heat build-up versus crosslink density for NR/BR(80/20) compounds.

이며, γ 는 strain 이다. 위 식에서 예측할 수 있는 바와 같이, Fig. 5 에서는 가교밀도의 증가에 따라 모듈러스의 직선적 증가가 관찰되었다. 한편 Fig. 6 에 나타낸 바와 같이 가교밀도의 증가에 따라 신율의 감소가 관찰되는 것은 가교결합의 증가에 따른 고무 컴파운드 분자 움직임의 제한이 커지기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 7 및 Fig. 8 에는 가교밀도에 따른 발열 및 반발특성의 변화를 나타내었다. 가교밀도의 증가에 따른 발열은 감소하고 반발특성은 증가가 관찰하였다. 이것은 가교밀도가 높을수록 가황체의 주쇄분자운동의 속박이 커지게 되고, 가교점에 가까운 세그먼트의 운동을 억제함으로써 진동변형에 의한 분자간의 마찰이 감소하기 때문이라고 생각된다. 발열과 반발탄성은 일반적으로 반비례의 관계가 있으므로 발열이 감소함에 따라 Fig. 8 과 같이 반발탄성은 미미하게 증가하였다. Tan δ 과 Wolff[11]는 가교밀도 및 가교구조가 고무 탄성체의 물성에 미치는 영향을 고찰한 결과 동일한 가교밀도에서는 monosulfide 가교구조를 가지는 경우 발열량 및 tan δ 의 증가를 보임을 관찰하였다. 본 실험에서 가교구조의 변화에 대해서는 고찰하지 않았지만 가교밀도가 비슷한 시료 3, 5, 7 을 비교하여 보면 시료 5, 7 과 같이 monosulfide 가 많

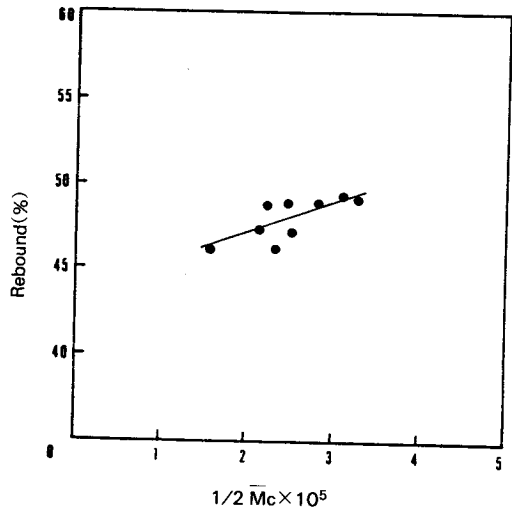


Fig. 8. Rebound versus crosslink density for NR/BR(80/20) compounds.

아지는 것으로 알려진 semi-EV 가황계쪽으로 갈수록 발열량은 오히려 낮아졌다. 이것은 가황체에 대한 가황촉진제의 비율이 0.25~1.5 사이에서 실시한 본 실험의 가황계 범위내에서 발열량의 변화는 가교구조보다는 가교밀도가 더 큰 역할을 하고 있는 것으로

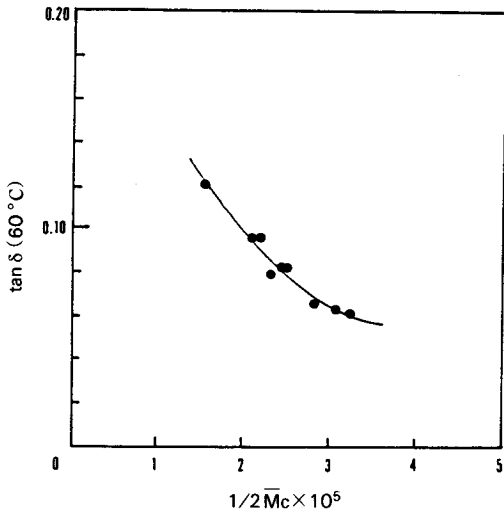


Fig. 9. $\tan \delta$ at 60°C versus crosslink density for NR/BR(80/20) compounds.

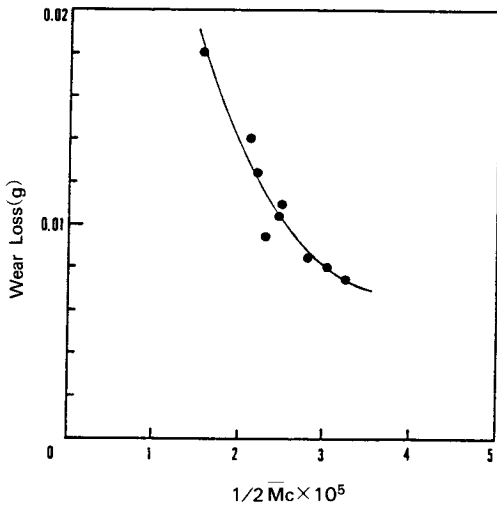


Fig. 10. Wear loss versus crosslink density for NR/BR(80/20) compounds.

보인다. Fig. 9 에는 가교밀도에 따른 60°C 에서의 $\tan \delta$ 의 변화를 나타내었다. Nordsiek[12]가 지적인 바와 같이 60°C 의 $\tan \delta$ 값은 타이어에 쓰이는 고무 컴파운드의 경우 회전저항의 척도로 볼 수 있는 특성

이다. 가교밀도의 증가에 따라 60°C 에서의 $\tan \delta$ 값이 감소를 보이는 것도 가교밀도의 증가에 따라 탄성이 증가하고 에너지를 소모하는 점성이 감소하기 때문인 것으로 볼 수 있다. 따라서 가교밀도의 증가는 회전저항 측면에는 유리하지만 신율이 낮아져 재료의 cutting 및 chipping 저항성이 떨어지므로 적절한 가교밀도를 위한 가황계의 조절이 필요하다고 본다. Fig. 10 에는 가교밀도에 따른 마모손실의 감소가 관찰되는 것은 Rodger[13]가 설명한 바와 같이 고무 컴파운드의 가교밀도가 증가함에 따른 마찰계수의 감소에 기인하는 것으로 볼 수 있다.

4. 결 론

NR/BR 블렌드의 가황계에서 가황제의 비율 및 함량이 증가함에 따라 가황속도 및 최대 토오크는 증가를 보였으며, 최대 토오크의 변화와 각 시료의 가교밀도가 비슷한 경향을 보였다. 가교밀도의 증가에 따라 경도, 300% 모듈러스 및 반발탄성은 증가를 보였다. 가교밀도의 증가로 고무 분자의 움직임의 제한이 커지기 때문에 신율은 감소를 보이고, 마찰계수의 감소로 마모 특성은 향상되었다. 가교밀도의 증가에 따라 탄성이 증가하고 에너지를 소모하는 점성은 감소하기 때문에 발열과 60°C 의 $\tan \delta$ 는 감소하였다. 본 연구에서 물리적·기계적 특성의 변화를 가교밀도 뿐만아니라 가교구조의 변화에 대해서도 관찰함으로써 좀 더 면밀한 고찰이 이루어질 것이다.

감사의 글

본 연구는 (주)금호의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. L. Y. Chang and J. S. Shackleton, *Elastomer*, **115**, 18(1983).
2. F. Fujumaki et al, Proceeding of IRC(Kyoyo), Oct., 1985.
3. *Tire Modern Dealer*, **67**(9), 1988.
4. L. A. Walker and M. A. Fath, *J. Elastomers and Plastics*, **12**, (April, 1980).

5. M. Porter, *NR Technology*, **4**, 76(1973).
6. Y. S. Kim, D. S. Lee, Y.S. Kim, B. C. Lee, S. C. Oh and C. W. Nah, *Polymer(Korea)*, **14**(4), 346 (1990).
7. P. J. Flory and J. Rehner, *J. Chem. Phys.*, **11**, 512 (1943).
8. D. Honiball and W. J. McGill, *J. Polym. Sci.*, **26**, 1529(1988).
9. 일본고무협회, 고무시험법, 220(1978).
10. L. E. Nielson, in "Mechanical Properties of Polymer and Composites", Vol. 1, Marcel Dekker Inc., New York, 1974.
11. E. H. Tan and S. Wolff, Presented at a meeting of the Rubber Division of ACS, Montreal, Quebec, May, 1987.
12. K. H. Nordsiek, *Kautschuk Gummi Kunststoff*, **38**, 178(1985).
13. E. R. Rodger, in "Development in Rubber Technology", Edited by A. Whelan and K. S. Lee, Vol. 1, Chap. 3, Applied Science Publishers Ltd., London, 1985.