

카본블랙의 충전량에 따른 NR/HNBR블렌드의 물성과 가교밀도에 관한 연구

홍 석 표 · 최 상 구 · 유 길 상 · 이 범 철*
전북대학교 공과대학 공업화학과 · *평화산업(주) 개발연구소
(1992年 7月 21日 接受)

Properties and Crosslink Density of the NR/HNBR Blends Influenced by Carbon Black Loading

Suk-Pyo Hong, Sang-Goo Choi, Kil-Sang Yu, Bum-Chul Lee*
Dept. of Chemical Tech., College of Eng., Chonbuk National University Chonju.
*Pyung-Hwa Industrial Co., LTD.
(Received July, 21, 1992)

ABSTRACT

Compared with NR and HNBR compounds, the blend properties of NR/HNBR were studied. The heat, oil and ozone resistance of NR compounds were improved by blending HNBR, and these effects were more clearly revealed with elevating temperatures. For the overall stabilities of the compounds, it was reasonable to use the carbon black under the 60phr. In the EV systems, high-saturated NR/HNBR and HNBR compounds showed similar total crosslink density in comparison with NR compounds. Interaction parameters calculated by stress-strain method showed widely varied value.

I. 서 론

여러 가지의 고무재료 중에서 니트릴 고무(NBR)는 내유특성이 요구되는 경우에 주로 사용되고 있으나 주쇄중에 이중결합이 있어 내유성, 내후성, 내운활유첨가제성, 내노화 연료유성 등이 저하되는 요인을 안고 있다. 그러한 이유로 근래 NBR에 선택적으로 수소화반응을 진행시킨 수소화니트릴고무(HNBR)가

개발되었다. 이것은 상당히 고가라는 결점은 있지만 $-CH_2-CH(CN)-$ 구조에서 내유성, 내연료유성 고강도의 특성, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ 구조에서 내열성, 내한성, 내오존성, 탄성의 특성, $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ 구조에서는 가교결합이 형성되는 특성을 갖고 있으며 또한 가혹한 조건에서의 내유성, 내열성 등이 뛰어나므로 점차 그 활용범위가 늘어나고 있는 추세이다.^{1~3)}

한편 천연고무는 인장강도, 인열강도, 탄성 등의 특성이 뛰어나며 가격과 가공성이 우수한 반면에 시스-1,4-폴리 이소프렌(-CH₂-C(CH₃)=CH-CH₂-) 구조의 높은 불포화도 때문에 내열성과 내오존 특성이 취약하고, 내유성도 좋지 않는데 연속 사용 가능한 온도는 보통 70°C 미만인 것으로 알려져 있다.⁴⁾

한가지 고무만으로 사용상에 필수적으로 요구되는 물리적, 화학적, 기계적 성질을 충족시킬 수 없을 때에는 보통 두가지 이상의 고무를 블렌드하여 단점을 보완시키는 방법을 사용하고 있다. 고무공업에서의 고무/고무 블렌드는 일상화되어 있어 범용고무로 불리는 NR, SBR, BR 등의 고무를 블렌드하여 사용하는 경우는 흔하며⁵⁻⁶⁾ NR과 CR, NBR의 블렌드도 유용하게 활용되고 있다.⁷⁻⁸⁾

본 연구에서는 HNBR과 NR의 원료고무 특성이 상호보완적 관계에 있음을 고려하여 HNBR 배합, NR 배합, HNBR/NR 블렌드배합의 기본물성, 열적특성, 내유특성, 내오존특성, 가교밀도 등을 카본블랙의 충전량에 따라 비교 시험하였다.

II. 실 험

1. 재료 및 시약

수소화니트릴고무(hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber : HNBR)와 천연고무(natural rubber : NR)는 블렌드의 분산성을 고려하여 Mooney점도가 유사한 등급을 사용하였다.

- NR : 말레이시아산 SMR CV 60, ML100°C(1+4) : 60.1, 비중(g/cm³) : 0.92
- HNBR : Nippon Zeon사 제품 Zetpol 2020(L), ML100°C(1+4) : 57.5, 비중(g/cm³) : 0.96
- 카본블랙 : (주)럭키 제품(HAF : N330 grade)
- 산화아연 : 한일화학 제품
- 스테아르산 : 한주화학 제품
- IPPD(*N*-isopropyl-*N'*-phenyl-*p*-phenylenediamine) : 금호 몬산토 제품

- TMQ(2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline) : 금호 몬산토 제품
- Paraffin wax : 신양산업(주) 제품
- TMTD(tetramethyl thiuram disulfide) : 동양화학 제품
- CBS(*N*-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfenamide) : Monsanto 제품
- 황 : 세광화학 제품
- 염화메틸렌 : 진 케미칼 제품(시약 1급), 비중(g/cm³) : 1.336

2. 배합방법 및 시료 제작

시험편을 만들기 위한 여러가지 배합표를 Table 1에 나타냈다. 혼합 및 분산은 Table 2의 단계별 순서에 따라 실험실용 반바리 혼합기(Kobe steel사 BB-2형)와 실험실용 밀(봉진중기계작, Φ8×20L)을 사용하였고, 가황조건은 rheograph결과를 활용하여 가황온도 160°C에서 시료별로 최적가황이 되도록 가황시간을 조정해서 전열 프레스로 압축 성형하였다.

3. 가황특성 및 물성시험

각 시험편에 대한 rheograph는 토오코 레오미터(Toyoseiki사 ASTM100형)를 사용하여 190°C에서 시험하였다. 가황된 시험편의 인장강도, 신장율, 인장응력은 인장시험기(Monsanto사 Tensometer 10)에서 그리고 반발특성은 Lüpke식 반발탄성 시험기(일본 고분자계기제작소 제작)를 이용하여 실온에서 시험하였고, 오존저항성 시험은 시험편을 20% 신장시켜 40°C, 50pphm O₃ 조건에서 오존시험기(Toyoseiki사 #253 UVL Ageing ozone tester)를 이용하여 시험하였다. 내유성 시험(ASTM No. 1, No. 2, No. 3 oil) 및 노화시험은 공기가열 노화시험기를 이용 각 온도별 조건에서 시험하였다. 촉진노화 시험온도는 천연고무의 경우 70°C에서 시험하는 것이 보통이나⁹⁾ 고온하에서의 내열성을 확인하기 위해 70°C, 100°C, 120°C에서 시험하였다.

Table 1. Formulations of mixes for carbon black loading

Ingredients Mix No.	unit : phr										
	NR	HNBR	C/B	ZnO	S/A	IPPD	P/W	TMQ	TMTD	CBS	S
N0	100	—	—	5	1	2	2	3	2	1	0.5
H0		100	—								
NH0	50	50	—								
N20	100	—	20(N330)								
H20	—	100									
NH20	50	50									
N40	100	—	40(N330)								
H40	—	100									
NH40	50	50									
N60	100	—	60(N330)								
H60	—	100									
NH60	50	50									
N80	100	—	80(N330)								
H80	—	100									
HN80	50	50									

Table 2. Mixing procedure for blend masterbatches

A. Masterbatch preparation	
Banbury operation conditions :	
Speed, 77rpm	Ram pressure, 3.0kg/cm ²
Temperature, 60°C	cooling water, 18°C
Fill factor, 0.70	
Mixing procedure	
	Time(min)
1. Add NR or HNBR	0.0
2. Add one-half of carbon black and additives	0.5
3. Sweep, add remaining carbon black	1.5
4. Dump	3.0
5. Cool samples overnight after sheeting off on mill	
B. Blending of masterbatches	
Banbury operation conditions identical to above	
	Time(min)
1. Add NR and HNBR masterbatches	0.0
2. Dump	1.5
C. Curative addition on mill(at 60~70°C)	
	Time(min)
1. Set the mill opening at 4mm, add NR and HNBR masterbatches	0.0
2. Add curatives	0.5
3. Set the mill opening at 2mm, make 3/4 cuts from each side repeatedly	1.5
4. Set the mill opening at 5mm, sheet off and cool compound	4.5

4. 가교밀도의 측정

망목구조내의 화학적인 가교밀도는 응력-변형 측정방법과 팽윤방법으로 측정할 수 있다. 본 연구에서는 전자의 방법으로 순고무 가황체와 카본블랙이 충전된 가황체에 대하여 측정하였다. 그리고 그 결과를 이용하여 팽윤방법의 주요인자인 상호작용계수를 구해서 비교하였다.^{10~12)} Mooney-Revlin은 실제적인 가황체에 대하여 유용한 응력-변형 거동을 (1) 식으로 표현하였는데, 이 식에서 $F(\lambda - \lambda^{-2})/2$ 와 λ^{-1} 의 관계를 plot하여 회귀분석하면 탄성상수 C_1 , C_2 값을 구할 수 있다.

$$F = 2(C_1 + C_2 \lambda^{-1})(\lambda - \lambda^{-2}) \quad (1)$$

여기서 F 는 단위면적당의 응력이고 λ 는 extension ratio이며 그리고 C_1 , C_2 는 상수이다. 한편 Porter는 충전된 가황체의 경우 (1)식의 적용에 한계가 있으므로 이의 보정을 위하여 (1)식의 λ 값을 (2)식의 Λ 값으로 대치한 다음 식을 제안하였다.

$$\Lambda = 1 + X\varepsilon \quad (2)$$

$$X = 1 + 0.67f\Phi + 1.62f^2\Phi^2 \quad (3)$$

여기서 X 는 factor이고 ε 은 measured strain, Φ 는 가황체에서의 충전제의 체적분율이며, f 는 형상인자인데 경험적으로 6.5의 값을 갖는다고 보고하였다. (1), (2), (3)식에 따라 측정된 각 시험편의 C_1 값은 (4)식에 의하여 가교밀도가 환산될 수 있으나 실제적인 가황체에서의 physical entanglement와 chain end 효과를 보정해 주어야 한다. 이 보정항은 원료 고무에 따라 다르며 천연고무의 경우에는 (5)식과 같은 Mullin의 관계식으로 화학적 가교밀도 $[2M_{c, chem}]^{-1}$ 가 계산된다.

$$C_1 = \rho RT \langle 2M_c \rangle^{-1} \quad (4)$$

$$C_1 = [\rho RT (2M_{c, chem})^{-1} + 0.78 \times 10^6] \cdot [1 - 2.3(M_{c, chem})M_n^{-1}] \quad (5)$$

여기서 ρ 는 고무의 비중이고, M_n 은 가황전 고무의 수평균분자량이다.

팽윤방법에서는 0.3~0.5g 정도의 시험편을 정밀하게 평량한 뒤 마개가 달린 유리병에 넣고 과잉의 염화 메틸렌 용제를 가한 후, 실온에서 72시간 동안 방치하여 팽윤시킨다. 평형팽윤된 시료의 중량을 확인하고, 용제를 제거시킨 상태에서 시료 중량을 다시 측정한다. 팽윤된 시험편 중의 결합고무 체적분율인 V_r 은 (6)식으로부터 산출한다.

$$V_r = \frac{(D - FW)\rho_r^{-1}}{(D - FW)\rho_r^{-1} + A_0\rho_s^{-1}} \quad (6)$$

여기서 W 는 시험편의 최초 중량, D 는 팽윤후 용제가 제거된 상태에서의 시험편 중량, F 는 불용성 성분의 중량분율, A_0 는 용제(염화 메틸렌)의 중량, ρ_r, ρ_s 는 각각 고무와 용제의 비중이다. 순고무배합과 카본블랙이 충전된 배합의 V_r 값은 카본블랙의 영향이 배제된 V_{r0} 값으로 환산해 주어야 하는데, 이것은 Lorenz & Park식 (7)을 활용하여 e^{-z} 와 $V_{r0}(1 - V_r)/V_r(1 - V_{r0})$ 의 관계를 plot하고 회귀분석하여 각 재료별 a 와 b 값을 확인하면 카본블랙이 충전된 시험편의 V_{r0} 값을 구할 수 있다.

$$V_{r0}(1 - V_r)/V_r(1 - V_{r0}) = a \exp(-z) + b \quad (7)$$

여기서 V_{r0} 는 충전제의 영향이 없는 상태의 체적분율이고, z 는 가황체내의 충전제 중량분율이다. 이렇게 하여 산출된 V_{r0} 값과 C_1 값을 Flory-Rehner식 (8)에 대입하면 가황고무와 용제간의 상호작용계수 χ 값이 얻어진다.

$$-\ln(1 - V_{r0}) + V_{r0} + \chi V_{r0}^2 = \frac{2C_1 V_2 (V_{r0}^{1/3} - V_{r0}/2)}{RT} \quad (8)$$

여기서 V_2 는 용제의 몰부피, R 은 기체 상수, T 는 절대온도이다. 만일 상호작용계수 χ 값을 정확히 알고

있는 경우에는 (8)식으로부터 C_1 값을 산출해 내고 이를 (4)(5)식에 대입하여 화학적 가교밀도를 확인할 수 있다.

III. 결과 및 고찰

1. 가황특성

카본블랙(N330)의 충전량에 따른 각 배합(Table 1)의 가황특성 시험결과는 Table 3에 나타냈다. 모든 배합에서 카본블랙이 충전량이 증가될수록 Mooney 점도는 높아지며 스코치 시간 및 최적 가황시간은

단축되는 결과가 나타났는데, 이것은 카본블랙의 증량에 따라 고무배합의 점도가 상승되고 더불어 전단력이 증가되어 일어나는 현상으로 여겨진다. 그리고 HNBR배합의 Mooney 스코치 시간과 최적 가황시간의 결과가 NR배합 보다 느린 것은 HNBR은 고평화된 재료로써 이중결합수가 상대적으로 적은 반면 NR은 가황속도가 빠른 고무(faster cure rates rubber)이기 때문으로 보인다. 또한 NR/HNBR 블렌드 배합의 가황특성은 전반적으로 촉진제의 활성이 상승작용된 결과를 보여 주었다.

Table 3. Curing characteristics of different mixes

Properties ^a Mix No.	ML (1+4)	T ₅ (min)	T _{s2} (min)	t ₉₀ (min)	Min.Torque (in lb)	Max.Torque (in lb)	Cure Rate ^b (in lb/min)
N0	26.4	15.3	0.95	1.65	4.0	20.6	23.71
N20	32.3	9.90	0.72	1.33	7.1	29.2	36.23
N40	41.3	8.17	0.59	1.12	7.7	36.2	53.77
N60	58.9	7.21	0.59	1.12	10.9	43.5	61.51
N80	84.0	5.63	0.49	0.97	14.2	51.1	76.88
H0	26.4	27.04	1.28	2.82	4.1	32.5	18.44
H20	30.5	22.42	0.98	2.47	5.2	37.7	21.81
H40	41.7	19.53	0.92	2.09	6.2	42.8	31.28
H60	59.6	13.44	0.81	1.94	8.5	49.0	35.84
H80	88.1	7.27	0.67	1.74	12.1	55.0	40.09
NH0	18.5	16.13	0.92	1.85	4.5	21.5	18.28
NH20	26.2	12.64	0.72	1.61	6.1	25.2	21.46
NH40	38.8	9.57	0.71	1.39	7.5	30.7	34.12
NH60	59.6	8.32	0.59	1.22	10.9	37.1	41.59
NH80	99.9	5.05	0.49	0.98	16.5	44.8	57.76

^a Test temperature (Viscometer : 121°C, Rheometer : 190°C)

^b Max. torque - Min. torque

t₉₀ - t_{s2}

2. 물리적 특성 및 노화 특성

Table 4는 카본블랙 충전량에 따른 각 배합의 기본물성 시험 결과를 나타낸 것이다. 각 원료고무의 고유 특성에 의해 인장응력, 인장강도, 경도는

HNBR재료에서 반발특성은 NR재료에서 높게 나타났으며, 블렌드 배합은 두 원료고무의 가성적 특성을 보여 주었다. 전반적으로 카본블랙이 증량될수록 인장응력, 경도는 증가하였고 신장율, 탄성은 감소하

Table 4. Physical properties of different mixes

Mix No.	100% Modulus (kg/cm ²)	300% Modulus (kg/cm ²)	Tensile strength (kg/cm ²)	Elongation at break (%)	Tear strength (kg/cm)	Rebound (%)	Hardness (Shore A)
N0	8.88	21.19	199.07	586	46.22	77	39
N20	15.98	68.59	251.51	513	58.25	70	51
N40	24.63	107.73	269.87	534	99.67	58	62
N60	44.80	201.09	220.33	338	111.35	44	73
N80	73.76	—	206.26	233	90.06	37	81
H0	10.94	18.38	237.57	516	9.37	54	50
H20	17.12	70.31	270.02	472	27.93	50	61
H40	26.92	117.43	279.18	475	70.42	40	72
H60	57.89	230.61	268.73	372	80.84	33	83
H80	99.23	—	260.64	295	71.75	26	90
NH0	9.83	16.90	213.13	643	33.24	65	45
NH20	15.84	49.05	267.89	604	66.16	52	57
NH40	24.15	77.19	271.94	644	88.55	38	68
NH60	52.44	161.77	223.59	456	89.65	32	81
NH80	81.50	206.55	224.49	367	81.07	27	87

였으며 인장강도, 인열강도는 카본블랙의 충전량이 40phr 부근까지는 증가하다가 다시 감소하였다. 이것은 Gary의¹³⁾ 시험결과(60phr→체적분율 약 25%)와 비교해 볼 때 최대점에서 다소의 차이가 있으나 경향성은 같았다. 특히 NR배합에서는 카본블랙의 증량에 따라 신장율의 저하가 나타나는 반면 블렌드 배합은 보다 안정적이었다.

각 온도별 노화시험의 결과는 Table 5에 나타났다. 인장강도와 신장율의 경우 노화온도가 상승할수록 특성값은 전반적으로 저하되는데, 특히 NR 배합에서 심하게 나타나 천연고무가 내열특성에 취약한 재료로 확인되었고 블렌드 배합에서는 보다 안정된 결과를 보여 주었다. 이러한 현상은 천연고무 가황체는 90℃ 이상의 온도에서 그 산화속도가 7.5℃ 상승할 때 마다 2배씩 촉진된다는 보고⁴⁾에서 이해될 수 있다. 또한 NR배합에서는 노화온도 120℃에서 인장응력과 경도의 시험결과가 100℃에서의 결과 보다 오히려 감소하는 현상도 관찰되었는데 이러한 현상은 Robert¹⁴⁾의 지적대로 NR은 120℃의 노화온도에서 가교결합 반

응보다는 사슬절단 반응이 지배적으로 일어났기 때문으로 보여진다. 그러나 HNBR배합과 NR/HNBR 블렌드 배합의 결과는 보편적으로 인장응력과 경도는 증가하고 신장율은 감소하는 것으로 나타나 이들 재료에서는 노화에 따라 주로 가교결합 반응이 일어난 것으로 여겨진다. 또한 블렌드 배합의 노화특성(특히 고온하에서의) 결과가 안정적으로 나타나 천연고무를 HNBR 재료와 블렌드하면 내열성 향상이 가능하다는 것을 보여 주었다. 또한 각 원료고무별로 볼 때 카본블랙이 증량되면 인장강도 특성유지율(tensile retention %)도 향상되어 나타났고 특히 고온으로 갈수록 그 경향성이 두드러졌다. 그러나 신장율의 저하가 동시에 일어나기 때문에 여러 특성의 안정성 면에서 충전량의 적정 수준이 고려되어야 하는데 본 실험의 조건에서는 60phr 이하가 바람직한 것으로 관찰되었다.

3. 내유 특성 및 내오존 특성

Fig. 1~3은 카본블랙 충전량에 따른 각 원료고무별

Table 5. Retention of physical properties after 7 days aging at different test temperatures

Mix. No.	Temp. (°C)	100% Modulus % retained	300% Modulus % retained	Tensile strength % retained	Elongation at break % retained	Hardness change
N0	70	112	113	91	98	+3
	100	128	—	13	42	+5
	120	82	—	8	38	-2
N20	70	113	116	91	92	+2
	100	141	160	53	66	+6
	120	106	—	17	37	-1
N40	70	110	111	86	87	+3
	100	167	158	68	60	+8
	120	154	—	29	31	+5
N60	70	129	105	99	91	+3
	100	172	—	73	55	+7
	120	166	—	38	33	+7
N80	70	123	—	100	88	+0
	100	159	—	77	57	+4
	120	—	—	39	30	+7
H0	70	105	124	21	76	+2
	100	114	163	25	73	+2
	120	115	142	52	87	+3
H20	70	106	119	71	84	+1
	100	128	173	61	73	+3
	120	130	176	67	77	+4
H40	70	122	121	93	92	+2
	100	165	175	80	67	+4
	120	207	—	86	60	+6
H60	70	109	—	90	75	-2
	100	144	—	90	63	+1
	120	179	—	93	57	+4
H80	70	105	—	94	83	-2
	100	149	—	97	60	+0
	120	172	—	93	51	+2
NH0	70	104	120	66	88	+2
	100	118	—	19	53	+0
	120	111	153	24	64	+4
NH20	70	113	118	101	98	+4
	100	131	158	77	79	+5
	120	137	167	52	69	+5
NH40	70	123	125	100	96	+5
	100	163	175	89	73	+8
	120	183	203	64	48	+9
NH60	70	104	105	88	80	+0
	100	147	—	89	64	+3
	120	170	—	70	41	+6
NH80	70	112	—	88	68	+1
	100	150	—	94	57	+3
	120	167	—	67	31	+5

Table 6. Ozone resistance of different mixes

Mix No.	N0, N20 N40, N60 N80	H0, H20 H20, H40 H80	NH0, NH20 NH40, NH60 NH80
Time to First crack	<1day	>3weeks	

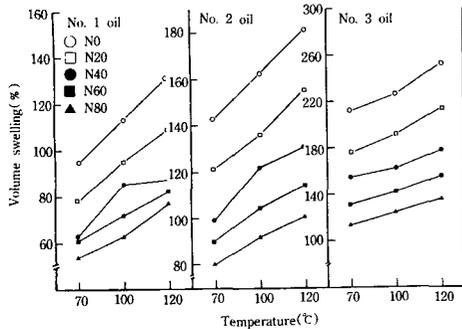


Fig. 1. Volume swelling in ASTM oil. (NR compounds)

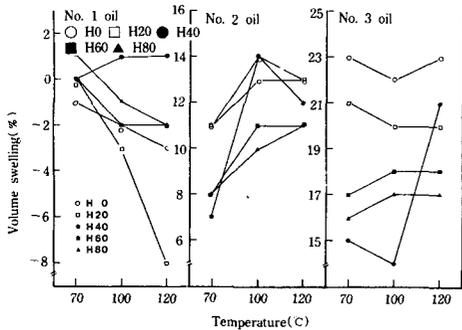


Fig. 2. Volume swelling in ASTM oil. (HNBR compounds)

내유저항성을 시험한 결과이다. 내유특성의 안정성을 재료적 측면에서 보면 HNBR배합이 가장 우수하였다. 따라서 블렌드 배합은 내유특성이 우수한 HNBR이 블렌드되어 내유저항성이 향상된 것을 알 수 있으며, 그 효과는 HNBR재료의 사용에 따라 가성적으로 나타났다. 또한 카본블랙 충전량이 늘어나

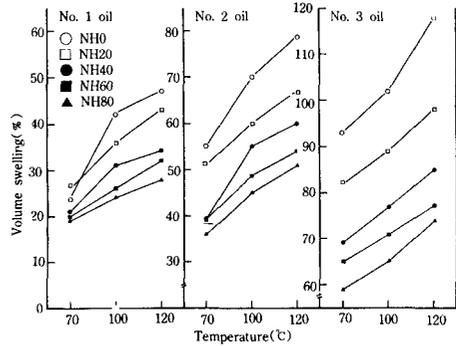


Fig. 3. Volume swelling in ASTM oil. (NR/HNBR compounds)

면 내유저항성도 향상되어 나타났고 그 변화의 폭은 NR배합, 블렌드 배합, HNBR배합 순이었다.

카본블랙의 충전량에 따른 오존저항성의 시험결과는 Table 7에 나타났다. 여기서 NR배합은 Baker⁸⁾의 NR에 대한 시험결과와 같이 1일 이내에 균열이 발생하는 반면 HNBR과 NR/HNBR 블렌드 배합은 3주일까지도 균열발생이 없어 블렌드에 의해 내오존성 특성의 현저한 향상이 이루어졌음을 보여 주었다. 따라서 내유저항성과 오존저항성에 미치는 주된 요인은 카본블랙 보다는 폴리머의 영향이 크게 작용하는 것을 확인할 수 있었다.

4. 가교밀도

응력-변형 측정방법을 통한 가교밀도를 확인하기 위하여 각 시험편의 인장응력을 신장율 10~200% (extention ratio : 1.1~3.0)의 범위에서 측정하여 (1)식의 Mooney-Rivlin 곡선으로 나타낸 결과는 Fig. 4~6과 같다. 여기서 카본블랙이 충전된 배합은 (2) (3)식에 의해 고무와 충전제간의 접착성을 보정시켜 나타낸 결과이다. 원료고무에 관계없이 신장율이 커질수록 곡선의 Y축값은 감소하다가 다시 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 현상은 Mooney-Rivlin식이 낮은 신장율에서 적용되는 식이라는 점에서 이해되며,¹²⁾ 따라서 본 연구에서는 측정값이 직선관

Table 7. Chemical characterization of vulcanizates networks

Mix No.	Elastic constant $C_1 \times 10^{-6}$ (dynes/cm ²)	Interaction parameter χ	Crosslink density	
			$[2M_c]^{-1} \times 10^5$	$2[M_{c, \text{chem}}]^{-1} \times 10^5$ (g mol/g RH)
N0	0.53	0.563	2.21	0.93
N20	1.16	0.536	4.42	2.37
N40	1.10	0.506	6.13	4.00
N60	1.37	0.489	8.22	6.08
N80	1.63	0.473	10.04	7.97
H0	0.50	0.492	2.03	—
H20	1.34	0.400	4.73	—
H40	1.36	0.314	6.63	—
H60	1.55	0.281	8.59	—
H80	1.99	0.196	10.85	—
NH0	0.55	0.479	2.29	—
NH20	1.18	0.358	5.12	—
NH40	1.21	0.306	6.47	—
NH60	1.50	0.255	8.54	—
NH80	1.88	0.202	10.78	—

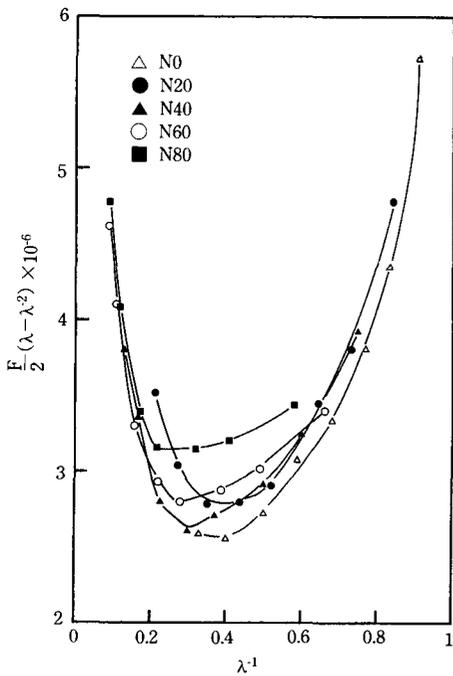


Fig. 4. Plots of Mooney-Rivlin equation of NR vulcanizates at different carbon black loading.

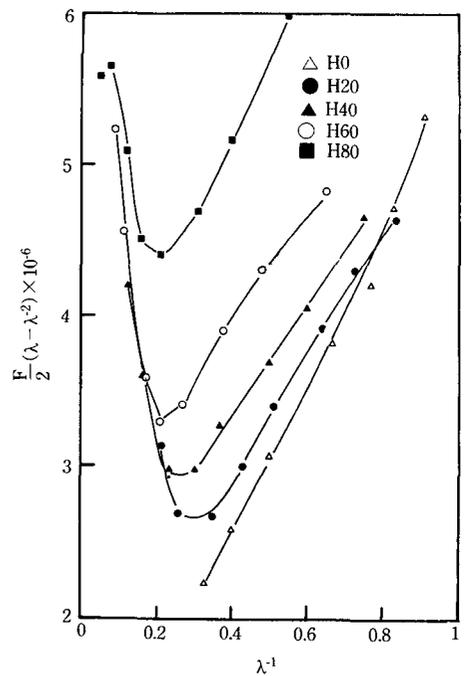


Fig. 5. Plots of Mooney-Rivlin equation of HNBR vulcanizates at different carbon black loading.

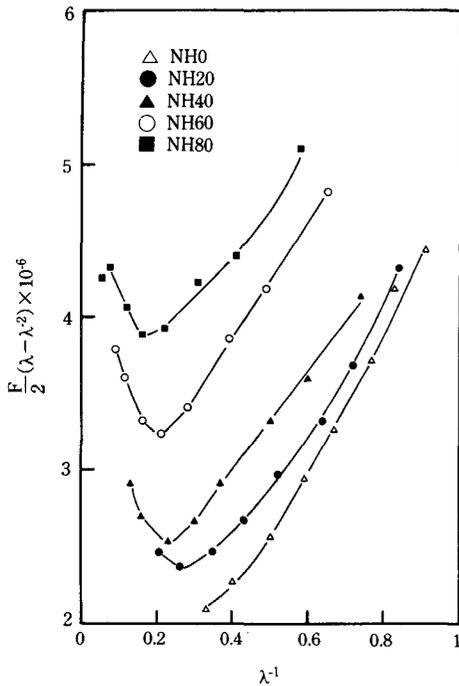


Fig. 6. Plots of Mooney-Rivlin equation of NR/HNBR vulcanizates at different carbon black loading.

계에 있는 상태까지를 회귀분석하여 직선의 절편값인 C_1 을 구하였다. 이렇게 해서 얻어진 탄성상수 C_1 은 (5)식과 같이 physical entanglement와 chain end 효과를 보정하여 화학적 가교밀도로 해석된다. 그러나 고무재료별 보정항에 대한 자료는 충분하지 못한 실정이므로 본 연구에서는 (4)식에 의한 총가교밀도를 구하였고 NR에 대해서는 (5)식을 적용하여 유효가교밀도를 동시에 구하였다. 또한 탄성상수 C_1 을 (8)식에 적용하여 상호작용계수 χ 를 확인하였으며 Table 7에 C_1 , χ , $[2M_c]^{-1}$, $[2M_{c,chem}]^{-1}$ 의 결과를 나타냈다.

카본블랙이 증량될 수록 C_1 값과 총가교밀도는 증가하나 원료고무별 차이는 크지 않았으며 NR에 대한 유효가교밀도의 결과도 동일한 경향성을 보여 주었다. HNBR과 블렌드 배합에 대한 유효가교밀도는 확인하지 못하였으나 총가교밀도가 NR배합과 유사하고 분자량도 NR보다 작기 때문에 entanglement 효과의 분자량 의존성을 감안하면 이들 배합의 유효

가교밀도는 총가교밀도와 큰 차이가 없을 것으로 추정된다. Martin¹⁵⁾은 블렌드배합에 있어서 촉진제의 확산은 고무의 극성에 기인된 열역학적 추진력과 가황속도에 기인된 동력학적인 추진력에 의하여 일어나는데, 본 연구에서 사용된 TMTD 촉진제는 극성이 큰 고무에서 다른 가황제보다 5배의 확산을 보여 준다고 하였다. 따라서 높은 극성의 HNBR에서 TMTD의 활동이 활발하게 일어났을 것이고 또한 블렌드 배합에서도 NR의 높은 불포화도와 HNBR의 극성에 의해 가황제 확산이 서로 경쟁적으로 일어나 공가황의 결과를 보여 주는 것으로 여겨지며 이러한 결과는 인장강도 등의 물리적 특성에서 확인된 바와 같다.

상호작용계수에 대하여 보고된 자료나 주어진 폴리머-용제간의 결과는 배합 기술 등에 따라 매우 유동적인 것으로 알려져 있다.¹⁶⁾ 본 연구의 상호작용계수 확인 결과에서도 고무재료와 배합에 따라 상당한 차이를 보여 주었다. 그러므로 팽윤방법을 적용하여 가교밀도를 계산할 때에는 반드시 해당 배합의 상호작용계수에 대한 정확한 확인이 필요한 것으로 밝혀졌다.

IV. 결 론

NR과 HNBR 재료 특성의 상호보완적 관계를 고려하여 이들 두 원료고무의 단일 배합과 블렌드 배합에 대하여 카본블랙의 충전량을 변화시키면서 물리적 특성과 가교밀도를 검토한 결론은 다음과 같다.

1) HNBR을 블렌드하면 천연고무의 취약점인 내열, 내유특성의 개량이 가능하며 그 효과는 고온에서 크게 나타난다. 특히 내오존특성의 현저한 안정화가 주목되며, 이들 특성에 미치는 주된 요소는 카본블랙 보다는 사용되는 고무재료였다.

2) 각 배합에 있어서 카본블랙의 충전량은 여러 특성의 안정성을 고려할 때 60phr 이하가 적정한 것으로 나타났다.

3) TMTD를 사용한 EV 가황계의 총가교밀도는 카본블랙 충전량에 따라 증가하나 원료고무별로는 유사하게 나타났다. HNBR과 블렌드배합의 유효가교밀도는 총가교밀도와 큰 차이가 없을 것으로 추정되나 정확한 확인에는 추가 검토가 요구되었다.

4) 응력-변형 측정방법에 의해 확인한 상호작용계수가 고무 재료와 각 배합에 따라 상당한 차이를 보여주고 있어, 팽윤방법에 의해 가교밀도를 계산할 때는 상호작용계수의 정확한 확인이 필요한 것으로 밝혀졌다.

※본 연구를 위한 평화산업(주)의 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. C. Vivic, *et al.*, "133rd Rubber Division Meeting", ACS, Dallas, Texas, April 19~22 (1988).
2. K. Hashimoto, *et al.*, "129th Rubber Division Meeting", ACS, April 7~11 (1986).
3. Joachim Thermer *et al.*, *Rubber India*, June, **29** (1987).
4. R. W. Dyson, Ed., "Engineering Polymers", Blackie, Glasgow, **Chap. 2**, P. 29, 31, 41, 2 (1990).
5. W. M. Hesss *et al.*, *Rubber Chem. Technol.*, **58**, 350 (1985).
6. A. K. Bhowmick & S. K. De, *Rubber Chem. Technol.*, **53**, 960 (1980).
7. P. J. Corish, *Rubber Chem. Technol.*, **40**, 324 (1967).
8. C. S. L. Baker *et al.*, *NR Technol.*, **5**, 4 (1974).
9. Blow Hepburn, "Rubber Technology and Manufacture(2nd)", Butterworths Scientific, P. 45, 300 (1987).
10. M. Porter, *Rubber Chem. Technol.*, **40**, 866 (1967).
11. J. I. Cunneen *et al.*, *Rubber Chem. Technol.*, **43**, 1215 (1970).
12. B. Saville & A. A. Watson, *Rubber Chem. Technol.*, **40**, 100 (1967).
13. Gary R. Hamed, *Rubber Chem. Technol.*, **62**, 143 (1989).
14. Robert W., *Rubber Chem. Technol.*, **58**, 637 (1985).
15. Martin E. Woods, Copolymers Polyblends and Composites, Edited by Norbert A. J. Platzter, *Advanced in Chemistry Series*, **42**, ACS, Washington DC (1975).
16. R. L. Warley *et al.*, *Rubber World*, **196**, 30 (1987).