

## 배합비에 의한 고무 블렌드의 물성변화

권 기 환 · 박 문 수\*  
(주)낙소 연구실, \*수원대학교 고분자공학과

### Composition-Dependent Properties of Natural Rubber Blended with Butadiene Rubber

Kih Wan Kwon and Moon Soo Park\*

Nassau Co., Ltd., Research Department, Buchon, Korea

\*The University of Suwon, Department of Polymer Engineering, Suwon, Korea

#### ABSTRACT

A natural rubber was blended with a butadiene rubber with different ratios. A natural rubber, along with three different blends, its ratio varying from 10 to 15 to 20 weight %, were prepared and tested. It was found that inclusion of the butadiene rubber increased cure time, compared to the natural rubber. It is speculated that increased free volume due to the inclusion of butadiene rubber contributed to this effect. Furthermore, inclusion of butadiene rubber led to increase hardness of a sphere, and as a result, the extent of rebound increased sharply.

#### I. 서 론

천연고무(NR)는 우수한 탄성과 균일한 구조로 인하여 그 수요가 매년 증가하고 있는 추세이다. 이러한 천연고무의 수요증가에 따른 공급부족과 천연고무의 단점인 내약품성, 내유성 등을 보강하기 위하여, 인위적으로 고무와 비슷하거나, 보다 우수한 물성을 갖는 합성고무가 제조되어 오고 있다. 합성고무는 원하는 물성에 적합한 구조를 갖는 재료를 제조할 수 있는 장점으로 인하여, 최근에 이르러서는 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 부타디엔 고무(BR), chloroprene 고무(CR) 등 그 종류가 매우 다양화되고 있다. 이러한 새

로운 고무 제품의 개발은 새로운 재료의 합성이라는 어려움 외에도 단량체의 조달, 최종재료의 가공성 등의 최적조건을 모두 만족시켜야 하는 어려움을 안고 있다. 따라서, 기존의 재료의 특성을 더욱 보강함과 동시에 가공성을 향상시키는 방법으로 블렌딩 방법이 널리 사용되고 있다.<sup>1-7)</sup>

블렌딩 방법을 사용하는 예로서는, 고분자에서는 투명성이 뛰어난 polycarbonate의 경우, 가공성과 내약품성을 향상시키기 위하여 폴리에스테르 혹은 poly(butylene terephthalate)와 블렌딩을 하여 사용하며, polyphenylene oxide의 경우에는 내충격 폴리스티렌과의 블렌딩으로 강도와 가공성을 향상시킨다. 또한,

ethylene-propylene-diene monomer(EPDM), 스티렌-아크릴로니트릴 등도 이러한 예에 속한다. 이는 고무에서도 널리 발견되는 데, 대표적인 것으로서, 타이어에 사용되는 천연고무/SBR/부타디엔 고무,<sup>8-13)</sup> 내산화성향상에 사용되는 EPDM/천연고무<sup>14-17)</sup> 등이 있다. 타이어용 고무에서는 내마모성이 우수한 SBR 고무를 다른 두 종류의 고무와 섞어 사용, SBR의 열비축성향을 감소시키는 한편, SBR의 내마모성을 동시에 보강하고 있다. 이와 함께 천연고무/부타디엔 고무<sup>18-21)</sup> 역시 블렌딩의 한 종류로서, 장난감, 공 등에 일반적으로 사용되고 있다. 이러한 블렌딩 공정에서는 상용성이 항상 주요한 과제로서 이의 향상을 위하여 silane 계통의 화학물질, 공중합체 등을 첨가하거나, 전단력 등을 사용하는 방법을 취한다.

부타디엔 고무는 합성고무 중에서 가장 낮은 유리전이온도를 나타낸다. 이는 주쇄에 전혀 가지가 없는 구조상의 특징에 기인하는 것으로, 이로 인하여 부타디엔 고무는 다음과 같은 물성을 나타낸다. 즉, 마모 저항성이 뛰어나며, 저온에서의 유연성이 우수할 뿐만 아니라, 작은 변형에서의 반발력 및 오존에 대한 저항성, 또한 SBR이나 NR에 비하여 충전제와의 혼합성 역시 우수하다. 이와는 대조적으로 부타디엔 고무는 SBR이나 NR에 비하여 인장강도가 저하하고, 인열강도(tear strength) 역시 저하하는 단점도 나타낸다. 본 실험에서는 테니스 공의 물성을 향상시키기 위한 방안으로 이에 사용되는 천연고무 및 부타디엔 고무를 일정비로 혼합한 후, 이들의 혼합비에 따른 가교시간 및 물성변화에 대하여 조사하였다. 기타 충전제 및 가교제인 황의 양은 일정하게 고정하였고, 완성구에 대하여서는 경도, 탄성 및 단면도를 관찰하며 공으로서의 적합성 여부를 물성측정과 함께 점검하였다.

## II. 실험

### 1. 시 료

부타디엔 고무(KBR01)는 금호석유제품이며, 천연

고무는 말레이시아산 고무(SMR5)를 사용하였다. 산화아연은 한일아연공업주식회사 제품으로 고무용으로 제조된 것을 사용하였다. 탄산칼슘은 충무화학, 그리고 클레이(SKK 3000N)는 금강산업에서 구입하였다. 황은 세광화학공업주식회사 제품으로 순도 99.9%를 나타내었으며, white carbon은 한불화학제품(Tix-O-Sil)을 사용하였다.

### 2. 절 차

고무 및 충전제를 배합비에 따라 정량한 후 8인치 고무용 roll mill을 이용하여 80℃에서 15분간 일정비의 부타디엔 고무와 천연고무를 혼합하여 고무블렌드를 준비하였다. 고르게 혼합된 고무블렌드에 냉각수를 이용하여 온도를 50℃까지 저하시킨 다음 산화아연, white carbon, 탄산칼슘, 클레이의 순서에 따라 차례로 투입하였으며, 마지막 단계로 가황제인 황을 첨가하여, 25분간 혼합작업을 실시하였다. 충전제의 배합비는 일정하였으며, 고무 100parts에 대하여 80parts를 사용하였다. 이렇게 제조된 고무복합체를 일정크기로 자른 후 유압프레스(1차 프레스로 칭함, 신흥유압, 북동)를 이용하여 145℃에서 반구의 half-shell을 4분간에 걸쳐 가황시킨 후, 접착제로 반구를 접합시켜 구의 모양을 갖추었다. 이 구의 표면에 felt를 접착시킨 후 이를 McNeil 프레스에서 15분간 가황시켜 완성된 공을 제조하였다.

### 3. 물성측정

구의 변형량 측정에는 Steven deformation tester (Model BC8149)를 사용하였으며, 4lbs의 하중을 부과하였다. 경도 측정에는 Shore A type의 경도계를, 무게 측정에는 전기식 지시저울(Shimadzu 제품)을 사용하였다. rebound는 254cm에서 자유낙하시켜 튀어오르는 높이를 측정하였고, 직경측정에는 다이알식자(Mitutoyo 제품)를 사용하였다. 공의 내압은 부르돈관 압력계(Mikasa 제품)를 이용하여 측정하였다. 재현성을 위하여 매 측정은 3회 반복하였으며, 세 값

의 평균값을 측정치로 취하였다. 시간에 따른 가교도는 MDR2000(Monsanto 제품)을 사용하였으며, 전체 토크의 90%(T90)에 이르는 지점을 비교의 기준점으로 선택하였다.

### III. 결 과

천연고무와 부타디엔 고무는 다음 Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이 네 종류의 배합비를 선택하였다. BN-1은 천연고무만을 이용하였으며, BN-2에서는 천연고무와 부타디엔 고무의 비가 90 : 10, BN-3에서는 85 : 15 그리고 BN-4에서는 80 : 20의 비를 선택하였다. 고무 100parts에 대한 나머지 충전제의 배합비는 일정하였으며 총량은 80parts이었다.

Table 1. 부타디엔 및 천연고무의 배합비

종류	BN-1	BN-2	BN-3	BN-4
천연고무	100	90	85	80
부타디엔고무	0	10	15	20
CaCO <sub>3</sub> 의 첨가제	80			

충전제가 삽입되어 혼합된 고무복합체에서 일정량의 무게를 취한 후, 1차 프레스에서 가교 공정을 거쳐 반구(half-shell)를 형성하였다. 이들 반구의 무게는 배합에 따라 변화가 없었으며, 경도 역시 거의 동일한 것으로 관찰되었다. Curelasterom를 사용하여 측정된 T90에 이르기까지의 시간은 천연고무만을 사용한 경우(2분 30초)가 부타디엔 고무가 혼합된 경우에 비하여 보다 빠르게 도달되는 것을 알 수 있었다. 부타디엔 고무의 양의 증가에 따른 T90 도달시간은 큰 차이가 거의 없었으며, 약 3분 20초가 소요되는 것이 관찰되었다.

펠트가 접합되어 이루어진 완성구에 대하여서도 직경 및 중량을 측정된 결과 고른 분포를 나타내었다(Table 2), rebound는 254cm에서 자유낙하시켜 튀어오른 높이를 측정된 값으로 부타디엔 고무의 양이 증가할수록 rebound는 약간씩 증가되는 경향을 나타

Table 2. 완성구에 대한 물성비교

구분	BN-1	BN-2	BN-3	BN-4
직경(mm)	65.0	64.9	64.9	64.9
무게(g)	56.0	56.0	56.1	55.8
rebound(cm)	136	138	139	139

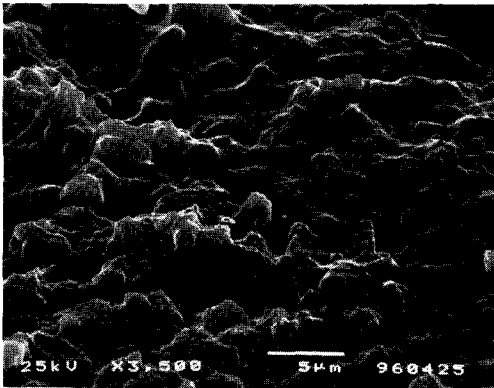
내었으나, 부타디엔이 15parts를 초과하면서부터는 변화를 나타내지 않았다.

Fig. 1은 천연고무(BN-1)로부터 부타디엔 고무가 10, 15, 20%씩 함유되는 네 종류의 고무블렌드의 단면을 전자사진현미경으로 관찰한 모습을 보이고 있다. 여기에서 볼 수 있듯이 부타디엔 고무의 첨가와 함께 자유부피(free volume)가 발생하여 빈 공간이 형성되거나 부타디엔고무 양의 증가에 따른 자유부피의 변화는 미세한 것으로 판단된다.

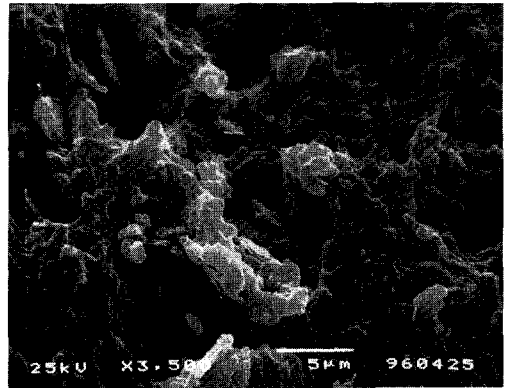
Fig. 2는 완성구의 경도를 조사한 결과를 나타내고 있다. 이는 완성구를 이용하여 일정한 속도로 일정횟수간(50회 단위) 충격을 가한 다음 경도를 측정된 결과이다. 여기에서 보듯이 부타디엔 고무의 함량이 증가할수록 경도는 증가하며, 그 결과 변형이 작아짐을 알 수 있다.

### IV. 고 찰

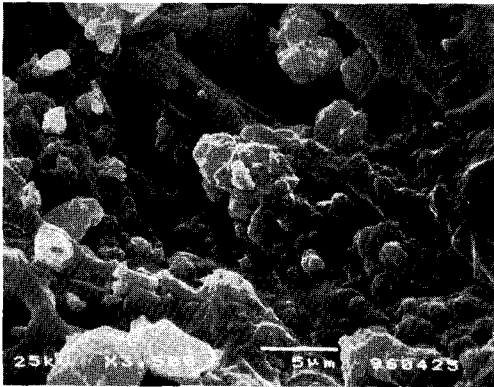
부타디엔 고무는 천연고무와의 우수한 상용성으로 인하여 천연고무와의 블렌드로 많이 이용되고 있다. 테니스 구에서는 적절한 반발력 및 경도를 함께 보유하여야 하는 특징으로 인하여, 천연고무만을 이용하였을 때 나타나는 피로도의 증가를 감소시키면서 탄성보강을 위하여 부타디엔 고무를 첨가하게 된다. 부타디엔 고무는 낮은 유리전이온도로 인하여 타고무에 비하여 자유부피가 크며, 이 결과 뛰어난 반발력을 보이는 고무로써 이는 Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같다. 즉, 천연고무만을 이용한 고무의 경우 단면도 (a)에서 볼 수 있듯이 자유부피가 거의 발견되지 않음을 알 수 있다. 천연고무는 100% cis만으로 구성되며, 이와 같은 구조의 균일성으로 인하여 어느 합성고무에서도



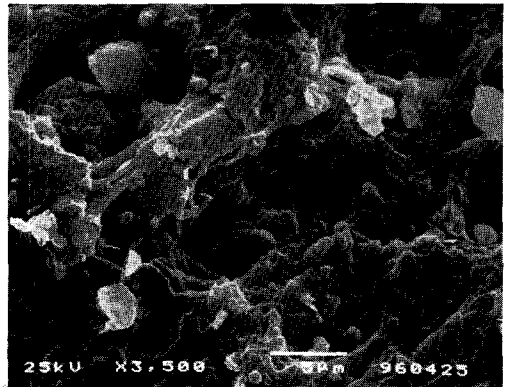
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 2. 전자현미경으로 관찰한 고무블렌드의 단면도. 전자사진현미경 : 배율=3,500X. (a) BN-1; (b) BN-2; (c) BN-3; (d) BN-4

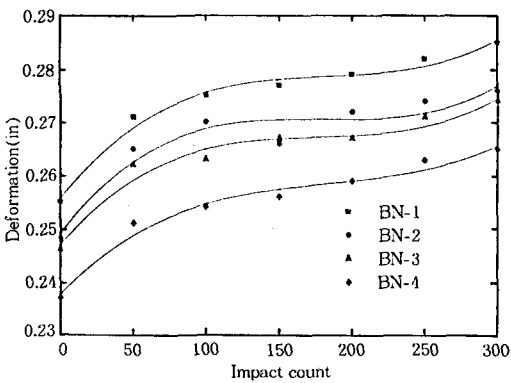


Fig. 2. 완성구의 배합에 따른 경도 변화

볼 수 없는 치밀한 구조가 관찰된다.<sup>18,19)</sup> 이와는 대조

적으로 부타디엔 고무의 경우 구조의 불균일성과 낮은 유리전이온도로 인하여 자유부피가 관찰되는 데 이의 비는 부타디엔 고무의 양의 증가에 따라서는 큰 차이가 나타나지 않음을 알 수 있다(b-d). 이러한 사실은 T90에 이르기까지의 시간에서도 그 현상을 확인할 수 있다. 즉, 천연고무만을 이용하였을 때 T90에 도달하는 시간은 블렌딩을 하였을 때에 비하여 짧게 소요되며, 블렌딩을 하였을 때에는 자유부피와 구조의 불균일함으로 인하여 가교점에 이르는 시간이 더욱 길어지게 되는 것으로 사료된다. 또한, 자유부피의 증가는 탄성을 증가시켜 공의 반발력을 더욱 증가시키게 되는 결과를 가져온다.

두 고무의 상용성은 매우 우수한 것으로 관찰되었으며 이는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 두 고무의 상분리가 전혀 일어나지 않는 사실로부터 확인되었다. 부타디엔 고무는 천연고무와 유사한 구조로 인하여 상용성이 우수하여 타이어 등에서도 내열방지 이외에 상용성과 반발력 향상을 위하여 사용된다.

부타디엔 고무의 첨가는 이와는 한편으로, 경도를 증가시키게 됨을 알 수 있다(Fig. 2). 여기에서 볼 수 있듯이, 부타디엔 고무의 함량이 증가할수록 일정한 하중을 가하였을 때의 변형의 폭이 줄어들음을 알 수 있다. 이러한 이유로는 우선, 부타디엔 고무의 첨가시에는 합성고무의 특성상 가소성을 나타내는 특징을 보이는 데 이는 용융혼합시 부타디엔 고무가 나타내는 가소성고분자와 유사한 용융특징(melting behavior)으로부터 유래하는 것으로 판단되어진다. 또한 부타디엔 고무의 경우 내부열증가가 최소화하는 특성을 보이는 데, 이러한 특성은 천연고무와의 혼합시 내부열증가를 최소화하고 이는 탄성을 더욱 보강함으로써 경도를 증가시키는 결과에 이르는 것으로 사료된다.

## V. 결 론

천연고무는 부타디엔 고무에 비하여 가교에 소요되는 시간이 짧았으며, 가교가 된 후에는 변형의 폭이 보다 심하였다. 부타디엔 고무를 함유하는 고무블렌드의 경우, 전자현미경을 통한 단면사진에서 자유부피가 증가함을 알 수 있었으며, 이는 가교시간과 밀접한 관계를 갖는 것으로 확인되었다. 즉, 가교시간은 부타디엔의 첨가와 함께 증가하였으나 부타디엔 고무의 양에는 무관한 것으로 관찰되었다. 고무블렌드내에서의 부타디엔 고무의 양이 증가함에 따라 경도는 증가하였으며, 이는 구에서의 반발력을 향상시키는 결과를 초래하였다. 그러나 지나친 경도 증가는 상업용 구(ball)로서의 가치를 급격히 감소시켜 실용성을 저하시키는 요인으로 작용하였다.

## 참 고 문 헌

1. D. R. Paul and S. Newman, "Polymer Blends", Academic Press (1978).
2. C. S. Ha and S. C. Kim, *J. Sppl. Polym. Sci.*, **37**, 317 (1986).
3. S. Akiyama, W. J. Macknijht, J. Nmbu., **28**, 236 (1987).
4. L. A. Utracki, "Polymer Alloys and Blens", Hanser Publishers, New York (1989).
5. J. P. Runt, X. Zhang, D. M. Miley and K. P. Gallagher, *Macromolecules*, **25**, 3902 (1992).
6. N. R. Manoj and P. P. De, *Polymer Degradation and Stability*, **44**, 43 (1993).
7. P. Thavamani and A. K. Bhowmick, *Rubber Chem. Tech.*, **65**, 31 (1994).
8. K. Shah, K. Min, and J. White, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1277 (1988).
9. C. M. Roland, *Rubber Chem. Tech*, **62**, 456 (1989).
10. R. D. Allen, *J. Elastom. Plast.*, **15**, 19 (1993).
11. S. Chi, J. W. Barrow and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1173 (1985).
12. G. R. Hamed and J. Hsu, 68-2, *Rubber Chem. Tech.*, **68**, 212 (1995).
13. J. Go and S. Park, 한국고무학회지, **29**, 121 (1994).
14. E. N. Kresge, *Rubber Chem. Tech.*, **64**, 469 (1991).
15. M. D. Ellul and D. R. Hazelton, *Rubber Chem. Tech.*, **67**, 582 (1994).
16. M. V. Duin and A. Souphanthong, *Rubber Chem. Tech.*, **68**, 717 (1995).
17. J. R. Yoon, Y. Ikeda, A. S. Hashim and S. Kohjya, *Rubber Chem. Tech.*, **67**, 582 (1994).
18. J. A. Brydson, "Rubber Materials and their

- Compounds”, Elsevier (1988).
19. G. Odian, “Principles of Polymerization”, Wiley (1991).
20. M. A. Sharaf, *Rubber Chem. Tech.*, **67**, 88 (1994)
21. M. Park, 한국고무학회지, **30**, 406 (1995).

## 알리는 말씀

會員社 또는 會員 여러분의 職場移動, 주소 및 전화번호변경이 있을 때에는 즉시 본 學會로 알려주시기 바랍니다.