

가황시스템 변화가 배합고무의 가황반응속도 및 물리적 특성에 미치는 영향

이 석[†] · 박 남 국^{*}

주) 금호타이어 연구소, *전남대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 12월 19일 접수, 1999년 2월 25일 채택)

The Effects of Cure System on Vulcanization Reaction Constant and Physical Properties of Rubber Compounds

Seag Lee[†] and Nam Cook Park^{*}

Kumho Research and Development Center, Kwangju, 506-040, Korea

^{*}Department of Chemical Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received December 19, 1998; accepted February 25, 1999)

요약: 가황고무의 가황반응에 대하여 가황시스템 및 온도, 보강성충진제 첨가량 변화에 의한 반응속도상수 및 활성화에너지, 가교밀도 및 탄성상수, 가황특성 (t_5 , t_{90}), 고무보강성 및 내마모성을 고찰하였다. 반응속도상수는 보강성충진제 첨가량, 가황시스템 및 가황반응온도에 대한 의존성이 크게 나타났으며, 반응온도에 따라 지수적으로 증가하였다. 활성화에너지는 가황시스템중 촉진제에 대한 황 비율이 높은 가황시스템에서 가장 작게 나타났으며, 보강성충진제 첨가량이 적을수록 작게 나타났다. 카본블랙 첨가량 변화는 고무보강성 및 내마모성에 직접적으로 영향을 미치고 있으나, 가황시스템 변화는 각기 다른 영향이 나타났다. 카본블랙 첨가량이 증가하면 모듈러스가 증가하고, 내마모성이 향상되며, 스코치시간이 짧아졌으나, 가교밀도 및 탄성상수는 감소하였다. 높은 가교밀도 및 탄성상수는 카본블랙 첨가량에 관계없이 촉진제에 대한 황 비율 0.73 (≒ 1)에서 나타났으며, 스코치시간 (t_5)은 촉진제에 대한 황 비율 변화에 거의 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 빠른 최적가황시간 (t_{90}) 역시 촉진제에 대한 황 비율이 1에 가까운 조건 (= 0.73)에서 나타났다. 가황조건별 배합고무의 등가 가황곡선계수는 카본블랙 첨가량에 관계없이 CC 시스템에 대해서는 0.96, SEC 및 EC 시스템에 대해서는 0.94로 나타났다. 한편 가황고무의 마모된 부피는 부과된 하중이 증가함에 따라 지수적으로 증가하였다.

Abstract: In this study, the reaction rate constant, activation energy, total crosslinking density, elastic constant, cure properties (t_5 , t_{90}), modulus, and abrasion resistance of rubber compounds were investigated as a function of cure temperatures, cure systems and reinforcing filler loadings. Reaction rate constants showed strong dependence on the carbon black loading, cure temperature and cure system, and increased sharply with increasing the reaction temperatures. The lowest activation energy was obtained in the efficient cure (EC) system which corresponds to the high level of sulfur to accelerator ratio, and the activation energy was decreased with decreasing the carbon black loadings. The change of carbon black loadings directly affects the modulus and abrasion resistance, but the change of cure system showed various effects on the rubber compounds. Increased carbon black loadings showed the high modulus, improved abrasion resistance and short scorch time but decrease in crosslinking density and elastic constant. Higher crosslinking density and elastic constant were shown in the EC cure system regardless of carbon black loadings, but scorch time (t_5) was not affected by the change of the ratio of sulfur to accelerator. Rapid optimum cure time (t_{90}) were shown in the EC cure system. Also, the equivalent cure curve coefficient of rubber compound was 0.96 for conventional cure (CC) system, and 0.94 for semi-efficient cure (SEC) and EC system regardless carbon black loadings. As regarding the abrasion resistance, wear volume showed the logarithmic increase for the loaded weight.

Key words: Cure System, Crosslinking Density, Reinforcement, Carbon Black

1. 서 론

고분자 재료의 하나인 고무는 여러 분야에 응용되고 있으나[1-3] 미가황 상태에서는 온도에 따른 변화가 커서 사용하는데 어려움이 있다. 주쇄에 이중결합을 포함하고 있는 styrene butadiene rubber (SBR)은 불포화고무로서 다른 고무와 블렌드가 용이하고 화학적인 반응성이 풍부하여 황으로 쉽게 가황시킬 수 있는 특징을 가지고 있다[4].

일반적으로 천연고무에 비해 비결정성인 합성고무는 황 함량이 적고 촉진제 함량이 많은 가황시스템의 적용이 요구되며, 최적물성

을 얻기 위해서는 보강성 충진제를 다량으로 첨가해야 한다. 또한 합성고무는 다량의 보강재가 첨가된 관계로 배합고무의 내마모성은 우수하나 탄성이 작아지고 동적발열이 높아지는 단점이 있으며, 카본블랙 표면에 존재하는 퀴논 및 락톤기와 같은 표면관능기의 영향, 카본블랙에 존재하는 황 함량의 영향으로 인해 가황속도 및 스코치시간이 영향을 받는 것으로 알려져 있어 최적물성을 얻기 위해서는 가황시스템의 조절이 요구된다[5,6].

고무물성은 고무에 황을 첨가한 후 가열하면 고무분자간 가교결합에 의해 고무물성이 향상되는데 물리적성질과 안정성은 가교결합 형태 및 가교밀도에 의존한다. 가교결합 형태 및 가교밀도는 황과 촉진제의 비율, 가황온도, 산화아연 및 지방산과 같은 활성화제에 의한 가황속도의 지배를 받는 것으로 알려져 있다[7,8].

천연고무 배합물은 동일한 가황시스템에서 가황온도가 높아짐에

[†] 주 저자 (e-mail: sleec@swan.kumho.co.kr)

따라 가교밀도가 증가하고 가교형태중 monosulfide 결합보다는 polysulfide 결합이 증가하는데 가황고무의 높은 가교밀도는 고무의 인장강도나 모듈러스와 같은 물성의 향상과 관련이 있으며, 가교결합 형태중 높은 polysulfide 함량은 우수한 피로저항성이나 동적성능과 높은 mono나 disulfide 함량은 열 및 약품에 대한 안정성과 관련이 있다. 천연고무 배합물 가황시 황만을 단독으로 사용하거나, 촉진제 없이 황, 산화아연 및 지방산만을 첨가하면 가황반응은 거의 일어나지 않으며, 황과 촉진제 또는 황, 촉진제 및 지방산을 사용하면 가황반응은 일어나나 효과적이지 못한 것으로 알려져 있다[9,10]. 가황반응에서 산화아연이나 지방산을 동시에 첨가하면 가황반응 효과가 높아진다. 이는 가황과정중 산화아연과 지방산이 서로 반응하여 zinc stearate를 형성하며, 촉진제는 분해되어 형성된 zinc stearate나 황과 반응하기 때문이다. 이때 zinc의 농도는 일정하게 유지되는 것으로 알려져 있다[11,12].

이와 같이 고무의 가황반응은 단지 고무분자와 황간의 결합이 아닌 가황반응 활성화제, 유탄화물과 촉진제 비율, 가황온도, 보강성 충전제 표면특성, 가황시스템 및 온도의 영향을 받는다. 가황시스템은 촉진제에 대한 황 비율에 따라 구분하는데 촉진제에 대한 황 비율이 낮은 조건을 efficient cure (EC system), 촉진제 대한 황 비율이 높은 조건을 conventional cure (CC system), 중간 조건을 semi-efficient cure (SEC system)라 한다[13].

고무보강성 향상을 위해 가장 많이 사용되는 카본블랙은 비표면적, 구조, 응집체 크기 및 분포에 따라 배합고무의 물리적 특성 및 점탄성특성에 미치는 영향이 매우 크므로 물성조절을 위해서는 고무종류에 따라 적절한 품종선택이 필요하다[14-17]. 내마모성을 향상시키기 위해서는 입자경이 작은 카본블랙을 첨가해야 하나, 회전저항을 감소시키기 위해서는 입자경이 큰 카본블랙을 적용해야 한다. 이들 특성은 서로 상관관계 (trade-off)에 있어 최적물성을 얻기 위해서는 고무종류, 첨가량 및 가황시스템 선택이 불가피하다.

본 연구에서는 배합고무의 가황반응에 대해 반응온도 및 가황시스템에 따라 반응속도 및 활성화에너지, 가교밀도 및 탄성상수, 가황특성, 고무보강성 및 내마모성, 토크 변화를 연구하기 위해 촉진제에 대한 황 비율을 3.21 (CC system), 0.73 (SEC system) 및 0.17 (EC system)의 3가지 가황시스템을 설정하여 각 가황시스템별로 카본블랙 첨가량을 40~70 phr까지 10 phr 단위로 증가시켜서 140, 160, 180 °C의 가황반응 온도에서 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시편제조 및 가교밀도 측정

본 연구에 사용된 합성고무, 카본블랙, 활성화제 및 가황제는 상업화된 것을 사용하였다. 합성고무는 23%의 bound styrene과 68%의 trans-1,4, 17%의 cis-1,4, 그리고 15%의 1,2 butadiene으로 구성되어 있는 금호석유화학 SBR 1500이다. 카본블랙은 LG Chem.의 N234 (super reinforcing carbon black)를 사용하였으며, 산화아연 (zinc oxide)은 한일아연화 제품을, 스테아린산 (stearic acid)은 천광유지 제품을 각각 제처리하지 않고 사용하였다. 가황촉진제는 동양화학 제품인 cure-NS (N-tert-butyl-2-benzothiazole sulfenamide)를, 황은 미원상사 제품을 사용하였다. 배합방법은 ASTM D3192에 의해 1차 및 2차혼련으로 배합하였다. 1차 혼련은 용량 1.5 L 밀폐식혼합기 (82BR banbury mixer, Farrel Co., USA)을 이용하여 40 rpm 속도로 초기온도 80 °C, 최종온도 140~150 °C를 유지하면서 고무, 카본블랙, 약품순으로 투입하여 4분 30초 동안 배합하였다. 2차 배합은 30 rpm 속도로 초기온도 40 °C에서 1차 배합물에 황 및 촉진제를 투입하고 1분 20초 동안 배합하였다. 이때 최종온도 100~110 °C를 유지하였다. 물성측정을 위한 시편은

Table 1. Formulations for Rubber Compounds by Cure System

Materials	A-1 A-2 A-3			B-1 B-2 B-3			C-1 C-2 C-3			D-1 D-2 D-3		
SBR 1500	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ZnO	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Stearic acid	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
N234	40	40	40	50	50	50	60	60	60	70	70	70
Sulfur	2.25	1.35	0.6	2.25	1.35	0.6	2.25	1.35	0.6	2.25	1.35	0.6
Cure NS	0.7	1.85	3.5	0.7	1.85	3.5	0.7	1.85	3.5	0.7	1.85	3.5

160 °C에서 최종 가교점을 기준으로 적정 가교시간을 선정하여 제조하였다. 본 연구의 실험에 사용한 각 고무배합물의 배합구성은 Table 1에 나타내었다.

한편 총 가교밀도는 0.2~0.3 g 정도의 가황고무를 용매 (25 °C, n-decane)중에 48시간 방치시켜 팽윤된 고무의 무게를 정확히 평량하여 Mullins[18] 관계식 (1)~(3)을 이용하여 총 가교밀도를 구하였다.

$$V_{ro}/V_r = 0.56 \times \text{Exp}(-z) + 0.44 \tag{1}$$

V_{ro} : corrected volume fraction of the rubber network
 z : weight fraction of carbon black in the sample

$$-\ln[(1-V_{ro}) + V_{ro} + xV_{ro}^2] = \frac{2C_1 V_{od}(V_{ro}^{1/3} - V_{ro}/2)}{RT} \tag{2}$$

C_1 : elastic constant
 x : interaction parameter (assumed to be 0.43)
 V_{od} : molar volume of n-decane (194.9 mL/mole)
 R : gas constant (8.31×10^7 , dyne mL/cm² mole deg K)
 T : room temperature (298.15 deg K)

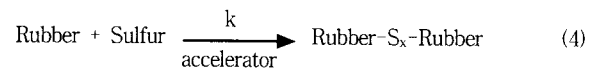
$$(1/2Mc) = \frac{a}{-(C_1 - b) + \text{SQRT}[(C_1 - b)^2 + c]} \tag{3}$$

1/2Mc : Crosslinking density (gmol/mL)
 a : 8.1918 b : 6.5894×10^5 c : 3.7771×10^{11}

2.2. 반응속도와 활성화에너지 측정

가황조건이 다른 고무조성물의 가황시간을 결정하기 위해 rheometer (Monsanto; ODR 200, USA)를 이용하여 최적 가황시간 (t_{90})을 측정하였으며, 배합고무의 반응속도 및 활성화에너지는 rheometer (Monsanto; MDR2000, USA)를 이용하여 frequency 100 cycle/min, arc ± 1.5 로 설정하여 140, 160, 180 °C에서 시간에 따른 torque변화, 즉 각각의 온도에서 torque가 20%와 90% 상승되는 시간을 측정하여 식 (4)~(7)을 이용하여 구하였다.

배합고무의 고무와 황에 대한 가황반응은 식 (4)로 가정하였다.



여기서 고무농도는 황에 비해 매우 높고, 촉진제는 촉매로 작용하기 때문에 Decker[19]의 이론에 따라 고무가교량은 황농도에 따라 변하는 1차 반응으로 가정하였다.

$$\ln \frac{[S]_t}{[S]_0} = -kt \tag{5}$$

$[S]_t$: sulfur concentration at time t

[S]₀ : initial sulfur concentration
k : reaction rate constant

레오미터 (Rheometer)에서 torque변화율과 반응에 의한 황의 감소 비는 일정하므로 식 (5)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln \frac{M_H - M_L}{M_H - M_t} = kt \quad (6)$$

M_H : maximum torque
M_L : minimum torque
M_t : torque at time t

식 (6)을 Arrhenius 속도상수 온도의존식에 대입하여 반응속도상수 및 활성화에너지를 구하였다.

$$\frac{E_a}{R} = \frac{\ln(k_1/k_2)}{(1/T_2 - 1/T_1)} \quad (7)$$

E_a : activation energy
R : gas constant
k₁, k₂ : rate constant at temperatures 1 and 2, respectively
T₁, T₂ : reaction temperature

2.3. 물리적 특성 측정

배합고무의 가황물성을 조사하기 위하여 레오미터 (Monsanto; ODR 200 rheometer)를 이용하여 스크치시간 (t_s), 최적가황시간 (t₉₀)을 측정하였으며, 인장물성은 ASTM D-412에 따라 시편을 제조하여 인장시험기 (Instron 6012)를 사용하여 25 °C에서 500 mm/min crosshead 속도와 100 Kg의 load cell조건으로 측정하였다. 마모특성은 마모시험기 (PICO tester, B model)를 이용하여 ASTM D2228방법으로 시편의 무게감소를 측정하였다.

2.4. 등가 가황곡선계산

가황온도에 따른 배합고무의 가황시간은 가황온도가 높아짐에 따라 지수적으로 짧아지게 되는데 이때 단위 온도증가에 따른 가황시간의 단축을 의미하는 값을 등가 가황곡선계수 (a)라 한다. 이러한 등가 가황곡선은 식 (8)과 같이 나타낼 수 있다[20].

$$Y = a^n X \quad (8)$$

Y : optimum cure time at actual cure temperature
a : equivalent cure curve coefficient
n : difference between actual temperature and base temperature
X : optimum cure time at base temperature

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응속도상수와 활성화에너지

카본블랙, 산화아연, 지방산, 황 및 촉진제 등이 혼합된 배합고무는 열을 가하면 고무분자와 황사이에 가교결합을 형성하기 위해 가황반응이 일어난다. 가황반응중 산화아연과 지방산은 서로 반응하여 식 (9)와 같이 용해성이 있는 zinc stearate가 되며, 형성된 zinc stearate는 촉진제를 활성화시켜 가황반응의 효과를 높인다. 한편 촉진제는 가황반응중 분해되어 zinc stearate나 황과 반응하여 황의 개환을 용이하게 하거나 가황속도를 변화시킨다[21].

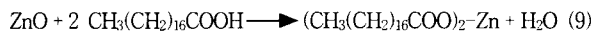


Table 2. Rate Constant and Activation Energy of Rubber Compounds at 140, 160, and 180 °C

Compounds No.	Rate constant(10 ⁻³ , sec. ⁻¹)			Activation energy (KJ/mol)
	413 K	433 K	453 K	
A-1	1.31	2.57	8.16	47.2
A-2	1.99	5.81	20.6	59.3
A-3	1.72	4.48	15.5	56.0
B-1	1.31	2.58	8.47	48.2
B-2	2.04	5.20	20.3	58.8
B-3	1.64	4.50	14.75	55.6
C-1	1.15	2.21	6.91	46.5
C-2	1.98	6.18	23.4	62.3
C-3	1.73	5.04	16.2	56.5
D-1	1.10	2.14	6.25	44.7
D-2	2.07	6.78	24.2	60.9
D-3	1.75	5.64	18.5	58.4

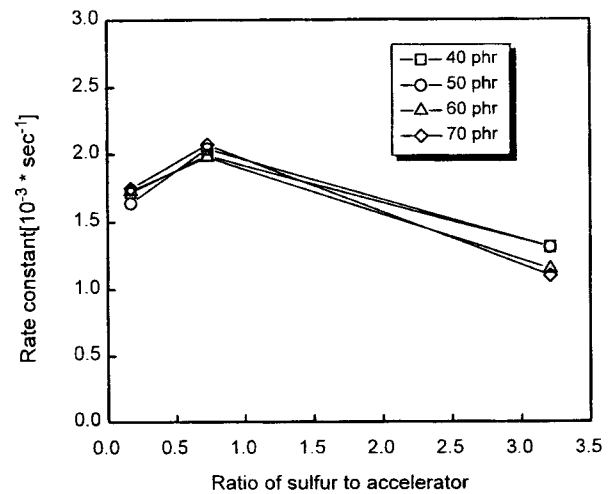


Figure 1. Reaction rate constant as a function of the ratio of the sulfur to accelerator at 140 °C for the SBR compounds of different carbon black loading.

가황시스템과 카본블랙 첨가량 변화에 따른 가황반응 속도상수 값 및 활성화 에너지 (가황온도중 433 K 기준)를 Table 2와 Figure 1에 나타내었다. 반응속도상수는 카본블랙 첨가량 변화에 대해서는 크게 영향을 받지 않았으나, 촉진제에 대한 황의 비율 (무게비)로 표시되는 가황시스템에 대해서는 높은 의존성을 나타내었다. 가장 큰 속도상수값은 촉진제에 대한 황 비율이 0.73 (SEC system)인 수준에서 나타났다. 한편 각 가황시스템별 가황반응 온도에 대한 속도상수값은 Figure 2, 3, 및 4에 나타내었다. 속도상수값은 카본블랙 첨가량이 증가하고 가황반응 온도가 높아짐에 따라 지수적 (law of power)으로 증가하고 있다. 가황조건, 가황반응 온도에 대한 속도상수값이 나타나 있는 Table 2를 고찰해보면 가황반응의 속도상수값은 카본블랙 첨가량보다는 촉진제에 대한 황의 비율 및 가황 반응온도가 높을수록 더 큰 변화를 나타내었다.

보강성 충전제인 카본블랙 첨가량과 가황시스템별 활성화에너지를 Table 2 및 Figure 5에 나타내었다. 촉진제에 대한 황의 비율이 낮은 경우에는 카본블랙 첨가량이 증가할수록 활성화에너지가 크게 나타났으나, 촉진제에 대한 황의 비율이 큰 경우에는 카본블

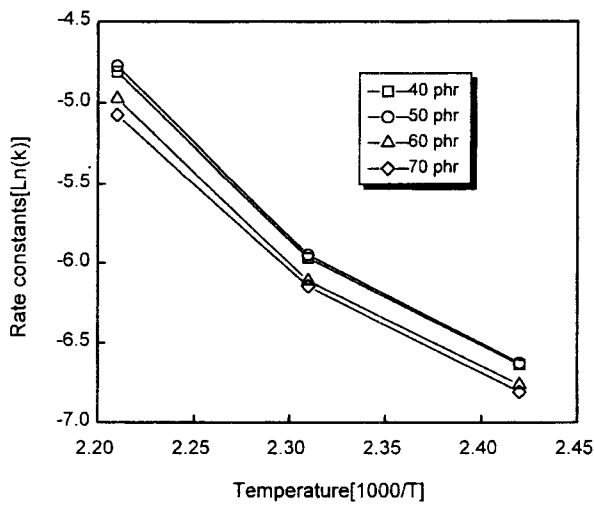


Figure 2. Rate constants of vulcanization reaction as a function of reaction temperature obtained from rheographs under conventional cure system.

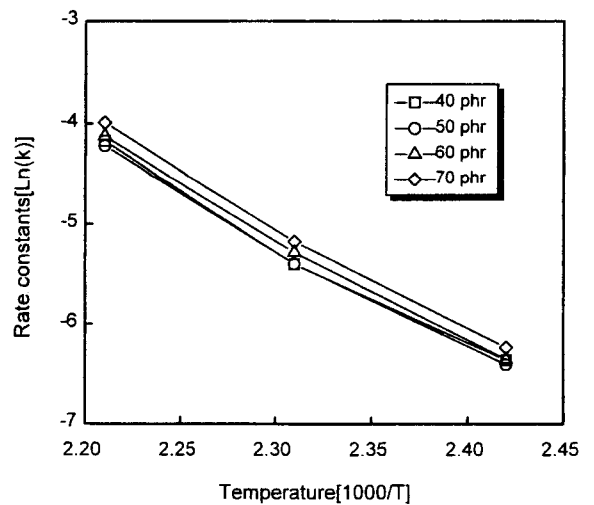


Figure 4. Rate constants of vulcanization reaction as a function of reaction temperatures obtained from rheographs under equilibrium cure system.

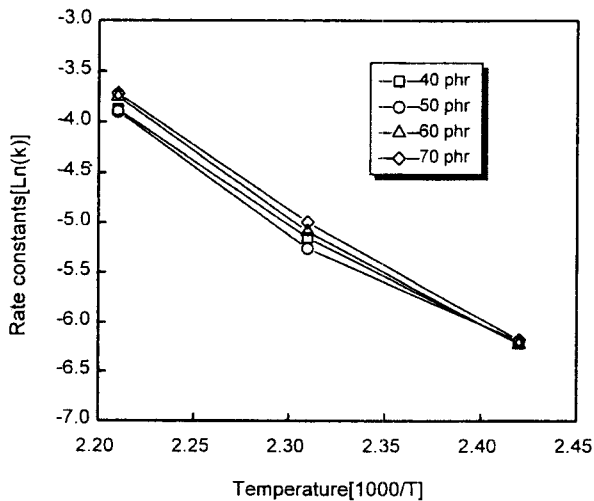


Figure 3. Rate constants of vulcanization reaction as a function of reaction temperatures obtained from rheographs under semi-equilibrium cure system.

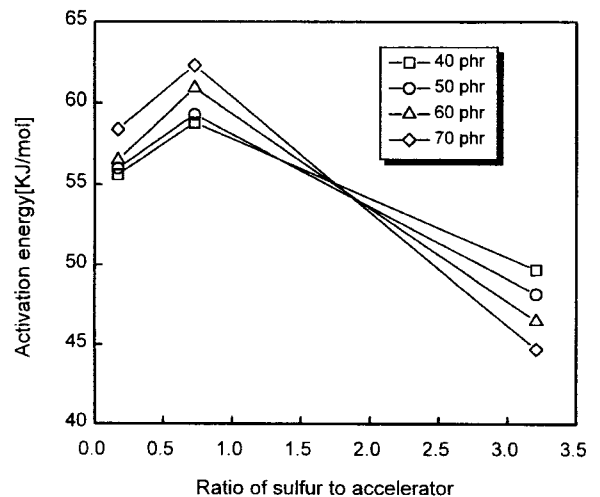


Figure 5. Activation energy as a function of the ratio of sulfur to accelerator with various carbon black loading.

랙 첨가량이 작을수록 활성화에너지가 크게 나타났다. 이는 카본블랙 첨가량이 증가할수록 고무-카본블랙간 상호작용이 증진되어 폐색고무 (occluded rubber)량 및 결합고무 (bound rubber)량이 증가하여 가교결합이 가능한 고무상에서 황, 촉진제 등의 농도에 비해 고무성분의 농도가 상대적으로 감소하기 때문으로 생각된다. 한편 가장 높은 활성화 에너지는 촉진제에 대한 황의 비율이 0.73 (SEC system)인 수준에서 나타났다. 따라서 단순히 활성화 에너지만으로 고무물성을 말할 수 없으나 가황반응을 지배하는 촉진제에 대한 황의 비율과 카본블랙 첨가량에 따라 고무-보강제간 상호작용 및 가황반응 특성이 변하여 활성화 에너지에 영향을 미치고 있기 때문에 최적 고무물성을 얻기 위해서는 보강제 첨가량에 따라 적절한 가황시스템이 적용되어야 것으로 생각된다.

3.2. 탄성상수와 가교밀도

가교결합에 의해 가황고무의 가교밀도가 높아지면 고무의 탄성

성질이 증가되어 히스테리시스에 의한 에너지분산이 감소되므로 고무강도는 가교밀도에 따라 어느 이상 증가하면 감소하게 된다. 따라서 최적의 강도를 갖기 위한 고무의 가교밀도는 분자사슬간의 흐름을 방지할 수 있을 만큼은 높아야 하지만 히스테리시스에 의한 에너지분산이 충분히 일어날 수 있을 만큼은 작아야 한다. 배합 고무중 카본블랙 체적분율 및 촉진제에 대한 황의 비율에 따른 총가교밀도를 Figure 6에 나타내었다. 높은 총가교밀도는 촉진제에 대한 황의 비율이 낮은 가황시스템보다는 높은 가황시스템 (황/촉진제 비율 : 3.21, 0.73)에서 나타났다. 반면 황 성분비에 비해 촉진제 성분이 많은 가황시스템 (황/촉진제 비율 : 0.17)에서는 총가교밀도의 변화가 나타나지 않아 가교결합은 황성분이 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다. 따라서 가황반응시 황성분 함량이 아주 낮은 조건에서는 과량의 촉진제 성분에 의해 가황반응속도가 빨라져도 가용 황성분이 부족하기 때문에 고무분자간에 형성되는 가교결합에는 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다. 한편 카본블랙 첨가량에 대한 총가교밀도는 첨가량이 증가할수록 낮은 값을 나타내고

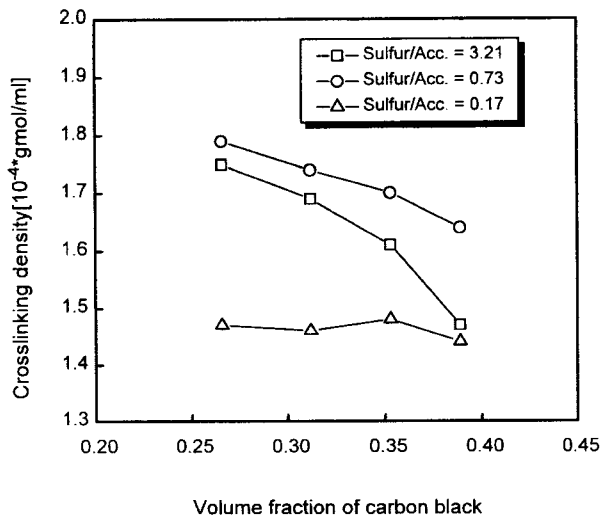


Figure 6. Crosslinked density as a function of volume fraction of carbon black.

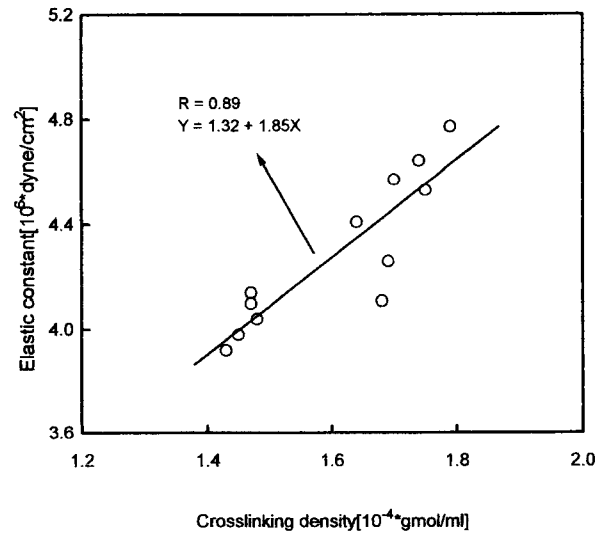


Figure 8. Correlation between crosslinking density and elastic constant.

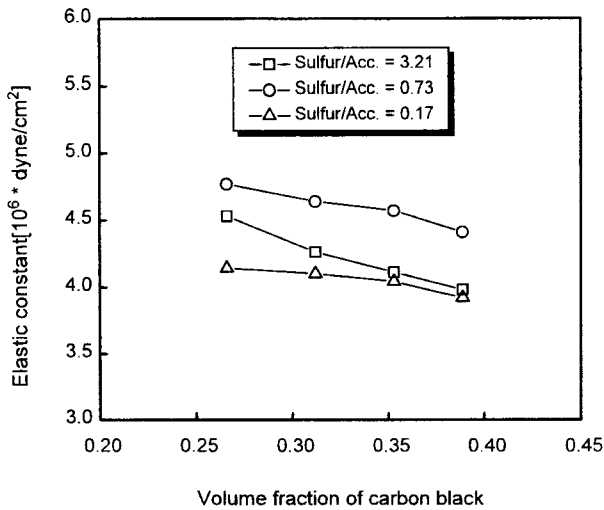


Figure 7. Elastic constant as a function of volume fraction of carbon black.

있다. Figure 7의 탄성상수를 고찰해보면 충전고밀도와 유사하게 카본블랙 첨가량이 증가할수록 탄성상수는 낮게 나타나고 있으며, 축진제에 대한 황 비율에 대해서도 탄성상수는 충전고밀도와 동일한 경향을 보이고 있다. 한편 탄성상수는 Mooney-Rivlin[22]식으로 나타낼 수 있다.

$$F = 2(C_1 + C_2\lambda^{-1})(\lambda - \lambda^{-2}) \quad (10)$$

여기서 F는 단위면적당 작용하는 힘이며, λ는 신장비이다. 식 (10)로부터 구한 탄성상수와 충전고밀도가 나타나 있는 Figure 8을 살펴보면 가황시스템 및 카본블랙 첨가량 변화에 의해 탄성상수와 충전고밀도는 선형적인 관계를 나타내고 있어 가황시스템 및 카본블랙 첨가량변화가 가교밀도 및 탄성상수에 동일한 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

Table 3. Scorch Time (t₅) and Optimum Cure Time (t₉₀) at 160 °C

No.	Maximum torque (lb.in)	Minimum torque (lb.in)	t ₅ (min)	t ₉₀ (min)	Cure rate* (lb.in/min)
A-1	30.6	3.6	5.00	21.37	1.65
A-2	30.8	3.5	5.00	13.33	3.28
A-3	26.4	3.4	4.45	15.09	2.16
B-1	36.3	4.7	4.34	21.36	1.86
B-2	36.0	4.6	4.33	12.44	3.88
B-3	30.3	4.4	4.10	14.05	2.61
C-1	41.0	8.4	2.54	22.33	1.65
C-2	46.0	8.0	3.07	11.35	4.59
C-3	38.6	7.4	2.39	12.07	3.22
D-1	46.8	12.2	2.04	22.34	1.70
D-2	41.0	11.4	2.13	11.46	4.39
D-3	44.6	11.0	1.57	12.09	3.20

* (Maximum torque - Minimum torque)/(t₉₀ - t₅)

3.3. 가황특성과 고무보강성

축진제는 산화아연 및 지방산과 같은 활성제의 영향을 받아 가황반응속도에 영향을 미치는데 축진제에 대한 황의 비율 및 카본블랙 첨가량 변화에 따른 스크치시간 (t₅), 최적 가황시간 (t₉₀) 및 가황속도를 Table 3에 나타내었다. 스크치시간은 카본블랙 첨가량이 증가할수록 빨라지고 있으나, 최적 가황시간 및 가황속도는 카본블랙 첨가량보다는 축진제에 대한 황의 비율에 더 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. 가장 빠른 가황속도 및 최적 가황시간은 카본블랙 첨가량에 관계없이 축진제와 황 비율이 1 (=0.73)에 근접한 가황시스템에서 나타났다. 배합고무의 가황반응은 가황온도에 따라 스크치시간 (t₅) 및 최적 가황시간 (t₉₀)이 달라지게 되는데 이때 단위 가황온도당 최적 가황시간의 변화를 등가 가황곡선계수라 한다. 기준 가황온도 (413 K)와 온도와 실제 가황온도 (433 K)간의 상관성을 Figure 9에 나타내었다. Figure 9의 관계로부터 실제 최적가황시간 및 가황온도를 식(8)에 대입하여 가황반응온도에 따른 등가 가황곡선계수 (a)를 Table 4에 나타내었다. 등가가황계수 (a)를 고

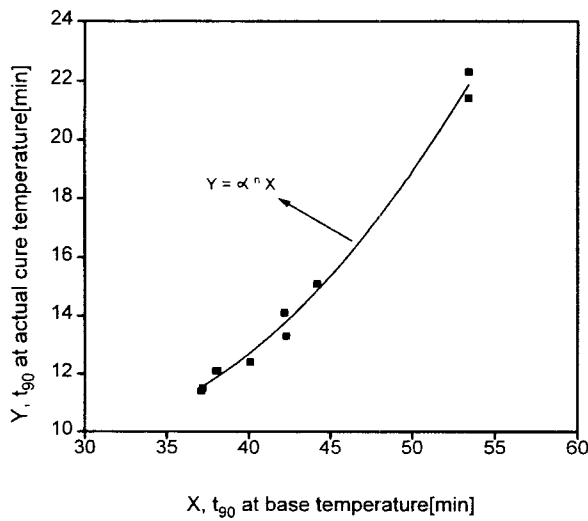


Figure 9. Plot of optimum cure time at base and actual cure temperature.

Table 4. Equivalent Cure Curve Coefficient, Scorch Time (t_s) and Optimum Cure Time (t₉₀) at 140, 160, and 180 °C.

No.	t _s [min]			t ₉₀ [min]			Coefficient(a)	
	413 K	433 K	453 K	413 K	433 K	453 K	413 K → 433 K	433 K → 453 K
A-1	18.2	5.0	1.1	53.4	21.4	6.11	0.96	0.94
A-2	17.4	5.0	1.2	42.3	13.3	3.42	0.94	0.93
A-3	15.3	4.5	1.2	44.2	15.1	4.15	0.95	0.94
B-1	17.5	4.3	1.0	53.4	21.4	5.56	0.94	0.94
B-2	16.1	4.3	1.1	40.1	12.4	3.38	0.94	0.94
B-3	14.2	4.1	1.2	42.2	14.1	4.05	0.95	0.94
C-1	11.6	2.5	0.5	53.4	22.3	6.37	0.96	0.94
C-2	13.2	3.1	0.7	37.1	11.4	3.13	0.94	0.94
C-3	11.2	2.4	0.6	38.1	12.1	3.35	0.94	0.94
D-1	8.4	2.0	0.5	53.4	22.3	6.31	0.96	0.94
D-2	11.6	2.1	0.5	37.2	11.5	3.14	0.94	0.94
D-3	10.3	1.6	0.5	38.0	12.1	3.29	0.94	0.94

찰해보면 카본블랙 첨가량에 관계없이 가황시스템의 영향을 받는 것으로 나타났다. 가황시스템중 촉진제에 대한 황의 비율이 높은 CC system의 등가 가황계수는 0.96로 나타났으며, EC 및 SEC system의 등가 가황곡선계수는 0.94 수준으로 나타났다. 따라서 가황온도가 높아짐에 따라 촉진제 성분이 많은 배합고무는 황성분이 많은 배합고무보다 가황시간을 짧게 유지할 필요가 있다. 가황고무의 모듈러스는 가황고무를 아령형 시편으로 제작하여 인장시험기에서 일정속도로 신장시킬 때 최초 길이에 대해 100%, 200%, 300% 신장될때까지 가해진 힘을 각각 100% 모듈러스, 200% 모듈러스, 300% 모듈러스로 표시하며, 첨가되는 보강재 종류 및 량에 따라 달라지는데 일반적으로 입자경이 작고, 첨가량이 많을수록 모듈러스가 높게 나타난다. 배합고무중 촉진제에 대한 황의 비율과 카본블랙 체적분율에 대한 모듈러스를 Figure 10에 나타내었다. 배합고무중 카본블랙 첨가량이 증가할수록, 촉진제에 대한 황의 비율이 높을수록 모듈러스는 높게 나타나고 있다.

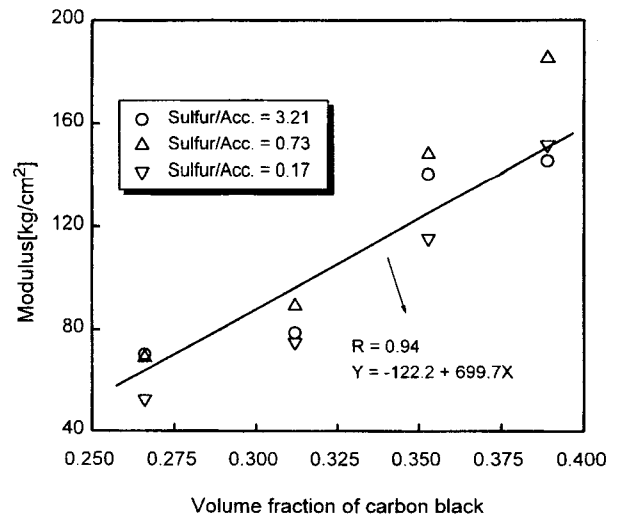


Figure 10. Correlation between modulus and volume fraction of carbon black with different cure system.

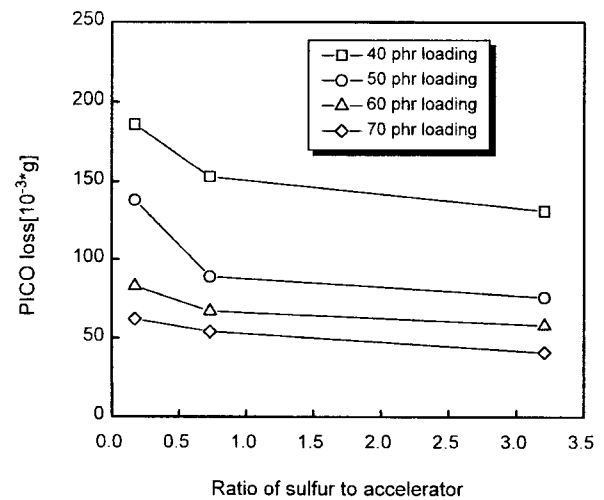


Figure 11. Abrasion resistance as a function of sulfur to accelerator for various carbon black loading at load weight (9.04 kg).

3.4. 내마모특성

카본블랙 첨가량 및 가황시스템 변화에 따른 PICO 손실량은 Figure 11에 하중변화에 따른 PICO 손실량은 Figure 12에 나타내었다. PICO 손실량은 고무표면으로 아주 작은 입자가 떨어져 나가는 절대마모 (intrinsic wear)만을 나타내며, 비교적 큰 입자가 떨어져 나가는 패턴마모나 응력변형에 의한 피로마모는 포함되지 않는다. 카본블랙 첨가량 및 가황시스템 변화에 따른 PICO 손실량은 카본블랙 첨가량이 증가할수록, 촉진제에 대한 황의 비율이 높을수록 적게 나타났다. 이는 카본블랙 첨가량 증가에 의해 고무-카본블랙간에 형성되는 결합고무량 증대로 인해 고무보강성이 증가된 요인과 가황시스템중 촉진제에 비해 높은 황농도에 의해 고무분자간에 형성되는 가교밀도가 높아졌기 때문으로 생각된다. 한편 하중변화에 의한 PICO 손실량이 나타나 있는 Figure 12를 고찰해보면 하중이 증가할수록 PICO 손실량이 증가하고 있음을 알 수 있다. 카본블랙 첨가량 변화에 대해서는 첨가량이 증가할수록 하중증가

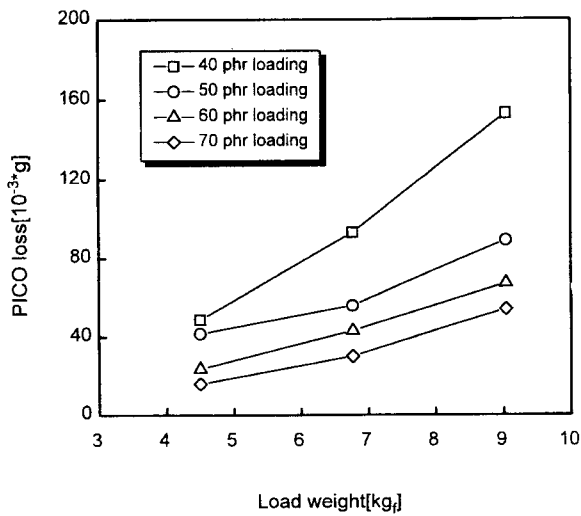


Figure 12. Abrasion resistance as a function of load weight at semi-efficient cure system(sulfur/accelerator = 0.73).

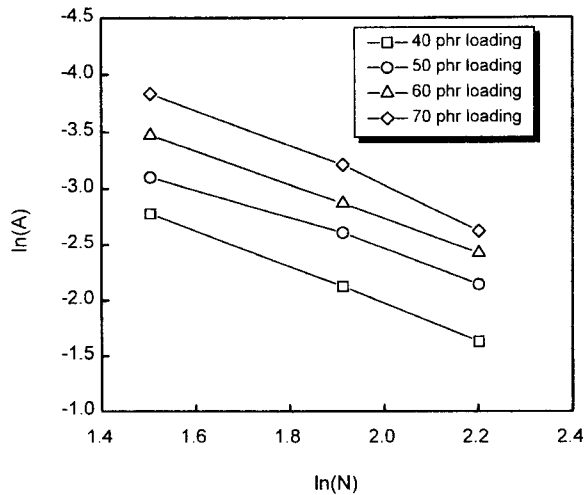


Figure 13. Plot between load weight and loss volume for various carbon black loading at semi-efficient cure system (sulfur/accelerator = 0.73).

에 대해 PICO 손실량이 작게 변화하였다. 이는 카본블랙 첨가량이 증가함에 따라 고무보강성이 증대되어 변형에 대한 저항성 향상되었기 때문으로 생각된다. 한편 상온에서 하중이 마모에 미치는 영향은 Pulford[23]에 의한 식 (11)로 나타낼 수 있다.

$$A = cN^n \quad (11)$$

여기서 A는 마모된 부피, N은 수직하중, c와 n은 상수로써 고무종류와 track의 형상에 의존한다. 카본블랙 첨가량 및 가황조건별 상수 c 및 n값을 식 (11)를 이용하여 구한 결과를 Table 5 및 Figure 13에 나타내었다. 부과된 하중변화 (ln(C))에 대해 마모된 부피 (ln(A))는 서로 선형적인 관계를 나타내고 있으며, 카본블랙 첨가량 변화에 대해서는 첨가량 증가폭에 동일한 감소량 변화를 나타내고 있다. 한편 Pulford식으로부터 구한 n값은 1.2~1.6, c값은 $1.6 \times 10^{-3} \sim 7.1 \times 10^{-3}$ 사이에 있으며, n값은 카본블랙 첨가량에 관계없이 촉진제 대한 황 비율이 0.73인 가황시스템에서 가장 높게

Table 5. Constant(c) and Power Index(n) Obtained from Wear Rate and Friction Work for Filled Rubber Compounds

ITEM	phr	Ratio of sulfur to accelerator		
		3.21	0.73	0.17
n	40	1.50	1.64	1.59
	50	1.22	1.36	1.49
	60	1.73	1.50	1.59
	70	1.56	1.73	1.63
c ($\times 10^{-3}$)	40	6.20	5.20	7.10
	50	6.50	5.70	6.70
	60	1.80	3.30	3.40
	70	1.90	1.60	2.20

나타났다. 따라서 촉진제와 황성분중 어느 한 성분의 과량 존재보다는 촉진제와 황성분이 적절히 균형을 이루는 가황시스템이 적용된 가황고무가 우수한 마모수준을 나타낼 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

가황고무의 반응속도상수, 활성화 에너지, 가교밀도, 탄성상수, 가황특성, 고무보강성 및 내마모성을 가황시스템 (촉진제에 대한 황 비율) 및 카본블랙 첨가량 변경을 통하여 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 가황반응을 지배하는 촉진제에 대한 황의 비율과 카본블랙 첨가량에 따라 고무-보강제간 상호작용 및 가황반응 특성이 변하여 활성화 에너지에 영향을 미치고 있기 때문에 최적 고무물성을 얻기 위해서는 보강제 첨가량에 따라 적절한 가황시스템이 적용되어야 것으로 생각된다.
- 2) 가교밀도와 탄성상수에 대해서는 촉진제에 대한 황 비율 및 카본블랙 첨가량 변화가 동일한 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.
- 3) 가황온도가 높아짐에 따라 촉진제 성분이 많은 배합고무는 황성분이 많은 배합고무보다 가황시간을 짧게 유지할 필요가 있다.
- 4) 촉진제와 황성분중 어느 한 성분의 과량 존재보다는 촉진제와 황성분이 적절히 균형을 이루는 가황시스템이 적용된 가황고무가 우수한 마모수준을 나타낼 수 있을 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. P. K. Das, R. N. Datt and D. K. Basu, *Rubber Chem Technol.*, **61**, 760(1988).
2. E. Morita and E. J. Young, *Rubber Chem Technol.*, **36**, 844(1963).
3. D. Pal, B. Adhikari, D. K. Basu and A. K. Chaudhuri, *Rubber Chem Technol.*, **56**, 827(1983).
4. J. A. Brydson, "Rubbery materials and their compounds", Elsevier Applied Science, London and New York, 99(1988).
5. A. R. Blackley, Paper presented to the International Rubber Conference, Brighton, UK, May(1977).
6. P. W. Allen, "Natural Rubber and The Synthetics", Ch. 2, Crosby Lockwood Inc., London(1972).
7. N. J. Morrison and M. Porter, *Rubber Chem Technol.*, **57**, 63(1984).
8. A. Y. Coran, in "Science and Technology of Rubber", F. R. Eirich, Ed., Ch. 7, Academic press, New York (1978).

9. F. P. Baldwin and G. Ver Strate, *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 709(1972).
10. M. R. Krejsa and J. L. Koenig, *Rubber Chem. Technol.*, **66**, 376(1993).
11. J. Beniska and B. Dogadkin, *Rubber Chem. Technol.*, **31**, 329 (1958).
12. R. W. Layer, *Rubber Chem. Technol.*, **65**, 211(1992).
13. S. Wolff, *Kautschuk Gummi, Kunstst.*, **32**, 312(1979).
14. M. L. Stuebaker, in "Reinforcement of elastomer", G. Kraus (Ed.), Interscience, 319(1965).
15. A. I. Medalia, *Rubber Chem. Technol.*, **46**, 877(1973).
16. B. Meissner, *J. Appl. Polymer Sci.*, **18**, 2483(1974).
17. E. M. Dannenberg, *Rubber Chem. Technol.*, **59**, 512(1986).
18. L. Mullins, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2**, 1(1959).
19. C. E. Decker, R. W. Wise and D. Guerry, *Rubber Chem. Technol.*, **36**, 451(1963).
20. 한국고무학회, "기초고무기술", 297(1983).
21. M. Farnsworth and C. Kline Eds., "Zinc Chemical", Charles Kline and Co., NY(1983).
22. M. Mooney, *J. Appl. Phys.*, **11**, 582(1940).
23. C. T. R. Pulford, Ph. D. Dissertation of the University of Akron, May(1979).