Elastomer
Vol. 39, No. 2, pp 95~104 (2004)

저온환경에서 NR/BR 블렌드 조성비 및 오일함량이 방진고무재료의 기계적 특성에 미치는 영향

김 완 수·김 완 두†·우 창 수·최 성 신*
한국기계연구원 마이크로응용역학그룹, *세종대학교 응용화학과
(2004년 1월 21일 접수, 2004년 3월 26일 수정, 2004년 5월 17일 채택)

Effect of NR/BR Blends ratio and Oil Content on the Mechanical Properties of Rubber Isolator at Low Temperature

Wan-Soo KIM, Wan-Doo KIM†, Chang-Soo WOO, Sung-Seen Choi*
Micro System & Structural Mechanics Group,
Korea Institute of Machinery and Materials, Daejeon 305-343, Korea
**Dept. of Applied Chemistry, Sejong University, Seoul 143-747, Korea*
(Received January 21, 2004, Revised March 26, 2004, Accepted May 17, 2004)

요 약 : 방진고무의 내한성을 향상시키기 위하여 NR 컴파운드에 유리전이온도가 상대적으로 낮은 BR을 섞거나 오일 함량을 늘리는 방법을 이용하여 새로운 컴파운드를 제작하였다. 저온환경에서 기계적물성 실험을 수행하여 NR/BR 조성비 및 오일 함량에 따른 영향을 조사하였다. BR 함량이 증가할수록 경도 및 모듈러스가 증가한 반면 인장강도 및 신율은 감소하였고, 오일 함량이 많을수록 경도, 모듈러스 및 인장강도는 감소하였으나 신율은 거의 변화가 없었다. NR/BR 블렌드 고무컴파운드는 NR과 BR의 유리 전이 온도인 -50℃와 -90℃에서 저장탄성계수의 급격한 전이와 손실계수인 tan δ 가 최대값을 보여 두 컴파운드간의 비상용성을 나타내었다.

ABSTRACT : New compounds were made using various NR/BR blend ratio and oil content to improve mechanical properties of rubber isolator at low temperature. Mechanical properties were investigated as a function of NR/BR blend ratio and oil content. Hardness and tensile modulus generally increased, but tensile strength and elongation at break decreased with increasing BR content. Hardness, tensile modulus and tensile strength decreased, but elongation at break were nearly the same with increasing oil content. The glass transition temperature of NR and BR were found to be -50℃ and -90℃ respectively based on the abrupt drops in storage elastic modulus and peak of loss factor. Two distinct transition temperature were observed in NR/BR blend compounds and each transition point was not affected by blend level indicating incompatible nature of NR/BR blend.

Keywords : natural rubber, butadiene rubber, low temperature, mechanical property, TR test

Ⅰ. 서 론

자동차 및 철도차량에는 진동 및 소음을 저감시키기 위하여 다양한 고무 부품이 사용된다. 이러한 방진고무는 더운 적도지방에서부터 매우 추운 극지방에 이르기까지 광범위한 온도 범위에서 이용되고 있다. 특히, 시베리아 대륙횡단 철도차량에 사용되는 방진고무부품들은 -50℃에서도 본래의 기능이 정상적으로 작동되도록 요구되고 있다.

고무의 내한성은 고무컴파운드를 구성하는 약

† 대표저자(*e-mail : wdkim@kimm.re.kr*)

20여 종 이상의 첨가제의 종류 및 함량에 크게 의존한다. 내한성을 평가하는 대표적인 방법으로는 온도변화에 따른 기계적 물성, 특히 동적 점탄성의 변화를 토대로 구할 수 있는 유리전이온도(T_g, glass transition temperature)로 판단할 수 있다. 유리전이온도는 고분자재료의 고유한 특성으로 고무재료가 충격을 흡수하는 본래의 역할을 하기 위해서 반드시 유리전이온도 이상에서 사용해야 한다.[1] 고무가 저온에서 굳어지는 현상은 단순한 온도효과에 의한 경화, 유리전이온도에서의 경화와 취화, 결정화 경향이 있는 고무의 결정화에 의한 경화 등으로 분류할 수 있는데, 분자의 micro-Brown 운동의 움직임에 관계하면 분자의 응집에너지의 크기가 중요한 인자이다.

분자응집에너지가 작은 NR, BR, SBR, EPDM 등의 비극성고무는 내한성이 우수하며, 극성고무인 CR, NBR 등은 내한성이 좋지 않다.

차량의 방진고무부품에 주로 사용되는 천연고무(Natural Rubber)는 유리전이온도가 대략 -60℃ 내외로 비교적 낮은 편에 속하지만 내한성을 더 향상시키기 위해서는 기존의 성능을 유지하면서 유리전이온도가 더 낮은 고무컴파운드의 개발이 필요하다. 고무컴파운드에서 유리전이온도에 영향을 줄 수 있는 인자는 고무 및 보강재의 종류와 함량 이외에도 고무컴파운드에 포함된 유기물의 종류와 함량을 들 수 있으며, 특히 오일은 큰 영향을 미친다. 일반적으로 고무컴파운드 내의 오일 함량이 증가할수록 유리전이온도는 낮아진다.

고무의 내한성을 평가하기 위한 기계적 특성시험으로는 저온 경도시험, 저온 인장시험, 저온 충격시험, 저온 압축영구줄음률 시험, 저온 비틀림강성 시험, TR 시험, DMA(Dynamic Mechanical Analysis) 등이 있다.[2]

그 동안 저온 환경에서의 고무의 기계적 특성실험에 대한 연구는 국내외적으로 미미하며, 주로 DSC (Differential Scanning Calorimetry), DMA (Dynamic Mechanical Analysis) 방법에 의존한 결정화(crystallization)에 대한 연구가 대부분이다.[3~7] 특히, 본 연구에서 수행한 -50℃이하에서의 인장실험은 변형률 측정시 장비 및 실험의 어려움으로 인하여 연구된 바가 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 차량용 방진고무의 내한성 향상을 위한 고무컴파운드의 개발을 위하여 기존의 NR 컴파운드에 유리전이온도가 매우 낮은 BR (Butadiene Rubber)을 첨가하는 방법과 오일함량을 높여 고무 분자 사슬의 운동을 원활히 하여 NR 컴파운드의 유리전이온도를 떨어뜨리는 방법을 이용하였다. 이때 저온환경에서 인장시험을 이용하여 각 컴파운드의 거동 변화를 살펴보았으며, DMA를 통하여 얻은 T_g 결과와 비교하였다.

Ⅱ. 실 험

1. 재 료

본 연구에서 사용된 고무재료는 천연고무(SMR-20, Standard Malaysian Rubber)와 BR01 (Butadiene Rubber)를 선택하였다. 보강제로는 N762 카본블랙을 사용하였고, 공정조제로는 파라핀계 오일(P#1)을 사용하였다. 또한 가황활성제로는 ZnO, 스테아린산을 사용하였고, 가황제로는 황을 사용하였다. 고무 조성비에 의한 영향을 조사하기 위해 NR과 BR의 함량비는 NR/BR = 100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80, 0/100 phr로 하였다. 오일에 의한 영향을 조사하기 위해 NR 배합물에 오일 함량을 0,

Table 1. Compound Recipe

Ingredient	Loading (phr)
Rubber (NR and BR)[1)]	100
ZnO	5.0
Stearic Acid	1.5
SRF	30.0
P#01 Oil[2)]	variable (0-40)
Antioxidant (RD)	2.0
BLE	2.0
PVI	0.3
DM	1.0
TT	0.2
Sulfur	2.0

[1)] The blend ratio of NR to BR was varied.
[2)] Oil content was 8 phr.

8, 16, 24, 32, 40 phr로 달리하였다. 본 연구에서 사용된 고무컴파운드의 조성비를 Table 1에 정리하였다. 고무컴파운드의 물성 측정을 위하여 가황프레스를 이용하여 압축성형으로 각 고무 컴파운드의 시편을 제조하였다.

2. 고무 컴파운드의 기계적 특성 실험

위에서 언급된 12 종류의 고무 컴파운드를 International Rubber Hardness Degree (IRHD) 시험기 (Hidebrand, Germany)를 이용하여 IRHD를 측정하였고, 인장거동은 약 2 mm 두께의 아령형 고무시편에 대해 Universal Testing Machine(UTM) (Testometric, UK)을 이용하여 500 mm/min의 crosshead 속도로 상온 및 -70, -60, -50, -40, -20, 0 ℃에서 실시하였고, 절차는 ASTM D412를 따랐다. 저온 인장시험에서 시편의 표점거리는 20 mm 이며 챔버 및 시험기의 crosshead 변위 한계까지 인장시켰다.[8]

고무 컴파운드의 동적 점탄성 특성은 두께 2 mm, 폭 10 mm, 표점거리 20 mm인 고무시편에 대해 GABO 동적시험기 (GABO 500N, Germany)를 이용하여 -120 ~ 80℃ 온도범위에서 주파수 10 Hz, 정적 변형률 5%, 동적 변형률 0.5% 조건으로 저장탄성계수 및 손실계수를 측정하였고, 그 절차는 ASTM D2231을 따랐다.[9]

Ⅲ. 결과 및 고찰

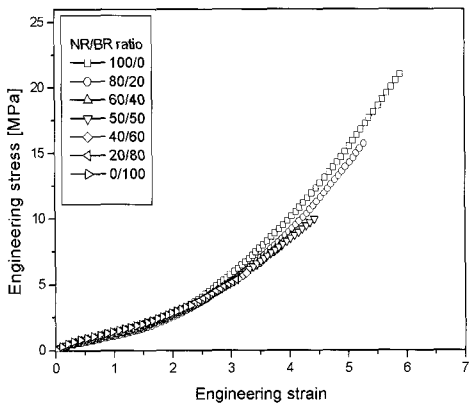
1. 고무컴파운드의 상온 인장 특성

Table 2는 제작한 시편을 상온에서 IRHD를 측정한 값이다. BR 함량이 증가할수록 경도는 높게 나왔다. 이는 NR에 비해 BR이 가교밀도가 높아 경도가 높기 때문으로 보인다. 또한 NR에 오일 함량을 증가시킬수록 경도는 낮게 나왔으며 오일 함량에 따른 경도변화는 상대적으로 매우 크게 나타났다.

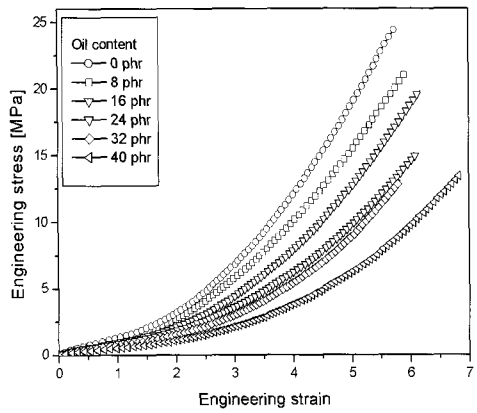
Figure 1에는 고무컴파운드의 응력-변형률 곡선을 나타내었다. Figure 1(a)에서 NR/BR 함량비에 따른 모듈러스의 차이는 크지 않아 많이 겹쳐 있는 모습을 볼 수 있다. BR 함량이 클수록 모듈러스는 조금씩 증가하였으며, 100% 변형률에서 순수

Table 2. IRHD of Various Compounds

Compounds		IRHD
NR/BR Blend Ratio (phr)	100/0	40.8
	80/20	43.5
	60/40	44.9
	50/50	46.7
	40/60	47.3
	20/80	48.6
	0/100	48.0
Oil contents in NR (100 phr)	0	46.2
	16	38.0
	24	33.6
	32	30.9
	40	under 30.0



(a)



(b)

Figure 1. Stress-strain curves for various compounds: (a) NR/BR blend ratio effect, (b) Oil content effect, respectively.

한 BR은 1.46MPa로 NR의 1.10MPa 보다 약 25% 가량 높게 나타났다. 이는 vinyl 기의 존재로 인해 가교 컴파운드의 가교밀도가 증가하는데 vinyl 함량이 높은 BR을 사용한 컴파운드가 다소 높은 가교밀도를 나타내기 때문으로 판단된다.

Figure 1(b)에서 NR에 오일 함량 증가에 따라 모듈러스가 감소하였으며, 100% 변형률에서 오일이 40 phr 일 때는 0.53MPa로 0 phr 일 때의 1.28MPa에 비해 모듈러스는 약 58% 감소되는 것이 관찰되었다.

이는 IRHD 측정결과에서 나타난 바와 같이 오일이 고무의 경도에 영향을 많이 주기 때문으로

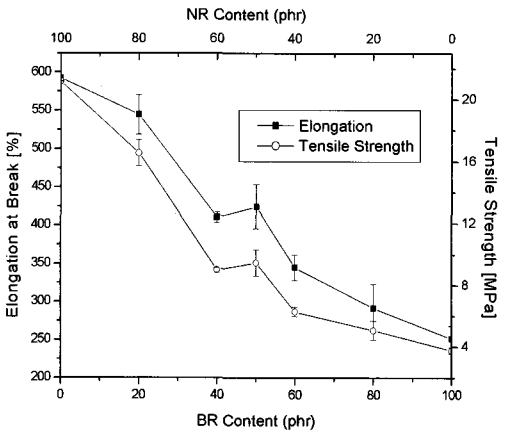


Figure 2. Tensile strength and elongation at break as a function of content: (a) NR/BR blend ratio, (b) oil content, respectively.

볼 수 있으며, 오일과 같은 가소제의 첨가에 따라 컴파운드가 연해지기 때문인 것으로 생각된다. Figure 2는 인장강도 및 신율을 나타낸 것이다. Figure 2(a)에서 BR 함량 증가에 따라 인장강도 및 신율은 점차적으로 감소하여 BR 함량비가 최대일 때 인장강도는 75%, 신율은 50% 이상 낮게 나타났다. 이는 일반적으로 가교시스템의 영향으로 NR에 비해 BR의 인장강도가 낮은 것으로 알려져 있으며 따라서, BR 함량이 증가할수록 인장강도는 감소한 것으로 판단할 수 있다.

Figure 2(b)에서 오일 함량이 증가할수록 인장강도는 점차적으로 감소하였으나, 신율은 600% 내외로 오일 함량에 대한 영향은 거의 없었다.

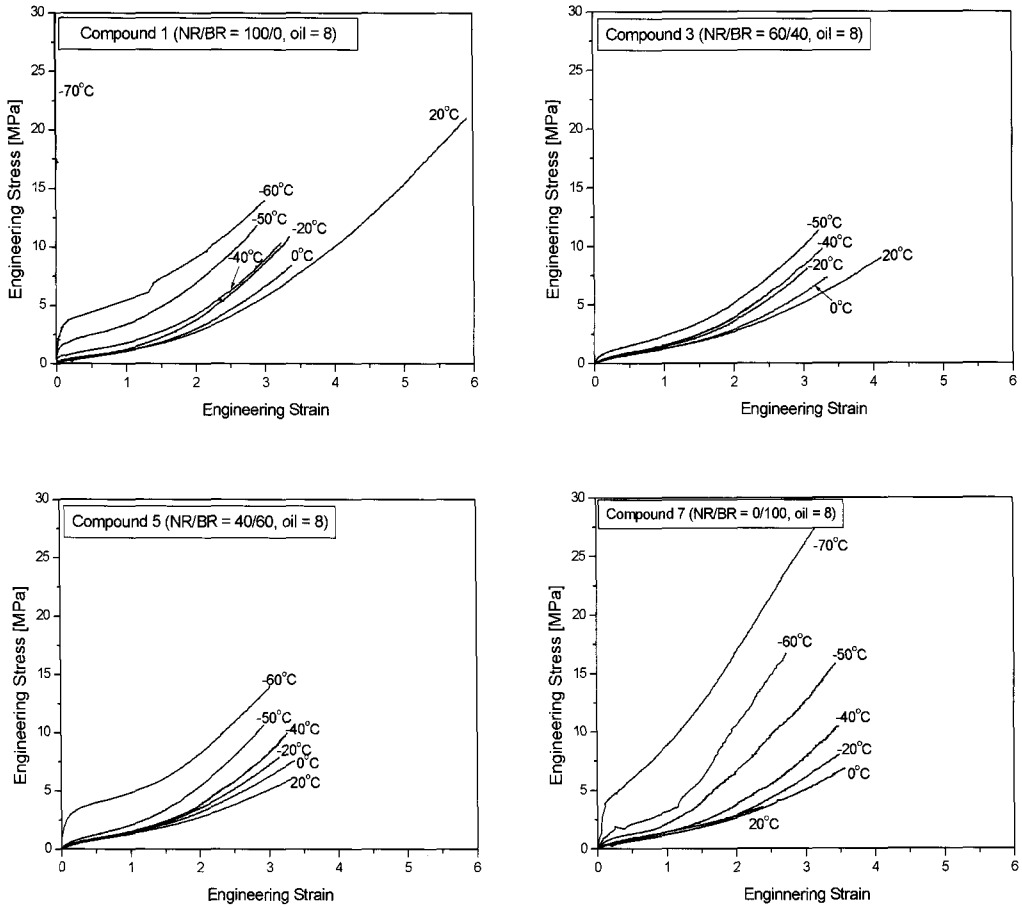
2. 고무컴파운드의 저온 인장 특성

Figure 3(a)는 NR/BR 블렌딩 비에 따른 저온 인장 응력-변형률 곡선을 나타낸 것이다. 오일함량이 8 phr인 순수한 NR 컴파운드는 -50℃ 이하에서부터 초기 인장강성이 급격히 증가하여 -70℃에서는 취화되었으나 순수한 BR 컴파운드는 -70℃에서도 파단없이 300% 이상 신장되었다. 모든 컴파운드에서 저온 환경일수록 강성이 증가되는 것을 볼 수가 있으며, 변형율이 큰 영역에서 그 차이는 두드러지게 나타났다. 그러나, 순수한 NR 컴파운드를 제외하면 초기 100% 이하의 변형률 구간에서는 -40℃ 까지의 응력-변형률 곡선이 상온에서의 시험결과와 비슷한 수준을 보였다.

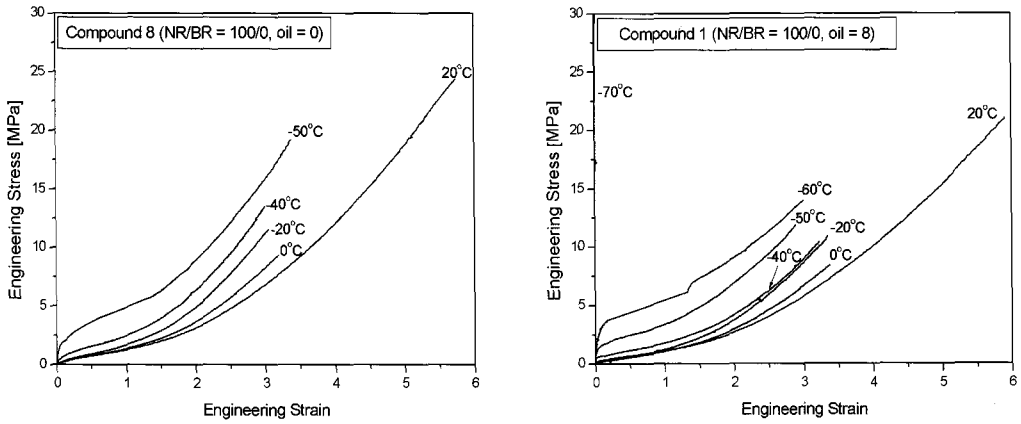
Figure 3(b)는 오일함량에 따른 저온 인장 응력-변형률 곡선을 나타낸 것이다. 오일함량이 많을수록 -50℃ 에서도 비교적 강성의 증가 폭이 작았다.

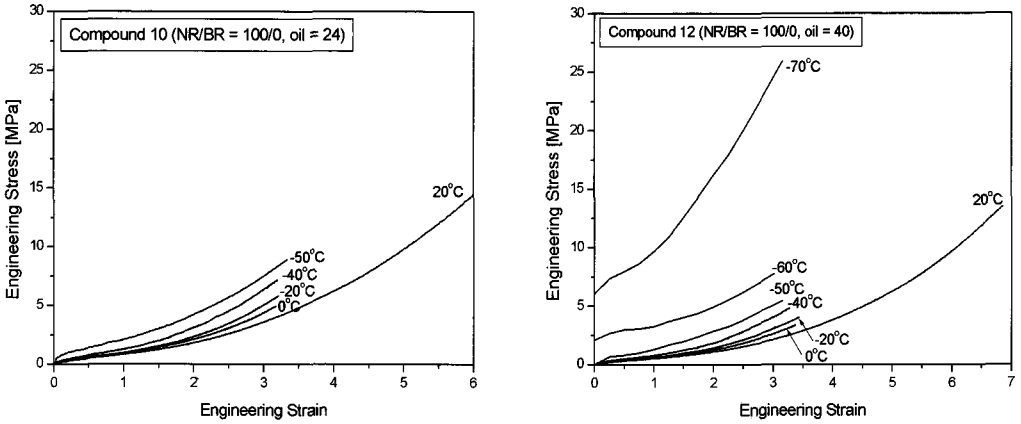
Figure 4는 -50℃에서 각 고무 컴파운드의 인장 응력 - 변형률 곡선을 비교하여 나타낸 것이다. BR이 첨가되지 않은 순수한 NR 컴파운드가 초기 변형률 구간에서 강성의 급격한 증가가 발생하였다. NR/BR blend는 NR=100과 BR=100의 양끝으로 하여 그 중간 값을 갖는 경향을 보이고 있다. 오일함량의 영향으로는 오일이 16phr 이하 컴파운드는 초기 변형률 구간에서 강성의 증가가 두드러지게 나타났다.

Figure 5는 저온 환경에서 고무컴파운드의 50,



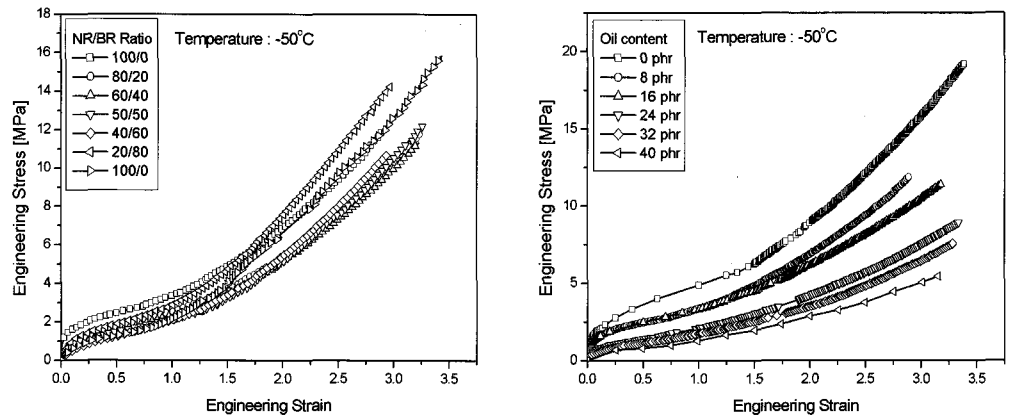
(a) NR/BR blend ratio effect





(b) oil content effect

Figure 3. Stress-strain curves at low temperature for various compounds, (a) NR/BR blend ratio, (b) oil content, respectively.

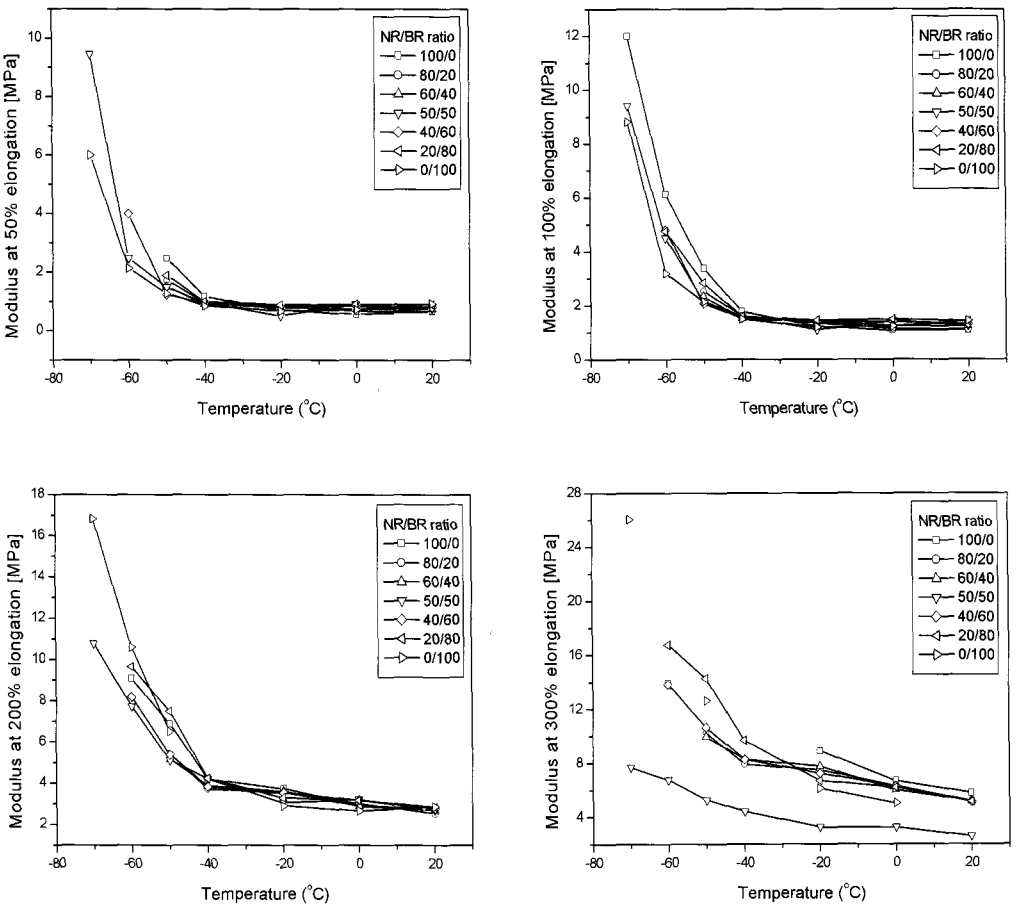


(a) (b)

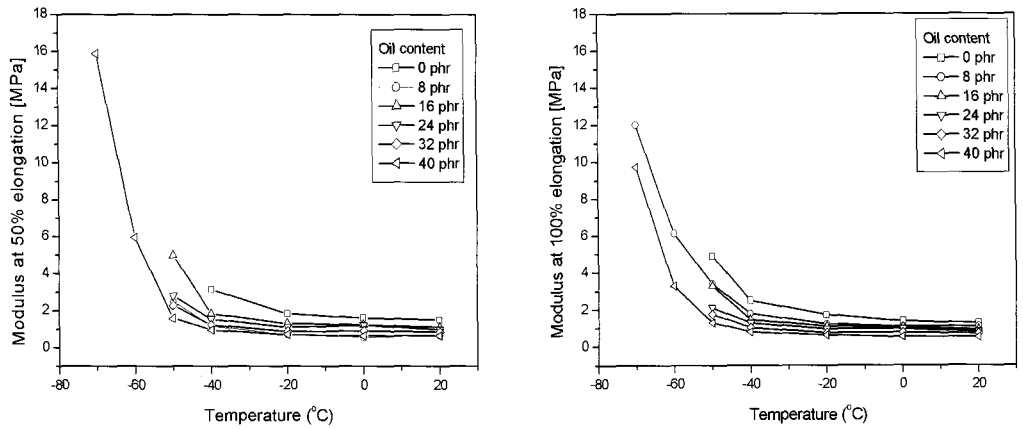
Figure 4. Stress-strain curves at -50℃ for various compounds: (a) NR/BR blend ratio effect, (b) oil content effect, respectively.

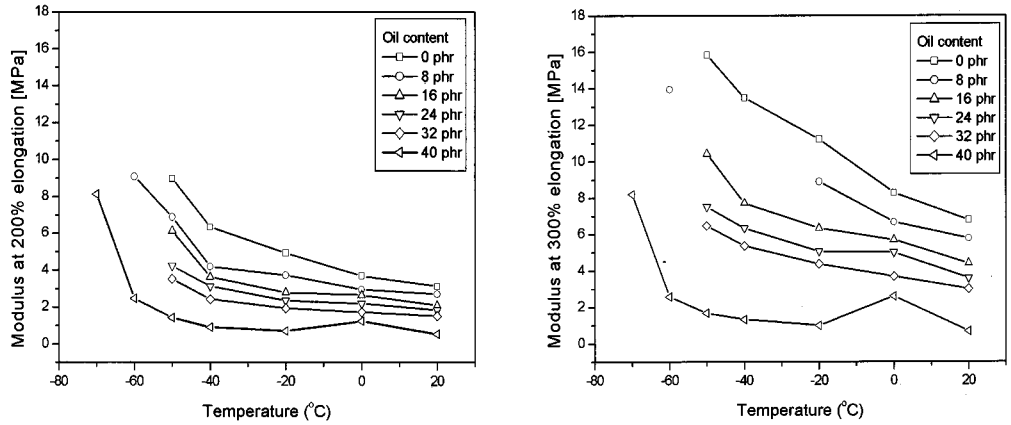
100, 200, 300 % 모듈러스 곡선을 나타낸 것이다. Figure 5(a)에서 보는 바와 같이 전반적으로 모든 컴파운드가 -40℃ 까지 비교적 강성의 증가폭이 작았으나, 그 이하의 온도에서는 강성의 증가폭이 매우 크게 나타나고 있음을 알 수 있었다. 그러나 300% 모듈러스를 제외하고는 BR 함량비가 증가할수록 모듈러스의 급격한 증가가 발생하는 온도는 점차적으로 낮아졌다. 순수한 BR은 -60~-70℃에서 모듈러스가 급격히 증가하였으며 순수한 NR과 같은 취화특성은 보이지 않았다. Figure 5(b)에서 순수한 NR 컴파운드에 오일 함량이 증가할수록 모듈러스가 급격히 증가하는 온도는 점차적으로 낮아지는 것을 볼 수 있었다.

결과적으로, 저온 환경에서 가장 우수한 인장 특성을 보인 것은 가교밀도가 가장 높은 순수한 BR 컴파운드이었으며, BR 및 오일 함량이 많을수록 저온에서 인장특성이 우수한 것으로 나타났다. 그러나 순수한 BR 컴파운드는 상온에서의 신율 및



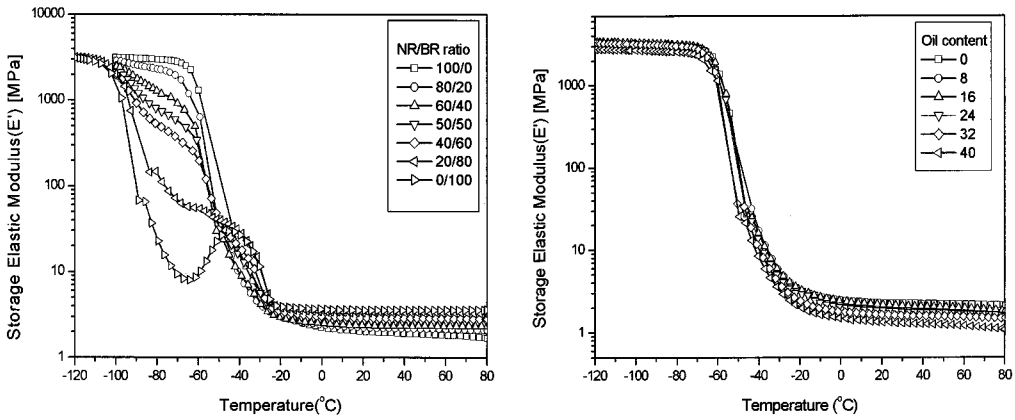
(a) NR/BR blend ratio effect





(b) oil content effect

Figure 5. Modulus for various compounds: (a) NR/BR blend ratio effect, (b) oil content effect, respectively.



(a) (b)

Figure 6. Storage elastic modulus, E', of various compounds as temperature: (a) NR/BR blend ratio effect, (b) oil content effect, respectively.

인장강도가 상대적으로 다른 컴파운드에 비해 낮고, 오일 함량이 많을 수록 상온에서 다른 컴파운드에 비해 강성이 많이 떨어져 실제 부품의 정적 지지하중에 문제점이 있을 것으로 보인다.

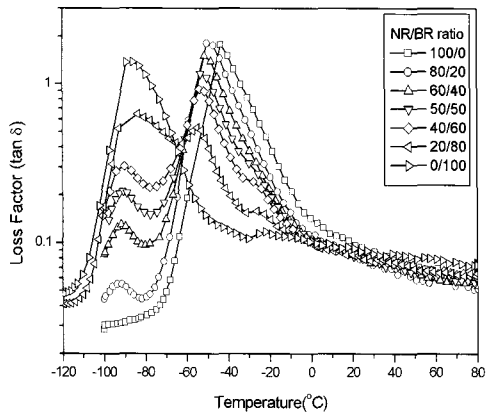
3. 고무 컴파운드의 동적 점탄성 물성

Figure 6은 고무컴파운드의 저장탄성계수(E')를 온도변화에 따라 도시한 것이다. Figure 6(a)에서 보는 바와 같이 순수한 NR과 BR 컴파운드는 각각 약 -50℃와 -90℃ 내외에서 저장탄성계수의 급격한 전이를 나타내었고, NR/BR 블랜드 컴파운드는 상기 두 온도에서 각각 두 개의 분명한 전이(transition)를 나타내었다. 시험결과에서 순수한 BR의 경우 -40℃ 근처에서 다시 증가, 감소하는 것은 BR의 결정의 녹는점(melting point) 때문으로 사료된다.[6,7]

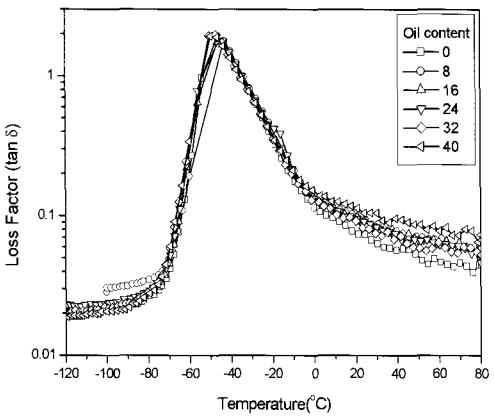
실험에서 수행한 전 온도범위에서 BR이 NR 컴파운드보다 높은 저장탄성계수를 나타내고 있어

인장특성 결과에서의 높은 모듈러스와 일치하고 있다. Figure 6(b)에서 보는 바와 같이 오일 함량변화에 따른 저장탄성계수의 전이 온도는 거의 동일하게 -50℃에서 나타났으며, 오일 함량이 높을수록 저장탄성계수는 낮게 나타났다. Figure 7은 온도에 따른 손실계수(tan δ)를 나타낸 것이며, 저장탄성계수와 같이 NR과 BR 컴파운드의 경우 -50℃와 -90℃에서 최대값을 보이고 있어 이 온도가 해당 컴파운드의 유리전이온도임을 알 수 있었다. 이는 NR/BR 블렌드 컴파운드에 대해서 DSC를 통해서 얻은 유리전이온도 값과 비슷한 경향을 확인할 수 있었다.[3] 또한, tan δ 결과로부터 가교밀도가 높은 컴파운드일수록 상대적으로 낮은 damping property의 변화를 확인할 수 있었다. BR 함량이 증가함에 따라 가교밀도가 증가하므로 50/50 블렌드에서는 중간정도의 damping property를 보였다.

조성비에 따라 각 최대 값의 위치가 변하지 않는 것으로 미루어 NR과 BR간의 상용성은 거의 없는 것으로 볼 수 있다. 상온에서 BR은 NR에 비해 손실계수가 낮게 조사되어 반복하중을 적용할 경우 상대적으로 히스테리시스가 작게 나타날 것으로 예상된다.



(a)



(b)

Figure 7. Loss factor of various compounds as temperature: (a) NR/BR blend ratio effect, (b) oil content effect, respectively.

Ⅳ. 결 론

내한성이 향상된 방진고무를 제작하기 위해서 기존의 NR 배합에 유리전이 온도가 상대적으로 낮은 BR을 섞거나 오일 함량을 늘리는 방법을 이용하여 고무컴파운드를 제작하였으며, 저온환경에서 기계적 물성시험을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. BR 함량 증가에 따라 전반적으로 경도 및 모듈러스는 증가하였으나 인장강도 및 신율은 거의 선형적으로 감소하였다. 또한 오일 함량이 많을수록 경도, 모듈러스 및 인장강도는 감소하였으나 신율은 거의 변화가 없었다.

2. NR/BR 블렌드 컴파운드는 NR과 BR 고무의 유리전이온도인 -50℃와 -90℃에서 저장탄성계수의 급격한 전이와 최대 손실계수를 나타내어 블렌드의 비상용성을 보였다.

3. BR 및 오일의 함량에 따른 유리전이온도의 변화를 연구하여 기계적 물성의 하락이 크지 않은 범위 안에서 선정하면 기존의 방진고무보다 내한성을 향상시킬 수 있으리라 사료된다.

감사의 글

본 논문은 과학기술부에서 시행한 국가지정연구실사업의 연구결과의 일부임을 밝히며 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. N. Gent, "Engineering with Rubber", Hanser Publishers Ltd., Chap. 4, 1998.
2. Goran Spetz, "Review of Test Methods for Determination of Low-Temperature Properties of Elastomers", *Polymer Testing*, **9**, 27 (1990).
3. A. N. Gent and L.-Q. Zhang, "Strain-induced crystallization and strength of rubber", *Rubber Chem. Technol.*, **75**, 923 (2002).
4. A. N. Gent and L.-Q. Zhang, "Strain-induced crystallization and strength of elastomers. I. cis-1,4-Polybutadiene", *J. Polym. Sci.* Part B: Polym. Phys., **39**, 811 (2001).
5. M. Baba, S. George, J. L. Gardette, and J. Lacoste, "Crosslinking pf elastomers upon ageing: a kinetic approach based on crystallinity chages followed by DSC", *Polym. Int.*, **52**, 863 (2003).
6. M. J. van der Merwe, M. H. S. Gradwell, and W. J. McGill, "Crystallization of vulcanizates. II. Low-temperature crystallization as a function of extent of cure for polybutadiene vulcanized with dicumyl peroxide, tetramethylthiuram disulfide, 2-bisbenzothazole-2,2'-disulfide, and zinc-accelerator complexes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 2573 (2001).
7. B. Jurkowska, Y. A. Olkhov, B. Jurkowski, and O. M. Olkhova, "Study of butadiene rubber mastication and mixing with carbon black", *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 729 (1999).
8. ASTM D412, Rubber Properties in Tension.
9. ASTM D2231, Rubber Properties in Forced Vibration.