

고온가황에 의한 탄성체의 물성변화에 관한 연구

李 廷 浩

럭키콘티넨탈카본주식회사

接受 1984年 9月 3日

A study on the change of physical properties of elastomer in high temperature curing

Jeung-Ho Lee

Lucky Continental Carbon Co., Ltd.

(Received on Sept. 3, 1984)

Abstract

The effect of curing temperature increase and sulfur amount added were studied with natural and synthetic rubbers. Also, the effects of TMTD, MBTS and mixture of zinc soaps of high molecular fatty acids added to natural rubber were investigated respectively.

The experimental results showed that, in the case of the conventional curing (145°C), natural rubber, compared with synthetic rubber, gave higher values in elongation, tensile strength, cure rate, and lower values in modulus change. But, at high temperature curing (180°C), natural rubber showed faster reversion rate, and higher heat build-up compared to synthetic rubber, than in the conventional curing. Also, natural rubber produced at high temperature showed severe degradation in hardness and tensile strength before heat-aging as well as in hardness, modulus and tensile strength after heat-aging.

Improved reversion effect was obtained with natural rubber either by blending mixture of zinc soaps of high molecular acids or by applying semi-efficient vulcanization system.

1. 서 론

고무에 황을 첨가함으로써 물리적성질 및 화학적성질이 안정된다는 사실은 1839년 미국의 Goodyear씨가 처음 발견하였다¹⁾. 이때부터 탄성체에 대한 다방면의 연구 보문이 발표되었고^{1,2)} 고무제품은 급진적 발전을 가져와 인류생활에 큰

도움을 주었다.

근래에 와서 고무 생산 회사간의 판매 경쟁으로 인하여 고무제품의 품질 및 생산성이 크게 향상되었다. 즉 탄성체의 고온 단시간 가황이 성행하게 되었는데, 이것은 반면에 이에 따른 가황제품의 여러가지 물성 저하의 문제를 동반하게 되었다. 또한 탄성체는 carbon black만을 고려하여 최적량을 첨가시키면 내마모면에서는 좋

으나 cut growth나 cracking resistance면에서는 최적이지 아니며, 최적가황시간으로 가황시켰을 경우, 발열은 최소가 되지만 cut growth는 증가되는 등의 상반되는 특성을 가지고 있다⁸⁾.

현재 탄성체의 물성을 향상시키는 방법으로는 주로 황을 가황제로 사용하고 있다. 그러나 이러한 가황제로 제조된 천연 및 합성고무제품은 사용중에 항상 노화 현상을 일으킨다. 이러한 노화 현상을 가능한한 개선하기 위해서는 배합제의 적절한 선택, 가황조건 및 가공조건 등에 관한 연구가 필요하다.

1960년대 후반부터 지금까지 천연고무^{4,5,6,7,8)} 및 합성고무에^{9,10,11,12,13,14,15)} 대하여 고온 가황시켰을 경우 제품의 물성 변화는 다방면으로 연구되었다. 앞에서 언급한 바와 같이, 고무의 물성은 서로 상반되는 경우가 많아 제품의 특성에 따라 고려하여야 할 사항이 다르기 때문에 배합 방법 및 제조 공정은 이러한 점들을 고려하여 이루어져야 한다. 제품 특성에 요구되는 많은 문제점 중 열 노화는 그 제품의 수명과 직접 관련이 되어 많은 개량방법이 제안되었는데, 노화 방지제의 첨가¹⁶⁾, 가황제의 선택¹⁷⁾, 고분자물질과의 혼합¹⁸⁾, 금속산화물의 첨가¹³⁾, carbon black 대신 silica를 치환하여 내열성을¹⁰⁾ 개선하는 방법 등을 들 수 있다.

고무의 가황 mechanism은 insertion of cross-links, degradation 및 long-time crosslinking의 세가지로 나눌 수 있다. 이 세가지 현상은 동시에 일어나며 이러한 mechanism으로써 Redding과 Smith⁶⁾ 및 V. Ducháček²⁰⁾가 규명하였다.

본 연구에서는 천연고무 및 합성고무에 대하여 이들을 단독 또는 혼합으로 사용하여 서로 다른 배합율에 대한 고온 가황에서의 물성 하락현상이 최소가 되는 조건을 찾고자 하였다. 고무의 제조에 있어서 기본배합 및 응용배합을 택하여 가황제를 변경 조절하였다. 가황촉진제로는 2-(morpholiniothio)-benzothiazole, dibenzothiazyl disulfide(MBTS) 및 tetramethyl thiuram disulfide(TMTD)를 사용하였으며, 열 안정제로써 분자량이 큰 지방산의 zinc soap혼합물을 사용하였다. 가황온도는 145°C 및 180°C로 택하여

가황곡선, 최종제품의 경도, 인장물성 및 발열 등의 변화를 관찰하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

2.1.1 고무

1) NR (Natural rubber)

SIR-20(Indonesia산), 무우니점도 : 85, 비중 : 0.90~0.98

2) SBR(Styrene butadiene rubber)

KOSYN # 1502(한국합성고무 제품), 무우니점도 : 52, 비중 : 0.90~0.95

3) BR(Butadiene rubber)

NF 35R(旭化成 제품), 무우니점도 : 32, 비중 : 0.91~0.94

2.1.2 배합약품

1) HAF(High abrasion furnace black)

CONTINEX N-330(럭키콘티넨탈카본 제품) 요오드값 : 80, 흡유량(DBP) : 103

2) 산화아연(Zinc oxide)

특호아연화(국제화학 제품), 입자경 : 0.5~1.0 μ , 비중 : 5.5, pH : 8.8

3) 스테아르산(Stearic acid)

스테아르산(평화유지 제품), 수분 : 0.018이하, 중화값 : 197.75, 융점 : 59°C

4) 황(Sulfur)

고무용 1종(미원상사 제품), 황색분말, 비중 : 1.85, 수분 : 0.04이하

5) MOR {2-(Morpholiniothio)-benzothiazole, N-oxydiethylene benzothiazyl-2-sulfenamide}

Santocure-MOR(Monsanto제품), 융점 : 75~90°C

6) Mixture of zinc soaps of high-molecular fatty acids

Structol-A60 (Schill & Seliacher Chemie), light yellowish flakes 비중 : 1.1g/ml, 융점 : 75~85°C, 회분 : 20 \pm 1.5%

7) IPPD (N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylene diamine)

- Kumanox-3C(금호화학 제품), 담흑색 조각, 용점 : 77°C이상, 수분 : 0.096, 회분 : 0.023
- 8) Wax
Fully refined paraffin wax(배원유화 제품), 백색고체, 비중 : 0.77, 용점 : 56°C 이상
- 9) TMTD(Tetramethyl thiuram disulfide)
Oricell-TT(동양화학 제품), 백색분말, 용점 : 140°C 이상 수분 : 0.3%이하
- 10) MBTS(Dibenzothiazyl disulfide)
Oricell-DM(동양화학 제품), white to light yellow powder, 용점 : 170°C 이상
- 11) Process oil
아로마틱계 2호 : A#2(미창석유 제품), 비중 : 0.996, 점도 : 100±10 SUS
- 12) BLE(High temperature reaction product of acetone and diphenyl-amine)
BLE-25(금호화학 제품), 흑갈색 액체, 비중 : 1.08~1.10g/ml, 점도 : 25~50 poises (③ 30°C)

- 13) N-(cyclohexyl thio) phthalimide (Retarders)
Santogard PVI(Monsanto제품), light tan crystals, 비중 : 1.25~1.35, 용점 : 91°C 이상

2.2 혼련 및 가황특성 시험

본 실험에서 채택한 고무배합은 Table 1과 같다. 지름 152mm, 길이 330mm, 회전비 1:1.2인 오픈롤을 사용하여 롤 간격을 2.0mm로 조정하고 롤 온도를 65±5°C로 하여 원료 고무와 카아본, 산화아연, 스테아르산, 노화방지제, 지연제 및 process oil을 혼련시킨 다음 황과 촉진제를 배합하였다. 이 배합물을 시이트로 뽑아서 24시간 숙성시킨 다음 미가황고무의 특성을 시험하였다.

2.2.1 가황특성 시험

레오메타(Rheometer-100)로 가황특성시험(ASTM D 2084)을 하였고, 145°C 및 180°C에서 각각의 Tmin, Tmax, tm+2, t90, t95 및 cure rate 등을 측정하였다.

Table 1. Basic and standard recipes

compound	unit ; phr													
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	
SIR-20	100		50	50		100	100							
SBR #1502		100	50		50									
NF 35R				50	50									
N-330	35	50	42.5	48	55	35	48							
ZnO	5	3	4	4	3	5	5							
Stearic acid	2	1	1.5	2	1.5	2	3							
IPPD							1.5							
BLE							0.8							
Sunnoc							1.0							
Process oil				7.5	7.5		6.0							
PVI							0.15							
A-60						2				2				
Sulfur	2.25	1.75	2.0	1.8	1.63	2.25	2.5	2.5	2.5	2.5	2.0	1.5	0.5	
MOR	0.7	1	0.85	0.88	0.95	0.7	0.65	0.4	0.4	0.65	1.15	1.65	2.65	
TMTD									0.25					
MBTS										0.25				

2.2.2 무우니점도 시험

무우니점도계로 미가황고무의 무우니점도 시험(ASTM D 1646)을 하였고, $120 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 S형 로우터를 사용하여 예열시간 1분, 로우터 작동시간 4분으로 하여 MS 1+4를 측정하였다.

2.3 물성시험

2.3.1 경도시험

최종제품의 경도는 가황고무 물리시험방법(KS M 6518) 중의 경도시험에 따라 스프링식(shore A) 경도계로 측정하였다.

2.3.2 인장시험

최종제품의 인장시험은 2호형 시험편으로 하여 인장속도 $500 \pm 25\text{mm/min}$, 포선거리 20mm로 하여 가황고무 물리시험방법(KS M 6518) 중의 인장응력(300%), 인장강도 및 신장률을 측정하였다.

2.3.3 노화시험

최종제품의 노화시험은 가황고무 물리시험방법(KS M 6518)에 따라 시험관 가열 노화시험기로 시험온도 120°C 에서 4시간 노화시킨 후 경도 변화, 인장응력(300%)변화율, 인장강도 변화율 및 신장률 변화율을 측정하였다.

2.3.4 발열시험

최종제품의 발열시험은 ASTM D 623에 따라 Goodrich Flexometer를 사용하여 시험하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 가황특성

각 배합의 미가황고무에 대한 레오그래프는 Fig.1, Fig.2 및 Fig.3과 같다. 이 그래프로부터 가황온도와 가황시간에 따른 스크오치시간, 최적가황시간, 가황속도, 최저 torque, 최고 torque 및 reversion index를 구하였다.

3.1.1 스크오치시간(t_m+2)

가공안정성 및 가황공정에 영향을 미치는 미가황고무의 스크오치시간을 레오그래프 곡선으로부터 구한 결과는 Table 2와 같다. Table 2에서 보는 바와 같이 미가황고무의 스크오치시간은 합성고무보다 천연고무가 현저히 짧은 것을 알 수

있다. 천연고무에 합성고무를 혼합하면, 145°C 에서는 스크오치시간이 합성고무 단독 배합의 경우와 거의 비슷하나, 180°C 에서는 스크오치시간이 천연고무의 배합률이 많을수록 짧아지게 된다.

한편, 스크오치시간은 EV system(B7)으로 갈수록 일반가황계(B1)보다 길어짐을 알 수 있다. 또 가황촉진제는 TMTD병용(B2)이 스크오치시간을 가장 짧게 하고, 천연고무에 zinc soap 혼합물을 혼합하면 스크오치시간이 길어짐을 알 수 있다.

3.1.2 최적가황시간(t_{90})

고무제품의 가황시간을 정하기 위한 미가황고무의 최적가황시간을 레오그래프 곡선으로부터 구한 결과는 Table 3과 같다. Table 3에서 보는

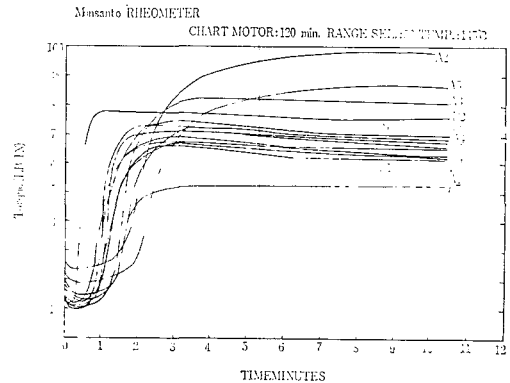


Fig. 1. Rheometer cure curves of samples at 145°C .

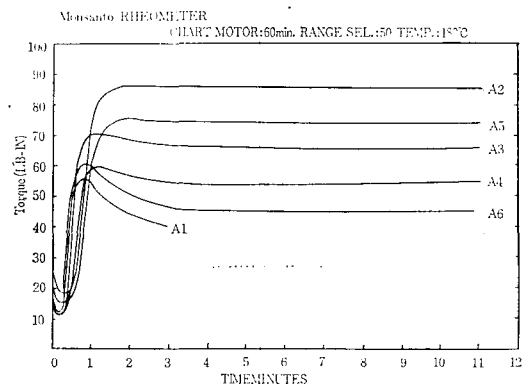


Fig. 2. Rheometer cure curves of basic recipe compounds at 180°C .

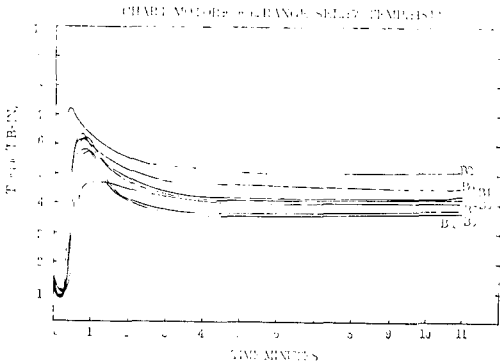


Fig. 3. Rheometer cure curves of standard recipe compounds at 180°C.

바와 같이 미가황고무의 최적가황시간은 합성고무보다 천연고무가 현저히 짧은 것을 알 수 있다. 또 천연고무와 합성고무를 혼합하였을 경우 최적가황시간은 천연고무의 비율 이상으로 짧아지는 것을 알 수 있다.

한편, 가황계에서의 최적가황시간은 MOR단독으로 배합된 고무보다 TMTD를 병용한 고무의 경우가 현저히 짧으며, 이것은 EV system에서

Table 2. Scorch time obtained from Rheometer cure curves of rubber compounds

compound	145°C (α)	180°C (β)	α/β
A1	7.0min	1.2min	6.0
A2	11.0	2.4	4.6
A3	11.0	1.7	6.6
A4	10.5	1.7	6.3
A5	11.8	2.4	4.9
A6	7.5	1.2	6.4
B1	7.0	1.2	6.0
B2	3.3	0.8	4.3
B3	5.5	1.5	3.7
B4	8.0	1.3	6.4
B5	7.1	1.3	5.7
B6	8.0	1.4	5.7
B7	10.2	1.7	6.1

는 길고 Semi-EV system은 짧은 것을 알 수 있다. 또 zinc soap 혼합물은 최적가황시간을 길게 한다.

Table 3. Optimum cure time(t90) obtained from Rheometer cure curves of rubber compounds

compound	145°C (α)	180°C (β)	α/β
A1	18.0min	2.8min	6.4
A2	39.3	5.6	7.1
A3	24.5	3.7	6.7
A4	25.7	4.0	6.5
A5	45.3	6.1	7.5
A6	19.0	2.9	6.5
B1	19.2	2.8	6.8
B2	6.4	1.5	4.3
B3	17.3	3.2	5.5
B4	20.7	3.0	6.9
B5	14.7	2.5	5.9
B6	14.8	2.6	5.7
B7	21.5	3.4	6.3

가황온도의 증가에 따라 최적가황시간이 짧아지는 정도는 합성고무가 천연고무보다 크며, 가황계에서는 EV system(B7) > Semi-EV system(B5, B6) > MBTS 병용(B3) > TMTD 병용(B2)의 순으로 최저가황시간이 짧아지는 정도가 크다.

3.1.3 가황속도(cure rate)

tm+4에서 최적가황시간까지의 시간이 가황속도를 레오그래프로부터 측정된 결과는 Table 4와 같다. Table 4에서 알 수 있는 바와 같이 가황속도는 천연고무가 합성고무보다 빠르며, 원료고무 비율에 따른 가황속도 역시 천연고무가 합성고무보다 비율 이상으로 가황속도를 빠르게 하는 결과를 얻었다.

한편 TMTD의 병용은 가황속도를 상당히 빠르게 하여 주나 zinc soap 혼합물은 느리게 하여 주는 현상을 보인다.

가황온도의 증가에 따라 가황속도가 빨라지는 정도는 천연고무의 경우가 합성고무의 경우보다 작으며, TMTD를 병용한 경우 및 低황 高속진제로 배합한 경우도 일반가황제(B1)보다 가황속도의 증가율이 적은 결과를 얻었다.

3.1.4 최저 및 최고 torque(Tmin, Tmax)

미가황고무가 열을 받아 가황이 시작되기 직전의 최저점도와 가황이 최대로 이루어졌을 때

Table 4. Cure rate obtained from Rheometer cure curves of rubber compounds

compound	145°C (α)	180°C (β)	α/β
A1	10.2min	1.5min	6.8
A2	25.3	3.0	8.5
A3	12.2	1.9	6.4
A4	13.0	2.0	6.5
A5	29.2	3.3	8.8
A6	11.0	1.7	6.6
B1	11.3	1.4	7.9
B2	2.9	0.7	4.4
B3	11.2	1.5	7.5
B4	11.7	1.5	7.8
B5	7.0	1.1	6.5
B6	5.9	1.1	5.5
B7	10.2	1.6	6.4

의 최고점도를 측정된 결과는 Table 5 및 Table 6에서 보는 바와 같이 각 배합고무의 최저 및 최고 torque는 가황온도를 증가시킴으로써 전반적으로 감소한다는 사실을 알 수 있다.

배합고무의 Tmin 및 Tmax는 합성고무가 천연고무보다 높으며, TMTD병용은 MOR단독 및

Table 5. Tmin and Mooney viscosity obtained from Rheometer cure curves of rubber compounds

compound	unit ; lb-in		
	145°C	180°C	MS1+4
A1	11.8	10.4	19.8
A2	24.0	17.9	37.4
A3	13.1	11.5	17.5
A4	14.4	11.5	22.7
A5	18.8	15.0	32.0
A6	11.4	10.9	16.0
B1	10.2	7.8	8.8
B2	11.0	9.2	15.6
B3	12.2	10.0	17.2
B4	12.0	9.8	8.1
B5	12.8	7.6	9.0
B6	11.4	8.8	15.0
B7	11.8	9.5	17.5

MBTS병용보다 Tmax가 높고, MOR단독 배합의 및 TMTD병용보다 Tmin가 가장 낮은 현상을 보인다. 또한 MOR단독 배합에 zinc soap혼합물을 첨가함으로써 torque값이 높아지고 EV system의 Tmax값은 현저히 낮은 값을 보여준다.

Table 6. Tmax obtained from Rheometer cure curves of rubber compounds

compound	unit ; lb-in	
	145°C	180°C
A1	69.2	55.8
A2	97.0	86.3
A3	82.6	70.5
A4	72.4	59.3
A5	87.0	75.3
A6	74.2	60.3
B1	66.4	59.0
B2	78.2	71.7
B3	68.1	57.5
B4	67.2	62.0
B5	73.2	63.4
B6	71.2	62.0
B7	52.1	46.8

3.1.5 Reversion index

배합고무의 가황 최대후 가황시간과 가황온도에 따른 가황결합의 밀도저하 현상은 Rheometer로부터 분석할 수 있는데, 이로부터 적정가황시간과 reversion시간을 비교한 결과는 Table 7과 같다.

가황온도가 증가되면 reversion이 빨라지고, 이것은 합성고무보다 천연고무의 경우가 더욱 빠르며, 합성고무에서는 SBR이 BR보다 reversion 속도가 느린 사실을 알 수 있다.

저황 高속진제 배합은(B5, B6, B7) 일반가황계보다 reversion속도가 느리며, TMTD병용 및 zinc soap혼합물 배합도 reversion이 개선되나 저황배합보다는 reversion이 빠른 현상을 보여 준다. 결국 황은 reversion을 촉진시키는 사실을 알 수 있다.

3.1.6 무우니점도

배합고무의 120°C에서 무우니점도 결과는 Ta-

Table 7. Reversion index obtained from Rheometer cure curves of rubber compounds

compound	145°C	180°C
A1	1.01	0.50
A2	—	8.35
A3	1.96	1.13
A4	1.20	0.80
A5	—	1.96
A6	1.10	0.61
B1	0.69	0.46
B2	1.29	0.55
B3	0.72	0.36
B4	0.92	0.47
B5	1.36	0.56
B6	2.86	0.59
B7	—	1.16

ble 5에서 보는 바와 같이 SBR>BR>NR배합 순으로 점도값이 높았다. 천연고무의 카본블랙 기본배합에 zinc soap혼합물을 첨가에 따른 점도 변화는 없었고, 촉진제 함량이 증가할 수록 점도값이 상승하였고 MBTS>TMTD>MOR배합 순으로 높아진다는 사실을 알 수 있었다.

3.2 최종제품의 물성

3.2.1 경도

가황온도 증가에 따른 각 탄성체의 경도 변화 값을 Fig.4에서 볼 수 있다. 가황온도가 증가함에 따라 각 탄성체의 노화 전 및 노화 후의 경도값이 감소하는 경향이 있으며 특히 천연고무의 경도 변화값이 합성고무의 경우보다 크다는 사실을 알 수 있다. 한편 가황온도가 145°C 및 180°C 간의 노화 후 경도 변화값은 NR 단독배합>NR의 zinc soap 혼합물 배합>BR, SBR배합 순으로 많이 감소되었다.

천연고무 배합의 가황온도와 시간에 따른 경도의 값을 Fig.5 및 Fig.6에서 볼 수 있다. 가황온도가 145°C일 때 경도는 적정가황시간을 지난 후 일정한 값을 유지 혹은 증가한 다음 모두 감소하였고, 가황온도가 180°C일 때 경도는 적정가황시간을 지난 후 감소하는 현상이었으며 TM-TD병용배합은 경도의 변화가 거의 없었다. 또

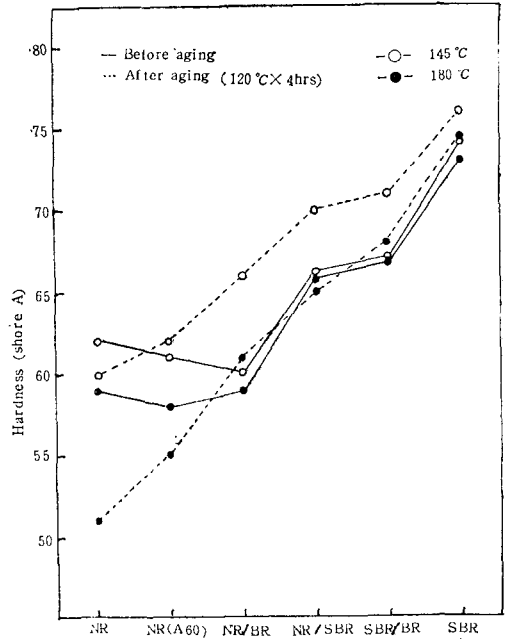


Fig. 4. Comparison of basic compounds' hardness at optimum cure time between curing temp. 145°C and 180°C.

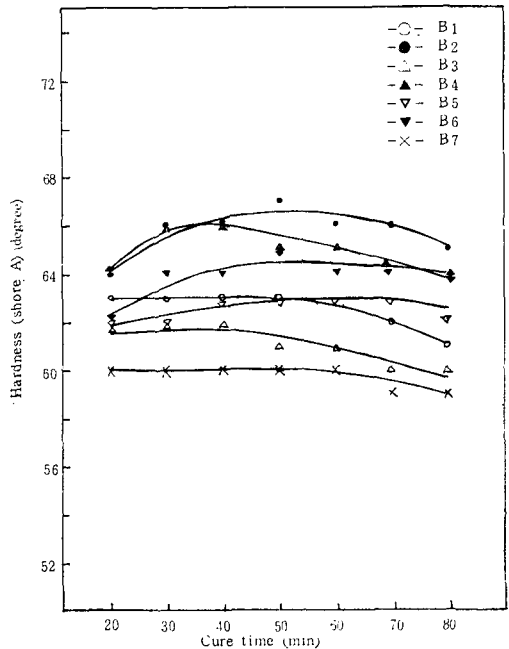


Fig. 5. Comparison of hardness at 145°C.

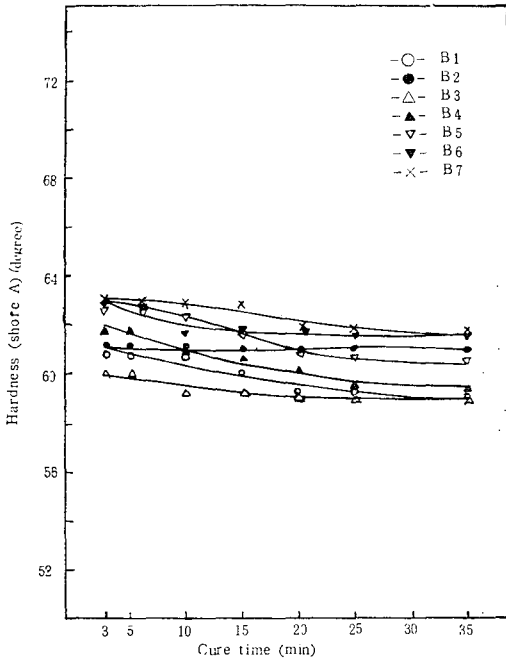


Fig. 6. Comparison of hardness at 180°C.

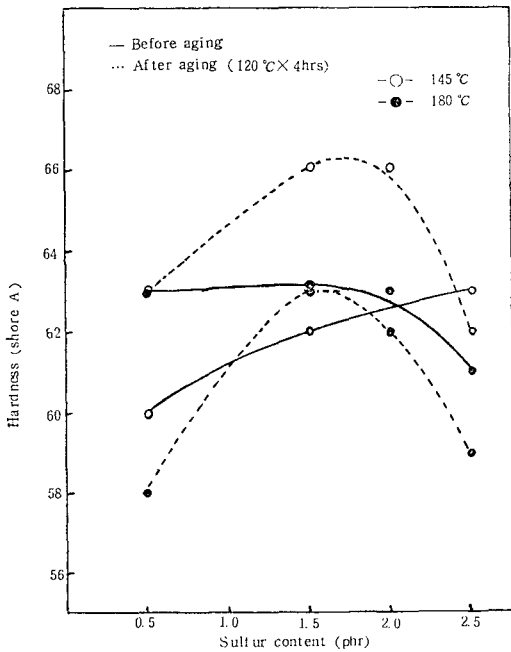


Fig. 7. Comparison of standard compounds' hardness at optimum cure time between curing temp. 145°C and 180°C.

한, 가황온도가 높으면 경도가 하락하는 경향이 있으나 EV system 배합은 오히려 증가하였다. TMTD 병용 및 zinc soap 혼합물의 배합은 MOR 단독 배합보다 경도가 높아지며 반면에 MBTS 병용은 낮아진다.

황 함량에 따른 경도의 값을 Fig. 7에 나타냈으며, 가황온도가 180°C일 때 적정가황시간에서 일반가황계배합의 경도가 감소하는 현상은 고온가황에 따른 유리황의 증가 및 cyclic monosulfide의 과다 형성으로 간주되며 이것은 고분자 chain의 산화 및 절단에 중요한 원인이 된다. 한편 노화 후의 경도는 가황온도 180°C 때보다 145°C 때가 높았으며, 각 가황온도에서 Semi-EV system의 경도가 높은 값을 보였다. 또한 노화율에서 145°C 일 때 경도는 (+)의 변화를 보이거나 180°C 일 때는 (-)의 변화를 보인다. 또한 노화율은 가황온도가 180°C 일 때 EV system이 가장 떨어지며 그 다음이 MOR 단독 배합이었다.

3. 2. 2 인장응력(300% Modulus)

가황온도 증가에 따른 각 탄성체의 인장응력의 변화 값을 Fig. 8에 나타내었다. 가황온도가 증가함에 따라 각 탄성체의 노화전 및 노화후의 인장응력 값이 비슷한 폭으로 각각 감소하였다. 천연고무는 노화후 각 가황온도에서 인장응력 값이 감소하는 경향이 있으며 180°C에서 뚜렷하였고 SBR 및 BR은 오히려 증가하는 한편 천연고무에 zinc soap 혼합물을 적용하면 저하율 개선 효과를 얻을 수 있었다.

천연고무 배합의 가황온도와 시간에 따른 인장응력의 값을 Fig. 9 및 Fig. 10에서 볼 수 있다. 가황온도가 145°C 일 때 인장응력은 적정가황시간을 지난 후 비슷하거나 약간의 감소 현상을 보였으나 180°C 일 때는 급격한 감소를 보이며 단 EV system은 약간의 감소 현상을 보였다. TMTD 병용은 인장응력 값을 높여 주며 zinc soap 혼합물의 배합은 MOR 단독 배합 보다 약간 증가하는 현상이고 MBTS 병용 배합은 감소하는 현상이었다.

황 함량에 따른 인장응력의 값을 Fig. 11 및 Fig. 12에서 나타냈으며, 145°C의 값이 180°C의 값보다 노화 전, 노화 후에서 모두 높고 Semi-EV

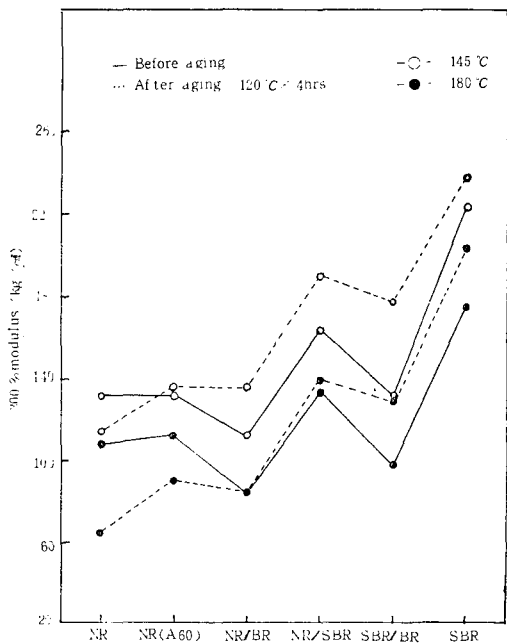


Fig. 8. Comparison of basic compounds' 300% modulus at optimum cure time between curing temp. 145°C and 180°C.

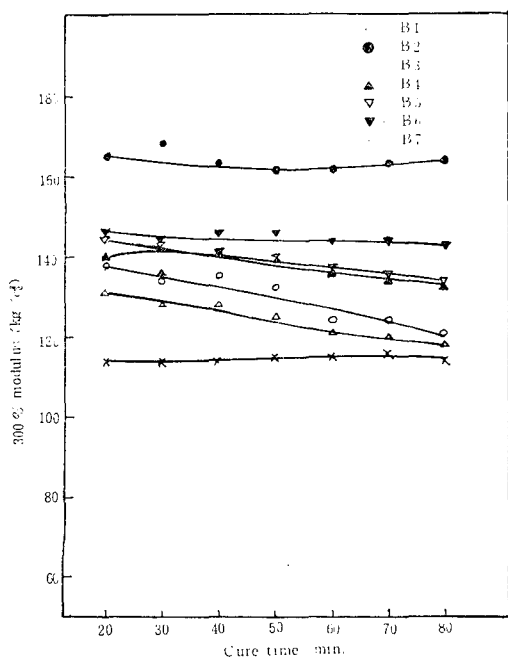


Fig. 9. Comparison of 300% modulus at 145°C.

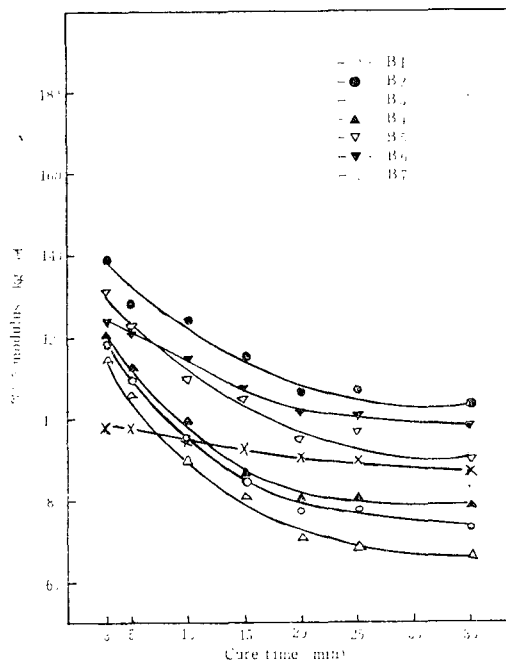


Fig. 10. Comparison of 300% modulus at 180°C.

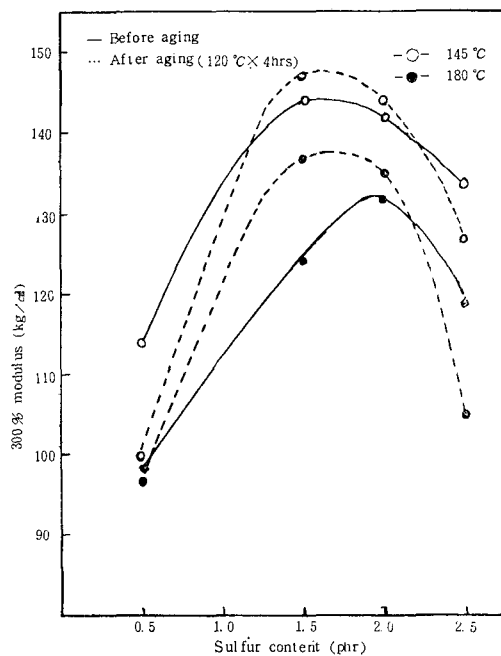


Fig. 11. Comparison of standard compounds' 300% modulus at optimum cure time between curing temp. 145°C and 180°C.

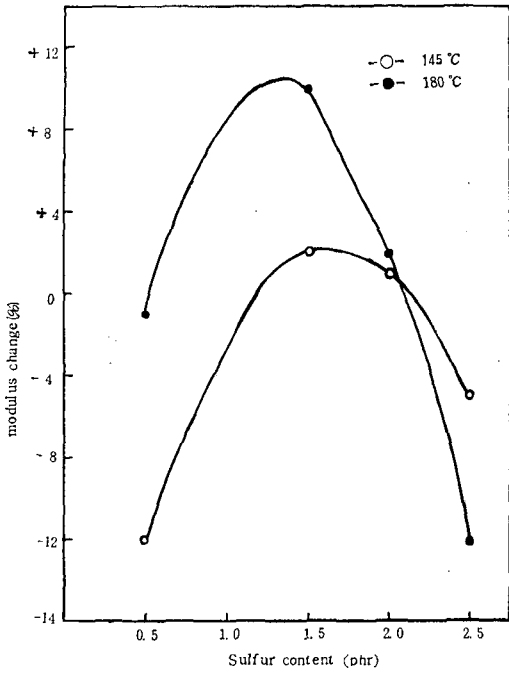


Fig. 12. Comparison of 300% modulus change on curing temp. 145°C and 180°C after 120°C×4hrs aging.

system>일반가황계>EV system순으로 인장응력 값이 높았다. 노화율은 180°C에서 일반가황계가 가장 많이 감소되었으며 EV system배합은 가황온도가 145°C일 때 감소율이 많았으나 180°C일 때는 좋은 결과를 보여주고 또한 Semi-EV system배합도 좋은 결과를 보여주었다.

3.2.3 인장강도

가황온도 증가에 따른 각 탄성체의 인장강도의 변화값을 Fig.13에서 볼 수 있다. 가황온도가 증가함에 따라 각 탄성체의 인장강도값이 감소하였으며 천연고무 단독배합의 인장강도 저하율은 SBR 및 BR배합보다 크다는 것을 알 수 있었다. 한편 노화 후, 인장강도 저하율은 천연고무 단독배합의 경우에 두드러진 감소 현상을 보이며 천연고무에 zinc soap혼합물을 적용하면 저하율 개선 효과를 크게 얻을 수 있었다.

천연고무 배합의 가황온도와 시간에 따른 인장강도의 값을 Fig.14 및 Fig.15에서 볼 수 있다. 145°C일 때 인장강도는 적정가황시간을 지난 후 시간에 따라 감소하다가 일정 시간이 경

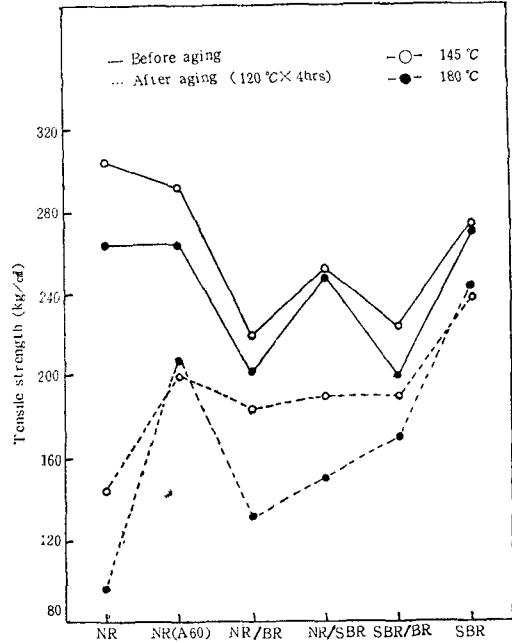


Fig. 13. Comparison of basic compounds' tensile strength at optimum cure time between curing temp. 145°C and 180°C.

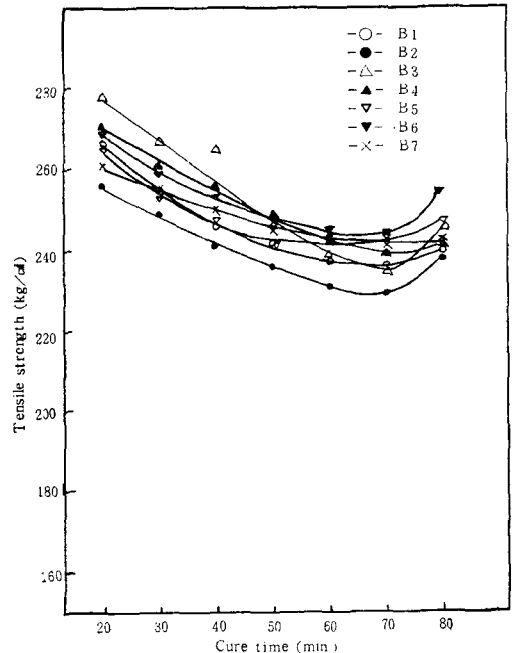


Fig. 14. Comparison of tensile strength at 145°C.

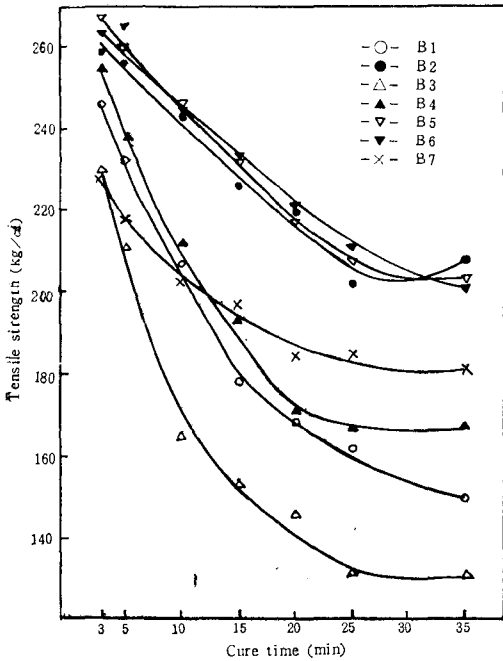


Fig. 15. Comparison of tensile strength at 180°C.

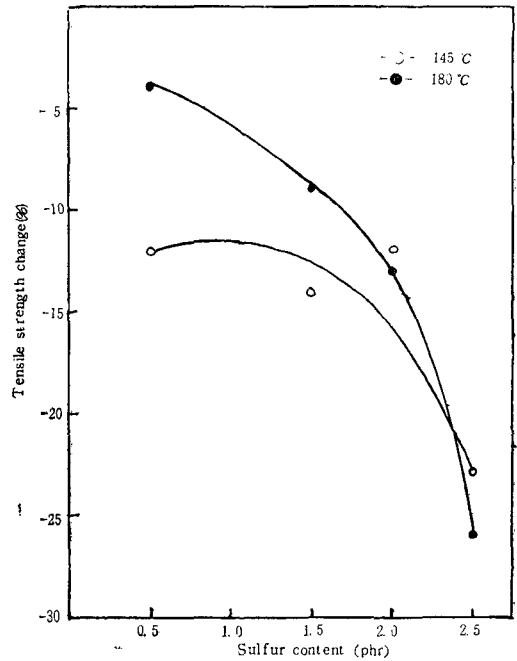


Fig. 17. Comparison of tensile strength change on curing temp. 145°C and 180°C after 120°C×4hrs aging.

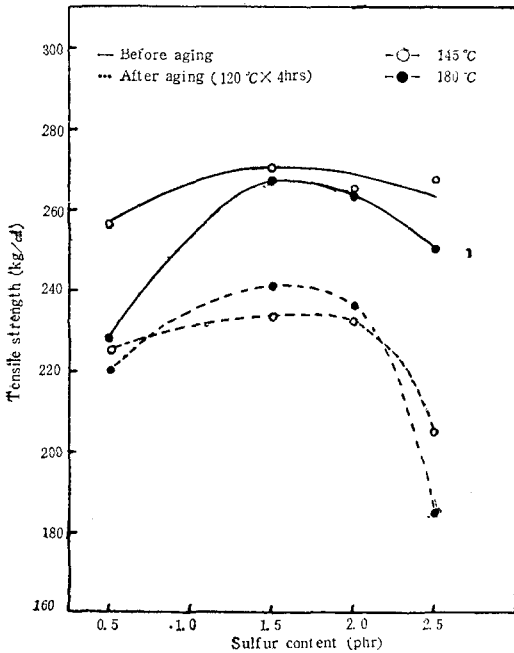


Fig. 16. Comparison of standard compounds' tensile strength at optimum cure time between curing temp. 145°C and 180°C.

과 후 약간 증가하는 경향을 보이며, 180°C일 때 인장강도는 적정가황시간을 지난 후 급격히 감소하며 특히 145°C에서 높은 값을 보이는 MB-TS병용 배합과 MOR단독배합이 심하게 감소되었다. 한편 TMTD병용배합은 145°C일 때 인장강도의 값이 가장 낮았으나 180°C에서 인장강도의 값은 145°C의 경우와 비슷한 수준을 유지하였으며 zinc soap지방산은 일반가황계보다 높은 값을 보였다.

황함량에 따른 인장강도의 값을 Fig.16 및 Fig. 17에서 나타냈으며, 가황온도가 높으면 인장강도가 감소되었고 Semi-EV system의 인장강도가 가장 높은 현상을 보이는 한편 노화 후, 인장강도에서 일반가황계는 180°C에서 상당한 물성 저하를 보였다. 또한 황의 함량이 증가됨에 따라 노화율이 저하되며 특히 180°C에서 상당히 심한 현상을 보였고 EV system은 180°C에서 인장강도는 떨어지나 노화율은 가장 좋은 결과를 주었다.

3. 2. 4 신장률

가황온도 증가에 따른 각 탄성체의 신장률의 변화값을 Fig.18에서 나타내었다. 가황온도가 증가함에 따라 각 탄성체의 노화 전 및 노화 후 신장률의 값이 증가하는 현상을 보여 주며 SBR 및 BR배합의 신장률 증가율은 천연고무 배합보다 높았다. 천연고무에 zinc soap혼합물을 적용할 경우 노화 전 신장률의 변화값은 감소하였고 반면에 노화 후에는 상당한 증가를 보여 주었다.

천연고무 배합의 가황온도와 시간에 따른 신장률의 값을 Fig.19 및 Fig.20에서 볼 수 있다. 여기에서 기황시간이 길어질수록 감소하다가 약간 증가하는 경향을 알 수 있다. 145°C에서는 MOR단독, zinc soap혼합물 및 Semi-EV system 배합의 신장률이 가황시간 증가에 따라 빨리 감소하는 현상을 보이고 180°C에서는 MBTS병용, EV system 및 MOR단독배합의 신장률이 가황시간 증가에 따라 빨리 감소하는 현상을 보인다. 또한 MBTS병용배합은 가황온도가 증가함으로써 신장률이 감소하는 반면에 TMTD병용, zinc soap혼합물 및 MOR단독배합의 신장률은 증가하

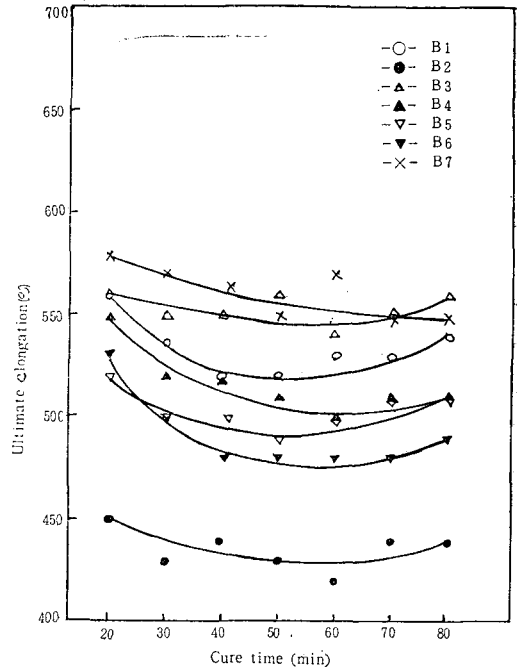


Fig. 19. Comparison of ultimate elongation at 145°C.

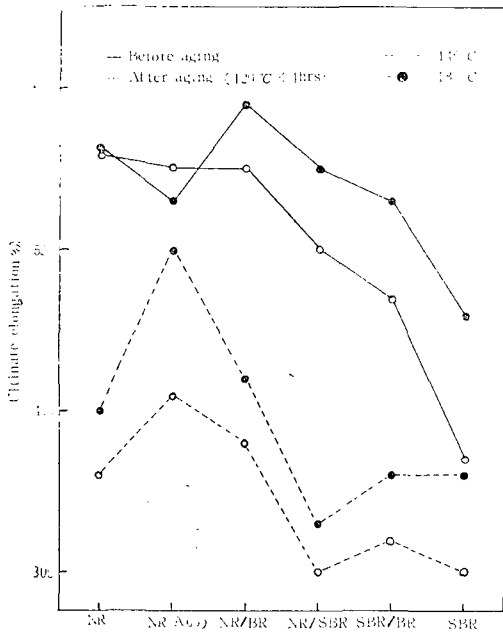


Fig. 18. Comparison of basic compounds' ultimate elongation at optimum cure time between curing temp. 145°C and 180°C.

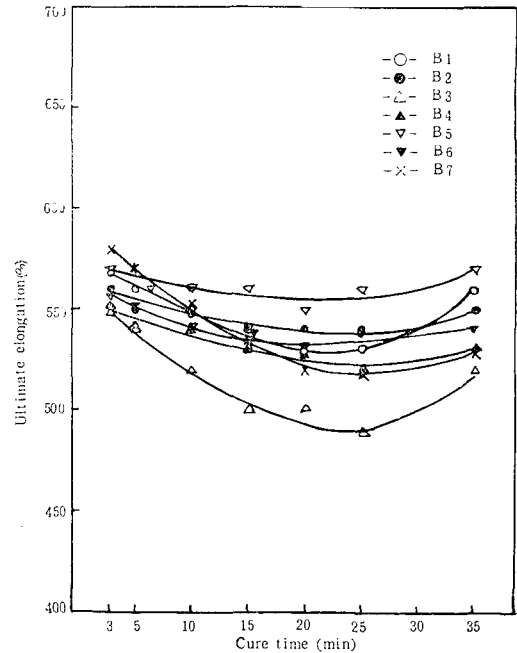


Fig. 20. Comparison of ultimate elongation at 180°C.

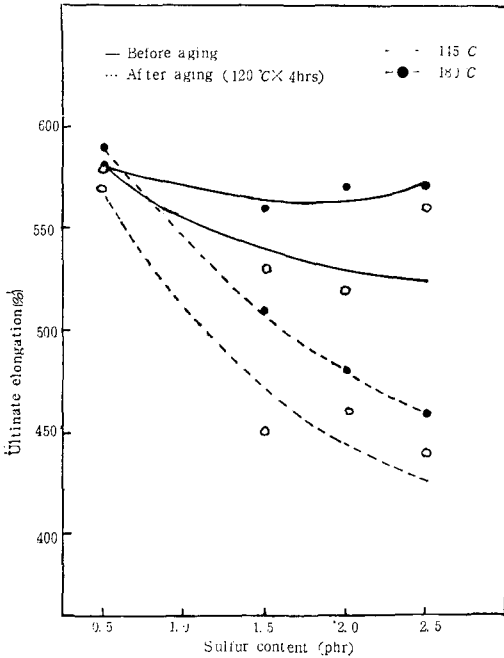


Fig. 21. Comparison of standard compounds' ultimate elongation at optimum cure time between curing temp. 145°C and 180°C.

였다. 한편 가황온도를 증가시킬 경우 TMTD 병용배합의 신장률이 가장 큰폭으로 길어지고 MB-TS는 가장 크게 감소가 됨을 보여 준다.

황함량에 따른 신장률의 값을 Fig.21에 나타냈으며 가황온도가 높으면 신장률이 증가하는 현상이고 노화 전 Semi-EV system 배합의 신장률은 다소 짧으나 신장률이 가장 높은 쪽으로 증가하였고 노화 후의 경우는 황함량이 증가할수록 짧아지는 현상을 보인다. 황함량이 증가할수록 노화률은 급속히 감소하는 것을 알 수 있다.

3. 2. 5 발열

가황온도에 따른 발열시험의 결과를 Table 8에 나타내었으며 황함량에 따른 발열정도를 Fig. 22에 보여준다. 고온가황에서 polymer의 발열정도는 NR>SBR>BR순으로 높은 현상을 알 수 있고 高황배합은 고온가황에 따라 발열이 증가되며 반면에 低황배합은 감소하는 현상을 보인다. 즉 일반가황계 배합은 고온가황에서의 발열이 저온가황보다 증가되며 Semi-EV system은

두드러진 변화가 없음을 알 수 있는 한편 EV system은 일반가황계보다 발열이 높다.

지방산 zinc soap 혼합물 및 가황촉진제를 병용하면 저온가황에서는 약간의 증가를 보이나 고온가황에서는 약간 감소되었다.

Table 8. Heat build-up: Goodrich Flexometer unit; °C

compound	145°C (α)	180°C (β)	β-α
A1	9.4	12.8	3.4
A2	29.0	32.2	3.2
A5	30.5	33.3	2.8
B1	16.1	21.1	5.0
B2	17.8	17.2	-0.6
B3	19.5	18.9	-0.6
B4	20.5	20.5	0
B5	18.9	18.3	-0.6
B6	18.4	17.2	-1.2
B7	26.1	23.3	-2.8

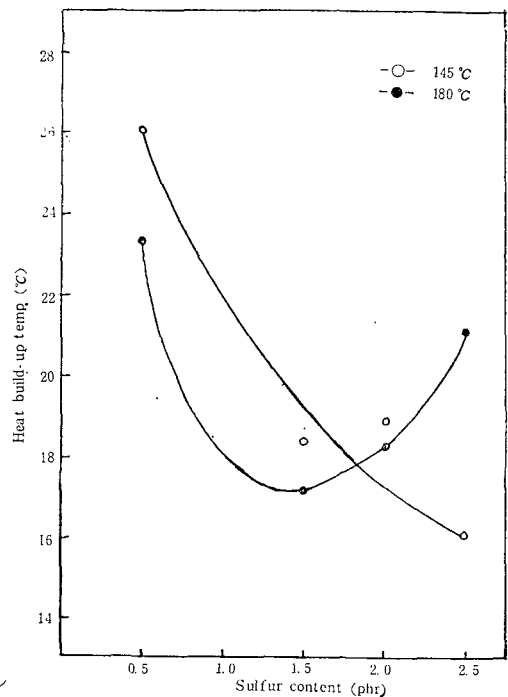


Fig. 22. Comparison of heat build-up between curing temp. 145°C and 180°C.

4. 결 론

NR, BR, SBR의 단독 및 혼합배합과 NR단독 배합에서 TMTD, MBTS, zinc soap혼합물 병용 및 촉진제를 증량하여 가황온도 145°C와 180°C에서 Rheometer에 의한 가황특성 및 이들 가황 고무의 물리적 성질을 비교 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 일반가황온도(145°C)의 경우 천연고무는 신장률, 인장강도 및 가황속도 등의 면에서 합성 고무보다 좋으나, 가황온도가 높은 경우(180°C) 가황특성면에서 reversion이 빠르며 Tmax의 감소율도 크고 이에 따른 최종제품의 노화 전 경도 및 인장강도와 노화 후 인장강도, modulus 및 경도 등의 심한 하락 현상과 발열의 증가 현상이 있다.

2. 천연고무는 합성고무 보다 스크오치시간, 최적가황시간 및 가황속도가 빠르며, 천연고무 배합에 zinc soap혼합물 및 Semi-EV system을 적용하면 가황특성 및 최종제품의 물성 개선 효과를 얻을 수 있고, TMTD촉진제를 병용할 경우 내열효과가 있으나 스크오치시간 및 신장률이 짧았다.

참 고 문 헌

- Maurice Morton, "Rubber technology", 2nd ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1973, Chapt. I.
- G. Alliger and I.J. Sjothun, Eds., "Vulcanization of Elastomers", Reinhold, New York, 1963
- Ben Kastein, "Introduction to compounding", *Rubber world*, 184, No. 2, 39(1981)
- R. Mukhopadhyay and S.K. De, "Effect of Vulcanization temperature and different on the properties of efficiently Vulcanized Natural Rubber", *Rubber Chem. & Technol.*, 52, No. 2, 263 (1979)
- A.K. Bhowmick, R. Mukhopadhyay and S.K. De, "High Temperature Vulcanization of Elastomers", *Rubber Chem. & Technol.*, 52, No. 4, 725 (1979)
- R.B. Redding and D.A. Smith, "Overall kinetics of Natural Rubber Vulcanization at High Temperatures", *Rubber Chem. & Technol.*, 44, 1316 (1971)
- 森田一夫基, "天然ゴム 加硫物の 熱酸化に及ぼす 架橋形態의 影響", *日本ゴム協會誌*, 50, No. 1, 71 (1977)
- 森田一夫基, "天然ゴム 加硫物の 熱酸化に及ぼす 熱履歴의 影響", *日本ゴム協會誌*, 50, No. 3, 221 (1977)
- A.K. Bhowmick and S.K. De, "Effect of curing temperature on the technical properties of Nitrile Rubber and carboxylated Nitrile Rubber", *Rubber Chem. & Technol.*, 17, No. 1, 107 (1980)
- 大北 忠男, 小泊 萬生, 青木一義, 櫻井 光雄, 西角久美子, "高温加熱による 合成ゴム類의 物性變化", *日本ゴム協會誌*, 49, No. 5, 399 (1976)
- C.L. Guiles, "Silicone rubber reversion test leads to new laminator presspad", *Rubber world*, 183, No. 1, 82 (1980)
- E.A. Sidorovich, A.I. Marei, and N.S. Gashold, "High Temperature Relaxation Transitions in Elastomers", *Rubber Chem. & Technol.*, 44, 166 (1971)
- 佐藤 昌利, "ククロprenゴムの 耐熱性と配合設計", *Journal of the society of Rubber Industry, Japan*, 53, No. 6, 329 (1980)
- 前田 明夫, "エビクロ롤ヒドリソゴムの 耐熱性と配合設計", *Journal of the society of Rubber Industry, Japan*, No. 2, 341 (1980)
- 小容 梯三·寺本 後夫, "ニトリルゴムの 耐熱性の配合設計", *Journal of the society of Rubber Industry, Japan*, No. 2, 350(1980)
- L.A. Walker & J.J. Luecken, "Antidegradants for ozone and Fatigue Resistance; Laboratory & Tire Tests", *elastomerics*,

- 112, No. 5, 36, May (1980)
17. J.P. Lawrence, "Efficient and Semiefficient Vulcanization systems Employing 2-(Morpholinodithio)-Benzothiazole Generated in SITU", *Rubber Chem. & Technol.*, **50**, No. 1, 90 (1977)
 18. V.A. Shershinev, "Vulcanization of Polydiene and other Hydrocarbon Elastomers", *Rubber Chem. & Technol.*, **55**, No. 3, 537 (1982)
 19. M.Q. Fetterman, "Filler Effect on the Heat Stability of Vulcanized Elastomeric Compositions", *Rubber Chem. & Technol.*, **46**, 927 (1973)
 20. V. Ducháček, "Effect of Temperature on the Course of Thiuram-Accelerated Sulfur Vulcanization", *Rubber Chem. & Technol.*, **49**, No. 5, 1193 (1976)
 21. 한국공업규격, KS M 6518 가황고무 물리시험방법
 22. ASTM D 2084, Rubber Property-Vulcanization characteristics using Oscillating Disk Cure Meter
 23. ASTM D 1646, Rubber From Natural or Synthetic Sources-Viscosity and Vulcanization Characteristics (Mooney Viscometer)
 24. ASTM D 623, Rubber Property-Heat Generation and Flexing Fatigue in compression