

# 熱分析에 의한 타이어 고무의 分析

崔 世 永\*

## 1. 緒 論

타이어 各部位에는 각기 다른 種類의 고무가 단독으로 혹은 블렌드되어 사용되고 있다. 각 타이어 生産技術者는 他社에서 製造된 타이어의 트레드, 사이드월, 라이너에 어떠한 種類의 고무가 얼마나 配合되어있는지 알아야 할 경우가 있다. 本稿는 이러한 경우 熱分析(主로 DSC; differential scanning calorimetry, TG; thermogravimetry, DTG; derivative thermogravimetric)을 利用하여 比較的 간편하고 신속하게 이를 確認할 수 있는 方法을 트레드와 사이드월을 例로서 소개하고자 한다.

Differential scanning calorimetry (DSC)를 利用하여 고무의 熱酸化分解曲線을 求하면 각각의 고무는 고유의 유리전이온도( $T_g$ )와 1次轉移溫度( $T_m$ )을 갖기 때문에 손쉽게 使用 高무를 確認할 수가 있다. Thermogravimetric (TG)를 利用하는 方法에서는 derivative thermogravimetric (DTG) 曲線을 求하면 溫度에 대한 重量減少의 時間의 函數值가 얻어지므로 더욱 精確한 값을 求할 수 있다고 본다. 그리고 普通의 고무들에 대해서는 이미 DSC에 의한 熱酸化分解曲線과 유리전이온도( $T_g$ ), TG 曲線, DTG 曲線이 밝혀져 있으므로 이를 利用하는 것이 便利하다고 본다.

最近의 대부분의 乘用車用 타이어 트레드는 SBR 또는 SBR/BR의 블렌드로 만들어지고 있으며, 여기서 BR은 전체 고무分의 25~50% 比로 되어 있다. 또한 트럭用 타이어 트레드는 히스테리시스 特性을 增大시키기 위해 天然 高무를 첨가한 2成分 또는 3成分의 블렌드로 되어 있다. 그리고 美國의 타이어 製造業者들은 사이드월 재료로 SBR, SBR/BR, NR/BR, NR/SBR, 그리고 NR/SBR/BR 系를 主로 쓰고 있다.

결국 타이어 트레드와 사이드월에 利用되는 고무는 polyisoprene (NR, 1R), polybutadiene (BR) 그리고 styrene-butadiene rubber (SBR)이라고 할 수 있다. 물론 flex cracking 또는 耐오존性 向上을 위해 화이트 사이드월에 E PDM이 少量 쓰이는 경우도 있기는 하다.

## 2. 熱分析 方法

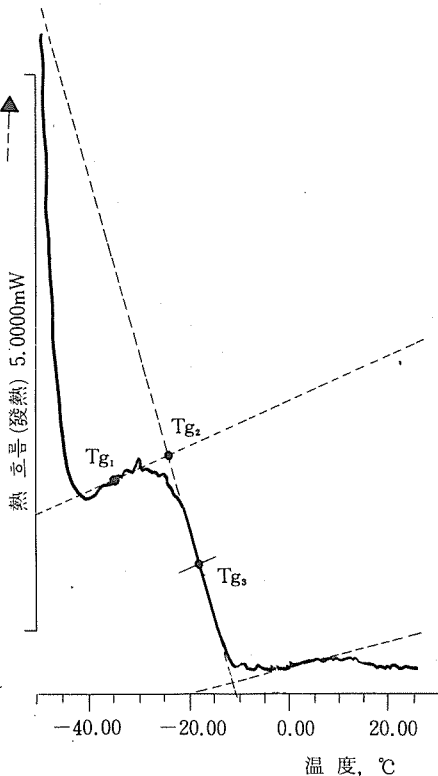
DSC 分析에서 유리전이온도 測定에는 5~7 mg의 試料를 질소기류하에서 100°C로 15分間 달군 후 액체질소로 -140°C까지 冷却시킨 다음 공기분위기하에서 昇溫速度 30°C/min로 加熱하여 -120°C에서 +100°C 범위의 DSC 曲線을 얻는다. 이 曲線으로부터  $T_g$ 를 求하는 方法은 그림 1과 같다.

여기서  $T_{g1}$ , 즉 轉移의 낮은 溫度쪽에서 引은 接線의 接點은 유리 轉移開始溫度 (Onset temperature of glass transition)인데, 이것은

\* 淸州大學校 理工大學 助教授, 工學博士

接線の 기울기 때문에 測定하기 困難할 경우도 있고 再現性도 떨어진다. 또한  $T_{g_1}$ 은 試料의 轉移가 50% 進行된 點이고, 두 接線의 交點  $T_{g_2}$ 로부터 구한 값이 가장 再現性이 좋으므로 일반적으로 이것을 유리 轉移溫度로 삼는다. TG 分析에는 溫度 프로그래머와 X-Y 記錄計가 갖추어진 것을 使用하여야 하고, 試料는 重量에 따라 데이타의 차이가 크므로 9~10mg을 維持하는 것이 좋으며 昇溫速度는 보통 10°C/min로 한다.

本稿에서 例로 든 고무 試料로는 SBR (1500, 1712), BR (Ameripol CB-220, 441), NR (AM A-7) 그리고 1R (Natsyn 400)로, (1) 過酸化물 加黃 (2 phr Dicumyl peroxide), (2) 카본블랙 配合 및 無配合의 黃加黃, (3) 實際 타이어로부터 採取한 것으로 前處理하지 않은 것을 使用하였으며, 黃加黃 試料의 基本配合은 고무, 100; N-347 카본블랙, 60; 亞鉛華, 5; 스테아르酸,



[그림 1] DSC Thermogram으로부터 3개의  $T_g$  값 決定

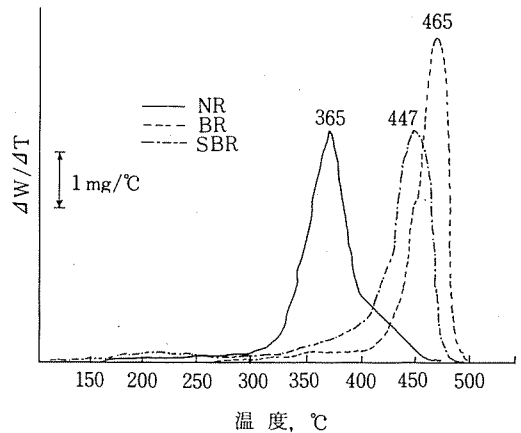
1.5; 輕나프텐油 (circosol 4240), 4.5; N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide, 1.5; 黃, 1.8; 그리고 phenyl- $\beta$ -naphthylamine, 1.0이다.

### 3. Derivative thermogravimetric curve

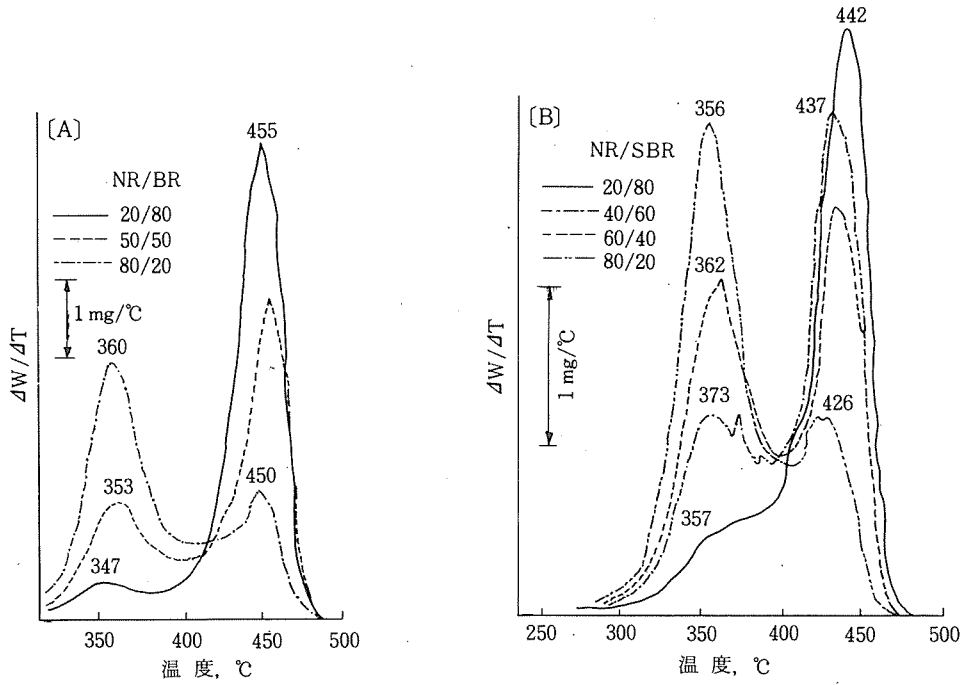
窒素氣流下; 질소기류하에서의 NR, BR 및 SBR의 DTG 曲線은 그림 2와 같고, 여기서 보면 先端溫度가 각각 365°C, 447°C, 465°C 로서 確實히 區別된다. BR과 SBR의 先端溫度差異가 20°C 정도 되므로 NR/BR, NR/SBR 블렌드에서 NR의 確認도 可能하다고 본다.

또한 250°C 부근의 넓은 범위의 낮은 피크는 加黃配合劑, 특히 프로세스油 등의 蒸發에 의한 것이다. NR/BR 블렌드의 過酸化물 加黃 試料는 NR이 20% 블렌드된 것까지도 잘 區別할 수 있다(그림 3-A). NR/SBR 블렌드에서도 (그림 3-B) 마찬가지로 SBR 含量이 많을수록 높은 溫度帶에서 예리한 피크를 보여주고 있다. NR 대신에 1R이 블렌드된 경우에도 같은 양상을 나타낸다.

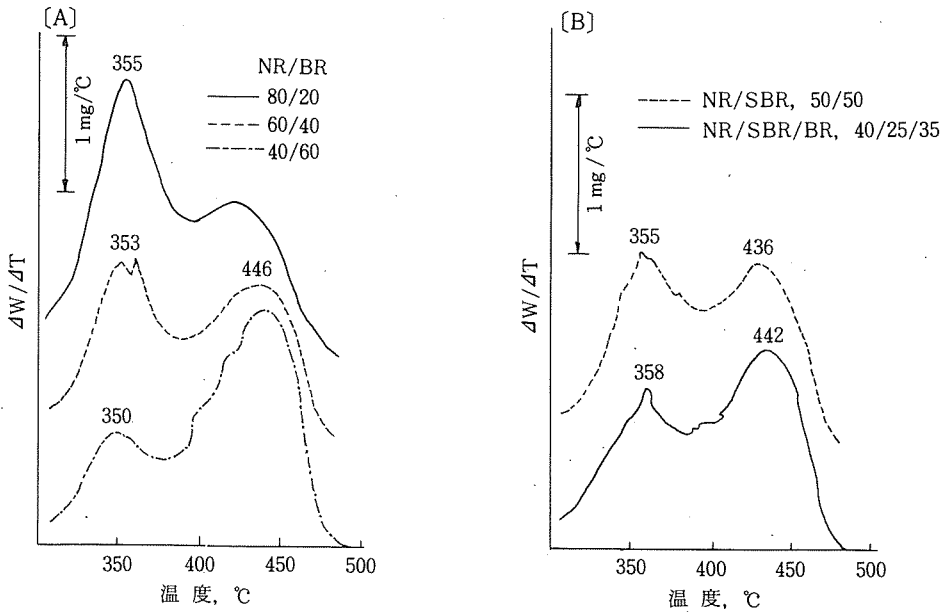
그림 4는 市販 타이어의 블랙사이드월 部位의 試料에 대한 DTG 曲線이다. 각 고무分의 分率은 赤外線分光分析으로 測定하였으며, 이것은 그림 3의 過酸化물 加黃의 DTG 曲線과 아주 흡사하다. 그림 5-A의 1R 試料는 NR과는 달



[그림 2] 窒素氣流下에서 각 彈性體의 DTG 曲線



[그림 3] 窒素氣流下에서 DTG 曲線 (過酸化物加黃 블렌드)



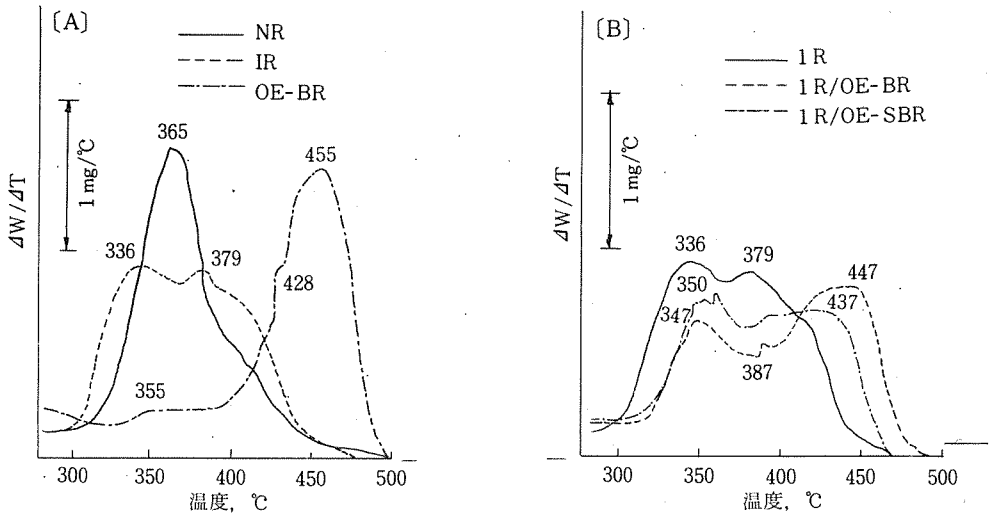
[그림 4] 窒素氣流下에서 타이어 사이드월 DTG 曲線

리 336°C와 379°C에서 두 개의 피크를 보여주고 있다. 이것은 그림 2의 경우와는 다른 현상이다. 그림 5-B는 IR이 BR이나 SBR과 50 : 50으로 改質된 것에 대한 DTG 곡線이다.

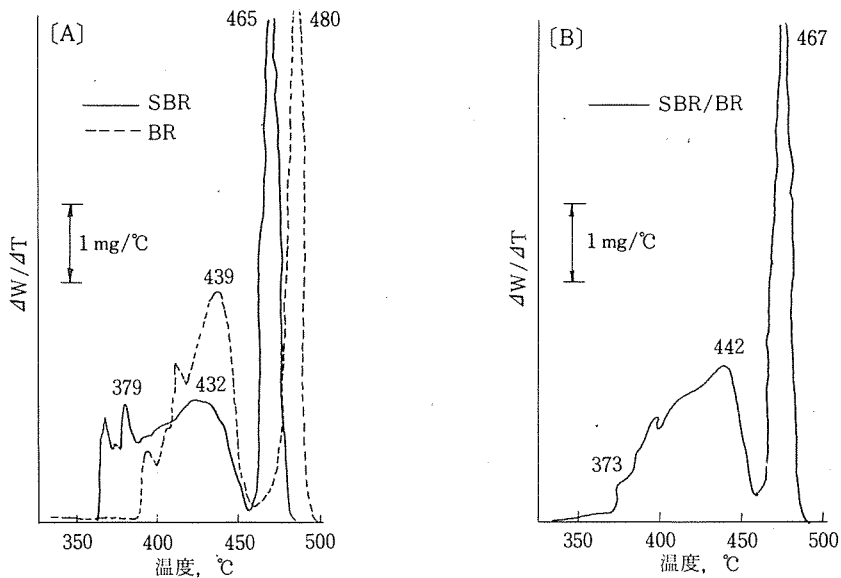
酸素氣流下; 산소기류하의 DTG 곡線은 窒素氣流下의 DTG 곡線보다는 再現性이 떨어진다.

그리고 先端溫度도 感知할 수 있을 정도로 變化한다. 또 카본블랙이 配合된 試料는 강한 反應性으로 인하여 DTG 곡線이 複雜하며 450°C 정도에서 카본블랙의 연소로 인한 피크가 나타난다(그림 6).

BR 試料는 439°C와 480°C의 2개의 피크를



[그림 5] 窒素氣流下에서 黃加黃体の DTG 曲線

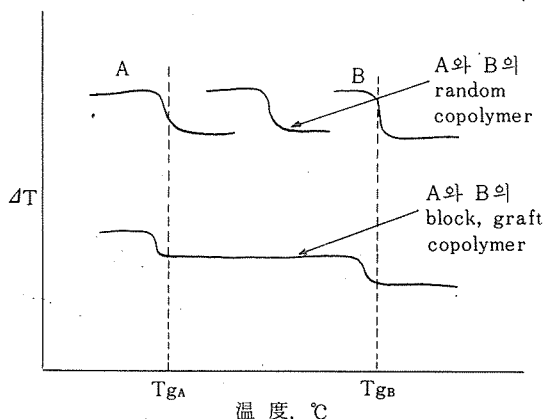


[그림 6] 酸素氣流下에서 黃加黃体の DTG 曲線

가지는데, 후자가 카본블랙의 연소에 의한 것이고, SBR 試料는 낮은 溫度에서 여러 개의 피크를 가지는데 465°C의 피크가 카본블랙에 의한 것이다. 카본블랙의 酸化는 450°C 이상의 어느 溫度에서 일어나지만 이것은 試料의 크기에 따라 다소 差異가 있다.

#### 4. Glass transition temperature

高分子의 글라스 전이는 無晶形部分(Amorphous region)의 分子鎖運動(회전, 진동 혹은 파형운동)이 일어나 글라스 상태에서 고무상으로 轉移하는 現象을 말한다. 이 때에는 비체적의 溫度에 따른 變化率이 바뀌기 때문에 熱容量의 기선(base line)의 移動이 일어난다. 이 점

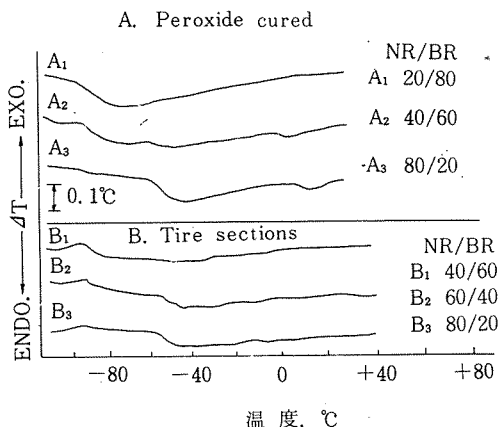


[그림 7] 高分子의 構造에 따른 Tg의 變化

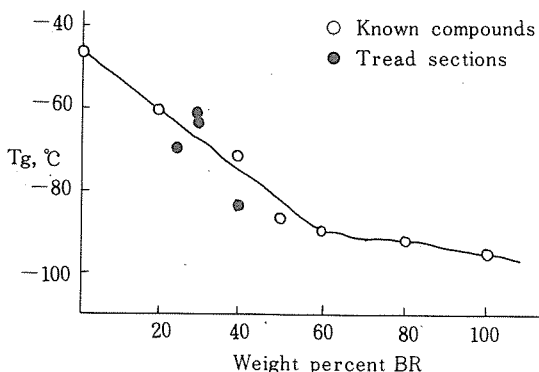
을 우리는 보통 유리 전이점이라 한다. 高分子物質의 構造에 따른 유리전이온도의 變化를 보면 가교 반응에서는 가교도가 커질수록 유리전이온도(Tg)가 增加하는데, 이는 폴리머의 mobility가 減少하기 때문이다. 또 共重合체에서는 그 共重合方式에 따라 그림 7과 같이 Tg가 各成分別로 독립 또는 한개로 나타난다.

過酸化물加黃 SBR/BR 블렌드에서 BR의 含量에 따른 Tg의 變化를 그림 8에 나타냈다. 여기서 두개의 直線은 60% BR 부분에서 만나고 있음을 알 수 있다.

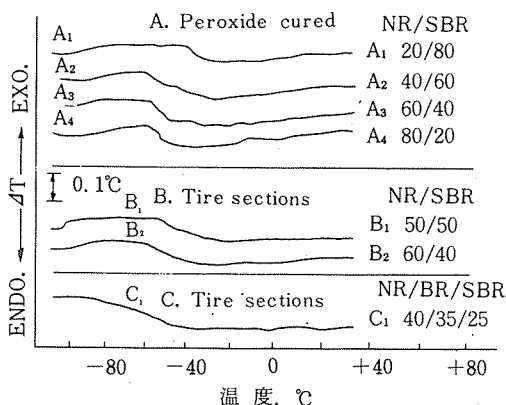
그림 9는 NR/BR 블렌드의 過酸化물加黃物과 實際 타이어에서 採取한 試料의 DSC 曲線이다. NR의 Tg(-60°C)는 NR이 40%以上 包含된 경우만 나타나고 있고, BR의 Tg(-95°C)는 비록



[그림 9] NR/BR 블렌드의 DSC 曲線



[그림 8] SBR/BR 配合物の 유리 轉移溫度



[그림 10] NR/SBR과 NR/SBR/BR 블렌드의 DSC 曲線

鮮明하지는 않지만, BR이 20% 이상인 경우부터 觀察되고 있다. 또 NR/SBR 블렌드에서 NR의 Tg는 NR 함유 30% 이상에서 觀察된다(그림 10). NR의 Tg가  $-60^{\circ}\text{C}$ , SBR의 Tg가  $-44^{\circ}\text{C}$ 로 서로 近接하기 때문에 SBR이 40% 이하의 함유일 경우는 區分이 困難하지만, 그 以上에서는 分明하게 나타난다. NR/SBR/BR의 3成分 블렌드에서 SBR의 Tg는 관찰되지 않는데 이것은 SBR의 낮은 함유 때문인지 BR과 SBR이 한개의 Tg로 나타난 것인지 確實하지는 않다. 그리고 BR의 存在를 確認하기 위하여는 BR의 結晶溶融( $0^{\circ}\text{C}$  부근)시의 吸熱 피크를 보면 된다.

### 5. DSC 曲線

窒素氣流下; NR, IR, BR, SBR의 原料 고무나 加黃物이 단독으로 存在할 경우는 窒素氣流下에서의 熱分析曲線의 發熱 피크를 보면 쉽게 區別이 된다. 그러나 BR과 SBR이 블렌드된 것은 단순히 DSC 發熱 피크만으로는 區別이 困難하다. NR과 IR의 原料 고무의 發熱曲線은 비슷하지만 加黃物の 發熱曲線은 서로 다르다. 그리고 IR 加黃物の 發熱曲線은 오히려 SBR, BR의 發熱曲線과 類似하다. 단지 差異는 發熱 피크의 面積이 SBR, BR보다 아주 작고 先端溫度가 SBR, BR(각각  $350^{\circ}\text{C}$ ,  $375^{\circ}\text{C}$ )보다 낮다. NR/BR과 NR/SBR 블렌드의 DSC 曲線은 SBR과 BR의 DSC 曲線과 아주 類似하지만, 吸熱面積이 아주 작고 SBR/BR 블렌드는 낮은 吸熱溫度를 나타낸다.

酸素氣流下; 酸素氣流下에서는 DSC 曲線은 一般的으로 再現성이 떨어진다. 이것은 試料의 크기 및 形態에 따른 溫度分布와  $450^{\circ}\text{C}$  부근의 카본블랙 연소에 따른 反應의 複雜化가 그 原因

이 된다고 본다. 그러나 다른 熱分析曲線과 함께 分析함으로써 有用하게 쓰일 수 있을 것이다.

### 6. 結 論

總熱分析法(Total thermal analysis)은 타이어 트레드나 사이드월의 高分子 確認에 쓰일 수 있는 比較的 正確한 方法이라고 할 수 있다. 즉 DSC 曲線으로부터 SBR, BR이 區別될 수 있었고, Tg는 SBR/BR 블렌드로부터 BR의 含量을 推定할 수 있게 하였다. 그리고 DTG 曲線은 DSC와 Tg로부터 얻은 데이터를 確認케 하는데 도움을 준다고 생각한다.

이 方法은 試料의 前處理過程이 必要없고 또 간편한 方法이어서 産業現場에서 有用하게 活用할 수 있다고 본다.

### 參 考 文 獻

1. A.K. Sircar and T.G. Lamond, Rubber Chem. Technol, **45**, 329(1972)
2. A.K. Sircar and T.G. Lamond, Thermochim. Acta, **7**, 287(1973)
3. J. Chiu, Appl. polym. symp. **2**, 25(1966)
4. T.J. Gedemer, polym. prepr., Am. chem. Soc., Div. polym. chem. **14**, 537(1973)
5. J.J. Maurer, polym. prepr., Am. Chem. Soc., Div. polym. chem. **14**, 518(1973)
6. W. Scheele, Kautsch, Gummi, Kunstst, **24**, 387(1971)
7. L. Yu. Zlatkevich and V.G. Nikolskii, Rubber Chem. Technology. **46**, 1210(1973)
8. E. Callan, W.M. Hess, and C.E. Scott, Rubber, Chem. Technology, **44**, 814(1971)
9. K. Sircar and T.G. Lamond, Rubber Chem. Technology, **46**, 178(1973)

☆

☆

☆