

# 고무/고무 Blend의 특성

하 창 식

## 1. 서 론

고무를 블렌드하거나 혼합하는데는 크게 3 가지의 이유가 있다. 첫째는 본 고무의 기계적 물성 향상이고, 둘째는 가공성을 향상시키기 위해서이고, 다음으로는 배합물의 가격을 낮추기 위해서이다. 모든 고무는 나름대로 하나 또는 그 이상의 결점을 가지고 있으며 블렌드는 모든면에서 최적의 상태를 얻기위한 한 방법이다. 물성이 우수한 배합물은 가공 과정에서 어려움이 없도록 할 필요가 있고 거동에 있어서 균일한 것이 필요한 경우가 있다. 여러 고무에 있어서 주목할 만큼의 가격 차이는 블렌드를 하게하는 가장 뚜렷한 그럴싸한 경제적인 이유의 하나가 된다. 양질의 품질 관리가 가능한 최적의 결과물을 얻기 위해서는 성공적인 고무 블렌드에 영향을 미치는 기초 요소들을 이해하고 조절할 필요가 있다.

고무 블렌드는 고분자를 기초로 하는 생산 제품에 사용되어지는 복합 재료의 한 분류이다. 그것들은 고무상(相)의 거시적인 혼합체이다. 이는 대부분의 유기 용액들과는 달리 상온에서 서로 일부 또는 전부가 잘 섞인다. 대체로 고분자의 경우는 긴 사슬 길이로

인해 쉽게 잘 섞이지 않는다.

Walter와 Keytel은 처음으로 고무 블렌드가 실제로 균일하지 않음을 실험상으로 보여주었고 고무의 점도와 혼합 방법에 따라 천연 고무와 SBR을 밑에서 혼합한 블렌드 고무가  $0.5\mu m$ 까지 다양한 분산상을 이루고 있음을 보여 주었다.<sup>1)</sup> 이 연구에 뒤이은 여러 연구 결과들은 고무 블렌드 특성을 규명하는 새로운 연구 분야를 개척하게 되었다.

본 총설에서는 고무 블렌드에 관해 보고된 내용들을 정리하고 가능성 있는 미래의 개발 분야를 제시하고자 한다. 때로는, 혼합물과 블렌드가 산업 분야에서 사용되고 있는 전혀 다른 여러 재료들의 혼합물이란 특성 때문에 분석이나 물성 결정 등에 어려움이 따른다. 타이어, 벨트, 그리고 호스 같은 생산품은 금속 와이어, 유기 섬유 그리고 고무 구성물의 혼합물이다. 구성물 자체는 고무, 충전제, 그리고 회석제 또는 가소제 등의 혼합물이다. 또한 고무상 자체가 고무들의 혼합물이 될 수도 있다.

거시적인 크기에서 고무는 강화제나 견고화제(stiffener) 역할을 하는 블록 또는 결정 형태의 시그먼트(segment)를 가질 수 있다. 이들은 고무 부분, 예를 들어 아이소테틱-어택틱 폴리프로필렌 또는 프로필렌 옥시드 블록 고분자의 반복 구조와 비슷한 것이다. 그

부산대학교 공과대학, 고분자공학과 교수, 공학박사

러나 그것들은 스티렌-부타디엔 열가소성 공중합체 부류들의 탄성체 부분과는 다를 것이다. 탄성 반복 단위의 또 다른 형태는 공중합이나 또는 한 탄성체가 다른 것에 그래프트된 경우 촉매와 단량체를 적당히 선택하면 두 중합체의 동시 중합이 일어난다. 앞의 시스템은 넓은 범위의 블렌드 개념의 다른면을 나타내지만 여기서는 일반적인 단순 혼합물 개념으로써의 블렌드만을 다루기로 한다.

## 2. 천연고무

천연 고무(NR)는, 입체 화학적으로 *cis*-1,4 반복 단위 구조이기 때문에 얼마 되지 않는 응력에 의한 결정화가 가능한 고무들 중 하나이다. 특정한 충진체에 의한 강화 없이도 높은 강도를 가지기 때문에 많은 제품으로 응용되고 있다. 이런 이점은 강도는 높지만 내유/내용매성이 낮은 결점을 보완하기 위해 높은 내유내용제성을 가지지만, 낮은 강도를 가진 합성 고무들과 블렌드되어 응용되어 진다. NR의 높은 Green 강도와 자동접착성(tack)은 타이어를 만드는데 대단히 중요하다. 승용차에서부터 트럭들과 토공기계에 이르기까지 넓은 범위의 타이어 외피재들은 혼합성과 밀링성, 압출성 및 칼렌더링 공정을 용이하게 하기 위해 일정량의 NR을 함유하고 있다. 많은 타이어용의 공기밀입성이 좋은 라이닝용 배합물들은 공기 차단성이 있어서 큰 손실없이 칼렌더링 가공성을 향상시키기 위해서, 또한 외피재의 섬유 코드에 의해 야기되는 “cheese cutting”을 줄이기 위해서, NR과 halobutyl로 된 블렌드로 주로 이루어져 있다. NR이 가지는 좋은 가황 상용성 때문에 이러한 블렌드에서 halobutyl이 표준 butyl에 비해 더 우수하다. NR의 타이어에의 응용에 관해서는 겨울용 타이어 tread로써 oil-extended NR의 사용이 많이 연구되고 있다.

SBR과 비교할 때 NR은 얼음 위에서 잘 미끄러지지 않고 낮은 온도에서 더 좋은 마모성을 가진다. Trean 배합물은 oil-extension과 *cis*-BR의 블렌드에

의해 넓고 다양한 조건하에서 전반적으로 향상된 성능을 갖도록 발달해 왔다. 이러한 배합물은 “spiked tires”의 사용을 억제하는 나라들로부터 폭넓은 승인을 받아왔다. Oil이나 가스계에 의한 고무의 신장은 여러 해 동안 일반적인 일이었다. 경험적으로 고무와 가스계의 결합은 상용성이 있다고 판단되어진 것을 이용하여 왔다. 고무에 대한 중량 oil의 용해도 상수는 7.7에서 8.5의 범위이며 Tg는 -90에서 -45°C의 범위를 가진다. 상용성이 있는 고무-고무 블렌드와 같이 상용성이 있는 고무-oil의 결합은 oil과 고무 Tg 사이에서 하나의 Tg를 나타낸다. 따라서 oil/가스계는 즉 타이어 tread의 wet grip 등에 대한 Tg의 영향 뿐 아니라 특히 아주 높은 분자량의 고무에 대한 가공성 향상 등의 이유 때문에 타이어 tread의 wet grip과 같은 중요한 최종생산제품에 영향을 미친다. 또한 그것들은 용해도와 가황속도, 나이가 상간 가교(interphase crosslinking)에도 영향을 줄 수 있다.

최근에는 화학적으로 개질화된 고무가 주목받고 있는데 NR의 에폭시화가 대표적이다. 5~75mol% 정도의 에폭시화 정도는 바로 만들어질 수 있고, 에폭시화 정도와 극성 증가가 일치하며 다른 고무와의 상용성이 바뀌는 것처럼 내유-내용제성이 변한다. 25mol%와 50mol%로 에폭시화된 천연 고무(ENR-25와 ENR-50)의 상업적인 제품은 말레이시아에서 시작되었다. 에폭시화 정도를 증가시킨 ENR은 Tg가 더 높고 따라서 wet grip성이 높고 공기 투과성이 낮아 tread의 liner 배합물로 이용하기에 매력적인 고무이다. 낮은 내마모성을 보완하기 위해 *cis*-BR이 섞인 ENR-25로 제조한 타이어의 시험결과를 특수 타이어용으로 사용 가능한 중요한 tread 물성을 제공해 준다. ENR-50과 NR의 블렌드로 된 liner를 포함한 타이어는 chlorobutyl-NR liner를 포함한 타이어와 비교할만한 air retention 물성을 가진다.

참고로 ENR-25과 ENR-50은 결합체(coupling agent)없이 silica만으로도 높은 보강효과를 낼 수 있다. 심지어 보강제가 아닌 첨가제를 포함한 컴파운드

에서도 높은 강도와 내유성을 나타내는 이러한 장점 때문에 많은 일반적인 고무제품에서 ENR이 좋은 평가를 받아왔다. ENR과 PVC 블렌드는 미끄럼방지 신발 및 바닥재로 발전되어지고 있는 중이다. 최근 연구에 의하면 ENR은 PVC와 같은 chlorine을 함유한 고분자 물질과 부분적 상용성이 있는 반면 NR과는 비상용성이다. 폴밀에 의해 제조된 ENR과 카르복실화 니트릴 고무(XNBR)블렌드는 140°C에서 성형하는 동안 자체 가황이 가능하고 상용성있는 블렌드를 형성함을 알게 되었다. 가교 메카니즘은 ENR의 에폭시 그룹과 XNBR의 카보닐 그룹 사이의 반응을 기초로 한다. 블렌드의 취약한 gum강도는 카본블랙이나 silica 같은 보강제의 첨가로 향상되어짐을 알게 되었다. silica의 경우 결합제(coupling agent)사용은 필요하지 않다.

### 3. Polyisoprene

Open mill이나 internal mixer에서 내림작업에 의해 고무가 혼합될 때, 내림에 의해 가스화 될 수 있는 탄성체와 가스화 될 수 없는 고무 사이에 차이가 필요하다. Milling 시간동안 NR과 IR은 모두 Mooney 점도가 눈에 띄게 떨어진다. 화학적 해교제(peptizer)의 첨가는 이러한 효과의 축진을 일으킨다. NR과 높은 cis 함량의 polyisoprene의 분자량 분포의 현저한 차이가 Ziegler-type IR과, 다소 낮은 cis 함량의 lithium butyl type-IR 사이에 존재함을 알 수 있다.

NR의 내림은 분자량을 줄이고, 매우 높은 분자량 부분을 깨어버리므로 분자량 분포를 좁히며, 낮은 분자량의 내부 가스화를 제공한다. NR에 고무 이외의 성분이 존재하면 이러한 공정을 돕는 것처럼 보인다. 매우 높은 cis 함량의 IR인 전형적인 Ziegler-type의 Natsyn은 가공성면에서 내림된 NR처럼 거동한다. lithium butyl-type, 예를 들어 Shell IR305는 더 좁은 분자량 분포를 가지고 실험실이나 특별한 공장공정에서의 NR과 같이는 다루어지지 않는다. 더우기 all-

cis NR과 비교하여 IR의 낮은 cis-1,4 content는 신장에 의한 결정화가 낮아 인장과 인열강도가 낮게 나타난다. 이러한 data는 블렌드에서 IR 사용을 고려할 때 유용한 기술적 배경을 제공하며 특히 NR과의 블렌드의 필요성을 입증해 준다. IR 305 또는 oil-extended type인 IR 500과 NR 블렌드를 연구한 결과 IR 305가 IR 500보다 더 좋은 기계적 물성을 가진다. 특히 블렌드함으로써 파괴강도가 더 향상된다. 높은 cis IR과 lithium alkyl-type IR 블렌드는 tread와 breaker용 컴파운드에 적용 가능하다. IR-NR-BR 컴파운드에 기초를 둔 우수한 물성의 거대 타이 어용 triple-blend tread는 Mekel과 Bierman에 의해 보고되었다.<sup>2)</sup>

BR-IR과 BR-NR의 경화 특성의 비교에 대한 이전의 연구는 용해성이 큰 가교물을 갖는 고무가 더 많이 가교됨을 나타내었다. 고무의 반응성은 상들 사이의 가교비율을 결정하는 이차적인 역할에 국한된다. IR, EPDM과 cis-BR 블렌드에서 각 상의 carbon black의 전이를 조사한 결과 명료한 결론에 도달하지는 않았지만 결과는 카본블랙은 BR과 EPDM으로부터는 이동되나, IR로부터는 이동되지 못하는 것으로 제안되었다. IR로부터 BR까지 전이가 부족한 것은 대부분의 널리 알려진 전자현미경 연구결과와 일치한다. IR면적을 좁게 하기 위해 전자현미경에서 상 식별을 쉽게하기 위해 열분해가 사용되기도 한다. 결과는 혼합 chamber의 동적환경에서 일어나는 응력에 의해 유도되는 결정화의 관점에서 해석되어진다. IR이 80ML 1+4(100°C)의 Mooney 점도를 가지는 것은 주목할만하다.

### 4. Polybutadiene

Ziegler-Natta-type 촉매에 의한 부타디엔의 중합 반응은 cis-1,4, trans-1,4, trans-1,2의 3가지 반복 단위를 유도한다. 산업초기 단계에서는 고농도의 cis-1,4 polybutadienes를 천연 고무 대용으로 사용하고

자 하였다. 그러나, 일반적으로 촉진 가황되는 동안 high-*cis* BR이 *cis-trans* 이성화를 일으키기 때문에 *cis*-1,4-BR에 의한 가황은 일반적인 조건(즉, 가황 점도, 가황시간 및 온도)에서는 결정화가 일어나지 않는다.

*cis*-1,4-BR이 낮은  $T_g$ 를 가진다는 것은 고무를 사용하는 타이어 tread가 낮은 물기 흡수력을 가지므로 도로와의 접촉 성질이 떨어진다는 것을 의미한다. 그러나 *cis*-BR 컴파운드는 높은 반발 탄성과 양호한 내마모성을 가진다. NR과 SBR을 혼합하면 모든 성질에 있어 좋은 결과를 얻는다. *cis*-BR과 NR의 블렌드에서 얻어지는 또 다른 이점은 높은 온도에서 가황과정을 거쳐 향상된 물성을 얻는 것이다. NR과 SBR 블렌드는 높은 내열성을 갖는다. NR과 유화BR 블렌드도 비슷한 잇점을 갖는 것이 알려져 있다.

NR에 *cis*-BR을 첨가하면 NR 가황체의 인장강도와 탄성율을 떨어 뜨리지만 탄성과 내마모성을 증가시킨다. *cis*-BR 컴파운드의 가공성은 꽤 어렵다. 따라서, 블렌딩이 가공성 향상에 이용되어진다. 용액 BR을 혼합함으로써 해서 가황물이 더 좋은 가공성과 물성을 갖는다. 다른 촉매로 제조한 BR과 SBR 혹은 NR로 제조된 블렌드를 이용한 자동차나 트럭 타이어 tread 컴파운드로 보고된 바 있다.

oil extension된 BR-SBR과 BR-NR 블렌드는 타이어의 물성을 향상시키고 비용을 낮출 수 있으며, 혼합시간을 줄이고 압출성형된 제품의 성질이 개선된다. BR-black masterbatch와 SBR-black masterbatch, 50-50 blend를 사용하면 배합물 비용당 service mile이 증가된다. NR/*cis*-BR 블렌드 경우 NR상에 카본블랙 함유가 높으면 우수한 균형적 물성을 얻을 수 있다. 블렌드된 고무에 카본블랙을 함유한 배합물은 기존 배합물에 비해 반발탄성이 높고 축열이 적으며 피로수명과 인열강도가 높다. 65-35 NR-BR 블렌드 경우가 가장 향상된 물성을 보여 주었다. 이러한 관찰은 BR 상에 카본블랙이 높게 loading된 NR-BR blend에서 hysteresis가 감소됨을 보인 다른 연구결과

와는 일치하지 않는다. 이러한 차이는 사용된 고분자의 특징과 (혹은) 혼합순서에 의해 야기된다. 이러한 차이는 특성결정이 잘된 고분자에 대한 더 많은 연구가 필요함을 의미한다. 긴 사슬 카르복실산의 alkali 혹은 alkaline 희토류염을 사용하면 *cis*-BR과 SBR, NR, IR 그리고 emulsion BR의 70/30 blend에서 향상된 내절단저항을 가지는 가황물을 얻을 수 있다. *cis*-BR 배합물에 10% carboxylic기(SKD-10)를 함유한 액상 BR을 첨가하면 더욱 우수한 기술적 성질을 유도할 수 있다. 더욱이 최근 몇 년간 개발된 lithium alkyl형 촉매를 사용한 high-vinyl polybutadiene에 대한 중간체 사용과 생산에 관심이 집중되었다. 이러한 vinyl 혹은 35~55%, 1,2 contents를 가지는 고분자는 emulsion SBR는 같은 범위의  $T_g$ 를 가지며 타이어의 타이어의 사용이 보고되어졌고 낮은 축열성질과 함께 만족할만한 내마모성과 wet grip과 같은 성질이 얻어졌다. NR과 (혹)SBR과의 블렌드는 타이어 배합물에서 우수한 재료특성을 가진다. 매우 높은 vinyl함량을 가지는 BR이 보고되어졌는데 이것은 syndiotactio 형태의 높은 결정형이다. 대략 70~90%의 vinyl함량과 상당히 낮은 결정화도를 가지는 고무가 타이어 배합물용 블렌드에 사용되어졌다.

## 5. Styrene-Butadiene 고무(SBR)

유화중합된 SBR은 가장 광범위하게 사용되는 합성 고무이고, 현재는 styrene 함량과 Mooney 점도가 다른 여러 grade로 생산된다. 주용도는 타이어이고 SBR 배합물의 우수한 내마모성 및 우수한 wet grip성들을 이용하는 자동차 tread 등에 특별하게 사용된다. 표준치 23.5% 이상의 styrene함량을 사용하면 고성능타이어에 이용할 수 있는 높은  $T_g$  및 우수한 wet grip성을 얻을 수 있다. 일찍이 SBR의 wet skid 저항성 및 tread의 내마모성에 관한 연구들이 보고된 바 있고 SBR-NR 블렌드의 실용적인 면에서의 정보는 Springer에 의해 발표되어졌고 여기에는 가공성,

가황, 내굴곡 cracking도 포함되어 있다.<sup>3)</sup>

자동차타이어용의 BR과 유화SBR의 이용은 대형 타이어와 고성능 타이어들의 경우 연료소비를 줄이기 위한 낮은 rolling 저항에 대한 요구는 다른 중요한 성질들을 희생시키지 않고는 달성할 수 없다. 이런 단점들을 극복하기 위해 분자구조를 조절하여 용액 중합 시킨 SBR을 이용하는 것이 최근 몇 년 사이에 현실화되었다. 오늘날에 이르러 중간에서 높은 정도까지의 vinyl-butadiene 함량과 다양한 styrene 함량을 지닌 촉매 용액중합 SBR을 얻을 수 있게 되었고 wet grip 성, rolling 저항성, 내마모성을 조절할 수 있게 되었다. Polybutadiene 단위들만에 높은 *trans*-1,4 함량을 가지는 용액중합 SBR이 생산되기도 한다. *trans* 구조와 styrene 함량을 조절함으로써 이런 재료들은 실온에서 무정형이고 응력에 의한 결정화를 나타낸다. 이러한 재료들의 높은 Green 강도 및 track의 결과는 NR과 블렌드하여 더욱 우수한 tack과 Green 강도, 매우 낮은 축열특성, 굴곡과 성장속도의 감소를 가져오는 배합물을 만들 수 있게 되었다.

## 6. Ethylene-Propylene(EP) 고무

다른 고무와의 블렌드는 폭넓게 불포화도가 낮은 EP 고무와 불포화도가 높은 EP 고무의 두 부분으로 나눌 수 있다. Butyl-EPDM 블렌드의 가공성과 물성은 Callan 등에 의해서 보고되어졌다.<sup>4)</sup> Imoto 등은 roll 블렌딩에 의해 황, 과산화물 그리고 phenol수지 가교를 사용하여 EPDM-EPM 배합물을 연구하였다.<sup>5)</sup> 블렌드의 물성들은 블렌드비율에 따라 비례한다. 다양한 불포화고분자들을 제조와 그러한 블렌드의 과산화물 및 황가교에 대한 많은 연구들이 수행되었다. 과산화물 가교에서 스코치 속도는 액상 디엔 고분자를 첨가하면 지연되고 액상 polychloroprene을 첨가하면 촉진되는데 즉, 액상 polysulfide의 첨가로 EPDM의 scorch 속도는 가속화되어졌고 EPM의 경우에는 지연되어졌다. 게다가 blends의 과산화물 가교에서 경

도, 인장강도, 탄성률, 가교도는 액상 SBR과 NBR에 의해 감소되어졌지만 액상 1,2-BR에 의해 지연되어졌다. EPM가황물의 고온공기에 의한 분해에 대한 저항성은 액상 고분자의 첨가로써 향상되어졌다. Loheac과 Odam<sup>6)</sup>은 radial ply tire sidewalls용의 EPDM과 chlorobutyl blends에 대해 토의했다. EPM과 EPDM의 블렌딩에 의한 butyl tread wear의 향상은 Willis와 Denecour<sup>7)</sup>에 의해 보고되어졌다.

EPM 및 EPDM과 높은 불포화도 고무의 블렌딩은 전자의 오존저항성에 대한 장점을 이용하는 것이다. Diene-type의 고무와 EP고무의 공가황(covulcanization)은 중요한 고찰이다. Diene 고무와 EPDM 블렌드에서 NR, SBR, NBR, CR과의 블렌드는 영구압축을 감소시키며 우수한 내화학성, 내오존성을 가지는 배합물이 된다는 것이 발표된 바 있다. SBR과 SBR-BR에 관련된 열노화, 홈파열(groove cracking), 내마모성, cornering 특성에 대한 시험결과 내마모성 향상을 위해서 EPDM과 블렌드를 하는데 EPDM 블렌드의 termonomer 함량, propylene 함량, 분자량분포에 대한 연구가 더욱 필요한 것으로 나타났다. 게다가 최근에는 우수한 내오존성 및 내굴곡 크래킹 성능을 필요로 하는 tire sidewall에도 EPDM 블렌드의 적용이 검토된 바 있다.

Maleic anhydride에 의한 EPDM의 개질은 NR에 대한 가황상용성을 향상시킨다는 것이 Coran<sup>8)</sup>에 의해서 보고되어졌다. 개질된 EPDM의 함량이 30~40%인 NR-EPDM블렌드는 비개질된 EPDM의 그것보다 더욱 우수한 기계적 성질 및 내오존성을 나타냈다.

EP 고무는 오존, 산화에 잘 견디고 내화학성이 커서 좋은 전기적 절연성을 갖는 성질과 함께 광범위하게 사용된다. 높은 전압에서 사용하기 위해 EP는 폴리에틸렌과의 블렌드가 가능하고 연속적인 전자빔공정과 같은 방식에 의해 가교될 수 있는 장점이 있고 상간 또는 상내부 가교화가 가능하다. 클로로 솔폰화 폴리에틸렌(CSP)과 EPM의 블렌드는 절연체, 반도

체분야, 외장물 분야에서 잘 사용될 수 있다. EPM이 조금만 블렌드 되어도 무게비용이 낮아지고 밀도가 낮아지는 이중점을 나타낸다. EPM이 함유되면 전기적 성질이 향상되지만 기름에 대한 저항과 난연성이 나빠진다. 박리성은 약 50~70% CSP에서 이루어진다.

## 7. 부틸과 할로겐치환부틸

부틸-형태 고무의 두 특징적인 장점은 높은 물리적 damping성과 노퍽브타이어의 내부 liners를 위한 NR블렌드의 공기 불투과성이다. 저장기나 호수 등에서 IIR-EPDM 블렌드물질을 방수막으로 사용하는 것은 IIR상의 흡습성 및 낮은 물투과성과 EPDM의 보다 양호한 내후성의 장점을 활용하는 것이다.

할로겐치환부틸 고무의 응용성이 개발된 것은 보통 부틸의 소비와 함께 성장하였다. chlorobutyl(CIIR)과 bromobutyl(BIIR) 둘 다 표준 Butyl보다 더 빠른 경화 속도를 갖고 diene형태 고무와 블렌딩되는 장점이 있다. 약 2% 브롬과 브로모부틸은 약 1.2% 글로린과 글로로부틸보다 더 빠른 경화속도를 갖는데, 이것은 블렌드의 배합에도 허용된다. NR과 CIIR의 블렌드는 수송설비에 응용가능하고 CIIR블렌드는 높은 불포화 고무에 대한 접착성이 좋다.

CIIR과의 블렌드에서 폴리클로로프렌은 천연고무보다 tack가 증가된다. 고무를 블렌딩하게 되면 불포화 고무들에서 낮은 불포화 고무에 접착할 때 공기황 접착특성이 개선된다. CIIR의 함량이 75% 이상일 때만 IR, BR, CIIR과 EPDM-IIR 블렌드에서 높은 adhesion(접착성)이 이루어진다는 것이 보고된 바 있다. CIIR 함량을 감소시키고 IR 함량을 증가시키면 SBR만큼에 대해 우수한 접착성을 나타낸다.

부틸형태 고분자와 블렌드를 하면 제진특성과 피로 특성이 향상된다. NR, BIIR과 폴리이소부틸렌(IM)의 블렌드는 방진효과는 큰 재료로 활용가능하다. 인열강도, 인장강도 및 경도 같은 일반적인 물리적 성질은 NR만큼은 열 노화에 의해 크게 영향을 받지 않

는 것으로 밝혀졌다. 20% BIIR이나 20% IM과의 블렌드는 NR보다 내피로 수명이 50% 길고 20% BIIR과 20% IM과의 삼원 블렌드는 NR보다 4배 긴 내피로 수명을 나타내었다. 참고로 130°C에서 170°C로 경화온도를 높이면 피로수명이 더 증가한다. 투과 전자현미경(TEM) 연구결과 카본블랙은 이소부틸렌이 풍부한 영역으로부터 배제되었음을 알 수 있는데 이는 내피로수명의 증가를 설명해 주며 경화온도를 높일수록 분산상의 형태와 크기가 더 균일하게 됨이 밝혀졌다. 두 상 고무 블렌드에서의 균일한 분산이 내피로수명을 극대화한 것으로 보인다.

NR-BIIR 블렌드와 IM을 희석제로 사용하여 탄성율이 낮고 제동성이 높으며 내피로성이 긴 화합물이 만들어진다. Semi-EV 경화계에 가황을 시켰을 때 내피로수명을 조절하는 데 형태학(morphology)은 중요한 인자로 밝혀졌다. 이것은 경화온도와 IM의 분자량 및 amine계 산화방지제의 사용에 의해 영향을 받는다. 이들 산화방지제는 가공성과 저장수명을 향상시키는데에는 사용되지 않는다.

## 8. 특수고무/범용 고무 블렌드

Evans와 Partridge<sup>9)</sup>는 원하는 물성을 가지고 가격도 저렴한 가황물을 개발하기 위해 클로로부틸과 니트릴 고무((NBR)를 연구하였다. 혼합방법을 비교했을 때 미리 만들어진 마스터배치를 혼합할 때 보다 블렌드된 고무들에 직접 각종 첨가제를 가하여 배합물을 만들 때 더 효과적임을 보여준다. Reinforcing furnace blacks이 가장 좋다고 보고되었다. cis-BR의 첨가가 NBR의 저온특성과 내마모성에 미치는 영향이 알려져 있다. EPDM-NBR블렌드는 일반적인 기계적 물성이 양호하고 기름과 오존에 대한 적절한 저항성을 갖고 있다. 양호한 내오존성을 가질려면 EPDM 함량이 30%가 넘어야 되고 비상용성인 EPDM을 잘 분산시킬려면 블렌딩 조건이 좋아야 한다. 80/20 NR-NBR 블렌드의 혼합연구결과 아크릴

로니트릴 성분이 많이 함유된 NBR(>34%)을 사용하여 내부혼련기로서 블렌딩을 하면 거칠은 입자구조를 갖는 crumb 형태의 배합물이 얻어진다. 만일 NBR에서 아크릴로니트릴 함량이 28% 또는 그보다 작으면, 블렌드는 부드럽게 응집되는 형태로 만들어져 광학 현미경으로 분석할 수 없을 정도의 작은 입자구조를 가지게 된다. 후자의 블렌드와 NR-SBR-NBR 삼원블렌드는 NBR 입자크기가 작아서 오랫동안 전디는 milking 고무성분으로 추천된다.

네오프렌과 oil-extended emulsion BR 블렌드의 이용은 저온특성과 내마모성 및 열노화 특성을 향상시킨다. 이들 블렌드는 mill rolls에 들어붙거나 부드러워지는 경향이 작고 칼렌더링 공정문제가 작으며 압출성형속도가 빠르고 성형성이 좋다. 불포화 고무에 대한 epichloroydrin 고분자의 접착은 25-50%의 폴리클로로프렌을 블렌드하면 향상된다. 특히 황으로 가황 가능한 *cis*-BR과 같은 불포화 고무와 epichloroydrin 고분자의 공가황(covulcanization)은 Hercules 사에 의해 특허출원 되었다.<sup>10)</sup> 가황 촉진제, 금속염/산화제, 황을 사용하여 저온 유연성이 향상되고 공기투과성이 감소된 제품을 제조하였다고 주장하였다.

Silicon과 fluorosilicone 고분자의 블렌드는 영구압축율을 포함한 좋은 물리적 성질과 더 좋은 가공성, fluorosilicons보다 더 저렴하다. fluorosilicone 접착제와의 접착은 쉽게 이루어진다. 높은 분자량과 낮은 분자량 실리콘 고무의 상용성 블렌드는, end-linking 사슬에 의해 network를 형성하여 강인성/파괴 에너지의 증가가 이루어진다. 상간 가교화의 도입으로 EPDM-silicone 블렌드의 인장강도가 향상됨이 발표된 바 있다. 고무화합물의 블렌드에 의한 고무형태의 전도화합물의 제조에 대한 연구결과 카본블랙-고무 상호작용에서 큰 차이가 있고 비상용성일 때 카본블랙의 불균일 미세분산에 유리하고 따라서 전기전도성이 증가하는 조건이 형성됨이 밝혀졌다. 이때 고무사이에 점도차이가 있다면 낮은 상호작용을 가진 고무의 점도는 너무 높아서는 안된다.

## 9. 앞으로의 연구개발 동향

고무 블렌딩을 하는 근본적인 이유는 대개 두 가지이다. 가공성의 향상 및 물리적 성질의 개선(가황체 또는 생고무상태에서)이다. 또한 만약 기술적으로 성능의 저하가 일어나지 않는다면 제품의 단가를 낮추는 것도 중요한 관점의 하나가 된다. 좁은 분산도를 가지는 입체규칙적성인 고무는 보통의 가공공정(혼합, 압출기 및 칼렌더링)을 사용하기 위해서 개질이 필요하다. 이러한 개질은 oil이나 저분자량의 액상 고분자를 첨가하거나 분자량 분포가 넓은 NR, SBR 또는 BR의 블렌딩하는 방법이며 이 부분의 연구는 이미 많이 진척되어 있다. 고무블렌딩에 대한 많은 연구가 진행되고 있지만 혼합이나 후가공을 통한 두상의 구조를 분자량 및 분자량분포와 관계지어 명확히 설명한 체계적인 데이터는 부족한 실정이다.

가교구조가 도입된 블렌딩의 물리적 성질은 가황방법과 충전제의 분포에 따라 달라진다. 예를 들면 반발탄성과 같은 블렌드의 물성을 조절하는데 중요한 요인인 단일  $T_g$ 를 얻기 위해서는 두상 사이에 공가교(상호가교)가 필수적이다. 그러므로 diene계 고무와 블렌딩 할 때 가교활성이 높은 chlorobutyl기를 가지는 butyl 고무를 이용하는 것이 물리적 성질을 향상시키며, EPDM 삼원 고분자를 이용할 경우에는 각각의 성분비가 물성의 변화를 가져온다. 다시말해 공가교는 가교제 구조, 각상에서의 가교제의 용해도, 그리고 각각 고무의 가황속도에 영향을 받게 된다. 보통 가교는 황, 과산화물, 금속 산화물, 그리고 방사선을 이용할 수 있다.

많은 연구자가 보고하였듯이 적당한 충전제의 분산은 적절한 성질을 내는데 필수적이며 충전제의 분산도 또는 중요한 요소이다. 이러한 분산도는 각각의 고무의 분자량 또는 상의 분포, 혼합방법 및 고무의 화학적 구조와 충전제 표면의 화학적 상호작용에 의해 결정된다. 충전 고무 블렌딩은 많은 연구가 진행중이며 많은 발전 가능성이 있다. 여기에 대해서는 다음과 같

은 문제들에 대한 해답을 찾는 방향으로 연구개발이 진행되리라 생각된다. NBR의 카르복실화 그리고 NR의 epoxy화등과 같이 고무의 화학적 개질이 가능함에 따라 고무 블렌딩에서 충전제 분포 또한 조절 또는 개질이 가능한가? 충전제의 효과적인 표면개질은 어느정도 가능한가? 용액중합을 통한 고무의 미세 그리고 거시적 구조를 조절함으로써 다양한 블록 형태를 가지는 즉 "Integral rubber"와 같은 고분자 상용화제를 통한 상용성이 증대된 블렌드의 설계가 가능한가? 아울러 새롭게 용액중합된 고무에 대해서도 기존의 유화중합된 고무와 같이 적절한 충전제가 필요한가?<sup>11)</sup>

끝으로, 고무 블렌딩을 분석하는 새롭게 등장할 유용한 기술들은 더 나은 물리적 화학적 해석을 가능하게 하도록 해야 할 것이며 그러므로써 고무의 가공성과 성능의 발전이 필수적으로 수반되어야 할 것으로 생각한다.

## 후 기

이 글은 P. J. Corish, "Elastomer Blends," in J. E. Mark, B. Erman, and F. R. Eirich, ed., "Science and Technology of Rubber," Academic Press, (1994), Chapt. 12를 발췌요약하여 편집하였음.

## 참 고 문 헌

1. M. H. Walters and D. N. Keyte, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **38**, 40 (1962).
2. A. L. Mekel and H. Bierman, *Rubber J.*, **149** (4), 54 (1967).
3. A. Springer, *RAPRA Transl.*, 1170 (1964).
4. J. E. Callan, B. Topcil, and F. P. Ford, *Rubber World*, **151**(6), 60 (1965).
5. M. Imoto, *J. Soc. Rubber Ind. Jpn.*, **42**, 439 (1969).
6. L. Loheac and N. Odam, *Rev. Gen. Caoutch. Plast.*, **48**, 509 (1971).
7. J. M. Willis and R. L. Denecour, *Rubber age (N. Y.)*, **100**(10), 61 (1968).
8. A. Y. coran, *Rubber Chem. Technol.*, **61**, 281 (1988).
9. L. Evans and E. G. Partridge, *Rubber Age*, **94** (2), 272 (1963).
10. Hercules Inc., British Patent 1,011, 847 (1975).
11. P. J. Corish, "Elastomer Blends," In J. E. Mark, B. Erman, and F. R. Eirich, ed., "Science and Technology of Rubber," Academic Press (1994), Chapt. 12.