

## 보강성 충전제가 첨가된 SBR/BR 블렌드의 가황특성에 관한 연구

이 석  
(주)금호타이어 연구소  
(1998년 9월 10일 접수)

### A Study on the Vulcanization Characteristics of SBR/BR Blends Containing Reinforcing Fillers

Seag Lee

Kumho Research and Development Center, Kwangju, P. O. Box 180, 506-040, Korea

(Received September 10, 1998)

**요약 :** 가황반응에 대한 반응차수, 반응속도상수 및 활성화에너지, 가교결합에 의한 가교밀도 및 탄성상수를 동일한 가황시스템하에서 실리카와 카본블랙을 함유한 SBR/BR 블렌드에 대하여 조사하였다. 반응차수는 충전제 종류에 관계없이 1차 반응이었으며, 카본블랙이 첨가된 배합고무는 실리카가 첨가된 배합고무보다 반응속도가 빠르게 나타났다. 그러나 활성화에너지는 충전제 종류 및 고무 블렌드 조성에 관계없이 일정하게 나타났다. 가교밀도 및 탄성상수는 고무와 카본블랙간의 강한 상호작용으로 인해 카본블랙이 첨가된 조성물에서 높게 나타났다. 한편, 고무 블렌드 중 부타디엔 고무 함량이 증가할수록 가교밀도 및 탄성상수는 감소하였다. 가황고무중 결합 황 함량 비교결과, 실리카가 첨가된 조성물중 일정한 결합 황 함량은 반응시작 후 20분 후에 나타났으나, 카본블랙이 첨가된 조성물은 10분 후에 나타났다. 또한 실리카가 첨가된 조성물은 카본블랙이 첨가된 조성물에 비해 반응 유도시간( $t_2$ ) 및 최적 가황시간( $t_{90}$ )이 길게 나타났다.

**ABSTRACT :** Order of reaction, rate constant, activation energy for vulcanization reaction, crosslinking density, and elastic constant of the network produced by sulfur curing were investigated on the SBR/BR blends containing silica and carbon black under same cure system. The reaction order was shown to be first order regardless of filler types. The carbon black filled rubber compounds showed higher rate constant compared to silica filled compounds. But activation energy appeared to be same regardless of filler type and rubber blend ratio. The crosslinking density and elastic constant is higher in the carbon black filled compound compared to silica filled compounds because of strong interaction between rubber and carbon black. On the other hand, crosslinking density and elastic constant were decreased with increasing the butadiene rubber content in rubber blends. From the comparison of combined sulfur content in the vulcanized rubber, sulfur content in the silica filled compound become constant 20min later after reaction

† e-mail : slee@swan.kumho.co.kr

initiates but sulfur content in the carbon black filled compound become constant 10min later after reaction starts. The silica compound has a longer induction time( $t_2$ ) and optimum cure time( $t_{90}$ ) compared to those of the carbon black filled compound.

*Keywords: silica, carbon black, rate constant, crosslinking density.*

## I. 서 론

황과 촉진제로 구성되는 가황시스템을 갖는 불포화 고무의 가황반응은 아주 복잡하며 많은 요인에 의존한다.<sup>1-3</sup> 불포화도가 낮은 고무라 할지라도 가황반응은 부가 생성물의 형성 및 형성된 가교결합의 절단 등과 같은 반응에 의해 방해 받을 수 있다. 천연고무나 스티렌-부타디엔 고무 등과 같이 이중결합이 많은 고무의 가황은 고무내에 존재하는 이중결합에 비해 아주 적은량의 가황제로도 반응이 진행되나, 부틸고무 등과 같이 이중결합 정도가 천연고무에 비해 1% 미만 포함되어 있는 불포화고무는 고무내에 존재하는 이중결합보다 많은 가황제에 의해 반응이 진행되는 것으로 알려져 있다.<sup>4-6</sup>

가황반응에 대한 많은 연구는 불포화 탄화수소와 황 간에 일어나는 여러가지 형태의 독립적인 반응을 찾거나 또는 여러가지 형태의 고무에 있어 가황제의 감소를 속도론적으로 측정함으로써 이루어졌다.<sup>7,8</sup> Crespi<sup>9</sup>는 가황과정중 일어나는 반응에 대해 거대분자간에 가교결합이 형성되는 가교반응, 거대분자 또는 형성된 가교의 절단이 일어나는 퇴행반응(degradation reaction) 및 헤테로 유도체가 형성되는 이차 부가반응으로 규정하였다.

본 연구는 실리카와 카본블랙이 첨가된 배합고무에 동일한 가황시스템을 적용하여 보강성 충전제에 따른 배합고무의 가황반응특성과 가교특성을 조사하였다. 보강성 충전제가 다르게 적용된 배합고무의 반응차수 및 총괄반응속도는 가황시간별 고무에 결합된 황 함량을 기준으로 결정하였으며, 가황반응의 가교특성은 가교밀도 및 탄성상수값을 기준으로 비교하였다.

## II. 실험

### 1. 시료 및 시약

본 연구에 사용된 합성고무는 금호석유화학 제품중 분자량이 190,000이고 styrene 함량이 23.5%인 SBR-1500(styrene butadiene rubber)과 cis-1,4-poly-butadiene 함량이 96% 이상이고 분자량이 250,000인 BR-01(butadiene rubber)이다. 보강성 충전제중 카본블랙은 LG 화학 제품인 N234(super abrasion reinforcing carbon black)를, 실리카는 한불화학 제품인 Zeosil-175를 각각 사용하였다. 스테아린산( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ )과 산화아연( $\text{ZnO}$ )은 천광유지와 한일아연화 제품을 사용하였다. 한편 가황제중 가황촉진제는 동양화학 제품인 Cure-NS(N-t-butyl-benzothiazol sulfenamide)를, 황(sulfur)은 미원상사 제품을 사용하였다.

### 2. 시험조건 및 배합방법

본 연구의 시험조건은 SBR 1500에 BR-01을 0, 20, 40phr씩 적용시켜서 카본블랙과 실리카의 반응성 및 물리적특성을 비교하고자 하였다. 배합방법은 ASTM D3192에 의해 1차 및 2차 혼련으로 배합하였다. 1차 혼련에서는 용량 1.5L 밀폐식혼합기(82BR banbury mixer, Farrel Co., USA)을 이용하여 초기온도 80°C, 40rpm 속도로 고무, 카본블랙, 약품순으로 투입하여 4분 30초 동안 배합하였다. 이때 최종온도 150~160°C를 유지하였다. 2차 배합물은 초기온도 40°C, 30rpm 속도로 1차 배합물에 황 및 촉진제를 투입하고 1분 20초 동안 배합하였으며, 최종온도 100~110°C를 유지하였다. 본 연구의 실험에

Table 1. Formulations of Rubber Compounds

Ingredients	A	B	C	D	E	F
SBR 1500	100	80	60	100	80	60
BR-01	-	20	40	-	20	40
ZnO	3	3	3	3	3	3
Stearic acid	1	1	1	1	1	1
Carbon	-	-	-	50	50	50
Silica	50	50	50	-	-	-
Sulfur	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
Cure NS	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

사용한 각 고무배합물의 배합구성은 Table 1에 나타내었다.

### 3. 물성측정

배합고무의 가황물성(점도,  $t_2$  및  $t_{90}$ )은 레오미터(Monsanto, ODR 200 rheometer)를 이용하여 측정하였으며, 가황반응성은 레오미터(MDR 2000E, Monsanto USA)를 이용하여 가황온도 160°C, 180°C 및 200°C에서 각 시험조건에서 배합고무의 토오크 변화로부터 반응속도 상수 및 활성화에너지를 구하였다. 고무 블렌드 비율에 따른 보강성 충전제별 가교밀도는 가황고무를 25°C의 *n*-decane 용매에 2일 동안 방치시켜 팽윤된 고무의 무게를 이용하여 측정하였다. 가교밀도 계산에 이용된 식은 Porter<sup>10</sup> 식 (1)과 가황고무의 사슬끝 부위와 물리적인 영킴 효과를 나타내는 Mullins<sup>11</sup> 관계식 (2)을 이용하여 구하였으며, 가황고무의 탄성상수( $C_1$ )는 Waston<sup>12</sup> 식 (3)을 이용하여 구하였다. 한편 160°C의 가황온도에서 가황시간별로 팽윤전과 팽윤후(*n*-decane)의 가황고무에 존재하는 황 함량은 황분석기(sulfur determinator, LECO SC-432, USA)를 이용하여 측정하였다.

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

$V_{ro}$  : corrected volume fraction of the rubber network

$z$  : weight fraction of carbon black in the sample

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

$C_1$  : elastic constant

$x$  : interaction parameter (assumed to be 0.43)

$V_{od}$  : molar volume of *n*-decane (194.9ml/mole)

$R$  : gas constant ( $8.31 \times 10^7$ , dyne ml/cm<sup>2</sup> mole K)

$T$  : room temperature (298.15K)

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

$a$  : 8.1918     $b$  :  $6.5894 \times 10^5$      $c$  :  $3.7771 \times 10^{11}$

## III. 결과 및 고찰

### 1. 가황 반응치수와 반응속도

고무의 가황반응은 고무분자와 황의 가교결합에 의해 이루어지는데 이 과정에서 촉진제는 가황반응 속도를 빠르게 하는 역할을 한다. 실리카 및 카본블랙이 첨가된 배합고무의 가황반응의 반응치수는 160°C 가황온도에서 가황시간별로 배합고무를 가황시킨 후 용매에 팽윤 전, 후로 구분하여 고무와 결합된 황 함량을 분석하여 결정하였다. 반응속도 상수와 활성화에너지를 결정된 반응치수를 이용하여 가황온도를 160°C, 180°C 및 200°C로 변화시키면서 배합고무의 토오크 변화를 기준으로 구하였다.

실리카와 카본블랙이 첨가된 배합고무의 가황시간별 토오크 변화와 가황후 고무와 결합된 황 함량을 Fig. 1과 Tabel 2에 나타내었다. 가황시간 변화에 따라 실리카가 첨가된 배합고무의 토오크 변화는 카본블랙이 첨가된 배합고무에 비해 증가속도가 느리게 나타났다. 가황시간 20분 이상에서는 매우 작은 토오크 변화를 나타내었다. 카본블랙이 첨가된 배합고무의 토오크 변화를 살펴보면 가황시간 10분까지는 매우 높

은 토오크 변화를 보였으나, 15분~25분까지는 거의 일정한 토오크값을 보이다가 가황시간 25분 이상에서는 이미 형성된 가교결합의 절단에 의해 토오크의 감소현상이 나타났다. 가황시간별 고무에 결합된 황 함량이 나타나 있는 Fig. 1을 살펴보면 카본블랙이 첨가된 배합고무는 가황시간 10분까지 황 함량이 선형적으로 증가하였으나 그 이후에는 가황시간에 관계없이 일정한 값을 보이고 있다. 실리카가 첨가된 배합고무

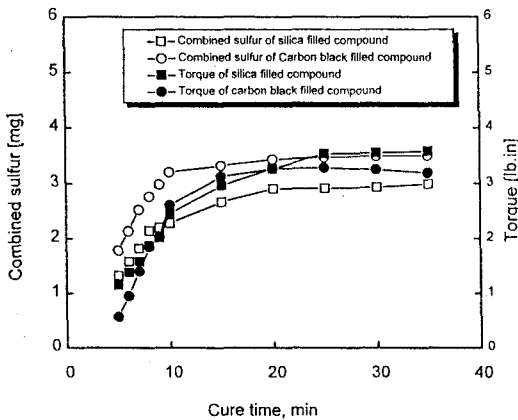


Fig. 1. Combined sulfur content and torque as a function of cure time in silica and carbon black containing SBR compounds at 160°C.

Table 2. Torque Change of Silica and Carbon black Filled SBR Compounds(cure temperature : 160°C)

Item	Cure time(min)						
	5	10	15	20	25	30	35
Silica compound (lb. in)	11.5	20.0	27.6	32.6	35.3	36.5	36.9
Carbon black compound(lb. in)	5.7	26.0	31.2	32.6	32.8	32.5	31.9

또한 가황시간 20분까지는 황 함량이 거의 선형적으로 증가하다가 그 이후에는 일정한 값을 보이고 있다. 따라서 황 함량은 가황시간에 따라 반응속도의 차이는 있으나 선형적인 관계가 나타나고 있어 고무와 황간의 가황반응은 1차 반응으로 생각할 수 있다. 배합고무의 가황반응에 대한 반응속도 상수 및 활성화에너지는 Fig. 2와 Table 3에 나타내었다. 카본블랙이 첨가된 배합고무는 실리카가 첨가된 배합고무에 비해 2배 정도 빠른 반응속도 상수값을 나타내었으며, 가황반응 온도가 증가할수록 속도 상수값은 더욱 증가하였다. 한편 BR 함량 증가에 따른 반응속도 상수값의 영향을 고찰해보면 배합고무중 BR 함량이 증가할수록 반응속도 상수는 크게 나타났다. BR 함량이 증가함에 따라 가황반응 속도가 빨라지는 것은 황 라디칼이 고무분자중에서 결합력이 낮은 allyl 수소를 공격하여 결합되기 때문에 SBR에 비해 결합력이 낮은 allyl

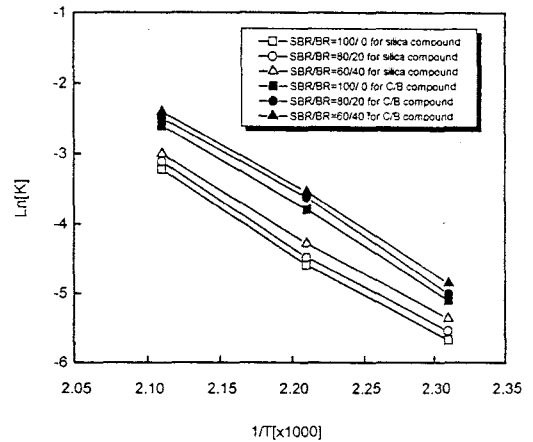


Fig. 2. Rate constant(k) as a function of reaction temperature of carbon black(C/B) and silica filled rubber compounds.

Table 3. Rate Constant and Activation Energy of Rubber Compounds

Item		Rate constant(s <sup>-1</sup> )					
		A	B	C	C	E	F
Cure temperature (°C)	160	0.00345	0.00394	0.00401	0.00610	0.00703	0.00781
	180	0.01012	0.01139	0.01523	0.02260	0.02820	0.03513
	200	0.04592	0.04734	0.04975	0.07463	0.08303	0.09047
Activation energy(KJ/mol)		107.5	104.3	103.2	104.0	102.6	101.7

수소가 BE에 더 많이 존재하기 때문으로 생각된다. 그러나 가황반응에 필요한 활성화에너지는 고무 블렌드 비율 및 보강성 충전제 종류에 관계없이 거의 일정한 값을 나타내었다.

2. 가황반응특성

가황은 고무분자와 황간의 공유결합에 의해 3차원적 망상구조가 형성되는 반응을 말한다. 가황반응은 고무분자와 황간의 라디칼 치환반응에 의해 이루어지는데 반응정도는 최대 및 최소 토오크, 가황반응 유도시간( $t_{s2}$ ), 스크치시간( $t_s$ ) 및 최적 가황시간 등으로 판단된다.

실리카가 첨가된 배합고무(A, B, & C)와 카본블랙이 첨가된 배합고무(D, E & F)의 가황온도 변화에 따른 가황특성을 Table 4에 나타내었다. 실리카가 첨가된 배합고무는 카본블랙이 첨가된 배합고무에 비해 점도가 매우 높게 나타났으며, 배합고무의 최대 토오크값은 가황온도가 증가함에 따라 형성된 가교결합의 절단에 의해 약간 감소하였다. 최적 가황시간( $t_{90}$ ) 및 가황반응 유도시간( $t_{s2}$ )은 실리카가 첨가된 배합고무가 카본블랙이 첨가된 배합고무에 비해 길게 나타났다. 한편 배합고무중 BR 함량이 증가할수록 최적 가황시간은 실리카 및 카본블랙이 첨가된 배합고무 모두에서 짧아졌으나, 가황반응 유도시간은 실리카가 첨가

된 배합고무에서는 짧아지고 카본블랙이 첨가된 배합고무에서는 더 길게 나타났다. 그러나 최대 토오크에는 커다란 변화가 나타나지 않았다. BR 함량이 증가함에 따라 카본블랙이 첨가된 배합고무 모두에서 짧아졌으나, 가황반응 유도시간은 실리카가 첨가된 배합고무에서는 짧아지고 카본블랙이 첨가된 배합고무에서는 더 길게 나타났다. 그러나 최대 토오크에는 커다란 변화가 나타나지 않았다. BR 함량이 증가함에 따라 카본블랙이 첨가된 배합고무의 가황반응 유도시간이 길어진 것은 BR과 친화력이 우수한 카본블랙에 의해 폐색고무(occluded rubber)가 증가되어 반응초기 고무농도에 비해 상대적으로 풍부한 황의 개환을 위해 시간이 더 필요했기 때문으로 생각된다.

3. 가교밀도와 탄성상수

고무분자와 황과의 가황반응에 의한 가교결합 정도는 가황된 배합고무의 가교밀도를 측정함으로써 알 수 있다. 실리카 및 카본블랙이 첨가된 배합고무에 대하여 가황온도 160°C에서 각 배합고무별 최적 가황시간( $t_{90}$ )을 기준으로 가황된 고무의 가교밀도와 탄성상수 값을 Fig. 3 및 4에 나타내었다. 배합고무의 가교밀도 및 탄성상수값은 실리카가 첨가된 배합고무보다는 카

Table 4. Cure properties of Rubber Compounds Obtained from Rheometer at Various Cure Temperatures

Item		A	B	C	D	E	F	
Viscosity	125°C	109	110	110	55	55	56	
	Max. torque (lb. in)	160°C	37.2	37.4	35.9	34.0	36.6	38.5
		180°C	35.2	33.6	32.4	32.8	34.3	35.3
		200°C	32.9	32.8	32.1	32.2	33.8	34.2
$t_{s2}$ (min.)	160°C	4.23	2.68	2.43	2.72	2.90	2.92	
	180°C	1.03	0.92	0.72	0.75	0.77	0.83	
	200°C	0.42	0.37	0.35	0.35	0.37	0.42	
$t_{90}$ (min.)	160°C	23.0	13.42	13.02	12.28	12.03	11.72	
	180°C	5.28	5.02	4.40	3.38	3.30	3.28	
	200°C	1.42	1.32	1.17	1.10	1.08	1.05	

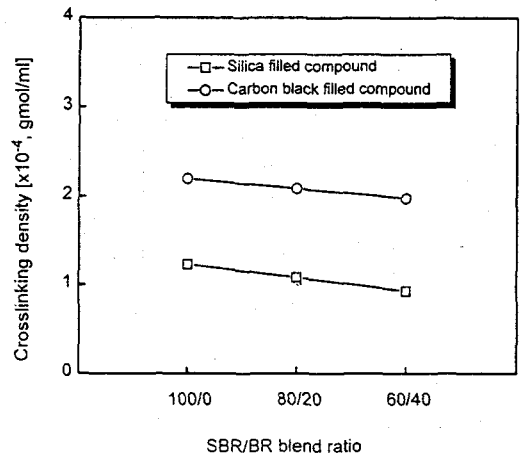


Fig. 3. Crosslinking density as a function of rubber blend ratio.

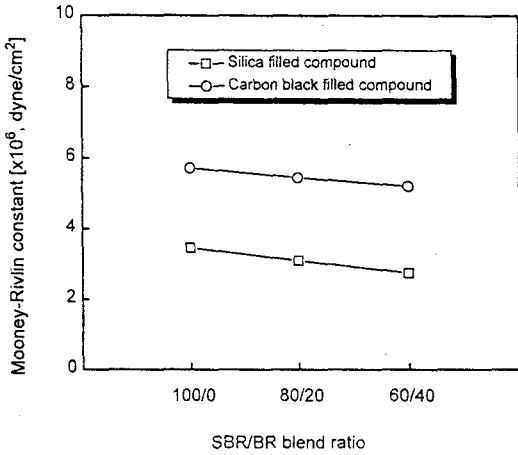


Fig. 4. Mooney-Rivlin constant as a function of rubber blend ratio.

본블랙이 첨가된 배합고무에서 높게 나타났다. 카본블랙에 비해 실리카가 첨가된 배합고무의 가교밀도가 낮은 것은 결합고무보다는 극성도 측면에서 카본블랙(비극성)에 비해 실리카는 극성을 띠고 있어 고무와 혼합시 자체적인 응집구조를 형성하기 때문이다. 형성된 응집체 구조속으로 가류제가 흡수되어 가황반응시 반응에 참여하지 못하기 때문에 고무와 황간의 가교결합이 원활하지 못하여 낮은 가교밀도를 나타낸 것으로 생각된다. 배합고무중 BR 함량의 영향은 BR 함량이 증가함에 따라 가교밀도 및 탄성상수가 감소하였다. 한편 BR은 보강성 충전제와 친화도가 높아 BR 함량이 증가함에 따라 결합고무량이 증가하여 가교상에서 가교결합이 가능한 고무농도가 낮아 가교밀도가 낮아진 것으로 생각된다.

한편 가황온도 160°C에서 가황시간에 따른 실리카 및 카본블랙이 첨가된 배합고무의 가교밀도 및 탄성상수 변화를 Fig. 5 및 6에 나타내었다. 카본블랙이 첨가된 배합고무의 가교밀도 및 탄성상수는 가황시간에 관계없이 실리카가 첨가된 배합고무보다 높게 나타났다. 가황시간에 변화에 따른 가교밀도 및 탄성상수를 고찰해보면 카본블랙이 첨가된 배합고무는 가황시간 10분 이상에서 일정한 가교밀도 및 탄성상수를 나타내었으나, 실리카가 첨가된 배합고무는 가황시간 20

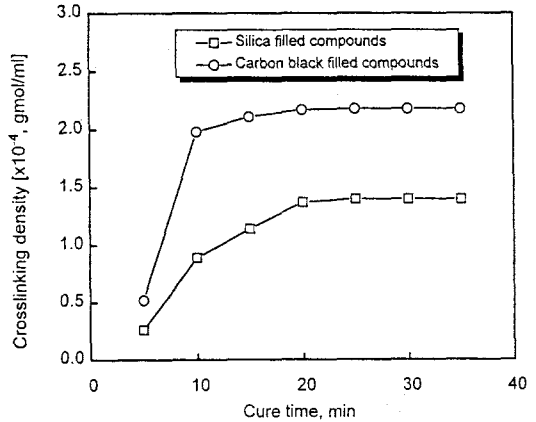


Fig. 5. Crosslinking density as a function of cure time in SBR compound at 160°C.

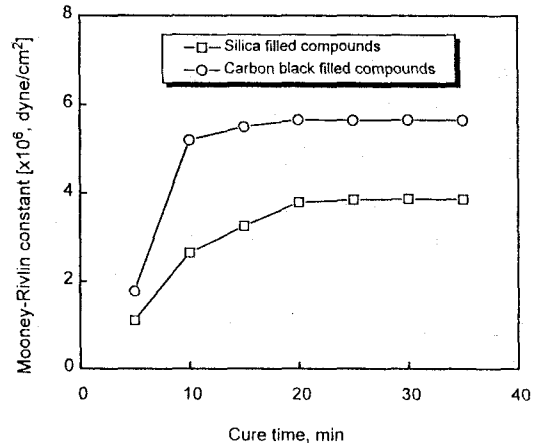


Fig. 6. Mooney-Rivlin constant as a function of cure time in SBR compound at 160°C.

분 이상에서 일정한 가교밀도 및 탄성상수값을 나타내었다. 실리카 및 카본블랙이 첨가된 배합고무의 가교밀도 및 탄성상수가 일정한 값에 도달하는 시간이 서로 다른 것은 Table 3에 있는 것처럼 실리카가 첨가된 배합물의 가황 반응속도가 느리기 때문이다. 느린 가황 반응속도는 고무와 혼합시 형성되는 실리카의 응집구조와 밀접한 관련이 있는 것으로 생각된다. 한편 카본블랙 및 실리카와 같은 보강성 충전제의 종류에 관계없이 가교밀도가 높아질수록 탄성상수값이 높게 나타나는 것은 가교밀도가 높을수록 인장특성이 우수

하여 Mooney-Rivlin<sup>13</sup> 식에서 탄성상수와 비례관계에 있는 응력이 높기 때문이다.

#### IV. 결 론

합성고무 블렌드에 대해 실리카와 카본블랙이 첨가된 배합고무의 가황반응은 가황시간별 결합 황 함량 및 토오크 변화를 고찰한 결과 1차 반응으로 나타났으며, 반응속도는 실리카보다는 카본블랙이 첨가된 배합고무에서 2배 정도 빠르게 나타났다. 그러나 활성화에너지는 보강성 충전제 종류 및 고무 블렌드 비율에 관계없이 일정하게 나타났다. 가교밀도 및 탄성상수는 실리카가 첨가된 배합고무보다는 카본블랙이 첨가된 배합고무에서 높게 나타났으며, 고무 블렌드중 BR 함량이 증가함에 따라 가교밀도 및 탄성상수값은 감소하였다. 실리카가 첨가된 배합고무의 가황 유도시간( $t_2$ )은 카본블랙이 첨가된 배합고무에 비해 길게 나타났으며, 최적물성을 얻기 위한 최적 가황시간은 결합 황 함량, 가교밀도 및 최적 가황시간( $t_{90}$ )을 비교 분석한 결과 동일 가황시스템에서 카본블랙이 첨가된 배합고무보다 10분 정도 더 가황시간이 필요할 것으로 생각된다.

#### 참 고 문 헌

1. R. C. Park, *Ind. Eng. Chem.*, **22**, 1004 (1930).
2. B. S. Garvey and W. D. White, *Ind. Eng. Chem.*, **25**, 1042 (1933).
3. A. Springer, *Monsanto Chem.*, **78**, 201 (1946).
4. E. H. Farmer, *J. Polym. Sci.*, **1**, 293 (1946).
5. J. J. Verbance and M. S. Fawcett, *Rubber Chem. Technol.*, **35**, 1126 (1962).
6. G. Natta and G. Mazzanti, *Rubber Chem. Technol.*, **36**, 988 (1963).
7. K. J. Laidler, "Chemical Kinetics", McGraw-Hill Co., Inc., New York, p. 17 (1950).
8. A. A. Frost and R. G. Pearson, "Kinetics and Mechanism", John Wiley and Sons, Inc., New York, p. 15 (1953).
9. G. Crespi and A. Arcozzi, *Rubber Chem. Technol.*, **38**, 590 (1965).
10. M. Porter, *Rubber Chem. Technol.*, **40**, 866 (1967).
11. L. Mullins, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2**, 1 (1959).
12. B. Saville and A. A. Waston, *Rubber Chem. Technol.*, **40**, 100 (1967).
13. M. Mooney, *J. Appl. Phys.*, **11**, 582 (1940).