

가황형태 및 온도가 천연고무 컴파운드의 물리적 특성에 미치는 영향

나 창 운[†] · 이 중 문 · 윤 찬 호* · 허 양 일** · 한 승 철***

전북대학교 신소재공학부, *동강대학 환경위생과,

전남대학교 응용화학과, *금호타이어 연구소

(2000년 6월 19일 접수)

Effects of Vulcanization Type and Temperature on Physical Properties of Natural Rubber Compounds

Changwoon Nah[†], John M. Rhee, Chan-Ho Yoon*,

Yang-il Huh**, and Seung-Cheol Han***

School of Advanced Materials, Chonbuk National University Chonju, Chnobuk 561-756, Korea

**Department of Environmenal Hygine, Dongkang College, Kwangju 500-714, Korea*

***Faculty of Applied Chemistry, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea*

****R&D Center of Kumho Tire Co., Kwangju 506-711, Korea*

(Received June 19, 2000)

요약: 3가지 대표적인 가황계인 conventional vulcanization(Conv), semi-efficient vulcanization(Semi-EV), efficient vulcanization(EV)방법을 카본블랙 충전 천연고무 배합고무에 대해 적용하고, 이들 가황계에 따른 가황특성, 인장특성, 동적 점탄성을 조사하였다. 또한 가황온도가 배합고무의 기계적 물성과 노화저항성에 미치는 영향도 조사하였다. Conv 가황계가 Semi-EV나 EV 가황계에 비해 가황속도는 낮았으나 최대 토오크는 높았다. 인장특성은 Conv 가황계가 Semi-EV나 EV 가황계에 비해 높은 모듈러스를 나타내었고, 파괴점에서의 인장강도는 유사한 반면 신장율은 낮았다. 가황온도 증가에 따라 경도, 모듈러스 및 인장강도는 감소하였고, 감소 정도는 EV나 Semi-EV 가황계가 Conv 가황계보다 낮았다. 또한 열노화에 대한 저항성은 EV 가황계가 Conv 가황계보다 월등히 우수하였다.

ABSTRACT: Cure characteristics, tensile properties, and dynamic properties were investigated on the carbon black-filled natural rubber compounds, in which three typical vulcanization types: conventional vulcanization(Conv), semi-efficient(Semi-EV), and efficient(EV) vulcanizations were used. The effects of vulcanization temperature on both the mechanical property and aging resistance of rubber compounds were also investigated. The Conv cure system showed a slightly slower rate of vulcanization than those of Semi-EV and EV ones. On the other hand, it showed a higher value in the maximum torque of cure curve. Higher tensile moduli were observed in Conv system than those in Semi-EV and EV ones, while lower elongation at break were obtained in

[†]대표저자(e-mail : cnah@moak.chonbuk.ac.kr)

Conv one. The tensile strength at break were found to be about the same for three cure systems. Hardness, modulus, and tensile strength decreased with increasing the vulcanization temperature, and the degree of changes in the properties was found to be smaller for EV and Semi-EV systems than that in Conv one. The EV system was found to be superior in thermal-aging resistance to Conv one.

Keywords : natural rubber, vulcanization type, conventional, semi-ev, ev, physical properties, thermal aging property.

I. 서 론

타이어를 비롯한 고무산업에서 고무의 가황 공정은 고무제품의 생산과정에서 가장 많은 시간이 요구되는 공정으로써 이 공정의 시간단축을 위해서 가황속도를 올리려는 노력이 꾸준히 진행되고 있다.¹⁻⁴ 가황시간을 단축하기 위해서는 가황시스템을 변화시켜 가황속도를 증가시키거나 가황온도를 증가시키는 방법이 있다. 전자의 경우 가황속도가 빠른 새로운 가교제의 개발이 선행되어야 한다. 반면, 가황온도를 증가시킬 경우 쉽게 가황공정의 시간 단축을 기할 수 있으나, 사용한 고무의 열안정성이나 가황시스템에 따라 가교구조의 변화와 가교도가 달라져 결국 배합고무의 기계적 물성의 하락을 유발할 수 있다.^{1,2,5-7} 따라서 가황온도의 증가에 의한 시간단축은 고무의 종류, 가황시스템, 요구물성 등을 종합적으로 감안하여 적용하여야 한다.

천연고무는 우수한 탄성과 기계적 강도를 지니고 있어 타이어를 비롯한 다양한 형태의 공학적인 재료로 활용되고 있지만, 장기간 사용할 때 산소나 오존 및 열에 의한 노화 즉, 가교구조의 변화와 분해반응에 의한 가교도의 하락으로 인하여 기계적 강도가 하락하기 쉬운 고무재료로 알려져 있다.⁸ 또한 천연고무 재료는 점착성(tackiness)이 우수하여 타이어와 같이 다성분 고무제품의 성형을 쉽게 하여주고 기계적 물성이 우수하기 때문에 천연고무 단독이나 여러 가지 합성고무와 혼합하여 많이 사용되고

있다.^{9,10} 따라서 천연고무 함유 배합고무의 경우 가황온도를 증가시킬 경우 물성 하락이 합성고무에 비해 클 것으로 예상할 수 있다. 한편 일반적으로 고무의 가황은 가황촉진제와 황의 비율에 따라 일반가황계(conventional, 이하 Conv), 준유효 가황계(Semi-EV), 유효 가황계(EV)로 나눌 수 있고, 각 가황계에 따라 배합고무의 열노화 저항성이나 기계적 물성 등이 달라질 수 있다.⁸

본 연구에서는 일반적인 카본블랙 충전 천연고무에 대해 가황촉진제와 황의 비율을 달리한 Conv, Semi-EV, EV 가황계를 적용하였고, 각 가황계가 배합고무의 가황특성, 인장특성, 동적 점탄성에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 가황온도의 변화에 따른 기계적 물성의 하락과 노화 저항성도 조사하였고, EV 가황계에 대해 노화방지제의 첨가에 따른 노화방지 효과도 함께 고찰하였다.

II. 실 험

1. 배합 및 가황

배합고무에 사용된 고무종류로는 말레이시아산 천연고무(SMR CV60)를 사용하였고, 충전제로써 N-110 카본블랙(Columbian Chemicals Co., USA)을 50 phr 적용하였다. 다양한 형태의 가교구조를 위하여 가황촉진제와 황의 함량을 각각 0.60~2 phr로 조정하였다. 기타 본 연구에 사용된 배합첨가제들은 고무산업에서 일반적으로

로 사용되는 등급을 선택하였고, 배합고무의 조성비를 가황조건과 함께 Table 1에 나타내었다. 배합방법으로는 우선 가교제를 제외한 모든 배합 조성물을 내부혼합기(Internal Mixer, Model 82BR, Farrel Co., USA)를 사용하여 약 120°C 온도조건에서 충분히 혼합될 수 있도록 4분 30초 동안 배합하였고, 배합 종료 시 배합고무의 온도는 약 150°C로 비교적 일정하였다. 가교제는 이축밀(two-roll mill, Model 8422, Farrel Co., USA)을 이용하여 ASTM D3182과 D3184의 절차를 따라 약 100°C에서 2분 동안 균일하게 혼합하였다. 가황온도의 영향을 조사하기 위해 가황온도를 145°C, 155°C, 165°C로 변화하였고, 각 온도에서의 가황특성과 적정 가황시간의 결정은 진동판 레오미터(Moving Die Rheometer, MDR, Monsanto Instrument, USA)

를 이용하였다. 물리적 특성을 측정하기 위한 시편은 50 Ton의 압력조건에서 주어진 가황온도와 적정 가황시간 동안 압축성형으로 약 2 mm 두께의 얇은 고무판을 얻었다.

2. 물리적 특성

가황된 배합고무의 인장특성은 가황 고무판으로부터 절단하여 얻은 아령형 인장시편에 대해 인장시험기(Instron 6021, USA)를 이용하여 500 mm/min의 속도로 상온에서 측정하여 응력-변형 곡선을 얻었고, 각 배합고무마다 3회 측정하여 평균값을 취했다. 노화에 대한 영향을 조사하기 위해 인장시험용 아령형 시편을 공기에 노출된 105°C 오븐에서 24, 96, 168시간 동안 열노화시킨 후 인장특성을 측정하였다. 경도(hardness)의 측정은 Shore A 형태의 경도계를 사용하여 측정하였다. 배합고무의 동적점탄성 특성은 rheovibron(DDV-III, Toyo Baldwin, Japan)을 이용하여 -70°C ~ 70°C의 온도범위에서 주파수 11 Hz, 동적변형을 0.1% 조건으로 ASTM D2231의 절차를 따라 측정하였다.

Table 1. Compounding recipes and curing conditions of four different rubber compounds

Ingredients	Conv	Semi-EV	EV	EV(A)
SMR CV60 ¹⁾	100	100	100	100
N110 ²⁾	50	50	50	50
ZnO	5	5	5	5
stearic acid	2	2	2	2
aromatic oil	2	2	2	2
wax ³⁾	1	1	1	1
Santoflex ⁴⁾	1	1	1	1
RD ⁵⁾	1	1	1	2
TBBS ⁶⁾	0.65	1.25	2.0	2.0
sulfur	2.0	1.0	0.6	0.6

Cure Condition for an optimum cure time at 145°C, 155°C, and 165°C

- 1) standard Malaysian natural rubber
- 2) carbon black: N₂ adsorption number: 143m²/g, DBP absorption number: 113m³/100g
- 3) micro-crystalline wax
- 4) antioxidant: N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine
- 5) antioxidant: polymerized 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline
- 6) cure accelerator: N-t-butyl-2-benzothiazothiazolesulfenamides

III. 결과 및 고찰

1. 가교형태에 따른 물리적 거동

본 실험에서 선택한 가교형태에 따른 가황특성을 조사하기 위해 진동판 레오미터(rheometer)를 사용하여 145°C에서 rheo-curve를 얻었고, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 가교형태에 따라 가황특성은 많은 차이를 나타내었다. 황/촉진제 비율이 3.1로써 가장 높은 Conv 가황계의 경우 상대적으로 황/촉진제 비율이 낮은 Semi-EV(0.8) 및 EV(0.3) 가황계에 비해 가황속도는 낮았으나, 최대 토오크는 가장 높은 결과를 보였다. Semi-EV나 EV의 높은 가황속도는 가황촉진제 함량이 상대적으로 높기 때문으로 생각된다. 한편, 가황 곡선상의 최대 토오크가

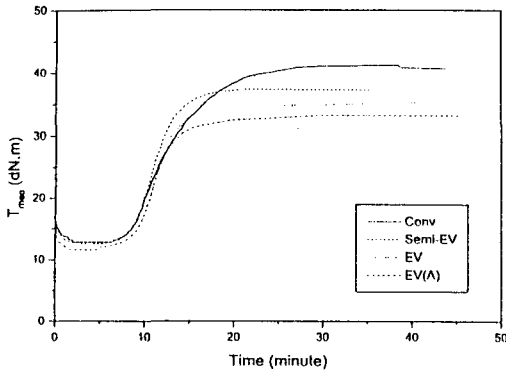


Fig. 1. Cure characteristics: rheocurves of natural rubber compounds at 145°C.

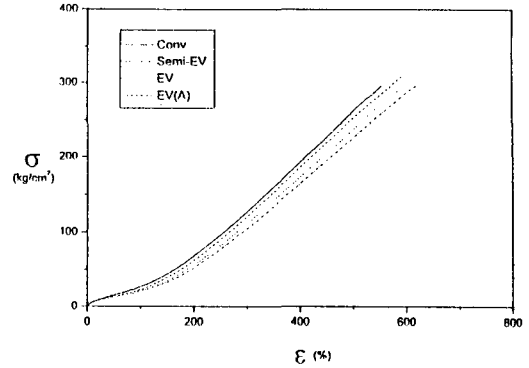


Fig. 2. Stress(σ)-strain(ϵ) curves for natural rubber compounds vulcanized at 145°C.

고무컴파운드의 가교도와 밀접한 관련이 있는 점으로 미루어 가교도는 Conv>Semi-EV>EV 순으로 높을 것으로 예상할 수 있다. 이는 Conv가 Semi-EV나 EV 가황계에 비해 높은 황성분에 의한 활발한 가교결합에 기인된 것으로 해석될 수 있으며, 이러한 해석을 뒷받침하는 연구결과가 보고된 바 있다.¹³ 그러나 본 연구에서와 같이 카본블랙 충전 고무일 경우 결합고무(bound rubber)의 영향이 공존하기 때문에 정량적인 해석을 위해서는 가교도에 대한 정보도 함께 고려되어야 할 것으로 판단된다.

Fig. 2에는 일반적인 천연고무 가황온도인 145°C에서 가황시킨 시편에 대한 인장특성을 나타내었다. Conv 가황계가 전반적으로 높은 모듈러스(modulus)를 나타내었고, Conv>Semi-EV>EV>EV(A) 가황계 순으로 낮은 모듈러스를 보였다. 이는 앞에서 언급한 가황특성상의 최대 토크의 경향과 일치하는 결과로써 가교형태별 가교밀도의 차이에서 기인된 현상으로 판단된다. 한편 파괴점에서의 인장강도는 모든 경우에 있어서 실험오차 범위 내에서 유사한 수준을 보인 반면, 신장율은 EV 가황계가 가장 높았고, Conv 가황계가 가장 낮은 결과를 보였다. 여기서 특기할 만한 사항은 산화방지제의 함량이 미세하게 높은(1 phr) EV(A)는 EV에 비

해 상당히 낮은 모듈러스와 높은 신장율을 나타낸 점이다. 이는 산화방지제가 가교반응에 어떠한 형태로든 영향을 미친 것으로 생각되고, 이에 대한 자세한 메카니즘의 연구도 필요할 것으로 판단된다.

Fig. 3에는 동적특성으로써 온도에 따른 $\tan \delta$ 값의 변화를 도시하였다. 먼저 가교형태에 따라 유리전이 온도, T_g 는 -53~-48°C의 미세한 변화를 보였고, 황/촉진제 비율이 높은 Conv 가황계가 가장 높은 T_g 를, EV 가황계가 가장 낮은 T_g 를 나타내었다. 이는 Conv 가황계가 상대적으로 가교도가 높기 때문에 기인된 것으로

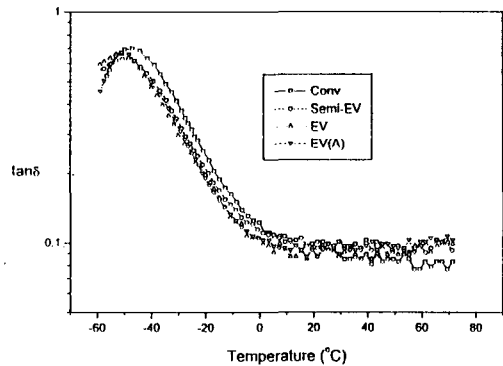


Fig. 3. Plots of $\tan \delta$ against temperature for natural rubber compounds vulcanized at 145°C.

생각된다. 또한 일반적인 고무재료의 사용온도 구간인 0°C 이상에서 점탄성적 에너지 손실 (hysteretic energy loss)과 관련되는 $\tan \delta$ 값은 Conv 가황계가 가장 낮았고, Semi-EV와 EV 가황계가 비교적 높은 값을 보였다. 이는 상대적으로 높은 가교도의 Conv 가황계의 경우 외부에서 가해지는 변형에 의한 사슬간 또는 사슬내 마찰손실의 기회가 Semi-EV나 EV 가황계보다 낮기 때문으로 판단된다.

2. 가황온도의 영향

일반적으로 고무재료의 가황온도를 증가시키면 기계적 강도의 하락을 초래하고, 특히 천연고무계 컴파운드의 경우 합성고무에 비해 그 하락 폭이 큰 것으로 알려져 있다.⁸ 이러한 특성을 조사하기 위해 가황온도 조건을 145, 155, 165°C로 달리하여 가교된 시편에 대한 물리적 특성을 Fig. 4~6에 나타내었다. 경도, 300% 모듈러스(300% 신장율에서의 응력), 파괴점에서의 인장강도 공히 가황온도가 증가함에 따라 감소하였고, Conv 가황계가 Semi-EV나 EV 가황계보다 큰 하락 폭을 나타내었다. 한편 노화방지제 함량이 EV 가황계보다 1phr 높은 EV(A) 가황계는 가황온도에 관계없이 거의 유사한 경도를 보이고 있어 가황온도의 변화에

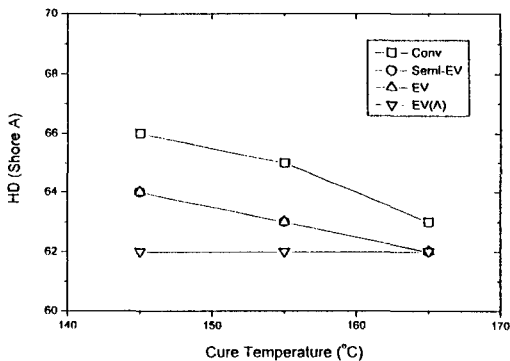


Fig. 4. Plots of hardness(HD) against cure temperature for various types of vulcanization.

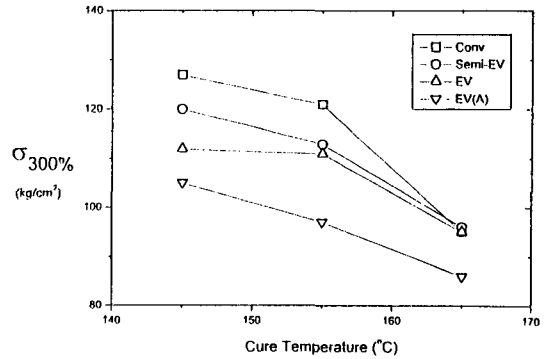


Fig. 5. Plots of stress at 300% strain against cure temperature for various types of vulcanization.

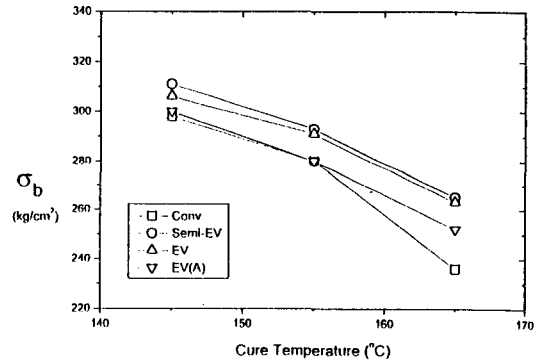


Fig. 6. Plots of tensile strength at break against cure temperature for various types of vulcanization.

가장 안정한 배합고무로 나타났다. 일반적으로 가황온도를 증가시키면 물성의 하락을 초래할 수 있는데, 그 이유로는 고분자 사슬의 구조변화나 가교구조와 가교도의 변화로 설명되고 있다.^{5,6,12} 특히 Conv 가황계의 경우 가황온도가 증가함에 따라 폴리설파이드(polysulfide) 가교구조에서 모노설파이드(monosulfide)나 디설파이드(disulfide) 가교형태로 전환되어 전체적인 가교도는 감소한다고 알려져 있다.¹ 한편, 일반적으로 Conv 가황계는 폴리설파이드 가교구조가 지배적인 반면, Semi-EV나 EV 가황계는 모노나 디설파이드 구조가 지배적인 것으로 알려

져 있다.¹⁴ 따라서 본 연구에서 관찰된 바와 같이 Conv 가황계가 Semi-EV나 EV 가황계에 비해 고온 가황온도 조건에서 상대적으로 높은 물성하락을 보이는 원인으로는 가황온도의 증가에 따라 폴리설파이드 가교형태가 모노나 디설파이드 가교형태로의 변화 가능성이 상대적으로 높고, 가교도의 변화(감소)가 상대적으로 크기 때문에 기인된 현상으로 판단된다.

3. 노화 저항성

Fig. 7, 8에는 가교형태 및 가황온도에 따른 인장강도와 신율에 대해 노화이전의 초기값에 대한 변화율을 노화시간의 함수로 각각 나타내었다. 그림에서 보는 것처럼 노화시간에 비례하여 인장강도와 신율은 가교형태에 관계없이 전체적으로 감소하는 경향을 보였고, 그 변화 정도는 가교형태에 따라 상당한 차이를 나타내었다. 즉, 105℃의 오븐(oven)에서 168분 동안 산소분위기에서 노화시킨 경우 Conv, Semi-EV, EV 가황계에 따라 인장강도는 27, 36, 50%로 그리고 신율은 22, 46, 63%로 각각 하락하였다. 이 결과로 미루어 폴리설파이드 형태의 가교구조가 지배적인 Conv 가황계는 모노나 디설파이드 형태의 가교구조가 지배적인 EV 가

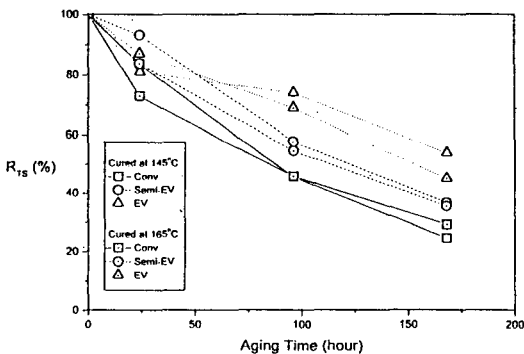


Fig. 7. Retention in tensile strength at break, R_{TS} , as a function of aging time for various types of vulcanization; open symbol; 145°C; dotted symbol; 165°C.

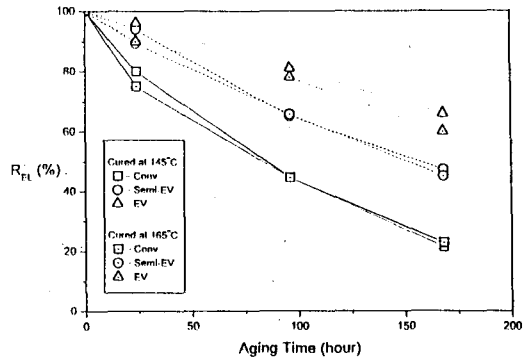


Fig. 8. Retention in elongation at break, R_{EL} , as a function of aging time for various types of vulcanization; Open symbol; 145°C; dotted symbol; 165°C.

황계에 비해 열노화에 의한 인장파괴 물성의 하락정도가 약 2배 높은 것으로 나타났다. 한편, 본 연구에서 조사한 가황온도 범위내에서 (145°C ~ 165°C) 노화저항성에 미치는 가황온도의 영향은 미세한 것으로 나타났다. 따라서 천연고무가 열노화에 약한 단점을 보완할 수 있는 가황계로는 Conv 가황계보다 Semi-EV나 EV 가황계가 보다 효과적이라 판단된다. 그러나 전술한 바와 같이 가황속진제에 비해 상대적으로 낮은 황을 사용하는 EV 가황계의 경우 전체 가교도 감소에 의한 물성 하락과,¹ EV 가황계가 피로저항 특성 측면에서 Conv 가황계보다 열세라는 점을¹¹ 천연고무 컴파운드의 설계시 고려하여야 할 것으로 생각된다.

IV. 결 론

천연고무 컴파운드에 대해 145°C에서의 가황 특성 조사결과 Conv 가황계가 Semi-EV나 EV 가황계에 비해 가황속도는 낮았으나 rheo-curve상의 최대 토크는 높았다. 인장특성으로는 Conv 가황계가 Semi-EV나 EV 가황계에 비해 전반적으로 높은 모듈러스를 나타내었고,

파괴점에서의 인장강도는 유사한 반면 신장율은 오히려 낮았다. 가황온도 증가에 따른 기계적 강도의 하락정도는 EV나 Semi-EV가 Conv 가황계 보다 낮아서 고온가교 조건에서 보다 적합한 가황계로 판단된다. 또한, 열노화에 대한 저항성 역시 Semi-EV나 EV 가황계가 Conv 가황계보다 우수한 것으로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 1999년도 전북대학교의 지원 연구비에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

1. B. H. To, *Rubber Division, American Chemical Society*, Anaheim, California, May 6-9, Paper No. Q, 1997.
2. C. T. Loo, *Polymer*, **15**, 357 (1974).
3. R. N. Datta and M. S. Ivany, *Tire Technology International 1995*, 100 (1995).
4. D. S. Tracey and I. J. Gardner, *Rubber Division, American Chemical Society*, Orlando, Florida, October 26-29, Paper No. 55, 1993.
5. J. R. Pyne, *J. Inst. Rubber Ind.*, **7**, 22 (1973).
6. C. M. Blow and C. T. Loo, *J. Inst. Rubber Ind.*, **7**, 205 (1973).
7. W. Y. Kim, D. S. Lee, Y. S. Kim, H. S. Kim, C. Nah, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **2(4)**, 356 (1991).
8. A. V. Chapman and M. Porter, in "Natural Rubber Science and Technology", A. D. Roberts Ed., Oxford University Press, New York, Chap. 12, 1988.
9. W. Y. Kim, D. S. Lee, and C. Nah, *Polymer(Korea)*, **13(7)**, 545 (1989).
10. E. T. McDonel, K. C. Baranwall, and J. C. Andries, in "Polymer Blends", D. R. Paul and S. Newmann Ed., Vol. 2, Academic Press, New York, Chap. 19, 1978.
11. S. G. Kim and S.-H. Lee, *Rubber Chem. Technol.*, **67**, 649 (1994).
12. L. A. Walker and W. F. Helt, III, *Rubber Chem. Technol.*, **59**, 285 (1986).
13. S. Lee and N. C. Park, *Elastomer(Korea)*, **33(5)**, 315 (1998).
14. L. Bateman, C. G. Moore, M. Porter, and B. Saville, in "The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances", L. Bateman Ed., John Wiley & Sons, New York, Chap. 15, 1963.