

## 가황천연고무의 저온 회복력에 관한 연구

윤 준 호 · 김 태 호<sup>†</sup>

성균관대학교 응용화학부 고분자 시스템 전공  
(2000년 12월 1일 접수)

### A Study on the Low Temperature Retraction of NR

Jun Ho Yun and Tae Ho Kim<sup>†</sup>

Department of Polymer Science & Engineering,  
SungKyunKwan University, Suwon, Kyunggi 440-746, Korea

(Received December 1, 2000)

요 약 : 가황천연고무를 제조할 때 가교제와 여러 첨가제의 배합비를 조절하여 그 배합비가 제품의 저온 회복력에 미치는 영향을 검토하였다. 가황천연고무를 200% 신장시킨 후 -40°C에서 24시간 유지시켜 복원력을 관찰하였다. 일정한 범위에서 황의 함량이 높아질수록, 또한 충전제의 함량은 적을수록 저온회복율은 향상되었다. 가황촉진제, 가소제와 가황촉진조제 등은 일정함량에서 최고치를 나타내었다. 과산화물을약간 첨가하였을 때 저온회복율은 보다 향상되었으나 가황시간은 보다 길어졌다. 최대의 복원력은 85%를 얻을 수 있었다.

ABSTRACT : Low temperature retraction characteristics were investigated on the cured natural rubber with various ratios of crosslinking agents, filler and additives. The cured natural rubber product was elongated about 200% at -40°C for 24 hours and then retracted. In a definite range, the retraction was increased as the sulfur to accelerator ratio increased and as the filler contents decreased. The retraction was maximum for a definite range of amount of accelerators, plasticizer and activator. Adding some peroxide additively retraction characteristics improved and curing time got longer.

Keywords : natural rubber(NR), crosslinking agent, low temperature retraction

### I. 서 론

낮은 온도에서 사용하는 장비는 내한성이 필수 조건이며 저온에서도 제품의 기능을 유지해야 한다. 그러기 위해서는 장비의 소재가 저온

으로 내려가도 물성변화가 없어야 한다. 현재 내한성이 부여된 소재가 개발이 되어 점차적으로 사용온도 범위를 넓히고 있다. 고무 소재는 사용온도가  $T_g$ 보다 더 높아야만 그 탄성을 유지하여 고무로서의 역할을 할 수 있다. 따라서 약 -50°C 전후의  $T_g$ 를 가지고 있는 천연고무(NR)<sup>1~5</sup>를 사용하게 되면 그에 가까운 온도의

<sup>†</sup>대표저자(e-mail : kimth@yurim.skku.ac.kr)

사용환경에서는 고무 탄성체로서의 기능이 저하된다. 현재 천연고무로서 상용화되어 있는 제품의 대부분이  $-40^{\circ}\text{C}$  정도의 환경에서 고무 탄성이 저하되어 그 기능을 다하지 못하고 있다.

천연고무 제품을  $-40^{\circ}\text{C}$ 에서 양쪽으로 약 200% 신장시켰을 때 원래 모양으로 돌아오는 회복율이 60% 이상 보이는 것이 드물고 대부분은 20%를 넘지 못한다. 일반 천연고무 제품은  $-20^{\circ}\text{C}$  이하로 내려가도 탄성을 잃고 회복이 되지 못한다.

따라서 본 연구에서는 최적 배합의 조성과 가황 조건을 도출하여 가용온도를 최대한 낮은 온도까지 내리고 그 최종 재료의 평가는 실제 사용 환경인  $-40^{\circ}\text{C}$ 에서 200% 신장시켜 24시간 유지 후 복원력이 80% 이상인 재료를 얻는 것에 목표를 두었다.

## II. 실험

### 1. 시편 준비

각종 배합제에 대한 저온 회복 특성을 알아보기 위해 가교제, 가황촉진제, 가소제, 가황촉진제, 충전제 등을 조절하여 그 영향을 정리하였다. Table 1의 내용을 기본 구조로 배합을 하여 NR(SMR#L)에 가교제로서 황의 함량을 조절하였으며 과산화물 가황도 같이 병용하여 그

Table 1. Recipe of Rubber Compound

Ingredients	Loading
Rubber base	100
Crosslinking agent	variable
Filler	variable
Accelerators	variable
Activator	variable
Plasticizers	variable
Antioxidant	3.0
Paraffin wax	0.5
Stearic acid	1.5

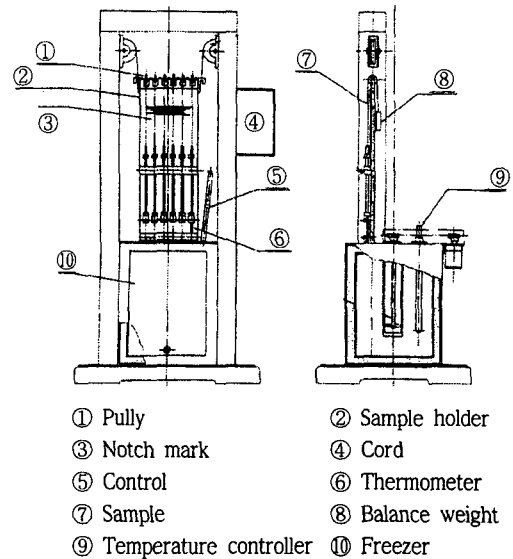


Fig. 1. The test system of low temperature-retraction.

의 영향을 보았다. 가황촉진제로는 ZnO를 사용하였고 가소제는 DOA와 TP-95의 함량비를 각각 조절하였다. 가황촉진제는 dibenzothiazyl disulfide(MBTS), cyclohexylamine-2-mercaptobenzothiazole(CBS), diphenylguanidine(DPG)를 병용하였다. 충전제로는  $\text{MgCO}_3$ 를 사용했다. 배합은 open roll mill을 사용하였고 press 가황을 하였으며 가황 온도는  $150^{\circ}\text{C}$ 으로 고정하여 가황시간을  $T\Delta 90 \times 1.2$ 을 기준으로 설정하였다. 이러한 각각의 배합들로 저온 회복에 대한 영향과 함께 인장강도, 신장율에 대한 경향도 살펴보았다.

### 2. 저온회복 시험

저온회복에 대한 실험은 한국산업규격 KS M6724에 의하였다(Fig. 1). 이것은 온도회복시험(temperature retraction test) 방법으로 신장된 고무가 저온에서 동결된 후 온도가 올라감에 따라 수축되는 정도를 측정하는 시험이다. 신장율은 실제 사용 환경인 200%까지 신장시켜 24시간 경과 후에 회복율을 측정하였다.

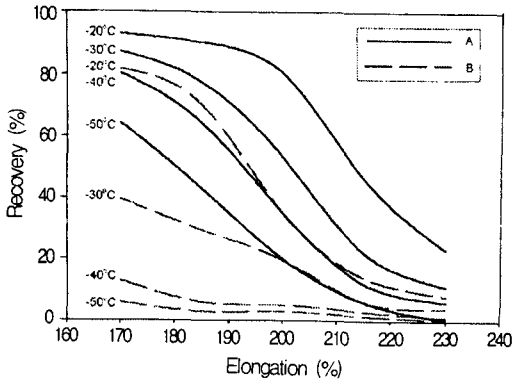


Fig. 2. Retraction after various expansions of sample A and B.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 저온회복율과 온도, 신장율과의 관계

NR의  $T_g$ 는 약  $-50 \sim -60^\circ\text{C}$  정도이다. 그러나 이에 근접한 온도에서 150% 이상 신장될 경우에는 분자 구조가 한쪽 방향으로 배열하게 되고 분자간 거리가 좁아져 응집 및 결정화 현상이 빠르게 일어나게 되어 고무탄성을 잃게 된다.<sup>1,6,7</sup> 이를 확인하기 위하여 적당한 회복율을 보이는 시료를 자체 제작하여 신장율에 따른 저온 회복율의 변화를 알아보는 실험을 하였고, 이를 회복율이 많이 떨어지는 제품의 경우와 비교하였다. 이로서 온도, 신장율 그리고 회복을 세가지에 관한 관계를 정리하였다. 이에 대한 실험 결과를 Fig. 2와 Table 2에 나타내었다.

Fig. 2의 A는 Table 2의 배합비로 제작한 시료를 이용하여 신장율을 변화시켜 이에 따른 저온 회복율을 각각 나타낸 것이고 B는 저온 회복력이 좋지 못한 제품을 실험한 것이다. 신장율을 170~215%까지 변화시켜 그에 따른 회복율의 변화와 온도에 따른 변화를 동시에 나타내었다. 자체 제작한 시료의 경우  $-40^\circ\text{C}$ 에서 170% 신장시켰을 때에는 약 80%까지 회복율을 보여 고무 탄성을 유지하였으나 신장율을

Table 2. The Properties of NR Compound as a Function of Expansion Ratio

Expansion (%)	170	185	200	215	235
Retraction (%)	80	64	35	12	6
NR : 100, S : 2.2, St-acid : 1.5, ZnO : 2, TP-95 : 5, Acc. : 1.6, Filler : 3					

200%로 늘렸을 경우 탄성을 점차 잃게 되어 회복율이 50%이하로 떨어졌다. 215%까지 신장시켰을 때는 10% 대로 급격히 떨어지는 것으로 보아 신장율이 커질수록 회복율은 떨어진다는 것을 알 수 있다. 이보다 물성이 떨어지는 시료 B의 실험에서는  $-40^\circ\text{C}$  이하에서는 모두 10% 내외이거나 그 이하의 회복율을 보였다.  $-30^\circ\text{C}$ 에서는 신장율이 작은 시료는 서서히 회복이 시작되었으나 200% 이상 신장시킨 시료는 여전히 회복되지 않았다. 이 격차는  $-20^\circ\text{C}$ 에서 더욱 벌어져 회복율은 신장율에 크게 의존하는 것을 극단적으로 보여준다. 참고로 이 두가지 실험 모두 온도를 상온으로 올렸을 경우에는 모든 시료가 본래의 모습으로 회복이 되었으므로 위의 결과는 소성변형은 일어나지 않은 것으로 확인되었다. 그리고 저온에서 신장율이 커질수록 분자간 결정화 현상으로 고무탄성을 잃는 현상이 확인되어,  $T_g$ 에 영향을 주는 것으로 판명되었다.

이 실험의 결과는 고무 제품의 저온 회복율은 온도와 밀접한 관계를 가지고 있음을 보여 줄 뿐만 아니라, 고무 탄성거동과 시료의 신장율과도 밀접한 관계가 있음을 증명한다. 따라서 고무 제품의 사용환경은 온도 뿐 아니라 제품의 신장율의 한계도 함께 고려되어야 한다.

#### 2. 황 가황에 대한 영향

고무 탄성은 가교의 밀도와 구조에 대한 밀접한 관련을 가지고 있다. Table 1에 나타낸 기본구조에 대한 황의 함량비를 변경 적용한

Table 3. The Properties of NR Compound as a Function of Sulfur

S (phr)	1.0	1.5	1.8	2.0	2.2	2.5	2.7
Retraction(%)	27	35	31	71	75	86	85
Tensile strength (kg/cm <sup>2</sup> )	190	251	256	305	293	310	310
Extension ratio (%)	680	720	680	610	700	620	680

NR : 100, St-acid : 1.5, ZnO : 2,  
TP-95 : 5, Acc. : 1.6

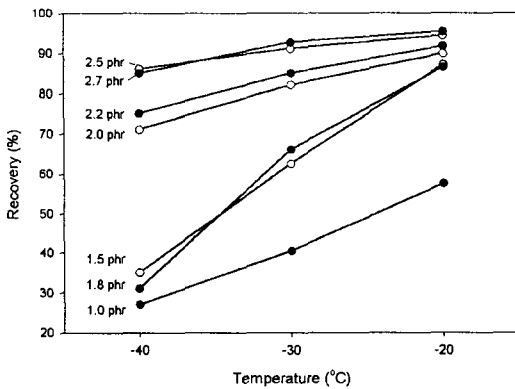


Fig. 3. Retraction with temperature on the various sulfur contents.

물성을 Table 3에 나타내었고, 각 온도별 회복율을 Fig. 3에 나타내었다. 황의 함량이 1.8phr까지는 30% 대에 머무르고 있으나 2.0phr 부터는 70% 이상으로 좋아지는 것을 볼 수 있다. 2.5phr에서 가장 좋은 값을 보여 저온 회복율이 86%까지 올라갔다. 본 결과는 가교밀도와 저온 회복율과의 관계를 보여주는 것으로 가황을 함으로써 분자간의 가교가 일어나게 되는데 이러한 3차원적 망목상 구조는 분자들의 자유로운 mobility를 제한하고 분자간에 결정화 경향을 감소시킨다. 따라서 황의 함량을 높이는 것은 가교 밀도가 높아짐으로 해서 결정화 속도를 지연시키는 효과를 나타낸다. 황의 함량비가 높을수록 신장율은 낮아지는 경향을 보이

Table 4. The Properties of NR Compound as a Function of Filler

MgCO <sub>3</sub> (phr)	0	1	3	5	10	15
Retraction (%)	86	75	15	8	8	6
Tensile strength (kg/cm <sup>2</sup> )	310	310	300	339	337	348
Hardness (Shore A)	41	43	44	45	46	47

NR : 100, S : 2.2, St-acid : 1.5, ZnO : 2,  
TP-95 : 5, Acc. : 1.6

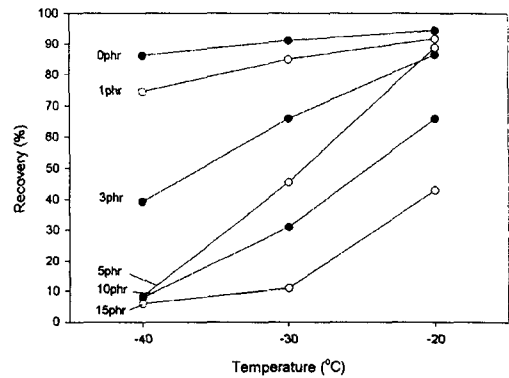


Fig. 4. Retraction with temperature on the various filler contents.

는 반면 인장강도는 높아지는 것을 볼 수 있다. 이것 또한 가교도가 높아져 기계적 물성이 좋아지기 때문이다.<sup>1</sup>

### 3. 충전제에 대한 영향

충전제로서 MgCO<sub>3</sub>를 사용하여 0, 1, 3, 5 phr의 비율로서 그 영향을 보았다. 결과 값을 Table 4에 나타내었고, 저온 회복율에 대한 영향을 Fig. 4에 나타내었다. 충전제가 5phr 함유되었을 때 10% 이하의 회복율을 보였으나 함량이 줄어들수록 회복율이 향상하는 것을 보여 1phr에서 75%, 충전제를 넣지 않았을 경우에 86%까지 올라갔다. 이와 같이 충전제의 양이 적을수록 좋은 회복율을 보였는데, 보강제, 증량제로서 사용하는 충전제는 보통 인장응력 및

Table 5. The Properties of NR Compound as a Function of 3M

3M (phr)	0	2.5	5.0	7.5
Retraction (%)	75	83	83	83
Tensile strength (kg/cm <sup>2</sup> )	310	320	297	258
Extension ratio (%)	710	620	650	600
T△90	6:42	7:29	8:37	10:11

NR : 100, S : 2.2, St-acid : 1.5, ZnO : 2,  
TP-95 : 5, Acc : 1.6

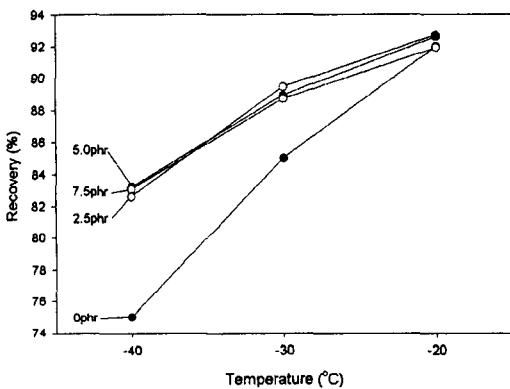


Fig. 5. Retraction with temperature on the various 3M contents.

인장강도 강화용으로 많이 쓰이나 내한성을 저해하는 것으로 나타났다. 충전제의 표면 상태에 따라 충전제와 고무 분자간의 화학적 흡착 현상이 일어나게 되는데, 충전제 입자의 표면에너지는 충전제 사용에 있어서 충분히 고려되어야 할 것이다.<sup>8</sup> 이러한 고무분자와 충전제 간의 흡착 현상이 저온 회복율에 악영향을 미치는 결과를 알 수 있다. 충전제의 함량이 적을수록 좋은 결과를 나타내었다.

4. 과산화물 가황에 대한 영향

황 단일가교가 곤란한 경우에 한하여 과산화물을 병용하여왔으나, 최근에는 황가황을 주로 하는 고무에도 이용되고 있다. -O-O-결합이 분

해되어 가교 반응에 참여하게 되는데, -O-O-는 열분해를 할 경우에는 균일하게 분해하게 된다. 이를 이용할 경우 인장강도 및 기타 물성에도 효과를 기대할 수 있다.<sup>1,9</sup> 과산화물 가황을 본 연구에도 적용, 황 2.2 phr과 병용하여 1,1-bis-t-butylperoxy-3,3,5-trimethyl cyclohexane(3M)의 함량비에 대한 영향을 검토하였다. 함량비에 대한 저온회복을 및 기계적 물성을 Table 5에 나타내었고, 저온 회복율에 대한 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 2.5phr에서 83%의 회복율을 보였고 그 이상부터는 더 향상되지 않았다. 3M이 병용되었을 경우 저온 회복을 및 인장강도가 높아지는 것을 확인하였다. 황과 마찬가지로 이 경우에도 가교도와의 관계로 추론할 수 있다. 함량비가 높아질수록 신장율이 낮아지는 것 또한 가교도가 높아짐으로 인한 것으로 해석 될 수 있다. 가교도가 포화 상태를 넘은 2.5 phr부터는 더 이상 물성 향상이 보이지 않았다. T△90은 함량비에 비례하여 길어졌다. 이는 가교시간이 길어지는 성향을 보이기 때문이다.<sup>1,9</sup> 이러한 점은 생산성을 떨어뜨리는 요인으로 작용하므로 고려하여야 할 것으로 사료된다.

5. 가황촉진조제에 대한 영향

Stearic acid 1.5phr과 함께 가황촉진조제로서 ZnO를 사용하여 함량비를 0, 1, 2, 3, 5 및 7 phr로 조절하였다. ZnO의 함량비에 따른 저온 회복율 및 기계적 물성에 대한 표를 Table 6에

Table 6. The Properties of NR Compound as a Function of ZnO

ZnO (phr)	0	1	2	3	5	7
Retraction (%)	33	31	83	80	79	79
Tensile strength (kg/cm <sup>2</sup> )	181	185	297	327	330	310
Extension ratio (%)	590	650	650	630	670	600

NR : 100, S : 2.2, St-acid : 1.5, TP-95 : 5,  
Acc. : 1.6

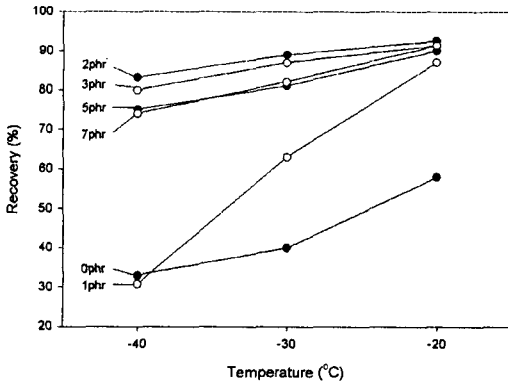


Fig. 6. Retraction with temperature on the various ZnO contents.

나타내었고 저온 회복율을 Fig. 6에 나타내었다. 0과 1 phr에서는 낮은 값을 보이다가 2 phr에서 최고치를 보이고 그 이상에서는 다시 떨어지는 경향을 보였다. ZnO는 촉진제로서의 역할과 non-black 충전제로서의 역할을 동시에 한다.<sup>1,9</sup> 즉, 과량으로 배합되었을 경우 충전제로서의 역할이 비중이 커져 저온회복율에 악영향을 미치는 것을 알 수 있다.

6. 가소제에 대한 영향

TP-95와 DOA 두 종류 가소제를 사용하여 종류별 영향을 보았다. 또한 각각의 함량비도 조절하여 정량에 대한 영향도 보았다. TP-95에 대한 물성영향은 Table 7에 나타내었고 저온

Table 7. The Properties as a Function of TP-95

TP-95 (phr)	0	2.5	5	7.5
Retraction (%)	79	77	82	67
Tensile strength (kg/cm <sup>2</sup> )	274	291	303	285
Extension ratio (%)	650	580	580	530

NR : 100, S : 2.2, 3M : 5, St-acid : 1.5,  
ZnO : 2, Acc. : 1.6

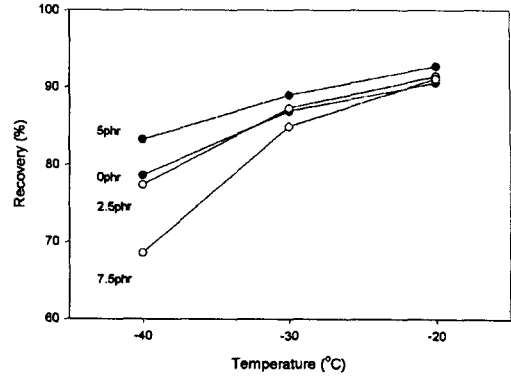


Fig. 7. Retraction with temperature on the various TP-95 contents.

Table 8. The Properties of NR Compound as a Function of DOA

DOA (phr)	0	2.5	5	7.5
Retraction (%)	79	73	72	73
Tensile strength (kg/cm <sup>2</sup> )	274	301	281	274
Extension ratio (%)	650	610	600	580

NR : 100, S : 2.2, 3M : 5, St-acid : 1.5,  
ZnO : 2, Acc. : 1.6

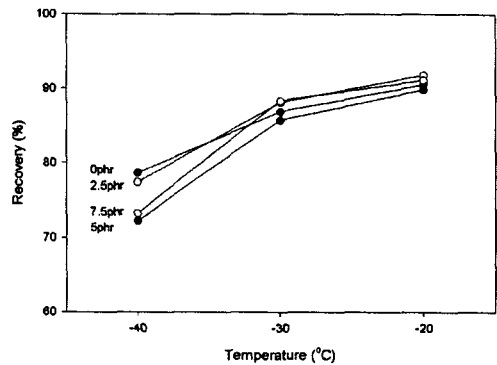


Fig. 8. Retraction with temperature on the various DOA contents.

회복율은 Fig. 7에 나타내었다. 또한 DOA에 대한 물성영향은 Table 8에, 저온 회복율은 Fig. 8에 나타내었다. 가소제의 사용은 고무 분자와

Table 9. The Properties of NR Compound as a Function of Accelerator

DM	0.1	0.3	0.5	0.7
CZ	0.5	0.8	1.0	1.2
D (phr)	0.3	0.5	0.7	0.9
Retraction (%)	72	83	83	84
T△90	9:56	7:17	5:01	3:54
NR : 100, S : 2.2, 3M : 5, St-acid : 1.5, ZnO : 2, TP-95 : 5				

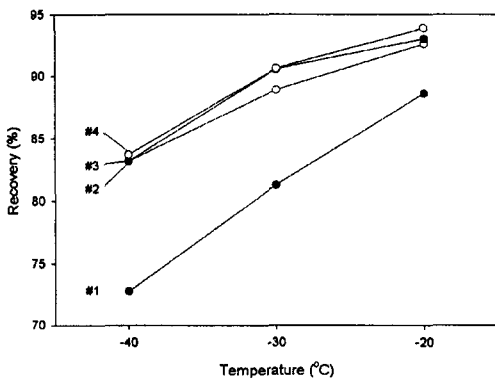


Fig. 9. Retraction with temperature on the various accelerator contents; MBTS: CBS: DPG = 0.1:0.5:0.3(#1), 0.3:0.8:0.5(#2), 0.5:1.0:0.7(#3), 0.7:1.2:0.9(#4).

충전제 등의 배합제 간의 응집현상을 저해하여 결정 생성을 지연시킨다. 충전제가 들어가지 않은 순고무배합에서는 가소제의 영향은 적은 것으로 나타났다. 함량비에 따른 영향은 별로 없는 것으로 보이는 반면에 DOA보다는 TP-95가 저온 회복력에 약간의 우위를 보였다.

### 7. 촉진제에 대한 영향

황 2.2 phr과 3M 5 phr의 병용에 대한 촉진제의 영향을 보았다. 강촉진제로서 MBTS와 CBS를 사용하였고 염기성 촉진제로 활성화시키기 위해 DPG를 병용하였다. 강촉진제인 MBTS와 CBS는 인장강도 및 높은 modulus의 특징으로서 본 연구의 촉진제로서 적합하였다.<sup>1,10</sup> 두

가지 촉진제 모두 평탄한 가황시간으로 조절이 용이하여 균일한 가교를 이루기 위해 선택한 촉진제이다. 시료 내에 가교의 편차가 크면 가교가 이루어지지 않은 부분으로 인하여 저온 회복율이 떨어지기 때문이다. MBTS: CBS: DPG = 0.1:0.5:0.3, 0.3:0.8:0.5, 0.5:1.0:0.7, 0.7:1.2:0.9의 비에 대한 물성 영향을 Table 9에 나타내었고 저온 회복율도 Fig. 9에 나타내었다. 촉진제의 함량 증가에 따라 저온 회복율도 함께 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 역시 마찬가지로 특정 비율이 지나면 물성 향상이 일정해지는 결과를 보였다. 반면 T△90은 약 10분에서 4분까지 함량에 비례하여 계속적으로 짧아지는 것을 보인다.

## IV. 결 론

천연고무에 대한 가교제, 가황촉진제, 가소제, 가황촉진제 및 충전제 등의 함량비 변화로 가황고무의 저온 회복 특성을 알아보았다. 저온 회복율은 촉진제에 대한 황 함량비가 높을수록 좋은 것으로 나타났다. 황의 함량이 2.5phr에서 86%의 회복율을 보였고 더 넣어도 86%로 그 이상의 향상은 나타나지 않는 것으로 보아 2.5phr 정도가 최적 비율로 판단된다. 과산화물 가황으로의 3M은 0.25 phr 이상 사용하여야 응용이 가능하다는 것을 알 수 있었다. 단, 3M의 병용은 균일한 가황조건이 필요하며 저온 회복율과 가황 시간 두 가지 측면을 모두 고려해 볼 때 그의 함량은 2.5~5.0 phr정도가 적정량으로 보인다. 생산성의 측면을 더욱 고려한다면 과산화물을 제외하고 황의 비율을 높여도 무방하나, 약간의 내열성 및 기계적 물성의 저하가 우려된다. 가황촉진제인 ZnO는 약 2 phr의 함량이 사용되었을 때, 가소제로는 TP-95가 5 phr의 함량이 사용되었을 때 가장 좋은 결과를 나타내었다. 충전제는 넣지 않았을 때가 가장 높은 회복율을 보였다. 촉진제는 MBTS를

0.3, CBS를 0.8, DPG를 0.5 phr을 넣었을 때가 적정량으로 나타났으나, 가황 시간의 단축을 위한 초과 사용도 고려할 수 있을 것으로 사료된다. 본 실험으로 가황천연고무제품의 저온 회복율을 극대화할 수 있었으며 인장강도, 인열강도 및 인장응력 또한 사용여건에 충분히 부합하였다.

## VI. 참고 문헌

1. C. M. Blow and C. Hepburn, "Rubber Technology and Manufacture", 2nd ed., Butterworth Scientific, p. 22-25, p. 201, p. 227, 1982.
2. A. V. Chapman and M. Porter, "Natural Rubber Science and Technology", Oxford University Press, New York, 1988.
3. R. D. Leaversugh, *Morden Plastics*, **40**, (1991).
4. Akira Miyake, *Plastic Age*, **38**, 127, 1992.
5. M. J. R. Loadman, "Analysis of Rubber and Rubber-like Polymers", 4 ed., p. 31~79, Academic Publishers, UK, 1998.
6. A. T. DiBenedetto, "The Structure and Properties of Materials", p. 241~248, McGraw-Hill, New York, 1967.
7. D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", 3 ed., p. 22~29, p. 423, Elsevier Science Publishers, New York, 1990.
8. G. Kraus, "Reinforcement of Elastomers", p. 125, Wiley & Sons, USA, 1965.
9. Fred W. Barlow, "Rubber Compounding", 2nd ed., p. 95, p. 117, Marcel Dekker, New York, 1993.
10. G. Alliger and I. J. Sjothun, "Vulcanization of Elastomers", Chap. 5, Reinhold Publishing Co., New York, 1964.