

가공조제가 Styrene-Butadiene Rubber 배합고무의 유변특성 및 기계적 물성에 미치는 영향

강 용 구* · 정 훈* · 김 태 년** · 김 완 두*** · 나 창 운†

*넥센타이어 기술연구소, **우석대학교 의상주택학부,

***한국기계연구원 고무역학연구실, 전북대학교 신소재공학부

(2002년 3월 5일 접수, 2002년 3월 20일 수정, 2002년 3월 23일 채택)

Effect of Process Aids on Rheological and Mechanical Properties of Styrene-Butadiene Rubber Compound

Yong Gu Kang*, Hoon Jung*, Tae Nyun Kim**,
Wan Doo Kim***, Changwoon Nah†

*R&D Center of Nexen Tire Company, Kyungnam 626-230, Korea

**Department of Textile and Clothing, College of Engineering,
Woosuk University, Wanju-gun 565-701, Korea

***Rubber Mechanics Lab., Korea Institute of Machinery &
Materials, Daejeon 305-343, Korea

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

(Received March 5, 2002, Revised March 20, 2002, Accepted March 23, 2002)

요약 : 공정조제의 성분 및 함량이 styrene-butadiene rubber (SBR) 배합고무의 유변학적 특성과 기계적 물성에 미치는 영향을 조사하였다. 공정조제로 지방산, 지방산 유도 금속염, 에스테르, 알코올, 아마이드 성분을 단독 혹은 혼합한 5종의 상용제품을 선택하였다. 공정조제 첨가에 따른 무니점도와 전단점도의 감소는 금속염이 주성분인 공정조제가 가장 컸고, 고분자량의 지방산 알콜이나 에스테르의 함량이 높은 공정조제가 낮았다. 공정조제의 함량증가에 따라 인장 모듈러스는 감소하고, 발열은 증가하는 경향을 나타내었지만, 극한물성인 인장강도와 파단신장율에는 그다지 큰 영향을 미치지 않았다.

ABSTRACT : Effects of type and loading level of process aids on the rheological and mechanical properties of styrene-butadiene rubber (SBR) compound were investigated. Five commercial grades of process aids composed of fatty acids and their various derivatives such as metal salts, esters, alcohols and amides were selected. The reduction in Mooney and shear viscosities was higher for metal salt-type process aids, but lower for the process aids containing high molecular weight fatty acid alcohols and esters with increasing the loading of process aids. Tensile modulus generally decreased, while heat-build-up increased with increased process aids content. No considerable effect was observed for ultimate properties such as tensile strength and elongation at break.

Keywords : process aids, fatty acid, styrene-butadiene rubber, rheological property and mechanical property

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

I. 서 론

대부분의 고무재료는 원료고무에 여러가지 첨가제가 함유된 배합고무의 형태로 사용되기 때문에 원하는 성능을 얻기 위한 전제조건으로써 균일한 혼합이 요구된다. 또한 고무재료는 열가소성 수지와 같은 다른 고분자 재료에 비해 높은 탄성과 점도를 지니고 있으므로 혼합, 압출, 압연 (calendering) 등과 같은 가공공정에서 에너지 소모가 크고, 발생되는 열로 인해 공정상의 여러 가지 문제를 야기시켜 결국 최종 제품의 품질에 악 영향을 끼칠 수 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위해 고무산업에서는 원료고무를 물리화학적으로 소련 (mastication) 하거나 다양한 형태의 공정조제 (process aids)를 사용하고 있다.¹

공정조제를 사용함으로써 얻을 수 있는 주요 효과로는 혼합공정에서 보다 높은 컴파운드의 균일성을 얻을 수 있고, 보강제나 충전제와 같은 첨가제를 보다 용이하게 분산시킬 수 있어 혼합시간을 단축시킬 수 있고, 혼합공정상의 높은 발열을 어느 정도 억제하는 효과를 거둘 수 있다. 한편, 압출이나 압연 (calendering) 공정에서는 흐름특성을 개선하여 압출량을 증가시키고, 온도의 상승을 방지할 수 있으며, 그 외에도 롤 (roll) 공정에서는 고무가 설비에 달라붙는 현상을 완화시켜 작업성을 개선할 수 있다.

공정조제로는 용도에 따라 화학적 분해제 (chemical peptizers), 공정오일 (process oil), 수지 (resin), 저분자량의 고분자나 지방산 등이 사용되어 왔다. 그러나 최근 고성능 고무제품의 사용이 증가하면서 종래의 단일 공정조제로는 까다로운 공정성을 만족시킬 수 없기 때문에 새로운 공정조제의 개발 연구가 활발히 진행되고 있다.^{1,2} 현재 상업적으로 이용가능한 공정조제로는 지방산이나 지방산 금속염 (fatty acid metal soaps), 지방산 알코올 (fatty alcohol), 지방산 에스테르 (fatty acid esters), 지방산 아미드 (fatty amides) 등의 지방산 유도체의 혼합 형태가 대부분을 이루고 있다.^{1,2} 이러한 제품들은 지방산의 분자량이나 불포화도, 금속염의 금속성분 (아연, 칼슘, 칼륨 등), 극성그룹 (금속, 알코올, 아

미드, 에스테르 등) 등이 달라 원료고무의 종류에 따라 작용하는 특성이 달라지므로 사용목적에 따라 적합한 제품을 선택하는 것이 매우 중요하다.

한편, 배합고무내에서 공정조제의 작용메카니즘은 크게 두 가지로 분류할 수 있다. 즉, 고무와의 친화도가 높은 형태로써 고무내부에 침투하여 사슬간 마찰을 낮추어 윤택작용을 하는 것과 고무와의 친화도가 낮은 형태로써 공정조제가 고무 표면으로 이동하여 각 구성 재료간 또는 설비와의 마찰을 낮추어 주는 것이 있다.³ 일반적으로 혼합특성을 극대화하기 위하여 상기 메카니즘이 동시에 작용할 수 있도록 각 공정조제를 혼합하여 사용한다.

지금까지 공정조제에 관련된 연구는 천연고무나 ethylene-propylene-diene termonomer (EPDM)와 같이 비교적 가공이 까다로운 고무에 집중되어 왔고, 그러나 매우 빈약한 실정이다.

본 연구에서는 styrene-butadiene rubber (SBR) 배합고무에 5종류의 혼합형 공정조제를 1~3 phr 적용한 후, 배합고무의 유변학적 거동과 가황특성 및 기계적 물성을 조사하였다.

II. 실험

1. 재료 및 시편 준비

본 실험에 사용된 5종류의 공정조제들을 Table 1에 정리하였다. 기타 배합고무에 사용된 원료고무와 첨가제들은 상용제품들을 별도의 정제나 처리 없이 그대로 사용하였다. 실험에 사용된 재료들과 혼합고무의 조성은 Table 2에 정리하였다. 공정조제의 함량을 각각 1, 2, 3 phr 변량하였고, 각 물성 결과를 공정조제를 첨가하지 않은 고무컴파운드와 비교하였다.

배합고무의 혼합은 내부혼합기 (82 BR Banbury, Farrel)의 로터 (rotor) 속도를 60 rpm으로 유지하면서 고무와 카본블랙, 산화아연, 스테아린산, 공정조제를 동시에 투입하고 온도가 150℃를 넘지 않도록 조절하면서 210 sec 동안 혼합한 후 롤밀 (roll-mill)을 이용하여 2 mm 두께로 고무쉬트 (rubber sheet)를 제조하였다. 내부혼합기를 이용하여 1차

Table 1. Process Aids Selected in This Study

Type	Composition	Carbon Number*	Maker
A	Fatty acid (50 wt%) Higher molecular weight alcohols (15 wt%) Zinc soaps (10 wt%) Inorganic silica carrier (25 wt%)	30-34	Kettlitz Dispergator FL
B	Zinc soaps (80 wt%) Potassium soaps (20 wt%)	16-18	Schill+Seilacher Struk Tol EF-44
C	Fatty acid (5 wt%) Zinc soaps (45 wt%) High molecular weight alcohol (20 wt%) Inorganic CaCO ₃ carrier (30 wt%)	30-34	Schill+Seilacher Struk Tol W-33F
D	High molecular weight fatty acid esters (65 wt%) Inorganic CaCO ₃ carrier (35 wt%)	30-34	Schill+Seilacher Struk Tol Wb-215
E	Calcium soaps (50 wt%) Saturated fatty acid amides (50 wt%)	16-18	Schill+Seilacher Struk Tol Wb-16

*Number of carbon in fatty acids.

Table 2. Compound Formulation of SBR Compounds Investigated

Ingredients	Loading (phr)	Maker
SBR-1502	100	금호석유화학(주)
Zinc oxide	3	한일아연화
Stearic acid	1	평화유지
Carbon black (N330)	50	Korea Carbon Black Co.
Sulfur	1.75	미원상사
TBBS*	1.0	Flexsys Co.
Process aids	0, 1, 2, 3	Five types (see Table 1)

**N-t*-butylbenzothiazole sulfenamide

혼합된 고무에 다시 가황제와 촉진제를 첨가하고 로터속도를 20 rpm, 온도는 100°C가 넘지 않도록 조절하면서 120 sec 동안 혼합한 후 롤밀에서 2 mm 고무쉬트로 가공하여 24시간 방치한 후 제반 가공성 및 물성시험에 사용하였다.

2. 가공성 및 기계적 물성

배합고무의 가공성은 무니 (Mooney) 점도계 (Model SMV-201, Shimadzu)를 이용하여 조사하였고, 125°C 에서 1분간의 예열을 거쳐 4분 후에 측

정된 무니점도 (ML₁₊₄@125°C)를 얻었다. 압출특성은 Haake torque rheometer (Polylab System RC3009, Haake)를 이용하여 측정하였다. 측정시 모세관의 직경은 2 mm이고 길이와 직경비 (L/D)는 10인 것을 사용하였다. 바렐 (barrel)과 다이 (die) 온도는 각각 70°C와 110°C로 조절하였다. 압출기의 스크류 (screw)의 회전속도를 10, 20, 30 rpm으로 변화 시켜가면서 압출되는 고무량으로부터 전단속도를 파악하였고, 바렐에서 측정된 전단응력과 관계로부터 겔보기 점도를 구하였다. 전단속도나 전단응력에 대한 보정은 하지않았기 때문에 본 실험에서 보고된 유변학적 결과들은 겔보기 값을 나타내고 있다.

가황특성은 진동원판형 레오미터 (ODR R-2000E, Monsanto)를 이용하여 165°C에서 조사하였고, 결정된 최적가황시간을 이용하여 기계적 물성측정에 필요한 고무시험편을 가압프레스로 제조하였다. 고무컴파운드의 인장시험은 ASTM D 3182에 따라 실시하였다. 인장시험기 (Instron-4301, Instron)를 이용하여 응력-변형 곡선을 조사하였고, 이로부터 탄성율, 인장강도 및 파단신장률을 측정하였다. 경도는 경도계 (Shore A, Durometer)를 사용하여 측정하

였다. 고무컴파운드의 발열특성은 발열시험기 (Ueshima FT-101)를 이용하여 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 유변학적 특성

Figure 1과 2에 최종배합고무와 카본블랙 마스터 배치 (master batch)의 125°C 무니 (Mooney) 점도를 각각 나타내었다. Figure 1에서 최종배합물의 무니 점도는 공정조제의 함량이 증가함에 따라 감소하였다. 점도감소의 정도는 SBR-B와 SBR-E가 가장 크고 SBR-D가 비교적 작은 결과를 보였고, SBR-A와 SBR-C는 중간정도의 감소경향을 나타내었다. SBR-D가 가장 작은 점도감소를 보이는 원인은 Table 1에 나타난 바와 같이 D형 공정조제는 분자량이 큰 지방산 에스터의 함량이 65 wt% 로써 높기 때문으로 생각되고, A와 C형의 경우도 분자량이 큰 지방산 알콜을 함유하고 있기 때문에 비교적 점도하락 폭이 낮은 것으로 판단된다. 한편, SBR-B와 SBR-E의 경우 B와 E형 공정조제의 지방산 분자량이 상대적으로 작기 때문에 큰 점도하락을 보인 것으로 해석할 수 있다.

한편, Figure 2에 나타난 바와 같이 카본블랙 마스터배치의 경우 공정조제의 함량증가에 따라 SBR-E만이 무니점도의 선형적인 감소를 보였고, SBR-D와 SBR-C의 경우 미세하지만 지속적인 증가를 나타내었고, SBR-A와 SBR-B는 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보여서 전술한 최종배합고무의 경우와는 상당한 차이를 보였다. 이러한 결과는 공정조제를 사용함으로써 카본블랙의 분산속도가 달라지기 때문에 나타나는 거동으로 생각된다. 일반적으로 고무컴파운드를 혼합할 때 카본블랙이 고무메트릭스로 혼합되면 혼합된 카본블랙 양만큼 고무컴파운드의 점도는 상승하고, 계속되는 혼합과정에서 혼합된 카본블랙이 더 작은 입자상태로 분산되면서 다시 점도가 감소한다고 알려져 있다.^{4,12} E형 공정조제의 경우 고무에 대한 용해도가 낮고, 외부 이형작용이 큰 아미드 계열로 구성되어있어 전술한 카본블랙 혼입 및 분산에 의한 점도의 영향 보다는 외부 이형작용에 의한 점도의 하락이

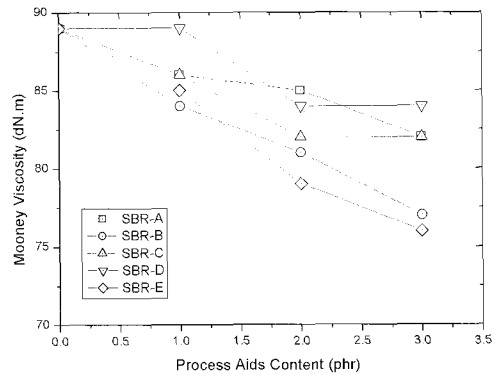


Figure 1. Mooney viscosity (ML₁₊₄ @125°C) versus process aids content for finally-mixed rubber compounds.

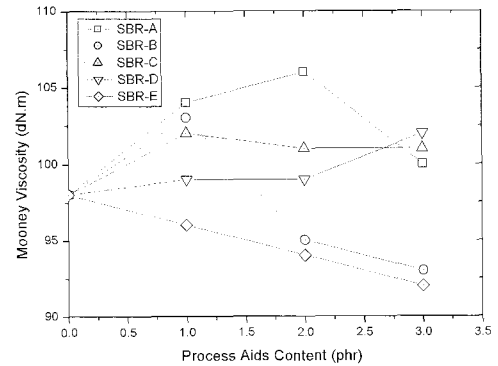


Figure 2. Mooney viscosity (ML₁₊₄ @125°C) versus process aids content for carbon black master-batches.

우세하기 때문인 것으로 판단된다. B형 공정조제는 분자량이 작은 금속염으로 구성되어있어 점도하락의 효과가 클 것으로 예상되었지만, 낮은 함량에서는 오히려 증가하다가 추가적인 공정조제 함량 증가에 따라 다시 감소하였다. 이는 낮은 함량의 공정조제에서는 카본블랙 혼입에 의한 점도상승 효과가 공정조제에 의한 점도감소 효과를 능가하기 때문인 것으로 판단된다. A형 공정조제인 경우는 더 높은 공정조제 함량에서 최대 점도를 나타내었고, C와 D형은 지속적인 점도증가를 보였는데, 이는 분자량이 큰 지방산의 함량이 증가함에 따라 공정조제의 첨가에 의한 점도감소 효과가 카본블랙 혼입에 의한 점도증가 효과에 비해 상대적으로 작기 때문으로 판단된다. 그러나 배합시간이

충분하여 카본블랙이 고르게 분산되어있는 최종배합고무에서는 공정조제의 영향만이 존재하여 Figure 1에서와 같이 전체적으로 공정조제 함량증가에 따라 점도가 감소하는 경향을 보이고 있다.

일반적으로 고분자 용융체는 비뉴턴 (non-Newtonian) 유체의 거동을 나타내기 때문에 점도는 전단속도 (shear rate)에 의존한다.¹⁵ 또한 무니점도계의 경우 약 10 sec⁻¹의 일정한 전단속도에서 측정된다. 따라서 보다 광범위한 전단속도 범위에서의 점도를 조사하기위해 모세관 레오미터 (Haake Rheocord)를 이용하여 공정조제별 고무컴파운드의 유변학적 거동을 조사하였다. Figure 3에는 각 공정조제가 3 phr 함유된 고무컴파운드에 대한 전단응력과 전단속도를 도시하였다. 모든 경우에 있어서 직선의 관계식을 보였고, 직선의 기울기는 실험오차범위에서 크게 변하지 않았다. 이는 본 실험에서 적용한 전단속도 범위에서 고무컴파운드가 power-law 거동을 따르는 것으로 해석할 수 있다. 또한 공정조제를 함유한 경우가 함유하지 않은 경우 (SBR-Pure)에 비해 전체적으로 낮은 전단응력을 보였다. 전단응력과 전단속도로부터 전단점도를 얻었고 이를 전단속도에 대하여 Figure 4에 도시하였다. 모든 컴파운드에서 전단속도 증가에 따라 점도가 감소하는 전형적인 전단묽어짐 (shear-thinning) 거동을 보였다.¹⁵ 또한 점도감소의 정도는 무니점도의 경향과 유사하게 SBR-E > SBR-B > SBR-A ≈ SBR-C ≈ SBR-D의 순으로 크게 나타났다. 이러한 결과로부터 아마드계 지방산과 금속염이 알코올 및 에스터계 지방산보다 공정성 측면에서는 유리하고, 지방산의 분자량이 낮을수록 우수한 공정성을 보이는 것을 알 수 있었다.

2. 기계적 물성

Figure 5에는 가황 레오미터 (cure rheometer)의 결과로부터 10% 가황에 소요되는 시간 (t₁₀)을 가공조제의 함량에 대해 도시하였다. 가공조제의 함량증가에 따라 SBR-B는 가황시간이 짧아진 반면, SBR-D는 지연되었고, 나머지의 경우는 큰 영향을 나타내지 않았다. SBR-B의 경우 가공조제의 성분이 금속염으로만 구성되어있어 이들이 zinc stearate

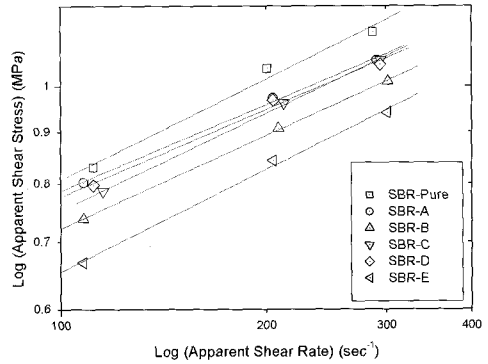


Figure 3. Plot of apparent shear stress versus shear rate for the rubber compounds containing 3 phr of various process aids.

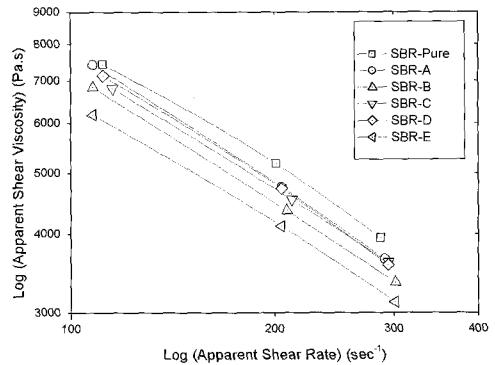


Figure 4. Plot of apparent shear viscosity versus shear rate for the rubber compounds containing 3 phr of various process aids.

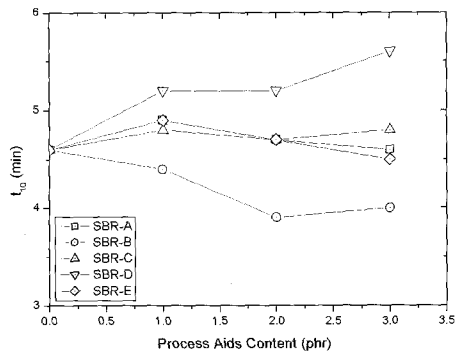


Figure 5. The cure time (t₁₀) for 10% vulcanization at 165°C as a function of process aids content.

와 같이 가황활성화제의 역할을¹³ 하기 때문인 것으로 생각된다. 한편 SBR-D의 경우 지방산 에스터가 주성분이기 때문에 고무컴파운드의 산성을 높혀서 가황반응이 지연되는 것으로 판단된다.¹⁴

Figure 6에는 각 고무컴파운드를 가황시킨 후 측정된 경도를 나타내었다. 경도는 SBR-E가 미세하지만 낮은 결과를 보였을 뿐 큰 차이를 나타내지는 않았다. 그러나 Figure 7에 나타낸 바와 같이 200% 탄성율(modulus)은 공정조제의 함량이 증가할수록 전체적으로 하락하는 경향을 보였고, SBR-E의 경우는 가공조제 1 phr 당 약 10%의 탄성율 하락을 나타내었다. 나머지 컴파운드의 경우 SBR-E에 비해 하락의 정도가 작았으나 알코올을 첨가한 A와 C형 가공조제의 경우가 다소 큰 하락을 보였다. 이러한 결과는 아마도 알코올이 상대적

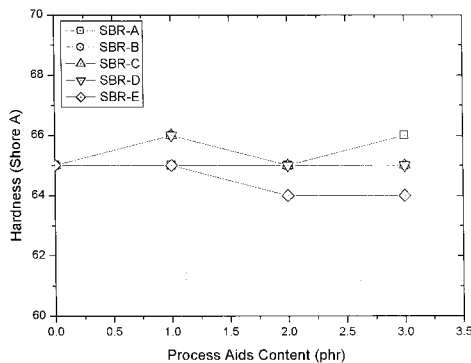


Figure 6. Hardness versus process aids content for various rubber vulcanizates.

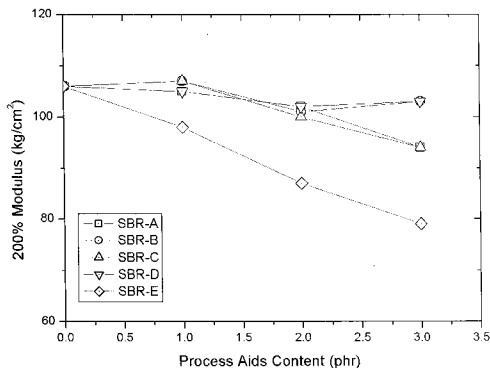


Figure 7. 200% modulus versus process aids content for various rubber vulcanizates.

으로 고무에 대한 용해도가 낮아 고무혼합물 내부의 분산효과보다는 외부 이형효과에 크게 작용하여 충전제와 고무간 물리-화학적 결합이 낮기 때문인 것으로 생각된다.

Figure 8에는 일정한 하중조건으로 반복적인 변형을 가할 때 고무컴파운드내의 발열을 도시하였다. SBR-B를 제외한 모든 경우에 있어서 가공조제 함량증가에 따라 발열이 증가하였다. SBR-E가 가장 높은 발열을 보였는데 이는 앞에서 살펴본 인장탄성율이 가장 낮기 때문에 동일하중에서 상대적으로 가혹한 변형을 받기 때문인 것으로 생각된다.

Figure 9와 10에는 인장강도와 파단신장율을 각각 도시하였다. 가공조제의 함량이 증가함에 따라 인장강도는 대체로 하락한 반면 파단신장율은 증가

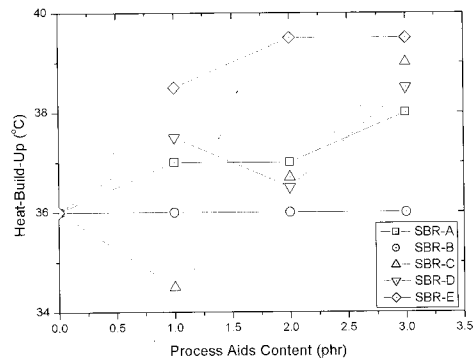


Figure 8. Heat-build-up versus process aids content for various rubber vulcanizates.

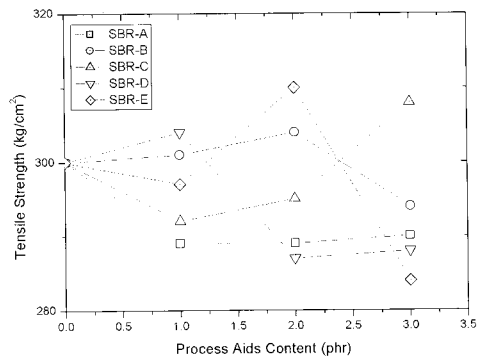


Figure 9. Tensile strength versus process aids content for various rubber vulcanizates.

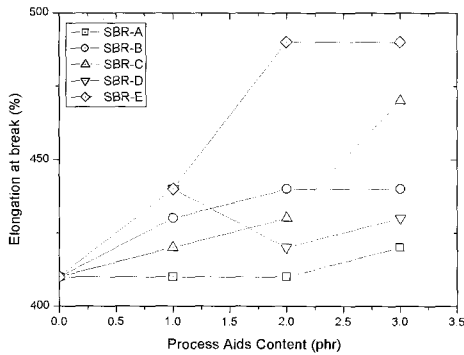


Figure 10. Elongation at break versus process aids content for various rubber vulcanizates.

하였다. 이는 가공조제의 함량이 증가함에 따라 배합고무내 가소제격으로 작용하는 양이 많아져서 가교밀도는 떨어지고 가교점간의 사슬길이는 증가하여 인장변형에 대한 저항력 즉 인장강도는 약해지지만 사슬의 유연성은 커지게되어 파단신장율은 증가하는 것으로 생각된다.

IV. 결 론

5종의 공정조제를 SBR 컴파운드에 첨가하여 유연학적 특성과 기계적 물성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

고무컴파운드의 유연학적 특성은 가공조제의 성분과 함량에 크게 의존하는 것으로 나타났다. 무니 점도와 전단점도는 금속염이 주성분인 B와 E를 첨가했을때 점도감소가 크게 나타났고, 분자량이 높은 지방산 알콜이나 에스터를 첨가했을때 낮은 점도감소를 보였다.

기계적 물성에서는 공정조제의 함량을 증가시킴에 따라 탄성율은 감소하였고, 발열은 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 극한물성인 인장강도와 파단신장율에는 그다지 큰 영향을 미치지 않았다.

감사의 글

본 논문은 과학기술부에서 시행한 국가지정연구실 사업의 연구지원에 의해 이루어졌습니다.

참고 문헌

1. B. G. Crowther, *Plastic and Rubber International*, **9**, 14 (1984).
2. W. Schuette, *Proceedings of Rubber Division Meeting of American Chemical Society (paper no. 56)*, Cleveland, USA, October, 1996.
3. F. M. O'Conner and J. L. Slinger, *Rubber World*, Oct. 19 (1982).
4. K. C. Beach, L. F. Comper and V. E. Lowery, *Rubber Age.*, May 253 (1959).
5. N. Tokia and I. Pliskin, "The Dependence of Processability on Weight Distribution of Elastomers", *Rubber Chem. Technol.*, **46**, 1166 (1973).
6. E. S. Dizon and L. A. Papazian, "The Processing of Filler-reinforced Rubber", *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 756 (1977).
7. G. R. Cotten, "Significance of Extensional Flow in Processing of Rubbers", *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 61 (1981).
8. G. R. Cotten, "Mixing of Carbon Black with Rubber I. Measurement of Dispersion Rate by Changes in Mixing Torque", *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 118 (1984).
9. G. R. Cotten, "Mixing of Carbon Black with Rubber II. Mechanism of Carbon Black Incorporation", *Rubber Chem. Technol.*, **58**, 774 (1985).
10. A. Y. Coran, F. Ignatz-Hoover and P. C. Smakula, "The Disperison of Carbon Black in Rubber Part IV. The Kinetics of Carbon Black Dispersion in Various Polymers", *Rubber Chem. Technol.*, **67**, 237 (1994).
11. Y. G. Kang, Ph.D. Dissertation, Chonnam National University, Kwangju Korea (1999).
12. Y. G. Kang, C. Y. Park, and C. Nah, "A Theoretical Analysis and Simulation of Power Curve During Rubber Mixing", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 693 (2001).
13. D. H. Chang, Ph.D. Dissertation, Chonnam National University, Kwangju Korea (1996).
14. A. Y. Coran, "Vulcanization. Part VII. Kinetics of Sulfur Vulcanization of Natural Rubber in Presence of Delayed-action Accelerators", *Rubber Chem. Technol.*, **38**, 1 (1965).
15. P. J. Carreau, D. C. R. De Kee, and R. P. Chhabra, *Rheology of Polymeric Systems*, Hanser, Munich (1997).