



Cure Characteristics, Mechanical Property and Ozone Resistance of Natural Rubber/Bromo Isobutylene Isoprene Rubber Blend

Im Cheol Choi, Won-Ki Lee, and Chan Young Park[†]

Dept. of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Republic of Korea

(Received September 10, 2018, Revised September 17, 2018, Accepted September 19, 2018)

Abstract: Natural rubber (NR) and bromo-isobutylene-isoprene rubber (BIIR) were compounded with other formulation chemicals through polymer blending via a mechanical mixing method. After rubber vulcanization by hot-press compression molding, the cure characteristics, mechanical properties, and ozone resistance of the NR/BIIR blends were measured. As the BIIR content increased, the maximum torque of the blends decreased, while the optimum cure time and scorch time tended to increase. Furthermore, the hardness of the blends increased with increasing BIIR content, reaching the maximum value at 75 wt% BIIR, and decreased with a further increase in the BIIR loading. The tensile strength and elongation at break decreased with an increase in the BIIR content, reaching the minimum value at 75 wt% BIIR, and increased with a further increase in the BIIR content. In the ozone resistance test, cracks were not generated when the BIIR content was more than 75 wt%.

Keywords: NR, BIIR, vulcanizate, cure characteristic, mechanical property, ozone resistance

Introduction

두 개 또는 그 이상의 폴리머 블렌드는 최근에 상당한 중요성을 갖는 데 그 이유는 각각의 성분으로부터 얻을 수 없는 어떤 성질을 블렌드가 나타낼 수 있기 때문이다. 폴리머 블렌드의 물리적 성질은 일반적으로 폴리머의 성질, 블렌드 조성, 블렌드 형태학 등을 포함하는 많은 인자에 의하여 제어된다. 블렌드 형태학은 블렌드 상용성을 결정하는 지표로서 사용될 수 있다고 알려져 있다. 폴리머 블렌드계의 거동은 많은 관련된 연구의 대상이 되고 있다.¹⁻⁴ 또한 폴리머 블렌드는 공유결합을 갖지 않는 이차적인 힘을 통하여 상호작용하는 구조적으로 상이한 폴리머의 물리적 혼합체이다. 대부분의 폴리머 블렌드는 비상용성인 것으로 알려져있다. 이들 비상용성 블렌드는 두 가지 상 형태학, 좁은 상간물질, 상 경계에 걸쳐 약한 물리적·화학적 상호작용 및 약한 기계적 성질에 의하여 특징지워진다. 일반적으로 분산상의 작은 크기는 계의 블렌드 상용성의 주어진 수준을 나타내며 결과적으로 블렌드의 기계적 성질이 향상되었음을 보여준다.⁵⁻⁷ 각 폴리머는 물질의 관점에서 각각 장점과 단점을 갖고 있다. 예를 들어 NR 또는 이소프렌고무(isoprene rubber, IR)는 우수한 기계적 성질을 갖지만 비교적 내유성이 약하고, 반면에 수소화 아크릴로니트릴 부타디엔고무(hydrogenated acrylonitrile butadiene

rubber, HNBR)은 정반대의 성질을 나타낸다. HNBR은 열적 열화 조건하의 석유제품 환경에서 우수한 내구성을 보인다는 사실이 일반적으로 받아들여지고 있다.

결과적으로 이들 두 가지 고무의 블렌딩은 양호한 내유성과 연관된 양호한 기계적 성질을 얻는 최상의 해결책 가운데 하나이다. 실제로 혼한 폴리머 블렌딩 과정은 내부 혼련기 또는 밀에서 수행된다. 분산상(미량 성분)은 혼련시간이 흘러감에 따라 점차적으로 잘게 부서지나 혼련강도가 증가하더라도 결코 분자 수준에 도달하지는 않는 것으로 알려져 있다. 보다 더 정확하게 말하면, 한편으로는 잘게 부서지는 과정으로부터, 다른 한편으로는 입자의 합쳐지는 현상으로부터, 폴리머 블렌드에 있어서 분산상의 평형입자 크기는 아래의 세 가지 경우에 점점 더 작아지게 된다. 즉 (i) 응력분야가 증가할 때, (ii) 매트릭스와 분산상 사이의 계면 표면에너지가 낮을 때, (iii) 분산상의 농도가 감소할 때 등이다.⁸

천연고무(natural rubber, NR)는 폴리이소프렌 골격에 존재하는 탄소-탄소 이중결합에 기인하여 열적 성질 및 내오존성에 있어서 결점을 갖는다. 그러므로 NR의 내열성 및 내오존성은 열안정제 및 오존안정제로서 역할하는 다른 폴리머와의 블렌딩에 의하여 개선될 수 있다. 오늘날 NR은 재생가능한 자원에 기인하여 가장 중요한 재료이다. 게다가 NR은 고탄성, 높은 파단신율 및 높은 복원력 등과 같은 아주 양호한 성질을 보여준다. 그러므로 일상생활에 발견되는 타이어, 고무부품, 공업적 응용 고무 등 주요한 고무제품은 NR로 구성되어

[†]Corresponding author E-mail: parkcy@pknu.ac.kr

있다. 한편 NR은 Tg가 -70°C이고 cis-1,4-polyisoprene의 화학 구조를 가지고 있으며 약간의 지방산과 단백질질을 함유하는 데 이것이 가황공정을 촉진시키는 역할을 한다. NR구조는 입체 규칙성을 가지므로 낮은 온도에서 신장에 의하여 결정성을 나타낸다. 실제로 신장유도에 의한 결정화는 가황하기 전에 우수한 강도 또는 점착성을 부여하고 가황 후에는 변형이 큰 경우에 절단성장에 대한 높은 저항성을 부여한다. NR은 전단변형에 의하여 쉽게 균열이 일어나며, 전단응력이 크고 산소가 존재하는 경우에는 사슬절단이 촉진된다.

부틸고무(isobutylene isoprene rubber, IIR)는 이소부틸렌과 이소프렌의 공중합체이며, 브롬을 갖는 부틸고무의 개질된 형태인 브로모 부틸고무(bromobutyl rubber, BIIR)는 개질되지 않은 IIR보다 더 빠른 가황 반응성과 더 양호한 점착성을 갖는다. 또한 브로모 부틸고무(bromobutyl rubber, BIIR)는 타이어, 인너튜브, 타이어 인너 라이너, 보호재로 및 고무 타이어-경화 bladder 등에 널리 이용되는 할로겐화 IIR이다.⁹⁻¹¹ BIIR은 낮은 기체투과도, 열안정성, 산화안정성 및 강한 내화학성 등과 같은 IIR의 바람직한 특징 가운데 많은 것을 가지고 있으며 다른 한편으로는 IIR과 비교하여 블렌딩과 가황에 있어서 더 양호한 성능을 보인다.¹²⁻¹⁴ BIIR은 골격으로부터 HBr의 제거에 의하여 발생하는 이중결합의 생성에 기인하여 열적으로 불안정한 것으로 알려져 있다. 한편 BIIR은 용액 중에서 IIR의 브롬화를 통하거나 또는 건조된 IIR의 압출공정을 통하여 합성될 수 있다.^{15,16} 용액 중에서의 브롬화는 산업 생산에 있어서 더 널리 채택되는 데 그 이유는 용액공정에 의하여 생산된 BIIR은 압출공정에 의하여 생산된 것보다 더 안정하고 균일하기 때문이다.^{10,15}

본 연구에서는 자동차 타이어의 인너라이너에 적용되는 NR/BIIR 블렌드의 경우에 폴리머 베이스 및 충전제 베이스에 있어서 최적비율을 얻기 위한 기초연구로서 BIIR고무 함량이 블렌드물의 물성에 미치는 영향을 검토하였다.

Experimental

1. 실험재료

본 실험에 사용된 NR은 TSR#20 grade 제품이며, BIIR은 Exxon 제품의 BIIR 2222를 사용하였다(Figs. 1, 2). 황성제로는 산화아연을 사용하였으며, 가교 시스템은 황(sulfur)과 가교촉진제로는 dibenzothiazyl disulfide (MBTS)을 사용하여 가

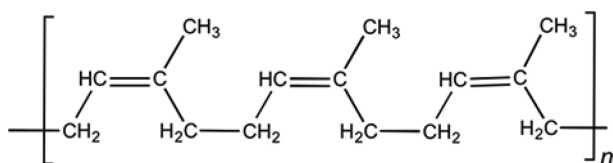
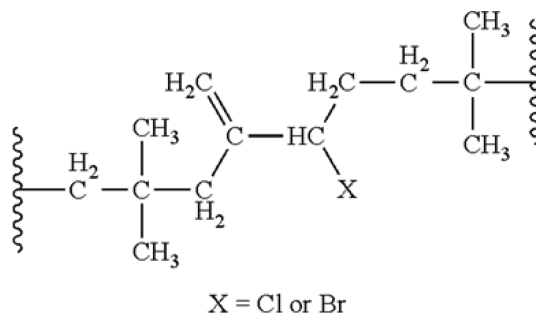


Figure 1. Structure of natural rubber.



X = Cl or Br

Figure 2. Structure of halogenated isobutylene isoprene rubber.

황 반응시켰다. 윤활제로서는 Stearic Acid가 사용되었으며 충전제로는 요오드 흡착량 90 g/kg인 N-339 Grade를 사용하였다. 그리고 가스제로는 RAE Oil을 사용하였다.

2. 시험편의 제조

본 실험에서 이용된 시험편은 1.6 L의 밀폐식 혼합기 Banbury Mixer와 two open roll mill을 이용하여 2단계로 진행하였다. 배합과정은 1차 혼련과 2차 혼련으로 나누어 배합하였으며, Table 1에 도식화하였다. 1차 혼련에서는 가류제와 촉진제를 제외한 모든 재료를 투입하여 master batch 배합고무를 혼합한 후, 2차 혼련에서 가류제와 촉진제를 투입하여 최종 배합물을 얻었다. NR과 BIIR 고무를 초기온도 80°C의 Banbury Mixer에 투입한 후 30초 정도의 고무 파쇄 단계를 거친 후 필러를 투입하였다. 30초 후에는 나머지 약품을 모두 투입하고 최종온도 150°C 도달 후 배합을 종료하였다. 혼합물은 final batch 혼합을 위해 two open roll mill에서 sheet 형태로 만들었다. 1단계 master batch를 고무사슬이 재배열되고 냉각될 수 있도록 하루의 방치 시간을 가진 후 다시 internal mixer에 가류제와 촉진제를 투입하여 최종 final batch를 만들었다. 배합간 배합물의 온도는 스코치를 방지하기 위하여 95°C 미만으로 유지하였다. 최종 배합물은 시험편을 만들기 쉽게 two open roll mill을 통해 3 mm 정도의 두께로 sheet화 하였다. 제조된 NR/BIIR 혼련물의 조성비를 Table 1에 나타내었다. T-1 및 T-5는 각각 NR 및 BIIR 단독으로 하고 T-2, T-3, T-4는 순서대로 NR/BIIR의 비를 75/25, 50/50, 25/75 wt%로 하여 혼련시

Table 1. Basic Formulation of NR/BIIR Blends

Description	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
NR	100	75	50	25	-
BIIR	-	25	50	75	100
Carbon Black N-339	50	50	50	50	50
Zinc Oxide	5	5	5	5	5
Stearic Acid	3	3	3	3	3
Sulfur (Oil 1%)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
MBTS	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Total	161.1	161.1	161.1	161.1	161.1

킨 NR/BIIR 블렌드이다. 최종 배합 시편은 ASTM D 2048에 따라 Rheometer (Alpha ODR 2000)를 이용하여 160°C에서 가황도를 평가하였으며, 적정 가황시간(t_{90})을 산출하여 hot press를 이용한 압축성형법으로 시험시편을 제조하여 인장강도, 경도 및 기계적 물성을 측정하였다.

3. 물성 측정

3.1. 경화특성

150°C에서 진동디스크 Rheometer (Monsanto ODR2000)를 사용하여 조성이 상이한 배합고무의 경화반응 특성을 측정하고 이 경우의 시험방법은 ASTM D2084에 준하여 수행하였다. 가황시간이 길어짐에 따라 고무시편의 중심에 놓인 판을 일정한 온도에서 일정한 각도로 주기적으로 회전시키는 데 필요한 힘을 시간에 대한 torque의 함수로써 나타내어 가황곡선을 얻는다. 이 경우에 있어서 Rheometer를 사용하여 가황곡선에 관한 자료를 얻을 때 가해진 힘, 즉 torque는 가황도에 비례하며 다음 식으로 주어진다.

$$\text{Degree of crosslinking (\%)} = T(t) - T_{\min} / (T_{\max} - T_{\min}) \times 100 \quad (1)$$

T_{\max} : 최대 torque 값(Newton.m)

T_{\min} : 최소 torque 값

$T(t)$: 가황시간 t 에서의 torque 값

3.2. Rheometer 측정

Rheometer (Alpha ODR 2000)를 사용하여 160°C에서 배합시편의 가교도를 측정하였다. 이어서 Mooney Viscometer (Alpha MV 2000)를 이용하여 100°C에서 점도를 측정함으로써 가공 용이성과 공정 안정성을 검토하였다.

3.3. 기계적 물성

경도는 어떤 일정한 ball을 사용하여 일정한 하중으로 재료의 표면을 압입할 때 나타나는 국부적인 저항 또는 국부소성 변형에 대한 재료의 저항력이라고 정의할 수 있다. 대부분의 경도시험은 압흔을 포함한다. 따라서 탄성적 및 소성적 저항이 그 재료의 강도를 나타내게 된다. 시편은 두께 6 mm 이상의 평평한 블렌드 가황체를 Spring식 경도 시험기(Shore A type)를 사용하여 측정하였다. 한편 경도는 종종 재료의 인장과 마모 특성의 좋은 지표이다.

인장특성은 ASTM D412에 따라 시험편의 형상 및 치수를 아령 3호(dumbbell die C)를 사용하여 측정하였으며, 노화 전후를 비교하기 위해 노화조건은 공기 중에 100°C 온도 하에서 24시간 동안 노화를 진행한 후에 경도 측정 및 인장 실험을 하였다. 실험에서 사용된 UTM (universal testing machine, Instron 3366, USA)는 1000N의 load cell로 상온 25°C 하에서

500(±25) mm/min의 인장 속도를 적용하여 인장강도(tensile strength) 및 신율(elongation at break)을 측정하여 기계적 물성을 평가하였다.

3.4. 내오존성

고무는 동적 혹은 정적 상태에서 신장 시 공기 중 미량 존재하는 오존에 의해 신장 방향과 수직 방향으로 균열이 발생하는 데, 균열의 수, 크기, 깊이는 오존의 농도 및 신장율, 오존 환경에서의 방치 시간에 의존한다. 내오존성 시험은 평행 부분 길이 50 mm, 폭 10 mm, 두께 2 mm의 아령 1호 시험편을 지그에 체결하여 20% 신장시켜 실온에서 최소 24 hrs 이상 방치 후 오존농도 50 ppm (parts per hundred million), 온도 40°C로 설정된 챔버에서 오존 노화시간에 따른 균열 상태를 관찰하여 기록하였다.

Results and Discussion

1. 가교 특성

NR/BIIR 블렌드 조성을 달리하여 제작한 가황체를 ASTM D 2048에 따라 rheometer (Alpha ODR 2000)를 이용하여 160°C에서 가황도 실험결과를 Table 2 및 Figures 3~5에 나타내었다. 고무 배합물에 투입된 황은 약 120°C 이상에서 황의 분해에 의해 고무와 고무간 가교결합을 하게 되는데, 가교결합에 의해 배합물은 망상(network) 구조를 형성하게 되면서 가황반응이 진행된다. 가황반응이 진행되면 배합물의 점도는 증가하게 되고 ODR 측정 시 torque는 커지게 된다. 즉, 일반적인 가황곡선은 시간이 지남에 따라 가교결합에 의한 가교 밀도 상승으로 torque가 증가하는 경향을 보이게 된다. Figure 3에 보이는 가황곡선은 rheometer를 이용해 얻어진 실험결과로서, 그림에 나타난 것처럼 NR/BIIR 블렌드는 각각 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 및 0/100의 무게비율이며, NR/BIIR 블렌드 및 BIIR 고무는 시간이 지남에 따라 토크 값이 증가하는

Table 2. Mooney Viscosity and Cure Characteristics of NR/BIIR Blends

		T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
Mooney Viscosity		-	133	118	89	89
Scorch Time (140°C)	t_{10} min	2.7	3.4	4.6	5.8	7.3
	ML ^{a)} lb-in	16.7	13.9	10.4	10.1	10.3
ODR (160°C)	MH ^{b)} lb-in	39.8	38.3	35.4	31.1	29.8
	t_{10} min	0.9	1.2	1.5	1.7	1.5
	t_{50} min	1.9	2.3	2.8	3.0	2.4
	t_{90} ^{c)} min	4.8	7.4	8.9	13.4	16.6

^{a)}: Minimum torque value (lb-in)

^{b)}: Maximum torque value (lb-in)

^{c)}: Optimum cure time (min)

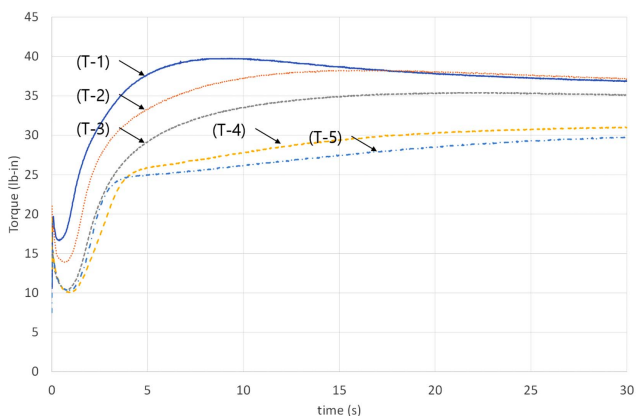


Figure 3. Cure curve of NR/BIIR blends.

경향을 보이고 있다. 이는 ODR 측정온도 160°C에서 황이 분해가 일어나고 시간이 지남에 따라 황에 의한 가교 결합이 일어나 가교밀도가 증가했음을 알 수 있다.

반면에 NR고무가 단독으로 사용된 경우 시간이 지남에 따라 MH(최대 토크 값)에 도달 후 토크 값이 하락하는 것을 볼 수 있다. 이는 시간이 지남에 따라 가교가 일어나면서 가교밀도가 증가하다가 MH(최대 토크 값) 이후에는 가교된 NR고무 사슬간 sulfur 결합이 고온에서 장기적으로 노출되어 열화 현상이 일어나 crosslink density가 저하한 것으로 보인다. NR고무는 가황 및 열 노화 조건에서 isoprene 단위가 기존에 cis 구조에서 열적으로 안정한 trans 구조로 이성질화 된다. reversion 또는 열 노화에 따른 탈황화 이후에도 cis-1,4 구조로 회복되지 않고 trans-1,4 구조로 유지가 되며, 시간이 지날수록 cis구조는 감소하며 trans의 구조는 점점 증가하게 된다. 즉, 고온에서 초기 대비 trans 구조의 지속적인 증가에 의해 MH(최대 토크 값) 도달 이후로 토크 값은 하락하는 것으로 볼 수 있다. Figure 4에는 MH(최대 토크 값)를 측정된 결과를 나타내었다. NR 고무 단독의 경우에 최대 토크 값이 얻어지는데 이러한 결과는 NR 고무 내의 주쇄 사슬에 존재하는 불포화 이중결합이 BIIR 고무 대비 상대적으로 많아, NR고무의

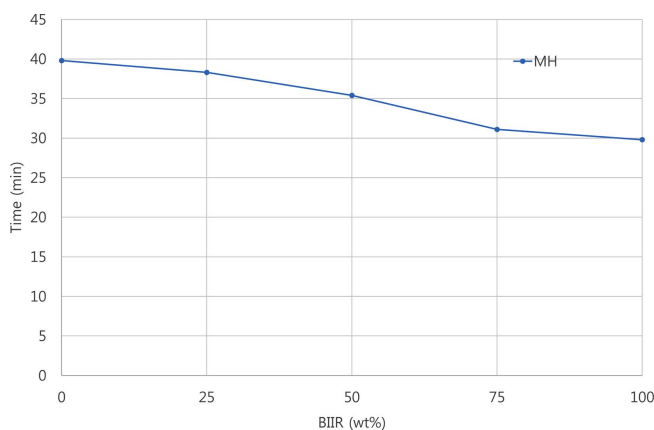


Figure 4. Maximum torque value of NR/BIIR blends.

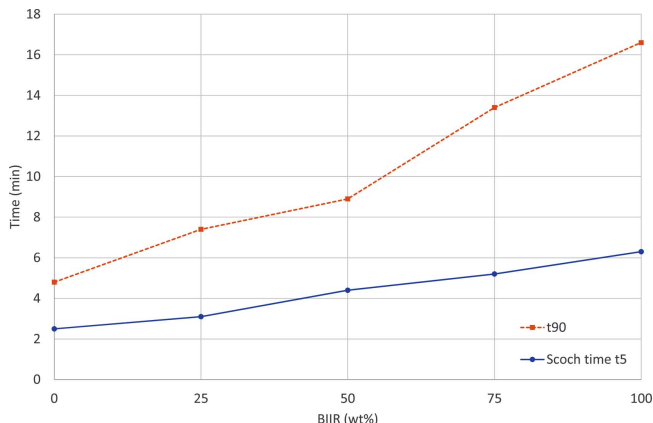


Figure 5. Scorch time (t_{10}) and optimum cure time (t_{90}) of NR/BIIR blends.

반응성에 의한 광범위한 가교가 일어났음을 알 수 있으며, NR/BIIR 블렌드에서 BIIR 함량이 많아질수록 가교밀도는 하락하며 MH(최대 토크 값) 또한 선형적으로 하락하는 것을 볼 수 있다.

Figure 5에서는 NR/BIIR 블렌드 조성비에 따른 스코치 시간(scorch time : t_{10})과 최적 가황시간(optimum cure time : T_{90})의 변화를 측정하였다. 그림에서 보이는 것처럼 BIIR의 함량이 증가함에 따라 스코치 시간과 최적 가황시간은 길어지는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향을 보이는 이유 또한 BIIR 대비 상대적으로 NR 고무의 주쇄에 불포화 이중결합이 많기 때문으로 볼 수 있다. NR고무의 높은 반응성이 가황을 촉진하게 되고 BIIR의 함량이 증가할수록 반응성은 낮아지며 스코치 시간과 최적 가황시간은 점점 지연되게 된 것으로 판단 된다.

2. 기계적 물성 및 내열노화 특성

NR/BIIR 고무 블렌드의 가황체로부터 제작된 시편에 대하여 노화시키지 않은 것과 노화시험을 행한 것들의 기계적 물성을 Table 3에 나타내었다. Figure 6에는 NR/BIIR 블렌드계에 있어서 노화시험을 거치지 않은 시편 및 100°C의 oven 내에서 24시간 노화시킨 시편의 경도 변화를 나타내었다. 그림으로부터 알 수 있는 것처럼 BIIR 고무의 첨가량이 75 wt% 일 때까지 경도가 증가하여 NR/BIIR 블렌드의 혼합비가 25/75 wt%에서 최대값을 보인 후, 순수 BIIR 고무는 경도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 노화시키지 않은 것과 노화시험을 행한 것 모두 유사한 경향을 보였다. 보통 두 계의 블렌드의 경우, 두 계가 상용성이 좋다면 그 두 계의 평균 혹은 그 이상의 물성을 얻을 수 있다. 순수 BIIR은 순수 NR 대비 경도가 높는데, NR/BIIR 블렌드의 경우 순수 NR에 BIIR의 함량이 높아질수록 경도가 높아지는 것을 확인했으나, 혼합비가 50/50, 25/75 wt%로 높아질수록 순수 BIIR보다 더 높은 경

Table 3. General Properties of Unaged and Air-aged NR/BIIR Blends

Measurement Condition: Unaged					
Item	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
Hardness ^{a)}	69	71	72	74	72
Tensile Strength ^{b)}	203	179	170	159	166
Elongation at Break ^{c)}	360	330	320	300	420

Measurement Condition: 100°C × 24 hrs					
Item	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
Hardness ^{a)}	73	74	75	76	73
Tensile Strength ^{b)}	104	103	113	138	161
Elongation at Break ^{c)}	210	210	230	250	390

a): Minimum torque value (lb-in)
 b): Maximum torque value (lb-in)
 c): Optimum cure time (min)

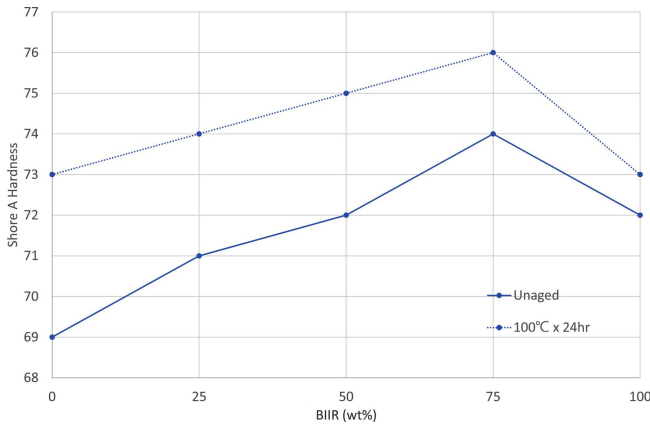


Figure 6. Hardness of unaged and aged NR/BIIR blends at 100 °C/24 hrs.

도를 나타내며 그 경향이 선형적인 모습을 보이지 않았다.

Figure 7의 인장강도 및 Figure 8의 파단신율을 또한 마찬가지로 물성의 경향이 선형적이지 않으며, 특히 Figure 8의 파단신율은 순수 NR 및 BIIR 보다 더 낮은 물성을 나타내는 것을 볼 수 있다. 이는 NR과 BIIR 고무와의 좋지 못한 상용성으로 인한 결과라고 볼 수 있다. 일반적으로 부틸고무는 불포화도가 적기 때문에 불포화도가 높은 NR 고무와 상용성이 낮다. NR/BIIR 블렌드 내에서 불포화도가 높은 NR 고무가 가황제 및 촉진제와 우선 반응하여 BIIR 고무는 충분히 가황이 되지 못한 상태가 된다. 충분한 가황 시간을 주더라도 블렌드에서 두 상으로 분리되어 경도는 순수 NR 및 BIIR의 평균보다 높게 나오고 인장강도는 NR과 BIIR의 평균대비 낮은 값을 가지며, 파단신율은 순수 NR 및 BIIR 보다도 낮은 물성 결과를 보여준 것으로 판단된다.

가열 노화시험은 공기 중에서 열에 의해 고무를 산화를 가속화를 시키며 산화에 의한 경화로 인해 가황체는 일반적으로 경도 및 인장강도는 증가하며 연신율은 하락하게 된다.

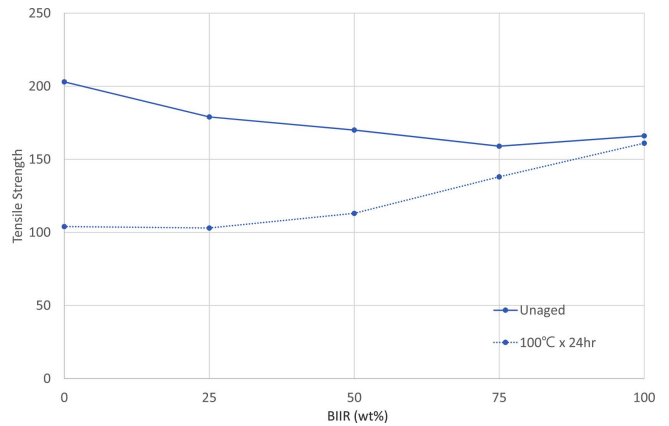


Figure 7. Tensile strength of unaged and aged NR/BIIR blends at 100°C/24 hrs.

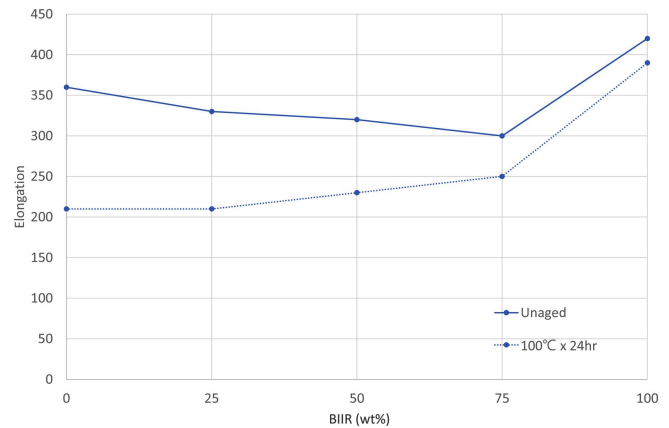


Figure 8. Elongation at break of unaged and aged NR/BIIR blends at 100°C/24 hrs.

NR/BIIR 블렌드의 경우, 순수 NR 고무에 BIIR 고무를 첨가량이 증가할수록 노화된 시편의 물성과 노화시키지 않은 것과의 물성차이가 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 앞서 가황특성에서 언급했듯이, NR이 가황 및 열 노화 조건 하에서 cis 구

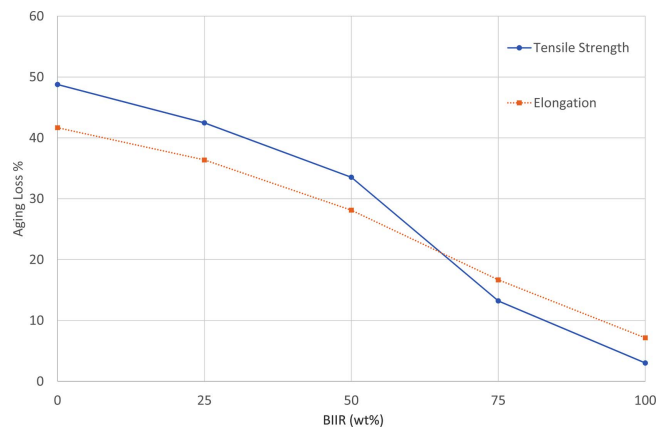


Figure 9. Loss % of tensile strength and elongation at break of NR/BIIR blends after aging at 100°C/24 hrs.

조에서 trans 구조로 이성질화 되면서 움푹 들어감(indention)에 대한 저항 정도 즉, low strain 영역에서의 modulus는 감소되어 높아진 것으로 보인다. Figure 9에는 노화시키지 않은 시편 및 100°C의 오븐에서 24시간 동안 가열 노화시킨 시편에 대하여 인장강도와 신장율의 감소율을 나타내었다. NR은 주쇄에 이중결합 함량이 BIIR보다 월등히 많이 가지고 있으므로 이러한 반응개시 속도가 빠르다. 따라서 NR/BIIR 블렌드에서 NR 함량이 줄어들고 BIIR 함량이 증가함에 따라 가교밀도는 감소하며 이에 따른 고온에서의 열분해(scission)로 인한 물성 저하도 감소하는 것을 알 수 있다.

3. 내오존성

Table 4와 Figure 10은 20% 신장된 시편을 오존 농도 50 ppm 환경에서 노출시간에 따른 오존 저항성을 평가하였

Table 4. Ozone Resistance Test of NR/BIIR for Various Measuring Time

Test time	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
24 hrs	C1	C2	B3	NC	NC
48 hrs	C1	C3	B3	NC	NC
72 hrs	C1	C4	B4	NC	NC
96 hrs	C1	C5	B5	NC	NC

다. 일반적으로 이중결합을 가지는 불포화 고무는 오존에 노출될 시 고무 표면에 기계적인 손상을 가져오고 이는 균열 등을 발생시켜 고무의 기계적 물성을 크게 저하시킨다. 고무의 오존에 의한 노화 메커니즘은 대기 중의 오존이 올레핀 화합물 내의 이중결합과의 반응에 의해 primary ozonide를 생성하고 불안정한 산소-산소 간의 결합은 쉽게 끊어져 CH₂OO 중간생성물이 생성된다. 생성된 CH₂OO 중간생성물은 biradical인데 이 또한 excited된 상태로 불안정하여 두 개의 radical이 서로 옆에 있으면 radical끼리 결합하여 aldehyde 혹은 ketone을 생성하게 된다. 보통 오존이 고무와 반응하여 고무 분자쇄를 절단하게 되면, 분자쇄 말단이 재결합하면서 균열을 발생하지 않는데, 내오존시험의 경우 시편을 신장하여 시험을 진행하기 때문에 분자쇄의 재결합이 불가능하게 되고 지속적으로 균열은 성장하게 된다. NR은 주쇄에 이중결합이 많은 대표적인 디엔계 고무로 오존에 대한 저항력이 굉장히 낮다. 내오존성 시험의 결과를 Figure 10에 나타내었으며 시험시작 24시간 경과 후 순수 NR 및 NR/BIIR 블렌드에서 순수 NR 및 NR 비중이 많은 NR/BIIR 비 75/25 및 50/50의 블렌드에서 균열이 발생한 것을 관찰할 수 있었다. 또한 오존에 노출되는 시간이 증가할수록 그 균열의 크기는 NR/BIIR 블렌드 50/50이 가장 컸으며, 75/25, 순수 NR의 순으로 크기는 작았다. 균열의 개수는 역으로 순수 NR이 가장 많았으며, NR/BIIR 블렌

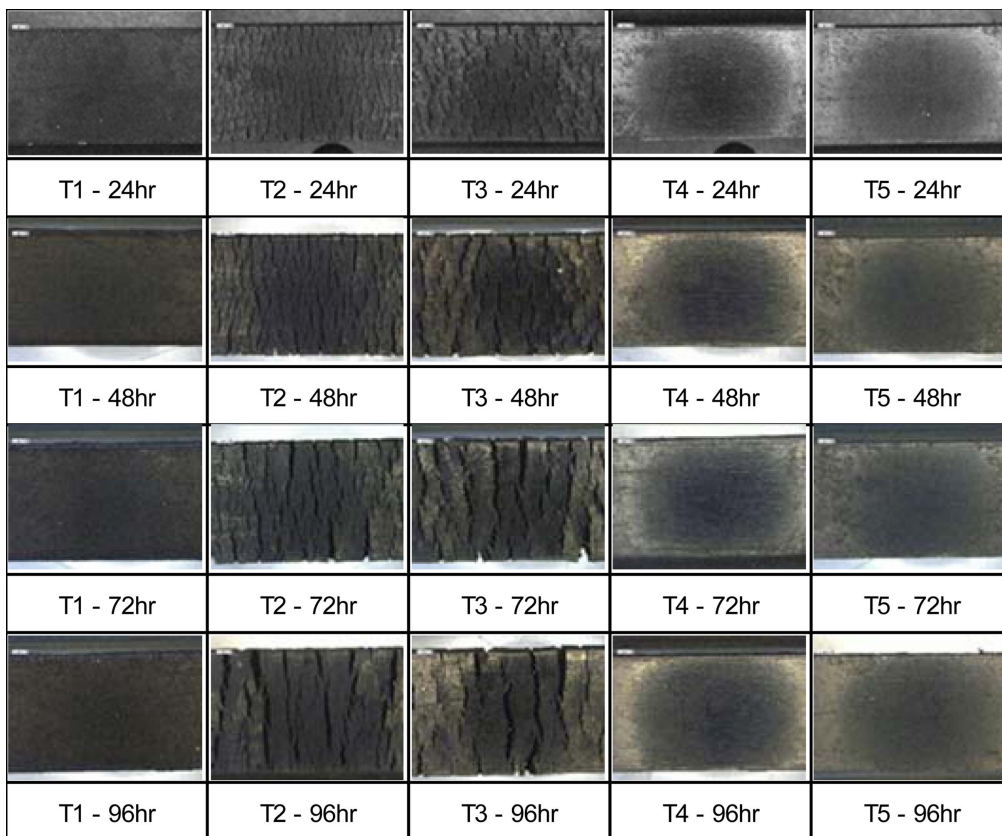


Figure 10. Photographs representing ozone resistance test of NR/BIIR blends at 50°C & 96 hrs.

드 75/25, 50/50로 BIIR wt%가 많을수록 균열의 수는 작아졌다. 우선 순수 NR보다도 NR/BIIR 블렌드가 균열이 더 크게 발생한 것은 기계적 물성에서 블렌드의 물성이 하락한 것과 같이 NR과 BIIR의 낮은 상용성에서 비롯된 것으로 판단된다. 상용성이 좋지 못한 두 고무는 matrix상에서 고무 분포되지 못하게 된다. 따라서 순수 NR의 경우는 시편 전체적으로 균열이 발생하여 균열의 수는 가장 많았으나, 오히려 블렌드의 경우는 균열의 발생은 시편에서 국부적으로 발생하여 균열의 수는 적으나 그 균열의 크기는 순수 NR 시편보다도 상대적으로 큰 것을 알 수 있었다. 반면, NR 보다 BIIR이 많은 NR/BIIR 블렌드 비 25/75 및 순수 BIIR의 경우는 시험 종료 92시간까지 어떠한 균열도 발생하지 않았다.

Conclusion

본 연구에서는 먼저 기계적 혼련 방법으로 NR과 BIIR을 다른 배합약품들을 함께 polymer 블렌드 법에 따라 혼련하였다. Rheomer 등을 이용하여 미가황 고무의 경화 거동을 분석하였으며, hot press에 의한 압축 성형법으로 고무 가황체를 제조하여 기계적 물성 및 동적 기계적 특성 등의 여러가지 물성을 측정함으로써 아래와 같은 결과를 알 수 있었다. NR과 BIIR의 블렌드에 있어서,

1. BIIR의 함량이 증가할수록 최적 가황시간은 증가되는 경향을 보였다.
2. BIIR의 함량이 증가할수록 최대 torque값은 작아지고 스크리치 시간은 최적 가황시간과 동일하게 지연됨을 알 수 있었다.
3. 경도는 BIIR 함량이 75%까지 증가하여 최대값을 보인 후, 순수 BIIR에서 감소하였으며, 인장강도 및 신장율은 BIIR 함량이 75%까지 하락하여 최저값을 보인 후, 순수 BIIR에서 증가하는 경향을 볼 수 있었다.
4. 열노화에 의한 기계적 물성은 BIIR 함량이 증가할수록 인장강도 및 파단신율의 감소율은 감소하였다.
5. 내오존특성 평가 결과, BIIR 함량이 75% 이상일 때 오존 노화에 의한 균열은 발생하지 않았다.

Acknowledgement

이 논문은 부경대학교 자율창의 학술연구비(2017년)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. K. Chowdhury, Mamun, "Free energy of mixing of cross-linked polymer blends", *Langmuir*, **21**, 240 (2005).
2. L. A. Varghese and E. T. Thachil, "Studies on the adhesive properties of neoprene-phenolic blends", *Journal of Adhesion Science and Technology*, **18**, 181 (2004).
3. P. Cassagnau and F. Fenouillot, "Rheological study of mixing in molten polymers: 2-mixing of reactive systems", *Polymer*, **45**, 8031 (2004).
4. Z. Bartczak, V. Chiono, and M. Pracella, "Blends of propylene-ethylene and propylene-1-butene random copolymers: I. Morphology and structure", *Polymer*, **45**, 7549 (2004).
5. L. D'Orazio, C. Mancarella, and E. Martuscelli, "Polypropylene/ethylene-co-propylene blends: influence of molecular structure and composition of EPR on melt rheology, morphology and impact properties of injection-moulded samples", *Polymer*, **32**, 1186 (1991).
6. A. D. Sarma, H. H. Le, A. Das, S. Wießner, and G. Heinrich, "Determination of phase specific localization of carbon black in ternary rubber blends: A macroscopic approach by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)", *Polymer*, **150**, 64 (2018).
7. S. N. Koklas, D. D. Sotiropoulou, and J. K. Kallitsis, "Compatibilization of chlorinated polyethylene/poly(vinyl chloride) blends with epoxidized natural rubber", *Polymer*, **32**, 66 (1991).
8. N. Tokita, "Analysis of morphology formation in elastomer blend", *Rubber Chemistry and Technology*, **50**, 292 (1977).
9. A. Sumner, S. Kelbch, and A. Verbiest, "Halogenated butyl rubbers having a low halogen content", US Patent 5886106 (1999).
10. B. T. Shan, "Preparation of bromobutyl rubber and characterization of its structure and property (in Chinese)", Master Thesis of Beijing University of Chemical Technology, Beijing, 2010.
11. W. Baade, H. Konigshofen, and G. Kaszas, "Process for the bromination of alkyl rubbers, US Patent 5569723 (1996).
12. R. F. Storey and Y. Lee, "Sulfonation of tert-alkyl chloride: application to the tert-chloride-terminated polyisobutylene system", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **29**, 317 (1991).
13. C. Y. Chu and R. Vukov, "Determination of the structure of butyl rubber by NMR spectroscopy", *Macromolecules*, **18**, 1423 (1985).
14. I. J. Gardner, J. V. Fusco, I. F. Newman, R. C. Kowalski, W. M. Davis, and F. P. Baldwin, "Halogenated butyl rubber", US Patent 4632963 (1986).
15. P. T. Parker, R. L. Baton, L. John, and J. Bryan, "Continuous chlorination and bromination of butyl rubber", US Patent 3099644 (1963).
16. R. C. Kowalski, W. M. Davis, N. F. Newman, Z. A. Foroulis, and F. P. Baldwin, "Extrusion process for preparing improved brominated butyl rubber", US patent 4563506 (1986).