

천연고무/액상 폴리이소프렌 고무 블렌드의 가황과 기계적 물성

이화우 · 이대수*[†] · 홍석표*

금호타이어 연구소, *전북대학교 화학공학부

(1998년 6월 3일 접수)

Vulcanization and Mechanical Properties of Natural Rubber/Liquid Polyisoprene Rubber Blends

Hwa-Woo Lee, Dai Soo Lee*[†], and Suk Pyo Hong*

R & D Center, Kumho Tire Co. Ltd., Sochon-dong 555, Kwangsan-gu, Kwangju 506-040, Korea

*Faculty of Chemical Engineering & Technology, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

[†]e-mail : dslee@moak.chonbuk.ac.kr

(Received June 3, 1998)

요약: 천연 고무 (natural rubber : NR)의 가공성과 기계적 물성을 조절하는 방안의 일환으로, NR과 액상 폴리이소프렌 고무 (liquid polyisoprene rubber : LIR)의 블렌드를 제조하여 가황 특성과 가황 후 기계적 물성을 조사하였다. LIR 함량이 증가함에 따라 경화된 NR/LIR 블렌드의 Mooney 점도는 감소하고 경화는 느려졌으며, 가황 후 블렌드들의 Shore A 경도와 반발탄성율은 감소를 보였다. 또한 LIR 함량의 증가에 따라 블렌드들의 가황 후 유리전이온도는 일정하지만 고무 상태에서 $\tan \delta$ 는 증가를 보였다. LIR 함량에 따른 가황 전 블렌드들의 점도 감소는 LIR의 가소화 효과로 해석하고, 경화 반응의 지연은 블렌드의 NR 중 가황 경화 반응을 촉진시키는 성분이 감소하기 때문인 것으로 볼 수 있었다. 가황 NR/LIR 블렌드의 기계적 물성 변화는 고무 블렌드의 가교밀도의 감소에 기인하는 것으로 판단되었다.

ABSTRACT: Natural rubber (NR) was blended with liquid polyisoprene rubber (LIR) in order to modify its processability and mechanical properties. Mooney viscosity of the NR/LIR blend was decreased and vulcanization was delayed with increasing LIR content of the blends. After vulcanization, Shore A hardness and rebound properties were decreased with increasing LIR content of the blends. It was found that the value of $\tan \delta$ in the blends was increased, while glass transition temperatures of the vulcanized blends were constant with increasing LIR content of the blends. The decrease of Mooney viscosity with increasing the LIR content of the blends was interpreted to be plasticizing effects of the LIR. Delay of the vulcanization with increasing the LIR content of the blends may be due to the decrease of the ingredients of NR which accelerated the curing. Change of mechanical properties of vulcanized NR/LIR blends was attributed to the decreased crosslink density of the blends with increasing the LIR content of the blends.

Keywords: natural rubber, liquid polyisoprene rubber, Mooney viscosity, vulcanization, crosslink density.

서 론

천연 고무 (natural rubber : NR)는 98% 이상이 cis-1,4-polyisoprene으로 이루어진 구조적 규칙성으로 유리전이온도 (glass transition temperature : T_g) 이상인 상온에서 연신을 시키면 결정화를 통하여 탄성율과 강도가 증가하여 양호한 기계적 물성을 보인다.¹ 또한 반복적 변형 하에서도 히스테리시스 및 발열이 낮고 반발탄성도 우수한 특성을 가지고 있다.² NR은 분자량이 높아 가공 시 어려움이 있어 흔히 높은 전단력을 가하여 기계적인 열화를 통한 분자량을 낮추는 소위 소련 (mastication)과 가소제 역할을 하는 첨가제로서 공정유를 첨가한다. 소련 과정은 시간과 에너지 투입을 필요로 하고, 공정유의 과다한 첨가는 물성의 큰 저하를 초래한다. 최근에는 이러한 문제점의 대안으로 분자량이 비교적 낮은 액상의 폴리이소프렌 고무 (liquid polyisoprene rubber : LIR)를 NR에 첨가하는 방안들이 제시되고 있다.³ NR과 LIR은 화학구조가 동일하고 이성질체 함량만이 약간 차이를 보이기 때문에 서로 상용성을 가진다. 따라서 NR/LIR 블렌드는 균일하여 NR과 LIR의 가황이 동시에 일어날 것이며, LIR 함량에 따라 가황전 가공성의 조절이 용이하고, 공정유 첨가와는 달리 기계적 물성의 저하도 크지 않을 것으로 기대된다. 이러한 NR/LIR 블렌드의 조성에 따른 물성에 대한 체계적인 연구 결과의 보고는 아직 미흡한 것으로 판단되어, 본 연구에서는 카본블랙을 첨가하지 않은 NR/LIR 블렌드와 카본블랙을 첨가한 NR/LIR 블렌드의 가황 특성과 가황 후 기계적 물성을 고찰하였다.

실 험

본 연구에 사용한 NR과 LIR의 특성은 Table 1과 같으며, NR/LIR 블렌드의 배합 처방은 Table 2에 나타내었다. 이들의 혼합을 위하여 내부 용적이 1.5 리터인 반바리 혼합기 (Banbury mixer)를 이용하였으며, 일차적으로 150 °C 이하에서 고무와 카본블랙을 6분간 혼합한 다음 100 °C에서 황 및 가황 촉진제를 첨가하여 1.5분간 추가 혼합하여 배합을 완료하였다.

배합한 시료들의 점도 측정은 Mooney 점도계

Table 1. Characteristics of Raw Polymers

polymer	grade	manufacturer	characteristics
NR	SMR CV60	Mardec co.	cis content ≥ 98%.
LIR	LIR-50	Kuraray co.	cis content : 90%, vinyl content : 10% molecular weight : 47000

Table 2. Formulation of NR/LIR Compounds

materials	contents (phr)	remarks
NR	100-x	
LIR	x	
zinc oxide	5	
stearic acid	2	
sulfur	2	carbon black filled system
TBBS ^a	1	
carbon black N330	50	
TMDQ ^b	1	
oil ^c	5	

^a N-*t*-butyl-2-benzothiazol sulfenamide. ^b 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydro quinoline. ^c high aromatic oil.

(Monsanto 100S)를 이용하여 100 °C에서 ASTM D1646 방법으로 실시하였다. 배합물의 가황의 진행에 따른 토크 증가는 Monsanto 레오미터를 이용하여 145 °C에서 ASTM D2084 방법으로 조사하였다. Hot press를 이용하여 145 °C에서 배합물을 경화시켜 제조한 시편으로 가황 고무의 물성을 조사하였다. 시편의 경화시간은, 충분한 경화를 위하여, 블렌드 별로 145 °C에서 Monsanto 레오미터로 조사한 가황 특성에서 최대 토크에 이른 시간에 30분을 더한 시간으로 하였다.

가황 고무의 인장 특성을 조사하기 위하여 25 °C에서 인장시험기 (Instron 6021)를 이용하였으며, 인장 속도는 분당 500 mm로 하였다. 또한 가황 고무의 점탄성을 조사하기 위하여 동적 기계적 분석기 (Qualimeter, Garbo Explexor 105N)를 이용하였으며, 11 Hz에서 승은 속도는 분당 3 °C씩으로 하였다. 한편 가황 고무의 경도는 Shore A 경도시험기를 이용하여 ASTM D2240 방법으로 측정하였다. 가황 고무의 반발탄성은 쇄공 반발탄성 시험기 (SR-1, MFG Co.)로 ASTM D2632 방법에 따라 측정하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1에는 100 °C에서 측정된 경화 전 NR/LIR 블렌드의 Mooney 점도 변화를 LIR 함량을 변수로 나타내었다. Fig. 1에서 NR/LIR 블렌드의 Mooney 점도는 LIR 함량의 증가에 따라 선형적으로 감소하였다. LIR 함량에 따른 NR/LIR 블렌드의 Mooney 점도 감소는 LIR의 가소화 효과로 해석할 수 있다. Malkin 등에 의하면 분자량이 작은 가소제 첨가에 따른 고무의 점도 저하는 조성 (고분자 분율)에 따른 점도 변화를 log-log 그래프의 기울기 인자(β)로 나타낼 수 있으며,⁴ β 는 가소제 점도와 가소제와 고분자와의 상호 작용에 의존하고 가소제의 분자량이 작을수록 β 값은 큰 경향을 보인다. 그러나 Fig. 1에서는 semi-log 그래프에서 LIR 분율(ϕ)에 따라 Mooney 점도(η)는 직선적인 감소를 보이므로, 다음과 같은 실험식으로 나타낼 수 있었다.

$$\log \eta = a - b\phi \quad (1)$$

식 (1)에서 a 와 b 는 계의 특성에 의존하는 상수이다. Fig. 1에서 카본블랙을 첨가하지 않은 경우 NR/LIR 블렌드의 Mooney 점도는 $\log \eta = 1.63 - 1.00\phi$ 로 나타났고, 카본블랙을 첨가한 경우 $\log \eta = 1.89 - 1.02\phi$ 로 나타났다. 그러므로 실험식 (1)에서 b 는 카본블랙의 유무에 무관하며 가소제 역할을 하는 LIR의 분자량 및 NR과의 상호작용에 따라 결정되는 상수이고, a 는 카본블랙 첨가에 따른 점도 증가를 반영하고 있는 상수라고 볼 수 있다. 본 연구에서 관찰한 NR/LIR 블렌드에서 LIR 함량 증가에 따른 가소화 효과로 나타나는 점도 감소는 Malkin이 연구한 시스템과 같이 log-log 그래프에서 일정한 가소제 함량 의존성을 보이지 않고 semi-log 그래프에서 일정한 가소제 함량 의존성을 보이는 바, 이러한 차이는 블렌드 조성 성분 사이의 상호 작용 차이에 기인하는 것으로 판단된다.

Fig. 2에는 145 °C에서 NR/LIR 블렌드의 가황에 따른 토크의 변화를 Monsanto 레오미터로 측정된 결과를 나타내었다. 시간에 따라 NR/LIR 블렌드들은 가황이 진행되어 토크가 증가하였으며, 초기 토크값과 최대 토크값은 LIR 함량이 증가할수록 감소하

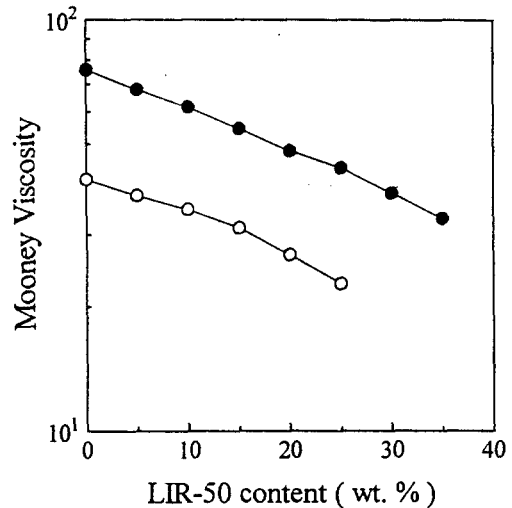


Figure 1. Mooney viscosity vs. LIR content of NR/LIR blends at 100 °C. Open symbols denote viscosities of NR/LIR blends without carbon black and closed symbols those of carbon black filled NR/LIR blends.

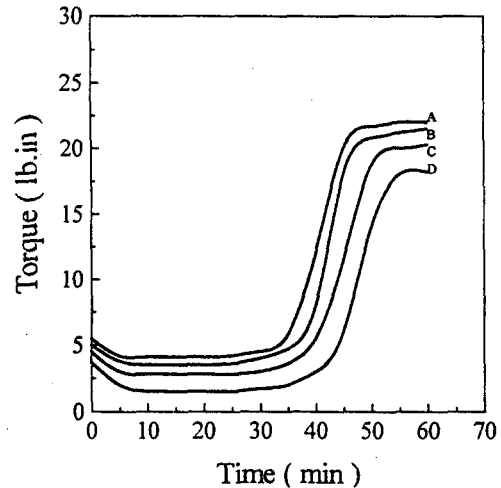


Figure 2. Curing behavior of NR/LIR compounds of different blend ratios (by wt.) at 145 °C: (A)100/0; (B) 90/10; (C)80/20; (D)70/30.

였다. LIR 함량의 증가에 따른 초기 토크값의 감소는 Mooney 점도의 변화에서 관찰된 바와 같이 LIR의 가소화 효과에 기인하는 것으로 판단된다. 한편 경화가 진행된 후의 최대 토크값이 LIR 함량에 따라 감소함은 가교 밀도가 낮아짐을 나타내는 것으로 볼

수 있다. LIR의 분자량이 NR에 비하여 비교적 낮기 때문에, NR/LIR 블렌드의 가황 배합 처방은 동일하지만, 경화 후 망상 구조는 LIR의 함량이 증가할수록 분자 움직임이 자유로운 분자 말단이 많아지고 가교 밀도를 낮추는 효과를 보이는 것이다. 또한 Fig. 2에서 NR/LIR 블렌드들은 LIR 함량이 증가할수록 가황이 늦어지는 경향이 관찰되었다. 흔히 고무 블렌드에서 조성에 따른 경화거동의 변화는 가황을 위하여 첨가한 황과 가황 촉진제의 고무 종류에 따른 용해성의 차이에 기인하는 것으로 보고되었다.⁵⁻⁷ 그러나 NR/LIR 블렌드의 경우 LIR의 화학적 구조가 NR과 동일하고 다만 미세 구조만이 다르기 때문에 황과 가황촉진제의 NR과 LIR에 대한 용해도 차이에 기인하는 것으로 보기는 곤란하다. Brydson에 의하면 NR은 일반적으로 6%에 달하는 단백질류의 이물질질을 포함하기도 하며, 이러한 이물질들은 경화를 촉진시키는 역할을 한다.⁸ 따라서 NR/LIR 블렌드의 LIR 함량이 증가하면 가황 속도가 느려지는 경향은 NR 중의 가황을 촉진시키는 이물질의 영향이 작아지기 때문인 것으로 볼 수 있다.

Fig. 3에는 카본블랙을 첨가한 가황 NR/LIR 블렌드와 카본블랙을 첨가하지 않은 가황 NR/LIR 블렌드의 조성에 따른 경도의 변화를 나타내었다. 가황 NR/LIR 블렌드들은 카본블랙의 첨가에 관계없이 LIR 함량이 증가할수록 경도의 감소를 보였다. 이러한 특징은 LIR이 경화 후에는 가교 밀도를 낮추는 결과를 초래하기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 4 및 5에는 카본블랙을 첨가하지 않은 가황 NR/LIR 블렌드와 카본블랙을 첨가한 가황 NR/LIR 블렌드의 용력-변형 곡선을 각각 나타내었다. LIR 함량의 증가에 따라, 변형량이 증가함에 따라 탄성율이 증가하는 NR의 특성이 적게 나타나고 인장강도는 감소하는 현상이 관찰되었다. 이러한 특성은 LIR의 입체규칙성이 NR보다 낮아 연신 변형에 따른 결정화가 적게 일어나기 때문인 것으로 판단된다.³ Fig. 5에서 카본블랙을 첨가한 NR/LIR 블렌드는 카본블랙을 첨가하지 않은 경우에 비하여, 탄성율 및 인장강도의 증가가 관찰되었다. 또한 LIR 첨가량이 증가할수록 카본블랙을 첨가하지 않은 계와 마찬가지로 인장강도는 점차 감소하였다.

Fig. 6에는 카본블랙을 첨가한 가황 NR/LIR 블

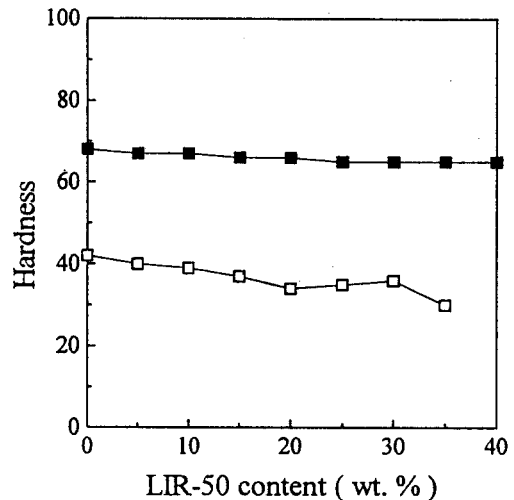


Figure 3. Shore A hardness vs. LIR content of NR/LIR blends. Open symbols denote the hardness of NR/LIR blends without carbon black and closed symbols those of carbon black filled NR/LIR blends.

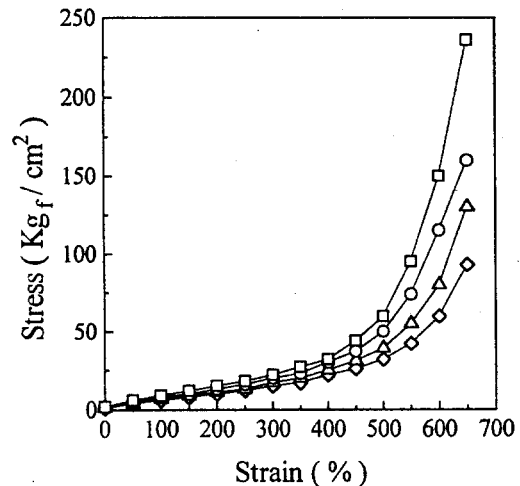


Figure 4. Tensile stress-strain curves of NR/LIR compounds of different blend ratios (by wt.): (□)100/0; (○)90/10; (△)80/20; (◇)65/35.

렌드의 온도에 따른 저장 탄성율(E')의 변화를 나타내었다. 가황 NR/LIR 블렌드는 조성에 관계없이 -60°C 부근에서부터 유리전이에 기인하는 저장 탄성율의 감소가 관찰되었다. 한편 NR/LIR 블렌드는 고무상의 평탄 영역으로 볼 수 있는 상온에서 LIR 함

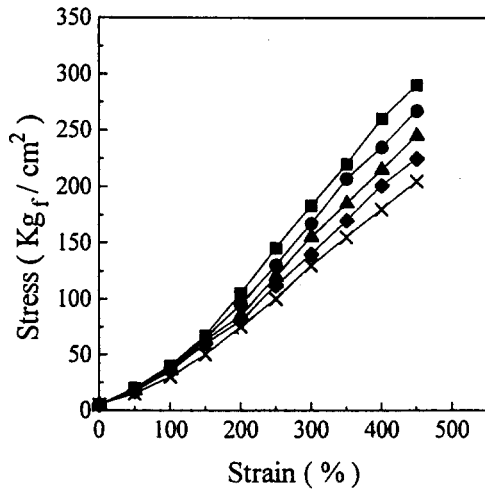


Figure 5. Tensile stress-strain curves of carbon black filled NR/LIR compounds of different blend ratios (by wt.): (■)100/0; (●)90/10; (▲)80/20; (◆)70/30; (×)60/40.

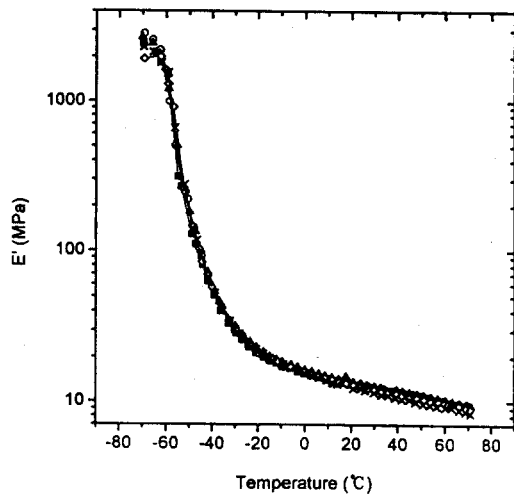


Figure 6. Storage modulus (E') vs. temperature of carbon black filled NR/LIR compounds of different blend ratios (by wt.): (■)100/0; (○)90/10; (▲)80/20; (◇)70/30; (×)60/40.

량의 증가에 따라 저장 탄성율의 감소를 보였다. 이러한 특성은 카본블랙을 첨가하지 않은 NR/LIR 블렌드에서도 동일하게 나타났다. 고무의 탄성율은 가교 밀도에 의존하는 바,⁹ 고무상 평탄영역의 저장 탄

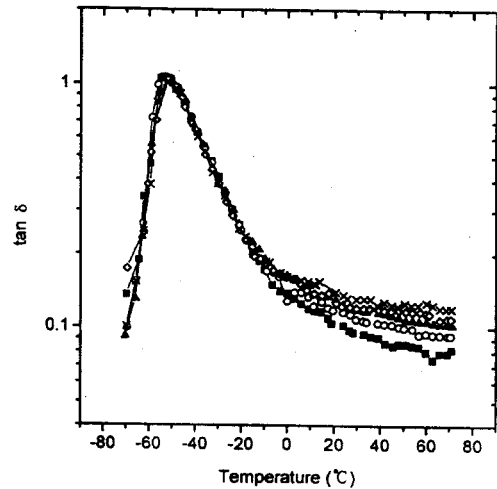


Figure 7. $\tan \delta$ vs. temperature of carbon black filled NR/LIR compounds of different blend ratios (by wt.): (■)100/0; (○)90/10; (▲)80/20; (◇)70/30; (×)60/40.

성율의 감소는 LIR 함량의 증가에 따른 가황 NR/LIR 블렌드의 가교밀도의 감소때문인 것으로 볼 수 있다.

Fig. 7에는 카본블랙을 첨가한 가황 NR/LIR 블렌드의 온도에 따른 $\tan \delta$ 의 변화를 나타내었다. 가황 NR/LIR 블렌드는 조성에 관계 없이 -50 °C 부근에서 부터 유리전이에 기인하는 $\tan \delta$ 피크가 관찰되었으며 피크 온도는 거의 일정하였다. 이것은 LIR의 분자량이 NR에 비하여 작지만 유리전이온도는 NR과 거의 동일한 특성을 가지기 때문인 것으로 보인다. 한편 NR/LIR 블렌드는 상온에서 LIR 함량의 증가에 따라 $\tan \delta$ 의 증가를 보였다. 이러한 $\tan \delta$ 의 증가는 LIR 함량이 증가할수록 가황 NR/LIR 블렌드의 가교밀도가 감소하고 저장탄성율이 감소하기 때문인 것으로 볼 수 있다. 이러한 특성이 카본블랙을 첨가하지 않은 NR/LIR 블렌드에서도 동일하게 나타났다.

Fig. 8에는 카본블랙을 첨가하지 않은 가황 NR/LIR 블렌드와 카본블랙을 첨가한 가황 NR/LIR 블렌드의 조성에 따른 반발탄성의 변화를 나타내었다. 가황 NR/LIR 블렌드들은 LIR 첨가량이 증가할수록 반발탄성율의 감소를 보였다. 이러한 특성은 LIR의 분자량이 낮아 경화 후에는 가교 밀도를 낮추고 damping이 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

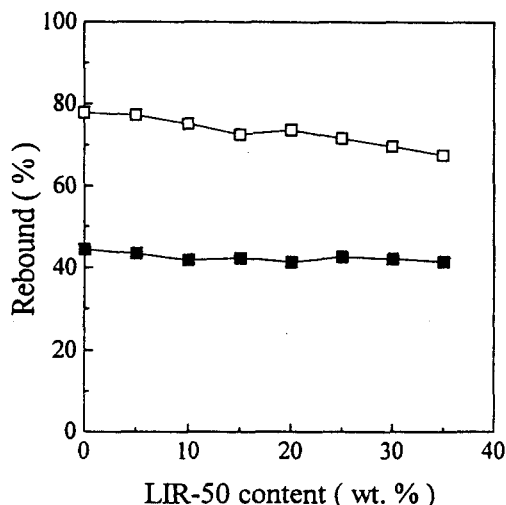


Figure 8. Rebound(%) vs. LIR content of NR/LIR blends. Open symbols denote rebounds of NR/LIR blends without carbon black and closed symbols those of carbon black filled NR/LIR blends.

결론

NR/LIR 블렌드는 LIR 함량(ϕ)의 증가에 따라 가소화 효과로 Mooney 점도(η) 변화는 $\log \eta = a - b\phi$ 로 나타낼 수 있으며, 카본블랙 유무에 따라 a 는 달라지나 b 는 일정하게 나타났다. 따라서 b 는 가소제 역할을 하는 LIR의 분자량과 NR과의 상호 작용에 의존하는 요인으로 판단되었다. 한편 LIR 함량 증가에 따라 NR/LIR 블렌드의 가황은 느려지는 바, NR 중 가황을 촉진하는 성분비율의 감소에 기인하는 것으로 추측되었다. 가황 후 NR/LIR 블렌드의 LIR 함량이 증가할수록 strain hardening에 의한 탄성을 증가는, LIR의 입체규칙성이 NR보다 낮기 때문에, 감소하였다. NR/LIR 블렌드의 가황 후 경도와 반발탄성은 감소하고, 상온에서 $\tan \delta$ 가 증가

하는 특징이 관찰되었다. 이러한 특성의 변화는 NR/LIR 블렌드의 LIR 함량의 증가에 따른 가교 밀도의 감소에 기인하는 것으로 판단되었다.

감사의 글: 본 연구는 전북대학교 신소재 개발연구소의 지원에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. K. N. G. Fuller, M. J. Gregory, J. A. Harris, A. H. Muhr, A. D. Roberts, and A. Stevenson, in "Natural Rubber Science and Technology", ed by A. D. Roberts, chap. 19, Oxford University Press, Oxford, 1988.
2. G. J. Lake and A. G. Thomas, in "Natural Rubber Science and Technology", ed. by A. D. Roberts, chap. 15, Oxford University Press, Oxford, 1988.
3. W. Cooper and G. M. Doyle, in "Rubber Technology and Manufacture", eds. by C. M. Blow and C. Hepburn, chap. 4, Butterworths, London, 1982.
4. G. V. Vinogradov and A. Ya Malkin, "Rheology of Polymers", chap. 2, Springer Verlag, Berlin, 1980.
5. P. J. Corish, in "Science and Technology of Rubber", 2nd edition, eds. by J. E. Mark, B. Erman, and F. R. Eirich, chap. 12, Academic Press, New York, 1994.
6. M. G. Houson, W. J. McGill, and R. D. Wiggett, *Plasti. Rubber Proc. Appl.*, **5**, 319 (1985).
7. P. M. Fouche and W. J. McGill, *Plasti. Rubber Proc. Appl.*, **12**, 227 (1989).
8. J. A. Brydson, "Rubbery Materials and Their Compounds", chap. 6, Elsevier Applied Science, London, 1988.
9. O. Kramer, S. Hvidt, and J. D. Ferry, in "Science and Technology of Rubber", 2nd edition, eds. by J. E. Mark, B. Erman, and F. R. Eirich, chap. 5, Academic Press, New York, 1994.