

NR/BR 블렌드 컴파운드의 물리적 특성 및 파괴거동

나창운[†] · 조병욱^{*}

담양대학 화학공학과, *조선대학교 화학공학과

(1998년 11월 26일 접수)

Physical Properties and Failure Behaviors of NR/BR Blend Compounds

Changwoon Nah[†] and Byung Wook Jo^{*}

Department of Chemical Technology, Provincial College of Damyang, Chonnam 517-800, Korea

^{*}Department of Chemical Engineering, Chosun University, Kwangju 501-757, Korea

(Received November 26, 1998)

요약: 카본블랙이 충전된 NR/BR (natural rubber/polybutadiene rubber) 블렌드에 대해 조성비에 따른 여러가지 물리적 특성 및 파괴특성을 조사하였다. 카본블랙 종류에 대한 영향도 함께 검토하기 위해 두가지 다른 카본블랙을 동량 적용하여 비교하였다. BR 함량이 약 40 phr 이하 즉, NR이 상대적으로 많은 조성비 영역에서는 BR 함량증가에 따라 미가황 고무컴파운드의 인장강도, 점착특성은 그다지 큰 변화를 보이지 않은 반면 그 이상의 영역에서는 상대적으로 큰 영향을 보였다. 가황속도는 NR이 BR보다 빠른 것을 확인하였다. 가황 고무컴파운드의 인장강도, 균열저항성, 피로저항성은 NR이 BR보다 월등히 우수한 반면, 마모저항성, 커팅-치핑 저항성, 내열성은 오히려 BR이 NR보다 우수한 결과를 확인하였다.

ABSTRACT: Various physical properties including failure properties were investigated for carbon black-filled NR/BR (natural rubber/polybutadiene rubber) blends in terms of blend ratio. To see the effect of carbon black type, two different carbon blacks were also incorporated in the rubber blends. In the range of BR content below 40 phr (NR-rich range), the effect of BR content on the tensile strength and tack property of the green compounds was relatively small, but a considerable effect was observed in the range above 40 phr. Apparent cure rate of NR was higher than that of BR. NR vulcanizate was found to be much stronger than BR one in view of tensile strength, crack resistance, and fatigue resistance, however, it was rather inferior in view of abrasion resistance, cutting-chipping resistance, and resistance to heat.

Keywords: natural rubber, polybutadiene rubber, blend, physical property, failure.

서론

타이어는 자동차 부품 중 유일하게 노면과 접촉하여 자동차의 주행성과 승차감을 제공한다.¹ 따라서 노면과 직접 접촉하는 트레드 (tread) 부위에 적용되는 고무컴파운드의 조성, 특히 고무종류의 선택은 타이어의 성능과 더불어 자동차 안전성에 대단히 중요한 문제이다.¹ 일반적으로 트레드에 널리 사용되는 고무로는 천연고무 (NR, natural rubber), BR

(polybutadiene), SBR (styrene-butadiene copolymer) 등을 들 수 있다.² 흔히 한가지 종류의 고무는 사용특성상 요구되는 물리적 화학적 기계적 특성을 모두 만족시키지 못하는 경우가 많기 때문에 두가지 이상의 고무를 혼합하여 사용한다. 두가지 이상의 고무를 포함한 블렌드는 각각의 장점을 살리고 단점을 보완할 수 있을 때 사용 가치가 있다.

NR은 분자의 입체규칙성으로 말미암아 연신되었을 때 결정화가 용이하게 일어남으로써 스스로 강도를

높여주고 균열의 전파를 막아주는 효과가 있다.³ 그러나 열이나 빛에 노출되었을 때 노화에 의한 물성하락이 심한 단점을 가지고 있다.³ 한편, 대표적인 합성고무의 하나인 BR의 경우 일반적으로 기계적 강도와 가공성은 떨어지나 낮은 히스테리시스(hysteresis) 특성, 높은 반발탄성, 내마모성, 및 내열성이 우수하기 때문에⁴ 이러한 장점을 이용하기 위해 NR이나 SBR과 같은 고무와 블렌드 형태로 많이 사용되고 있다.

NR/BR 블렌드에 대한 연구는 비교적 활발하게 진행되어 왔다.⁵⁻¹⁰ 미가황 고무블렌드의 경우 주로 가공성에 대한 주요인자인 점도에 관한 연구가 보고되었다. Hess 등은 NR/BR 블렌드 컴파운드의 경우 BR 함량 증가에 따라 점도는 미세하게 증가하고, BR 함량이 비교적 낮은 범위인 20~50%에서 다이 팽윤은 BR 함량에 큰 영향을 받지 않고, 카본블랙 함량증가에 따라 감소한다고 보고하였다.⁷ 또한 Folt는 카본블랙이 충전되지 않은 NR/BR 블렌드의 경우 두 고무의 조성비에 따른 점도변화가 순수한 두 고무의 점도에 따라 선형적으로 변화하기 보다는 극대치 또는 극소치를 보이며 전단속도에 따라 그 경향이 크게 달라지는 것으로 보고하였다.⁵ Sircar는 카본블랙이 충전된 NR/BR 블렌드에 대해 점도를 조사하였는데, 카본블랙을 첫번째 고무에 분산시킨 후 두번째 고무에 분산시키는 경우 두 고무와 카본블랙을 한꺼번에 분산시킨 경우보다 점도가 낮다고 보고하였다.⁶

한편 가황고무 블렌드에 대해서는 주로 기계적 강도에 대한 연구가 진행되었다. Sircar 등은 NR/BR 블렌드의 인장강도는 NR 함량이 낮아질수록 그리고 NR 상에 함유된 카본블랙 함량이 높을수록 낮은 인장강도를 나타낸다고 보고하였다.⁶ 또한 Hess와 Chirico는 고무블렌드에 있어서 카본블랙 응집체 크기가 작을수록, 연속상의 카본블랙 함량이 높을수록, 그리고 연속상 고무의 인장강도가 높을수록 높은 인열강도를 보인다고 보고하였다.⁸ 지금까지 보고된 NR/BR 블렌드의 연구결과는 주로 첨가된 카본블랙의 종류나 각 고무상에 분배된 카본블랙의 함량이 여러가지 물리적, 기계적, 파괴거동에 미치는 영향을 다루었고, NR/BR 블렌드의 조성비에 따른 물리적 특성 특히, 점착특성, 피로저항성, 균열성장 저항성, blow-out 특성 등에 관한 연구결과는 아직 미미한

실정이다.

본 연구에서는 카본블랙이 충전된 NR/BR 블렌드 컴파운드에 대해 조성비에 따른 여러가지 물리적 특성 및 파괴특성에 미치는 영향을 정밀하게 검토하기 위해 조성비를 10 phr씩 등간격으로 변화시켰다. 또한 카본블랙 종류에 대한 영향도 함께 검토하기 위해 두가지 다른 카본블랙을 동량 적용하였다. 본 연구에서 조사한 특성으로는 미가황 고무컴파운드에 대해 인장강도, 무니점도(Mooney viscosity), 점착특성, 가황특성을, 가황고무 컴파운드에 대해 인장특성, 균열성장 저항성, 피로저항성, 마모특성, 커팅-치핑 특성, 열노화특성, blow-out 특성 등을 조사하였다.

실 험

실험 재료. 고무컴파운드에 사용된 주요성분으로써 고무는 Malaysia산 천연고무(SMR CV60)와 BR (high-cis-polybutadiene, Korea Kumho Petrochemical Co., Korea)을 사용하였고, 충전제로써 N-220와 N-375 카본블랙(Lucky Material Co., Ltd., Korea)을, 공정조제로써 방향족계 오일(A#2, Chonkwang Uwha, Korea)을 사용하였다. 가황 시스템을 비롯한 기타 컴파운드 첨가제는 고무산업에서 흔히 사용하는 대표적인 등급을 사용하였다. 본 연구에서 사용된 컴파운드 조성비를 Table 1에 나타내었다.

고무컴파운드 배합 및 가황특성. 가교제를 제외한 모든 배합조성물을 내부혼합기(model 82BR, Farrel Co., USA)를 사용하여 약 120 °C에서 6분간 혼합하였다. 가교제는 이축 밀(mill) 혼합기(model 8422, Farrel Co., USA)에서 ASTM D3182와 D3184의 절차를 따라 균일하게 혼합하였다. 고무컴파운드의 가황특성은 진동(oscillating) 레오미터(R-100, Monsanto Instrument, USA)를 이용하여 145 °C에서 측정된 후 최적가황 시간을 결정하였다. 가황 고무컴파운드의 여러가지 물리적 특성과 파괴거동 조사를 위한 고무시편은 145 °C에서 레오미터로부터 결정된 최적가황 시간 동안 압축성형법으로 가황시켜 준비하였다.

미가황 컴파운드의 물리적 특성 측정. 미가황 고무 컴파운드의 인장특성(green tensile property)은 배

Table 1. Formulation of Rubber Compounds

ingredients	loading level (phr)
polymer blend ^a	100
carbon black ^b	48
ZnO (zinc oxide)	5
stearic acid	3
aromatic oil ^c	6
accelerator ^d	0.7
sulfur	1.7

^a Blend ratio of natural rubber (SMR-CV60) and high cis-polybutadiene (BR-01) was varied from 100/0 to 0/100 with an increment of 10 phr. ^b Two types of carbon black (N-220 and N-375) were applied. ^c Processing aid composed of mainly aromatic oil. ^d N-cyclohexyl-2-benzothiazole-sulfonamide.

합된 고무를 두께 약 2 mm의 고무판으로 밀링 (milling)한 후 150×150 mm (가로×세로) 크기로 잘라 양면에 마일라 필름 (Mylar film)을 얹은 후 동일크기의 직사각형 몰드에 넣고 50 °C 온도에서 50톤의 압력을 가하여 두께가 약 1.5 mm인 미가황 고무판을 얻었다. 이 고무판으로부터 아령형 시편을 절단하여 인장시험기 (Instron 6021, USA)를 사용하여 100 mm/min의 속도조건에서 응력-변형 곡선을 얻었고, 가장 높은 응력값(σ_c)을 구하여 이를 인장강도의 척도로 나타내었다. 고무컴파운드의 점도 측정에는 무니점도계 (Monsanto Instrument, USA)를 사용하여 125 °C에서 측정하였다. 무니점도는 일정한 속도로 회전자를 회전시킨 후 4분 후에 회전자에 걸리는 토오크를 측정하여 결정하였다. 무니점도 측정에 가해지는 전단속도는 약 10 sec⁻¹로써 일정하였다. 점착특성은 실험실 점착시험기 (B. F. Goodrich, USA)를 사용하여 상온에서 측정하였고, 본 연구에서는 점착된 두 고무시편을 박리시킬 때 요구되는 에너지 (E_{tack})를 점착강도의 척도로 나타내었다.

가황컴파운드의 물리적 특성. 가황컴파운드의 인장 특성은 인장시험기 (Instron, 6021, USA)를 이용하여 상온에서 500 mm/min의 속도로 아령형 시편이 절단될 때까지 변형을 가하여 파괴점에서의 인장강도 (σ_b)와 신율 (ϵ_b)을 ASTM D412의 절차를 따라 얻었다. 또한 응력-변형 곡선의 초기 기울기 값을 구해 Young's modulus도 측정하였다. 한편, 인장강도에 대한 열노화의 영향을 평가하기 위해 105 °C 오븐 (oven)에서 7일 및 14일동안 고무시편을 열노화시

킨 후 인장특성을 상기와 동일조건으로 평가하였다.

동적피로에 따른 고무시편의 균열성장 거동의 측정 은 직사각형 형태의 고무시편 (20×100×1.5 mm)을 준비하고, 예리한 면도날을 이용하여 고무시편의 중앙위치의 오른쪽 선단에 예비균열을 약 5 mm 길이로 가하였다. 이 시편을 동적점탄성 시험기 (Elastomerics, Instron model 1332, USA)에 장착하여 동적변형을 20%로 가한 후 변형사이클 수에 따른 균열의 성장길이를 관찰하였다. 이때 주파수는 11 Hz이었고, 온도는 20±2 °C 조건에서 실험하였다. 또한 고무컴파운드의 피로파괴 거동을 FTF 시험기 (fatigue-to-failure tester, Monsanto Instrument Co., USA)를 이용하여 ASTM D430 절차를 따라 상온에서 측정하였고, 시편이 절단될 때까지 가해진 사이클 수로써 피로저항성을 나타내었다.

마모특성은 Pico 마모시험기 (Ferry Machine Co., USA)를 이용하여 ASTM D2228의 절차를 따라 측정하였다. 커팅-치핑 특성의 측정은 굽리치 커팅-치핑 시험기 (B. F. Goodrich cutting-chipping tester, USA)를¹² 이용하여 커팅-치핑기의 충격주파수를 1 Hz, 고무시편 (디스크형)의 회전속도는 750 rpm으로 하여 20분동안 실험 후 무게손실을 측정하였고 이를 타격수로 나누어 1회 타격당 무게손실 (C, μ g/stroke)로 커팅-치핑 저항특성을 나타내었다.

고무컴파운드의 blow-out 온도 (T_b)의 측정은 Gent와 Hindi의 방법과¹³ 같이 범용 마이크로 오븐을 이용하여 측정하였다. 실린더형 고무시편 (직경: 20 mm, 길이: 250 mm)을 오븐에 넣고 파이크로파를 조사하여 고무시편의 중심에서 blow-out에 의한 폭발을 유발하고 이때 시편 중심부의 온도를 측정하였다.

결과 및 고찰

미가황 컴파운드의 물리적 특성. 미가황 상태에서 NR/BR 블렌드 컴파운드의 인장특성을 조사하기 위해 일정한 인장속도에서 측정한 미가황 컴파운드의 응력-변형 곡선상의 최대응력 값 (σ_c)을 BR 함량에 대해 도시하여 Fig. 1에 나타내었다. NR이 BR보다 높은 강도를 나타내었는데 이는 NR의 변형유도 결정화 경향으로 해석된다. 혼합비의 영향으로는 BR

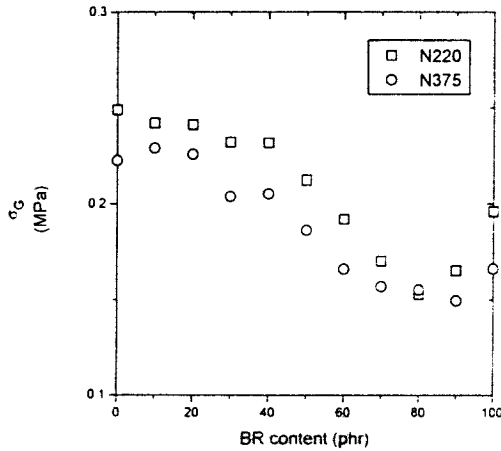


Figure 1. Peak tensile stress, σ_G , of the green rubber blends filled with 48 phr of carbon blacks (N220 and N375) as a function of BR content.

함량이 40 phr까지는 BR 함량 증가에 따라 미세한 감소 경향을 보였고, 40 phr 이상의 영역에서는 그 감소 경향이 더욱 뚜렷하여 약 80~90 phr에서 최소값을 보인 후 다시 미세한 상승 경향을 나타내었다. 고분자 블렌드의 유변학적 특성에 대한 Han의 연구에 의하면 블렌드 성분 중 불연속상의 형태가 외부에서 가해진 전단력에 의해 섬유모양으로 변형되고, 이들이 흐름의 방향으로 배향될때 최소점의 물성을 가진다고 보고한 바 있다.¹⁴ 이러한 설명을 빌리면 본 연구에서 BR 함량이 80~90 phr에서 관찰된 최소점은 불연속상인 NR이 외부의 전단력에 의해 섬유모양으로 변형되어 인장방향으로 배향하기 때문으로 설명할 수 있다. 그러나 BR이 불연속상인 조건 즉, NR 풍부상 (NR-rich phase)에서는 이러한 현상은 관찰되지 않았다. 따라서 상기 최소점에 관한 보다 명확한 설명을 위해서는 별도의 연구가 필요하리라고 사료된다. 한편 카본블랙 형태의 영향은 표면적이 커서 보강효과가 클 것으로 예상되는 N-220이 N-375보다 높은 강도를 보였다.

Fig. 2는 무니점도계를 이용하여 측정한 무니점도를 혼합비에 대해 도시하였다. BR 함량이 증가함에 따라 선형적인 증가를 보였고, N-375와 N-220간에는 뚜렷한 차이를 보이지 않았다.

Fig. 3은 고무가공산업의 현장에서 각종 고무제품의 성형공정에서 대단히 중요시되는 점착특성을 나타

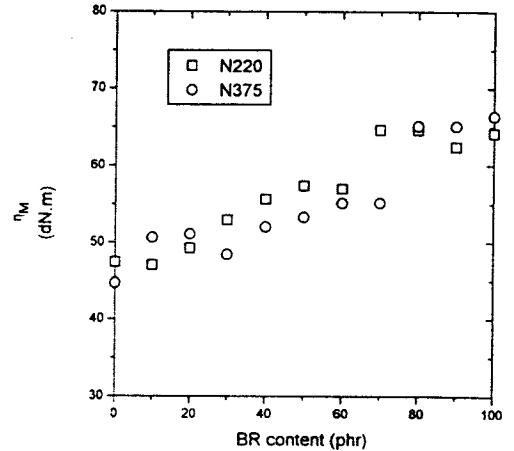


Figure 2. Mooney viscosity, η_M , at 100 °C of the green rubber blends filled with 48 phr of carbon blacks (N220 and N375) as a function of BR content.

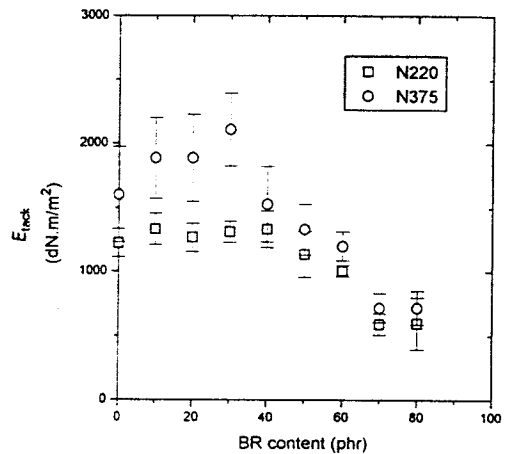


Figure 3. Tack energy, E_{TACK} , at room temperature of the green rubber blends filled with 48 phr of carbon blacks (N220 and N375) as a function of BR content.

내었다. 점착특성은 일정한 압력으로 두 고무층을 압착시킨 후 다시 박리시킬 때 필요한 에너지인 점착에너지 (tack energy, E_{tack})로 나타내었다. BR 함량이 50 phr 이하의 영역에서는 혼합비에 큰 영향을 받지 않은 반면, 50 phr 이상의 BR 함량조건에서 점착 성능은 혼합비에 따라 급격하게 감소하였고, 약 90 phr 이상에서는 시험시편의 표면이 너무 거칠기 때문에 접촉면적의 급격한 하락으로 본 연구에서 사

용된 시험기로써는 측정이 불가능하였다. 또한 카본 블랙 종류도 점착성에 미세하나 영향이 있는 것으로 나타났다. 즉, N-220이 N-375보다 점착성이 다소 낮았다. 이는 N-220의 표면적이 N-375보다 높기 때문에 상대적으로 동일함량일 때 카본블랙 유효부피 분율이 높다. 따라서 점착특성을 나타내는 고무부피는 낮기 때문에 기인된 것으로 해석된다.

한편, NR이 BR보다 높은 점착특성을 나타내는 가능한 원인을 세가지 측면에서 살펴볼 수 있을 것 같다. 첫째, NR의 점도가 BR보다 낮기 때문에 (Fig. 2) 고무시편이 압착되는 동안 접촉면에서 NR 사슬의 움직임이 BR보다 활발하여 분자확산에 의한 결합이 많을 것으로 예상된다. 둘째, 압착을 통해 일단 형성된 결합을 파괴하는데 필요한 에너지 즉, 점착에너지는 각 재료의 그린강도에 비례한다. 따라서 NR의 높은 그린강도 (Fig. 1)는 높은 점착특성을 유발할 것으로 판단된다. 실제 Hamed의 연구결과에 의하면 NR/SBR 블렌드의 경우 그린강도와 점착강도는 밀접하게 관련되어 있다고 보고한 바 있다.¹⁵ 셋째, 고무컴파운드의 배합 및 시편제조 과정에서 시편에 가해진 높은 전단력으로 말미암아 NR의 경우 소련 (mastication)에 의한 분자사슬의 절단이 BR보다 많기 때문에 사슬이 긴 자유라디칼 형성이 보다 용이하고 이는 결국 NR 고무시편의 표면 활성 증대에 따른 점착특성의 증진을 유발할 수 있다.

가황특성. 가황 레오미터를 이용하여 145 °C에서 얻은 혼합비에 따른 가황특성을 Table 2와 Fig. 4에 요약하였다. BR 함량이 증가함에 따라 최대토크 (T_{max}) 및 최소토크 (T_{min})가 증가하였다. 가황반응 이전단계인 최소토크의 증가는 앞에서 설명한 바와 같이 BR이 NR보다 높은 무니점도를 가지기 때문에 기인된다고 사료된다. 한편 약 40% 가교에 필요한 시간 (t_{40})과 완전가황에 필요한 시간 (t_{EC})은 BR 함량이 증가함에 따라 증가하였다. 이는 NR과 BR의 가황속도의 차이에서 기인된다고 판단되고, 이를 확인하기 위해 다음과 같이 겉보기 가황속도 (apparent cure rate, V_c)를 얻었고, 이 결과를 Fig. 4에 도시하였다.¹⁶

$$V_c = \frac{100}{t_{EC} - t_2} \quad (1)$$

Table 2. Cure Characteristics of Rubber Compounds filled with N-220 Carbon Black

NR/BR blend ratio	T_{max}^a (dN.m)	T_{min}^b (dN.m)	t_{40}^c (min)	t_{EC}^d (min)
100/0	33.3	8.2	9.2	18.2
90/10	33.2	8.1	10.0	19.1
80/20	34.1	8.2	10.2	19.6
70/30	34.5	8.8	12.1	22.4
60/40	35.0	9.1	12.6	22.9
50/50	35.5	9.3	12.9	23.2
40/60	35.5	9.3	13.9	24.4
30/70	38.3	10.9	16.0	26.2
20/80	37.7	10.4	16.2	27.2
10/90	38.0	9.9	14.6	24.8
0/100	37.4	10.4	16.8	28.4

^{a, b} Maximum torque and minimum torque, respectively.

^c A required time for rubber compound to be cured by 40%.

^d A required time for rubber compound to be completely cured, which is defined as $t_{90} \times 1.1$, where t_{90} is the time required for 90% cure.

여기서 t_2 와 t_{EC} 는 각각 가황 개시시간과 종료시간을 의미한다. BR보다 NR이 가황속도가 크게 나타났고, BR 함량의 증가에 따라 선형적인 속도의 감소 경향을 보였다. 이는 NR과 BR 고무의 구조적인 차이에서 비롯된 것으로 판단된다. 현재까지 고무의 가황반응의 정확한 메커니즘은 밝혀지지 않았으나 라디칼반응과 이온반응으로 알려져 있다. 전자의 경우 가황촉진제가 해리되어 형성된 라디칼들이 ($-S\cdot$, $-N\cdot$) 고리형태의 유황 (S_8)과 우선 반응하여 유황라디칼 ($-S\cdot$)을 형성하고, 이 라디칼이 다시 고무분자 중 결합력이 가장 낮은 알릴 (allyl) 위치의 수소를 공격함으로써 가교결합이 형성된다고 알려져 있다.³ 한편 이온반응의 경우는 편극황 (polarized sulfur)이 고무분자와 반응하여 설포늄 이온 (sulfonium ion)이 형성되고 이 이온이 고무분자와 다시 반응하여 알릴 위치에 탄소양이온 (carbocation)이 형성되고 계속하여 황과 이중결합을 가지는 고무분자와 반응하여 가교결합이 형성되는 것으로 알려져 있다.²⁶ 따라서 위 두 경우 공히 분자 내에 알릴 수소가 많을수록 가황반응의 속도는 클 것으로 예상할 수 있다. NR 단량체는 7개의 알릴 수소를 가지고 있어 BR 단량체의 4개보다 많아서 반응성이 크기 때문에¹⁷ NR이 높은 가황속도를 나타낸 것으로 설명할 수 있다.

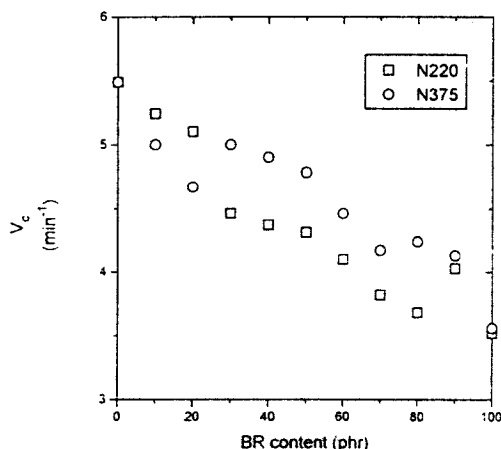


Figure 4. Apparent cure rate, V_c , at 145 °C of the rubber blends filled with 48 phr of carbon blacks (N220 and N375) as a function of BR content.

가황 컴파운드의 기계적 강도 및 파괴특성. Fig. 5 ~6에는 고무가황체의 파괴점에서의 인장강도와 신율 특성을 각각 나타내었다. NR이 BR에 비해 약 1.5배 높은 인장강도(σ_b)를 나타내었다. 이는 미가황 고무의 인장강도 (Fig. 1)에서와 같은 경향으로써 NR의 변형유도 결정화 (strain-induced crystallization)¹³ 경향으로 설명할 수 있다. 한편 혼합비에 따른 영향은 BR 함량이 약 40 phr 이하의 영역에서는 BR 증가에 따라 인장강도 하락이 완만하지만, 40~60 phr 범위에서는 급격한 감소 경향을 나타내었고, 90 phr에서 최소값을 보였다. 카본블랙 종류에 따라서는 뚜렷한 경향을 보이지 않았다. 이러한 결과는 앞에서 언급한 미가황 고무의 인장강도 특성에서와 유사한 결과로써, NR이 BR에 비해 미가황 상태나 가황상태에서 기계적으로 강한 재료임을 확인할 수 있었다. 따라서 높은 기계적 특성이 요구되는 고무 제품에 NR/BR 블렌드를 적용할 때는 BR 함량을 40 phr 이내로 설계하는 것이 바람직할 것으로 사료된다. 한편 Fig. 6의 파괴점에서의 신율 (ϵ_b)은 500~620% 범위에서 나타났고 혼합비에 따라서 특별한 경향을 찾을 수 없었다.

위와 같은 NR의 우수한 인장파괴 강도를 더 자세히 설명하기 위해 일정한 크기의 변형을 연속적으로 시편에 가할 때 (피로시험), 기존의 균열이 성장하는 속도와 피로에 의해 시편이 파괴될 때까지의 사이클

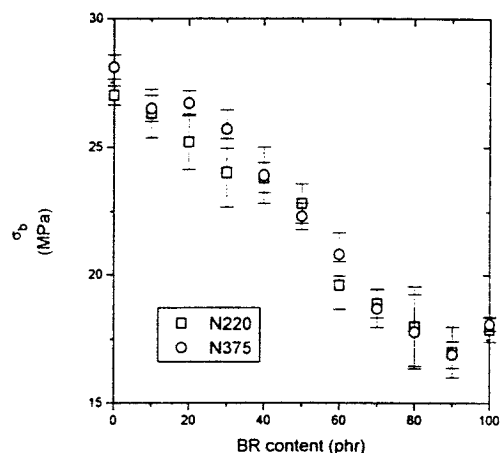


Figure 5. Tensile stress at break, σ_b , of the vulcanized rubber blends filled with 48 phr of carbon blacks (N220 and N375) as a function of BR content.

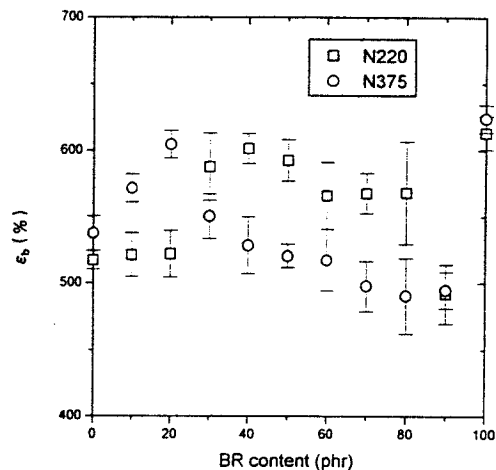


Figure 6. Elongation at break, ϵ_b , of the vulcanized rubber blends filled with 48 phr of carbon blacks (N220 and N375) as a function of BR content.

수를 측정하였다. Fig. 7에는 성장된 균열길이 (L_c)를 가해진 사이클 수(n)에 대해 도시하였다. 따라서 균열속도는 균열길이와 사이클 수의 기울기 (dL_c/dn)로써 정의할 수 있고 기울기가 낮을수록 균열저항성은 우수하다. 예견되는 바와 같이 NR이 BR보다 훨씬 낮은 기울기를 나타내는 것으로 미루어 NR이 BR보다 월등히 우수한 균열저항성을 가진 것으로 판단되고, 앞에서 관찰된 높은 인장파괴 강도를 뒷받침하고 있다. 또한 NR/BR 블렌드들은 NR과 BR사이

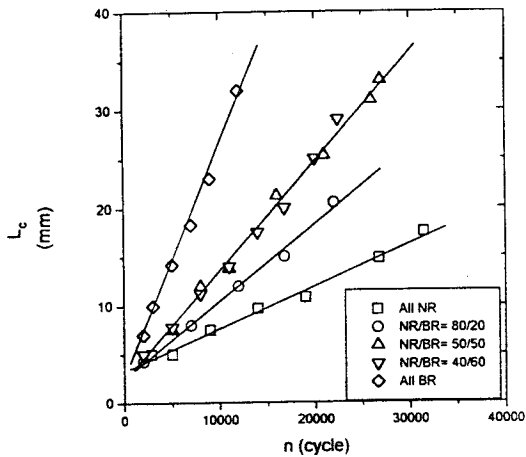


Figure 7. Propagated crack length, L_c , versus number of cycles, n , of the vulcanized rubber blends filled with 48 phr of N220 carbon black.

의 기율기 값을 보였고, 대체로 BR 함량이 증가하면 기율기가 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 8에는 FTF (fatigue-to-failure) 시험기를 통하여 일정한 크기의 인장변형을 고무시편에 연속적으로 가하여 시편이 파괴에 의해 파괴될 때까지의 가해진 사이클 수 (n_{FTF})를 BR 함량에 대해 도시하였다. 따라서 사이클 수가 높을수록 피로저항성이 우수한 것을 의미한다. 균열저항성과 마찬가지로 NR이 BR에 비해 피로저항성 역시 우수한 결과를 보였고, BR 함량 증가에 따라 피로저항성이 떨어지는 뚜렷한 경향을 나타내었다.

한편 마모특성 및 커팅-치핑 특성은 자동차 타이어와 같이 마찰조건에서 반복적인 피로변형을 받는 고무제품의 수명에 매우 중요한 역할을 한다.^{18,19} 이러한 특성을 조사하기 위해 피코 (Pico) 마모시험기를 통하여 4.5 kg 수직하중 조건에서 1개의 칼날에 의해서 단위회전당 마모손실량 (A)을 측정하였고, 이를 BR 함량에 대해 Fig. 9에 도시하였다. 실험 데이터의 편차는 다른 물리적 특성에 비해 크게 나타났지만 NR보다 BR이 낮은 마모손실, 즉 우수한 마모저항성을 보였고, BR 함량 증가에 따라 마모손실이 작아지는 뚜렷한 경향을 보였다. 이러한 결과는 마모현상도 균열저항성에 밀접하게 관련되어 있다는 점을 감안할 때,^{20,21} 앞에서 언급된 인장파괴강도, 균열저항

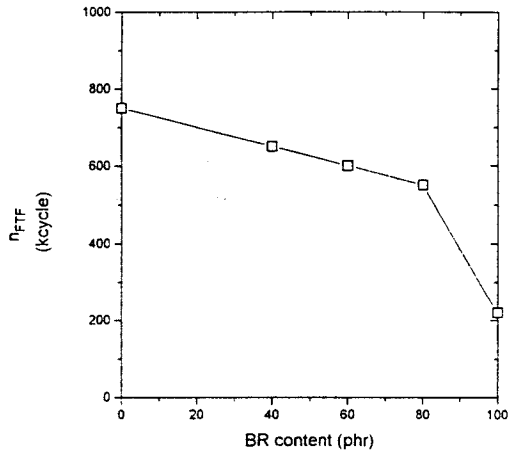


Figure 8. Number of fatigue cycles at break, n_{FTF} , of the vulcanized rubber blends filled with 48 phr of N220 carbon black as a function of BR content.

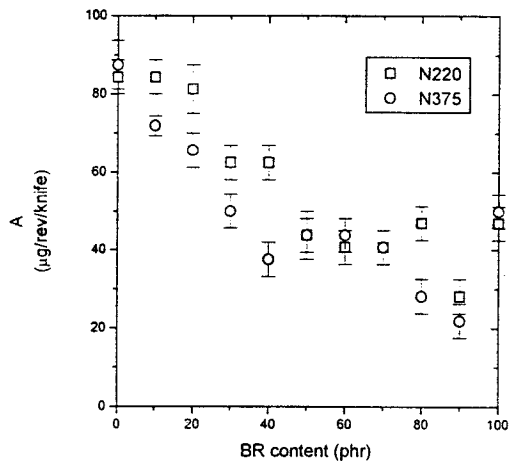


Figure 9. Rate of abrasion, A , of the vulcanized rubber blends filled with 48 phr of carbon blacks (N220 and N375) as a function of BR content.

성, 피로저항성에 대한 결과와 상반된다는 점에서 대단히 흥미로운 결과로 여겨진다. 일반적으로 고무재료의 마모특성은 마모시험에서 가해진 가혹도 (하중, 온도, 노면조건, 대기조건 등)에 따라 달라진다.¹⁸⁻²² 특히 마모속도 (A)는 시험에 가해진 마찰에너지 (frictional energy, E_f)와 다음과 같은 관계를 보인다고 보고되었다.

$$A = c(E_f)^n \quad (2)$$

여기서 c 와 n 은 각각 상수와 지수를 나타낸다. 이 값들은 고무종류에 따라 다르기 때문에 마찰에너지 영역에 따라 각 고무의 마모속도 순위가 바뀔 수 있다. 실제로 비교적 낮은 마찰에너지 조건에서는 BR이 NR보다 마모저항특성 측면에서 유리하지만 충분히 큰 범위의 마찰에너지 조건에서는 오히려 BR이 불리한 것으로 보고된 바 있다.^{19,22} 따라서 본 실험에서 적용되었던 시험조건 (4.5 kg 수직하중, 실온, 대기)은 비교적 낮은 범위의 마찰에너지 조건이기 때문에 BR이 우수한 마모저항특성을 보인 것으로 판단된다.

Fig. 10은 B. F. Goodrich 치핑-커팅 시험기를¹¹ 이용하여 치핑-커팅에 의해 손실된 고무량을 가해진 총 타격수로 나누어서 단위 타격수당 손실량으로 정의된 치핑-커팅 속도 (C)를 구하여 BR 함량에 대해 도식한 것이다. 마모시험 결과에서와 같이 BR이 NR보다 약 6배 우수한 치핑-커팅 저항성을 보였다. 또한 BR 함량이 약 30 phr 이하에서는 혼합비에 그다지 영향을 받지 않았고, 30 phr 이상에서는 혼합비 증가에 따라 급격한 감소 (커팅-치핑 저항특성 향상)를 보인 후 70 phr 이상에서는 다시 일정한 값을 보였다. 카본블랙 영향으로는 입자크기가 작은 N-220이 전체적으로 우수한 커팅-치핑 저항성을 보였다. Nah등의 설명에 의하면²³ BR의 우수한 커팅-치핑 특성은 1) NR에 비해 BR의 마찰계수가 약 2배 낮기 때문에 커팅-치핑에 가해지는 마찰에너지가 그만큼 작고, 2) BR의 경우 커팅-치핑에 의한 고무파괴면의 거칠기가 상대적으로 낮기 때문에 마찰에너지가 효과적으로 작용하지 못하고, 3) BR의 반발탄성이 높아서 타격기의 되튐정도가 크기 때문에 상대적으로 타격기와 고무간 접촉시간이 작아서 낮은 커팅-치핑 손실을 보인다고 보고하였다. 그러나 이러한 설명을 확인하기 위해서는 보다 근본적인 연구가 필요하리라 사료된다.

기함 컴파운드의 노화특성. 일반적으로 고무재료를 공기조건에 오랜시간 방치하면 노화되어 기계적 강도가 하락하고, 그 하락폭은 고무재료의 종류에 따라 다른 것으로 알려져있다.²⁴ 본 연구의 NR/BR 블렌드에 대해 이러한 노화특성을 관찰하기 위해 105 °C 온도에서 대기조건으로 노화시간을 14일 (336 hour)까지 변화시켜 인장강도를 측정하였고, 이값들

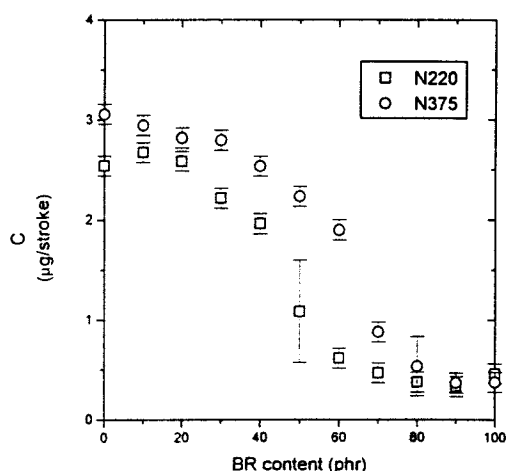


Figure 10. Rate of cutting-chipping, C , of the vulcanized rubber blends filled with 48 phr of carbon blacks (N220 and N375) as a function of BR content.

을 노화전의 인장강도에 대한 백분율로 나타낸 인장강도 유지율 (R_{TS})을 계산하여 Fig. 11에 도식하였다. 노화시간에 따라 NR이 가장 큰 폭으로 인장강도가 하락하는 결과를, 그리고 BR이 가장 작은 하락을 보였다. NR/BR 블렌드의 경우 BR 함량이 높을수록 인장강도 하락폭이 작았다. 즉, BR이 NR에 비해 열노화에 강한 재료로 나타났다. 이와 같은 결과는 화학구조 측면에서 NR은 BR과 달리 전술한 바와 같이 주사슬에 메틸 (methyl)기가 결합되어 있으므로 가황반응 후에도 알릴 수소가 상대적으로 많아서 메틸기의 전자공여성과 hyperconjugation에 의해 보다 쉽게 라디칼을 형성하므로¹⁷ 공기 중의 산소와 반응성이 높기 때문에 기인된다고 판단된다.

따라서 인장강도와 같이 극한강도 (ultimate strength)만을 감안한다면 NR이 BR보다 유리한 재료로 생각할 수 있지만 노화에 대한 저항성을 감안한다면 BR이 우수하기 때문에 NR과 BR의 적절한 혼합비의 선정이 대단히 중요한 문제로 판단된다. 특히 타이어의 주행조건과 같이 비교적 높은 열과 반복적인 변형조건에 고무재료가 노출되면 blow-out에 의한 재료의 파괴를 유발한다.¹³ 이와 같은 특성을 조사하기 위해 마이크로오븐을 사용하여 각 고무재료가 blow-out될 때의 온도를 조사하였다. Fig. 12에 blow-out 온도 (T_b)를 혼합비에 따라 도식하였다.

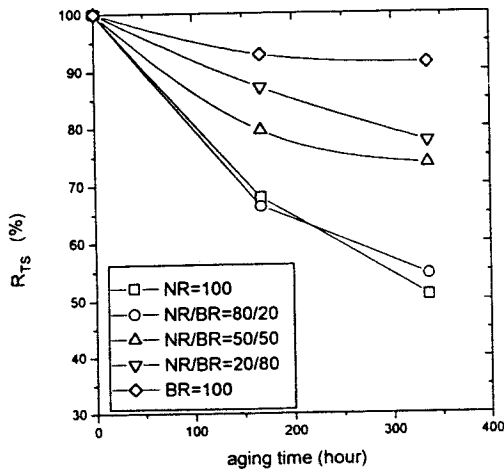


Figure 11. Retention of tensile stress at break, R_{TS} , versus aging time for various vulcanized rubber blends filled with 48 phr of N220 carbon black.

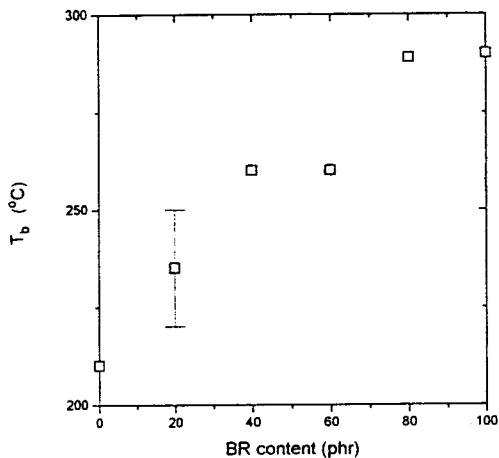


Figure 12. Blow-out temperature, T_b , of the vulcanized rubber blends filled with 48 phr of carbon black as a function of BR content.

BR이 NR에 비해 더 높은 blow-out 온도를 나타내었고, BR 함량이 증가함에 따라 blow-out 온도가 선형적으로 증가하는 경향을 보이고 있다. BR이 NR에 비해 높은 blow-out 온도를 나타내는 결과는 Gent와 Hindi의 연구결과에서도 확인되었다. 이들은 blow-out의 원인을 고무재료 내에 존재하는 휘발물질이 임계압력 이상으로 증가하여 고무내의 작은 기공이 폭발하는 소위 cavitation²⁵ 현상으로 설명하였

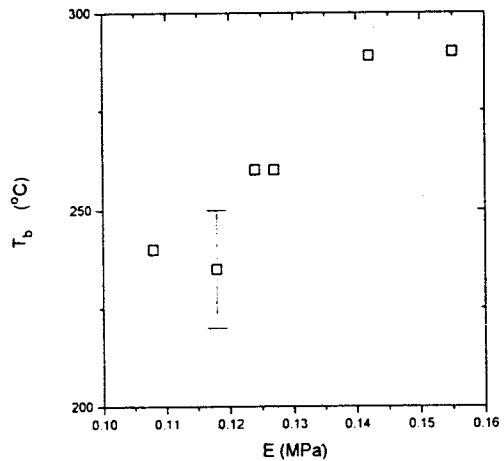


Figure 13. Blow-out temperature, T_b , versus Young's modulus, E , for various vulcanized rubber blends filled with 48 phr of carbon black.

다. 또한 임계압력은 $5E/6$ 에 비례하는데, 여기서 E 는 고무의 Young's modulus이다. 따라서 고무재료의 Young's modulus에 영향을 미치는 인자들(고무종류, 가교밀도 및 가교형태, 보강정도 등)에 의존하고 Young's modulus가 높을수록 blow-out 온도는 비례하여 증가한다. 이러한 사실을 본 실험에서도 확인하기 위해 Fig. 13에 blow-out 온도를 Young's modulus에 대해 도식하였다. 일부 실험데이터의 편차가 보이지만 대체로 선형적인 증가경향을 보인 것을 확인하였다.

결론

1. 미가황 고무컴파운드에 있어서 인장강도는 NR이 BR보다 높고, BR 함량 증가에 따라 BR 함량이 낮은 약 40 phr까지는 미세한 감소를 보이다 그 이상에서는 급격한 감소경향을 나타내었고, 약 80~90 phr에서 최소점을 나타내었다. 무니점도(Mooney viscosity)의 경우는 BR이 NR보다 높고 BR 함량 증가에 따라 선형적으로 증가하였다. 한편 점착특성은 NR이 BR보다 월등히 우수하였고, BR 함량이 약 50 phr 이하의 영역에서는 BR 함량 증가에 따라 큰 영향을 보이지 않았으나, 그 이상의 영역에서는 급격한 감소를 보였다.

2. 가황특성은 BR 함량 증가에 따라 최대토오크, 최소토오크, 가황시간은 증가하였다. NR이 BR보다 빠른 가황속도를 보였다.

3. 가황 고무컴파운드에 있어서 인장강도는 NR이 BR보다 약 1.5배 높았고, 미가황 고무컴파운드의 인장강도에서와 같이 BR 함량이 40 phr 이하의 범위에서는 BR 함량 증가에 대한 영향이 작아 미세한 감소를 나타내지만 그 이상의 범위에서는 급격한 감소를 보였고, 약 90 phr에서 최소값을 나타내었다. 또한 균열성장 저항성과 피로저항성 역시 BR에 비해 NR이 월등히 우수하였다. 한편, 또다른 형태의 파괴 특성인 마모저항성과 커팅-치핑저항성의 경우는 BR이 NR보다 오히려 우수한 결과를 나타내어서 상기 인장강도, 균열성장 저항성, 피로저항성의 결과와 상반된 경향을 보였다.

4. 가황 컴파운드의 열노화 특성은 BR이 NR보다 월등히 우수하였고, 열에 의한 blow-out 온도 역시 BR이 높아서 열노화에 강한 결과를 보였다. 따라서 기계적 강도가 요구되는 고무제품에는 주로 NR 고무를 사용하는 것이 바람직하나, 제품의 사용조건이 열이나 빛에 노출이 심할 경우는 BR 재료를 일부 혼합하여 사용하는 것이 바람직할 것으로 생각된다.

감사의 글: 이 논문은 1998년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었으며 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. F. Moore, "The Friction of Pneumatic Tyres", chap. 1, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1975.
2. W. M. Hess, C. R. Herd, and P. C. Vegvari, *Rubber Chem. Technol.*, **66**, 329 (1993).
3. L. Bateman Ed., "The Chemistry and Physics of Rubber-Like Substances", chap. 15, John Wiley & Sons, New York, 1963.
4. J. E. Mark, B. Erman, and F. R. Eirich, Eds., "Science and Technology of Rubber", chap. 12, Academic Press, New York, 1994.
5. V. L. Folt and R. W. Smith, *Rubber Chem. Technol.*, **46**, 1193 (1973).
6. A. K. Sircar, T. G. Lamond, and P. E. Puitter, *Rubber Chem. Technol.*, **47**, 48 (1974).
7. W. M. Hess, P. C. Vegvari, and R. A. Swor, *Rubber Chem. Technol.*, **58**, 350 (1985).
8. W. M. Hess and V. E. Chirico, *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 301 (1977).
9. W. Y. Kim, D. S. Lee, Y. S. Kim, H. S. Kim, and C. W. Nah, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **2**(4), 356 (1991).
10. W. Y. Kim, D. S. Lee, Y. S. Kim, B. C. Lee, S. C. Oh, and C. W. Nah, *Polymer(Korea)*, **14**(4), 346 (1990).
11. J. R. Beatty and B. J. Miksch, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 1531 (1982).
12. A. N. Gent and M. Hindi, *Rubber Chem. Technol.*, **61**, 892 (1988).
13. A. D. Roberts, Ed., "Natural Rubber Science and Technology", Oxford University Press, 1988.
14. C. D. Han, "Multiphase Flow in Polymer Processing", Academic Press, New York, 1981.
15. G. R. Hamed, *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 403 (1981).
16. A technical report by the Monsanto Chemicals Co. (Flexsys), 1994.
17. D. H. Chang, Ph.D. Dissertation of the Chonnam National University (1996).
18. J. H. Go and C. Nah, *Polym. Sci. Technol(Korea)*, **6**, 348 (1995).
19. A. N. Gent and C. Nah, *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 819 (1996).
20. A. G. Thomas, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **No. 48**, 145 (1974).
21. E. Southern and A. G. Thomas, *Proc. Int. Rubber Conf., London*, Paper 4.1, May 16-20 (1977).
22. A. N. Gent and C. T. R. Pulford, *J. Mater. Sci.*, **14**, 1301 (1979).
23. C. Nah, B. W. Jo, and S. Kaang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1537 (1998).
24. A. N. Gent, Ed., "Engineering with Rubber: How to Design Rubber Components", Hanser Publishers, New York, 1992.
25. A. N. Gent and P. B. Lindley, *Proc. Royal Soc. London, Ser., A* **249**, 195 (1958).
26. G. Odian, "Principles of Polymerization", chap. 9, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1991.