

NR/BR 및 NR/S-SBR 블렌드의 가황과 물리적·기계적 물성

김 완 영 · 이 대 수 · 김 윤 섭 · 이 범 철 · 오 세 철* · 라 창 운*
전북대학교 공과대학 공업화학과 · *(주)금호 기술연구소
(1990년 2월 13일 접수)

Vulcanization and Physico-Mechanical Properties of NR/BR and NR/S-SBR Blends

W. Y. Kim, D. S. Lee, Y. S. Kim, B. C. Lee, S. C. Oh,* and C. W. Nah*
Dept. of Chemical Technology, Chonbuk National University, Chonju 560-756, Korea
**R & D Center, Keumho & Co., Inc., Kwangju 511-040, Korea.*
(Received February 13, 1990)

요 약 : 카본블랙을 포함한 NR/BR(natural rubber/butadiene rubber) 및 NR/S-SBR (solution polymerized-styrene butadiene rubber) 블렌드의 조성에 따른 가황 특성 및 물리적·기계적 물성을 실험적으로 조사하였다. BR 및 S-SBR의 함량이 증가할수록 조사한 고무 블렌드의 가황 속도는 느려지나 가교 밀도는 증가하였다. BR 및 S-SBR 함량이 증가할수록 NR/BR 및 NR/S-SBR 블렌드의 내마모성, 반발탄성, $\tan \delta$ (0°C 및 60°C), 발열에 의한 온도 상승 등이 증가한 반면 인장탄성율은 감소하였다. 이러한 기계적 물성의 변화를 블렌드에 포함된 고무들의 종류와 가교 밀도의 차이로 해석하였다. NR/S-SBR은 NR/BR에 비하여 내마모성 및 반발탄성은 낮게 나타났으나 발열에 의한 온도상승 및 60°C에서의 $\tan \delta$ 도 적게 관찰되어 타이어에 쓰이는 경우 회전저항 측면에서 유리할 것으로 예측되었다.

Abstract : Vulcanization and physico-mechanical properties of NR/BR (natural rubber/butadiene rubber) and NR/S-SBR (solution polymerized-styrene butadiene rubber) blends containing carbon black were investigated experimentally. The vulcanization of the blend was retarded and the crosslink density of the blend was increased as the content of BR or S-SBR in the blend was increased. Wear resistance, rebound, heat build-up, and $\tan \delta$ (0°C and 60°C) of the blend were increased but tensile modulus decreased with the content of BR or S-SBR. It was interpreted that the mechanical properties were affected by the type of rubber and the crosslink density of the blend. Wear resistance and rebound of NR/BR were superior to those of NR/S-SBR while heat build-up and $\tan \delta$ of NR/BR were less than those of NR/S-SBR. It is expected that NR/S-SBR blend may show less rolling resistance than NR/BR in tires.

서 론

자동차의 타이어에 쓰이는 각종 고무들은 요구되는 물리적 기계적 특성을 충족시키기 위하여 대부분의 경우 고무 블렌드가 사용되고 있다. 고무 블렌드의 물리적·기계적 특성은 포함된 고무들의 특성과 비율은 물론이고, 이들의 morphology와 가황에 따라 많은 차이를 보이는 것으로 알려져 있다.¹

우수한 기계적 강도를 가진 천연고무(natural rubber : NR)는 트럭 및 버스와 같은 대형 차량의 타이어에 단독으로 또는 다른 고무와의 블렌드로 쓰이고 있다. NR과의 블렌드에 사용하는 중요한 고무로서 부타디엔 고무(butadiene rubber : BR)와 스티렌-부타디엔 고무(styrene-butadiene rubber : SBR)가 있다. NR/BR 블렌드의 BR은, NR의 기계적 특성을 크게 하락시키지 않으면서 내마모성을 향상시키고 타이어 홈 부위의 크랙을 줄여주는 역할을 하지만 타이어의 회전저항 측면에서 불리하게 작용하는 것으로 알려져 있다.² 대표적인 합성 고무인 SBR은 제법 및 조성에 따라 그 종류가 다양한 특징을 가지고 있다. 촉매 기술의 발달과 함께 개발되어 비교적 최근에 각광을 받고 있는 용액중합 SBR (solution polymerized-SBR : S-SBR)은 구조적 특성의 조절이 용이하고 물리적·기계적 특성도 양호하여 타이어에의 적용도 시도되고 있다. Nordsiek³는 S-SBR의 구조적 특성을 적절히 조절하는 경우 타이어에 사용되는 고무들이 필요로 하는 기계적 물성을 유지하면서 견인 특성의 향상과 회전저항의 감소가 가능한 이상적인 고무의 개발이 가능할 것으로 지적하였다.

타이어에 쓰이는 각종 고무 블렌드의 특성에 대한 연구의 일환으로, 본보에서는 NR/BR 및 NR/S-SBR 블렌드의 가황 특성 및 물리적·기계적 물성을 실험적으로 고찰하였다.

실 험

실험재료 : NR은 말레이시아산 천연고무로서 *cis*-

1,4-polyisoprene 함량이 98%이고, 100°C에서 Mooney 점도가 60 lb·in인 것을 사용하였다. BR은 금호석유화학(주) 제품으로 *cis* 함량이 98%이고, 100°C에서 Mooney 점도가 44 lb·in이며, 유리전이온도는 -104°C인 것을 사용하였으며, S-SBR은 Shell사 제품으로 스티렌 함량이 18%인 random 공중합체이며, 비닐함량이 10%이고 100°C에서 Mooney 점도가 68 lb·in이며, 유리전이온도는 -75°C인 것을 사용하였다. 카본블랙은 요오드 흡수가가 121이고, 디브틸프탈레이트 값이 114인 N-220을 사용하였다. 카본블랙을 포함한 NR/BR 및 NR/S-SBR 블렌드의 배합 처방을 Table 1에 나타내었다. 경화제로서 황 및 가황 촉진제를 제외한 이들의 배합을 6분간 Banbury Mixer에서 실시한 다음, 경화제를 첨가하고 80°C의 open mill에서 5분간 배합하였다. 천연고무는 배합이전에 70°C에서 premastication을 시킨 것을 사용하였다.

가황 특성 및 물리적·기계적 물성 : 배합된 카본블랙을 포함한 고무 블렌드의 가황 특성은 Torque Rheometer(Monsanto 100S)를 이용하여 145°C에서 조사하였다. 시간에 따른 torque의 증가치로부터 경화속도를 다음과 같이 구하였다.

Table 1. Formulations of the Rubber Blend Investigated

Component	Parts by Weight
Rubber (varied)	100
Carbon Black ^a	50
Zinc Oxide	3
Stearic Acid	2
Antidegradant ^b	2
Aromatic Oil ^c	3
Accelerator ^d	1
Sulfur	1.5

^a Carbon Black N-220

^b *N*-(1,3-dimethylbutyl)*N'*-phenylenediamine

^c Aromatic type ASTM 102

^d 2-(morpholiniothio) benzothiazol

$$\text{Cure Rate} = \frac{100}{t_{90} - t_2} \quad (1)$$

위 식에서 t_{90} 은 반응개시 후 torque 증가분의 90%에 도달하는데 소요되는 시간이며 t_2 는 가황에 따른 torque 증가치의 2%에 도달하는 시간이다. 한편 물리적·기계적 물성의 조사를 위하여 Hot Press를 이용하여 140°C에서 45분간 35kg/cm²의 압력하에서 시편을 경화시켰다. 경화된 시편 0.1g 정도를 실온에서 cyclohexane에 24시간 방치한 후 swelling을 조사하여 swelling 전후의 부피의 비율(V_o/V)을 다음과 같이 구하였다.

$$V_o/V = \frac{\text{swelling 전 고무부피}}{\text{swelling 후 고무부피}} \quad (2)$$

인장시험기(Instron 6012)를 이용하여 ASTM D 412-75에 따라 인장 특성을 조사하였다. 동적 점탄성의 측정은 Rheovibron(Toyo Baldwin DDV-III)를 이용하여 11Hz에서 strain amplitude 1.25% 조건에서 실시하였다. 마모 특성은 Pico type 마모 시험기를 이용하여 ASTM D2228 방법으로 시편의 무게 감소를 측정하였다. Rebound는 Goodyear사의 Healey Rebound Tester를 이용하여 측정하였으며, 발열특성은 Goodrich사의 Flexometer를 이용하여 ASTM D623-78 방법으로 시편의 온도 상승을 측정하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1 및 Fig. 2에 Monsanto Torque Rheometer를 이용하여 얻은 가황시간에 따른 torque의 증가를 NR/BR 및 NR/S-SBR 블렌드에 대하여 각각 나타내었으며, Fig. 3에는 식(1)로 계산한 경화속도를 나타내었다. 이들 블렌드의 가황반응은 블렌드중 BR 및 S-SBR의 함량이 증가할수록 느려졌다. NR/BR 블렌드의 경우 BR의 함량이 증가할수록 경화가 느려지는 것은 Elliot⁴가 보고한 실험결과와 일치하였다. 실험에서 관찰되는 BR 또는 S-SBR의 함량이 증가할수록 가황이 느려지는 이유중의 하나는 Mor-

rell⁵이 지정한 바와 같이 이중결합의 α 위치에 황이 연결됨에 있어 methyl 치환체를 가진 NR의 경우가 유리하기 때문인 것으로 보여진다. McDonel 등⁶에 의하면 NR, BR, SBR은 극성의 차이가 크지 않아 블렌드의 가황시 불균일한 가황이 문제되지는 않는 것으로 알려져 있다. Fig. 4에는 가황반응이 일어나는 동안 torque의 최대치와 최소치의 차이(Max. torque-Min. torque)를 나타내었다. Torque 증가는 가황 반응에 의한 가교 밀도의 증가에 기인하는 것으로 BR 및 S-SBR의 증가에 따라 블렌드의 가황 속도는 느려지지만 가교밀도는 증가하는 것으로 판단된다. Fig. 5에는 블렌드들의 swelling 특성을 나타내었다.

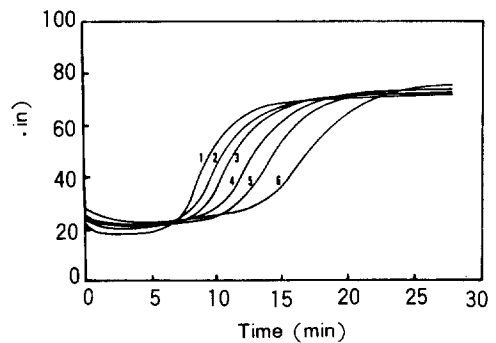


Fig. 1. Torque vs. cure time at 145°C for NR/BR blends : (1)NR/BR(100/0), (2)NR/BR(80/20), (3)NR/BR(60/40), (4)NR/BR(40/60), (5)NR/BR(20/80), (6)NR/BR(0/100).

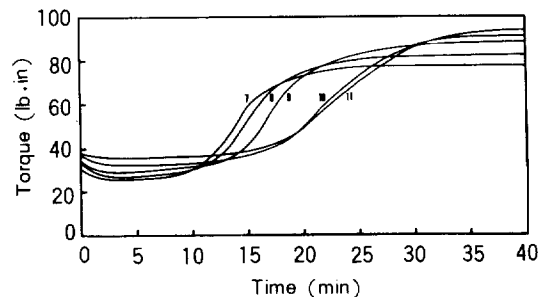


Fig. 2. Torque vs. cure time at 145°C for NR/S-SBR blends : (7)NR/S-SBR(80/20), (8)NR/S-SBR(60/40), (9)NR/S-SBR(40/60), (10)NR/S-SBR(20/80), (11)NR/S-SBR(0/100).

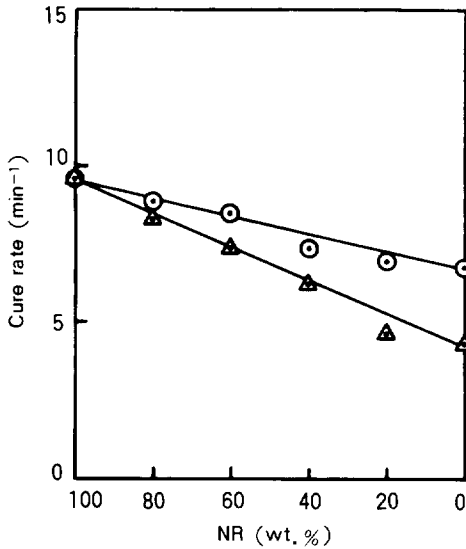


Fig. 3. Cure rate vs. composition of the rubber blends : (○)NR/BR, (△)NR/S-SBR.

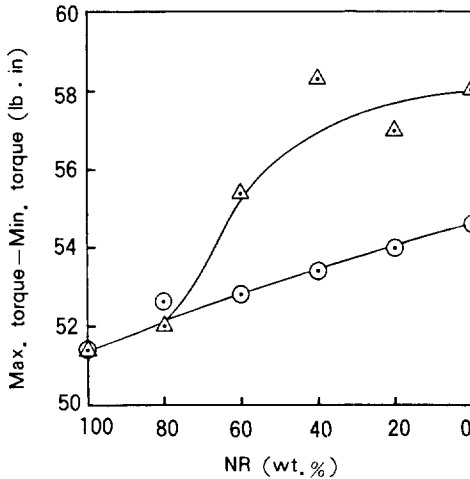


Fig. 4. Max. torque-Min. torque vs. composition of the rubber blends : Symbols are the same as in Fig. 3.

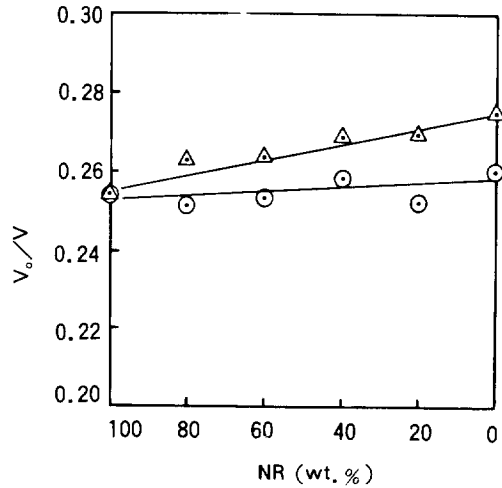


Fig. 5. Swelling ratio vs. composition of the rubber blends. Symbols are the same as in Fig. 3.

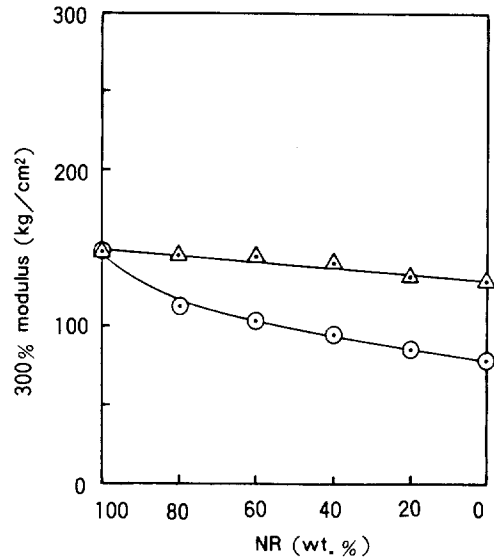


Fig. 6. 300% tensile modulus vs. composition of the rubber blends : Symbols are the same as in Fig. 3.

고무 블렌드들의 swelling 특성 (V_0/V)도 torque 증가와 마찬가지로 가교밀도의 척도로 보아 BR 및 S-SBR의 함량이 증가할수록 V_0/V 가 증가하여 가교밀도가 증가하는 것이 확인되었다.

Fig. 6에는 고무 블렌드들의 조성에 따른 300% 인장탄성율의 변화를 나타내었다. BR 및 S-SBR의

함량이 증가할수록 NR/BR 및 NR/S-SBR의 인장탄성율은 감소하는 경향을 보였다. BR 및 S-SBR의 증가에 따라 NR을 포함한 고무 블렌드의 가교 밀도가 증가함에도 불구하고 인장탄성율이 오히려 감소하는 경향을 나타낸 것은 예상과 반대되는 현상이었다. Blow⁷에 의하면 카본블랙을 포함한 고무의 배합

시 절단된 분자사슬이 카본블랙 표면에 연결되어 형성되는 bound rubber는 카본블랙의 부피 분율을 증가시키고 보강효과를 증대시킨다. 한편 Hess 등⁸은 카본블랙을 포함한 NR/BR 블렌드의 bound rubber 함량을 조사한 결과 BR 함량이 증가할수록 bound rubber 함량의 감소가 관찰됨을 보고하였다. 따라서 본 실험에서 관찰된 고무 블렌드의 가교밀도가 증가함에도 불구하고 인장탄성율은 감소를 보인 것은 카본블랙이 포함된 경우에 있어 기계적인 전단하에서 NR에 비하여 분자사슬의 절단이 적게 일어나는 것으로 알려진 BR 및 SBR의 함량이 증가함에 따라 bound rubber 형성이 감소함에 기인하는 것으로 추측된다. 즉 bound rubber의 함량이 감소하여 보강효과가 적어지고 인장탄성율이 감소한 것으로 판단된다.

Fig. 7, 8에는 블렌드의 조성에 따른 반발탄성 및 내마모성의 변화를 각각 나타내었다. NR/BR 및 NR/S-SBR에 있어서 BR 및 S-SBR은 반발탄성 및 내마모성을 향상시키는 것으로 관찰되었다. Southern⁹은 고무의 유리전이온도가 낮을수록 상온에서 분자들의 유연성이 높고 반발탄성 및 내마모성이 높은 것으로 설명하였다. 또한 Blumel¹⁰은 BR의 경우 vinyl 함량의 증가에 따라 유리전이온도가 높아지고

마모정도가 증가함을 실험적으로 확인하고 유리전이온도가 낮은 고무일수록 내마모성이 우수한 것으로 보고하였다. 본 실험에 사용된 BR 및 S-SBR도 NR에 비하여 유리전이온도가 낮기때문에 NR/BR과 NR/S-SBR 블렌드에 있어 BR 및 S-SBR 함량이 증가할수록 반발탄성의 증가가 관찰되고, 특히 S-SBR보다 유리전이온도가 낮은 BR이 포함된 NR/BR이 NR/S-SBR보다 더 높게 나타난 것으로 판단된다.

Fig. 9에 고무 블렌드의 조성에 따른 발열 특성을 나타내었다. BR 및 S-SBR의 함량이 증가할수록 발열이 증가하는 경향을 보이며 NR/BR이 NR/S-SBR보다 발열에 의한 온도 상승이 높았다. 일반적으로 빠른 주기적인 변형에 의한 고무의 발열은 hysteresis에 의한 것으로 볼 수 있다. Fig. 10에 Rheovibron을 이용하여 얻은 동적 점탄성중 60°C에서의 $\tan \delta$ 을 고무 블렌드의 조성에 따라 나타내었다. NR/BR 및 NR/S-SBR 블렌드중 BR 및 S-SBR의 함량이 증가함에 따라 60°C에서 $\tan \delta$ 은 증가하였으며 NR/BR이 NR/S-SBR보다 그 증가폭이 크게 나타났다. 이것은 NR/S-SBR이 NR/BR보다 가교밀도가 높고 hysteresis가 적기 때문인 것으로 추측된다. 60°C에서의 $\tan \delta$ 은 타이어에 있어 자동차의 연비와 밀접한 회전 저항과 관계가 있는 것으로 알려져 있다.³ 따

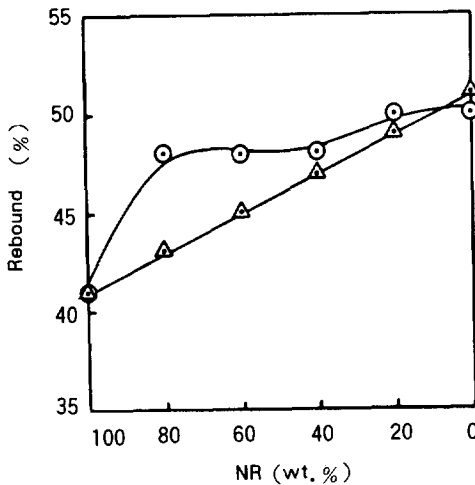


Fig. 7. Rebound vs. composition of the rubber blends : Symbols are the same as in Fig. 3.

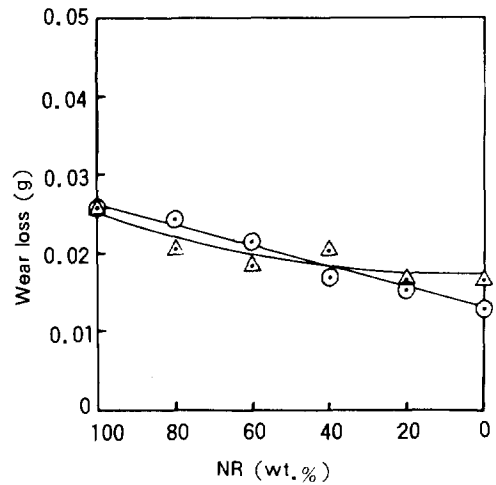


Fig. 8. Wear loss vs. composition of the rubber blends : Symbols are the same as in Fig. 3.

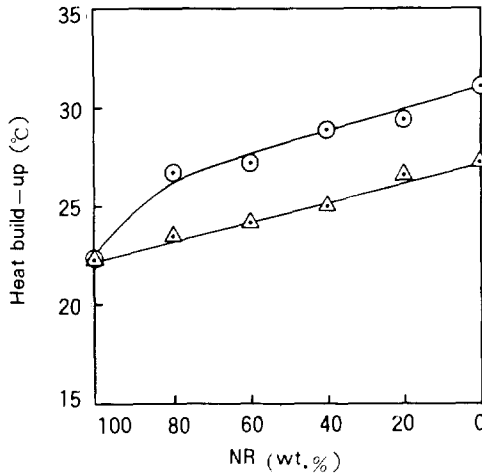


Fig. 9. Heat build-up vs. composition of the rubber blends : Symbols are the same as in Fig. 3.

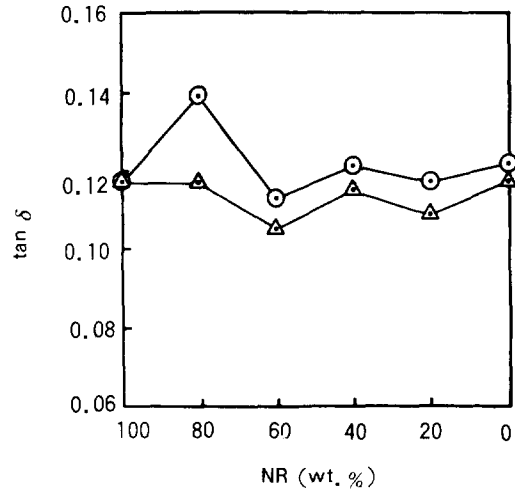


Fig. 11. $\tan \delta$ at 0°C vs. composition of the rubber blends : Symbols are the same as in Fig. 3.

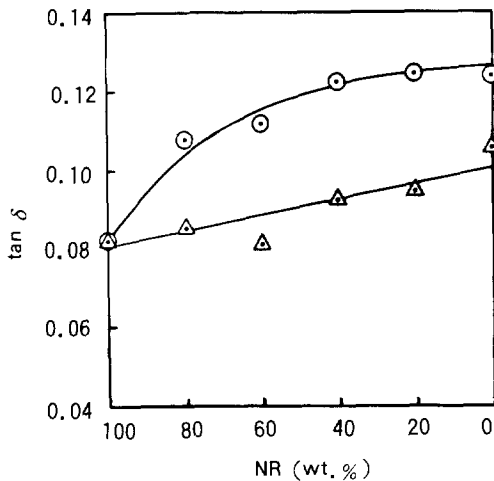


Fig. 10. $\tan \delta$ at 60°C vs. composition of the rubber blends : Symbols are the same as in Fig. 3.

라서 타이어의 회전저항 측면에서 NR/S-SBR이 NR/BR 보다 유리할 것으로 예측할 수 있다. 한편 앞서 관찰한 발열특성의 변화를 60°C 에서의 $\tan \delta$ 와 관련하여 볼 때 $\tan \delta$ 가 높은 고무 블렌드일수록 발열도 높은 것으로 확인되었다. Fig. 11에 NR/BR 및 NR/S-SBR 블렌드의 조성에 따른 0°C 에서의 $\tan \delta$ 을 나타내었다. NR/BR이 NR/S-SBR에 비하여 0°C 에서의 $\tan \delta$ 역시 약간 높게 나타났다. Nordsiek³에 의하

면 타이어의 견인 특성은 0°C 에서의 $\tan \delta$ 가 높을수록 유리한 것으로 알려져 있다. 따라서 타이어에 있어 NR/BR이 NR/S-SBR 보다 견인특성은 우수할 것으로 예측할 수 있다.

결 론

NR/BR 및 NR/S-SBR 블렌드의 가황 특성은 BR 및 S-SBR의 함량이 증가할수록 가황 속도는 느려졌으나 가교 밀도는 증가하는 것으로 나타났다. 가교 밀도의 증가에도 불구하고 BR 및 S-SBR의 함량이 증가할수록 블렌드들의 인장탄성율은 감소를 보임은 카본블랙을 포함한 고무중의 bound rubber 형성이 적어지고 보강효과가 감소함에 기인하는 것으로 해석하였다. 또한 BR 및 S-SBR은 NR과의 블렌드에 있어서 반발탄성 및 내마모성의 향상을 가져왔으나 주기적인 변형하에서 hysteresis에 의한 발열 및 60°C 에서의 $\tan \delta$ 의 증가를 가져왔다. NR/S-SBR은 NR/BR보다 내마모성 및 반발탄성이 낮게 나타났으나 발열에 의한 온도상승과 60°C 에서의 $\tan \delta$ 도 낮게 관찰되어 타이어에 쓰이는 경우 회전저항 측면에서 유리할 것으로 판단된다.

감사의 글 : 본 연구는 (주) 금호의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. L. Leblanc, *Plastics and Rubber Processing and Applications*, **2**, 361 (1982).
2. C. M. Blow, "Rubber Technology and Manufacture", Chapter 4, Butterworth Scientific, London, 1982.
3. K. H. Nordsiek, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **38**, 178 (1985).
4. D. J. Elliot, *NR Technology*, **17**, 1 (1986).
5. S. H. Morrell, in "Rubber Technology and Manufacture", Chapter 5, Butterworth Scientific, London, 1982.
6. E. T. McDonel, K. C. Baranwall, and J. C. Andries, in "Polymer Blends", D. R. Paul and S. Newman ed., Vol. 2, Chap. 19, Academic Press, New York, 1978.
7. C. M. Blow, *Polymer*, **14**, 309 (1973).
8. W. M. Hess, P. C. Vegvari, and R. A. Swor, *Rubber Chem. Tech.*, **58**, 350 (1985).
9. E. Southern, in "Developments in Rubber Technology", A Whealan, and K. S. Lee ed., Vol. 1, Chap. 8, Applied Science Publishers, London, 1985.
10. H. Blumel, *Rubber Chem. Tech.*, **37**, 408 (1964).