

천연고무의 온도에 따른 동적 점탄성 연구

이 범 철 · 유 길 상*
전북대학교 공과대학 공업화학과, *국방품질연구소

A Study of Dynamic Viscoelastic Properties on Temperatures of Natural Rubber

Bum Chul Lee and Kil Sang Yoo*

Dept. of Chemical Technology, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

*Defense Quality Assurance Agency, Seoul, 130-650, Korea

ABSTRACT

The change of elastic modulus(E'), loss modulus(E''), and loss tangent($\tan\delta$) were investigated on condition of double strain amplitude (DSA) at temperature of $-40\sim 80^\circ\text{C}$ for carbon black filled natural rubber. E' , E'' , and $\tan\delta$ were increased as it closed to the glass transition temperature due to decrease of rubber network flexibility and carbon black agglomerate interaction. In the micro strain range, energy loss showed maximum value because of the chain slippage in rubber matrix, but the regeneration of carbon black agglomerate and rubber matrix affected decrease of energy loss over the mid-range strain. As a results of regression analysis, E'_{\max} correlation with $\Delta E'$ ($E'_{0.4\% \text{ DSA}} - E'_{2.0\% \text{ DSA}}$) showed linear relationship.

I. 서 론

천연고무는 특유의 강인한 특성 때문에 타이어 트레드, 전차용 무한궤도, 산업용 고무부품 등에 많이 이용되며 높은 탄성 때문에 자동차용 방진고무를 비롯 산업 전반의 진동흡수용 고분자 재료로 사용되기도 한다. 또한 결정성 고분자인 천연고무는 원료고무의 강도가 높아서 순고무 가황체만으로도 충분히 제품화가 가능하나 대개 요구되는 물성 및 모듈러스를 만족시킬 목적으로 보강성 충전제인 카본블랙을 혼합하여 사용한다.

원료고무에 대한 카본블랙의 보강효과에 대해서는 그동안 많은 보고가¹⁻⁵⁾ 있었지만 그들의 다양한 보강 거동 때문에 지속적으로 연구가 이루어지고 있는 분야이기도 하다. 일반적으로 트럭 버스용 트레드나 탱크용 패드에는 N100과 N200 등급의 카본블랙을, 모터 마운트(motor mount)나 승용차용 트레드에는 N200과 N300 등급의 카본블랙을, 그리고 보디 마운트(body mount)나 고기능을 요구하는 모터 마운트에는 N500, N600, N700, N900 등급의 카본블랙을 주로 이용한다⁶⁾.

최근 자동차의 엔진룸(engine room)에 장착되는

진동흡수용 고무의 경우 자동차의 고성능, 고출력화와 공기저항의 최소화를 위한 밀폐로 인하여 엔진룸 주위 온도가 상승하게 되므로 천연고무의 가황계는 CV (conventional vulcanization) 시스템에서 semi-EV (semi-efficiency vulcanization) 또는 EV 시스템으로 바뀌고 있는 실정이다.

본 연구에서는 방진고무제작시 많이 사용되는 20~300nm 입자의 카본블랙을 천연고무에 변량 혼합하고, 황(0.5phr)-술펜아미드계 가황촉진제(3.0phr)의 EV 시스템으로 가황시킨 다음 -40℃~80℃의 온도 범위에서 동적 변형진폭에 따른 탄성율, 손실탄성율, 손실계수의 변화를 고찰하였다.

II. 실험

1. 재 료

원료고무는 무니 점성도(ML(1+4), 100℃)가 60 ± 5이고, cis함량이 95% 이상인 말레이지아산 천연 고무 SMR CV60을 사용하였고, 평균입자경이 21~285nm의 6종류 카본블랙(N220, N330, N550, N660, N774, N990)을 0~37vol%까지 경도 증가율을 감안하여 서로 다른 혼합량을 갖도록 변량시켜 배합하였다.

Table 1과 2에 이들의 배합표 및 카본블랙의 물리적 성질을 나타내었다. 가황계는 70% 정도의 meno-

Table 1. Formulation of NR compounds with different carbon blacks

carbon blacks materials	(unit : phr)																								
	0	N220				N330				N550				N660				N774				N990			
SMR CV60	100	100				100				100				100				100				100			
carbon black	0	16	36	56	76	20	40	60	80	25	45	65	85	25	45	65	85	28	48	68	88	30	60	90	120
zinc oxide	5	5				5				5				5				5							
stearic acid	2	2				2				2				2				2							
IPPD ^{a)}	1.5	1.5				1.5				1.5				1.5				1.5							
wax	1.5	1.5				1.5				1.5				1.5				1.5							
sulfur	0.5	0.5				0.5				0.5				0.5				0.5							
CBS ^{b)}	3	3				3				3				3				3							

^{a)} N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine

^{b)} N-Cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfenamide

Table 2. Physical properties of rubber grade carbon blacks

Carbon Black	Iodine ^{a)} Adsorption (g/kg)	DBPA ^{b)} (cm ³ /100g)	Manufacturer
N220	122.5	114.9	LG chemical Ltd.
N330	79.7	101.1	LG chemical Ltd.
N550	43.1	124.3	LG chemical Ltd.
N660	34.3	93.7	LG chemical Ltd.
N774	29.3	70.2	LG chemical Ltd.
N990	11.2	40.1	Cancarb

^{a)} ASTM D 1510

^{b)} ASTM D 2414

sulfide crosslink를 갖는 것으로 보고되고^{5,7)} 있는 EV 가황계를 적용하였고 약품은 공업용을 사용하였다.

2. 배합 및 가황

배합은 1.7리터 Banbury Mixer(Kobe사, Japan)와 직경 8인치 open mill(봉신중기, 한국)을 이용하여 ASTM D 3182 및 D 3192에 따라 제조하였다⁸⁾. Torque Rheometer(Toyoseiki사, Japan)를 이용하여 미가황 고무의 가황특성을 조사한 다음 160℃에서 90% 적정가황 시간으로 가황하여 시험편을 제

작하였다.

3. 점탄성 성질 측정

고무 컴파운드의 동적 성질은 DVE V4 Rheospectroscope(Rheology사, 일본)를 이용하여 변형진폭을 달리하면서 80℃, 50℃, 25℃, 0℃, -20℃, -40℃의 질소분위기하에서 측정하였다. 시편은 항온항습실에서 3일 이상 보관된 20mm×5mm×2mm 정도의 것을 시험하였으며 경도가 높은 고무 컴파운드의 경우는 저온에서 큰 변형이 주어질 때 최대하중범위를 벗어나기 때문에 이때의 시편크기는 20mm×5mm×1mm 정도의 것을 시험하였다.

시험과정은 먼저 시편을 장착한 다음 Mullins 효과를 제거하기 위하여 20mm/min의 속도로 0-10%-0-10%-0을 가하였다. 다시 영점을 맞추고 10% 신장시킨 시편은 주파수를 10Hz로 고정하고 이중변형진폭(DSA)을 0.01%부터 10%까지 변형시켰으며 이때 나타나는 동적탄성율(E'), 손실탄성율(E''), 손실계수($\tan\delta$)를 DSA에 따라 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

카본블랙이 보강된 고무가황물은 변형에 따른 모듈러스가 비선형탄성(non-linear elasticity)을 나타내므로 동적 변형에서도 각기 다른 점탄성 성질을 보여 준다. 지금까지의 많은 연구 결과를 종합하여 보면 고무-카본블랙 가황물의 고무상 영역에서의 점탄성 성질은 한 인자만의 영향으로 볼 수 없고 다음과 같은 인자들이 함께 어우러져 나타난다고 보고 있다^{1,10,11}.

- (1) 카본블랙 aggregate와 응집체(agglomerate)
- (2) 카본블랙의 hydrodynamic 효과
- (3) 카본블랙과 고무 사슬간의 흡착(adhesion)
- (4) 고무 사슬의 가교(crosslink)

Fig. 1~6에는 카본블랙이 혼합된 천연고무의 80℃, 50℃, 25℃, 0℃, -20℃, -40℃에서의 동적 변형에 따른 E' , E'' , $\tan\delta$ 를 대표적으로 몇가지 실험 결과에

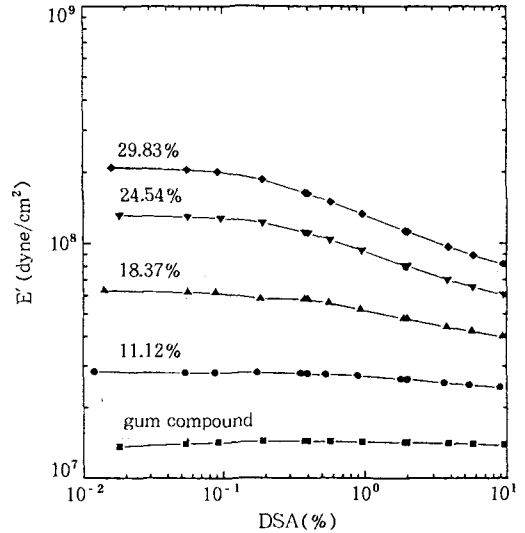


Fig. 1. Effect of double strain amplitude(DSA) on dynamic modulus of NR vulcanizates reinforced with various loading up to 29.83vol % N550 black at 80℃.

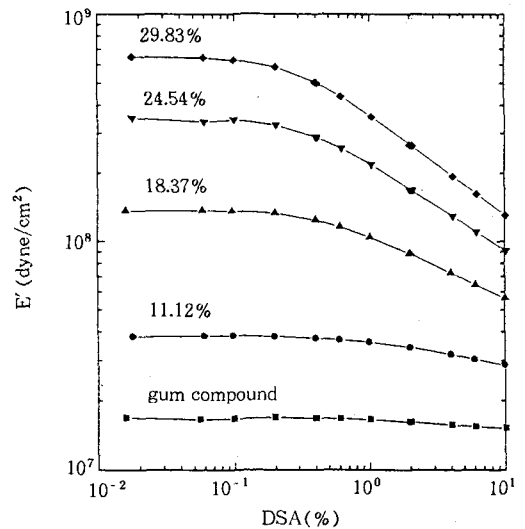


Fig. 2. Effect of double strain amplitude(DSA) on dynamic modulus of NR vulcanizates reinforced with various loading up to 29.83vol % N660 black at -20℃.

대하여 나타내었다. 0.1% 이하의 동적 변형에서는 카본블랙 응집체가 특이한 거동을 하지 않았고 고무 사

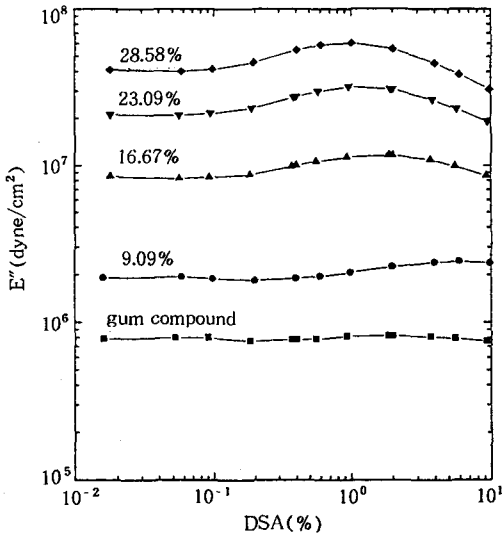


Fig. 3. Effect of double strain amplitude(DSA) on loss modulus of NR vulcanizates reinforced with various loading up to 28.58vol% N330 black at 25°C.

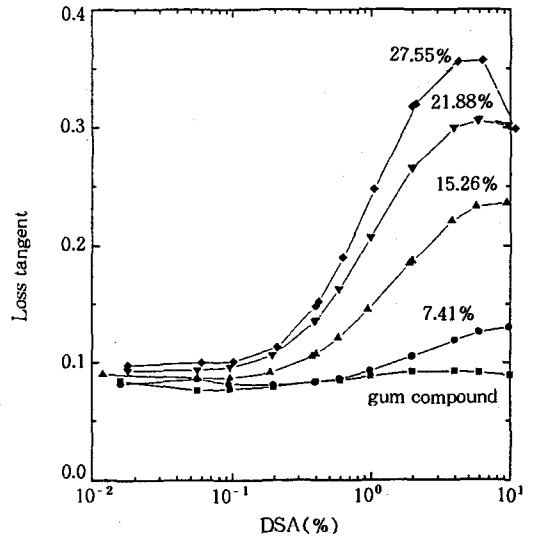


Fig. 5. Effect of double strain amplitude(DSA) on loss tangent of NR vulcanizates reinforced with various loading up to 27.55vol% N220 black at 0°C.

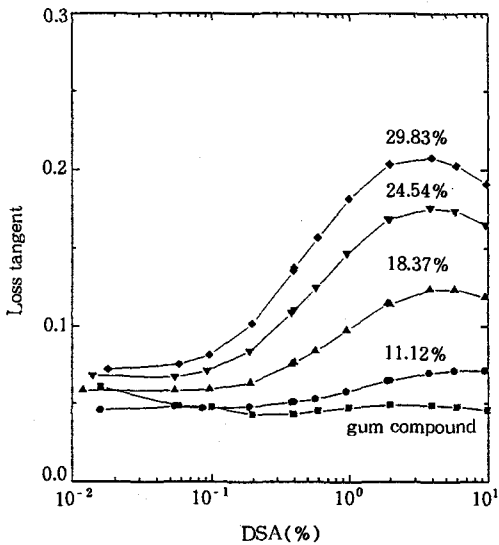


Fig. 4. Effect of double strain amplitude(DSA) on loss tangent of NR vulcanizates reinforced with various loading up to 29.83vol% N550 black at 50°C.

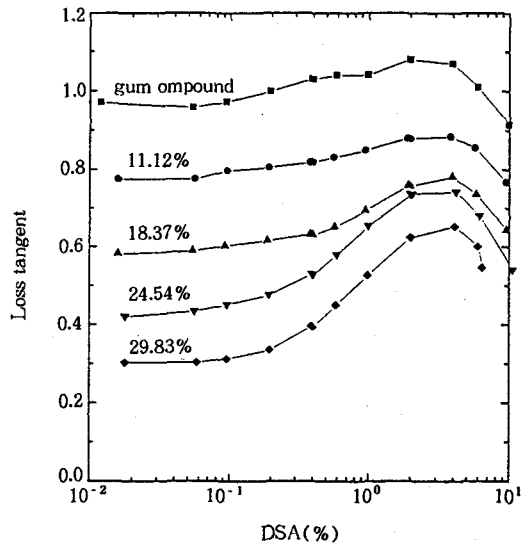


Fig. 6. Effect of double strain amplitude(DSA) on loss tangent of NR vulcanizates reinforced with various loading up to 29.83vol% N550 black at -40°C.

슬은 Hooke의 법칙에 준한 선형적 변형을 하기 때문에 E' 이 크고 일정하였다. 즉 앞서 검토한 4가지의

각 인자들이 어우러져 E' 의 합으로 나타난 것이다. 그러나 동적 변형이 커짐에 따라 카본블랙 응집체의

파괴가 진행되므로 E' 은 감소하게 된다. 10% 이상의 동적 변형에서 E' 의 감소는 줄어들어 평탄에 가까운 새로운 모듈러스를 보여 주는 것으로 알려져 있다^{1,10,11}). 따라서 이 때는 카본블랙 응집체에 대한 인자가 제외된 (2), (3), (4) 인자의 모듈러스 합으로 간주할 수 있다.

또한 이와 같이 변형된 시료를 자유상태로 상온에서 24시간 이상 방치하면, 최초의 모듈러스로 다시 회복되기 때문에 동적 변형중에 카본블랙 응집체는 재정렬된 것으로 볼 수 있다.

한편 카본블랙 함량을 증가시키면 카본블랙의 표면적 증가에 따른 고무 사슬과의 상호작용, 카본블랙의 hydrodynamic 효과, 고무 매트릭스의 가교도 등이 증가하여, 각 변형에서의 E' 이 높아진다. 특히 미소 변형에서의 카본블랙 함량에 따른 E' 의 증가는 주로 카본블랙 계면과 고무 사슬간의 밀도 증가에 기인하여 나타나게 된다.

주기적인 변형동안 최대 저장에너지는 E' 에 비례하지만 에너지 손실은 E'' 에 비례한다. 0.1% 이하의 동적 변형에서 E'' 은 카본블랙 함량 및 표면적 증가에 따라 커졌으나, $\tan\delta$ 는 변화가 거의 없고 일정하였다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 카본블랙의 응집체가 파괴되지 않은 탄성 구조임을 시사해 주고 있다.

동적 변형이 커짐에 따라 E' 과 $\tan\delta$ 도 증가하는데, 아직까지 이에 대한 명확한 이론적 근거는 없다. 그러나 여러 정황으로 미루어 볼 때 카본블랙 응집체의 파괴와 소생이 반복되는 히스테리시스 과정(hysteresis process)에 의해 증가한다는 의견이 현재로서는 지배적이다¹²). 이와 같이 고무 컴파운드에 카본블랙 응집체를 파괴시킬 수 있는 동적 변형이 주어지면 카본블랙의 파괴와 소생이 반복적으로 진행되면서 마찰열이 발생되고, 파괴와 소생이 가장 클 때 최대 에너지 손실을 나타낸다.

이러한 메카니즘은 큰 동적 변형에서도 적용된다. 이 경우 카본블랙 응집체의 파괴는 계속적으로 나타나고, 주기적인 변형 중에 소생할 수 있는 시간을 갖지

못하여 응집체 구조는 그 주기 내에서는 파괴된 형태를 이루어 E'' 을 감소시킨다.

그러나 고무 컴파운드의 동적 변형에 따른 에너지 손실기구에 대한 또 다른 추측도 가능하리라 본다. 즉 초기의 동적 변형은 주로 고무 매트릭스부를 자극하게 되고 변형이 커지게 되면 카본블랙 응집체 내부의 결합고무 혹은 고무 매트릭스의 얽힌 사슬(entanglement chain)부에서 1차적인 미끌림이 나타날 것으로 추측된다. 이 때 카본블랙 응집체의 파괴도 진행되어, 즉 응집체를 구성하는 aggregate간의 간격이 점점 넓어지게 되면서 에너지 손실을 증가시키게 된다. 최대의 E'' (E''_{max})이 되면 aggregate간을 연결하고 있던 약한 고무 사슬은 절단되면서 이 부분에서의 에너지 손실은 더 이상 기대하기 어렵게 된다. 이러한 카본블랙 응집체의 파괴는 동적 변형 증가에 따라 계속되어 최대의 $\tan\delta$ ($\tan\delta_{max}$)에 이르게 되며, 이 때 카본블랙 aggregate간을 연결하던 약한 고무 사슬은 더 이상 상호작용을 할 수 없어 파괴된 것으로 간주할 수 있다. 카본블랙 응집체의 파괴가 거의 종료되면 신장되어 있던 고무 매트릭스부는 수축되면서 탄성을 갖게 되므로 $\tan\delta$ 는 다시 감소하게 된다. 이러한 메카니즘은 다음과 같은 현상으로 인해 확실히 된다.

- (1) E' 감소가 시작되는 DSA는 카본블랙 함량이 증가할수록 낮은 DSA에서 나타난다.
- (2) E''_{max} 가 나타나는 DSA 크기는 카본블랙 함량이 증가할수록 낮은 DSA로 이동한다.
- (3) $\tan\delta_{max}$ 가 나타나는 DSA 이상에서도 E' 감소는 계속된다.
- (4) $\tan\delta$ 는 DSA 증가에 따라 최대 값을 보인 후 감소한다.

온도가 낮아질수록 E' , E'' , $\tan\delta$ 는 증가하였는데, 이는 DVE V4 Rheospectroscope에서 측정된 고무 컴파운드의 T_g 가 -55°C 이므로, 원자의 진동에너지가 작아져 내부 분자간의 상호작용을 쉽게 파괴할 수 없어 변형이 느려지고, 고무 사슬의 강성(stiffness) 증가로 인한 카본블랙 aggregate간의 상호작용 증가에

기인한 것으로 해석된다.

카본블랙이 충전된 고무 컴파운드의 동적 점탄성 관계는 이것의 메카니즘을 이해하는데 중요한 실마리가 되는데, 카본블랙 응집체 파괴와 고무 컴파운드의 에너지 손실은 앞서 언급한 바와 같이 밀접한 관련이 있다. 따라서 이들 카본블랙 응집체의 파괴량과 에너지 손실과의 관계를 알아보기 위해 0.4% DSA와 2.0% DSA에서의 E' 의 차($E'_{0.4\%} - E'_{2.0\%} = \Delta E'$)와 E''_{max} 의 관계를 Fig. 7과 8에 도시하였다. $\Delta E'$ 과 E''_{max} 의 관계는 선형적 거동을 보여 주었고, 이들 관계에 대한 보고된 식과^{12,13-18)} 본 실험으로부터 구한 식을 Table 3에 나타내었다.

실험결과로부터 E''_{max} 는 온도 변화에 관계없이 $\Delta E'$ 에 대하여 선형적 관계임을 보여주었다. 여기서 $\Delta E'$ 의 증가는 카본블랙 응집체의 파괴량이 많음을 의미하므로, 카본블랙 응집체 파괴에 따라 E'' 가 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

Voet 등에¹⁹⁾ 따르면 카본블랙의 structure는 persistent structure와 transient structure로 구분하고 있다. Transient structure는 van der Waals 상호작용

용력으로 생성된 약한 결합을 갖고 있어 동적 변형의 증가에 따라 동시에 파괴가 수반된다. 따라서 0.4% DSA와 2.0% DSA 영역에서는 transient structure가 파괴되는 구간으로 해석되며, 마찰력 증가에 따른 에너지 손실과 비례하게 된다.

0°C 이상에서 E''_{max} 는 $\Delta E'$ 과 대비하여 30~35% 수준인 반면, -20°C에서는 약 50%, -40°C에서는 약 90% 수준이었다. 따라서 카본블랙이 온도 저하에 대하여 동일한 거동을 보인다고 가정하면 -20°C에서는 약 15%, -40°C에서는 약 55% 정도의 추가적 에너지 손실이 고무 사슬에 나타난 것으로 추정된다. 이는 온도 감소에 따라 고무 사슬의 세그먼트 운동이 둔화됨으로써 진동운동(vibration motion)과 단거리 회전운동(short range rotational motion) 정도의 분자운동만이 일어나기 때문으로 보인다.

Katz 등에²⁰⁻²³⁾ 의하면 유리전이온도 이하에서는 1~4개의 주쇄 원자 단위가 분자운동에 관여하고, 유리전이온도에서는 10~50개(poly isoprene의 경우: 30-40개)의 주쇄 원자가 움직일 수 있는 열 에너지를 갖고 상호 연관된 분자운동을 하는 것으로 알려져 있

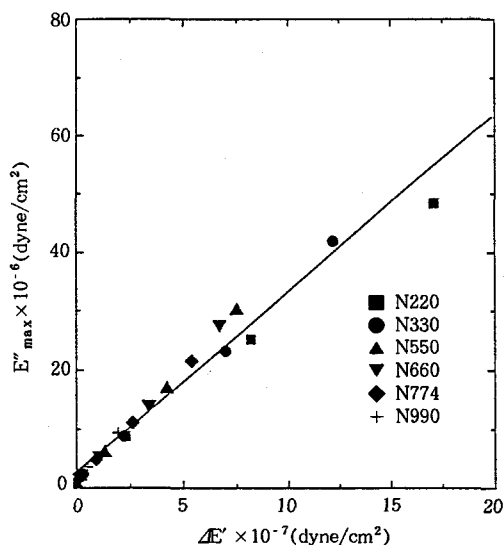


Fig. 7. Maximum loss modulus, E''_{max} , versus $\Delta E'$ for NR vulcanizates at 50°C.

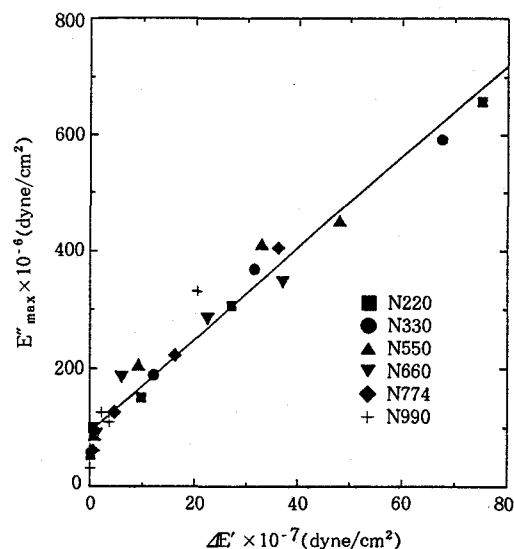


Fig. 8. Maximum loss modulus, E''_{max} , versus $\Delta E'$ for NR vulcanizates at -40°C.

Table 3. Relationship between E''_{max} and $\Delta E'$ on temperatures

proposer	temperature (°C)	relation	s ^a	r ^b
Payne et al.	25	$G''_{max}=0.053+0.095\Delta G'$	-	-
Sircar et al.	25	$G''_{max}=0.0597+0.124\Delta$	-	-
Forster et al.	25	G'	-	-
Hirakawa	25	$G''_{max}=0.15+0.107\Delta G'$	-	-
our ^c	80	$G''_{max}=0.1+0.17\Delta G'$	1.146	0.993
	50	$E''_{max}=1.69+3.404\Delta E'$	2.322	0.985
	25	$E''_{max}=2.359+3.050\Delta E'$	2.190	0.994
	0	$E''_{max}=2.389+3.024\Delta E'$	2.290	0.997
	-20	$E''_{max}=2.803+3.545\Delta E'$	5.955	0.992
	-40	$E''_{max}=10.496+4.489\Delta E'$	33.763	0.981
		$E''_{max}=93.415+7.834\Delta E'$		

- a) standard deviation
- b) regression coefficient
- c) $\Delta E' = E'_{0.4\% DSA} - E'_{2.0\% DSA}$

다. 따라서 본 실험에 이용한 천연고무의 유리 전이온도가 -55°C인 점을 감안할 때, -20°C 이하에서는 고무 사슬의 운동 둔화에 의한 에너지 손실량도 급격히 증가하기 시작하여, -40°C가 되면 카본블랙 응집체에서 나타나는 에너지 손실량보다 고무 사슬에서 나타나는 에너지 손실량이 더 커지는 것으로 보인다.

-40°C에서 $\Delta E'$ 에 대한 E''_{max} 의 관계를 보면 $\Delta E' \approx 0$ 인 곳에서 E' 과 거의 같은 E''_{max} 가 나타났는데, 이로 미루어 볼 때 저온에서는 고무 사슬의 운동둔화가 에너지 손실 증가에 큰 영향을 끼치고 있다는 증거가 된다. 그러므로 $\Delta E'$ 에 대한 E''_{max} 의 관계는 Table 3에서 보여 주는 바와 같이 온도에 따라 다른 기울기와 절편을 가져야 하고, 지금까지 제안된 식들도 실험온도가 다를 경우 온도에 대한 보정이 필요한 것으로 해석된다. 0°C 이상에서는 기울기와 절편의 큰 변화를 발견할 수 없는 반면 -20°C 이하에서는 기울기의 급감소, 절편의 급상승을 볼 수 있다. 여기서 기울기는 카본블랙 함량 및 aggregate 크기와 관련된 인자로 보이고 절편은 고무 사슬의 운동량과 관련된 항으로 해석된다.

IV. 결 론

카본블랙이 보강된 고무 컴파운드의 온도에 따른 동적 점탄성은 고무사슬의 유연성, 카본블랙 aggregate 및 응집체의 거동 등에 의하여 영향을 받고 있었다.

1) 유리전이온도가 가까워짐에 따른 E' , E'' , $\tan\delta$ 의 증가는 고무 사슬의 유연성 저하와 카본블랙 응집체간 상호작용 증가에 기인된 것으로 추정되었다.

2) 동적변형에 따른 에너지 손실기구를 보면 미소 변형에서는 고무 매트릭스부의 사슬 미끄럼과 카본블랙 응집체의 파괴가 진행되면서 에너지 손실을 최대화하며 중변형이상에서는 카본블랙 응집체의 파괴 및 고무 매트릭스부의 소생이 에너지 손실을 다시 줄일 것으로 해석되었다.

3) $\Delta E'$ ($E'_{0.4\%} - E'_{2.0\%}$)와 E''_{max} 는 이미 보고된 바와 같이 선형관계에 있음을 확인하였고, 온도에 따른 보정을 위해 회귀분석한 결과 상관관계가 높은 결과를 보여 주었다.

감사의 글

본 연구가 있기까지 많은 도움을 주신 평화산업(주) 개발연구소에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. J. B. Donnet, R. C. Bansal, and M. J. Wang, "Carbon Black-Science and Technology", 2nd ed., chap.9 by S. Wolff and M. J. Wang, Marcel Dekker, Inc. New York, 1993.
2. C. M. Blow and C. Hepburn, "Rubber Technology and Manufacture", 2nd ed., The Plastics and Rubber Institute, 1982.
3. W. M. Hess, R. A. Swor, and E. J. Micek, *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 959 (1984).
4. S. Wolff, M. J. Wang, and E. H. Tan, *Rubber*

- Chem. Technol.*, **66**, 163 (1993).
5. D. J. Elliot, "Developments in Rubber Technology", Vol. 1, I. A. Whelan and K. S. Lee eds., Applied Science Publishers, London, 1979.
 6. D. T. Norman et al., "The Vanderbilt Handbook", 13th ed., R. T. Vanderbilt Company Inc., p. 417, 1990.
 7. B. Saville and A. A. Watson, *Rubber Chem. Technol.*, **40**, 140 (1967).
 8. ASTM D3182, Vol. 09.01 (1995).
 9. ASTM D3192, Vol. 09.01 (1995).
 10. A. R. Payne, *J. Polym. Sci.*, **6**, 57 (1962).
 11. A. R. Payne and R. E. Whittaker, *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 440 (1971).
 12. A. R. Payne, *Rubber J.*, **146**, 36 (1962).
 13. A. R. Payne, P. M. Swift, and M. A. Wheelans, *J. Rubber Res. Inst. Malaya*, **22**, 275 (1969).
 14. A. I. Medalia and S. G. Laube, *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 89 (1978).
 15. E. O. Forster and L. Spenadel, *Rubber Age*, **105**, 39 (1973).
 16. A. K. Sircar and T. G. Lamond, *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 79 (1975).
 17. A. K. Sircar and T. G. Lamond, *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 89 (1975).
 18. A. R. Payne, "Reinforcement of Elastomers", chap. 3 by G. Kraus, Interscience Publishers, New York, 1965.
 19. A. Voet, F. R. Cook, and R. Hogue, *Rubber Chem. Technol.*, **43**, 969 (1970).
 20. R. F. Boyer, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Suppl. Vol. 2 by N. M. Bikalas, Interscience Publishers, New York, 1977.
 21. D. Katz and I. G. Zervi, *J. Polym. Sci.*, **460**, 139 (1974).
 22. D. Katz and G. Salee, *J. Polym. Sci.*, **A-2(6)**, 801 (1968).
 23. J. Brandruys and E. H. Immergut, "Polymer Handbook", 2nd ed., John Wiley, New York, 1975.