

고분자량 스티렌-부타디엔 고무와 저분자량 스티렌-부타디엔 고무 혼합물의 가황과 기계적 물성

이 화 우 · 이 대 수*† · 김 병 철 · 흥 석 표*

금호타이어 연구소, *전북대학교 화학공학부 신소재개발연구소

(1999년 4월 1일 접수)

Vulcanization and Mechanical Properties of High Molecular Weight Styrene-Butadiene Rubber/Low Molecular Weight Styrene-Butadiene Rubber Mixtures

Hwa-Woo Lee, Dai Soo Lee*†, Byeong Cheol Kim* 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, Institute of Advanced Materials Development, Chonbuk

National University, Chonju 561-756, Korea

(Received April 1, 1999)

요약 : 스티렌-부타디엔 고무(styrene-butadiene rubber : SBR)의 가공성과 기계적 물성을 조절하는 방안의 일환으로, 고분자량 SBR(high molecular weight SBR : HM-SBR)과 저분자량 SBR(low molecular weight SBR : LM-SBR)의 혼합물의 특성을 조사하였다. HM-SBR/LM-SBR의 LM-SBR 함량이 증가함에 따라 경화전 혼합물의 Mooney 점도와 경화에 따른 토오크 증가치는 감소하고 가황 후 혼합물들의 Shore A 경도와 반발탄성을 감소를 보였다. 또한 LM-SBR 함량의 증가에 따라 혼합물들의 가황 후 유리전이온도는 일정하지만 고무상태에서 $\tan \delta$ 는 증가를 보였다. LM-SBR 함량에 따른 가황 전 혼합물들의 Mooney 점도 감소는 LM-SBR의 가소화 효과와 분자량 분포 증가에 기인하는 것으로 해석하였다. 가황 HM-SBR/LM-SBR 혼합물의 기계적 물성 변화는 고무 혼합물의 가교밀도 감소에 기인하는 것으로 판단되었다.

ABSTRACT : Characteristics of high molecular weight styrene-butadiene rubber(HM-SBR)/low molecular weight styrene-butadiene rubber(LM-SBR) mixtures were studied to investigate how to modify the processability and the mechanical properties of styrene-butadiene rubber (SBR). Mooney viscosity of the HM-SBR/LM-SBR mixtures and torque increase due to the vulcanization decreased by increasing the LM-SBR content of the mixtures. Shore A hardness and rebound properties were decreased by increasing the LM-SBR content of the mixtures. It was found that the value of $\tan \delta$ of the mixtures in rubbery state was increased, while glass transition temperatures of the vulcanized blends were constant by increasing the LM-SBR content of

†대표저자(e-mail : dslee@moak.chonbuk.ac.kr)

the mixtures. It was postulated that the decrease of Mooney viscosity by increasing the LM-SBR content of the blends was due to plasticizing effects of the LM-SBR and the increased polydispersity of the mixtures. Change of mechanical properties of the vulcanized HM-SBR/LM-SBR mixtures was attributed to the decreased crosslink densities of the mixtures by increasing the LM-SBR content of the mixtures.

Keywords : styrene-butadiene rubber, polydispersity, Mooney viscosity, crosslink density, mechanical property.

I. 서 론

스티렌-부타디엔 고무(styrene-butadiene rubber : SBR)는 천연고무(natural rubber : NR)를 대신 할 수 있는 합성고무로 개발된 이후 타이어의 제조 등 다양한 용도로 이용되어 그 사용량이 NR에 필적할 정도이다.¹ 일반적으로 SBR의 경우 높은 분자량의 것을 제조한 후 가공성의 개선을 위하여 가소제로 방향족 오일을 첨가한다. 그러나 오일의 첨가는 SBR에 대한 용해도의 한계로 제한적이며, blooming 등에 의한 가황 고무의 물성 열화 요인으로 작용한다.² 따라서 SBR의 가공성을 개선하는 방안으로 고분자량의 SBR에 저분자량의 SBR을 첨가하여 가황체의 물성 열화를 줄이는 방법도 가능하다.³ 따라서 NR의 가공성을 개선하는 방안으로 액상의 이소프렌 고무(liquid isoprene rubber : LIR)를 첨가하기도 한다.⁴ LIR을 NR에 첨가하는 경우, 가황 전의 점도는 낮아지고 가황 속도가 늦어지며, 기계적 물성이 변화를 보이는 것은 LIR의 가소화 효과와 가황 후 가교 밀도의 감소에 기인한다.⁵⁻⁷

일반적으로 분자량 분포가 넓을수록 용융 상태의 고분자 물질들은 shear thinning 거동이 크게 나타나고, die swell이 증가한다.⁸ 본 연구에서는 분자량이 높은 SBR(high molecular weight SBR : HM-SBR)과 분자량이 낮은 SBR(low molecular weight SBR : LM-SBR)의 혼합물을 제조하여 평균 분자량과 분자량 분포를 달리함에 따른 가황 및 가황 후 기

계적 물성을, 현재 널리 쓰이는 SBR과 비교·검토함으로써 SBR의 가공성과 물성을 조절하는 방안을 모색하였다.

II. 실험

본 연구에 사용한 HM-SBR과 LM-SBR 및 현재 널리 쓰이는 대표적인 SBR의 하나인 SBR-1502는 금호석유화학에서 제공되었으며, 유화중합으로 제조된 이들의 수평균 분자량(number average molecular weight : Mn)과 중량평균 분자량(weight average molecular weight : Mw)은 Table 1과 같고, 이들 혼합물의 배합 처방은 Table 2에 나타내었다. SBR-1502의 배합처방은 HM-SBR/LM-SBR 혼합물과 동일하게 하였다. 이들의 혼합을 위하여 내부 용적이 1.5L 반바리 혼합기(Banbury mixer)를 이용하였으며, 카본블랙 첨가시에는 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(Monsanto 100S)를 이용하여 100°C에서 ASTM D1646 방법으로 실시하였다. 배합물의 가황 진행에 따른 토오크 증가는 Monsanto 레오미터를 이용하여 145°C에서 ASTM D2084 방법으로 조사하였다. Hot press를 이용하여 145°C에서 배합물을 경화시켜 제조한 시편으로 가황고무의 물성을 조사하였다. 시편

Table 1. Molecular Weights of Raw Polymers

Polymer	Molecular Weights
HM-SBR	Mn = 140,000
	Mw = 935,000
LM-SBR	Mn = 19,000
	Mw = 45,000
SBR-1502	Mn = 108,000
	Mw = 523,000

Table 2. Formulation of HM-SBR/LM-SBR Compounds

Materials	Contents(phr)	Remarks
HM-SBR	100-x	
LM-SBR	x	
Zinc oxide	5	
Stearic acid	2	
Sulfur	2	
TBBS ¹⁾	1	
Carbon black	50	Carbon black filled system
N330		
TMDQ ²⁾	1	
Oil ³⁾	5	

1) N-t-butyl-2-benzothiazol sulfenamide

2) 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydro quinoline

3) high aromatic oil

의 경화시간은, 충분한 경화를 위하여, 고무 시료들 별로 145°C에서 Monsanto 레오미터로 조사한 가황 특성에서 최대 토오크에 이른 시간에 30분을 더한 시간으로 하였다.

가황 고무의 경도는 Shore A 경도시험기를 이용하여 ASTM D2240 방법으로 측정하였다. 가황 고무의 인장 특성을 조사하기 위하여 25°C에서 인장시험기 (Instron 6021)를 이용하였으며, 인장 속도는 분당 500mm로 하였다. 또한 가황 고무의 점탄성을 조사하기 위하여 동적 기계적 분석기(Qualimeter, Garbo Explexor 105N)를 이용하였으며, 11Hz에서 승온 속도는 분당 3°C씩으로 하였다. 가황 고무의 반발탄성은 쇠공 반발탄성 시험기로 ASTM D2632 방법에

따라 측정하였으며 가황 고무의 발열 특성은 Goodrich flexometer를 이용하여 ASTM D623-78의 절차에 따라 반복 압축 변형에 따른 온도 상승치를 측정하였다. 또한 마모 특성은 Pico type 마모 시험기를 이용하여 ASTM D2228 방법으로 마모량을 mg 단위로 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 145°C에서 HM-SBR/LM-SBR 혼합물의 가황 반응에 따른 토오크의 변화를 Monsanto 레오미터로 측정한 결과를 나타내었다. 시간의 경과에 따라 HM-SBR/LM-SBR 혼합물들은 가황이 진행되어 토오크가 증가하였으며, 초기 토오크 최소값과 후기 최대 토오크 값은 LM-SBR 함량이 증가할수록 감소하였다. LM-SBR 함량의 증가에 따른 초기 토오크 값의 감소는 LM-SBR의 가소화 효과에 기인하는 것으로 판단된다. Table 3에는 HN-SBR/LM-SBR 혼합물의 조성에 따른 평균분자량 정의로 부터 계산으로 구한 분자량 특성, Mooney 점도, Fig. 1에서 관찰된

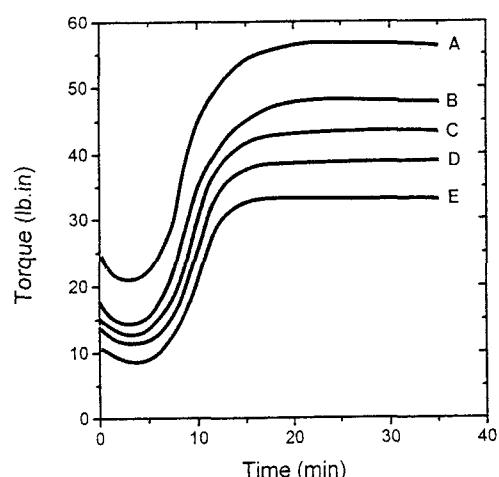


Fig. 1. Curing behavior of HM-SBR/LM-SBR compounds of different blend ratios(by wt. %) at 145°C : (A)100/0; (B)90/10; (C) 80/20; (D)70/30; (E)60/40.

Table 3. Properties of the HM-SBR/LM-SBR Compounds

Compound (HM-SBR/LM-SBR Ratio)	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	SBR-1502
Mw	935,000	846,000	757,000	668,000	579,000	523,000
Mn	140,000	86,000	62,000	48,000	39,000	108,000
Mw/Mn	6.7	9.8	12.2	13.9	14.8	4.8
Viscosity(100°C, ML 1+4)	-	93.8	80.0	58.1	39.5	68.0
Torque Increase(lb.in)	37.1	33.3	33.0	29.9	25.8	39.0
Heat build-up(°C)	16.8	18.5	17.9	20.7	22.7	18.8
Abrasion resistance(mg)	24.5	26.0	26.5	26.5	31.5	25.5

최대 토오크 값과 최소 토오크 값의 차이 등을 정리하였다. SBR-1502에 비하여 HM-SBR/LM-SBR(80/20 및 70/30) 혼합물의 중량 평균 분자량이 높음에도 불구하고 점도가 낮은 경우도 관찰됨은 분자량 분포 차이에 기인하는 것으로 볼 수 있다. 즉, 분자량 분포가 넓을수록 shear thinning 정도가 증가하여 점도가 낮게 관찰되는 것이다. 경화가 진행됨에 따라 나타나는 최대 토오크값과 최소 토오크 값의 차이가 LM-SBR 함량에 따라 감소함은 가교 밀도가 낮아짐을 나타내는 것으로 볼 수 있다. LM-SBR의 분자량이 HM-SBR에 비하여 매우 낮기 때문에, HM-SBR/LM-SBR 혼합물의 가교 배합 처방은 동일하지만, 경화 후 망상 구조는 LM-SBR의 함량이 증가할수록 분자 움직임이 자유로운 분자 말단이 많아지고 가교 밀도를 낮추는 효과를 보이는 것이다. Table 3에서 HM-SBR/LM-SBR 혼합물의 LM-SBR 함량이 증가할수록 발열이 증가하고 마모량이 증가함은 가황체의 가교 밀도 감소에 기인하는 것으로 판단된다. 한편 Fig. 1에서 HM-SBR/LM-SBR 혼합물들은 LM-SBR의 함량이 달라져도 가황 속도는 일정한 경향이 관찰되었다. Lee 등에 의하면 천연고무에 액상의 이소프렌 고무를 첨가하면 가황 속도가 늦어지며 이는 천연고무 중의 가황 촉진제 역할 성분의 희석 효과에 기인한다.⁵ 본 연구에서 HM-SBR과 LM-SBR은 NR/LIR 혼합물과는 달리 동일한 제조 공정에서 얻어진 것들로 가황 속도는 황 및 가황 촉진제 등의 함량이

일정하여 차이가 없는 것으로 볼 수 있다.

Fig. 2에는 카본블랙을 첨가한 가황 HM-SBR/LM-SBR 혼합물과 카본블랙을 첨가하지 않은 가황 HM-SBR/LM-SBR 혼합물의 조성에 따른 경도의 변화를 나타내었다. 가황 HM-SBR/LM-SBR 혼합물은 카본블랙의 첨가에 관계없이 LM-SBR 함량이 증가할수록 경도의 감소를 보였다. 이러한 특징은 LM-SBR이 경화 후에는 가교 밀도를 낮추는 결과를

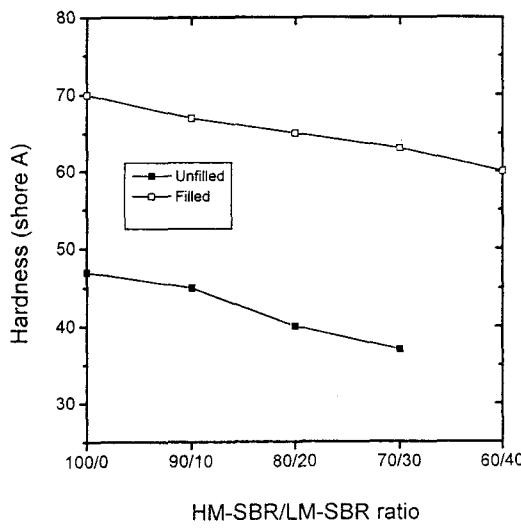


Fig. 2. Shore A hardness of HM-SBR/LM-SBR mixtures. Open symbols denote the hardness of HM-SBR/LM-SBR mixtures filled with carbon black and closed symbols those of unfilled HM-SBR/LM-SBR mixtures.

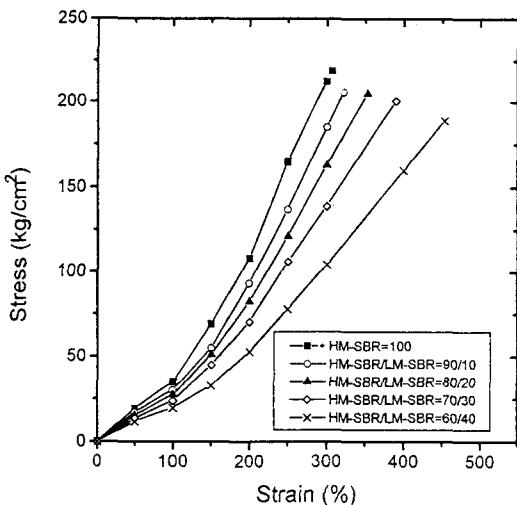


Fig. 3. Tensile stress-strain curves of HM-SBR/LM-SBR compounds of different blend ratios (by wt.%) : (■) 100/0; (○) 90/10; (▲) 80/20; (◇) 70/30; (×) 60/40.

초래하기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 3에는 카본블랙을 첨가한 가황 HM-SBR/LM-SBR 혼합물의 응력-변형 곡선을 나타내었다. LM-SBR 함량의 증가에 따라 신율은 증가하고 탄성을 과 인장강도는 감소하는 현상이 관찰되었다. 이러한 특성은 HM-SBR/LM-SBR 혼합물 중 LM-SBR 함량의 증가에 따라 가교 밀도가 감소하고 LM-SBR의 가소화 효과가 증가를 보이기 때문인 것으로 볼 수 있다.

Fig. 4에는 카본블랙을 첨가한 가황 HM-SBR/LM-SBR 혼합물의 온도에 따른 저장 탄성율(E')의 변화를 나타내었다. 가황 HM-SBR/LM-SBR 혼합물은 조성에 관계 없이 -50°C 부근에서부터 유리전이에 기인하는 저장 탄성율의 감소가 관찰되었다. 한편 HM-SBR/LM-SBR 혼합물은 고무상의 평탄 영역으로 볼 수 있는 상온에서 LM-SBR 함량의 증가에 따라 저장 탄성율의 감소를 보였다. 이러한 특성은 카본블랙을 첨가하지 않은 HM-SBR/LM-SBR 혼합물에서도 동일하게 나타났다. 고무의 탄성율은 가교 밀도에 의존하는 바,⁹ 고무상 평탄영역의 저장 탄성율의 감소는 LM-SBR 함량의 증가에 따른 가황 HM-

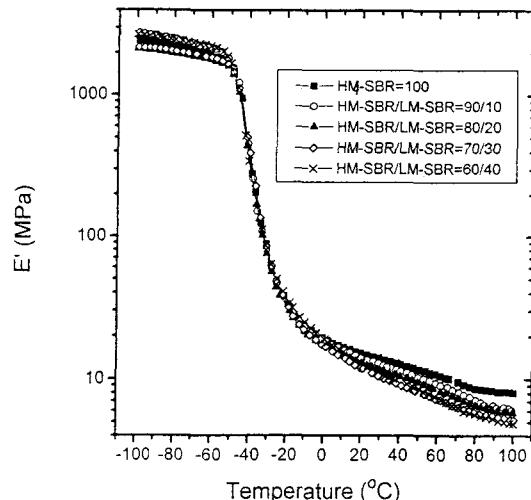


Fig. 4. Storage modulus(E') vs. temperature of carbon black filled HM-SBR/LM-SBR compounds of different blend ratios (by wt.%) : (■) 100/0; (○) 90/10; (▲) 80/20; (◇) 70/30; (×) 60/40.

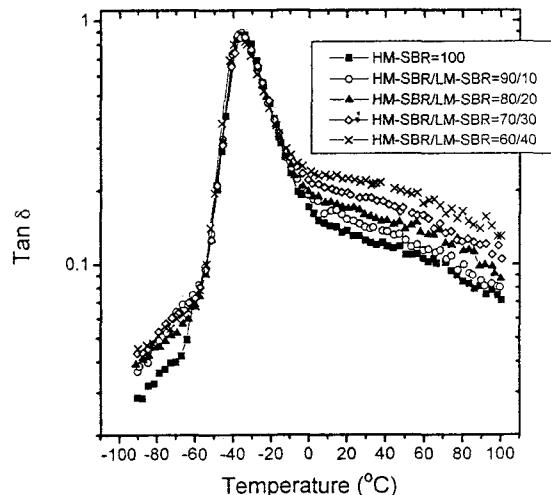


Fig. 5. $\tan \delta$ vs. temperature of carbon black filled HM-SBR/LM-SBR compounds of different blend ratios (by wt.%) : (■) 100/0; (○) 90/10; (▲) 80/20; (◇) 70/30; (×) 60/40.

SBR/LM-SBR 혼합물의 가교밀도 감소때문인 것으로 볼 수 있다.

Fig. 5에는 카본블랙을 첨가한 가황 HM-SBR/LM-SBR 혼합물의 가교밀도 감소때문인 것으로 볼 수 있다.

LM-SBR 혼합물의 온도에 따른 $\tan \delta$ 의 변화를 나타내었다. 가황 HM-SBR/LM-SBR 혼합물은 조성에 관계 없이 -40°C 부근에서부터 유리전이에 기인하는 $\tan \delta$ 피크가 관찰되었으며 피크 온도는 거의 일정하였다. 이것은 LM-SBR의 분자량이 HM-SBR에 비하여 매우 작지만 유리전이온도는 서로 유사한 특성을 가지기 때문인 것으로 보인다. 한편 HM-SBR/LM-SBR 혼합물은 LM-SBR 함량의 증가에 따라 고무상태에서의 E' 값은 감소를 보이고 $\tan \delta$ 값은 증가를 보였다. 이러한 $\tan \delta$ 의 증가는 LM-SBR 함량이 증가할수록 가황 HM-SBR/LM-SBR 혼합물의 가교밀도가 감소하고 저장탄성율이 감소하기 때문인 것으로 볼 수 있다. 이러한 특성은 카본블랙을 첨가하지 않은 HM-SBR/LM-SBR 혼합물에서도 동일하게 나타났다.

Fig. 6에는 카본블랙을 첨가하지 않은 가황 HM-SBR/LM-SBR 혼합물과 카본블랙을 첨가한 가황 HM-SBR/LM-SBR 혼합물의 조성에 따른 반발탄성의 변화를 나타내었다. 가황 HM-SBR/LM-SBR

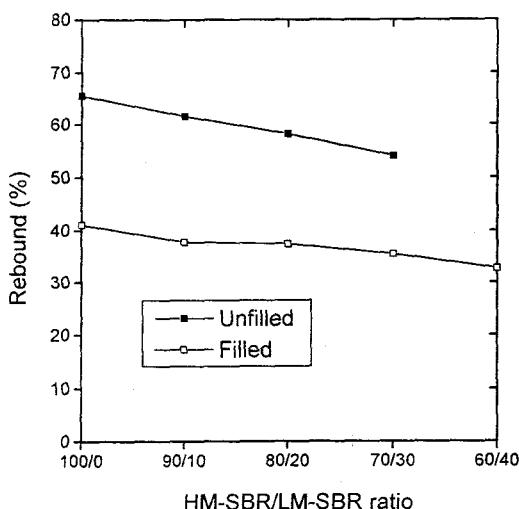


Fig. 6. Rebound(%) of HM-SBR/LM-SBR compounds. Open symbols denote the hardness of HM-SBR/LM-SBR mixtures filled with carbon black and closed symbols those of unfilled HM-SBR/LM-SBR mixtures.

혼합물들은 LM-SBR 첨가량이 증가할수록 반발탄성율의 감소를 보였다. 이러한 특성은 LM-SBR의 분자량이 낮아 경화 후에는 가교 밀도를 낮추고 분자 말단에 의한 damping이 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

IV. 결 론

HM-SBR/LM-SBR 혼합물은 LM-SBR 함량의 증가에 따라 가소화 효과로 Mooney 점도가 감소하며 분자량 분포가 넓어져 중량 평균 분자량이 낮은 SBR 보다도 점도가 낮게 나타나기도 하였다. 한편 LM-SBR 함량 증가에 따라 HM-SBR/LM-SBR 블렌드의 가황 속도는 거의 일정하지만 가황 후 가교 밀도는 LM-SBR 함량의 증가에 따라 감소를 보였다. 가황 후 HM-SBR/LM-SBR 혼합물의 LM-SBR 함량이 증가할수록 신율은 증가하고 인장 탄성율 및 인장강도는 감소를 보였다. 또한 HM-SBR/LM-SBR 혼합물들은 가황 후 고무상 평탄영역 탄성율과 반발탄성은 감소하고, 고무상태에서 $\tan \delta$ 가 증가하는 특징이 관찰되었다. 이러한 가황체들의 특성 변화는 HM-SBR/LM-SBR 혼합물의 LM-SBR 함량의 증가에 따른 가교 밀도의 감소에 기인하는 것으로 판단되었다. HM-SBR/LM-SBR 혼합물은 일반 SBR에 비하여 damping이 큰 특성을 보여 각종 진동 및 소음의 감쇄에 유리할 것으로 기대된다.

감사의 글

연구는 전북대학교 신소재 개발연구소의 지원에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. N. Henderson, in "Rubber Technology", ed.

- by M. Morton, 3rd edition, Chapter 7, Van Nostrand Reinhold, New York, 1987.
2. G. F. Bloomfield, in "Rubber Technology and Manufacture", ed. by C. M. Blow and C. Hepburn, Chap. 4, Butterworths, London, 1982.
3. D. J. Buckley, *Rubber Chemistry and Technology*, 32, 1475(1959).
4. W. Cooper and G. M. Doyle, in "Rubber Technology and Manufacture", ed. by C. M. Blow and C. Hepburn, Chap. 4, Butterworths, London, 1982.
5. J. A. Brydson, "Rubbery Materials and Their Compounds", Chap. 6, Elsevier Applied Science, London, 1988.
6. H. W. Lee, D. S. Lee, S. P. Hong, *Polymer (Korea)*, 22, 966(1998).
7. G. V. Vinogradov and A. Ya Malkin, "Rheology of Polymers", Chapter 2, Springer Verlag, Berlin, 1980.
8. W. W. Graessley, in "Characterization of Materials in Research", ed. by J. J. Burke and V. Weiss, Syracuse University Press, Syracuse, 1975.
9. O. Kramer, S. Hvilsted, and J. D. Ferry, in "Science and Technology of Rubber", ed. by J. E. Mark, B. Erman, and F. R. Eirich, 2nd edition, Chap. 5, Academic Press, New York, 1994.