



NR/CR 고무블랜드에서의 CR조성비가 가황 및 물성에 미치는 영향

안원술[†] · 박동률*

계명대학교 화학공학과

*KCW(주) 고무기술연구소

접수일(2011년 4월 13일), 수정일(1차: 2011년 5월 16일, 2차: 6월 3일), 게재확정일(2011년 6월 8일)

Effects of CR Contents on Rubber Vulcanization and Mechanical Properties of NR/CR Blends

WonSool Ahn[†] and Dong-Ryul Park*

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

**Rubber Research Center, KCW Co., Daegu 704-170, Korea*

(Received April 13, 2011, Revised May 16, 2011, June 3, Accepted June 8, 2011)

요약 : NR/CR 블랜드에서 CR 함량이 가황 동력학과 혼용성에 미치는 영향을 물성은 물론이고 dynamic DSC와 TGA를 이용하여 연구하였다. 가황반응 시의 생성 활성화 에너지는 모든 시험편에 대하여 77.5 ± 2.5 kcal/mol로써 일정한 값을 보여 주었으나 CR 조성비가 증가함에 따라 반응속도는 늦어지는 것으로 나타났다. DTG를 이용한 열분해 연구의 결과로서 NR과 CR 두 성분은 3% 정도의 낮은 CR 조성비에서는 부분적인 상용성을 보이지만 21% 정도의 높은 CR 조성비에서는 상용성이 없는 것으로 판단되었다. 이러한 상용성의 변화에 의한 결과로서 시험편의 영구압축률 음률은 CR 조성비에 비례하여 증가하는 것이 관찰되었으나, 인장강도에 대하여서는 CR 조성비가 증가할수록 인장강도는 직선적으로 떨어지는 현상을 나타내 었다.

ABSTRACT : Effects of CR contents in NR/CR blends on the vulcanization kinetics and miscibility were studied by dynamic DSC and TGA, as well as the mechanical properties. While the vulcanization activation energy showed a constant value of 77.5 ± 2.5 kcal/mol regardless of CR contents, reaction rate, however, was observed to be somewhat lowered at increased CR contents. Partial miscibility was found between NR and CR phases at lower CR content of 3 wt%, but immiscibility was observed at higher CR content of 21 wt%. Mechanical properties were also affected by this miscibility, showing linear increase of compression set but decrease of tensile strength with CR contents in the blends.

Keywords : NR, CR, Vulcanization, DSC, TGA, Miscibility

I. 서 론

고무재료의 영구압축률음률(compression set, CS)이나 인장강도와 같은 기계적인 물성은 재료의 포물레이션에 따른 가황시스템과 가황반응조건에 따라 크게 영향을 받게 된다. 특히 한 종류 이상의 고무원료가 혼합된 경우에는 두 원료의 혼합비에 의한 가황특성이 달라지게 되고 이에 따른 물성의 변화도 영향을 받게된다. 천연고무(natural rubber, NR)는 가공성과 탄성, 신축성 등의 기계적 성질이 매우 뛰어난 반면, 내열특성이나, 내유성, 및 내환경성이 상대적으로 취약하다. 이와는 달리 염소화고무(chloroprene rubber, CR)는 NR과 비슷한 기계적 물성을 보이면서도 접착성이 뛰어나고 내유성, 내약품성 및

내후성이 매우 좋은 고무원료이다. 따라서 NR의 취약한 내열성 및 내환경 특성을 보완하기 위하여 현실적인 NR의 개질제로서 CR을 사용하려는 시도가 많이 있어왔다.^{1,4} 그러나 NR/CR계 블랜드는 근본적으로 상용성(miscibility)이 없거나 부분적으로만 상용성이 있는 시스템으로 알려져 있으므로 CR의 함량비에 따라 반응속도나 반응기구에 그 영향이 나타나게 될 것으로 기대되며 이에 따라 기계적 물성의 변화도 있을 것으로 예상된다. 한편 미가황된 CMB(carbon black master batch)상태에서의 NR/CR 블랜드고무 내의 각각의 고무분자들은 상대적으로 저분자량의 올리고머들이기 때문에 기계적인 혼합에 의하여 서로 잘 혼합된 상태를 유지하게 되지만, 고온에서의 가황반응이 시작되면 분자들의 유동상태가 활발해지면서 고분자화되므로 NR과 CR의 상분리 거동이 활발하게 여지게 된다. 일반적으로 고분자 물질 들의 상거동은 LCST

[†] 대표저자 E-mail: wahn@kmu.ac.kr

(low critical stable temperature) 거동을 나타내므로, 저온에서는 상용성이 있는 고분자 물질이라도 온도가 올라가면 상분리가 쉽게 일어나게 되는 특성이 있다. NR/CR 블렌드계에서도 고무가황 반응이 160 °C 부근의 고온에서 일어나게 되므로 분자 운동성과 고분자화에 의한 상분리가 일어나기 쉬운 조건을 제공하게 된다.¹⁵ 그러나 다른 한편으로는 가교 반응에 의한 그물구조를 형성하게 됨으로써 이러한 상분리를 억제하는 현상도 경쟁적으로 일어나게 되므로 이러한 시스템에 대한 조성비에 따른 생성반응을 상분리 거동과 관련시켜 연구하는 것은 실제적인 적용 분야를 고려할 때 매우 중요한 일이 된다. 따라서 본 연구에서는 CR 고무로 개질된 NR/CR 고무복합체에서 CR 고무의 조성비 변화에 따른 FMB(final master batch)고무 샘플을 만들고 이의 가황메카니즘에 미치는 영향을 dynamic DSC를 이용하여 조사하였다. 또한 생성된 고무시험편의 열분해 거동을 TGA를 이용하여 분석하고 이로부터 CR 고무의 조성비에 따른 두 성분 간의 상용성을 상분리 거동과 관련하여 서로 비교하고 분석하였다. 또한 각각의 샘플에 대한 영구 압축축출음율과 인장강도 시험을 KS 규격에 따라 시험하고 CR 고무의 조성비의 영향에 따른 상분리 거동과의 연관성을 살펴 보았다.

II. 실험

실험재료: NR 고무에 고무개질제로서 CR을 사용하였고, 가교제로는 황을, 가황촉진제로는 티우람계(TT)와 솔펜아민계(CZ)를 사용하였으며, 산화방지제로는 아민계를 사용하였다. 먼저 가교제/가교촉진제가 혼합되지 않은 CMB 재료로서 NR/CR의 중량비가 서로 다른 고무 수지에 대하여 CB(carbon black) 45 wt% 및 산화방지제와 분산제 등으로 구성된 CMB를 제조하고 이 CMB양에 대한 가황제/가황촉진제의 비율을 고정한 가황 재료를 일정 비율로 혼합한 FMB 샘플을 톨믹서를 사용하여 제조하였다. 실험에 사용된 NR/CR 고무 복합재료의 종류와 배합비를 구성을 Table 1에 나타내었다. 각 샘플은 가황 시스템을 고정한 가운데, NR/CR의 구성비 중에서 CR의 함량이 3.0 wt%에서 30.0 wt%까지 변화시킨 것을 나타낸다.

Dynamic DSC: 각각의 시험편에 대하여 시험편 무게가 약 20 mg되도록 계량한 후 알루미늄 팬에 담아 타블렛으로 만든 뒤에 Perkin-Elmer DSC-4를 이용하여 질소분위기에서 5, 10, 15, 20, 및 25 °C/min의 일정한 승온속도로 가열하면서 생성곡선을 얻었다.

TGA 분석: FMB 샘플을 사용하여 약 15 mg 내외의 샘플을 채취하고 Shimadzu TGA-50 열중량분석기를 사용하여 DSC에서와 같이 각각의 승온속도에 대하여 공기 분위기에서 실험하여 열분해 곡선을 얻었다.

기계적성질: CR 조성비가 다른 각각의 FMB 샘플에 대하여 160 °C로 가열된 평판형 몰드에서 5분간 가황반응시키고 이를

Table 1. Formulation of Samples

Function	Chemicals	Contents [wt%]
Modifier	CR	3 ~ 30
Filler	CB	45
Antioxidant	Amine Derivatives	7
Dispersant	Fatty Acid Mixtures	3
Accelerator	Sulfen Amide Derivatives	2.4
Vulcanizer	Sulfur	0.6

KS M 6518의 규정에 따라 영구압축축출음율과 인장시험을 행하였다.

III. 결과 및 검토

Kissinger에 의해 제안된 비등온실험법에 의한 데이터를 해석하는 방법은 물질이 열을 흡수 또는 발산하면서 반응하는 속도가 온도에 비례한다는데 근거를 두고 있다.⁵⁻¹⁰ 그는 “샘플에서 일어나는 반응의 반응속도가 최대인 점에서의 온도는 열분석 곡선에서의 최대 변곡온도(maximum deflection temperature), 즉 피크점의 온도(T_p)와 같다.”라고 가정하고 다음의 식(1)에서와 같이 $1/T_p$ 에 대해 $\ln(q/T_p^2)$ 를 플롯한 결과로부터 직선성을 보이면 그 반응에 대한 해석 방법이 유효하며 또한 직선의 기울기로부터 활성화에너지를 계산해 낼 수 있음을 증명하였다.

$$-\ln\left(\frac{q}{T_p^2}\right) = \left(\frac{E_A}{R}\right)\frac{1}{T_p} - \ln\left(\frac{AR}{E_A}\right) \quad (1)$$

여기서 q 는 승온속도를 나타낸다. 샘플에 대한 특별히 다른 유용한 정보가 없는 경우에는 이 해석방법을 적용하는 것이 바람직한 것으로 알려져 있다.

Figure 1에는 CR 조성비가 중량비로 각각 3, 9, 15, 및 21 wt%인 FMB 샘플 들에 대하여 서로 다른 승온속도에서의 DSC 곡선을 나타내었다. 그림에서 보아 잘 알 수 있듯이 각각의 샘플들은 대개 130~180 °C의 온도 영역에서 가황반응을 일으키고 있는 것을 관찰할 수 있으며, 느린 승온속도에서는 전체적인 반응과정이 넓은 온도영역에 걸쳐 일어나고 승온속도가 빨라질수록 최대 반응속도가 일어나는 온도 T_p 는 점점 분명해지고 또한 더 높은 온도 쪽으로 이동하는 것을 알 수 있다. 이는 DSC의 원리에 의해서 승온 속도가 빨라질수록 외부 가열에 의한 기준 팬과 샘플 팬 간의 열평형에 도달하는 시간이 상대적으로 더 짧아지기 때문이다. 또 다른 한 가지 사실은 CR의 함량이 변하더라도 가황반응의 피크는 단일 피크로서 그 형태나 위치가 달라지지 않는다는 것이다. 이로부터 CR의 조성비 변화가 샘플의 전체적인 가황 메카니즘의 변

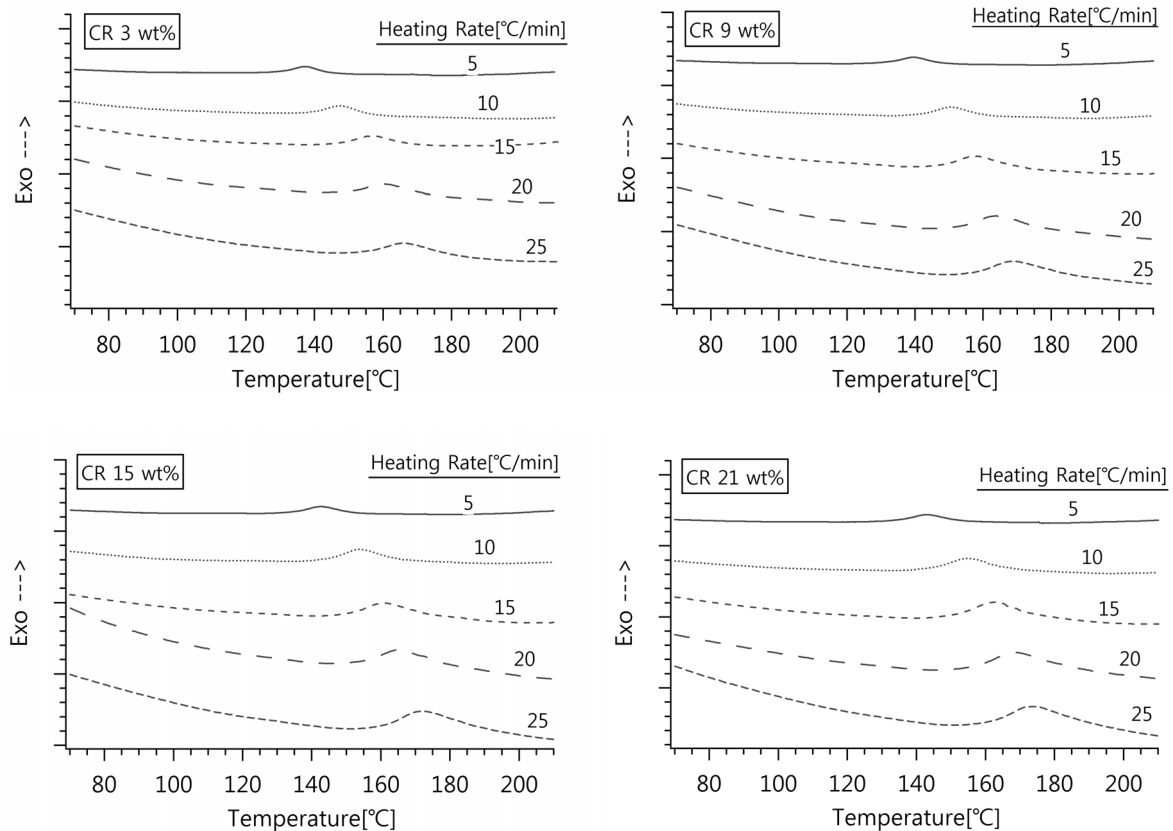


Figure 1. DSC thermograms at several different heating rates for the samples of CR 3, 9, 15, and 21 wt%.

화에는 큰 영향을 미치지 않을 것이라는 것을 예상할 수 있다. 그러나 이와 더불어 생각해야 할 것은 이러한 사실은 반응전체를 총괄하여 볼 때이며 실제로는 전환율(conversion)에 따라서 활성화 에너지가 변한다는 것이 밝혀져 있으며 이것은 각각의 전환율 단계에서의 반응메카니즘이 서로 상이하다는 사실을 나타낸다.¹⁴ 이는 다음에 기술하는 Kissinger의 해석방법이 전체적인 반응과정에 대한 평균적인 활성화 에너지 값을 대표적으로 나타내어 보여주기 때문에 하나의 활성화 에너지 값에 의해 고무반응을 일률적으로 해석할 때에는 상당한 위험을 감수해야 한다는 것을 의미한다.

Figure 2에는 DSC 실험에서 나타나는 각각의 서로 다른 승온속도에서 CR의 조성비에 따른 T_p 의 변화를 나타내고 있다. 이 그림에서 보아 잘 알 수 있듯이 승온속도 뿐만 아니라 CR의 조성비가 증가할 때에도 약간씩 T_p 온도가 더 높은 쪽으로 이동하게 되는 것을 관찰할 수 있다. 즉, CR의 농도 변화가 전체적인 가황메카니즘의 변화에는 큰 영향을 미치지 않지만, 고무가황 반응의 속도에는 영향을 미치며 또한 CR 조성비가 증가할수록 CR이 반응속도의 지연 역할이 증대하고 있다는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 CR에 포함된 활성염소기에 의하여 가황시스템의 촉매나 가황제들의 역할이 억제되는 효

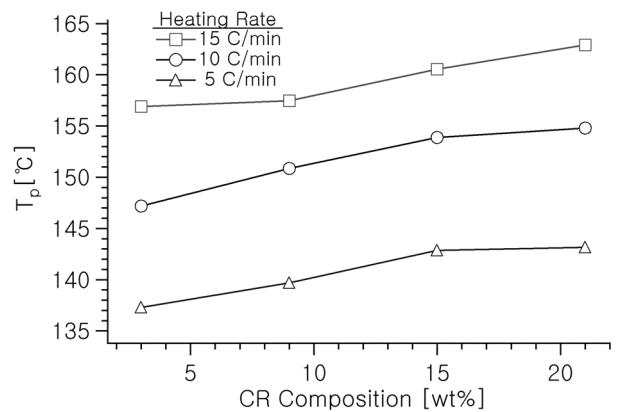


Figure 2. Maximum reaction rate temperature (T_p) as a function of CR compositions at several different heating rates.

과를 발휘하게 되기 때문에 이를 보상하기 위하여 T_p 가 더 높은 온도로 이동하게 되는 것으로 해석된다. 따라서 CR 조성비가 증가하는 경우에는 그렇지 않은 경우에 비해 같은 온도에서의 반응속도 역시 상대적으로 느려지는 것으로 생각된다.

Figure 3에는 Kissinger의 해석 방법에 따른 과정을 CR 조성비가 서로 다른 4 가지 샘플에 대하여 수행하고 그 결과를

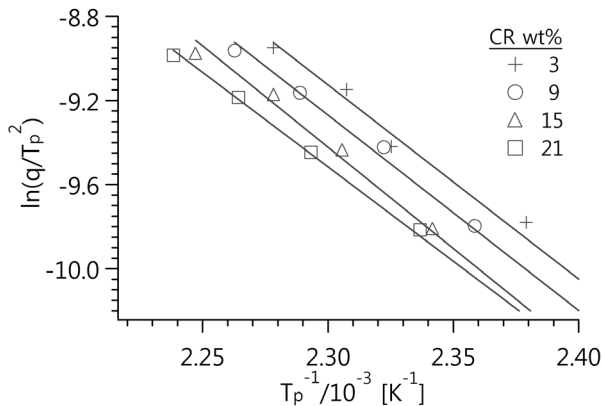


Figure 3. Kissinger plots for the four samples of different CR compositions.

$\ln(q/T_p^2)$ vs. $(1/T_p)$ 플롯한 그래프를 나타낸다. 그림에서 보아 잘 알 수 있듯이 우선 CR의 함량에 따른 그래프 기울기의 차이에 큰 변화가 없으며 모두 직선성을 보이고 있다. 이는 앞서서도 기술한 바와 같이 본 실험에서의 반응메카니즘의 해석에 Kissinger의 해석 방법이 유효하게 적용이 될 수 있으며 또한 CR 조성비 변화에 따른 전체 반응 메카니즘의 변화는 거의 없다는 것을 나타낸다. 이러한 사실은 실제의 공정에서도 장비의 수정이나 공정의 큰 변화 없이 곧바로 적용이 가능하므로 매우 바람직한 결과라 할 수 있다. 한편 Kissinger 플롯에 의한 해석 결과의 기울기로부터 계산되는 생성반응에서의 활성화 에너지는 77.5 ± 2.5 kcal/mol의 값으로 거의 일정하게 나타나는 것으로 계산되었다.

한편, Figure 4 및 Figure 5에는 앞서서의 FMB 샘플 들 중에서 CR 조성비가 상대적으로 많고 적음에 따라 3 wt%인 것과 21 wt%인 것을 선택하고 이에 대하여 승온속도를 달리한 TGA 열분석 결과를 각각 나타내었다. 그래프는 원래의 TGA 곡선그래프를 온도에 대한 미분으로 표시한 DTG 그래프이다. 그림에서 보아 잘 알 수 있듯이 우선 CR의 함량에 따른 열분해 그래프 사이에 뚜렷한 차이를 보이고 있음을 잘 알 수 있다. 즉, 승온속도를 25 °C/min의 조건으로 시험한 샘플의 예를 기준으로 하여 살펴보면, 우선 CR 함량이 적은 CR 3 wt%의 샘플은 주쇄 분해 온도인 300~500 °C 사이의 온도 영역에서 두 개의 분해 피크가 서로 중첩되어 나타나고 있는 반면에 CR 함량이 21 wt%로 많은 쪽의 샘플은 두 개의 서로 다른 피크로 뚜렷이 구분되어 나타난다. 또 다른 한 가지 차이는 두 개 피크점의 온도, $T_{p,low}$ 와 $T_{p,high}$ 의 온도를 살펴 볼 때, 앞의 샘플에서는 $T_{p,low}$ 가 약 390 °C, $T_{p,high}$ 가 약 450 °C로서 서로 근접하여 중첩해 있는 반면에 CR 함량이 높은 샘플의 경우는 $T_{p,low}$ 가 약 350 °C, $T_{p,high}$ 가 약 460 °C로서 상대적으로 더 떨어져 있다. 이러한 사실은 CR의 함량이 많아지는 경우에는 두 개 고무상의 상용성이 현저히 떨어지기 때문에 일어나는 현상으로 해석할 수 있다.¹¹⁻¹³ 즉, CR과 NR은 서로 부분적으로 상용성이 있

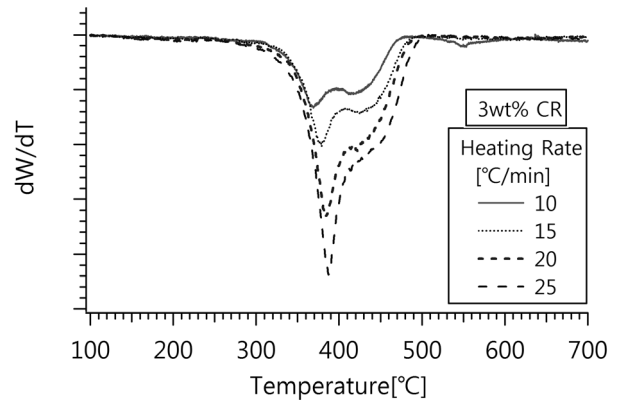


Figure 4. DTG thermograms at several different heating rates for the sample of CR 3 wt%.

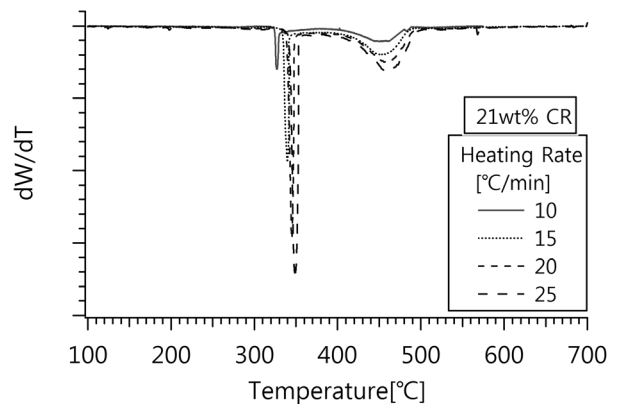


Figure 5. DTG thermograms at several different heating rates for the sample of CR 21 wt%.

기 때문에 소량의 CR 함량에서는 두 성분의 상용성 때문에 최고 분해점의 온도 T_p 가 서로 근접해서 생기게 되는 반면, CR 함량이 높아지면, 오히려 상용성이 떨어지고 가황반응이 진행됨에 따라 두 상이 서로 분리되어 따로 존재하는 결과를 초래함으로써 두 개 상이 열분해하는 온도에서 각각 나타나게 된 것으로 보인다. 따라서 두 개의 피크 중 $T_{p,low}$ 는 상대적으로 열적 성질이 취약한 NR 고무상의 것이고 뒤의 $T_{p,high}$ 는 CR상의 분해 피크임을 알 수 있다. 이러한 사실을 고려할 때, DSC 곡선에서는 CR 조성비에 무관하게 생성피크 온도점이 한 개임을 보여주고 있으나 가황반응 시의 실제 샘플 내부에서는 CR 조성비가 높아짐에 따라 낮은 상용성에 기인하는 NR상과 CR상의 미세상으로 분리되면서 가황반응이 진행되는 것으로 판단할 수 있다.

한편, 이렇게 가황반응 시에 나타나는 NR상과 CR상의 분리 현상은 만들어진 시험편의 기계적 물성에도 영향을 미치게 될 것으로 생각된다. Figure 6에 보이는 것은 CR 조성비가 각각 다른 시험편들의 인장시험결과로부터 나타난 파단강도의 변화이다. CR 조성비가 높아질수록 인장강도가 선형적으로

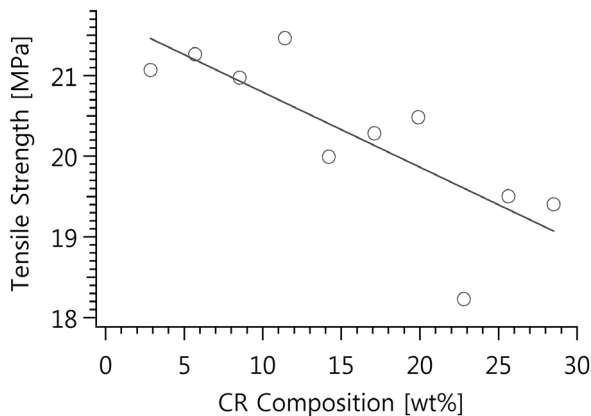


Figure 6. Change of tensile strength as a function of CR compositions.

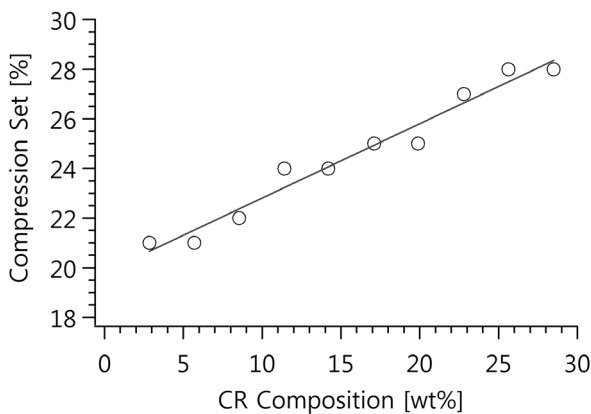


Figure 7. Change of compression set as a function of CR compositions.

감소하고 있음을 나타내는데 이와 같은 결과는 앞에서 기술한 바와 같이 가황반응으로부터 생겨난 NR상 및 CR상이 각각 독립적인 도메인으로 존재하고 있음으로서 도메인간의 결합력이 저하된 결과 때문인 것으로 생각할 수 있다. 이러한 사실은 Figure 7에서 보이는 앞에서의 시험편들에 대한 영구압축줄음을 변화로부터 좀 더 분명하게 알아 볼 수 있다. 즉, 앞의 인장시험에서와는 달리 여기서는 CR 조성비가 높아질수록 영구압축줄음이 선형적으로 증가하고 있음을 보이고 있는데, 이는 영구압축줄음을 시험법이 앞에서의 인장시험과는 반대로 응력이 시험편을 압축하는 방향으로 가해짐으로서 각각의 독립적인 도메인에 가해지는 압축력을 합하는 효과를 나타내기 때문이다.^{16,17}

IV. 결 론

NR/CR 고무복합체에서 CR 고무의 조성비가 서로 다른 4 종류의 FMB 샘플을 만들고 이들에 대한 DSC, TGA, 인장시험, 및 영구압축줄음을 시험 결과를 얻었고, 이로부터 가황반응

및 열분해 시의 상분리 거동을 기계적 물성과 연관지어 연구하였다.

CR 조성비가 3~21 wt%인 각각의 샘플들은 120~180 °C의 온도 영역에서 가황반응을 일으키며, CR의 조성비 변화가 샘플의 전체적인 가황메카니즘에는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 생각되었다. 또한 생성반응에서의 활성화 에너지는 77.5 ± 2.5 kcal/mol로서 CR 조성비에는 거의 무관한 것으로 나타났다.

CR 조성비가 3 wt%인 샘플은 TGA에서 주쇄 분해 온도인 300~500 °C 사이의 온도 영역에서 두 개의 분해 피크가 서로 중첩되어 나타나고 있는 반면에, 21 wt%인 것은 두 개의 서로 다른 분해 피크로 뚜렷이 구분되어 나타났으며, 이러한 사실로부터 NR/CR 블렌드는 부분적인 상용성을 보이는 블렌드계로서 CR의 함량이 많아지는 경우에는 가황 시에 NR상 및 CR상으로 상분리가 일어남으로서 두 개 고무상의 상용성이 현저히 떨어지는 것으로 판단되었으며, 이러한 결과로서 CR 조성비가 높아질수록 샘플의 인장강도는 선형적으로 감소하는 반면에 영구압축줄음률은 반대로 증가하는 현상을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. R. Ding and A. I. Leonov, "A Kinetic Model for Sulfur Accelerated Vulcanization of a Natural Rubber Compound", *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 455 (1996).
2. E. F. Ngolemasango, M. Bernnett, and J. Clarke, "Kinetics of the Effect of Ageing on Tensile Properties of a Natural Rubber Compound", *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 3732 (2006).
3. E. M. Bevilacqua, "Scission Efficiency in Natural Rubber Oxidation", *J. Polym. Sci., Part B: Polymer Letters*, **4**, 27 (1966).
4. R. L. Clough and K. T. Gillen, "Oxygen Diffusion Effects in Thermally Aged Elastomers", *Polym. Degrad. Stab.*, **38**, 47 (1992).
5. H. E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis", *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957).
6. W. Ahn, "Thermal Characterization of an EPDM/IIR Rubber Blend using TG/DTG Analysis", *Elastomer*, **42**, 55 (2007).
7. T. Ozawa, "A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data", *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 1881 (1965).
8. J. H. Flynn and L. A. Wall, "A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data", *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.*, **4**, 323 (1966).
9. A. K. Sircar, "Thermal Characterization of Polymer Materials (2nd Ed.)", ed. by E. A. Turi, 2nd Ed. p. 887, Academic Press, N.Y., 1997.
10. S. Vyazovkin, "Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry", ed. by M. E. Brown and P. K. Gallagher, p. 503, Elsevier, N.Y., 2008.
11. M. H. Walters and D. N. Keyte, "Heterogeneous Structure in Blends of Rubber Polymers", *Rubber Chem. Technol.*, **38**, 62 (1965).

12. P. J. Corish, "Fundamental Studies of Rubber Blends", *Rubber Chem. Technol.*, **40**, 324 (1967).
13. P. A. Marsh, A. Voet, and L. D. Price, "Fundamentals of Electron Microscopy of Heterogeneous Elastomer Blends. II", *Rubber Chem. Technol.*, **41**, 344 (1968).
14. J.-S. Oh, J.-M. Lee, and W. Ahn, "Non-isothermal TGA Analysis on Thermal Degradation Kinetics of Modified-NR Rubber Composites", *Polymer(Korea)*, **33**, 435 (2009).
15. T. K. Kwei and T. T. Wang, "Phase Separation Behavior of Polymer-Polymer Mixtures" in *Polymer Blends*, ed. by D. R. Paul and S. Newman, p.141, Academic Press, N.Y., 1978.
16. M. T. Ramesan, Rosamma Alex, and N.V. Khanh, "Studies on the cure and mechanical properties of blends of natural rubber with dichlorocarbene modified SBR and CR", *Reactive & Functional Polymers*, **62**, 41 (2005).
17. H. Ismail and H.C. Leong "Curing Characteristics and Mechanical Properties of NR/CR and ENR/CR Blends", *Polym. Test.*, **20**, 509 (2001).