

천연고무 컴파운드의 물리적 특성에 미치는 가교고무 분말의 함량 및 입자크기의 영향

나 창 운[†] · 김 현 재

금호타이어주식회사 연구소

(1997년 5월 9일 접수)

Effect of Loading and Particle Size of Rubber Powder Vulcanizate on Physical Properties of Natural Rubber Compound

Changwoon Nah[†] and Hyeonjae Kim

R & D Center of Kumho Tire Co., Ltd.

(Received May 9, 1997)

요 약: 입자크기가 다른 가황고무 분말을 0~40 phr로 변량하여 천연고무 컴파운드에 첨가하여 가황특성, 유연학적 특성 및 기계적 성질을 조사하였다. 입자크기의 영향을 검토하기 위해 크기가 다른 5가지 가교고무 분말을 그리고 탈황에 따른 영향을 조사하기 위해 타이어용 고무 컴파운드에 사용되는 전형적인 탈황고무 분말을 선택하였다. 고무분말의 평균입자 크기는 70~2000 μm 범위로 분석되었다. 고무분말 함량증가에 따라 가황특성 중 최대토포크, 가황개시 시간, 최적 가황시간은 감소한 반면, 최소토포크는 증가하였다. 또한 분말함량 증가에 따라 Mooney 점도와 전단점도는 선형적으로 증가하였고, 다이팽윤은 오히려 감소하였다. 인장강도, 반발탄성은 분말함량 증가에 따라 감소하였고, $\tan \delta$ 과 발열은 증가하였으며, 분말입자가 클수록 이러한 영향은 크게 나타났다.

ABSTRACT: The cure characteristics, rheological property, and some mechanical properties of natural rubber (NR) compounds containing different sizes of rubber powder vulcanizates were investigated with varying the contents of powder from 0 to 40 phr. Five different sizes of rubber powders were selected to see the effect of particle size. A typical reclaimed rubber powder was also used to see the reclaiming effect. The average particle size of rubber powders ranged from 70 to 2000 μm . In the cure characteristics, as the powder content increased, the maximum torque, cure initiation time, and optimum cure time decreased, while minimum torque increased. As the powder content increased, the Mooney viscosity and the shear viscosity of the compounds increased linearly, whereas the die swell decreased. The tensile strength at break and resilience decreased considerably, while $\tan \delta$ and heat build-up increased with the increased powder content, and the effect was greatly enhanced for larger particles of rubber powders.

Keywords: rubber powder vulcanizate, natural rubber, particle size, rheological property, mechanical property, cure characteristics.

서 론

폐타이어를 비롯한 각종 폐고무제품들이 환경과파에 미치는 심각한 영향을 줄이기 위한 노력의 일환으

로써 이들 제품들의 재생기술에 대한 연구가 최근 활발히 진행되고 있다.¹⁻³ 폐고무 재생기술의 방향은 (1) 수마이크론 (micron) 단위의 크기로 분쇄시키는 미세분말 가공기술과⁴⁻⁶ (2) 화학적 혹은 물리적인

탈황 (devulcanization) 기술로⁷⁻¹¹ 크게 분류할 수 있다. 지금까지 타이어를 비롯한 고무산업에서 고무 컴파운드의 원가절감 등을 이유로 특정 고무 컴파운드에 일반적으로 수백마이크론 크기의 고무분말을 화학적인 탈황반응을 거쳐 얻어지는 고무분말 (이하 탈황고무 분말)을 사용해 왔다. 그러나 최근에는 고무 분말 크기를 약 100 μm 이하로 미세하게 가공하여 탈황반응 공정을 거치지 않고 가교상태의 고무분말 (이하 가교고무 분말)을 고무 컴파운드에 직접 사용하는 방안이 제시되었고,^{4,5} 이러한 방법을 통하여 고무 컴파운드의 가격과 성능을 최적화 하는 것이 가능하다는 보고도 있었다.^{5,6} 그러나 이러한 재생고무 분말을 고무 컴파운드에 사용함으로써 야기되는 문제점은 물성하락이다.

가교고무 분말을 고무 컴파운드에 첨가하면 컴파운드의 가황특성을 비롯하여 점도와 같은 공정특성 및 여러가지 기계적 특성이 달라진다. 즉, 가교고무 분말 첨가에 따라 가황 최대 토오크와 스크치 시간, 그리고 인장강도는 감소하고,¹²⁻¹⁷ Mooney 점도는 증가하는 것으로 보고되었다.¹⁸ 또한 SBR 고무 컴파운드의 경우 가교고무 분말의 크기에 따라서도 여러가지 특성들이 큰 영향을 받는 것으로 보고된 바 있다.²⁹

본 연구에서는 이미 보고된 SBR 고무 컴파운드에서 가교분말 크기의 영향연구의²⁹ 연장으로써, 천연고무 컴파운드에 대한 고무분말의 함량 및 입자크기의 영향에 대해 살펴보았다. 사용된 고무분말은 SBR 고무 컴파운드 연구에서와 같이 크기가 다른 다섯 종류의 가교고무 분말과 하나의 탈황고무이었다. 각 가교고무 분말과 탈황고무 분말을 0~40 phr 범위로 천연고무 컴파운드에 변량 적용한 후 가황특성, 유변학적 특성, 그리고 기계적 특성을 살펴보았다.

실 험

재 료. 고무 컴파운드에 사용된 주요성분으로써 고무는 Malaysia산 천연고무 (SMR CV60)를 사용하였고, 충전제로써 N220 카본블랙 (Lucky Material Co., Ltd., Korea)을, 공정조제로써 방향족계 오일 (A #2, Chonkwang Uwha, Korea)을 사용하였다. 가황시스템을 비롯한 기타 컴파운드 첨가제는 고무산업에서 흔히 사용하는 대표적인 등급을 사용하였다.

Table 1. Rubber Compound Recipes

ingredients	contents (phr)
SMR-CV60	100
rubber powder ^a	varied (0~40)
carbon black (N-220)	50
ZnO	5
stearic acid	2
aromatic oil	5
NS ^b	1
sulfur	2

^a Powder type: GF120, GF80, Micron, TRP1, TRP2, and TR.

^b *N-t-butyl-2-benzothiazole sulfenamide.*

본 연구에서 사용된 컴파운드 조성비를 Table 1에 나타내었다. 입자크기의 영향을 조사하기 위해 크기가 다른 다섯 종류의 가교고무 분말을 선택하였고, 동일크기의 분말에 대한 탈황의 영향을 조사하기 위해 α -pinene을 이용한 전형적인 탈황고무 분말도 사용하였다 (Table 1). 고무분말의 첨가량은 0~40 phr 범위로 하였다.

고무분말 조성 및 입자크기 분석. 고무분말의 성분 분석은 열무게 분석기 (TGA 7 series, Perkin Elmer, USA)를 이용하였고, 고무분말에 사용된 고무종류 분석은 열분해 기체 크로마토그래피 (7890A, Hewlett Packard, USA)를 이용하여 실시하였다. 고무분말의 입자형태는 전자현미경 (JXA-840, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 고무분말의 입자크기 및 분포분석은 ASTM D1514에 규정된 체잔분 분석법 (sieve-residue method)의 절차를 따랐다. 여기에 사용된 체들의 크기는 6~325 mesh (3000~40 μm)이었다. 고무분말에 대한 특징을 Table 2와 Fig. 1에 종합하여 나타내었다.

고무 컴파운드 배합, 가황특성 및 시편준비. 가교제를 제외한 모든 배합조성물을 내부혼합기 (model 82BR, Farrel Co., USA)를 사용하여 약 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 6분간 혼합하였다. 가교제는 이축 밀 혼합기 (model 8422, Farrel Co., USA)에서 ASTM D3182와 D3184의 절차를 따라 균일하게 혼합하였다. 고무 컴파운드의 가황특성은 진동 레오미터 (R-100, Monsanto Instrument, USA)를 이용하여 145 $^{\circ}\text{C}$ 에서 측정된 후 최적 가황시간을 결정하였다. 인장시험, 동적점탄성, 발열특성 및 반발탄성 등에 사용된 고무시편은 145 $^{\circ}\text{C}$ 에서 레오미터로부터 결정된 최적

Table 2. Specific Gravity and Compositions of Rubber Powder Vulcanizates Investigated

type	specific gravity	composition (%)		maker
		rubber ^a / carbon black/ organic matter/etc.		
GF120	1.17	53/28/12/7		Rouse Ruber Industries, Inc.(U.S.A.)
GF80	1.17	54/27/12/7		Rouse Rubber Industries, Inc.(U.S.A.)
Micron	1.18	50/30/13/7		NRB Materials, Inc. (U.S.A.)
TRP1	1.11	64/25/8/3		Jungwoo Chemicals Co. (Korea)
TRP2	1.16	49/34/16/1		Hyunjin Chemicals Co. (Korea)
TR ^b	1.13	58/29/10/3		Jungwoo Chemicals Co. (Korea)

^aRubber was found to be composed of natural rubber (NR), styrene-butadiene rubber (SBR), and butadiene rubber (BR). The ratio of NR to synthetic rubber (SBR+BR) for all rubber powders was found to be about 70/30.

^bA reclaimed rubber powder in the sheet form.

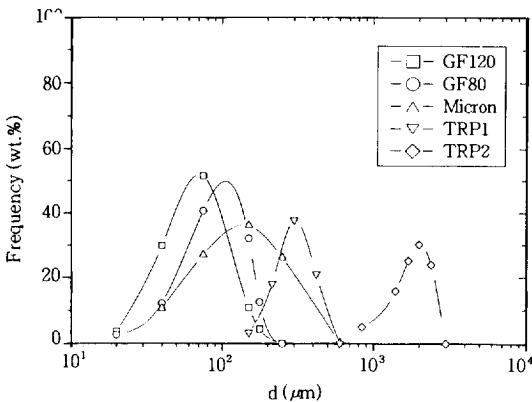


Figure 1. The particle size distribution of the rubber powder vulcanizates.

가황시간 동안 압축성형법으로 가황시켜 준비하였다.

유변학적 특성 측정. 고무 컴파운드의 유변학적 성질의 측정에는 Mooney 점도계와 모세관 레오미터 (MPT 100, Monsanto Instrument, USA)를 사용하여 125 °C에서 측정하였다. Mooney 점도는 일정한 속도로 회전자를 회전시킨 후 4분 후에 회전자에 걸리는 토오크를 측정하여 결정하였다. Mooney 점도

측정에 가해지는 전단속도는 약 10 sec⁻¹로써 일정하였다. 한편 모세관 레오미터에 의한 전단점도의 측정에 가해진 전단속도 범위는 4~10² sec⁻¹이었고, 사용된 모세관은 직경 (*D*)이 1.5 mm이었고 길이 (*L*) 대 직경비 (*L/D*)를 20으로 고정하였고, 모세관 입구보정은 별도로 하지 않았다. 따라서 앞으로 보고되는 전단점도는 겔보기 값이다. 그러나 겔보기 전단속도는 Rabinowitch-Mooney 방정식으로 보정한 전단속도 값을 이용하여 전단점도를 계산하였다.^{19,20} 또한 압출물의 다이팽윤 거동을 조사하기 위해 압출물 직경 (*d*)을 레이저 광선 시스템을 이용하여 측정하였고, 이를 모세관 직경 (*D*)과의 비로 나타내어 다이팽윤비 (*d/D*)를 얻었다.

인장강도, tan δ, 발열 및 반발탄성 측정. 인장강도는 인장시험기 (Instron, 6021, USA)를 이용하여 상온에서 500 mm/min의 속도로 아령형 시편이 절단될 때까지 변형을 가하여 얻었다. tan δ 특성은 레오바이브론 (rheovibron model : DDV-III, Toyo Baldwin, Japan)을 이용하여 -70~70 °C 온도범위에서 주파수를 11 Hz, 동적변형을 0.1% 조건으로 측정하였고, 그 절차는 ASTM D2231을 따랐다. 발열은 굽리치 발열시험기 (Goodrich flexometer, B. F. Goodrich, USA)를 이용하여 압축변형에 따른 온도상승을 ASTM D623 절차에 따라 측정하였다. 반발탄성은 강구반발시험기 (model: SR-1, MFG Co., USA)를 이용하여 ASTM D2632 절차를 따라 측정하였다.

결과 및 고찰

고무분말의 특성. 전자현미경 관찰결과에 의하면 GF120, GF80, Micron, TRP1 등 본 연구에서 사용된 대부분의 고무분말들은 표면 전체에 걸쳐 뾰족뾰족하게 모가 나있는 구형을 하고 있었고, 일부는 나선형의 구조를 하고 있어서 이미 보고된 연구결과에서^{28,29} 사용된 분말의 형태와 유사하였다. 그러나 TRP2의 경우 매우 예리한 모의 구조를 나타내고 있는 것으로 미루어 이 고무분말이 칼날절단기술에 의해 제조된 것으로 사료된다. 본 연구에서 사용된 모든 고무분말의 비중과 조성을 Table 2에 나타내었다. 비중은 1.11~1.18 (평균 : 1.15 ± 0.03)의 범위를 나

타내었고, 모든 고무분말에 대해 대략 유사한 것으로 나타났다. 페타이어로부터 얻은 고무분말의 비중에 대해 Swor 등의¹² 결과에서도 본 연구에서의 유사한 결과를 보인 바 있다.

조성분석 결과 고무분말의 주요성분으로는 고무, 카본블랙, 유기첨가제로 나타났다 (Table 2). 대부분의 고무분말에는 고무성분이 50~65 wt.%의 범위를 차지하고 있어서 가장 높은 비율을 보였고, 카본블랙은 25~35 wt.%의 범위를 그리고 유기첨가제가 8~16 wt.% 범위를 각각 나타내었다. 이러한 조성분석 결과는 Wm 등에 의한⁴ 페타이어 분말의 조성분석 결과에서도 유사한 것으로 확인된 바 있다. 한편, 고무분말을 이루고 있는 고무종류로는 천연고무 (NR), styrene-butadiene rubber (SBR), polybutadiene rubber (BR)로 분석되었고, 대부분의 고무분말에 대해 천연고무와 합성고무 (SBR+BR)의 비율이 대략 70:30으로 천연고무 함량이 더 높은 것으로 나타났다. 일반적으로 트럭/버스용 타이어 컴파운드에는 가혹한 타이어 사용조건을 감안하여 기계적 강도가 높은 천연고무를 주로 사용한다고 알려져 있다. 따라서 본 연구에 사용된 모든 고무분말은 전형적인 트럭/버스용 타이어로부터 얻어진 것으로 판단된다.

Fig. 1에는 체잔분 분석법 (ASTM D1514)에 의해 결정된 고무분말의 크기 및 분포를 나타내었다. Micron이 가장 넓은 크기분포를 보인 반면 TRP1이 가장 좁은 분포를 하고 있었다. 각 고무분말의 크기는 분포곡선 중 피이크에서의 직경 즉, 평균직경으로써 나타내었다. 본 연구에 사용된 고무분말의 크기는 70~2000 μm 의 범위를 보였고, GF120 < GF80 < Micron < TRP1 < TRP2의 순으로 나타났다. 탈황고무 분말인 TR의 경우는 입자들이 서로 응집된 쉬이트 형태를 하고 있어서 체잔분 분석법으로는 크기분포의 측정이 불가능하였다. TR 제조업체에 따르면 TR은 가교상태의 고무분말인 TRP1을 α -pinene을 이용하여 탈황시킨 제품이다. 따라서 TR 쉬이트를 구성하고 있는 분말크기는 대체로 TRP1과 유사하거나 약간 작을 것으로 예상할 수 있다.

가황특성. Table 3에는 6종류의 고무분말을 각각 40 phr 적용한 천연고무 컴파운드의 주요 가황특성을 순수 천연고무 컴파운드에 대한 변화율로써 나타내었다. 여기서 아래첨자 f와 o는 각각 고무분말함유 컴

Table 3. The Changes^a in Cure Characteristics at 145 °C: Maximum Torque (T_{max}), Minimum Torque (T_{min}), Cure Initiation Time (t_2), and Optimum Cure Time (t_{EC}) of the Natural Rubber Compounds with the Addition of 40 phr of Rubber Powder Vulcanizates

type	$T_{max, f}/T_{max, o}$ (%)	$T_{min, f}/T_{min, o}$ (%)	$t_{2, f}/t_{2, o}$ (%)	$t_{EC, f}/t_{EC, o}$ (%)
no powder	100	100	100	110
GF 120	95	107	97	105
GF 80	95	105	102	110
Micron	93	110	86	90
TRP1	89	116	83	88
TRP2	90	124	80	90
TR	92	100	90	91

^aRelative values of the powder-contained rubber compounds (subscript: f) to that of pure natural rubber (NR) compound (subscript: o).

파운드를와 순수 컴파운드를 의미하고, 앞으로 설명할 다른 특성의 변화율을 나타낼 때도 사용하였다. 가황특성에 대한 고무분말 첨가 영향은 종전의 연구결과에서의 같이,^{5,13-15,29} 분말첨가에 따라 전체적으로 최대토크 (T_{max}), 가황개시 시간 (t_2), 최적 가황시간 (t_{EC})은 감소한 반면, 최소토크 (T_{min})는 오히려 증가하였다. 최대토크의 감소는 순수고무 컴파운드내의 가황제들이 가교반응시 일부 고무분말로 이동함으로써 순수고무 컴파운드상 (매트릭스상)의 가교밀도를 낮추기 때문으로 설명된 바 있고^{5,15} 이러한 설명이 일반적으로 받아들여지고 있다. 반면 가교개시 시간이 짧아지는 원인으로는 고무분말 내에 존재하는 가황촉진제 분질이 일부 순수고무 컴파운드상으로 이동하기 때문인 것으로 설명되어지고 있다.^{5,15}

또한 가황특성은 입자크기와 탈황여부에 따라서도 미세하지만 영향을 받는 것으로 나타났다. 즉, 분말입자가 클수록 가황특성의 변화율은 커짐을 알 수 있었다. 또한 탈황공정을 거친 TR은 유사한 크기의 가황분말인 TRP1보다 변화율이 낮았다. 따라서 비교적 큰 입자의 가황고무 분말을 고무 컴파운드에 첨가할 경우 총 가교밀도를 일정하게 유지시키기 위해서는 가황시스템의 보정이 필요할 것이다.

한편 가황속도에 따른 영향을 조사하기 위해 상대적 가황속도 (V_c)를³⁰ 다음과 같이 계산하였다.

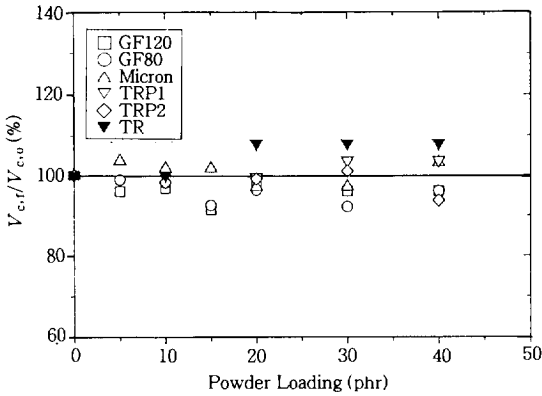


Figure 2. The changes in relative cure rate, $V_{c,t}/V_{c,\infty}$, of the natural rubber compounds as a function of powder loading for various rubber powder vulcanizates.

$$V_c [\text{min}^{-1}] = \frac{100}{t_{EC} - t_2} \quad (1)$$

Fig. 2에 계산된 결과를 도시하였는데 가황속도에 대한 고무분말의 종류, 함량 및 탈황여부에 따른 특별한 경향을 찾을 수 없었다.

유변학적 특성. Mooney 점도는 고무산업에서 고무의 흐름특성을 나타낼 때 가장 널리 사용되고, 특히 약 $\sim 10 \text{ sec}^{-1}$ 정도의 낮은 전단속도 조건에서 비교적 정확한 전단점도를 나타낸다고 알려졌다.²¹ Fig. 3에 고무분말 첨가에 따른 천연고무 컴파운드의 125 °C Mooney 점도 변화를 나타내었다. 고무분말 함량에 따라 Mooney 점도는 선형적으로 증가하였고, 분말크기가 클수록 큰 기울기를 나타내었다. 입자가 가장 크고 예리하게 모난 구조를 가진 TRP2는 30 phr 이상의 함량에서는 점도증가가 오히려 현저히 하락하는 것을 볼 수 있는데, 이는 일부 고무분말들의 직접적인 접촉이 시작되기 때문으로 사료된다.

고무 컴파운드에 가황고무 분말 혹은 가황폴리노르본 분말을 첨가할 때 Mooney 점도가 상승하는 결과는 종래의 연구결과에서도 수차례 확인된 바 있다.^{12-14,22} 이러한 점도증가의 원인은 가황분말이 미가교 상태의 순수고무 컴파운드보다 높은 모듈러스를 지니기 때문으로 설명되었다. 이러한 점도증가 원인에 대한 설명은 본 연구결과 중 TR 첨가영향을 검토하면 보다 확실하게 된다. 즉, TR의 경우 탈황반응을 통한 분자

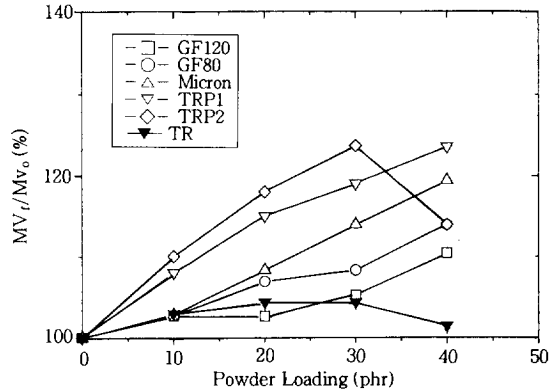


Figure 3. The changes in Mooney viscosity, MV_t/MV_0 , of the natural rubber compounds as a function of powder loading for various rubber powder vulcanizates.

사슬의 절단 때문에 유사한 입자크기의 TRP1보다 낮은 모듈러스를 가지게 되어 결과적으로 낮은 컴파운드 점도를 초래할 것으로 예상되고, 그러한 예상결과는 Fig. 3에서 TR의 경우 가장 낮은 Mooney 점도 증가로써 확인할 수 있다.

한편 SBR 컴파운드에 가황고무 첨가영향에 대한 Nah 등의²⁹ 연구결과와 Hamed 등의¹⁸ 연구결과에 의하면, 125~3000 μm 범위의 입자크기의 고무분말의 경우 분말첨가량에 따른 점도증가가 Einstein 관계식²³ 따르는 것으로 보고된 바 있다. 따라서 본 연구에서의 천연고무 컴파운드에 대해서도 이러한 관계를 확인하기 위해 Fig. 3의 점도증가를 분말의 첨가부피분율의 함수로 Fig. 4에 재도시하고, 아울러 Einstein 관계식과 Guth-Gold 관계식도²³ 함께 나타내었다. 물론 원래의 Einstein 및 Guth-Gold 관계식은 카본블랙을 포함하지 않은 검 컴파운드의 점도를 기준으로 하여 카본블랙 함량에 따른 점도증가를 예측하였으나, 여기에서는 Hamed 등의¹⁸ 제안에 따라 분말을 포함하지 않은 카본블랙충전 컴파운드를 기준으로 삼아 고무분말 함량에 따른 점도증가를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 천연고무 컴파운드의 경우 Guth-Gold 관계식은 물론이고 단순한 Einstein 관계식의 예측값보다도 낮은 점도증가 경향을 보였다. 이는 SBR 컴파운드의 경우에서보다²⁹ 고무분말 첨가영향이 훨씬 낮은 것으로써, 이러한 차이의 원인에 대해서는 추가적인 연구가 필요하리라

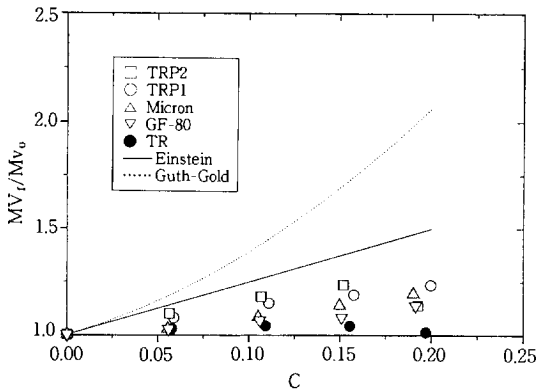


Figure 4. A replot of Figure 3 as a function of the volumetric concentration, c , together with the values obtained from the Einstein²³ and the Guth-Gold²⁴ relations.

사료된다.

일반적으로 고무제품의 가공은 밀링, 압출, 칼렌더링 등의 여러가지 공정을 거치게 되는데, 각 공정마다 가해지는 전단속도는 다르며 일반적으로 $0 \sim 10^3 \text{ sec}^{-1}$ 의 범위인 것으로 알려져 있다.²⁵ 고무분말 첨가에 따른 천연고무 컴파운드의 유변학적 특성을 보다 광범위하게 조사하기 위해 모세관 레오미터를 이용하여 좀더 실질적인 전단속도 영역인 $4 \sim 10^2 \text{ sec}^{-1}$ 조건에서 전단점도를 측정하였다. 고무분말을 함유한 모든 컴파운드에 대해 전형적인 "power-law fluid" 거동을 나타내었다.²⁶ 전단점도의 계산에는 겔보기 점도 대신 Rabinowitch-Mooney 방정식을^{19,20} 통하여 보정된 전단속도를 이용하였다.

Fig. 5에 TRP1 첨가에 따른 천연고무 컴파운드의 전단점도, η 를 전단응력, τ_w 에 대해서 로그-로그축에 도시하였다. 또한 천연고무 컴파운드와의 비교를 위해 동일 고무분말에 대한 SBR 컴파운드의 점도 결과도²⁹ 함께 나타내었다. SBR 컴파운드의 경우 비교적 전단응력이 낮은 범위 즉, 낮은 전단속도 범위에서는 TRP1 함량증가에 따라 큰 전단점도 증가가 관찰되었고, 전단응력이 더 높은 범위에서는 이러한 점도증가는 무시할 수 있을 정도로 감소하는 결과를 얻은 바 있다. 그러나 본 연구의 천연고무 컴파운드의 경우, 동일 수준의 TRP1 함량증가에 따라 전단점도는 SBR 컴파운드에서와 같이 증가하였지만, 증가폭은 훨씬 작은 결과를 나타내었다. 이는 앞에서

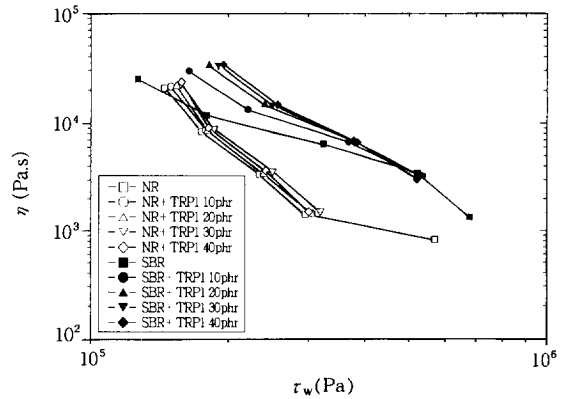


Figure 5. Plot of shear viscosity, η , against shear stress, τ_w , for natural rubber compounds containing TRP1, along with those of SBR compounds from reference.²⁹

언급된 Mooney 점도에서 분말 첨가영향이 SBR 컴파운드보다 천연고무에서 낮은 경향과 일치하고 있다. 따라서 고무 컴파운드의 점도에 대한 고무분말 첨가영향은 점도가 비교적 낮은 천연고무 컴파운드가 SBR 컴파운드에서보다 훨씬 낮은 사실로 미루어 점도에 대한 고무분말의 첨가영향은 고무 컴파운드의 고무종류에 따라 다르다는 것을 알 수 있었다.

고무제품의 가공에서 중요한 또다른 유변학적 거동으로는 다이팽윤이라 할 수 있다. Fig. 6에는 TRP1과 TR 첨가에 따른 천연고무 컴파운드의 다이팽윤비 (d/D)를 전단응력의 함수로 나타내었다. TRP1 및 TR 공히 비교적 낮은 전단응력 범위에서는 전단응력의 증가에 따라 대체로 선형적인 다이팽윤의 증가를 보였고, 높은 전단응력 범위에서는 melt fracture²⁷ 때문에 증가폭이 다소 둔화되는 결과를 나타냈다. 한편 분말함량 증가에 따라서는 다이팽윤이 현저히 감소하는 결과를 나타내어서 SBR에 대한 종전의 결과와²⁹ 일치하였다. 일반적으로 고분자 용액의 다이팽윤 거동은 다이출구에서 고분자가 지나는 복원가능 전단 변형과 밀접하게 관련되어 있는 것으로 알려져 있다.²⁶ 본 연구에서도 고무분말이 첨가된 컴파운드는 순수 컴파운드보다 점도가 높기 때문에 동일응력에 대해 변형이 더 작을 것이고 따라서 더 작은 복원가능 전단 변형을 초래한다고 판단되고, 이것이 앞에서 관찰된 고무분말 첨가에 따른 다이팽윤 감소결과에 대한 원인의 하나로 사료된다. 한편 TR보다 TRP1이 동

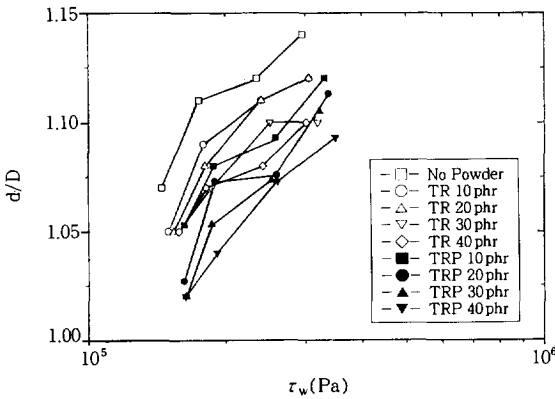


Figure 6. Plot of die swell ratio, d/D , against shear stress, τ_w , for natural rubber compounds containing TRP1 and TR.

일함량에 대해 훨씬 큰 첨가영향을 나타내었는데, 이는 TR의 경우 탈황공정에서 황가교의 절단뿐만 아니라 고분자 사슬들도 일부 절단되어 완전가교 상태의 분말인 TRP1보다는 더 매트릭스 컴파운드(미가교 천연고무 컴파운드상)와 유사한 다이팽윤 거동을 하기 때문에 사료된다. 따라서 고무분말을 일반 고무 컴파운드에 사용할 경우 여러가지 고무가공 공정을 통해 얻은 압출물의 치수안정성은 우수할 것으로 판단되고, 이러한 관점에서는 탈황이 안된 가황고무 분말이 더 유리할 것으로 사료된다.

인장강도, $\tan \delta$, 발열, 반발탄성. 일반적으로 가황 혹은 탈황고무 분말을 순수고무 컴파운드에 첨가하면 기계적 강도, 특히 인장강도를 낮추는 결과를 초래한다. 최근의 Burlet와 Dierkes의 연구결과에¹⁶ 의하면 탈황고무 분말을 천연고무에 첨가함에 따라 인장강도는 선형적으로 하락하는 것을 분말함량이 20% 이하의 범위에서 확인한 바 있다. 또한 Nah 등에²⁹ 의하면 SBR 컴파운드의 인장강도 하락과 고무분말의 입자크기와는 “power-law” 관계가 존재한다고 보고된 바 있다. 본 연구에서도 이와 유사한 실험을 통하여 고무분말의 영향을 검토하였고, 아울러 $\tan \delta$, 발열, 반발탄성과 같은 동적점탄성에 대한 분말첨가 영향도 함께 조사하였다.

Fig. 7에는 파괴점에서의 인장강도(σ_b)의 하락을 여러가지 고무분말의 함량에 대한 함수로 나타내었다. 입자크기가 작은 GF120, GF80, Micron의 경

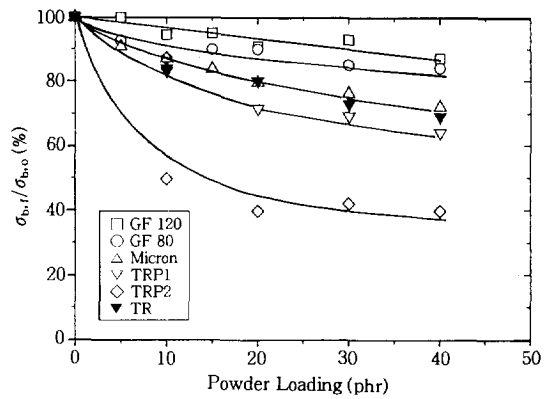


Figure 7. The changes in tensile strength, $\sigma_{b,i}/\sigma_{b,o}$, of the natural rubber compounds as a function of powder loading for various rubber powder vulcanizates.

우 고무분말 함량이 증가함에 따라 대략 선형적인 하락을 나타내어 Burlet와 Dierkes의¹⁶ 연구결과와 일치하였고, 입자가 비교적 큰 TRP1과 TRP2의 경우는 직선의 관계에서 점점 벗어나는 결과를 보이고 있다. 특히 분말입자가 가장 큰 TRP2의 경우는 약 10 phr까지 낮은 함량에서는 급격히 하락한 후 그 이상의 함량범위에서는 함량증가에 덜 민감한 것으로 나타나고 있어, 마치 SBR 컴파운드에서의 분말첨가 영향과²⁹ 유사하였다. 또한 탈황고무 분말인 TR이 유사한 크기의 TRP1에 비해 더 낮은 인장강도 하락을 나타내었다. 따라서 많은 량의 고무분말을 사용할 때 강도하락을 최소화시키려면 입자크기가 작고 탈황 등의 표면처리가 된 고무분말을 선택하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

Fig. 8에는 TRP1을 함유한 컴파운드의 온도에 따른 $\tan \delta$ 곡선을 나타내었다. 약 -50°C 에서 유리전이온도, T_g 를 나타내었고 분말첨가에 따라 T_g 는 큰 영향을 받지 않았다. 그러나 유리전이점 이상의 온도 조건에서는 분말함량 증가에 따라 점차 높은 $\tan \delta$ 값을 나타내었다. 이는 고무분말을 이루고 있는 고무 종류가 천연고무와 합성고무의 혼합체이기 때문에 고무분말의 $\tan \delta$ 가 순수 천연고무와 비교하여 다소 높기 때문으로 해석할 수 있다. 또다른 가능한 설명으로는 고무분말과 매트릭스 고무 컴파운드간 계면에서의 에너지 손실이다. 이러한 설명의 근거는 가교고무 분말과 순수 매트릭스 고무 컴파운드간 계면에서의

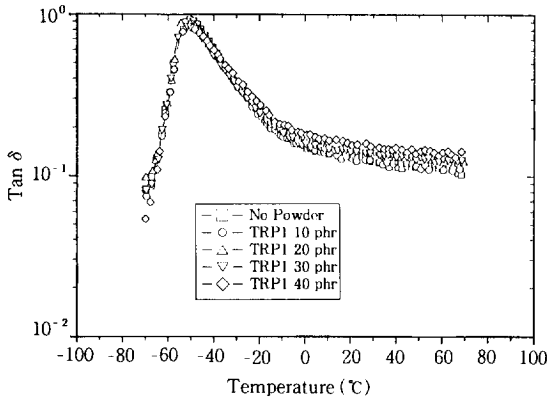


Figure 8. $\tan \delta$ curves as a function of temperature of the natural rubber compounds containing TRP1.

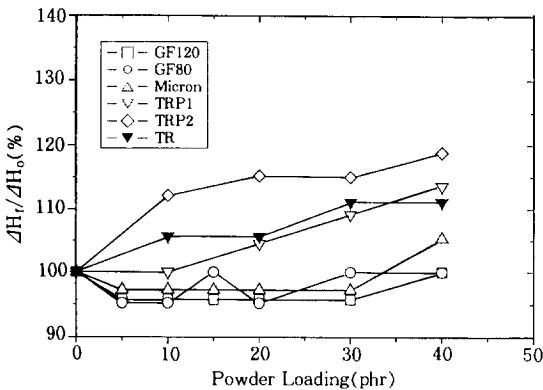


Figure 9. The changes in heat build-up, $\Delta H_f/\Delta H_0$, of the natural rubber compounds as a function of powder loading for various rubber powder vulcanizates.

가교밀도는 가교고무 분말 자체와 매트릭스 자체의 가교밀도보다도 상대적으로 낮기 때문에,³¹ 일정한 크기의 외부 응력에 대해 계면에서의 변형이 보다 많을 것이고 결국 높은 히스테리시스 손실 ($\tan \delta$ 손실)을 보일 것으로 예측된다. 이러한 설명을 뒷받침하고 분말의 입자크기의 영향을 살펴보기 위해 일정한 시간 동안 동적 스트로크를 고무시편에 가한 후 발열을 측정하여 Fig. 9에 그 결과를 고무분말의 함량의 함수로 나타내었다. GF120, GF80, Micron과 같이 분말 크기가 작은 경우 분말첨가 영향이 작은 반면 TRP1, TRP2, TR과 같이 분말크기가 클수록 높은 발열증가가 관찰되었다. 따라서 낮은 발열특성이 요구되는 고무제품에는 고무분말 입자크기가 신중히 검

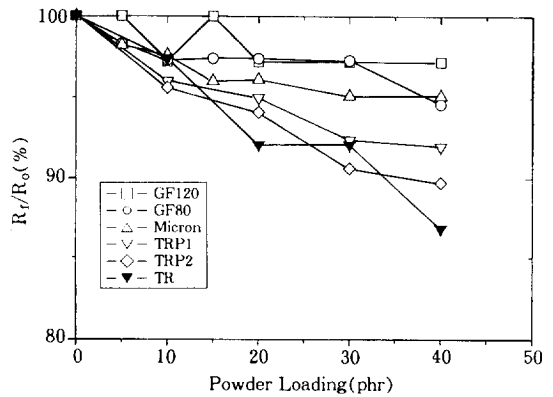


Figure 10. The changes in resilience, R_f/R_0 , of the natural rubber compounds as a function of powder loading for various rubber powder vulcanizates.

토되어야 할 것으로 판단된다.

Fig. 10에는 고무 컴파운드의 반발탄성을 고무분말 함량에 대해 도시하였다. 예상할 수 있는 바와 같이 분말함량에 따라 반발탄성은 선형적으로 감소하였고, 분말크기가 클수록 첨가영향은 크게 나타나고 있어서, $\tan \delta$ 및 발열에서의 결과와는 정반대의 경향을 나타내었다.

결론

입자크기가 다른 6종류의 고무분말을 천연고무 컴파운드에 0~40 phr 첨가한 후 가황특성, 유변학적 특성 및 기계적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

본 연구에서 사용된 고무분말의 고무성분은 약 70:30의 천연고무 (NR)와 합성고무 (SBR+BR)로 분석되었다. 고무분말의 크기는 70~2000 μm 의 범위로서 GF120 < GF80 < Micron < TRP1 < TRP2의 순이었다.

고무분말 첨가에 따른 가황특성 중 최대토오크, 가황개시 시간, 최적 가황시간은 감소한 반면, 최소토오크는 증가하였다. 또한 고무분말의 입자크기가 클수록 큰 영향을 나타낸 반면, 고무분말을 탈황시키면 첨가영향은 오히려 감소하였다. 그러나 가황속도는 고무분말 함량과 입자크기에 큰 영향을 받지 않았다.

Mooney 점도는 고무분말 함량에 따라 선형적으로

증가하였고 입자가 클수록 증가폭은 컸다. 모세관 레오미터로부터 얻은 전단점도도 분말함량에 따라 미세한 증가를 보였으나, SBR 컴파운드에서 보다²⁹ 훨씬 낮은 고무분말 첨가영향을 나타내었다. 그러나 다이팽윤은 고무분말 함량증가에 따라 현저히 감소하였고, 탈황고무 분말인 TR보다는 가황고무 분말인 TRP1이 더 낮은 다이팽윤 거동을 보였다.

인장강도는 입자크기가 작은 GF120, GF80, Micron의 경우 고무분말 함량이 증가함에 따라 대략 선형적인 하락을 나타낸 반면, 입자가 더 큰 TRP1과 TRP2의 경우는 약 10 phr까지 낮은 분말함량에서는 급격히 하락한 후 그 이상의 함량범위에서는 함량증가에 덜 민감한 결과를 보였다. 분말함량에 따라 $\tan \delta$, 발열은 증가한 반면 반발탄성은 감소하였다.

감사의 글: 연구 결과의 발표에 대한 금호타이어(주)의 배려에 깊이 감사드립니다. 또한 연구에 많은 지원을 해주신 금호타이어 연구소의 조춘택, 조평래님께 감사드리고, 실험에 도움을 주신 윤찬호 박사님, 송미숙, 김진시님께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. R. Serumgard, *International Rubber Conference '96*, June 17-21, Manchester, England, 1996.
2. P. W. Dufton, *International Rubber Conference '96*, June 17-21, Manchester, England, 1996.
3. M. Fehrlie, *International Rubber Conference '96*, June 17-21, Manchester, England, 1996.
4. Michael Wm, *Rubber World*, **206**(3), 25 (1992).
5. J. Lynch and B. D. LaGrone, *The 130th Meeting of the Rubber Division*, American Chemical Society, October 7-10, Atlanta, Georgia, U.S.A., 1986.
6. F. G. Smith, *The 130th Meeting of the Rubber Division*, American Chemical Society, October 7-10, Atlanta, Georgia, U.S.A., 1986.
7. W. C. Warner, *Rubber Chem. Technol.*, **67**, 559 (1994).
8. A. I. Isayev, J. Chen, and A. Tukachinsky, *Rubber Chem. Technol.*, **68**, 267 (1995).
9. P. P. Nicholas, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 1499 (1982).
10. W. E. Stafford, R. A. Wright, and D. Sargent, *Rubber Chem. Technol.*, **30**, 87 (1957).
11. W. E. Stafford, J. B. Allcroft, and D. T. Sargent, *Rubber Chem. Technol.*, **31**, 202 (1958).
12. R. A. Swor, L. Jensen, and M. Budzol, *Rubber Chem. Technol.*, **53**, 1215 (1980).
13. A. A. Phadke, A. K. Bhattacharya, S. K. Chakraborty, and S. K. De, *Rubber Chem. Technol.*, **56**, 726 (1983).
14. A. A. Phadke, S. K. Chakraborty, and S. K. De, *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 19 (1984).
15. D. Gibala and G. Hamed, *Rubber Chem. Technol.*, **67**, 636 (1994).
16. R. Burlet and W. Dierkes, *International Rubber Conference '96*, June 17-21, Manchester, England, 1996.
17. M. D. Burgoyne, G. R. Leaker, and Z. Krekic, *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 375 (1976).
18. D. Gibala, K. Laohapisitpanich, D. Thomas, and G. R. Hamed, *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 115 (1996).
19. B. Rabinowitch, *Z. Phys. Chem.*, **A145**, 1 (1929).
20. M. Mooney, *J. Rheol.*, **2**, 210 (1931).
21. M. Mooney, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **6**, 147 (1957).
22. C. Nah, S. Cho, K. J. Lee, D. J. Jeon, C. T. Cho, and S. Kaang, *Polymer (Korea)*, **20**(4), 547 (1996).
23. A. Einstein, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **19**, 289 (1906).
24. E. Guth and O. Gold, *Phys. Rev.*, **53**, 322 (1938).
25. An Operation Manual of Monsanto Processability Tester (MPT) of Monsanto Instrument Co., U.S.A.
26. C. D. Han, "Rheology in Polymer Processing", chap. 5, Academic Press, Inc., 1976.
27. C. D. Han, "Rheology in Polymer Processing", chap. 12, Academic Press, Inc., 1976.
28. R. P. Burford and M. Pittolo, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 1233 (1982).
29. C. Nah and S. Kaang, *J. Polym. Eng.*, in press.
30. An Operational Manual of Monsanto Cure Rheometer (R-100) of Monsanto Instrument Co., U.S.A.
31. A. N. Gent and S. -M. Lai, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **32**, 1543 (1994).