

## 응력-변형 곡선을 이용한 가황고무의 거동에 관한 연구

김 완 영 · 김 형 순 · 신 흥 철 · 홍 상 표\* · 이 범 철\*

전북대학교 공업화학과 · \*평화산업(주) 개발연구소  
(1994년 2월 18일 접수, 1994년 11월 24일 채택)

### Study on Behavior of Cured Rubber Using Stress-Strain Method

W. Y. Kim, H. S. Kim, H. C. Shin, S. P. Hong\*, and B. C. Lee\*

Dept. of Chemical Tech., Chonbuk Nat'l Univ., Chonju 560-756, Korea  
\*Pyung Hwa Ind. Co. Ltd., Dalsung, Kyungbuk 711-855, Korea  
(Received February 18, 1994, Accepted November 24, 1994)

**요 약 :** 본 실험에서는 카본블랙 함량에 따른 미가황고무 혼합물의 물리적 특성과 가황고무 혼합물의 팽윤거동에 대해 고찰하였다. 카본블랙 함량 증가에 따라 미가황고무 혼합물 중의 bound rubber 함량은 증가하였으며  $\alpha_s$ 는 1.46이었다. 또한 고무 혼합물 중의 카본블랙은 구형입자의 거동을 보여주었다. Mooney-Rivlin의 응력-변형 방법에 의해 구한 가황고무의  $C_1$ 값은 카본블랙 함량 증가에 따라 증가하는 경향을 보였다.

**Abstract:** The properties of uncured rubber compound and swelling behavior of cured rubber compound with carbon black(N330 grade) increment. Bound Rubber content(BRC) increased according to carbon black increment and  $\alpha_s$ , behavior of uncured rubber compound filled with carbon black, was 1.46. Carbon black added to rubber compound showed behavior of spherical particle by bound rubber. The  $C_1$  values of cured rubber compounds, which measured by the stress-strain method of Mooney-Rivlin, increased with carbon black increment.

## 1. 서 론

탄성체의 구조학적인 특성을 구명하는 방법으로 가교도 분석에 의한 방법이 많이 이용되고 있다. 가교도의 정량화 방법에는 여러 가지가 소개되고 있지만 직접적인 측정이 불가능하기 때문에 아직까지도 논란의 여지가 존재하고 있다. 현재까지 발표되어 많이 애용되고 있는 가교도 정량화 방법들을 살펴 보면 가황된 탄성체를 양용매에 침지하여 평형상태에 도달시킨 후 그때의 팽윤도를 측정하는 방법[1]과 탄성체의 응력-변형 거동을 관찰하여 탄성상수로 나타내는 방법[2]이 있으며, 이밖에 이들을 응용하여 개발

된 방법[3]들이 다수 사용되고 있다.

본 논문에서는 카본블랙(N330 Grade)의 결합량에 따른 미가황고무의 물리적 특성 및 가황고무의 용매 중에서의 팽윤거동에 초점을 두었다. 가황고무의 용매 중 팽윤거동을 측정하기 위하여 Mooney-Rivlin의 응력-변형 방법을 이용하여 가교도를 정량화한 다음 카본블랙 함량에 따른 변화를 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료

무니 점성도 60(ML(1+4), 100°C), 비중 0.92인

말레이시아산 천연고무를 사용하였으며 보강제로는 카본블랙(I<sub>2</sub> No: 81.2mg/g; DBPA: 99.8cc/100g; (주) 렉키), 산화아연(비중: 5.58; 한일화학), 가황제로는 황(비중: 2.04; 순도: 99.9%; 세광화학), Tetra-methylthiuram disulfide(비중: 1.42; Melting Point: 142°C; 동양화학), N-Cyclohexyl-2-Benzothiazyl Sulfenamide(비중: 1.31; Melting Point: 96°C; Monsanto), 노화방지제로는 N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine(비중: 1.14; 금호몬산토), of 2, 2, 4-trimethyl-1, 2-dihydroquinoline(비중: 1.08; 금호몬산토), 파라핀 왁스(비중: 0.94; 신양산업(주)), 그리고 가황촉진제로는 Stearic Acid(비중: 0.94; 한주화학)을 각각의 배합처방에 이용하였다.

## 2. 2. 배합 및 가황

본 연구의 시험편제작을 위한 배합처방은 Table 1과 같으며 실험실용 Banbury Mixer(Kobe Steel Co. BB-II형)와 Mill(봉신중기 제작:  $\phi 8 \times 20 \ell$ )을 사용하여 각 배합제를 천연고무에 혼합하였다. 혼합된 고무 혼합물은 가황온도 160°C에서 시료별로 최적 가황이 되도록 가황시간을 조정하여 전열 프레스로 압축성형하였다.

## 2. 3. 물리적 특성

미가황고무의 물리적 특성을 측정하기 위해 Torque Rheometer[4] (Toyoseiki Co.; ASTM 100형)와 고무용 점성도 시험기 무니 점성도계[5] (Toyoseiki Co.)를 이용하였다. 가황고무의 응력-변형 거동은 Tensometer[6] (Monsanto사)를 이용하여 45mm/min의 인장속도로 시편에 부하한 다음 그때의 변형에 따른 응력변화를 측정하였다.

## 2. 4. 팽윤도 측정

미가황고무 중의 bound rubber 함량 측정을 위해 toluene(비중: 0.869; Samchun Pure Chemical Industrial Ltd.)을 사용하였으며 가황고무의 팽윤도 측정을 위해 n-hexane(비중: 0.660; Showa Chemical Inc.; 이하 HEX) n-heptane(비중: 0.684; Showa Chemicals Inc.; 이하 HEP), n-octane(비중: 0.702; Fluka; 이하 OCT), n-decane(비중: 0.731; Junsei Chemical Co. Ltd.; 이하 DEC), toluene(이하 TOL), xylene(비중: 0.85; Showa Chemicals Inc.; 이하 XYL)을 사용하였다. 가황고무는 이들 용매 중에서 평형팽윤에 도달하

Table 1. Formulation of Natural Rubber Compounds

Sample No. Ingredients	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5
Natural rubber	100.0	←	←	←	←
Carbon Black	0.0	20.0	40.0	60.0	80.0
Zinc Oxide	5.0	←	←	←	←
Stearic Acid	1.0	←	←	←	←
IPPD <sup>a)</sup>	2.0	←	←	←	←
TMQ <sup>b)</sup>	3.0	←	←	←	←
Paraffin Wax	2.0	←	←	←	←
Sulfur	0.5	←	←	←	←
CBS <sup>c)</sup>	1.0	←	←	←	←
TMTD <sup>d)</sup>	2.0	←	←	←	←
Total	116.5	136.5	156.5	176.5	196.5

a) n-Isopropyl-N'-Phenyl-p-Phenylenediamine

b) 2, 2, 4-Trimethyl-1, 2-Dihydroquinoline

c) n-Cyclohexyl-2-Benzothiazyl Sulfenamide

d) Tetramethylthiuram Disulfide

Table 2. Interaction Parameters of Solvent for Natural Rubber and Solubility Parameters

Solvent	Solubility Parameter (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\chi$ Values	Remarks
HEX	7.33	0.426~0.540	The solubility parameter of natural rubber: 8.10
HEP	7.48	0.416~0.460	
OCT	7.60	0.422~0.475	
DEC	7.77	0.413~0.470	
TOL	8.87	0.350	
XYL	8.97	0.340	

도록 각 용매에 충분한 시간 동안 침지시킨 후 0.1mg까지 평량하였다. 실험 주위온도는 23°C이며 고무와 용매의 상호작용계수 및 용해도계수는 Table 2[7]와 같다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1. 가황 특성

Table 3은 카본블랙 충전에 따른 각 배합의 무니 점성도 및 가황 특성을 보여주고 있다. 여기에서 카본블랙 충전량이 증가할수록 무니 점성도가 높아지는

Table 3. Curing Characteristics of Natural Rubber Compounds

Sample No.	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5
Mooney Viscosity <sup>a)</sup>	26.4	32.3	41.3	58.9	84.0
Mooney Scorch Time <sup>a)</sup> (min)	15.0	9.9	8.2	7.2	5.6
Optimum Cure Time <sup>b)</sup> (min)	1.65	1.33	1.12	1.04	0.97
Scorch Time <sup>b)</sup> (min)	0.95	0.72	0.59	0.54	0.49
Maximum Torque <sup>b)</sup> (in lb)	20.6	29.2	36.2	43.5	51.1
Minimum Torque <sup>b)</sup> (in lb)	4.0	7.1	7.7	10.9	14.2
Cure Rate <sup>c)</sup> (in lb/min)	23.7	36.2	53.8	65.2	76.9

- a) Mooney Viscometer ; Test Condition : ML(1+4), 121°C
- b) Rheometer ; Test Condition : 190°C
- c) (Maximum Torque-Minimum Torque)/(Optimum Cure Time-Scorch Time)

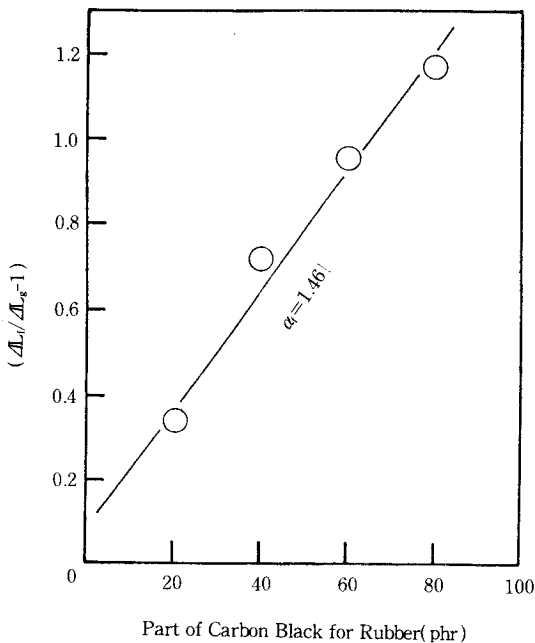


Fig. 1. Graphical evaluation of  $\alpha_i$  values with carbon black(N330 Grade).

데 이것은 bound rubber 함량이 증가하여 전단력이

증가하기 때문이며 또한 카본블랙 함량이 증가함에 따라 스코치 시간 및 ptimum cure time은 감소하고 있는데 이는 가황제의 분산과 반응이 실질적으로 일어나는 unbound rubber 감소에 따라 단위 체적당 가황제 농도가 증가하기 때문이라고 생각한다. 본 실험에 적용된 고무 혼합물의 카본블랙 혼합에 따른 가황 거동은 Westlinning과 Wolff의 관계식[8] (1)식을 이용하였다. 이에 대한 결과는 Fig. 1에 도시하였다.

$$\alpha_i = (\Delta L_i / \Delta L_g - 1) / W \tag{1}$$

여기서  $\Delta L_i$ 와  $\Delta L_g$ 는 각각 카본블랙이 혼합된 고무 혼합물과 순고무 혼합물의 torque 증가값이며 W는 충전제의 고무에 대한 무게분율이다. 직선의 기울기로 표현되는  $\alpha_i$ 는 W에 대한  $(\Delta L_i / \Delta L_g - 1)$ 의 변화량을 회귀분석하여 구한다. Fig. 1에서 보는 바와 같이  $\alpha_i = 1.46$ 으로 Mukhopadhyay와 De의 실험결과[9]인 1.14와는 다른 값을 보여주고 있다.  $\alpha_i$ 값은 cure system과 cure temperature에 대해 독립적으로 작용한다는 점에서 본 연구에 사용된 고무재료의 특성과 혼합방법 등의 요인이 작용하여 상이한 결과를 나타내는 것으로 생각된다. 그러므로 본 연구에 사용된 고무재료의 카본블랙충전에 따른 보강효과가 Mukhopadhyay의 실험에서 나타나는 보강효과보다 크게 나타나고 있음을 암시하며 또한 bound rubber 생성량이 보다 많음을 추측할 수 있다.

미가황고무의 점도 특성을 표현하고 있는 대표적인 이론으로 Einstein[10]에 의해 제안되고 Guth-Gold에 의해 정립[11]되어진 (2)식과 Guth에 의해 실험적으로 제안[12]된 (3)식을 들 수 있다.

$$\eta_i = \eta_0(1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2) \tag{2}$$

$$\eta_i = \eta_0(1 + 0.67f\phi + 1.62f^2\phi^2) \tag{3}$$

(2)식은 구형의 동일 입자가 분산된 경우 적용가능한 이론으로, (3)식은 비구형 입자가 분산된 경우 적용 가능한 이론으로 소개되고 있다. 여기서 f는 충전제의 shape factor이고  $\phi$ 는 충전제의 부피 분율이다. 또한  $\eta_0$ 와  $\eta_i$ 는 순고무 혼합물과 카본블랙이 충전된 고무 혼합물의 무니 점성도를 나타낸다. Table 4는 (2)식과 (3)식에 의해 계산된 무니 점성도와 무니 점성도계에 의해 측정된 무니 점성도를 보여주고 있다. 그런데 카본블랙은 비구형입자임에도 불구하고 (3)식에 의해 추론된 무니 점성도가 실제값에 보다 더 접근되어 있음을 알 수 있다. 이는 카본블랙 표면

**Table 4.** Comparative Data of Actual and Theoretical Values by Mooney Viscosity

Sample No.	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5
Actual Value	26.4	32.3	41.3	58.9	84.0
Theoretical Value <sup>a)</sup>	26.4	38.7	53.1	68.3	83.6
Theoretical Value <sup>b)</sup>	26.4	49.0	88.1	136.1	188.5

- a) These Values are Measured by Equation 2.
- b) These Values are Measured by Equation 3 and f is 6.5.

**Table 5.** Bound Rubber Content with Carbon Black Loading in the Uncured Natural Rubber Compound

Sample No.	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5
Bound Rubber Content (%)	0	15.2	22.4	31.8	34.6

\*Solvent : Toluene

에 bound rubber라는 피막이 형성되어 비구형 입자인 카본블랙을 구형입자화시키기 때문에 나타나는 현상으로 예측된다. 이와 같이 bound rubber는 미가황고무의 물리적 특성에 큰 비중을 차지하는 인자로 Table 5에 나타내었으며 bound rubber 함량은 다음 식에 의해 구하였다.

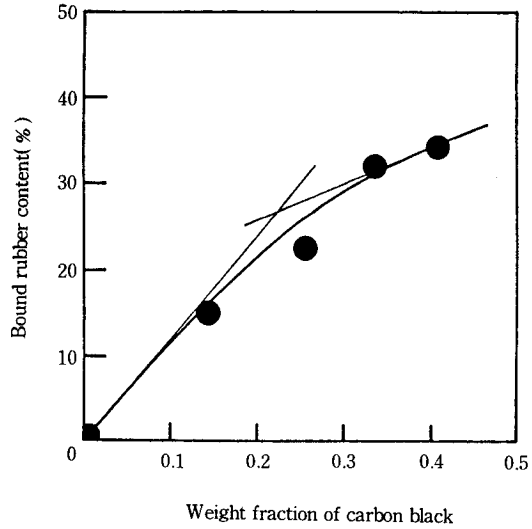
$$\text{BOUND RUBBER CONTENT}(\%) = \frac{(\text{총고무분} - \text{추출고무분})}{\text{총고무분}} \times 100 \quad (4)$$

Fig. 2에는 카본블랙의 중량 분율에 대한 bound rubber 함량을 나타내었는데 중량분율 0.23까지는 중량분율에 따른 bound rubber 함량 증가폭이 크게 나타나고 있는 반면 중량분율 0.23 이상에서는 완만하게 증가하고 있음을 알 수 있었다.

Flory는 가황고무를 용매에 침지시켜 평형팽윤에 도달시킨 후 가교도 정량화하는 방법을 (5)식과 같이 제안하였다.

$$-\left[ \ln(1 - V_{r0}) + V_{r0} + \chi V_{r0}^2 \right] = \rho V_0 \langle M_c \rangle^{-1} (V_{r0}^3 - 2V_{r0}/c) \quad (5)$$

$V_{r0}$ 는 팽윤된 시료 중의 고무분의 부피 분율로서 카본블랙이 혼합된 고무혼합물 중 고무분의 부피분율은



**Fig. 2.** Relationship between bound rubber content (Solvent: Toluene, Temperature: 23°C) and weight fraction of carbon black calculated by equation 4.

Kraus가 제안한 방법[13]에 의해 환산되었다.  $\chi$ 는 앞서 언급된 바와 같이 고무와 용매의 특성에 관계된 상호작용계수,  $\rho$ 는 가황고무의 밀도,  $V_0$ 는 팽윤에 이용된 용매의 몰부피,  $c$ 는 가교점 1개에 모여 있는 망목사슬의 수로서 보통 4이며  $R$ 은 기체상수,  $T$ 는 절대온도이다.

Table 6은 팽윤실험에 이용된 각 용매 중에서의 고무분 부피분율과 식 (5) 및 Table 2에 소개된 인자들을 이용하여 계산된 가교밀도,  $(2M_c)^{-1}$ 을 H-1 시료에 대해 나타냈다.

한편 이상적인 탄성거동을 하는 고무 혼합물의 탄성상수  $C_1$ 과 가교밀도의 관계는 (6)식과 같다.

$$C_1 = \rho RT(2M_c)^{-1} \quad (6)$$

그런데 Mooney-Rivlin은 가황된 고무의 응력-변형 거동에 대하여 (7)식과 같이 표현하고 있다. 이 식으로부터  $\lambda^{-1}$ 과  $F/2(\lambda - \lambda^{-2})$ 의 관계를 plot하면  $C_1$ 을 구할 수 있게 된다.

$$F = 2(C_1 + C_2\lambda^{-1})(\lambda - \lambda^{-2}) \quad (7)$$

여기서  $F$ 는 단위면적당 작용하는 응력이고  $\lambda$ 는 신장비이다.

그러므로 본 연구에서는 Mooney-Rivlin 방법을 이

Table 6. Crosslinking Densities of the Unfilled Natural Rubber Vulcanizate

Solvent		HEX	HEP	OCT	DEC	TOL	XYL
Classification							
Volume Fraction of Rubber ( $V_{r0}$ )		0.2911	0.2797	0.2794	0.2913	0.1873	0.1872
$2(M_c)^{-1} \times 10^5$	Maximum	13.10	11.22	9.77	9.43	8.20	7.45
	Minimum	5.59	8.79	7.14	6.90	5.08	7.45

Table 7. Crosslink Densities and  $C_1$  with Various Solvents for Natural Rubber Vulcanizates

Sample NO.	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5
$C_1 \times 10^{-6}$ (dyne/cm <sup>2</sup> )	1.21	1.35	1.42	1.83	2.15
$(2M_c)^{-1} \times 10^{15}$ (mole/g)	5.13	5.71	6.02	7.78	9.11

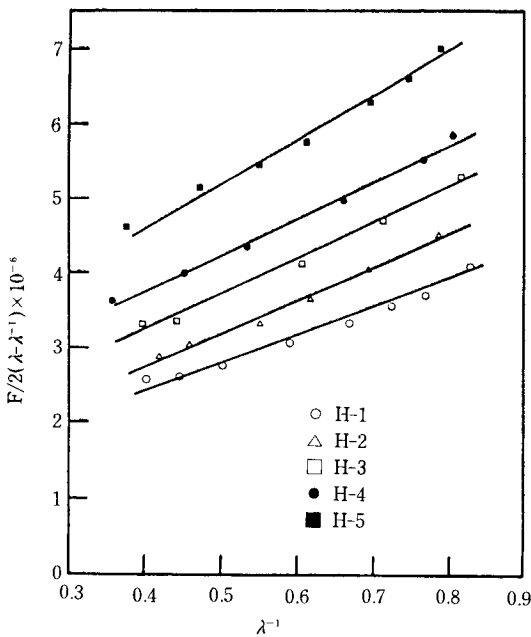


Fig. 3. Plot of mooney-rivlin equation for natural rubber vulcanizates. Carbon black content: (○) 0phr, (△) 20phr, (□) 40phr, (●) 60phr, (■) 80phr.

용하여 탄성상수  $C_1$ 을 구한 후 이를 (6)식에 대입하여 가교밀도를 계산한다.

Mooney-Rivlin 방법에 따라 각 시험편의 인장응력을 신장비 1.1부터 3.0의 범위에서 측정하여 (7)식에

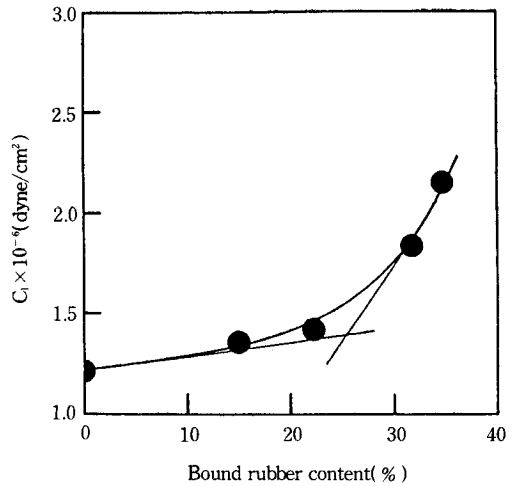


Fig. 4. Relationship between  $C_1$ (Elastic Constant) and bound rubber content.

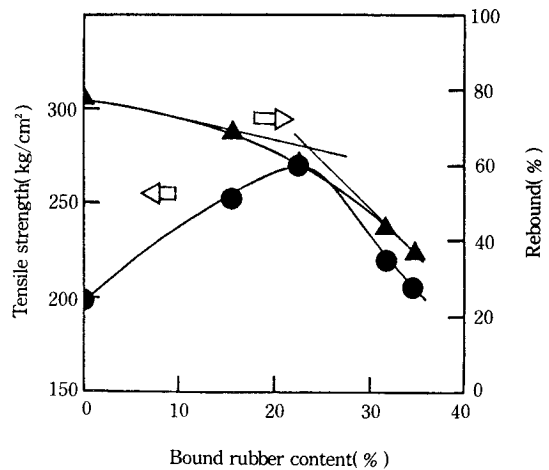


Fig. 5. Relationship between tensile strength(●) or rebound(▲) and bound rubber content.

따라 도시한 결과 Fig. 3과 같았다. 카본블랙 충전량이 증가할수록 탄성거동영역이 좁아지고 있는데 이는

혼합된 카본블랙이 보강성 입자이며 bound rubber를 형성시킴으로써 이상적 탄성거동을 할 수 있는 순고무분의 비율이 감소하기 때문에 나타나는 현상으로 추측된다. 여기서 측정된  $C_1$ ,  $(2M_c)^{-1}$ 를 Table 7에 나타내었다.

Table 6과 7에서 알 수 있듯이 고무의 가교밀도는 측정방법과 용매의 종류에 따라 서로 다른 값을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 이는 고무 중의 entanglement의 영향과 아울러  $x$ 값이 온도뿐만 아니라 체적분율에 의해서도 변화하기 때문으로 사료된다.

Fig. 4에는  $C_1$ 값을 bound rubber 함량의 변화에 대해 도시하였고, Fig. 5에는 tensile strength와 resilience 특성을 bound rubber 함량의 변화에 대해 도시하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 bound rubber 함량이 26~27%에서 거동의 급격한 변화를 관찰할 수 있었다. 즉 bound rubber 함량 26% 이하에서는  $C_1$ 은 완만하게 증가하고 26% 이상에서는  $C_1$ 이 급격하게 증가하는 경향을 보여주고 있었다. Tensile strength는 bound rubber 함량이 26~27% 되는 곳에서 최대값을 나타내고 있으며 resilience 특성은 bound rubber 함량이 26~27%까지는 완만한 감소를 보이다가 27% 이상에서 bound rubber 생성시 감소폭이 커졌다.

#### 4. 결 론

1. 카본블랙은 비구형 입자이나 bound rubber 생성으로 인하여 구형입자의 거동을 나타낸다.
2. Bound rubber 함량은 카본블랙 중량분율 0.23

(bound rubber content 27%)까지는 급격히 증가하나 그 이후의 증가폭은 둔화되었다.

3. Bound rubber 함량이 26% 이하에서는  $C_1$ 값이 완만하게 증가하고 26% 이상에서는 급격한 증가 경향을 나타낸다.

#### 참고 문헌

1. P. J. Flory and J. Rehner, Jr., *J. Chem. Phys.*, **11**, 512(1943).
2. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **18**, 108(1950).
3. B. Saville and A. A. Watson, *Rubber Chem. Technol.*, **40**, 100(1967).
4. Annual Book of ASTM Standard, **09.01**, D2084 (1987).
5. Annual Book of ASTM Standard, **09.01**, D1646 (1987).
6. Annual Book of ASTM Standard, **09.01**, D412 (1987).
7. C. J. Sheehan and A. L. Bisio, *Rubber Chem. Technol.*, **39**, 149(1966).
8. H. Westlinning and S. Wolff, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **19**, 470(1966).
9. R. Mukhopadhyay and S. K. De, *Rubber Chem. Technol.*, **52**, 263(1979).
10. A. Einstein, *Ann. Phys.*, **19**, 289(1906)
11. E. Guth and O. Gold, *Phys. Rev.*, **53**, 332(1938)
12. E. Guth, *J. Appl. Phys.*, **16**, 20(1945)
13. G. Kraus, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 861(1963)