

활성제 투입시기와 배합조건이 타이어용 고무배합물의 공정안정성에 미치는 영향

강용구 · 손봉영* · 박찬영†

전남대학교 응용화학공학부

*금호타이어주식회사

(1998년 5월 27일 접수, 1998년 9월 9일 채택)

Processing Stability of a Rubber Compound for Tire as Affected by Addition Sequence of Activator and Mixing Conditions

Yonggu Kang, Bongyoung Son* and Chanyoung Park†

Faculty of Applied Chemical Engineering, College of Engineering,
Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

*Kumho Technical R&D Center, Kumho Tire Co. Inc., Kwangju 506-040, Korea

(Received 27 May 1998; accepted 9 September 1998)

요 약

가황촉진제를 활성화시키는 역할을 하는 산화아연 분말이 배합기에 투입되는 시기와 카본블랙 혼입시 배합온도 및 배합시간을 달리하며 배합한 미가황 고무배합물들이 나타내는 스코치시간과 가황속도를 조사하여 이 배합물이 압연 또는 압출 등 가공 처리될 때 스코치없이 안정하게 가공될 수 있는 최적 배합조건을 결정하였다. 산화아연을 카본블랙 혼합 단계인 1차배합시에 투입하여 363 K로 4분간 배합 후 재차 유황과 촉진제 *N*-t-butylbenzothiazol sulfenamide를 혼입하여 333 K에서 2분간 배합시킨 배합물이 1차에서 383 K로 7분간 배합시켰던 배합물이나 다른 것들에 비해 10%나 길어진 스코치시간과 동일한 가황속도를 나타내어, 이 조건으로 배합하면 배합이나 가황에 소요되는 에너지가 절약되면서 품질이 떨어지지 않는 제품이 될 수 있음을 가교시킨 이 고무의 기계적 물성을 만능시험기로 측정하여 증명하였다.

Abstract—Mixing conditions such as addition sequence of zinc oxide powder, an activator to accelerate vulcanization, and temperature and time of carbon black mixing stage have been changed to measure both of scorch time and cure rate of the green compound and to find optimum mixing condition producing a green compound that would proceed successfully without any scorch during calendaring and extrusion steps, etc. Since the green compound prepared from adding zinc oxide in the first stage with mixing at 363 K for 4 minutes and also treated further in sulfur mixing second stage at 333 K for 2 minutes has lengthened the scorch time 10% more and has showed the same cure rate as the others mixed at higher temperature for longer period in the first stage, it is concluded that the above mixing conditions may save the cost of preparing green compound and its premature vulcanization preserving the quality of the product, as mechanical properties of the cured rubber measured by universal test machine had exhibited.

Key words: Rubber Mixing, Zinc Oxide, Mixing Conditions, Scorch Time, Cure Rate

1. 서 론

가황촉진 활성제인 산화아연은 이를 함유한 미가황고무 배합물이 가황될 때 아민계 가황촉진제, 예를 들어 *N*-t-butylbenzothiazole sulfenamide가 열분해하여 분리된 2-mercaptobenzothiazole(MBT)와 t-butylamine 두 가지 물질과 반응하여 촉진제의 반응성을 높혀 가황 효율을 증대시킨다[1-3]. 이들의 반응 메커니즘은 매우 복잡하지만

촉진제만 사용하였을 때 보다 산화아연을 같이 사용하면 가황의 초기 속도를 느리게 하여 가공 중 스코치가 발생하는 시각은 지연시키면서도 가황이 진행되는 속도는 빠르게 하고, 가교결합내 황의 원자수를 줄여서 가황 효율을 높혀준다[3]. 또 배합물내에 스테아린산이 존재하면 산화아연은 스테아린산과 반응하여 zinc stearate로 변환되어 아연이온의 함량이 증가되고, 농도가 높아져서 그 활성이 높아진다[4].

산화아연과 같은 가황촉진 활성제의 역할이 이렇게 중요함에도 불구하고 지금까지 이루어졌던 연구 결과들은 이들 가황촉진 활성제들을 고무원료 배합과정에서 어느 단계, 또는 어느 시점에 배합하

†E-mail: cypark@chonnam.chonnam.ac.kr

면 가공과정에서 스코치 현상이 일어나지 않으면서도 가황 과정에서 신속한 가황을 이루어 전체적으로는 고무제품에 소요되는 에너지를 줄이면서도 품질이 좋고 균일한 제품을 얻을 수 있는지에 대한 연구에는 소홀했던 것 같다. 예를 들어 Hall 등[5]은 고무 배합물에 첨가되는 산화아연 함량이 배합고무의 물성과 공정안정성에 미치는 영향을 보고한 바 있고, Poh와 Tang[6]은 스테아린산의 농도가 스코치 시간에 미치는 영향을 조사하였으며, 장[7]은 산화아연과 스테아린산 등이 배합고무 가황 및 미가황 물성에 미치는 영향을 다양하게 검토한 바 있다. 이러한 거시적 관점의 연구로는 미시적인 반응 메커니즘이나 중간 생성물 등을 알 수가 없으므로 Kruger와 McGill[8]은 산화아연과 황, 그리고 스테아린산의 반응을 고무가 없는 상태에서 시차주사열량계를 이용하여 조사하였고, Gradwell과 McGill[9]은 산화아연, 황, 스테아린산 그리고 촉진제인 설펜아마이드의 반응을 고무가 없는 상태에서 시차주사열량계를 이용하여 연구하였으며, 계속하여 Gradwell과 McGill[10] 합성고무인 polyisoprene 존재 하에서 산화아연, 황 그리고 촉진제의 반응기구를 시차주사열량계를 이용한 연구를 통하여 규명하려 하였다.

이상의 연구들은 대부분 거시적 또는 미시적 관점에서 재료의 양을 변화시키거나 메커니즘을 규명하고자 한 연구로서, 실제로 현장에서 이들 활성제, 또는 촉진제들을 어느 시점에 투입하여 어떤 조건에서 배합하는 것이 좋은지를 판가름할 수 있는 연구는 찾아보기 어렵다. 실제로 미가황 고무배합물이 가공처리될 때에 스코치가 생기지 않으려면 이 미가황 고무배합물을 시험할 때 무니점도계 상에서 스코치시간이 길게 나타나야 하며, 또한 가공 중에 받는 응력 때문에 생기는 발열량이 적으려면 점도가 낮아야 한다. 또 가황 생산성을 위하여서는 가능한 짧은 가황시간을 가지는게 유리하다. 이런 관점에서 본 연구에서는 고무배합물 제조시에 산화아연을 언제, 어느 배합 조건에서 배합하는 것이 가공처리하기에 좋으면서 가황이 균일하고 신속하게 이루어질 것인지를 조사하여 그 기준을 마련코자 하였다.

본 연구에서 이용한 고무 조성물은 타이어 제조시에 두께도 두껍고 처리 시간이 길어서 가공처리나 가황과정에서 가장 주의를 요하는 트럭이나 버스용 지면접촉 내부(under tread)조성물을 선정하고, 이 조성물들을 배합할 때 산화아연을 투입하는 시기와 배합기 운전 온도, 그리고 배합시간들을 달리하여 배합하였다. 이렇게 배합된 미가황 고무배합물을 무니점도계와 레오메타로 시험하여 가공처리시에 나타날 수 있는 스코치 현상과 가황속도 등을 검토하였으며, 이들 고무배합물들을 동일한 조건에서 가황시킨 다음 그 가황된 고무의 기계적 강도를 만능시험기로 측정하여 비교하였다.

2. 시 험

2-1. 재료 및 조성

Table 1. Formulation for test rubber compound

Mixing stage	Materials	wt%
1st stage	Natural rubber	48.45
	BR-01	12.11
	Carbon black(N-550)	27.25
	Aromatic oil(A#2)	4.23
	Kumanox-RD	1.21
	Kumanox-13	0.61
	Stearic acid	1.21
1st or 2nd stage	ZnO	3.0
2nd stage	Master batch(1st step)	95.10* or 98.10**
	Insoluble sulfur(20 % oil)	0.68
	Sulfur	0.82
	Santocure-NS	0.39

*ZnO loading at 2nd stage. **ZnO loading at 1st stage.

시험 재료들은 모두 고무산업에 흔히 사용되는 범용 재료들로서 모두 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 고무는 천연고무(SMR-20, Lee Rubber Co.)와 cis-1,4-polybutadiene 구조가 98 % 이상인 부타디엔고무[butadiene rubber: BR-01, 금호석유화학(주)]를 사용하였고, 카본블랙은 N-550[럭키카본(주)], 공정유는 aromatic oil(A#2, 천미광유), 노화방지제는 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydroquinoline[Kumanox-RD, 금호몬산토(주)]와 N-1,3-dimethylbutyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine[Kumanox-13, 금호몬산토(주)]를 사용하였다. 가황제로서는 유황(미원상사)과 불용성황(insoluble sulfur, 20 % oil content, Stauffer Co.)을, 가황촉진 활성제인 산화아연은 공업용 특급(ZnO#S, 한일아연화학사)을, 그리고 스테아린산은 평화유지 제품을 사용하였으며, 또 촉진제는 N-t-butylbenzothiazole sulfenamide(Santocure-NS, Monsanto, Co.)를 사용하였다. 다만 천연고무는 Farrel사에서 제조한 F-270 대형 내부배합기를 이용하여 30 RPM으로 150초간 소련하여 균일하게 한 다음 사용하였다. 시험에 사용된 각종 배합물들의 조성은 Table 1에 정리하였다.

2-2. 배합조건 설정 및 배합 방법

위 항에서 준비한 재료들은 산화아연 투입시기 또는 배합온도나 배합시간에 따라 스코치 안정성과 가황속도가 달라지므로, 이 세 가지 인자를 두 가지 수준으로 Table 2에 나열한 대로 3인자 2수준 요인배치표에 따라 조건을 변화시켜 배합한 고무를 시험하여 그 경향과 중요도를 파악한 다음, 중요하다고 여겨지는 인자에 대하여는 그 수준을 몇 단계 보충하여 다시 배합하고, 그 결과를 토대로 최적 배합조건을 결정코자 하였다.

3인자 2수준 요인배치는 산화아연 투입시기, 배합 온도 및 배합 시

Table 2. Test arrangement of mixing conditions for each 2 levels of 3 factors

Test no	1	2	3	4	5	6	7	8
Loading stage of zinc oxide	1st	2nd	1st	2nd	1st	2nd	1st	2nd
Mixing conditions of first stage								
Mixing time(min)	7	7	4	4	7	7	4	4
Mixer temp.(K)	383	383	383	383	363	363	363	363
Rotor speed(RPM)	40	40	40	40	40	40	40	40
Mixing conditions of second stage								
Mixing time(min)	2	2	2	2	2	2	2	2
Mixer temp.(K)	333	333	333	333	333	333	333	333
Rotor speed(RPM)	30	30	30	30	30	30	30	30

간 등 세 가지 인자들에 대하여 각각 투입 시점은 카본블랙 배합이라고 불리는 1차배합 초기와 유황배합 단계인 2차배합 초기의 2수준으로, 2차배합에서 배합온도는 333 K, 배합시간은 2분으로 고정된 상태에서 1차배합온도를 363 K와 383 K 2수준으로, 그리고 1차배합시간을 4분과 7분 2수준으로 변화하였다. 배합온도는 고무배합재료를 평가하는 ASTM D 3192와 같은 표준시험에서는 최종배합고무의 온도가 383 K에서 398 K를 유지하게 되어 있으나 본 시험은 제조 현장에서 실제로 관리되는 최종배합고무 온도인 423 K에서 433 K 내외가 되도록 배합기의 초기 온도를 결정하였고, 배합시간은 앞서 말한 표준 시험법에서의 1차 총 배합시간인 7분과 카본과 산화아연을 투입한 후의 배합시간인 3.5분에 준하여 4분과 7분을 비교하고자 하였다. 3인자 2수준 배합 조건 변화가 가공 처리 공정 안정성을 검토하는데 충분한 조건변화인지는 결과 및 고찰에서 이루어진 보충 배합 조건 결과에서 언급하기로 한다.

배합은 용량이 1.5 l인 내부혼합기(Farrel, BR-type)에서 재료들을 Table 1에 정리한 배합물 조성대로 1차 및 2차로 나누어 배합하였다. 각 단계에서 혼합되는 전체 재료들 총 중량을 1차배합에서는 1,250 g으로, 그리고 2차배합에서는 1,230 g이 되도록 하였다. 이들을 배합할 때 돌아가는 배합기에 우선 1차배합에 넣어야 할 고무의 2/3 중량을 먼저 투입하여 미리 배합기 날개가 고무를 감싸기 시작하면 곧바로 Table 1에 표시된 카본블랙을 포함하는 나머지 재료들을 그 조성비대로 한꺼번에 투입하였다. 나머지 재료들은 배합기에 투입되기 전에 미리 한 용기에 담아 놓은 상태로 준비하였다. 산화아연이 1차 배합에 투입될 때는 이미 이 재료혼합물 속에 산화아연이 섞여 있었다. 이 재료 투입 후 즉시 나머지 고무 1/3 중량을 투입하여 배합하였다. 2차 배합도 1차배합과 같은 방법으로 재료들을 투입하였다. 1차 혹은 2차 배합이 끝난 배합물들은 곧바로 배합된 고무의 실제 온도를 측정한다음, 간격을 2mm로 두고 마주 도는 밀에 세 번씩 통과시켜 두께가 약 2.2mm되는 판형으로 만든 다음, 인장강도 시험용 시편 제작이나 무니시험 또는 레오메타 시험용 시편으로 사용하였다.

2-3. 배합 고무의 무니점도와 가황 속도 및 가황 후 물성 측정

미가황 배합물의 점도와 스코치시간은 ASTM D 1646에 소개된 무니점도계(Monsanto Co., Model 1500 K-14)를 사용하여 398 K에서 큰 로타(로타직경 38.1 mm)를 사용하여 측정하였다.

가황속도는 ASTM D 2084에 준하여 Oscillating Disk Rheometer (Monsanto Co., Model Rheo-100)를 사용하여 418 K에서 30분간 측정하여 검토하였다.

2-2에서와 같이 배합된 미가황 배합물들은 온도가 418 K로 조정된 가압프레스에서 30분간 가황시킨 다음 ASTM D-3182에 따라 만능시험기(Instron Co., Model 6021)로 시험하여 그 인장강도나 신장율 등을 측정하였다. 프레스에서 가황된 고무들은 실온에서 24시간 방치한 후 모두 아령 1호형으로 시편을 채취하고, 293 K에서 분당 500 mm 속도로 인장시키면서 물성을 측정하였다. 이와는 별도로 시편을 378 K로 조절된 항온상자에서 24시간 동안 보관하여 열노화시킨 후에 기계적 물성을 측정하였다.

한편 가황된 고무의 경도는 인장시험용으로 만들어진 시편 네 조각을 겹쳐 Durometer type A 경도계(Instrument & MFG. Co., Inc.)를 사용하여 ASTM D-2240 방법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 배합고무의 스코치시간과 가황속도

Table 3은 요인배치표 Table 2에 따라 배합했던 고무 배합물들에 대해 가공 처리시에 일어날 수 있는 변화는 무니점도계로, 또 형틀에서 가황시킬 때 변화되는 과정은 레오메타로 시험한 결과들을 정리한 것이다.

가공처리할 때는 무니점도가 낮아야 압출이나 압연시 동력이 덜 소요되고 가공 중 열 발생이 적어 공정안정성이 좋게 되는데 이 표를 보면 산화아연을 1차배합시에 투입하고 483 K에서 7분간 배합한 배합방법 번호 1번 배합물이 그 무니점도가 39.6무니단위(MU)로 배합방법 8번으로 배합되었던 배합고무의 48.8보다 18%나 낮아서 가공처리시 동력 소모가 그만큼 적을 것임을 예측할 수 있다. 스코치 시간(t5)은 방법 5번이 가장 긴 26.6분으로 스코치 발생이 늦어 가공처리시에 배합물이 굳어지는 현상을 나타낼 확률이 가장 낮다. 가황에 의하여 가교가 일어난 정도는 레오메타 측정값 중 최고 토오크와 최저 토오크의 차($M_H - M_L$)로 알 수 있다. 이 값은 방법 1번이 29.1로 높았으며, 형틀에서 가교시켜 모양을 완성할 때의 가황 속도 t90은 배합 방법 번호 6번이 가장 빨라 가황시 에너지를 절약할 수 있는 가능성을 엿보인다. 이들 자료들은 개별적으로 공정성과 어느 배합조

Table 3. Results of Mooney viscometer, rheometer test to final mixed rubber compounds

Batch no.	1	2	3	4	5	6	7	8
Mixing conditions								
Stage of zinc oxide feeding	1st	2nd	1st	2nd	1st	2nd	1st	2nd
Temp. of 1st stage mixing(K)	383	383	383	383	363	363	363	363
Time of 1st stage mixing(min)	7	7	4	4	7	7	4	4
Mooney viscometer test at 398 K								
Viscosity(MU)	39.6	44	43.2	48.4	40.4	45.6	42.4	48.8
Scorch time(t5, min)	22.6	20	24.5	20.6	26.6	19.3	26.5	20.9
t35(min)	25.8	22.5	27.1	23	28.8	21	28.7	22.6
Cure index(t35-t5, min)	3.2	2.5	2.6	2.4	2.2	1.7	2.2	1.7
Rheometer test at 418 K								
Minimum torque(M_L , dN-m)	10	10.2	9.1	9.7	8.6	9.5	8.7	9.7
Maximum torque(M_H , dN-m)	39.1	38.3	38.7	36.7	37.5	37.4	37.4	37.8
$M_H - M_L$ (dN-m)	29.1	28.1	29.6	27	28.9	27.9	28.7	28.1
t2(min)	8.8	7.4	8.5	7.3	8.8	7	8.6	7.5
t90(min)	18	16.3	18	16.5	18.2	15.8	18	16.6
The temperature of dumped rubber at 1st stage(K)	435	446	433	444	424	433	421	430

Table 4. Mean values of Mooney viscometer and rheometer test results to each 2 levels of 3 factors

Test items	Mixing conditions	Stage of activator feeding		Temp. of 1st stage mixing		Time of 1st stage mixing	
		1st stage	2nd stage	363 K	383 K	4 min	7 min
Mooney viscomerter test at 398 K							
Viscosity(MU)		41.4	46.7	44.3	43.8	45.7	42.4
Scorch time(t5, min)		25.1	20.2	23.3	21.9	23.1	22.1
t35(min)		27.6	22.3	25.3	24.6	25.4	24.5
Cure index(t35-t5, min)		2.6	2.1	2.0	2.7	2.2	2.4
Rheometer test at 418 K							
Minimum torque(M _L , dN-m)		9.1	9.8	9.1	9.8	9.3	9.6
Maximum torque(M _H , dN-m)		38.2	37.6	37.5	38.2	37.7	38.1
M _H -M _L (dN-m)		29.1	27.8	28.4	28.5	28.4	28.5
t2(min)		8.7	7.3	8.0	8.0	8.0	8.0
t90(min)		18.1	16.3	17.2	17.2	17.3	17.1

전에서 가장 좋은지를 판단할 수는 있으나 종합적인 판단을 하기는 어렵다. 따라서 이 분산된 결과들을 분산분석 방법을 이용한 각 조건 및 수준별로 평균한 값을 Table 4에 정리하여 그 적합성을 종합적으로 판별하였다.

먼저 산화아연을 1차에 투입하여 배합되었던 배합물이 2차에 투입되었던 배합물보다 점도가 5 MU나 낮고, 스코치시간이 25%나 길어 압연이나 압출 등의 가공처시 가공에너지가 덜 들고 스코치도 발생하지 않을 것임을 예상할 수 있다. 그러나 1차에 산화아연이 배합된 배합물의 레오메타상의 t₂나 t₉₀은 모두 10% 정도 길어서 몰드에서 형을 갖추는데는 유리하지만 가류 완료시간은 10% 정도 길어질 것임을 알 수 있다. 가류에 의한 물리적 강도의 변화를 보여주는 M_H-M_L도 산화아연을 1차에 투입한 경우가 커서 물성이 더 좋을 것임을 예측할 수 있다.

다음으로 1차 배합온도를 363 K와 383 K로 달리하여 배합하였던 고무의 점도는 서로 비슷하였으나 스코치시간은 363 K에서 배합하였던 배합물이 평균 6%정도 길었다. 그러나 레오메타로 살펴본 가류속도는 거의 유사하였다.

한편 1차 배합 시간을 4분과 7분으로 달리하였던 배합물의 무니점도는 7분간 배합하였던 배합물이 4분간 배합하였던 고무보다 3 MU

정도 낮아 가공시 에너지 소비나 발열이 적을 것으로 예상된다. 그러나 스코치 시간은 7분간 배합한 배합물이 오히려 1분이 더 짧아 가공시 스코치 위험성이 더 클 것임을 보여 준다. 레오메타로 측정된 가류 속도는 별 차이를 보이지 않았다.

Table 3의 결과 중 점도나 레오메타상의 토오크는 배합시간이 길어짐에 따른 점도의 하락과 분산도의 증가에 따른 당연한 현상으로 보여진다. 그러나 스코치시간이나 가류속도의 차이는 같은 조성의 배합물로서는 매우 큰 차이이다. 배합기의 온도를 달리한 배합물의 평가 결과로 보아 가류제나 가류활성 촉진제를 투입하지 않은 1차 배합과정에서 열이력도 그 배합물의 스코치 시간이나 가류속도를 크게 다르게 할 수 있음을 알 수 있다. 산화아연 투입시기를 달리한 경우에 나타난 결과는 물리화학적 변화로 설명할 수 있다. 물리적 변화의 하나는 산화아연을 첨가하고 배합하면 그렇지 않을 때 보다 배합 종료 시점에서 온도가 평균 10 K 정도 낮아졌다. 이는 배합기의 온도를 20 K 다르게 배합한 경우와 같은 정도의 온도 차이이며, 이 온도 차이가 앞서 말한 바와 같이 스코치 시간과 가류시간을 다르게 한 원인의 하나라고 추정된다. 산화아연이 투입되면 산화아연의 높은 열전도도가 배합물 전체의 열전도를 높여 온도 상승을 낮추었을 것으로 판단된다. Fig. 1은 1차배합 다른 조건에 관계없이 종료

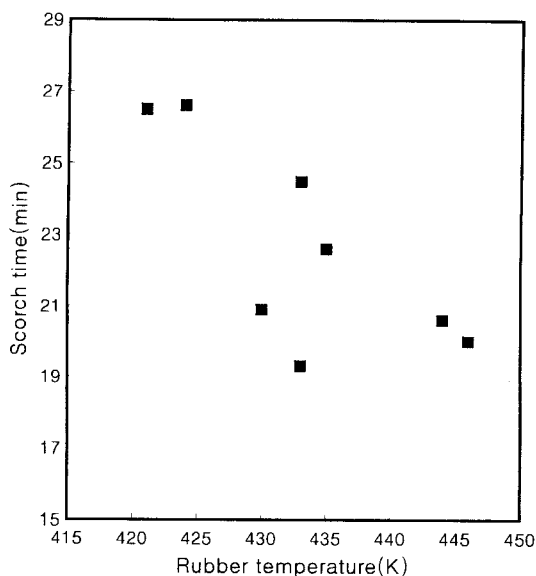


Fig. 1. Relation between scorch time and temperature of dumped rubber at first stage for any mixing conditions.

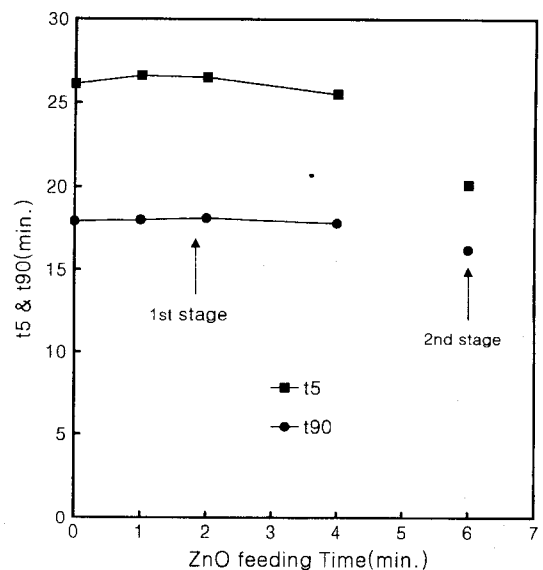


Fig. 2. Test results of Mooney viscometer and rheometer for the green compounds prepared from different feed time of ZnO at first mixing stage at 363 K.

시점에서의 배합고무 온도와 스코치 시간과의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 배합고무의 온도가 높을수록 스코치 시간은 짧아지는 경향을 보이고 있다. 또 하나의 물리적 변화는 산화아연을 1차에 투입한 배합고무는 산화아연의 분산이 더 좋아진 것으로 생각할 수 있다. 분산이 좋아지면 결국 전체적으로 반응에 작용하는 산화아연이 많아지고 아연이온의 농도가 높아지면 Coran이 제시한 가황메카니즘[3]대로 아연이온에 의한 사전반응의 속도가 증가하게 되고, 이는 결과적으로 가교 형성속도는 늦추지만 가교 결합의 정도는 증가시키는 화학적 변화를 가져와서 스코치 시간은 늦추고 배합고무의 기계적 물성은 높게 된다.

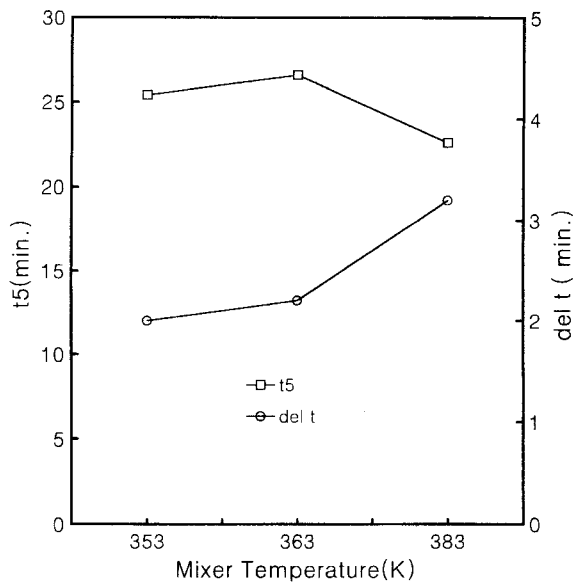


Fig. 3. Effects of the temperature of mixing green compounds on mooney scorch time t_5 and cure index $\text{del } t$ where ZnO had been added at first mixing stage.

결국 산화아연을 1차배합에 투입하면 배합고무 온도가 낮아지고, 분산이 좋아지는 두 가지 요인의 상승효과에 의해 스코치 시간이 현저히 길어지지만, 배합기의 온도를 낮추는 경우는 배합고무의 온도가 낮아지는 효과만 나타나고, 배합시간이 길면 분산은 증대되나 열이력은 많아지는 상승효과에 의하여 그 차이가 작은 것으로 사료된다.

그러나 1차배합 중에 산화아연을 서로 다른 시점에 투입하였던 배합고무의 스코치시간과 가류속도는 그 차이가 크지 않았다. Fig. 2는 1차배합기 온도는 유리하다고 판단된 363 K로, 1차배합 시간은 6분, 그리고 산화아연 투입 시점만 1차배합단계 중에서 배합시작,

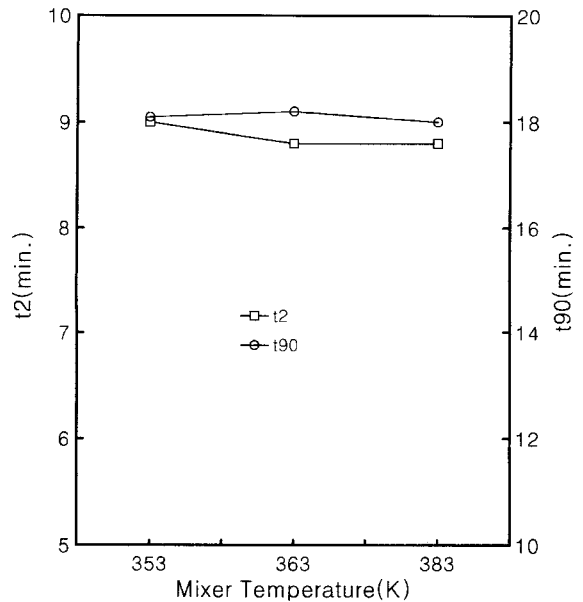


Fig. 4. Effects of the temperature of mixing green compounds on scorch time t_2 and cure time t_{90} on rheometer where ZnO had been added at first mixing stage.

Table 5. Results of tensile test to final mixed rubber compounds

Batch no.	1	2	3	4	5	6	7	8
Mixing conditions								
Stage of zinc oxide feeding	1st	2nd	1st	2nd	1st	2nd	1st	2nd
Temp. of 1st stage mixing(K)	383	383	383	383	363	363	363	363
Time of 1st stage mixing(min)	7	7	4	4	7	7	4	4
Mechanical properties of cured rubber*								
Hardness(shore A)	61	60	62	60	62	61	62	62
Modulus at 300%(MPa)	13.0	13.0	13.6	12.6	13.6	13.5	13.3	13.6
Tensile strength(MPa)	21.9	22.6	22.6	21.8	21.8	22.8	22.3	22.6
Elongation(%)	471	480	468	473	456	476	465	473
Mechanical properties of cured rubber after thermal aging**								
Hardness(shore A)	65	63	66	63	65	65	66	66
Modulus at 300%(MPa)	16.2	15.5	16.4	15.1	16.2	16.0	15.9	15.9
Tensile strength(MPa)	17.1	19.0	18.7	18.0	19.7	18.2	19.1	17.6
Elongation(%)	321	365	344	354	365	340	358	332
Change of mechanical properties after thermal aging**								
Hardness(%)	7	5	6	5	5	7	6	6
Modulus at 300(%)	24	19	20	20	19	18	19	17
Tensile strength(%)	-22	-16	-17	-17	-10	-20	-14	-22
Elongation(%)	-32	-24	-26	-25	-20	-29	-23	-30

*The rubber was cured during 30 minutes at 418 K. **Aging conditions was during 24 hours at 378 K.

1분 후, 2분 후, 4분 후로 변화시켜 가면서 2차배합초기에 투입하여 배합한 배합물과 비교한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 1차 배합 중 투입시점 변화에는 스코치 시간이나 가류속도 모두 그 차이가 크지 않았다. 이는 아마도 1차배합과 2차배합의 배합조건이 다른 점 즉, 배합종료 시점에 1차배합 배합고무의 온도가 420 K에서 430 K 사이로 상승하여 고무분자의 유동이 쉬워져 산화아연이 쉽게 끌고 루 분산되면서도 열이력은 과다하게 받지는 않았던 반면, 2차배합은 산화아연이 분산될 시간이 짧을 뿐만 아니라 370 K 내외에서 배합이 종료되어 산화아연 분산상태 등이 가류 거동에 쉽게 참여할 수 없는 상태로 존재하기 때문으로 생각된다.

Fig. 3과 4는 산화아연은 1차배합초기에만 투입하면서 363 K보다 더 낮은 온도인 353 K에서 7분간 배합하여 앞서 행한 363 K 및 383 K와 비교한 것이다. 353 K가 363 K보다 더 낮은 온도이지만 스코치 시간이나 가류 속도 등이 모두 거의 차이가 없거나 오히려 짧게 나타났다. 이러한 현상은 420 K 내외까지는 열이력에 영향이 없고, 온도가 너무 낮으면 배합물의 유동이 어려워져서 배합물의 분산이 저하된 것으로 추정할 수 있다.

이상의 결과를 종합하면, 배합이후의 가공공정에서 좋은 공정성을 보이기 위하여서는 어쨌든 산화아연은 1차에 배합하고, 1차배합물의 온도가 최대 430 K정도에서 유지될 수 있도록 1차배합기 온도를 363 K에서 바람직한 배합 방법임을 알 수 있었다.

3-2. 배합물의 기계적 물성

스코치 시간이나 가류속도 등이 가공 공정에 유리하다고 하더라도 제품의 품질을 좌우하는 가류후의 기계적 물성이 좋지 않으면 바람직하지 않다. Table 5는 배합물이 그 모양을 완성한 후에 제품으로서 갖는 기계적 강도나 응력을 받을 때의 현상 즉 인장강도나 신장률 등을 만능시험기로 측정한 결과들을 정리한 것이다. 가황된 고무의 초기 물성은 모두 거의 유사하였으나 경도는 산화아연을 1차에 투입한 배합물이 그렇지 않은 배합물보다 평균 1정도 높았다. 이는 잘 분산된 산화아연이 그 자체의 보강효과와 함께 3-1절에서 설명한대로 가교 정도를 높이는 쪽으로 작용한 것으로 설명할 수 있다. 노화에 의한 물성 저하율은 배합 방법 5번, 7번순으로 낮아서 가장 바람직 하였다. 이 결과 역시 앞절에서 바람직한 배합 방법으로 판단되었던 산화아연을 1차에 투입하고 배합기의 온도를 463 K로 배합하는 것과 일치한다.

4. 결 론

산화아연을 1차배합시에 투입하여 배합한 배합물이 2차배합시에

투입된 배합물보다 스코치 발생은 평균 25 %정도 늦게 나타나고, 배합물의 무니점도도 평균 5 MU 낮아서 미가황고무 취급시 공정 가공성과 안정성이 좋을 것으로 예상되었으며, 가교된 고무의 기계적 물성도 하락하지 않았다. 또 363 K에서 배합한 배합물이 383 K에서 배합한 배합물보다 스코치 발생이 평균 10 % 정도 늦어진데 반해 형틀 가교시 가교 예상 속도도 레오메타상에서 거의 같아서 압출이나 압연 등 전처리시에 유리하며, 이 배합물로 가교된 고무의 기계적 물성도 대등하였다. 공정 안정성을 좌우하는 긴 스코치 시간과 낮은 점도를 얻기 위하여서는 어쨌든 산화아연을 1차에 투입하고, 1차배합물의 온도가 430 K이내가 될 수 있도록 배합기 온도를 조절하는 것이 바람직한 방법임을 확인하였다.

배합물의 조성이나 배합기 종류에 따라 위와 같은 결과는 달라질 수 있으나 황성제 투입시기나 배합조건에 따라 위와 같이 스코치나 가류 특성이 확연한 차이를 나타낼 수 있으므로 고무 배합시 이를 먼저 검토하여 배합하는 것이 안정하게 전처리될 수 있는 고무 배합물을 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

참고문헌

1. Farnsworth, M. and Kline, C.: "Zinc Chemical", Charles Kline and Co., New York(1983).
2. Bateman, L., Moore, C. G., Poter, M. and Saville, B.: "The Chemistry and Physics of Rubber Like Substances", L. Bateman, Ed., Ch. 19 Wiley, New York(1963).
3. Coran, A. Y.: *Rubber Chem. Technol.*, **38**, 1(1965).
4. Parks, C. R., Parks, D. K. and Chapman, D. A.: *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 467(1972).
5. Hall, W. E.: ACS meeting, Rub. Chem. Division, Chicago 1970, Paper 14(1970).
6. Poh, B. T. and Tang, L.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 537(1995).
7. Chang, D. H.: Ph.D. Dissertation, Chonnam National Univ., Kwangju, Korea(1996).
8. Kruger, F. W. H. and McGill, W. J.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2643 (1991).
9. Gradwell, M. H. S. and McGill, W. J.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 177 (1994).
10. Gradwell, M. H. S. and McGill, W. J.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 2193 (1995).