



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

NR / BIIR 블렌드의
물성에 관한 연구



2019년 2월

부 경 대 학 교 산 업 대 학 원

응 용 화 학 공 학 과

최 임 철

공 학 석 사 학 위 논 문

NR / BIIR 블렌드의 물성에 관한 연구

지도교수 박찬영

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2019년 2월

부 경 대 학 교 산 업 대 학 원

응 용 화 학 공 학 과

최 임 철

이 논문을 최임철의 공학석사
학위논문으로 인준함.

2019년 2월



주	심	공학박사	이	봉	(인)
위	원	공학박사	이	원	기 (인)
위	원	공학박사	박	찬	영 (인)

목차

목차	i
List of Figures	ii
List of Tables	iv
제 1장 서론	1
제 2장 이론적 배경	4
제 3장 실험	10
제 4장 결과 및 고찰	17
제 5장 결론	50
참고 문헌	52

List of Figures

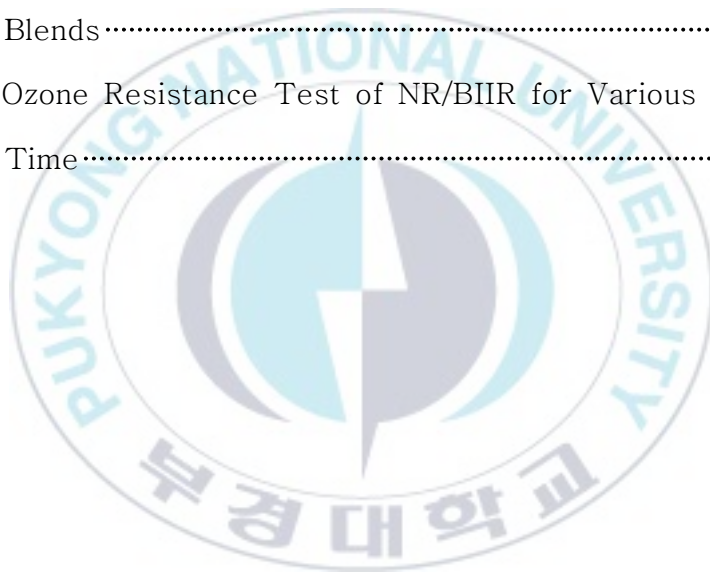
Figure 1. Structure of natural rubber	6
Figure 2. Structure of halogenated isobutylene isoprene rubber.....	9
Figure 3. Size of dumbbell die C	14
Figure 4. Cure curves of NR/BIIR blends.....	19
Figure 5. Maximum torque value of NR/BIIR blends.....	21
Figure 6. Scorch time(t_{10}) and optimum cure time(t_{90}) of NR/BIIR blends.....	22
Figure 7. Hardness of unaged and aged NR/BIIR blends at 100°C / 24hrs	26
Figure 8. Tensile strength of unaged and aged NR/BIIR blends at 100°C / 24hrs.....	27
Figure 9. Elongation at break of unaged and aged NR/BIIR blends at 100°C / 24hrs.....	28
Figure 10. Loss % of tensile strength and elongation at break of NR/BIIR blends after aging at 100°C / 24hrs.....	31
Figure 11. Heat build-up of NR/BIIR blends.....	33
Figure 12. Gas permeability coefficients of NR/BIIR blends.....	35
Figure 13. Photographs representing ozone resistance test of NR/BIIR blends at 50°C / 96hrs.....	38
Figure 14. TGA thermogram of NR/BIIR blends	41

Figure 15. DTG curve of NR/BIIR blends.....	42
Figure 16. Storage modulus(E') of NR/BIIR blends.....	45
Figure 17. Loss modulus(E'') of NR/BIIR blends.....	46
Figure 18. $\tan \delta$ of NR/BIIR blends.....	47
Figure 19. $\tan \delta$ of NR/BIIR blends at 60°C	48
Figure 20. Tg of NR/BIIR blends.....	49



List of Tables

Table 1. Basic Formulation of NR/BIIR Blends	12
Table 2. Mooney Viscosity and Cure Characteristics of NR/BIIR Blends	23
Table 3. General Properties of Unaged and Air-aged NR/BIIR Blends	29
Table 4. Ozone Resistance Test of NR/BIIR for Various Measuring Time	39



Study on the Properties of NR / BIIR

Im Cheol Choi

Department of Applied Chemical Engineering, Graduate School of
Industry,
Pukyong National University

Abstract

Natural rubber(NR) and bromo isobutylene isoprene rubber(BIIR) compounded with other formulation chemicals through polymer blending were manufactured via mechanical mixing method. After manufacturing of rubber vulcanizate with compression molding by hot press, and then cure characteristics, mechanical properties, ozone resistance and dynamic properties of NR/BIIR blends were subsequently measured. As the BIIR contents increased, maximum torque value decreased, however, optimum cure time and scorch time showed a tendency to increase. With loading of BIIR contents, hardness increased and at 75wt% of BIIR hardness showed maximum value and indicated a decreasing tendency at more than 75wt%. While tensile strength and elongation at break decreased with increasing of BIIR contents, however, at 75wt% of BIIR they showed minimum value, and then increased at more than 75wt%. In the ozone resistance test, cracks by ozone were not generated at more than 75wt% of BIIR.

제 1장 서론

두 개 또는 그 이상의 폴리머 블렌드는 최근에 상당한 중요성을 갖는 데 그 이유는 각각의 성분으로부터 얻을 수 없는 어떤 성질을 블렌드가 나타낼 수 있기 때문이다. 폴리머 블렌드의 물리적 성질은 일반적으로 폴리머의 성질, 블렌드 조성, 블렌드 형태학 등을 포함하는 많은 인자에 의하여 제어된다. 블렌드 형태학은 블렌드 상용성을 결정하는 지표로서 사용될 수 있다고 알려져 있다. 폴리머 블렌드계의 거동은 많은 관련된 연구 대상이 되고 있다^{1~4)}. 또한 폴리머 블렌드는 공유결합을 갖지 않는 이차적인 힘을 통하여 상호작용하는 구조적으로 상이한 폴리머의 물리적 혼합체이다. 대부분의 폴리머 블렌드는 비상용성인 것으로 알려져 있다. 이들 비상용성 블렌드는 두 가지 상 형태학, 좁은 상간물질, 상 경계에 걸쳐 약한 물리적·화학적 상호작용 및 약한 기계적 성질에 의하여 특징지어진다. 일반적으로 분산상의 작은 크기는 계의 블렌드 상용성의 주어진 수준을 나타내며 결과적으로 블렌드의 기계적 성질이 향상되었음을 보여준다^{5~7)}. 각 폴리머는 물질의 관점에서 각각 장점과 단점을 갖고 있다. 예를 들어 NR 또는 이소프렌고무(isoprene rubber, IR)는 우수한 기계적 성질을 갖지만 비교적 내유성이 약하고, 반면에 수소화 아크릴로니트릴 부타디엔고무(hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber, HNBR)은 정반대의 성질을 나타낸다. HNBR은 열적 열화 조건하의 석유제품 환경에서 우수한 내구성을 보인다는 사실이 일반적으로 받아들여지고 있다. 결과적으로 이들 두 가지 고무의 블렌딩은 양호한 내유성과 연관된 양호한 기계적 성질을 얻는 최상의 해결책 가운데 하나이다. 실제로 혼한 폴리머 블렌딩 과정은 내부 혼련기 또는 밀에서 수행된다. 분산상(미량 성분)은 혼련시간이 흘러감에 따라 점차적으로 잘게 부서지나 혼련강도가 증가하더라도 결코 분자 수준에

도달하지는 않는 것으로 알려져 있다. 보다 더 정확하게 말하면, 한편으로는 잘게 부서지는 과정으로부터, 다른 한편으로는 입자의 합쳐지는 현상으로부터, 폴리머 블렌드에 있어서 분산상의 평형입자 크기는 아래의 세 가지 경우에 점점 더 작아지게 된다. 즉 (i) 응력분야가 증가할 때, (ii) 매트릭스와 분산상 사이의 계면 표면에너지가 낮을 때, (iii) 분산상의 농도가 감소할 때 등이다⁸⁾.

천연고무(natural rubber, NR)는 폴리이소프렌 골격에 존재하는 탄소-탄소 이중결합에 기인하여 열적 성질 및 내오존성에 있어서 결점을 갖는다. 그러므로 NR의 내열성 및 내오존성은 열안정제 및 오존안정제로서 역할하는 다른 폴리머와의 블렌딩에 의하여 개선될 수 있다. 오늘날 NR은 재생가능한 자원에 기인하여 가장 중요한 재료이다. 게다가 NR은 고탄성, 높은 파단신율 및 높은 복원력 등과 같은 아주 양호한 성질을 보여준다. 그러므로 일상생활에 발견되는 타이어, 고무부품, 공업적 응용 고무 등 주요한 고무제품은 NR로 구성되어있다. 한편 NR은 Tg가 -70°C 이고 cis-1,4-polyisoprene의 화학구조를 가지고 있으며 약간의 지방산과 단백질을 함유하는 데 이것이 가황공정을 촉진시키는 역할을 한다. NR구조는 입체규칙성을 가지므로 낮은 온도에서 신장에 의하여 결정성을 나타낸다. 실제로 신장유도에 의한 결정화는 가황하기 전에 우수한 강도 또는 점착성을 부여하고 가황 후에는 변형이 큰 경우에 절단성장에 대한 높은 저항성을 부여한다. NR은 전단변형에 의하여 쉽게 균열이 일어나며, 전단응력이 크고 산소가 존재하는 경우에는 사슬절단이 촉진된다.

부틸고무(isobutylene isoprene rubber, IIR)는 이소부틸렌과 이소프렌의 공중합체이며, 브롬을 갖는 부틸고무의 개질된 형태인 브로모 부틸고무(bromobutyl rubber, BIIR)는 개질되지 않은 IIR보다 더 빠른 가황 반응성과 더 양호한 점착성을 갖는다. 또한 브로모 부틸고무(bromobutyl rubber, BIIR)는 타이어, 인너튜브, 타이어 인너 라이너, 보호재료 및 고무 타이어-경화 bladder 등에 널리 이용되는 할로젠화 IIR이다^{9~11)}. BIIR은 낮은

기체투과도, 열안정성, 산화안정성 및 강한 내화학성 등과 같은 IIR의 바람직한 특징 가운데 많은 것을 가지고 있으며 다른 한편으로는 IIR과 비교하여 블렌딩과 가황에 있어서 더 양호한 성능을 보인다^{12~14}). BIIR은 골격으로부터 HBr의 제거에 의하여 발생하는 이중결합의 생성에 기인하여 열적으로 불안정한 것으로 알려져 있다. 한편 BIIR은 용액 중에서 IIR의 브롬화를 통하거나 또는 건조된 IIR의 압출공정을 통하여 합성될 수 있다^{15,16}). 용액 중에서의 브롬화는 산업생산에 있어서 더 널리 채택되는 데 그 이유는 용액공정에 의하여 생산된 BIIR은 압출공정에 의하여 생산된 것보다 더 안정하고 균일하기 때문이다^{10,15}). 본 연구에서는 자동차 타이어의 인너 라이너에 적용되는 NR/BIIR 블렌드에 있어서 폴리머 베이스의 최적 비율을 얻기 위한 기초연구로서 BIIR고무 함량이 블렌드물의 미가류 및 동적 기계적 특성, 기체 투과도 등 전반적인 물성에 미치는 영향을 검토하였다.

제 2장 이론적 배경

2.1 천연고무 (Natural Rubber)

천연고무는 고무나무의 종류 중 하나인 헤비아 브라질리엔시스(*hevea brasiliensis*)를 접목하여 묘목으로 키워, 보통 5~7년 정도 자란 나무에 흠을 내어 수액인 라텍스(latex)를 컵에 모으게 된다. 이렇게 모은 라텍스는 불순물을 제거하고 아황산나트륨과 같은 응고방지제를 첨가하여 후처리 공장으로 보내지게 된다. 이를 다시 고무의 농도가 약 15%가 되도록 깨끗한 물을 투입하여 묽게 만들고 이 수용액에 포름산이나 아세트산을 가하여 고무만 응고시킨다. 응고된 라텍스는 세척 및 탈수 과정을 거쳐 시트상으로 만들어지고 이를 건조하여 천연고무를 얻어낸다.

보통 시중에서 볼 수 있는 천연고무는 약 94%의 고무 탄화수소를 함유하고 있으며, 기타 단백질 2%, 아세톤 가용분 2% 및 수분 0.5%, 회분 0.3% 등 비고무 성분 또한 함유한다. 소량의 수분은 고무의 소련작업이나 혹은 혼합 과정에서 증발하므로 고무의 물성에는 영향을 미치지 않는다고 한다. 아세톤 가용분은 고급 지방산 및 스테롤 혹은 스테롤의 에스테르 화합물로 지방산의 경우가 황활성제로 작용하게 되며, 스테롤은 노화방지제의 역할을 한다.

천연고무는 일정하게 녹는점은 없으나 130~140℃에서 연화하고, 150~160℃에서 심하게 점착성을 띄며 200℃ 정도에서 분해하기 시작하고 220℃에서 녹으며 270℃ 이상에서는 분해된다. 상온에서 인장속도가 14%/sec인 경우, 인장강도는 약 25kg/cm², 파단신율은 약 1200%이다. 또한 상온에서는 높은 탄성을 가지나 10℃ 이하에서는 서서히 결정화를 일으켜 불투명하게 된다. 천연고무는 저장기간 동안 공기 중의 산소와 빛에 의해 분자 사슬이 해중합하여 산화가 진행되어 5000Å 이하의 빛을 차단하여 고무의

변질을 막아야 한다. 보통 탄화수소류 및 할로겐화탄소류, 이황화탄소, 에테르류, 고급 케톤류, 고급 지방산에는 용해되나, 저급 케톤류, 저급 에스테르 및 알코올류 등에는 어느 정도 용해되지 않는 저항성을 가진다. 이러한 용제에 대한 적용은 고무를 팽윤시키는 데에 사용되며, 용제 중에 방치하게 되면 팽윤된 젤 중에서 가용성 고무가 추출되게 된다¹⁷⁾.

탄성체로서 범용적인 성질을 지니는 천연고무는 항공 우주분야, 방위 산업, 중장비 트럭 및 의료 분야 등 광범위하게 다양한 분야에서 소비되고 있다.



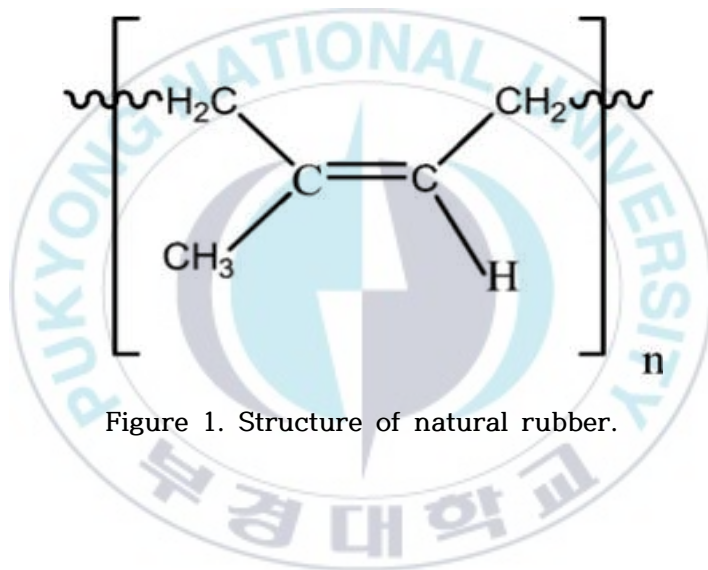


Figure 1. Structure of natural rubber.

2.2 IIR (Isobutylene–Isoprene Rubber)

IIR(Isobutylene–Isoprene Rubber)고무 혹은 부틸고무는 대부분 이소부틸렌이며 일부 소량의 이소프렌을 함유하고 있는 공중합체이다. NR, SBR, BR, NBR 등과 달리 IIR고무는 소량의 이중결합만 존재하는 포화도가 높은 고무로, 소량의 불포화된 부분인 이중결합이 가황에 필요한 자리를 제공한다.

2.2.1 BIIR (Bromo–Isobutylene–Isoprene Rubber)

IIR고무는 불포화도가 낮아 상대적으로 불포화도가 높은 NR, SBR, NBR, IR 등의 고무와 상용성이 낮아 이들 고무와 소량만 섞어도 가황제와 우선 반응하여 IIR고무는 매트릭스 상에서 미가황 상태가 된다. 반대로 불포화도가 높은 고무에 소량의 IIR고무가 혼입되면 가황물에 얇은 조각들이 보이는 Delamination 현상이 나타나므로 IIR고무와 이들 불포화도가 높은 고무와의 블렌드에 있어서 많은 제약을 받는다.

이와 같은 단점을 개량하기 위하여 소량의 이소프렌을 초저온에서 용액이온 중합하여 IIR고무를 제조한 다음 할로겐화를 통하여 만든 것이 할로겐화 부틸고무이며 BR을 작용시켜 그 함량이 1.9 ~ 2.1wt% 정도로 만든 것이 BIIR고무이다. 이렇게 BR원소를 작용시켜 만든 BIIR은 일반 IIR과 달리 불포화도가 높은 NR, SBR, BR, NBR 등의 고무와 블렌드 혹은 공가황(covulcanization) 시킬 수 있으며, 기존의 IIR과 동일한 컴파운딩 배합제와 가황계를 사용한다. 또한, 대부분의 특성은 IIR과 유사한 것이 특징이다.

포화도가 높은 BIIR은 노화특성인 내후성, 내유성 등이 우수하며, 또한 구조적 특성으로 낮은 기체투과도와 낮은 반발탄성의 특성을 지니고 있다. 물론, 고무 탄성체로서 저반발성은 불리한 성질일 수도 있으나, 역으로 생각한다면 다른 고무들이 가지지 못하는 충격 흡수성 및 에너지 흡수성이 뛰어나다고도 볼 수 있다.

IIR 고무의 이러한 특성들로 현재 자동차 타이어용 인너라이너와 인너튜브에 널리 쓰이고 있으며, 다양한 형태의 airbag, 진동을 줄여주는 방진고무 및 제진제 등에 사용되고 있다.



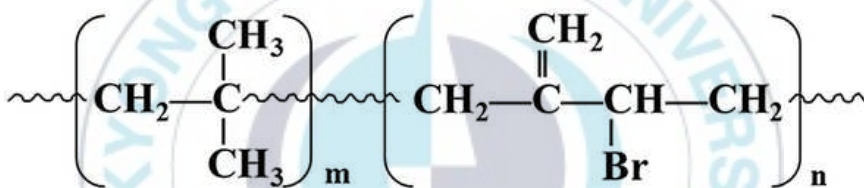


Figure 2. Structure of halogenated isobutylene isoprene rubber.

제 3장. 실험

3.1. 실험재료

본 실험에서는 NR은 TSR#20 grade 제품을 사용하였으며, BIIR은 Exxon 제품의 BIIR 2222를 사용하였다. 활성제로는 산화아연을 사용하였으며, 가교 시스템은 황(sulfur)과 가교촉진제로는 Dibenzothiazyl Disulfide(MBTS)을 사용하여 가황 반응 시켰다. 윤활제로서는 Stearic Acid가 사용되었으며 충진제로는 요오드 흡착량 90g/kg인 N-339 Grade를 사용하였다. 그리고 가소제로는 RAE Oil을 사용하였다.

3.2. 배합 및 시편 제조

본 실험에서 이용된 배합물은 1.6L의 밀폐식 혼합기 Banbury Mixer와 two open roll mill을 이용하여 2단계로 진행하였다. 배합과정은 1차 혼합과 2차 혼합으로 나누어 배합하였으며, Table 1에 도식화하였다. 1차 혼합에서는 가류제 및 촉진제를 제외한 고무 및 필러 등 모든 재료를 투입하여 배합고무(master batch)를 혼합한 후, 2차 혼합에서 가류제와 촉진제를 투입하여 최종 배합물을 얻었다.

NR과 BIIR 고무를 초기온도 80℃의 Banbury Mixer에 투입하여 30초 간 고무 파쇄 단계를 거친 후 필러를 투입하였다. 30초 후에는 기타 첨가제 등을 모두 투입하여 최종온도 150℃ 도달 후 배합을 종료하였다. 이 혼합물은 final batch 혼합을 위해 two open roll mill에서 sheet 형태로 만들었다.

1차 혼합한 master batch는 고무사슬이 재배열하고 고무가 냉각될 수 있도록 하루 동안 방치한 후 다시 internal mixer에 가류제와 촉진제를 투입하여 최종

final batch를 만들었다. 배합 간 배합물의 온도는 스코치를 방지하기 위하여 95℃ 미만으로 유지하였다. 최종 배합물은 시편을 만들기 쉽게 two open roll mill을 통해 3mm 정도의 두께로 sheet화 하였다.

제조된 NR/BIIR 혼합물의 조성비를 아래 Table 1에 나타내었다. T-1 및 T-5는 각각 NR 및 BIIR 단독이며 T-2, T-3, T-4는 순서대로 NR/BIIR의 비율을 75/25, 50/50, 25/75 wt%로 하여 혼합시킨 NR/BIIR 블렌드이다. 최종 배합 시편은 ASTM D 2048에 따라 Rheometer (Alpha ODR 2000)를 이용하여 160℃에서 가황특성을 평가하였으며, 적정 가황시간(t_{90})을 산출하여 hot press를 이용한 압축성형법으로 시험시편을 제조하여 인장강도, 경도 및 기계적 물성을 측정하였다.



Table 1. Basic Formulation of NR/BIIR Blends(phr)

Description	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
NR	100	75	50	25	—
BIIR	—	25	50	75	100
Carbon Black N-339	50	50	50	50	50
Zinc Oxide	5	5	5	5	5
Stearic Acid	3	3	3	3	3
Sulfur (Oil 1%)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
MBTS	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Total	161.1	161.1	161.1	161.1	161.1

3.3. 시험 방법

3.3.1. Rheometer 측정

배합된 시편은 Rheometer(Alpha ODR 2000)를 이용하여 160℃에서 가교도를 측정하였다. 또한, 가공 용이성과 공정 안정성은 Mooney Viscometer(Alpha MV 2000)를 이용하여 100℃에서 점도를 측정함으로써 평가 할 수 있었다.

3.3.2. 기계적 물성

경도는 shore a type으로 일정한 하중으로 고무 가황체의 표면을 압입 할 때의 고무가 국부적으로 저항하는 국부소성변형에 대한 저항력으로 정의할 수 있다. 시편은 두께 6mm 이상의 평평한 블렌드 가황체를 Spring식 경도 시험기(shore a type)를 사용하여 측정하였다. 인장특성은 ASTM D412에 따라 시험편의 형상 및 치수를 아령 3호(dumbbell die C)를 사용하여 측정하였으며, 노화 전후를 비교하기 위해 노화조건은 공기 중에 100℃ 온도 하에서 24시간 동안 노화를 진행한 후에 경도 측정 및 인장 실험을 하였다. 실험에서 사용된 UTM(universal testing machine, Instron 3366, USA)는 1000N의 load cell로 상온 25℃ 하에서 500(± 25)mm/min 의 인장 속도를 적용하여 인장강도(tensile strength)와 파단신율(elongation at break)을 측정하여 기계적 물성을 평가 하였다.



모양	형별	평행 부분 너비 (mm)	평행 부분 길이 (mm)	평행 부분 두께 (mm)	눈금 거리 (mm)
아령	3호	5	20	3이하	20

Figure 3. Size of dumbbell die C.

3.3.3. 발열 특성

블렌드 가황체의 반복 압축에 따른 내부 발열은 UESHIMA FT-101 heat build-up tester를 이용하였다. ASTM D623 기준으로 시험편은 지름 $17.8 \pm 0.1\text{mm}$ 높이 $25.0 \pm 0.15\text{mm}$ 인 실린더 모양을 사용하였다. 평가는 온도 50°C 에서 4.45mm 의 일정한 진폭으로 진동수 30Hz 및 압축 하중 24lbf 을 가하여 25분 동안 평가를 진행하였으며, 이 때 시편 내에 발생하는 열을 thermocouple로 측정하였다.

3.3.4. 기체 투과도

NR/BIIR 블렌드 가황체의 기체투과도 시험은 KS M ISO 2556에 따라 측정범위가 $10 \sim 10,000\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 인 gas transmission rate tester(Toyoseiki社 model BT-3)을 이용하였다. 평가 시편은 접합, 위축 및 가공 없는 크기 $50\text{mm} \times t0.5\text{mm}$ 인 가류 시편을 사용하였다. 시편을 high cell과 low cell 사이에 두고 평가 온도 65°C 에서 진공 상태로 만들어 high cell에 산소를 주입하여 투과된 산소에 의한 high cell 및 low cell과의 압력 변화를 측정하여 기체 투과 속도 및 기체 투과 계수를 측정하였다.

3.3.5. 내오존성

고무는 동적 혹은 정적 상태에서 신장 시 공기 중 미량 존재하는 오존에 의해 신장 방향과 수직 방향으로 균열이 발생하는 데, 균열의 수, 크기, 깊이는 오존의 농도 및 신장율, 오존 환경에서의 방치 시간에 의존한다. 내오존성 시험은 평행 부분 길이 50mm , 폭 10mm , 두께 2mm 의 아령 1호 시험편을 지그에 체결하여

20% 신장시켜 실온에서 최소 24hrs 이상 방치 후 오존농도 50pphm(parts per hundred million) 및 온도 40℃로 설정된 챔버에서 오존 노화시간에 따른 균열 상태를 관찰하여 기록하였다.

3.3.6. 열적 안정성

10~15mg의 블랜드 가황체 샘플을 채취하여, Perkin Elmer社 Pyris 1 TGA (thermogravimetric analyzer)를 이용하여 가황체의 온도에 따른 열 안정성을 분석하였다. 분석 조건은 질소 분위기에서 승온속도 20℃/min로 하여 0~550℃까지 1차 분해한 후, filler인 카본블랙을 분해하기 위해 산소 분위기로 전환하여 550~900℃까지 평가하였다.

3.3.7. 동적 기계적 특성

동적 기계적 성질을 나타내는 storage modulus(E'), loss modulus(E'') 그리고 viscoelasticity($\tan \delta$)는 가로 5mm, 세로 15mm, 두께 2mm의 시편을 Gabo社의 DMTS(dynamic mechanical thermal spectrometer) Eplexor 500N 장비를 사용하여 측정하였다. 측정 조건은 액체질소를 충전하여 -80℃부터 70℃까지의 온도범위로 승온속도는 5℃/min의 조건으로 10Hz에서 행하였다.

제 4장 결과 및 고찰

4.1. 가교특성

NR/IIR 블렌드 조성을 달리하여 제작한 가황체를 ASTM D 2048에 따라 rheometer (Alpha ODR 2000)를 이용하여 160℃ 조건에서 가교특성 실험결과를 Table 2 및 Figures 4~6에 나타내었다. 고무 배합물에 투입된 황은 약 120℃ 이상에서 황의 분해에 의해 고무와 고무간 가교결합을 하게 되는데, 가교결합에 의해 배합물은 3차원의 그물형 망상구조를 형성하게 되면서 가황반응이 진행된다. 가황반응이 진행되면 배합물의 점도는 증가하게 되고 ODR 측정 시 torque는 커지게 된다. 즉, 일반적인 가황곡선은 시간이 지남에 따라 가교결합에 의한 가교 밀도 상승으로 torque가 증가하는 경향을 보이게 된다.

Figure 4에 보이는 가황곡선은 rheometer를 이용해 얻어진 실험결과이다. rheometer는 시편 중심에 회전판을 놓아 일정한 변위(회전각)로 주기적으로 회전시켜 저항하게 되는 힘, torque를 시간에 대한 함수로 나타낸다. torque는 보통 가황도에 비례하게 되며 아래의 식을 이용하여 계산 할 수 있다.

$$\text{Degree of Crosslinking (\%)} = T(t) - \frac{T_{\min}}{(T_{\max} - T_{\min})} \times 100$$

$T_{\max}$: 최대 torque 값

$T_{\min}$: 최소 torque 값

$T(t)$: 가황시간 t 에서의 torque 값

Figure 4에 나타난 것처럼 NR/BIIR 블렌드의 비율은 각각 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 및 0/100이며, NR/BIIR 블렌드 및 BIIR 고무는 시간이 지남에 따라 토크 값이 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 ODR 측정온도 160℃에서 황이 분해가 일어나고 시간이 지남에 따라 황에 의한 가교 결합을 형성하여 가교밀도가 증가하는 것을 알 수 있다. 반면에 NR고무가 단독으로 사용된 경우 시간이 지남에 따라 MH(최대 토크 값)에 도달 후 토크 값이 하락하는 것을 확인 할 수 있다. 이는 시간이 지남에 따라 가교가 일어나면서 가교밀도가 증가하다가 MH(최대 토크 값) 이후에는 가교된 NR고무 사슬 간 sulfur 결합이 고온에서 장기적으로 노출되어 열화 현상이 일어나 crosslink density가 저하한 것으로 보인다. ^{18~20)}



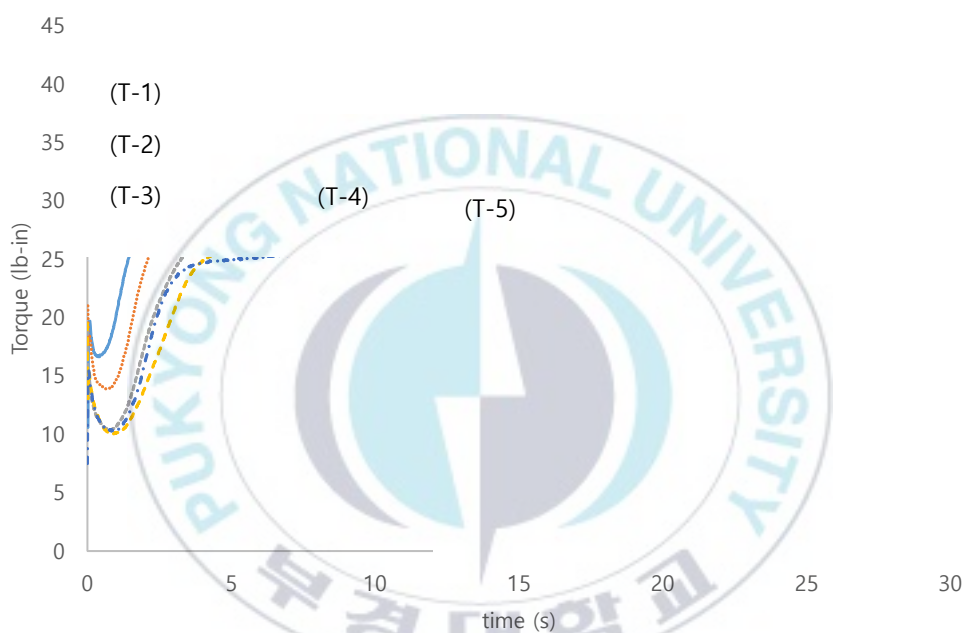


Figure 4. Cure curves of NR/BIIR blends.

NR 고무는 가황 및 열 노화 조건에서 isoprene 단위가 기존에 cis 구조에서 열적으로 안정한 trans 구조로 이성질화 된다. reversion 또는 열 노화에 따른 탈황화 이후에도 cis-1,4 구조로 회복되지 않고 trans-1,4 구조로 유지가 되며, 시간이 지날수록 cis구조는 감소하며 trans의 구조는 점점 증가하게 된다. 즉, 고온에서 초기 대비 trans 구조의 지속적인 증가에 의해 MH(최대 토크 값) 도달 이후로 토크 값은 하락하는 것으로 볼 수 있다.²¹⁾

Figure 5에는 MH(최대 토크 값)를 측정한 결과를 나타내었다. NR 고무 단독이 상대적으로 가장 높은 MH(최대 토크 값)를 나타내는 것을 확인할 수 있는데, 이는 NR 고무 내의 주쇄 사슬에 존재하는 불포화 이중결합이 BIIR 고무 대비 상대적으로 많아, NR고무의 반응성에 의한 광범위한 가교가 일어났음을 알 수 있으며, NR/BIIR 블렌드에서 BIIR 함량이 많아질수록 가교밀도는 하락하며 MH(최대 토크 값) 또한 선형적으로 하락하는 것을 볼 수 있다.

Figure 6에서는 NR/BIIR 블렌드 조성비에 따른 스코치 시간(scorch time : t_{10}) 및 최적 가황시간(optimum cure time : t_{90})의 측정 결과이다. 그림에서 보이는 것처럼 BIIR의 함량이 증가함에 따라 스코치 시간과 최적 가황시간은 길어지는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향을 보이는 이유 또한 BIIR 대비 상대적으로 NR 고무의 주쇄에 불포화 이중결합이 많기 때문으로 볼 수 있다. NR고무의 높은 반응성이 가황을 촉진하게 되고 BIIR의 함량이 증가할수록 반응성은 낮아지며 스코치 시간과 최적 가황시간은 점점 지연되게 된 것으로 판단된다.

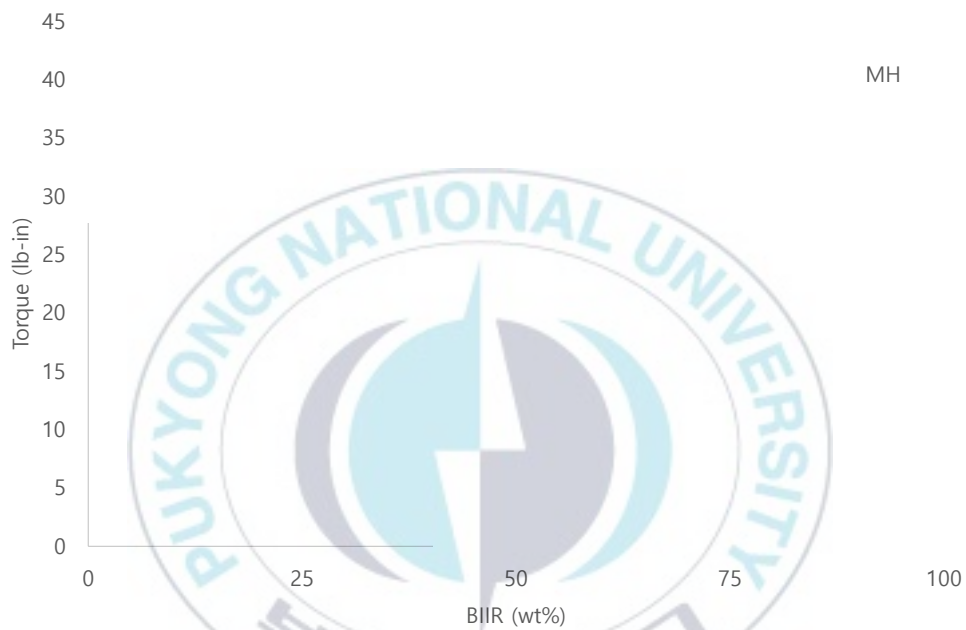


Figure 5. Maximum torque value of NR/BIIR blends.

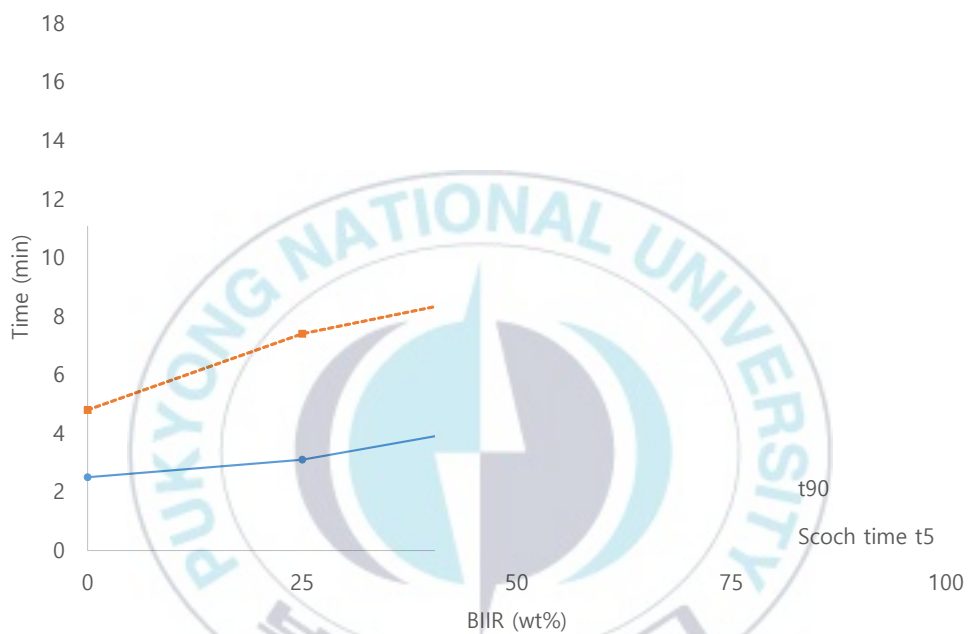


Figure 6. Scorch time(t_{10}) and optimum cure time(t_{90}) of NR/BIIR blends.

Table 3. Mooney Viscosity and Cure Characteristics of NR/BIIR Blends

			T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
Mooney Viscosity	-		133	118	89	89	94
Scorch Time (140°C)	t ₁₀	min	2.7	3.4	4.6	5.8	7.3
	ML ^{a)}	lb-in	16.7	13.9	10.4	10.1	10.3
ODR (160°C)	MH ^{b)}	lb-in	39.8	38.3	35.4	31.1	29.8
	t ₁₀	min	0.9	1.2	1.5	1.7	1.5
	t ₅₀	min	1.9	2.3	2.8	3.0	2.4
	t ₉₀ ^{c)}	min	4.8	7.4	8.9	13.4	16.6

a) : Minimum torque value (lb-in)

b) : Maximum torque value (lb-in)

c) : Optimum cure time (min)

4.2. 기계적 물성 및 내열노화 특성

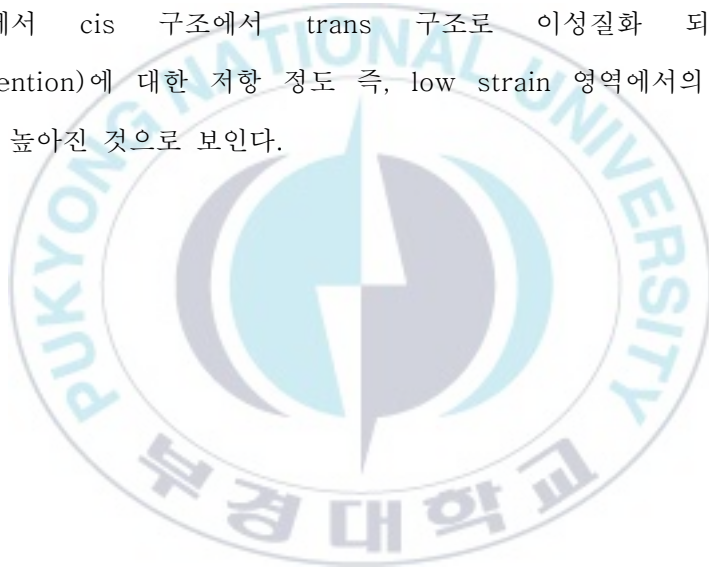
NR/BIIR 고무 블렌드 배합물로부터 제작된 노화시키지 않은 일반 시편과 온도 100℃의 챔버 내에서 24시간 노화를 진행한 시편의 기계적 물성을 Table 3에 나타내었다. Figure 7에는 NR/BIIR 블렌드계에서 노화시키지 않은 일반 시편과 노화시킨 시편의 경도 변화를 나타내었다. 그림으로부터 알 수 있는 것처럼 BIIR 고무의 첨가량이 75wt% 일 때까지 경도가 증가하여 NR/BIIR 블렌드의 혼합비가 25/75wt%에서 최대값을 보인 후, 순수 BIIR 고무는 경도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 노화시키지 않은 것과 노화시험을 행한 것 모두 유사한 경향을 보였다.

보통 두 계의 블렌드의 경우, 두 계가 상용성이 좋다면 그 두 계의 평균 혹은 그 이상의 물성을 얻을 수 있다. 순수 BIIR은 순수 NR 대비 경도가 높는데, NR/BIIR 블렌드의 경우 순수 NR에 BIIR의 함량이 높아질수록 경도가 높아지는 것은 확인했으나, 혼합비가 50/50, 25/75 wt%로 높아질수록 순수 BIIR보다 더 높은 경도를 나타내며 그 경향이 선형적인 모습을 보이지 않았다. 이는 Figure 8의 인장강도 및 Figure 9의 신율 또한 마찬가지로 물성의 경향이 선형적이지 않으며, 특히 Figure 9의 신율은 순수 NR 및 BIIR 보다 더 낮은 물성을 나타내는 것을 볼 수 있다.

이는 NR 과 IIR 고무와의 좋지 못한 상용성으로 인한 결과라고 볼 수 있다. 일반적으로 부틸고무는 불포화도가 낮아 비교적 불포화도가 높은 NR 고무와 상용성이 낮다. NR/BIIR 블렌드 내에서 불포화도가 높은 NR 고무가 가황제 및 촉진제와 우선 반응하여 BIIR 고무는 충분히 가황이 되지 못한 상태가 된다. 충분한 가황 시간을 주더라도 블렌드에서 두 상으로 분리되어 경도는 순수 NR 및 BIIR의 평균보다 높게 나오고 인장강도는 NR과 BIIR의 평균대비 낮은 값을

가지며, 신율은 순수 NR 및 BIIR 보다도 낮은 물성 결과를 보여준 것으로 판단된다.^{22,23)}

가열 노화시험은 공기 중에서 열에 의해 고무의 산화를 가속화를 시키며 산화에 의한 경화로 인해 가황체는 일반적으로 경도 및 인장강도는 증가하며 연신율은 하락하게 된다. NR/BIIR 블렌드의 경우, 순수 NR 고무에 BIIR 고무를 첨가량이 증가할수록 노화된 시편의 물성과 노화시키지 않은 것과의 물성차이가 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 앞서 가황특성에서 언급했듯이, NR이 가황 및 열 노화 조건 하에서 cis 구조에서 trans 구조로 이성질화 되면서 움푹 들어감(indentation)에 대한 저항 정도 즉, low strain 영역에서의 modulus는 감소되어 높아진 것으로 보인다.



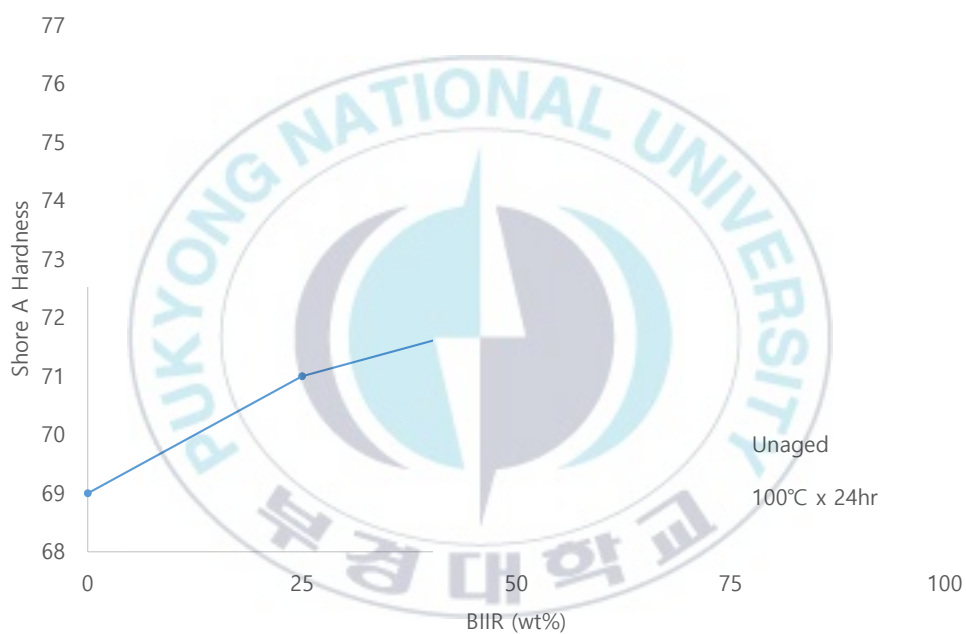


Figure 7. Hardness of unaged and aged NR/BIIR blends at 100°C / 24hrs.



Figure 8. Tensile strength of unaged and aged NR/BIIR blends at 100°C / 24hrs.



Figure 9. Elongation at break of unaged and aged NR/BIIR blends at 100°C / 24hrs.

Table 3. General Properties of Unaged and Air-aged NR/BIIR Blends

Measurement Condition: Unaged					
Item	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
Hardness ^{a)}	69	71	72	74	72
Tensile Strength ^{b)}	203	179	170	159	166
Elongation ^{c)}	360	330	320	300	420
Measurement Condition: 100°C x 24hrs					
Item	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
Hardness ^{a)}	73	74	75	76	73
Tensile Strength ^{b)}	104	103	113	138	161
Elongation ^{c)}	210	210	230	250	390

a) : Shore A Hardness

b) : Tensile Strength (kgf/cm³)

c) : Elongation at break (%)

Figure 10에는 노화시키지 않은 시편 및 100℃의 오븐에서 24시간 동안 가열 노화시킨 시편의 인장강도와 파단신율의 감소율을 나타내었다. NR은 주쇄에 이중결합 함량이 BIIR보다 상대적으로 많이 가지고 있어 반응개시 속도가 빠르다고 볼 수 있다. 따라서 NR/BIIR 블렌드에서 NR 함량이 줄어들고 BIIR 함량이 증가함에 따라 가교밀도는 감소하며 이에 따른 고온에서의 열분해(scission)로 인한 물성 저하도 감소하는 것을 알 수 있다²⁴⁾.





Figure 10. Loss % of tensile strength and elongation at break of NR/BIIR blends after aging at 100°C / 24hrs.

4.3. 발열특성

고무에 응력을 통한 변형을 가하게 되면 고무의 점탄성적 거동의 결과로 변형에 사용된 에너지는 열적 에너지로 변환한다. 이는 고무의 점탄성적 특성의 점성효과에 의해 hysteresis 영역에 해당하는 부분이 열에너지로 변환된 것이다. 금속 등 다른 물질과 달리 열전도도가 낮은 고무는 발생된 열에너지를 외부로 배출하지 못하고 내부에 응축되어 고무의 피로파괴로 이어지게 된다.

Figure 11에는 NR/BIIR 블렌드 가황체의 반복응력에 의한 발열특성을 나타내었다. BIIR 함량이 증가함에 따라 선형적으로 온도는 증가하며 BIIR 단독 영역에서 가장 높게 나타났다. 이는 NR 고무가 BIIR 대비 상대적으로 분자 구조상 탄성 특성이 우수하다는 것을 알 수 있다. NR과 달리 BIIR 고무에 달린 측쇄기는 상대적으로 입체 장애를 가지게 되는데, BIIR 함량이 높아질수록 구조적으로 입체 장애가 커져 분자 사슬의 유연성은 떨어지고 이에 따른 마찰의 증가로 hysteresis가 크게 발생하기 때문인 것으로 판단된다.



Figure 11. Heat build-up of NR/BIIR blends.

4.4. 기체 투과도 특성

고분자 표면에서의 기체 투과 메커니즘은 기체 분자가 접촉하고 있는 고분자 표면에서 용해되어 기체 분자들이 고분자 내로 침투 및 확산되는 과정으로 진행된다. 따라서 기체 투과도는 용해도 및 확산속도에 큰 영향을 받으며, 이는 고분자의 화학구조, 결정화도 및 기체분자와 상호 인력이 주요 인자가 된다. 보통 기체 투과도가 낮은 고분자는 방향족 에스테르, 이미드, 아마이드 또는 비닐 타입의 반복단위를 주쇄에 가지는 분자 혹은 니트릴기 및 할로젠을 측쇄에 가지는 경우가 많으며 이는 분자 - 분자 간 매우 강한 인력을 가지고 있다.

Figure 12에 BIIR 블렌드양 증가에 따른 가황체의 기체 투과도를 나타내었다. 일반적으로 순수한 BIIR의 내기밀성은 NR에 비하여 실제 타이어 주행 시 타이어 표면의 온도인 65℃에서 기체를 투과시켰을 때 약 8배 정도가 우수하다고 알려져 있다.²⁵⁾ 이는 BIIR의 약 98wt% 이상이 이소부틸렌으로 구성되어 있는데, 이소부틸렌에 붙어있는 두 개의 메틸기가 주쇄 사슬 사이의 빈 공간을 채우고 있다. 이러한 메틸기의 입체장애에 의해 열운동이 작아지게 되고 이에 따라 기체투과도가 작아지게 된다.

Figure 12에서 나타난 바와 같이 BIIR이 증량됨에 따라 가스투과도는 점진적으로 낮아지는 것을 알 수 있으며, 이는 타이어의 inner liner와 같이 내기체투과성을 요구하는 가황체를 제조시에는 NR에 BIIR의 블렌드를 통해 차폐성을 확보할 수 있음을 알 수 있다.



Figure 12. Gas permeability coefficients of NR/BIIR blends.

4.5. 내오존성

Table 4와 Figure 13은 20% 신장된 시편을 오존 농도 50pphm 환경에서 노출시간에 따른 오존 저항성을 평가하였다. 일반적으로 이중결합을 가지는 불포화 고무는 오존에 노출될 시 고무 표면에 기계적인 손상을 가져오고 이는 균열 등을 발생시켜 고무의 기계적 물성을 크게 저하시킨다. 고무의 오존에 의한 노화 메커니즘은 대기 중의 오존이 올레핀 화합물 내의 이중결합과의 반응에 의해 primary ozonide를 생성하고 불안정한 산소-산소 간의 결합은 쉽게 끊어져 CH_2OO 중간생성물이 생성된다. 생성된 CH_2OO 중간생성물은 biradical인데 이 또한 excited된 상태로 불안정하여 두 개의 radical이 서로 옆에 있으면 radical끼리 결합하여 aldehyde 혹은 ketone을 생성하게 된다. 보통 오존이 고무와 반응하여 고무 분자쇄를 절단하게 되면, 분자쇄 말단이 재결합하면서 균열을 발생하지 않는데, 내오존시험의 경우 시편을 신장하여 시험을 진행하기 때문에 분자쇄의 재결합이 불가능하게 되고 지속적으로 균열은 성장하게 된다. ^{26~30)}

본 실험에서 사용된 NR은 주쇄에 이중결합이 많은 대표적인 디엔계 고무로 오존에 대한 저항력이 굉장히 낮다. 시험시작 24시간 경과 후 순수 NR 및 NR/BIIR 블렌드에서 순수 NR 및 NR 비중이 많은 NR/BIIR 비 75/25 및 50/50의 블렌드에서 균열이 발생한 것을 관찰 할 수 있었다. 또한 오존에 노출되는 시간이 증가할수록 그 균열의 크기는 NR/BIIR 블렌드 50/50이 가장 컸으며, 75/25, 순수 NR의 순으로 크기는 작았다. 균열의 개수는 역으로 순수 NR이 가장 많았으며, NR/BIIR 블렌드 75/25, 50/50로 BIIR wt%가 많을수록 균열의 수는 작아졌다. 우선 순수 NR보다도 NR/BIIR 블렌드가 균열이 더 크게 발생한 것은 기계적 물성에서 블렌드의 물성이 하락한 것과 같이 NR과 BIIR의

낮은 상용성에서 비롯된 것으로 판단된다. 상용성이 좋지 못한 두 고무는 matrix상에서 고무 분포되지 못하게 된다. 따라서 순수 NR의 경우는 시편 전체적으로 균열이 발생하여 균열의 수는 가장 많았으나, 오히려 블렌드의 경우는 균열의 발생은 시편에서 국부적으로 발생하여 균열의 수는 적으나 그 균열의 크기는 순수 NR 시편보다도 상대적으로 큰 것을 알 수 있었다.

반면, NR 보다 BIIR이 많은 NR/BIIR 블렌드 비 25/75 및 순수 BIIR의 경우는 시험 종료 92시간까지 어떠한 균열도 발생하지 않았다.



T1 - 24hr	T2 - 24hr
T1 - 48hr	T2 - 48hr
T1 - 72hr	T2 - 72hr
T1 - 96hr	T2 - 96hr

Figure 13. Photographs representing ozone resistance test of NR/BIIR blends at 50°C / 96hrs.

Table 4. Ozone Resistance Test of NR/BIIR for Various Measuring Time

Test time	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
24hours	C1	C2	B3	NC	NC
48hours	C1	C3	B3	NC	NC
72hours	C1	C4	B4	NC	NC
96hours	C1	C5	B5	NC	NC

4.6. 열적 안정성

NR/BIIR 블렌드 가황체의 샘플을 채취하고 이를 TGA를 이용하여 온도에 따른 열적 안정성(분해 거동)을 측정할 수 있었으며 그 결과를 Figure 14~15에 나타내었다.

Figure 14에서 500℃ 이하의 초기 분해온도에서의 변화는 유기물 영역에 대한 변화로, NR에서 BIIR의 함량이 증가할수록 NR TGA thermogram에서 BIIR TGA thermogram으로 shift되는 현상을 볼 수 있다. 즉, 블렌드 가황체의 고무영역에서의 분해온도가 증가되는 것으로 보아 열적 안정성이 향상되는 것을 알 수 있다. 또한 TGA 그래프를 온도에 대해 미분하여 표시한 DTG 그래프인 Figure 15을 보면 NR의 분해 온도가 BIIR 대비 낮으며, 순수 NR 및 BIIR 대비 NR/BIIR 블렌드의 경우 분해하는 온도 범위가 넓게 측정된 것을 볼 수 있다.



Figure 14. TGA thermogram of NR/BIIR blends.

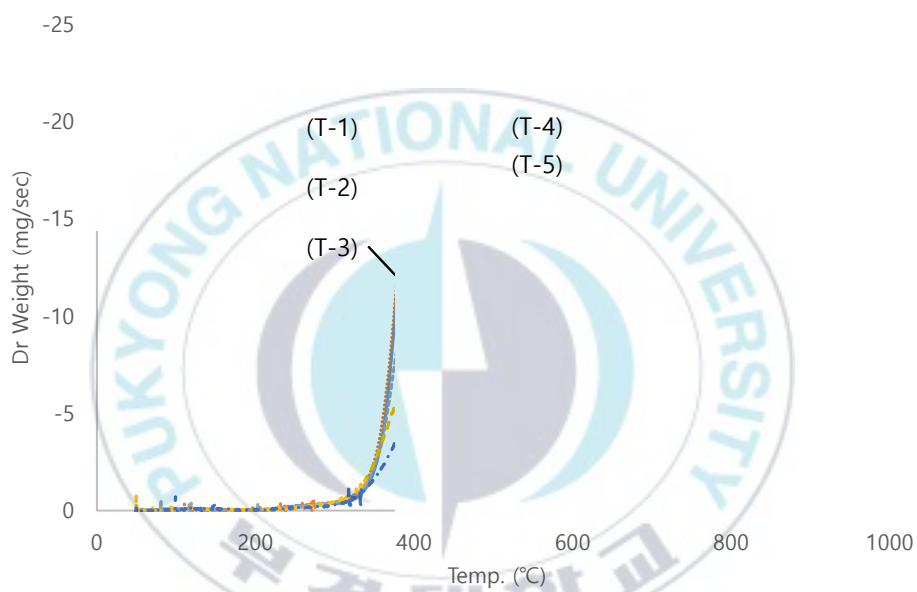


Figure 15. DTG curve of NR/BIIR blends.

4.7. 동적 기계적 특성

NR/BIIR 블렌드의 온도 변화에 따른 저장탄성율(storage modulus, E'), 손실탄성율(loss modulus, E'') 및 손실탄성율에서 저장탄성율을 나눈 $\tan \delta$ 등 동적 기계적 특성의 변화를 Figure 16~20에 나타내었다. 동적 기계적 특성은 DMTS (dynamic mechanical thermal spectrometer) 장비를 사용하여 측정함으로써 점탄성을 구할 수 있으며, 이러한 점탄성은 다음과 같은 매개변수로 정의할 수 있다.

$$E' = E^{\circ} \cos \delta, E'' = E^{\circ} \sin \delta$$

$$\tan \delta = E'' / E'$$

타이어와 같이 고무로 만들어진 고분자 물질은 온도 및 주파수에 따라 탄성율이 변화한다. 일반적으로 고분자 물질은 온도가 낮은 저온에서는 고체와 같이 단단한 유리상태(glassy state)를 나타내고 온도가 높아진 고온에서는 고무상태(rubbery state)의 특성을 가진다. 이때 glassy한 유리상태에서 rubbery한 고무상태로 전이하는 즉, 두 상태가 공존하는 온도 영역을 유리전이온도(T_g)라고 부르며 이러한 T_g 는 타이어에서의 저온 특성 및 마모 특성과 밀접한 상관관계를 가진다.

$\tan \delta$ 는 점성과 탄성의 비로 에너지의 손실을 나타낸다. 점탄성 특성인 $\tan \delta$ 는 타이어의 주요한 특성인 저온 특성, 마모, 연비 및 제동 특성 등과 밀접한 관계를 가지고 있다. 보통 60℃ $\tan \delta$ 값은 대부분의 타이어 회사에서 타이어의 주행 중 에너지손실, 회전저항(rolling resistance)을 예측하는 척도로 사용하며 이는 $\tan \delta$ 값이 낮을수록 hysteresis 특성이 낮아지고 고무의 탄성 특성이 커짐으로써 동일한 일을 하는 데에 에너지 손실이 적어 회전저항이 낮다는 것을 의미한다.³¹⁾

순수한 NR의 경우 T_g 부근에서 E' 값의 급격한 감소와 E'' 및 $\tan \delta$ 의 peak를 각각 Figure 16~18에서 관찰할 수 있다. Figure 18에서 알 수 있는 것처럼 순수한 NR 및 BIIR의 경우 각각 약 -46°C 와 -36°C 부근에서 damping이 크게 나타나며 이는 각 고무의 T_g 를 의미한다. 순수 NR에서 BIIR의 함량이 증가할수록 고온 쪽으로 블렌드의 T_g 가 shift하는 것을 볼 수 있다. Figure 19에서는 60°C 에서의 BIIR 증가에 따른 $\tan \delta$ 값의 변화를 나타내었다. 60°C 에서 BIIR 함량 증가에 따라 $\tan \delta$ 값은 선형적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 타이어상에서 회전저항이 높아 연비성능은 불리하게 작용할 수 있다는 것을 의미한다.³²⁾

구조상 주사슬에 곁가지를 가지는 BIIR은 NR대비 상대적으로 동적인 변형 아래에 사슬 유동에 따른 에너지 손실이 많이 발생하게 되며, hysteresis 발생에 의한 손실탄성율이 높게 발생하여 $\tan \delta$ 또한 높아진 것으로 보인다. 즉, $\tan \delta$ 는 고무 사슬의 미세구조에 크게 의존한다는 것을 알 수 있다.

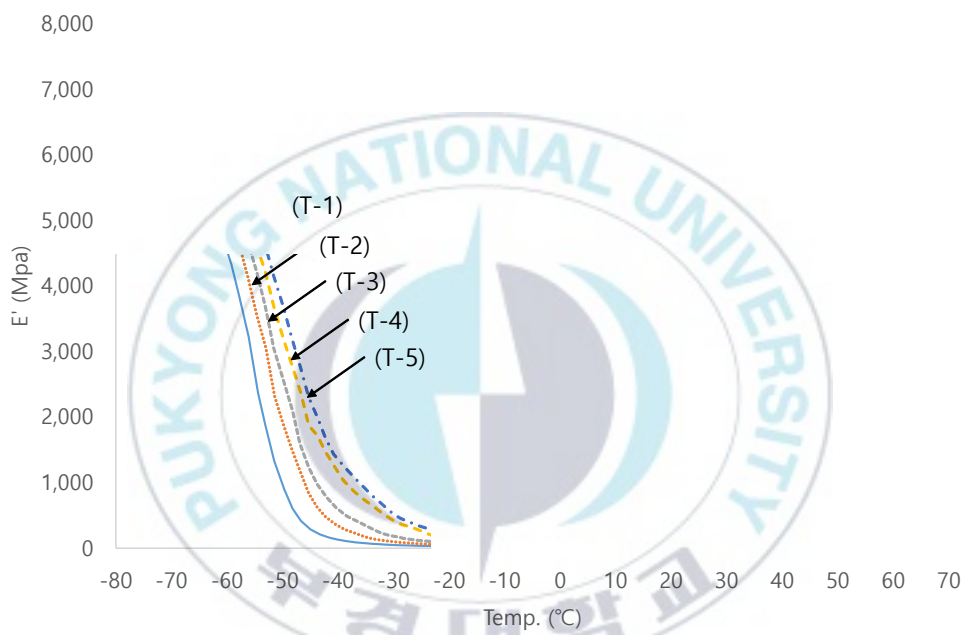


Figure 16. Storage modulus(E') of NR/BIIR blends.

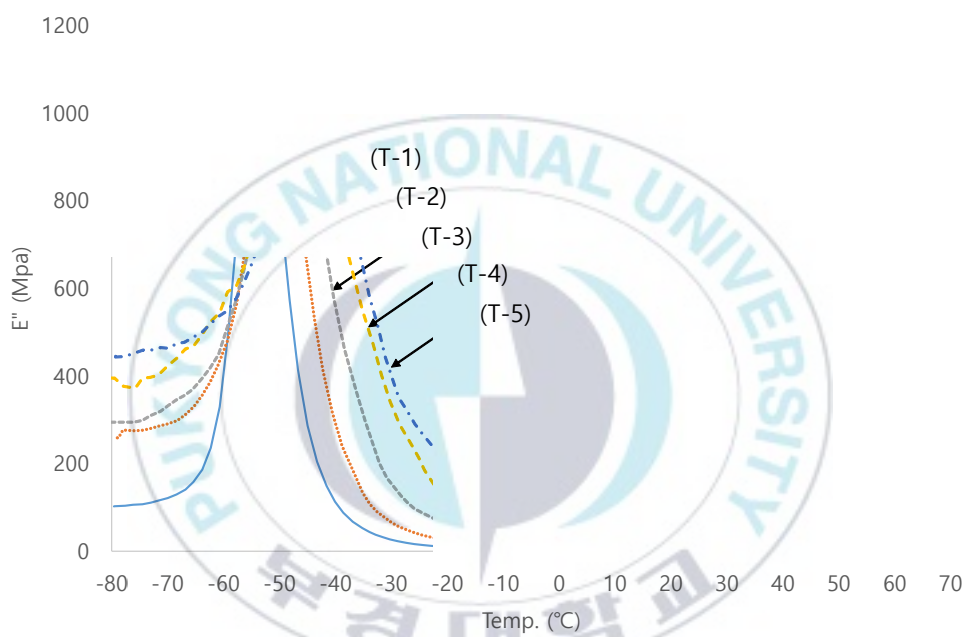


Figure 17. Loss modulus(E'') of NR/BIIR blends.

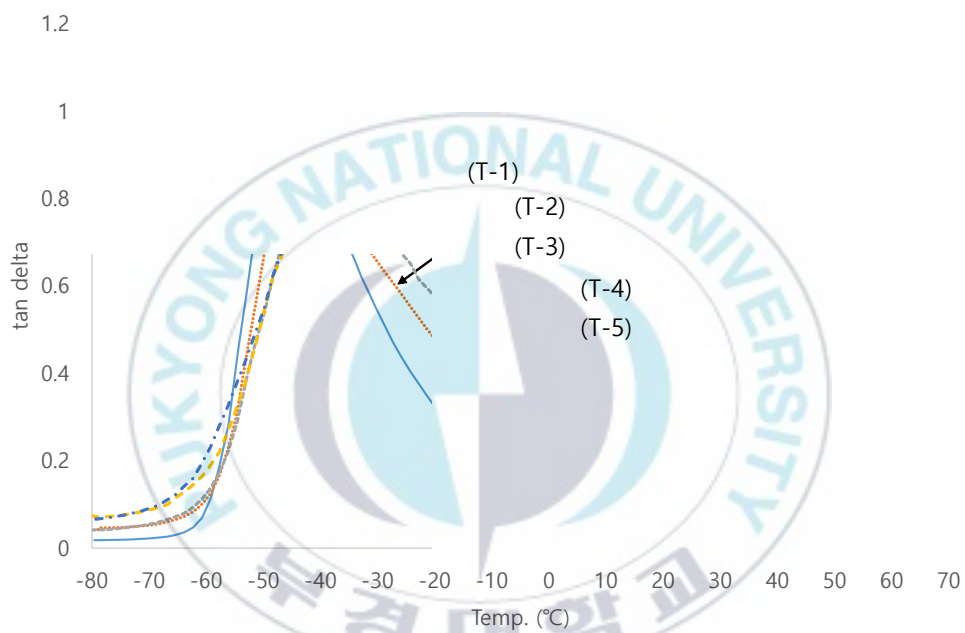


Figure 18. $\tan \delta$ of NR/BIIR blends.



Figure 19. $\tan \delta$ of NR/BIIR blends at 60°C.



Figure 20. T_g of NR/BIIR blends.

제 5장 결론

본 연구에서는

먼저 기계적 혼합 방법으로 NR과 BIIR을 기타 배합약품들과 함께 polymer 블렌드 법에 따라 혼합하였다. 미가황 고무의 경화 거동을 분석하기 위해 혼합물을 rheometer를 이용하여 미가류 특성을 측정하였으며, 압축 성형법으로 가류시편을 제조하여 기계적 물성 및 기체 투과도, 내오존성, 동적 기계적 특성 등 여러 가지 물성을 측정하여 아래와 같은 결과를 얻을 수 있었다.

NR과 BIIR의 블렌드에 있어서,

1. BIIR의 함량이 증가할수록 미가류 특성인 최적 가황시간은 증가하는 것을 알 수 있었다.
2. BIIR의 함량이 증가할수록 최대 torque값은 작아지고 스코치 시간은 최적 가황시간과 동일하게 지연됨을 알 수 있었다.
3. 경도는 BIIR 함량이 75%까지 증가하여 최대값을 보인 후, 순수 BIIR에서 감소하였다.
4. 인장강도 및 신장율은 BIIR 함량이 75%까지 하락하여 최저값을 보인 후, 순수 BIIR에서 증가하는 경향을 볼 수 있었다.
5. 열노화에 의한 기계적 물성은 BIIR 함량이 증가할수록 인장강도 및 신장율의 감소율은 감소하였다.
6. 발열특성은 BIIR 함량이 증가함에 따라 선형적으로 증가하였다.
7. BIIR의 함량이 증가할수록 내기체투과성은 선형적으로 증가하였다.
8. 내오존특성 평가 결과, BIIR 함량이 75% 이상일 때 오존 노화에 의한 균열은 발생하지 않았다.

9. BIIR의 함량이 증가할수록 분해 온도가 증가하여 열적 안정성이 향상되는 것을 확인하였다.
10. BIIR의 함량이 증가할수록 $\tan \delta$ 의 peak가 고온 쪽으로 이동하였다.
11. 타이어의 회전저항 특성을 대변하는 60°C δ 는 BIIR의 함량이 증가할수록 연비 성능이 하락하는 것을 알 수 있었다.



참고문헌

1. K. Chowdhury, Mamun, "Free energy of mixing of cross-linked polymer blends", *Langmuir*, 21, 240 (2005).
2. L. A. Varghese, E. T. Thachil, "Studies on the adhesive properties of neoprene-phenolic blends", *Journal of Adhesion Science and Technology*, 18, 181 (2004).
3. P. Cassagnau, F. Fenouillot, "Rheological study of mixing in molten polymers: 2-mixing of reactive systems", *Polymer*, 45, 8031 (2004).
4. Z. Bartczak, V. Chiono, M. Pracella, "Blends of propylene-ethylene and propylene-1-butene random copolymers: I. Morphology and structure", *Polymer*, 45, 7549 (2004).
5. L. D'Orazio, C. Mancarella, E. Martuscelli, "Polypropylene /ethylene-co-propylene blends: influence of molecular structure and composition of EPR on melt rheology, morphology and impact properties of injection-moulded samples", *Polymer*, 32, 1186 (1991).
6. A. D. Sarma, H. H. Le, A. Das, S. Wießner, G. Heinrich, "Determination of phase specific localization of carbon black in ternary rubber blends: A macroscopic approach by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)", *Polymer*, 150, 64 (2018).
7. S. N. Koklas, D. D. Sotiropoulou, J. K. Kallitsis, "Compatibilization of chlorinated polyethylene/poly(vinyl chloride) blends with epoxidized natural rubber", *Polymer*, 32, 66 (1991).
8. N. Tokita, "Analysis of morphology formation in elastomer blend", *Rubber Chemistry and Technology*, 50, 292 (1977).

9. A. Sumner, S. Kelbch, A. Verbiest, "Halogenated butyl rubbers having a low halogen content", US Patent 5886106 (1999).
10. B. T. Shan, "Preparation of bromobutyl rubber and characterization of its structure and property (in Chinese)", Master Thesis of Beijing University of Chemical Technology, Beijing, 2010.
11. W. Baade, H. Konigshofen, G. Kaszas, "Process for the bromination of alkyl rubbers, US Patent 5569723 (1996).
12. R. F. Storey, Y. Lee, "Sulfonation of tert-alkyl chloride: application to the tert-chloride-terminated polyisobutylene system", J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 29, 317 (1991).
13. C. Y. Chu, R. Vukov, "Determination of the structure of butyl rubber by NMR spectroscopy", Macromolecules, 18, 1423 (1985).
14. I. J. Gardner, J. V. Fusco, I. F. Newman, R. C. Kowalski, W. M. Davis, F. P. Baldwin, "Halogenated butyl rubber", US Patent 4632963 (1986).
15. P. T. Parker, R. L. Baton, L. John, J. Bryan, "Continuous chlorination and bromination of butyl rubber", US Patent 3099644 (1963).
16. R. C. Kowalski, W. M. Davis, N. F. Newman, Z. A. Foroulis, F. P. Baldwin, "Extrusion process for preparing improved brominated butyl rubber", US patent 4563506 (1986).
17. 사단법인 고무학회, "고무재료와 가공기술(2판)", 26. (2008).
18. F. Ignatz-Hoover, O. Maender, "Better Traits with Reversion Resistant Chemicals", Rubber News, (1999).
19. R. N. Datta, N. M. Huntink, "Rubber Vulcanizates Degradation and Stabilization"
20. K. Bates, Struktol Company of America, "Enhancing the Reversion

- Resistance of Natural Rubber Compounds”, Rubber World, Nov, (2013)
21. M. Mori, “Study of Vulcanization and Degradation Chemistry in Natural Rubber by Solid-State C NMR and Physical Property Measurements”, Rubber Chem. Technol., 76, 1259, (2003).
 22. 백남철, “IIR와 NR 또는 Diene 고무와의 블렌드에 관한 연구(1)”, 엘라스토머 및 콤포지트, 23, 308, (1988).
 23. 백남철, “IIR와 NR 또는 Diene 고무와의 블렌드에 관한 연구(2)”, 엘라스토머 및 콤포지트, 24, 19, (1989).
 24. A. A. Yehia, N. A. Ghanem, J.Inst. Rub. Ind., 2, 83 (1968).
 25. R. F. Ohm, “The Vanderbilt Rubber Handbook”, R. T. Vanderbilt Company, (1990)
 26. Y. B. Lim, S. B. Lee, H. J. Kim, J. Y Kim, G. N Bae, “Review of Recent Smog Chamber Studies for Secondary Organic Aerosol”, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 34(1), 131, 2016
 27. C. A. Taatjes, O. Welz, A. J. Eskola, J. D. Savee, A. M. Scheer, D. E. Shallcross, B. Rotavera, E. P. Lee, J. M. Dyke, D. K. Mok. D. L. Osborn, C. J. Percival, “Direct measurements of conformer-dependent reactivity of the Criegee intermediate CH_3CHOO ”, Science, 340, 177, (2013)
 28. O. Welz, J. D. Savee, D. L. Osborn, S. S. Vasu, C. J. Percival, D. E. Shallcross, W. A. Taatjes, “Direct kinetic measurements of Criegee intermediate (CH_2OO) formed by reaction of CH_2I with O_2 ”, Science, 335, 204 (2012)
 29. P. Neeb, O. Horie, G. K. Moortgat, “Gas-phase ozonolysis of ethene in

the presence of hydroxylic compounds”, *Int. J. Chem. Kinet*, 28, 721, (1996)

30. S. Hatakeyama, H. Akimoto, “Reactions of criegee intermediates in the gas phase”, *Res. Chem. Intermed*, 20, 503, (1994)
31. N. Kobayashi, I. Furuta, H. Akrema, Y. Isono, “The Comparison between Silica and Carbon Black Loaded Compounds as a Tire Tread in Time-Temperature Superposition of Tangent”, *American Chemical Society Division of Rubber Chemistry*, 154, 697 (1999).
32. S. S. Choi, “Influence of filler composition ratio on properties of both silica and carbon black-filled styrene-butadiene rubber compounds”, *Elastomer*, 36, 37 (2001).

