

## 노화조건에 따른 NR 가황체의 가교밀도와 가교구조 변화

김 상 구 · 이 석 현<sup>†</sup>

아주대학교 공과대학 공업화학과  
(1993년 11월 19일 접수)

### Changes of the Crosslink Density and Crosslink Structures of NR Vulcanizates with Various Aging Conditions

Sang Goo Kim and Suck-Hyun Lee<sup>†</sup>

*Department of Applied Chemistry, College of Engineering, A-Jou University, Suwon, Korea, 441-749  
(Received November 19, 1993)*

**요약**: 노화전 전체가교밀도가 비슷하면서 가교구조가 아주 다른 conventional, semi-efficient, efficient 그리고 dicumyl peroxide 가교계의 비충전 및 카본블랙 충전 고무에 대해 100°C 공기중과 질소중에서 168시간까지 11단계로 노화시켜 전체가교밀도의 변화와 polysulfide, disulfide, 그리고 monosulfide 가교결합들의 변화를 조사하였다. 아울러 노화에 따른 유기용매 추출물의 함량변화도 조사하였다. 노화에 따른 전체가교밀도의 변화를 가교구조들의 변화와 관련지음으로써 네가지 가교계의 노화거동의 차이를 특징적으로 밝혔다. 황으로 가교된 고무의 경우 노화시간이 길어질수록 polysulfide는 감소하고 monosulfide는 증가하였으며, 카본블랙이 배합된 경우 주쇄절단이 덜 일어났다. 공기중에서 열노화시킨 고무들의 유기용매에 의한 추출물은 산소나 오존이 네트워크의 절단이나 가교결합의 파괴를 촉진시키기 때문에 질소중에서 열노화시킨 고무보다 훨씬 크게 증가하였다. 미반응 황분자와 polysulfide를 가장 많이 함유한 conventional 가황고무가 노화에 따라 가교밀도와 가교구조에서 가장 큰 변화를 보였으며, 이 경우 산소는 노화초기의 미반응 황분자들에 의한 polysulfide의 생성과 탈황반응에 의한 polysulfide의 monosulfide와 disulfide로의 전환을 증가시키는 것으로 나타났다.

**Abstract**: Changes of total crosslink density and of poly-, di- and monosulfidic crosslinks of unfilled and HAF-filled vulcanizates were investigated as a function of aging period at 100°C in air and nitrogen. The aging periods studied were 11 steps from 0 to 168 hours. Various vulcanizates, which are conventional, semi-efficient, efficient and dicumyl peroxide cure systems, were prepared to have a similar level of total crosslink density with the quite different crosslink structures. Also, changes of extract weight of the vulcanizates were analyzed by extraction in the pyridine-acetone-acetone/cyclohexane mixture as a function of aging conditions. In this study, different aging behaviours of the 4 types of cure systems were characterized by relating the changes in the crosslink structures to the changes of the total crosslink density. The sulfur vulcanizate showed the decrease in polysulfidic crosslink levels and the increase in monosulfidic crosslink levels as increasing the aging period. For the HAF-filled vulcanizates, the network-chain scissions were reduced by the incorporation of carbon blacks. For the vulcanizates aged in air, the amount of extracts in the organic solvent were significantly increased due to the acceleration of the network-chain scission by oxygen or ozone. The conventional vulcanizate showed highest changes in the total crosslink density and the crosslink structures because of the high concentration of unstable polysulfides and unreacted sulfur molecules after the vulcanization. Oxygen significantly promoted the formation of polysulfides at the beginning of aging and the desulfuration of polysulfides during the aging.

서 론

천연고무에 황을 첨가하여 가황시키면 천연고무의 물리적 화학적 성질들이 획기적으로 개선된다는 사실이 150년전 Goodyear와 Hancock에 의하여 발견된 이래 가황과정은 현재까지 전세계적으로 대부분의 고무제품의 제조산업에 있어서 가장 기본적인 공정 중의 하나로 사용되고 있다.

가황(Vulcanization)은 일반적으로 가소성을 감소시키는 한편 탄성을 증가시키는 과정이며, 독립적인 사슬분자들간의 화학적인 가교에 의해서 분자적으로 망상구조를 형성함으로써 이루어진다. 이들 가교는 황 원자들의 사슬일 수도 있고, 한 개의 황 원자일 수도 있으며, 탄소-탄소 결합일 수도 있고, 다가의 유기 라디칼 또는 다가의 금속이온일 수도 있다.

황과 다른 가교제에 의한 가교반응 결과로 고무 분자사슬 내부에 형성된 가교구조는 대단히 복잡하다. 가장 주된 연구의 초점이 되어 온 가교구조는 일반적으로 화학적인 구조와 물리적인 구조로 나누어 지며 가교된 고무의 성질은 이 두가지 구조에 의해서 결정된다고 할 수 있다.

물리적인 구조는 가교점의 화학구조를 제외한 구조로써 가교의 관능기 수, 가교밀도와 네트워크 사슬의 농도, 네트워크 사슬의 평균분자량, 분자사슬들끼리의 얽힘 등을 일컫는다. 분자사슬끼리의 얽힘은 가교된 고분자의 가교와 비슷한 역할을 해서, 가교된 고무에 대해서 인장시험과 같은 물리적인 방법에 의해 가교밀도를 얻었을 때 가교의 관능기수로부터 예측된 값보다 큰 값을 나타내는 원인이 되기도 하며, 미가황고무의 경우는 점도를 증가시키기도 한다. 이러한 분자사슬들끼리의 얽힘이 일어나는 한계 분자량은 고분자의 구조에 의해 지배된다.<sup>1</sup>

화학적인 구조로서 가장 중요한 것은 분자간 가교 결합들인 polysulfide 가교결합, monosulfide 가교결합, 그리고 disulfide 가교결합이다. 이 세가지 가교 결합 이외에 관심의 대상이 되고 있는 가교구조들은 분자내 가교결합인 cyclic sulfide와 accelerator pendent group, 주쇄 변화 그리고 기타 네트워크 물질

등이다. 주쇄 변화는 cyclic monosulfide의 생성, 시스-트랜스 이성화나 이중결합의 이동과 같은 올레핀 패턴의 변화, 네트워크 사슬의 절단 등을 일컬으며 기타 네트워크내의 물질들은 충전제 또는 보강제, 산화아연, 원료자체에 함유된 비결합 황, 아연비누, 황화아연, 그리고 가황반응에서 생성된 가황촉진제의 아연염 등이다. 이러한 구조들은 고무 종류별로 모델 화합물을 사용한 실험으로 밝혀졌으며,<sup>2</sup> 이들 실험결과들을 조합해서 얻어진 가황고무내 가교구조들을 개략적인 그림으로 나타내면 Fig. 1과 같다.<sup>3</sup>

각 구조별로 정확히 농도를 구하는 방법은 많은 사람들이 연구해 왔지만 아직도 대단히 어려운 문제이다. 그럼에도 불구하고 가교구조의 분석은 가교밀도의 측정과 더불어 가교기구의 연구, 가교고무의 물성변화 연구, 그리고 고무의 노화에 미치는 영향의 연구에 필수적인 수단으로 이용되어 왔다.<sup>2~8</sup>

지금까지 보고된 가교구조의 정성 정량분석 방법은 크게 나누어서 물리적인 방법과 화학적인 방법으로 분류된다. 물리적인 방법에서는 주로 인장, 또는 압축에 의한 응력-변형과 관계된 데이터를 얻고 이들을 이론식에 적용하여 네트워크사슬의 농도나 가교밀도를 구한다. 가장 많이 이용되는 방법은 응력-인장 관계(Mooney-Rivlin eq.),<sup>9</sup> 평형 팽윤(Flory-Rehner eq.),<sup>10</sup> 그리고 평형 압축 탄성을<sup>11</sup>이다. 화학적인 방법에서는 특수한 시약을 사용하여 가황고무를 처리하면 특정한 가교결합만을 선택적으로 절단할 수 있는 반응을 이용한 것이다. 주로 사용되는 시약들은 치올-아민계,  $LiAlH_4$ , methyl iodide, triphenyl phosphine, trialkyl phosphite, 그리고

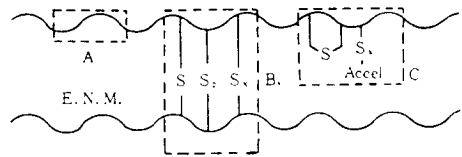


Fig. 1. Structure of an accelerated sulfur vulcaizate from NR : A) Main chains of modified polyisoprene, B) Crosslinks, C) Cyclic and pendent groups, E. N. M.) Extra network materials.<sup>3</sup>

phenyl lithium 등이 사용된다. 즉 특정한 시약으로 처리하기 전의 가교밀도를 측정하고, 동일 시료에 대하여 특수한 시약으로 처리한 후의 가교밀도를 측정하면 특정한 시약에 의해 절단된 가교결합의 가교밀도를 구할 수 있다. 가황고무의 가교구조를 분석하는 방법은 Saville과 Watson,<sup>12</sup> 야마시다<sup>13</sup>에 의하여 체계적으로 고찰되어졌다.

가교밀도나 가교구조에 대하여 지금까지 보고된 결과들은 대부분이 가황구조의 규명을 통한 가황기구의 해석이나 가황온도와 가황시간의 영향에 관한 것들이며 노화에 따른 이들의 변화를 보고한 내용<sup>5</sup>은 거의 없는 실정이다. 또한 노화 전 가교고무의 전체 가교밀도가 같은 수준에서도 가교구조의 차이와 카본블랙의 첨가에 따라서 노화거동이 다를 수 있으며 이를 가교구조상의 차이로부터 이해하기 위해서 본 연구를 시작하였다. 이를 위하여 본 연구에서는 conventional(Conv), semi-efficient(Semi-EV), efficient(EV) 그리고 dicumyl peroxide(DCP)의 네 가지 가교제를 이용하여 노화 전 가교밀도가 비슷하게 가교된 카본블랙 충전 및 비충전 고무들에 대해 100°C 공기중과 질소중에서의 노화시간을 달리함으로써 주된 가교구조들인 polysulfide, disulfide, monosulfide, 그리고 C-C 가교결합의 농도가 노화 시간에 따라 어떻게 변화하는가를 분석하고 이들의 변화가 전체가교밀도의 변화에 어떻게 반영되는지를 조사하였다. 이와 함께 노화에 따른 배합고무종의 유기용매에 의한 추출물의 변화량도 조사하고 가교밀도 변화와의 관계를 검토하였다.

## 실 험

**혼합 및 가황.** 전체가교밀도가 비슷하면서도 가교구조가 다른 가황고무를 얻기 위해서 가황활성제의 양은 일정하게 유지하고 황과 가황촉진제의 종류 및 양을 변화시킨 Table 1과 같은 배합표를 사용하였다. 또한 탄소-탄소 가교로만 이루어진 가교된 고무를 얻기 위해서 dicumyl peroxide를 가교제로 사용한 배합도 함께 준비하였다.

**Table 1.** Recipe

Ingredients	Conv	Semi-EV	EV	DCP
SMR-20	100.0	100.0	100.0	100.0
N330 <sup>a</sup>	40.0	40.0	40.0	40.0
ZnO	3.0	3.0	3.0	—
Steric acid	1.5	1.5	1.5	—
Sulfur	3.0	0.6	—	—
CBS <sup>b</sup>	1.0	2.0	1.5	—
TMTD <sup>c</sup>	—	1.0	1.5	—
DTDM <sup>d</sup>	—	—	1.5	—
DCP <sup>e</sup>	—	—	—	2.5
Total phr	148.5	148.1	149.0	142.5

Notes. <sup>a</sup>: N330 was not added to the unfilled vulcanizates

<sup>b</sup>: N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide

<sup>c</sup>: Tetramethylthiuram disulfide

<sup>d</sup>: 4,4'-Dithiodimorpholine

<sup>e</sup>: bis(α, α'-dimethyl benzyl) peroxide

가황제를 제외한 고무와 약품은 실험실용 Banbury 혼합기를 이용하여 혼합하고 가황제는 실험실용 8인치 open roll에서 첨가하였다. 가황제의 혼합이 끝난 후에 배합고무의 두께는 2.5 mm 정도가 되도록 하여 뽑아내었다.

배합고무들에 대한 150°C에서의 가황시간,  $t_{90}$ 은 Monsanto Rheometer 100을 이용하여 얻은 가황곡선으로부터 식 (1)에 의하여 구하였다. 식 (1)에서  $T_{max}$ 는 가황곡선에서의 최대 토크치(1b-in),  $T_{min}$ 은 가황곡선에서의 최소 토크치 그리고  $T_{90}$ 은 가황시간에서의 토크치이다.

$$T_{90} = 0.9(T_{max} - T_{min}) + T_{min} \quad (1)$$

시편은 인장시편 제작용 몰드를 사용하여 실험실용 프레스에서  $t_{90}$ 으로 가황시켜 얻었다.

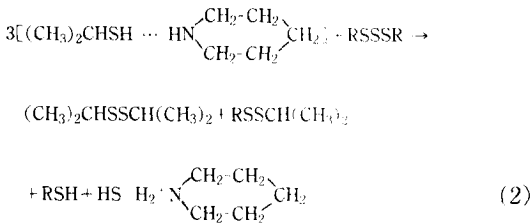
**노화조건.** 앞에서 얻어진 가황고무를 100°C의 공기중과 질소중에서 각각 3, 6, 12, 24, 36, 48, 72, 96, 120, 144, 168 시간동안 노화시켰다.

**전체가교밀도와 가교구조별 가교밀도의 분석.** 노화 전과 노화 후의 시료들에 대하여 Cunneen과 Russell<sup>3</sup>에 의하여 발표된 팽윤법을 사용하여 전체가교밀도와 각 가교구조별 가교밀도를 분석하였다. 이 방법을 개략적으로 서술하면 다음과 같다.

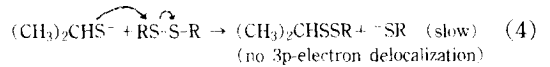
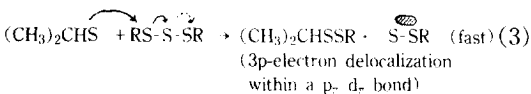
두께 1~2 mm의 시료를 약 0.5 g 취해서 가능한 정사각형의 5조각으로 균등하게 절단한다. 이 시료들을 일련의 유기용매로 추출(pyridine→acetone→acetone과 cyclohexane의 2:1 혼합용액)한 후에 질소 기류하에 열분해시켜 고무탄화수소분을 정량하고 분해된 잔사분을 다시 공기 또는 산소의 기류하에서 연소시켜 카본블랙을 정량한다.<sup>14</sup>

1) 전체가교밀도의 측정: 추출이 끝난 시료 한 조각을 0.1 mg까지 칭량해서 소량의 노화방지제(BHT)를 가한 n-decane으로 실온에서 48시간동안 팽윤시켜 팽윤된 시료의 무게를 칭량하여 Flory-Rehner 식<sup>10</sup>을 사용하여 전체가교밀도를 구한다.

2) Polysulfide 가교밀도의 측정: 추출이 끝난 시료 한 조각을 propane-2-thiol과 piperidine을 헥산에 가하여 만든 0.4 M의 용액으로 20°C에서 질소 존재하에 실온에서 2시간동안 반응시키면 disulfide 가교결합이나 monosulfide 가교결합 또는 카본-카본 가교결합은 거의 깨뜨리지 않으면서 polysulfide 가교결합만 선택적으로 깨뜨리며, trisulfide 가교결합을 예로 들을 경우 그 반응 기구는 식(2)와 같다.<sup>12</sup>



즉 치올과 아민의 조합에 의하여 piperidinium propane-2-thiolate 이온쌍을 형성하여 황원자의 친핵성을 증가시킴으로써 식(3)과 같이 20°C에서 30분 이내에 organic trisulfide 가교결합이나 trisulfide보다 더 높은 polysulfide 가교결합을 깨뜨리는 반면에 식(4)와 같은 disulfide 가교결합과의 반응속도는 식(3)과 같은 반응속도의 약 1/1,000 수준이다.<sup>12</sup>



위의 반응이 끝난 시료를 건조하여 전체가교밀도의 정량분석에사와 같은 과정을 통하여 가교밀도를 측정한다.

3) Monosulfide와 disulfide 가교밀도의 측정: 추출이 끝난 시료 한 조각을 piperidine 12.9 ml와 n-hexanethiol 2.1 ml의 혼합용액으로 질소중의 실온에서 48시간동안 반응시킨다.<sup>15</sup> 반응이 끝난 시료를 건조시켜 전체가교밀도의 정량분석에사와 같은 과정을 통하여 가교밀도를 측정한다.

4) 전체가교밀도 및 각 가교구조별 가교밀도의 계산: 팽윤된 시료의 고무분의 체적  $V_r$ 을 구한다. 고무의 밀도는 0.93 g/ml이다. 팽윤된 시료안의 n-decane의 체적  $V_d$ 를 구한다.  $V_r$ 과  $V_d$ 를 이용하여 고무분의 체적분율  $v_r$ 을 구한 후에 식(5)<sup>16</sup>를 이용하여 카본블랙의 영향을 보정한 고무분의 체적분율  $v_{r0}$ 를 구한다.

$$v_{r0} = v_r(0.56e^{-\chi} + 0.44) \quad (5)$$

식 (5)에서  $\chi$ 는 팽윤된 시료에 함유되어 있는 카본블랙의 중량비이다.  $v_{r0}$ 를 식 (6)에 대입하여 탄성상수  $C_1$ 을 구한다.

$$-\ln(1-v_{r0}) - v_{r0} - \gamma v_{r0}^2 = (2C_1/RT) (V_0 v_{r0}^{1/3}) \quad (6)$$

여기에서,  $\chi$ 는 고무와 용매간의 상호작용 변수,  $V_0$ 는 n-decane의 몰부피(194.9 ml/mole), R은 기체상수(83,144.255.25 dyne/mole K cm<sup>2</sup>), 그리고 T는 절대온도이다. 위에서 얻어진 탄성상수를 식 (7)<sup>17</sup>에 대입하여 가교점당 평균 분자량  $\bar{M}_c$ 를 구하고 마지막으로 식 (8)을 이용하여 가교밀도  $\nu$ 를 구한다.

$$C_1 = (0.5 \rho RT \bar{M}_c^{-1} + 7.8 \times 10^5) (1 - 2.3 \bar{M}_c \bar{M}_n^{-1}) \quad (7)$$

$$\nu = \frac{1}{2\bar{M}_c} \quad (8)$$

식 (7)에서  $\rho$ 와  $\bar{M}_n$ 은 각각 고무의 밀도와 가황 전 고무의 수평균 분자량이다.

1)의 실험 결과로부터 전체가교밀도를, 2)의 실험 결과로부터 monosulfide와 disulfide가 합쳐진 가교 밀도를, 3)의 실험 결과로부터 monosulfide 가교 밀도를 구한다. 그리고 polysulfide 가교밀도는 전체가교밀도에서 monosulfide와 disulfide가 합쳐진 가교 밀도를 빼서 구한다.

### 결과 및 고찰

**노화 전 가교밀도와 가교구조상의 특징.** Conv, Semi-EV, EV 그리고 DCP 가교계를 사용한 가황고무들의 전체가교밀도와 가교구조별 분석결과를 몰 농도로 Fig. 2에 나타내었다.

카본블랙을 배합한 경우, 전체가교밀도는 앞의 순서대로 각각  $5.47 \times 10^{-5}$ ,  $5.12 \times 10^{-5}$ ,  $5.25 \times 10^{-5}$ ,  $5.27 \times 10^{-5}$  mole/ml로써 거의 동일한 수준이다. 이들을 백분율로 나타내면  $100 \pm 3.6\%$ 의 범위에 해당된다. 또한 가교구조를 polysulfide, disulfide 그리고 monosulfide로 구분하여 분석한 결과, 각 가교구조별로 차지하는 퍼센트 농도의 비는 Conv 가황계가 64 : 12 : 24, Semi-EV 가황계가 23 : 36 : 41, EV 가황계가 16 : 32 : 52로써 가황계별로 가교구조 구

성상 특징이 잘 나타났다. 물론 DCP 가교계는 모두 고분자 사슬간의 직접적인 C-C 결합으로 이루어졌다.

한편 카본블랙이 배합되지 않은 가황고무의 경우에는 동일한 가황계를 사용했음에도 불구하고, 가교계간의 전체가교밀도들의 차이는 백분율로 나타낼 때 -4~12% 범위로 카본블랙을 배합한 가황고무보다 균일성은 다소 떨어진다. 그러나 각 가교구조별로 차지하는 퍼센트 농도의 비는 Conv 가황계가 69 : 31 : 0, Semi-EV 가황계가 33 : 42 : 25, EV 가황계가 19 : 37 : 44로써, 카본블랙을 배합한 가황고무들과 마찬가지로, 가황계별로 가교구조 구성상 특징이 잘 나타났다.

Conv 가황계의 경우, 카본블랙을 배합하지 않은 시료는 1-hexanethiol로 처리한 후에 고무가 부분적으로 용해되어 monosulfide 농도를 측정할 수가 없었으며, 카본블랙을 배합한 시료의 monosulfide 농도가 24%로 분석된 결과는 카본블랙과 고무간의 화학적 물리적 결합에 의한 상호작용때문인 것으로 생각된다.

### 노화에 의한 가교상태의 변화.

**100°C 공기중 노화시간에 따른 가교상태의 변화 :** Fig. 3과 4는 각각 비충전 및 카본블랙이 배합된

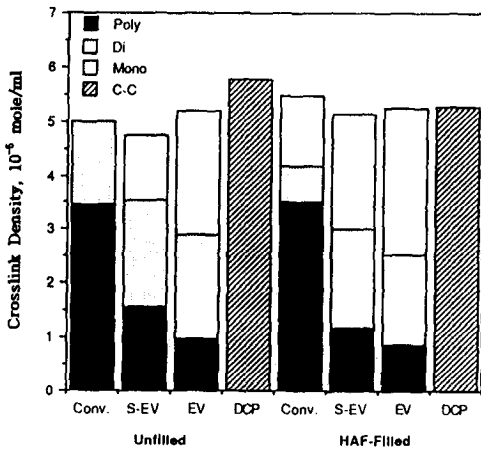


Fig. 2. Comparisons of crosslink structures of the unfilled and HAF-filled vulcanizates before aging.

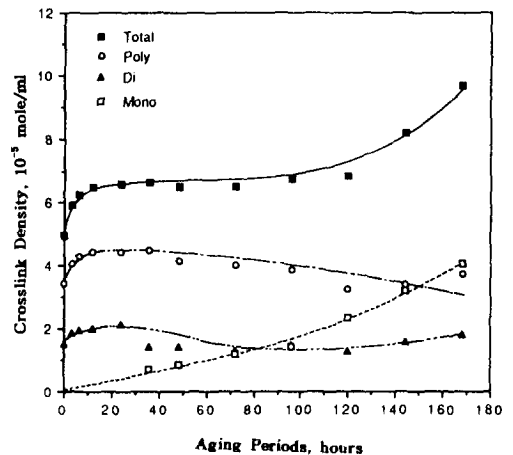


Fig. 3. Changes of crosslink density of the unfilled Conv vulcanizate with the aging periods at 100°C in air.

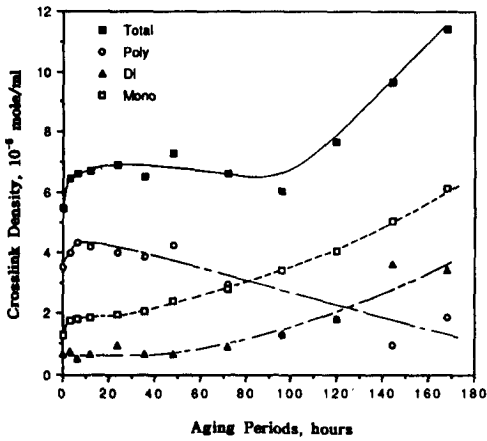
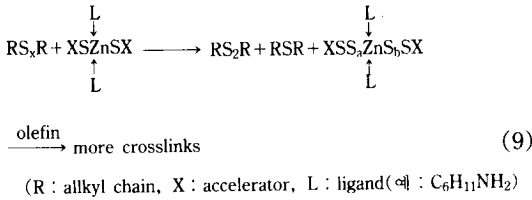


Fig. 4. Changes of crosslink density of the HAF-filled Conv vulcanizate with the aging periods at 100°C in air.

Conv 가황체의 100°C 공기중 노화시간에 따른 전체 가교밀도와 polysulfide, disulfide, monosulfide별 가교밀도의 변화를 나타낸 것으로써 비충전 및 카본블랙이 배합된 Conv 가황체의 경우 전체가교밀도는 노화시간에 따라 크게 세단계로 변화하는 것을 볼 수 있다. 첫 단계는 노화초기로서 대략 12시간 이내에 전체가교밀도가 급격히 증가하였으며 비충전 가황고무의 경우 12시간 노화 후 30%, 카본블랙이 배합된 가황고무의 경우 23%의 증가율을 보였다. 두번째 단계는 12시간부터 120시간까지로써 비충전 가황고무의 경우 전체가교밀도는 거의 변화가 없으며 카본블랙이 배합된 가황고무의 경우 약간의 요동을 보이면서 비슷한 수준을 유지하는 것으로 나타났다. 첫 단계에서처럼 전체가교밀도의 급격한 증가가 일어나는 세번째 단계는 120시간 이후부터이다. 168시간동안 노화시킨 후의 비충전 가황고무와 카본블랙이 충전된 가황고무의 전체가교밀도의 증가율은 노화 전을 기준으로 해서 각각 94%와 109%로써 크게 증가하였다. Conv 가황체의 전체가교밀도 증가가 세단계로 나누어지는 것은 해당 노화시간에서의 polysulfide, disulfide, 그리고 monosulfide 가교밀도상의 변화로써 설명될 수 있다.

첫단계인 12시간까지의 노화에 의해 polysulfide

구조는 급격히 증가하고 monosulfide와 disulfide 구조는 서서히 증가하기 시작하였다. 즉 세가지 가교구조가 모두 증가하였으며 이는 전체가교밀도의 급격한 증가가 미반응 황분자에 의한 추가적인 가교의 형성에 의한 것임을 의미한다고 할 수 있다. 다시 말해서 적정 가황시간( $t_{90}$  at 150°C)으로 가황시켰지만 외부에서 지속적으로 가열해 주면 가황고무중의 일부 미반응 황분자들이 상압하에서 가황온도 이하임에도 불구하고 가황반응을 일으켜 추가적인 가교결합을 형성하게 됨을 의미한다. 물론, 이 단계에서는 식 (9)와 같이 몰드에서의 가황시 생성되어 있던 초기의 polysulfide가 disulfide나 monosulfide로 전환되는 탈황반응<sup>2</sup>도 일어날 것이다. 그러나 노화초기에는 후자보다는 전자의 기여도가 훨씬 커서 전체가교밀도가 크게 증가하는 것으로 이해된다. 두번째 단계에서는 polysulfide는 감소된 반면에 monosulfide는 증가되었으며 disulfide는 미미한 변화를 나타내었다. 이 단계에서는 polysulfide의 감소에 따른 monosulfide의 증가와 사슬이 엉켜 있거나 불균일가교때문에 부분적으로 내부응력을 받고 있는 네트워크 사슬들의 절단이 일어난다. 이 경우 앞의 두가지 요인이 복합되어 전체가교밀도는 거의 변화가 없는 결과를 나타낸 것으로 생각된다. 세번째 단계에서의 증가는 노화초기에 생성된 다량의 polysulfide가 지속적인 가열에 의해 식 (9)와 같은 탈황반응을 일으켜 disulfide나 monosulfide로 전환되어지기 때문에 전체가교밀도가 크게 증가하는 것으로 생각된다. 물론 세번째 단계에서도 네트워크 절단은 일어나지만 이미 내부응력을 받고 있던 네트워크 사슬들은 이미 절단되었기 때문에 두번째 단계보다는 덜 일어날 것이다. 또한 황화 아연의 생성이나 열분해반응에 의한 main-chain modification도 일어나지만 공기중 노화에서는 미미한 것으로 생각된다. 즉, 노화초기의 전체가교밀도의 증가는 주로 세가지 sulfide 가교의 증가에 의한 것이며, 노화 후기의 전체가교밀도의 증가는 주로 탈황반응에 의한 monosulfide와 disulfide의 증가에 의한 것으로 나타났다.



Conv 가황계에 있어서 카본블랙이 배합된 경우는 Fig. 3과 4에서의 전체가교밀도 변화로부터 알 수 있듯이 두번째 단계의 plateau가 비충전 고무보다 약간 짧아졌으며 이는 고온 공기중 노화에서 카본블랙이 네트워크 절단을 완화시킴을 의미한다. 카본블랙에 의한 네트워크 절단의 완화효과는 공기중 노화의 Semi-EV, EV, 그리고 DCP 가교계에서도 확인할 수 있다.

Fig. 5와 6은 각기 비충전 및 카본블랙이 배합된 Semi-EV 가황계의 100°C 공기중 노화시간에 따른 전체가교밀도와 polysulfide, disulfide, monosulfide별 가교밀도의 변화를, Fig. 7과 8은 비충전 및 카본블랙이 배합된 EV 가황계의 100°C 공기중 노화시간에 따른 전체가교밀도와 polysulfide, disulfide, monosulfide별 가교밀도의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 5~8에서 보는 바와 같이 Semi-EV와 EV 가황계의 고온 공기중 노화초기의 전체가교밀도는 Conv 가황계와 같이 급격히 증가하였다. 그러나 노화시간이 길어질수록 전체가교밀도는 비충전 가황고무의 경우 점점 감소하여 plateau가 관측되지 않았으며, 카본블랙이 배합된 가황고무는 거의 일정한 수준을 나타내었다. 좀더 자세히 살펴보면, 비충전 가황고무의 경우 12시간까지는 급격한 증가를 보여 노화 전 대비 Semi-EV 가황계가 28%, EV 가황계가 18%의 증가를 나타내었고, 카본블랙이 배합된 가황고무의 경우 24시간까지 급격한 증가를 보여 노화 전 대비 Semi-EV 가황계는 50%, EV 가황계는 47%의 증가를 나타내었다. Semi-EV 가황계와 EV 가황계의 비충전 가황고무는 36시간 이후부터 감소하기 시작해서 168시간 노화 후에는 노화 전보다 오히려 각각 21%와 25%씩 감소하였다. 그러나 카본블랙이 배합된 가황고무는 24시간 이후부터 72시간까지는 서

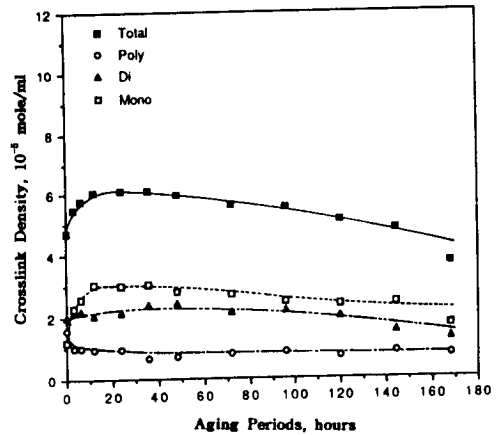


Fig. 5. Changes of crosslink density of the unfilled Semi-EV vulcanizate with the aging periods at 100°C in air.

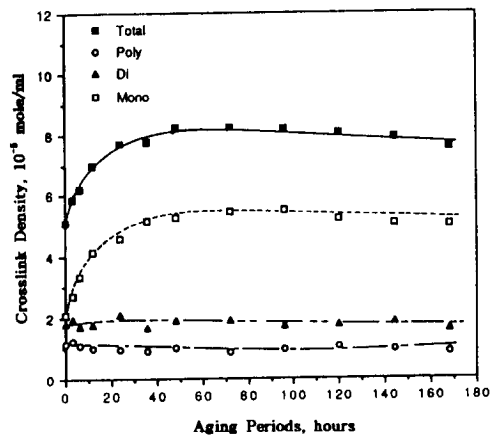


Fig. 6. Changes of crosslink density of the HAF-filled Semi-EV vulcanizate with the aging periods at 100°C in air.

서히 증가하다가 그 이후에는 거의 변화가 없으며 168시간 노화 전보다 Semi-EV 가황계가 47%, EV 가황계가 50%의 증가율을 나타내었다. 72시간 이후의 전체가교밀도 변화에서 비충전고무와 카본블랙 충전고무의 차이는 monosulfide의 변화상의 차이와 더불어 카본블랙에 의한 네트워크 절단의 완화효과 때문인 것으로 생각된다.

Conv 가황계와는 달리 Semi-EV 가황계는 황을 소량만 사용했고, EV 가황계는 황 공여체만을 사용

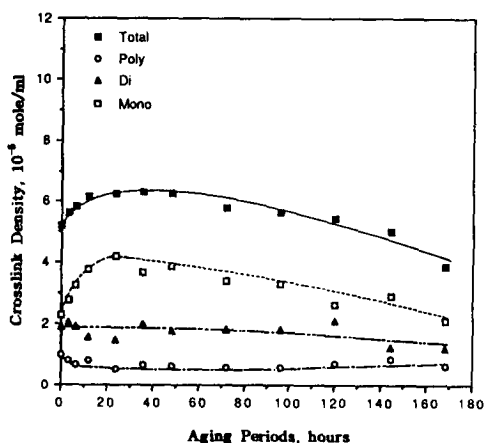


Fig. 7. Changes of crosslink density of the unfilled EV vulcanizate with the aging periods at 100°C in air.

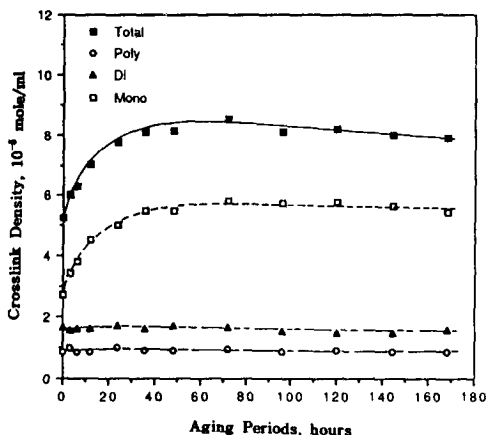


Fig. 8. Changes of crosslink density of the HAF-filled EV vulcanizate with the aging periods at 100°C in air.

했기 때문에 볼드에서의 가황반응으로 다량의 초기 polysulfide가 형성될 수 없었다. 따라서 노화초기의 급격한 전체가교밀도의 증가는 주로 새로 생성되는 monosulfide에 의한 것으로 볼 수 있다. 이에 대한 근거는 Fig. 5~8에서 노화시간에 따른 전체가교밀도(■)와 monosulfide(□) 곡선의 증가모양이 동일한 것로부터 알 수 있다. 또한 비충전 가황고무의 노화초기 이후, 노화시간의 증가에 따른 전체가교밀도의 점진적인 감소는 주로 네트워크 사슬의 감소로 인한 것으로 생각된다. Semi-EV 가황계와 EV 가황계의 비충전 가황고무에 있어서 disulfide와 polysulfide

는 monosulfide보다 노화시간에 의한 변화가 훨씬 작으며 카본블랙이 배합된 가황고무에 있어서는 거의 변화가 없는 것으로 나타났다.

Table 2의 100°C 공기중 노화시간에 따른 Conv, Semi-EV 그리고 EV 가교계 고무의 가교구조별 조성비의 변화를 살펴보면, 전체가교밀도에서 monosulfide가 차지하는 조성비는 노화시간이 증가할수록 모든 시료들에 있어서 증가하였으나, 노화 전을 기준으로 하였을 때 가장 변화가 심한 것은 Conv 가황계이며 특히 비충전 가황고무의 변화가(0→42%) 가장 두드러지게 나타났다. Disulfide가 차지하는 조성비에 있어서 Conv 가황계의 비충전 가황고무는 노화 전 31%에서 168시간 노화 후 19%로 줄어들었으며, Semi-EV와 EV 가황계의 비충전 가황고무는 약간의 요동을 보이면서 168시간 노화 후에 노화 전보다 각각 8%와 6%씩 줄어들었다. 카본블랙이 배합된 Conv 가황고무는 노화 전의 12%에서 168시간 노화 후에는 30%로 증가하였으며 Semi-EV와 EV 가황계는 각각 노화 전에 36%, 32%에서 168시간 노화 후에 22%와 20%로 감소하였다. 즉 Disulfide의 조성비상의 변화를 요약하면 카본블랙이 배합된 Conv 가황계만이 노화시간에 따라 증가하였고(이는 polysulfide로 부터 변화되었음), 나머지 가황고무는 감소하였다.

노화시간이 길어짐에 따라 monosulfide의 조성비가 증가한 것과는 대조적으로 polysulfide의 조성비는 거의 지속적으로 감소하였으며, 역시 세가지 가황계중 Conv 가황계가 가장 많이 감소하였으며 비충전 고무보다는 카본블랙 배합고무가 뚜렷한 경향을 보였다. Monosulfide 조성비에서는 비충전 Conv 가황고무가 가장 많이 변화했음에도 불구하고, polysulfide 조성비에서는 카본블랙이 배합된 Conv 가황계가 가장 많이 변화된 이유는 disulfide의 조성비에 있어서 비충전 고무의 경우는 감소한 반면 카본블랙 배합고무의 경우는 증가했기 때문이다. 즉 카본블랙이 배합된 Conv 가황계의 경우는 노화시간에 따라서 감소한 polysulfide가 monosulfide와 disulfide로 전환되었기 때문이다.

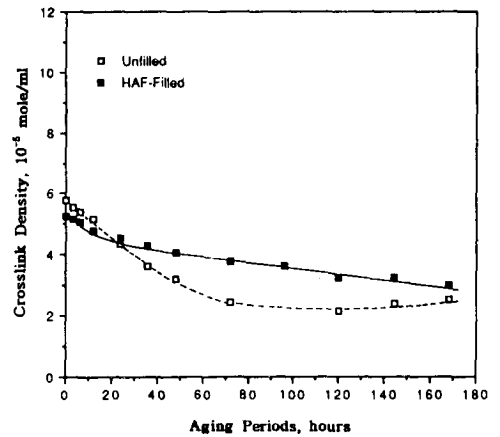


**Table 2.** Changes in the % Composition of Mono-, Di-, and Polysulfidic Crosslinks of the Unfilled and Carbon Black Filled Vulcanizates Having Different Cure Systems as a Function of Aging Period at 100°C in Air

Crosslink Types	Aging Period, hrs.	Unfilled			Carbon Black Filled		
		Conv	Semi-EV	EV	Conv	Semi-EV	EV
Monosulfidic Crosslinks	0	—	25.1	44.4	23.8	41.2	51.8
	36	10.8	49.8	57.9	31.2	66.6	68.3
	72	18.3	48.0	58.4	41.9	66.4	68.8
	120	34.2	46.6	48.7	52.4	65.0	70.5
	168	42.2	45.5	54.0	53.7	66.6	69.2
Disulfidic Crosslinks	0	30.7	42.0	36.5	12.2	35.9	31.8
	36	21.4	39.1	31.5	10.5	21.5	20.3
	72	20.0	37.7	31.4	13.8	23.3	19.7
	120	18.6	39.5	38.4	23.6	22.0	18.5
	168	19.0	34.2	30.3	29.9	21.7	19.8
Polysulfidic Crosslinks	0	69.3	32.9	19.1	64.0	22.9	16.4
	36	67.8	11.1	10.6	58.3	11.9	11.4
	72	61.7	14.3	10.2	44.3	10.3	11.5
	120	47.2	13.9	12.9	24.0	13.0	11.0
	168	38.8	20.3	15.7	16.4	11.7	11.0

100°C 공기중 노화시간에 따라 전체가교밀도와 일부 가황고무에서의 polysulfide나 monosulfide의 농도가 노화 초기에 급격히 증가함에도 불구하고 polysulfide의 조성비는 노화 전보다 감소하는 현상은 앞에서 언급한 바와 같이 노화초기에는 새로운 초기 polysulfide가 계속 형성되면서 일부 polysulfide는 disulfide를 거쳐거나 또는 직접 monosulfide로 전환되어지는 탈황반응이 노화에 의해 계속 진행된다를 의미한다.

한편 Fig. 9는 비충전 및 카본블랙이 배합된 DCP 가교계 고무의 100°C 공기중 노화시간에 따른 전체가교밀도의 변화를 나타낸 것으로서, DCP에 의해서 가교된 고무는 100°C 공기중 노화시간에 따라 황으로 가교된 고무와는 달리 지속적으로 감소됨을 알 수 있다. 또한 카본블랙이 배합된 경우는 네트워크 절단의 완화때문에 비충전 고무보다 전체가교밀도가 완만하게 감소하였음을 알 수 있다. 고온 공기중에서의 전체가교밀도의 지속적인 감소는 공기중의 산소가 자유 라디칼과 연쇄반응을 일으켜 네트워크 사슬과 카본-카본 가교결합을 파괴하기 때문인 것으로



**Fig. 9.** Changes of crosslink density of the unfilled and HAF-filled DCP vulcanizates with the aging periods at 100°C in air.

알려져 있다.<sup>18</sup> 이 때의 개시반응은 열, 자외선, 산소, 오존 등에 의하여 일어나며, 성장 단계와 종결 단계에서 과산화분자들(ROOH, R은 고무분자사슬)이 생성되므로 소량의 개시제로도 진행되며 Fig. 17에서 보는 바와 같이 100°C 질소중에서 같은 시간으

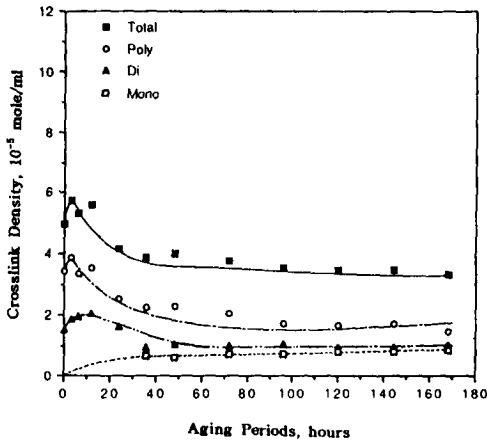


Fig. 10. Changes of crosslink density of the unfilled Conv vulcanizate with the aging periods at 100°C in nitrogen.

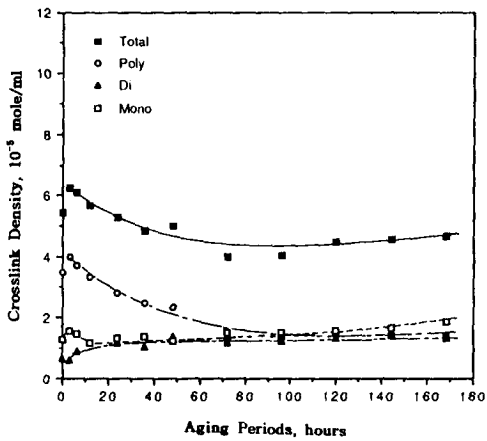


Fig. 11. Changes of crosslink density of the HAF-filled Conv vulcanizate with the aging periods at 100°C in nitrogen.

로 노화시킨 경우, 전체가교밀도는 노화시간에 관계 없이 거의 변화되지 않는 것으로부터 확인할 수 있다. 여기에 관한 자세한 설명은 다음의 100°C 질소중 노화시간에 따른 가교상태의 변화에서 언급될 것이다.

**100°C 질소중 노화에 따른 가교 상태의 변화 :**

Fig. 10과 11은 각각 비충전 및 카본블랙이 배합된 Conv 가황체의 100°C 질소중 노화 시간에 따른 전체 가교밀도와 monosulfide, disulfide, polysulfide 가

교밀도의 변화를 나타낸 것이다. Conv 가황체의 질소중 열노화에 의한 전체가교밀도는 노화초기에는 공기중 노화에서와 같이 증가하지만, 24시간 노화부터는 완만하게 감소해서 노화 전보다 오히려 낮은 농도를 나타내었다. Fig. 10에 나타낸 비충전 가황고무의 경우, 3시간 노화시킨 시료가 노화 전보다 15% 증가했으나 168시간 노화 후에는 노화 전보다 30% 감소하였다. Fig. 11에 나타낸 카본블랙이 배합된 경우에는 3시간 노화시킨 시료가 노화 전보다 14% 증가해서 최대치를 나타냈으나 168시간 노화 후에는 노화 전보다 14% 감소하였다. 비충전 가황고무의 경우 24시간 이후부터 168시간까지는 노화후기와 같은 큰 변화는 일어나지 않고 비슷한 수준의 전체가교밀도를 나타내었다. 또한, 카본블랙이 배합된 가황고무의 경우도 72시간 이후부터는 큰 변화없이 비슷한 수준을 유지하였다. 질소중 노화의 경우 노화초기 이후에 위에서 언급한 바와 같이 전체가교밀도가 노화 전보다 오히려 감소하는 현상은 초기에 형성된 polysulfide가 탈황반응에 의하여 monosulfide로 대부분 전환되지 않음을 의미한다. 이 점이 공기중 노화와 큰 차이점이다.

질소중 노화에 의한 Conv 가황체의 각 가교구조별 변화를 살펴보면 아주 특이하다. 즉 노화초기의 미반응 황분자들에 의한 polysulfide의 증가가 공기중 노화에 비하여 훨씬 작다. 명백한 근거는 부족하지만 이는 미반응 황분자가 함유된 가황고무를 100°C 정도의 높은 온도로 가열할 경우 산소의 존재는 노화초기에 polysulfide의 생성을 촉진시킴을 의미한다. 또한 3~6시간의 노화초기 이후에 polysulfide는 비충전 가황고무의 경우 노화시간이 길어짐에 따라 계속 감소하였고, 카본블랙 배합고무의 경우 72시간까지 계속 감소하여 노화 전보다 훨씬 낮은 농도를 나타내었다. 그러나 monosulfide의 변화는 polysulfide의 감소와 상관시킬 수 없을 정도로 작아서 노화시간에 관계없이 거의 일정한 수준을 유지한다. 또한 비충전 가황고무의 disulfide는 노화초기에 35%까지 증가하였으나 168시간 후에는 노화 전보다 32% 감소하였다. 카본블랙이 배합된 가황고무의 disulfide

는 노화초기에 약간 증가해서 노화시간이 오래 경과 되어도 거의 일정한 수준을 유지한다. Conv 가황계의 고온 질소중 노화에 있어서, 노화초기 이후의 전체가교밀도가 노화시간에 따라 증가한 후에 감소하는 현상을 가교구조 변화와 연계시키면, 공기중 노화와의 차이점이 잘 구분된다. 다시 말해서 공기중 노화의 경우는 polysulfide가 깨져서 결합길이가 더 짧은 monosulfide를 생성함으로써 전체가교밀도가 증가하는 데 반하여, 질소중 노화의 경우는 전체가교밀도가 증가하지도 않을 뿐만 아니라 일부 polysulfide의 감소가 monosulfide의 생성에 큰 기여를 하지도 않는 것으로 확인되었다. 이는 산소가 polysulfide에서 monosulfide와 disulfide로 전환하는 반응을 촉진하기 때문인 것으로 여겨진다. 즉 미반응 황분자가 많이 존재(배합표상 황분자  $S_8$ 은 가황촉진제 CBS에 비하여 약 4몰의 과량)하는 Conv 가황계의 노화에서 산소는 노화초기의 미반응 황분자에 의한 polysulfide의 생성과 polysulfide에서 monosulfide와 disulfide로의 전환을 촉진하는 역할을 하는 것으로 생각된다. 그러나 질소중 노화에서는 노화초기에 polysulfide가 공기중 노화에서 만큼 많이 생성되지도 않았으며 따라서 미반응 황분자는 이미 형성된 polysulfide와 마찬가지로 주로 cyclic sulfide나 황화 아연과 같은 구조로 변하는 것으로 생각된다

(Fig. 12 참조). 공기중 노화와 질소중 노화에서 polysulfide가 다르게 변화되는 기구에 대해서는 향후 더 상세히 연구되어야 할 과제이다.

Fig. 13과 14는 각각 비충전 및 카본블랙이 배합된 Semi-EV 가황계의 100°C 질소중 노화시간에 따른 전체가교밀도와 가교구조별 가교밀도의 변화를, Fig. 15와 Fig. 16은 비충전 및 카본블랙이 배합된 EV 가황계의 100°C 질소중 노화시간에 따른 전체가교밀도와 가교구조별 가교밀도의 변화를 나타낸 것

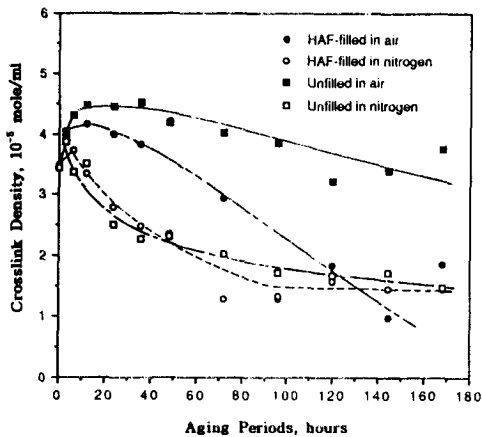


Fig. 12. Effect of aging environments on the changes of polysulfidic crosslinks in the Conv vulcanizate with the aging periods at 100°C in nitrogen.

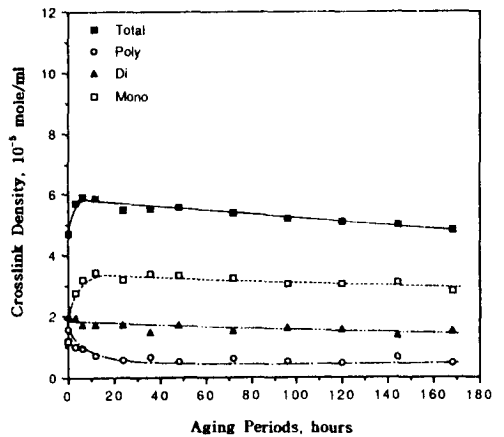


Fig. 13. Changes of crosslink density of the unfilled Semi-EV vulcanizate with the aging periods at 100°C in nitrogen.

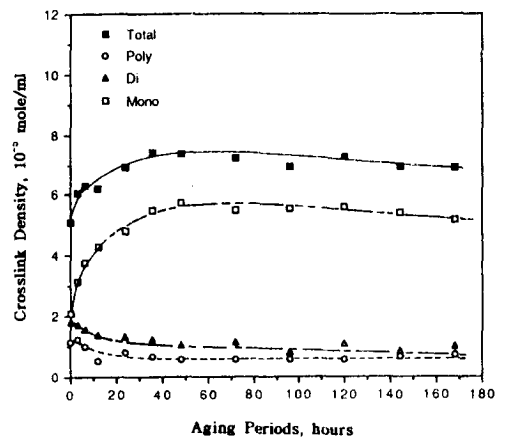


Fig. 14. Changes of crosslink density of the HAF-filled Semi-EV vulcanizate with the aging periods at 100°C in nitrogen.

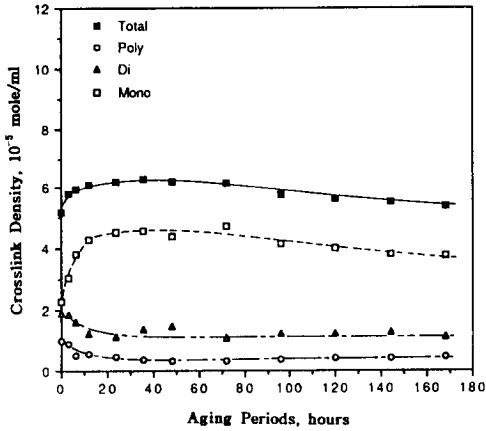


Fig. 15. Changes of crosslink density of the unfilled EV vulcanizate with the aging periods at 100°C in nitrogen.

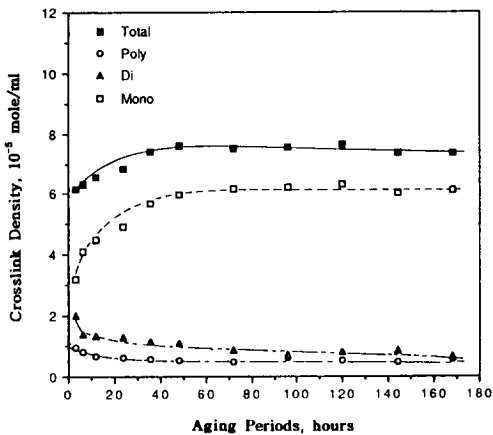


Fig. 16. Changes of crosslink density of the HAF-filled EV vulcanizate with the aging periods at 100°C in nitrogen.

이다. 100°C 질소중 노화에 의한 Semi-EV와 EV 가황체고무의 전체가교밀도의 변화는 100°C 공기중 노화에서의 변화와 비슷한 경향을 보였다. 즉 노화초기에 급격히 증가해서 거의 일정한 수준을 유지하다가 120시간 이후의 노화 후기에 약간 감소하는 경향을 보였다. 또한 노화에 따른 각 가교구조별 변화도 공기중 노화에서의 변화와 비슷한 경향을 보였다. Conv 가황계의 경우는 100°C 공기중 노화와 100°C 질소중 노화에서 언급한 바와 같이 전체가교밀도와 monosulfide의 변화에서 노화초기를 제외하고 다른

경향을 보이지만, Semi-EV와 EV 가황계는 비슷한 경향으로 변화하였다.

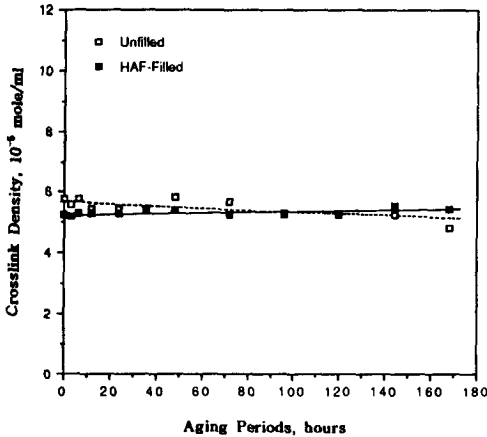
이러한 결과들로부터, 황에 대한 가황촉진제의 비가 낮은 Conv 가황계는 고온 노화에서 산소존재 여부에 따라서 가교상태가 변화되고, 공기중 내열성이 좋지 않다는 것을 예상할 수 있다. 그러나 황에 대한 가황촉진제의 비가 높은 Semi-EV와 EV 가황계는 고온 노화에서 산소의 존재 여부에 따라서 가황고무의 가교상태가 변화하는 정도가 Conv 가황계만큼 크지 않음을 알 수 있다. 즉 Semi-EV와 EV 가황계의 경우는 열이나 동적 반복변형의 크기 등이 더 중요한 인자임을 간접적으로 시사하는 것이다.

Table 3의 100°C 질소중 노화시간에 따른 각 가교구조별 퍼센트 농도의 변화를 살펴 보면, 공기중 노화와 비슷한 경향을 나타냄을 알 수 있고, 이로부터 비록 질소중 노화의 경우라도 외부에서 지속적으로 가해 준 열에 의하여 polysulfide의 조성비는 감소하고, monosulfide의 조성비는 증가하는 공통적인 현상을 나타내었다. Disulfide의 조성비는 Conv 가황계의 경우 증가(카본블랙 배합고무)하거나 큰 변화 없고(비충전 고무), Semi-EV와 EV 가황계는 노화 전보다 감소함을 알 수 있다. Conv 가황계의 경우 monosulfide의 조성비가 증가한 것은 polysulfide가 상대적으로 많이 감소했기 때문이다.

Fig. 17은 DCP로 가교된 비충전 및 카본블랙 충전고무의 100°C 질소중 노화시간에 따른 전체가교밀도의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 17을 Fig. 9의 공기중 노화와 비교할 때 가장 쉽게 발견할 수 있는 차이점은 질소중 노화의 경우는 노화시간에 따른 전체가교밀도의 변화가 거의 일어나지 않은 반면, 공기중 노화의 경우는 노화시간과 더불어 대단히 크게 감소한 점이다. 노화 전과 168시간 노화 후의 전체가교밀도를 비교하면 질소중 노화의 비충전고무는  $5.77 \times 10^{-5}$  mole/ml에서  $4.85 \times 10^{-5}$  mole/ml로 16%가 감소하였고, 카본블랙이 배합된 고무는  $5.27 \times 10^{-5}$  mole/ml에서  $5.47 \times 10^{-5}$  mole/ml로 4% 증가한 반면, 공기중 노화에 있어서는 각각  $5.77 \times 10^{-5}$  mole/ml에서  $2.51 \times 10^{-5}$  mole/ml로 56%,  $5.27 \times$

**Table 3.** Changes in the % Composition of Mono-, Di-, and Polysulfidic Crosslinks of the Unfilled and Carbon Black Filled Vulcanizates Having Different Cure Systems as a Function of Aging Period at 100°C in Nitrogen.

Crosslink Types	Aging Period, hrs.	Unfilled			Carbon Black Filled		
		Conv	Semi-EV	EV	Conv	Semi-EV	EV
Monosulfidic Crosslinks	0	—	25.1	44.4	23.8	41.2	51.8
	36	17.2	61.5	72.5	28.0	74.1	76.9
	72	18.6	60.6	76.3	38.0	76.1	82.1
	120	23.8	59.2	71.0	35.3	77.0	82.6
	168	25.2	58.2	70.2	40.1	75.1	83.0
Disulfidic Crosslinks	0	30.7	42.0	36.5	12.2	35.9	31.8
	36	24.7	26.4	21.7	21.0	17.0	15.3
	72	27.1	28.3	18.0	30.0	15.9	11.5
	120	28.1	31.0	21.6	29.6	15.3	10.5
	168	30.9	31.5	21.1	29.0	14.7	9.4
Polysulfidic Crosslinks	0	69.3	32.9	19.1	64.0	22.9	16.4
	36	58.1	12.1	5.8	51.0	8.9	7.8
	72	54.3	11.1	5.7	32.0	8.0	6.4
	120	48.1	9.8	7.4	35.1	7.7	6.9
	168	43.9	10.3	8.7	30.9	10.2	7.6



**Fig. 17.** Changes of crosslink density of the unfilled and HAF-filled DCP vulcanizates with the aging periods at 100°C in nitrogen.

$10^{-5}$  mole/ml에서  $2.99 \times 10^{-5}$  mole/ml로 43%씩 각각 감소하였다.

산소의 존재 유무에 따라서 DCP로 가교된 고무의 고온 노화에 의한 전체가교밀도의 변화가 큰 차이를 나타내는 것은 공기중 노화에서 인용된 바와 같이

네트워크 절단과 카본-카본 가교의 파괴과정의 연쇄 성장에 산소가 중요한 역할을 하기 때문이다. 이와 같은 해석은 DCP로 가교된 NR에 대해 일부 노화방지제를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우의 산소흡수농도와 산화에 의한 응력이완 변화<sup>19</sup>에 있어서의 커다란 차이로부터 확실하게 내려질 수 있다. 즉 노화방지제를 첨가하지 않은 시료를 산소 존재하에 노화시키면 응력이완 정도와 산소흡수농도가 노화시간에 따라서 크게 변하지만, 진공중에서 노화시키면 노화방지제를 첨가해서 산소 존재하에서 노화시킨 시료들과 마찬가지로 거의 변화되지 않는다.

**노화에 따른 배합고무중의 추출율의 변화 :** Fig. 18과 19에 각각 비충전 및 카본블랙이 배합된 네가지 가교제 고무들의 100°C 공기중과 100°C 질소중에서 노화시간에 따른 유기용매(pyridine→acetone→acetone과 cyclohexane 2:1의 혼합용액)에 의한 추출율을 나타내었다.

카본블랙이 배합되지 않은 경우, 공기중 노화시간에 따른 Conv 가황고무의 추출율은 12~36시간까지 노화시간이 증가할수록 14%까지 감소하지만 48시간

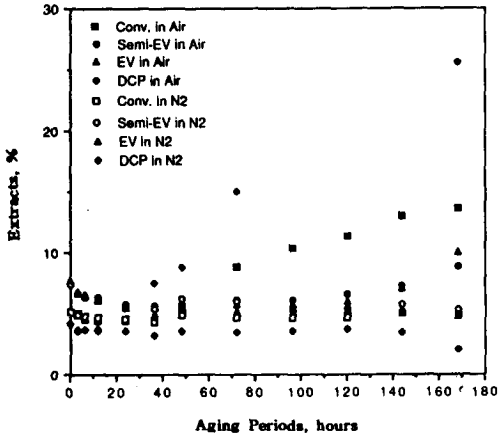


Fig. 18. Effect of aging periods at 100°C in air and in nitrogen on percent extracts of the unfilled NR vulcanizates having different crosslink structures.

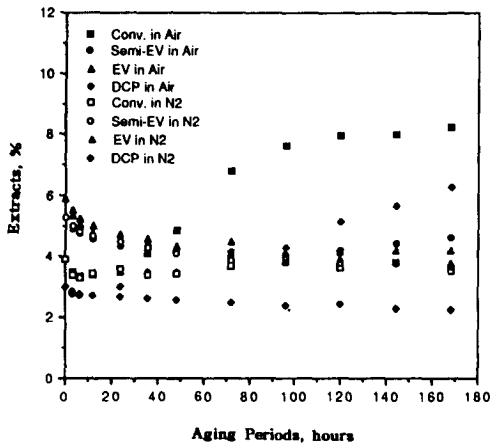


Fig. 19. Effect of aging periods at 100°C in air and in nitrogen on percent extracts of the HAF-filled NR vulcanizates having different crosslink structures.

이후부터는 노화 전보다 증가해서 168시간 후에는 165%까지 크게 증가하므로써 노화에 의한 추출물이 계속 생성됨을 알 수 있다.

카본블랙이 배합되지 않은 Semi-EV와 EV 가황고무는 36시간까지 계속 감소하다가 48시간 이후부터는 계속 증가하여 168시간 후에는 각각 20%와 29%의 증가율을 나타냈다. 이와 같은 변화는 Conv 가황고무와 비슷한 경향이지만, 추출물의 크기는 Conv 가황고무보다 작아 산소 존재하의 열노화에 대한 저

항성이 Conv 가황고무보다 크다는 것을 알 수 있다.

또한 카본블랙이 배합되지 않은 DCP 가황고무의 추출율도 12시간까지 10%가 감소하였으나 그 이후 노화시간이 길어짐에 따라 추출율이 증가하여 168시간 후에는 523%로 아주 크게 증가하여 황에 의해서 가교된 고무보다 과산화물에 의해 가교된 고무가 산소 존재하의 열노화에서 열등함을 알 수 있다.

이와 같이 노화시간의 증가에 따라 추출율이 감소하다가 증가하는 이유는 산소 존재하 열노화에 따라 배합고무내의 화학적인 변화가 일어남을 의미하며, 비교적 노화초기인 12~36시간까지 추출율의 감소는 노화 전에 자유롭게 존재하던 가교반응후의 미반응 가황제들이 열에 의해 새로운 화학결합을 형성하고 노화에 따른 네트워크 절단은 거의 일어나지 않거나 일어나더라도 그 정도가 미미해서 나타나는 현상으로 해석된다. 또한, 48시간 이후의 노화에 따른 추출율의 증가는 노화에 의해 일부 화학결합이 깨지거나 고분자 사슬들이 끊어져서 용매에 가용인 조각단위로 되기때문인 것으로 해석되며, 168시간 이후의 추출율을 크게 증가시키는 요인은 네트워크 절단에 의한 추출물의 증가인 것으로 여겨진다. 이러한 이유는 추출물 속에 어떠한 잔사분도 보이지 않고 추출물 자체가 원래 고무 이외의 첨가한 약품들의 농도보다 월등히 높은 농도를 나타내기 때문이다.

카본블랙이 배합되지 않은 경우, 질소중 노화시간에 따른 네 가지 배합고무의 추출율은 공기중 노화시간에 따른 추출율의 변화 경향과는 다르다. 즉, 노화초기의 추출율의 감소는 공기중 노화와 비슷한 경향을 보이지만 36시간 이후부터의 질소중 노화에 따른 추출율은 노화 전보다 감소함으로써 공기중 노화의 증가현상과 대조를 이룬다. 이와 같이 공기중 노화와 질소중 노화간의 상반되는 결과는 노화 과정에서 산소의 존재 여부에 따라 노화기구상 커다란 차이가 있음을 의미한다. 즉 공기중 노화의 경우 노화초기에는 미반응 황에 의한 새로운 가교결합의 형성이 주로 일어나고 노화 후기에는 가교구조의 변화와 네트워크 절단이 주로 일어나지만, 질소중 노화의 경우는 네트워크 절단은 거의 일어나지 않음을 의미

한다.

카본블랙이 배합된 고무의 공기중 노화와 질소중 노화도 카본블랙이 배합되지 않은 고무와 비슷한 경향을 보였다. 다만, 공기중 노화의 경우, 노화 전을 기준으로 한 노화 후 추출율의 감소율과 증가율이 카본블랙을 배합하지 않은 시료보다 낮았다. 즉 168시간 동안 노화된 카본블랙이 배합된 시료와 비충전 시료간의 증감을 차이를 보면 비충전 쪽의 Conv이 54%, Semi-EV가 33%, EV가 58%, DCP가 412%씩 더 높게 나타났다. 비충전 고무와 카본블랙 충전 고무의 동일한 조건에서의 노화에 따른 이와 같은 추출율의 차이는 카본블랙의 표면에 존재하는 관능기들과 고무분자간의 물리 화학적인 상호작용에 의한 네트워크 절단의 완화효과에 기인하는 것으로 생각된다.

### 결 론

전체가교밀도가 비슷하면서 가교구조가 아주 상이한 특징을 갖는 Conv, Semi-EV, EV 그리고 DCP 가교계로 가교된 카본블랙 충전 및 비충전 천연고무들을 100°C 공기중과 질소중에서 11단계로 168시간 동안 노화시켜 가교밀도와 가교구조의 변화를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Conv 가황고무의 전체가교밀도는 100°C 공기중에서 노화시킨 경우가 질소중에서 노화시킨 경우보다 훨씬 높게 나타났다. 또한 미반응 황 분자가 많이 존재하는 Conv 가황계의 노화에서 산소는 노화초기의 미반응 황 분자에 의한 polysulfide의 생성과 노화초기 이후의 polysulfide에서 monosulfide와 disulfide로의 전환을 촉진하는 역할을 하는 것으로 나타났다. Semi-EV와 EV 가황고무의 전체가교밀도는 100°C 공기중과 질소중에서 노화시킨 경우 공통적으로 노화초기에 급격하게 증가한 후, 그 수준을 유지하거나(카본블랙 충전고무), 그 수준보다 약간 감소(비충전고무)하였다. DCP 가교계 고무의 100°C 공기중 노화에서는 산소나 오존이 네트워크 절단을 촉진시킴으로써 전체가교밀도가 지속적으로 감소하

였지만 질소중 노화에서는 거의 변화되지 않았다.

2. 노화시간이 길어질수록 polysulfide는 감소하고 monosulfide는 증가하였다.

3. 카본블랙이 충전되면 네트워크 절단이 덜 일어난다.

4. 유기용매에 의한 추출물은 질소중 열노화보다 공기중 열노화에서 대단히 크게 증가하였으며 이 역시 공기중 산소나 오존이 존재하는 경우 고무분자의 이중결합이나 가교결합중의 리간드와의 접근이 더 쉽게 일어나 네트워크 절단이 더 많이 일어남을 의미한다.

### 참 고 문 헌

1. R. S. Porter, W. J. Macknight and J. F. Johnson, *Rubber Chem. Tech.*, **41**, 1 (1968).
2. M. Porter, "Organic Chemistry of Sulfur", ed. by S. Oae, Chap. 3, Plenum Press, New York (1977).
3. J. I. Cunneen and R. M. Russell, *Rubber Chem. Tech.*, **43**, 1215 (1970).
4. F. W. H. Kruger and W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1545 (1992).
5. J. I. Cunneen, *Rubber Chem. Tech.*, **41**, 182 (1968).
6. J. Lal, *J. Polym. Sci.*, Part C No. 16, 587 (1968).
7. A. Ahagon, *Nippon Gomu Kyokaishi*, **62**, 71 (1989).
8. A. Ahagon, *J. Appl. Polym. Sci. : Appl. Polym. Symp.*, **50**, 351 (1992).
9. M. Mooney, *J. Appl. Phys.*, **11**, 582 (1940) ; R. S. Rivlin and D. W. Saunders, *Phil. Trans. Royal Soc.*, **A243**, 251 (1951) ; S. M. Gumbrell, L. Mullins and R. S. Rivlin, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1495 (1953).
10. P. J. Flory and J. Rehner, Jr., *J. Chem. Phys.*, **11**, 521 (1943) ; P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **18**, 108 (1950).
11. E. F. Cluff, E. K. Gladding and R. Pariser, *J. Polym. Sci.*, **45**, 341 (1960) ; K. E. Polmanteer and J. D. Helmer, *Rubber Chem. Tech.*, **38**, 123 (1965).
12. B. Saville and A. A. Watson, *Rubber Chem. Tech.*, **40**, 100 (1967).
13. S. Yamashida, *Nippon Gomu Kyokaishi*, **48**, 609

- (1975).
14. ASTM D297.
  15. D. S. Campbell and B. Saville, Proc. Int. Rubber Conf., Brighton (1967).
  16. M. Porter, *Rubber Chem. Tech.*, **40**, 866 (1967).
  17. L. Mullins, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2**(4), 1 (1959).
  18. D. Barnard, L. Bateman, J. I. Cunneen and J. F. Smith, "The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances", L. Batemaned, Chap. 17 p. 597, Applied Science Publishers Ltd., London.
  19. L. Bateman, J. I. Cunneen, C. G. Moore, L. Mullins and A. G. Thomas, "The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances", L. Bateman ed., Chap. 19, p. 739, Applied Science Publishers Ltd., London.