

가교구조가 다른 NR 가황체의 노화조건에 따른 물성 변화

김 상 구·이 석 현[†]

아주대학교 공과대학 공업화학과

(1993년 11월 19일 접수)

Changes of the Physical Properties of NR Vulcanizates Having Different Crosslink Structures with Various Aging Conditions

Sang Goo Kim and Suck-Hyun Lee[†]

Department of Applied Chemistry, College of Engineering, A-Jou University, Suwon, Korea, 441-749

(Received November 19, 1993)

요 약 : 노화전 전체가교밀도가 비슷하면서 가교구조가 아주 다른 conventional, semi-efficient, efficient 그리고 dicumyl peroxide 가교계의 카본블랙 충전 고무에 대해 100°C 공기중과 질소중에서 168 시간까지 10단계로 노화시켜 100% 신장시 모듈러스와 절단 신장비를 측정하였다. 이와 함께 전체 가교밀도의 변화와 polysulfide, disulfide, 그리고 monosulfide 가교결합들의 변화를 조사하였다. 또한 노화전 고무들에 대해 여러 온도에서 가교구조가 Demattia 크랙성장속도에 미치는 영향도 조사하였다. Demattia 크랙성장속도는 가교구조의 지배를 받으며 이때 conventional 가교계가 가장 높은 저항성을, dicumyl peroxide 가교계가 가장 낮은 저항성을 보였다. 100% 모듈러스는 가교구조의 차이 때문에 동일한 노화 시간에서 차이가 있지만, 가교구조와 노화조건에 관계없이 전체가교밀도의 함수로 나타낼 수 있으며 가교밀도의 수준에 따라 기울기가 다른 두개의 영역으로 구분되었다. 이 사실은 가교구조와 노화조건이 네트워크 사슬의 절단과 가교구조의 변화에 미치는 영향이 다른 데서 기인하였다.

Abstract : Measurements of modulus at 100% elongation and extension ratio at break with the total, poly-, di- and monosulfidic crosslink density of HAF-filled vulcanizates before and after aging at 100°C in air and nitrogen for up to 168 hours were carried out. Also, the influence of the crosslink structures on the Demattia crack growth rate was investigated at various temperatures. The conventional(Conv), semi-efficient(Semi-EV), efficient(EV) and dicumyl peroxide(DCP) cure systems showed the similar level of total crosslink density and the quite different crosslink structures before aging. The crosslink structures dominated the Demattia crack growth rate. The Conv vulcanizate showed the highest resistance whereas the DCP vulcanizate showed the lowest resistance to the Demattia crack growth. When the vulcanizates of 4-cure systems were aged for the same periods at 100°C, the modulus at 100% elongation was significantly changed. However, this modulus at 100% elongation could be expressed as a function of the total crosslink density regardless of the different crosslink structures and aging conditions. In this study, the slope of the plot of modulus at 100% elongation and total crosslink density in logarithmic scale were changed by the levels of total crosslink density. The relationships between the extension ratio at break and modulus at 100% elongation of 4-cure systems were different due to the degree of network chain scissions and changes of the crosslink structures during the aging.

서 론

황이나 과산화물과 같은 가교제로 가교된 고무는 사용되는 동안 열, 산소, 오존, 자외선, 동적인 피로 등에 의해 필연적으로 가교결합들의 변화를 포함한 분자구조의 변화를 일으키며 결과적으로 물성을 저하시킴으로써 재료의 수명을 단축시킨다. 이러한 변화들은 또한 사용된 고무의 종류, 가황제, 그리고 보강제나 노화방지제 등에 따라 달라진다.

가교의 관점에서 가교제의 양이나, 가황시간, 그리고 가황온도에 따른 가교밀도의 변화가 가교된 고무의 기계적 성질에 미치는 영향은 지금까지 깊이 연구되어 왔다.^{1~6}

고무의 탄성이론에 의하면 주어진 변형에서의 모듈러스는 고무의 가교밀도에 정비례한다.⁷ 또한 가교밀도의 증가는 탄성을 증가시킨다. 동적 모듈러스는 점성과 탄성의 복합적 응답인 반면에 정적인 모듈러스는 단 한가지 탄성성분의 척도이다. 따라서 가교밀도의 증가와 더불어 정적인 모듈러스는 상대적으로 동적인 모듈러스보다 크게 증가하게 된다. 또한 카본블랙이 배합된 경우 이 비례관계는 100% 근처의 변형에서만 성립한다.^{8,9}

한편 고무의 신장성은 가교결합간 분자량의 제공 근에 비례하는 것으로 알려져 왔다.¹⁰ 고분자의 배향이론에 따르면, 가교밀도가 낮을 때는 변형이 일어나는 동안 사슬이 늘어나는 현상을 방해하지 못하므로 신장율은 증가된다. 그러나 가교밀도가 어느 임계치 이상으로 높아지면 가교의 존재는 변형에 따른 사슬의 배향을 방해하여 더 낮은 신장율을 나타내게 된다. 즉 특정한 결합이 절단되기 위해서는 고무안에 존재하는 모든 결합이 같은 정도로 늘어나야만 한다(affine 변형). 그러나 가교결합 길이와 에너지의 차이 및 내부에서 이미 변형을 받고 있는 네트워크 사슬들 때문에 일부 에너지는 더 긴 네트워크 사슬을 늘리는 데 소비된다. 이 에너지의 소비는 고도로 가교된 고무보다 덜 가교된 고무쪽이 훨씬 높다.

인장강도는 가교구조의 영향이 크며 가교결합 강도

가 감소하는 순서대로 증가한다.^{6,11,12} 위에서 언급된 연구들은 주로 노화전에 관한 내용이며 현재까지 가교구조가 다른 경우 노화조건에 따른 가교밀도와 인장물성의 변화에 미치는 영향을 체계적으로 연구한 결과들은 없는 실정이다.

한편 가황고무의 피로크랙성장과 같은 파괴특성을 시험할 때 모듈러스의 수준은 가해지는 변형양식과 더불어 대단히 중요한 인자로 작용하므로 다른 인자들의 효과를 조사할 때는 모듈러스를 동일한 수준으로 조절하는 것이 대단히 중요하다. 예컨대 타이어의 sidewall 부위의 피로크랙성장 시험에서 크랙성장 길이는 변형에너지의 지수함수에 비례하므로 가황고무를 정변형으로 측정하느냐 정하중으로 측정하느냐에 따라 모듈러스가 높은 쪽이 유리할 수도 불리할 수도 있다.¹³

따라서 본 연구에서는 노화전 전체가교밀도를 비슷한 수준으로 조절한 conventional(Conv), semi-efficient(Semi-EV), efficient(EV), 그리고 dicumyl peroxide(DCP) 가교제로 가교된 고무들에 대해 100°C의 공기중과 질소중에서 노화시켜 인장물성과 전체가교밀도 및 각 가교구조별 가교밀도를 조사함으로써, 노화에 따른 가교구조와 전체가교밀도의 변화가 물성에 미치는 영향을 검토하였다. 또한 노화전 고무들에 대해 여러 온도에서 가교구조가 Demattia 크랙성장에 미치는 영향도 파악하였다.

실 험

전체가교밀도는 비슷하면서도 가교구조가 다른 가황고무를 얻기 위해서 Conv, Semi-EV, EV, 그리고 DCP 가교제를 사용하였으며 배합표는 Table 1과 같다.

고무, 카본블랙, 산화아연, 그리고 스테아린산의 혼합에는 실험실용 반바리 혼합기를 이용하였다. 또한 가황 촉진제를 비롯한 가교제를 앞에서 혼합된 고무에 첨가하기 위해서 실험실용 8인치 open roll을 이용하였다. 가황체의 혼합이 끝난 후에 배합고무의 두께는 2.5 mm 정도가 되도록 하여 뽑아 내었다.

Table 1. Recipe

Ingredients	Conv	Semi-EV	EV	DCP
SMR-20	100.0	100.0	100.0	100.0
N330	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 ^a	1.0	2.0	1.5	—
TMTD ^b	—	1.0	1.5	—
DTDM ^c	—	—	1.5	—
DCP ^d	—	—	—	2.5

Notes : a : N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide
 b : Tetramethylthiuram disulfide
 c : 4,4'-Dithiodimorpholine
 d : bis(α,α'-dimethyl benzyl) peroxide

배합고무들에 대한 150°C에서의 가황시간, t_{90} 은 Monsanto Rheometer 100을 이용하여 얻은 가황곡선으로부터

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

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.

약 2 mm 정도의 두께로 가황된 고무를 100°C의 공기중과 질소중에서 각각 6, 12, 24, 36, 48, 72, 97, 120, 144, 168시간 동안 노화시켰다.

위에서와 같이 노화된 시료와 노화 전 시료에 대하여 Cunneen과 Russell¹⁴에 의하여 발표된 팽윤법을 사용하여 전체가교밀도와 각 가교구조별 가교밀도를 분석하였다. 아울러 ASTM D412-87의 시험방법으로 100% 모듈러스, 절단 신장비, 인장강도, 그리고 절단 에너지를 측정하였다. 100% 모듈러스를 제외한 인장시험 결과들은 시편의 결점에 의한 영향을 최소화하기 위하여 시험편의 수를 4로 하여

$$\bar{x} = 0.5x_1 + 0.3x_2 + 0.1(x_3 + x_4), \quad (x_1 > x_2 > x_3 > x_4) \quad (2)$$

에 의하여 평균값 \bar{x} 를 구하였다.

노화전 고무들에 대한 Demattia 크랙성장시험은 ASTM D813-87의 시험법을 이용하여 chamber 내부

의 온도를 상온, 40°C, 60°C, 80°C, 100°C로 변화시켜 행하였다.

결과 및 토의

가교구조에 따른 노화전 물성상의 특징. 노화전의 카본블랙이 배합된 Conv, Semi-EV, EV, 그리고 DCP 가교계의 물성 측정결과를 Table 2에, 전체가교밀도와 가교구조의 측정결과를 Table 3에 나타내었다. 이들의 전체가교밀도는 ±3%의 범위에 해당되어 거의 동일한 수준이다. 가교구조의 구성을 살펴보면 Conv 가황고무는 polysulfide가 64%로 가장 많고, Semi-EV와 EV 가황고무는 monosulfide가 각각 41%와 52%로 가장 많으며, DCP 가교계는 탄소-탄소 결합으로 가교되어 각 가교계의 특징을 잘 나타내었다.

각 가교계별 고무의 노화전 물성을 평균 가교결합 길이와 대응시켜 비교해 보면 전체 가교밀도가 같더라도 가교구조의 차이에 따른 물성상의 특징이 뚜렷하게 구분됨을 알 수 있다. 절단 신장비와 인장강도는 Conv, Semi-EV, EV, DCP 가교계의 순서에 따라 감소하였다. 노화전 가황고무의 가교구조에 따른 이러한 결과들은 이미 보고된 연구결과들^{6,11,12,15,16}과 일치한다. 앞의 순서대로 가교결합의 길이는 길어지고 결합에너지는 감소한다. C-C, monosulfide 가교보다 상대적으로 결합이 약한 polysulfide 가교를 많이 함유한 가황고무의 인장강도가 높게 나타나는 이유는 Beteman⁶ 그리고 Tobolsky와 Lyons¹²에

Table 2. Physical Properties of Carbon Black Filled Vulcanizates having Different Cure Systems before Aging

Physical properties	Conv	Semi-EV	EV	DCP
Modulus at 100% elongation, MPa	3.13	2.84	2.93	2.94
Extension ratio at break	5.84	5.39	5.30	3.76
Tensile strength, MPa	29.83	26.23	25.52	20.40
Breaking energy, 10 ³ J/m ²	1792	1395	1170	554

Table 3. Changes in the Total Crosslink Density and % Composition of Mono-, Di-, and Polysulfide of Carbon Black Filled Vulcanizates Having Different Cure Systems as a Function of Aging Period at 100°C in Air and Nitrogen

Crosslink types	Aging period, hrs.	After aging in air				After aging in nitrogen			
		Conv	Semi-EV	EV	DCP	Conv	Semi-EV	EV	DCP
Total crosslink density, 10 ⁻⁵ mole/ml	0 ^a	5.47	5.12	5.25	5.27	5.47	5.12	5.25	5.27
	6	6.64	6.20	6.31	5.07	6.10	6.33	6.31	5.32
	12	6.74	6.96	7.02	4.76	5.71	6.21	6.53	5.33
	36	6.55	7.75	8.08	4.29	4.89	7.41	7.39	5.47
	72	6.64	8.21	8.49	3.80	4.00	7.24	7.50	5.27
	120	7.67	8.01	8.17	3.27	4.50	7.27	7.65	5.32
	168	11.42	7.55	7.88	2.99	4.69	6.88	7.36	5.47
Monosulfidic crosslinks, %	0 ^a	23.8	41.2	51.8	-	23.8	41.2	51.8	-
	6	27.4	54.0	60.4	-	24.3	59.4	64.8	-
	12	28.0	59.9	64.8	-	20.7	68.9	68.9	-
	36	31.2	66.6	68.3	-	28.0	74.1	76.9	-
	72	41.9	66.4	68.3	-	28.0	74.1	76.9	-
	120	52.4	65.0	70.5	-	35.3	77.0	82.6	-
	168	53.7	66.6	69.2	-	40.1	75.1	83.0	-
Disulfidic crosslinks, %	0 ^a	12.2	35.9	31.8	-	12.2	35.9	31.8	-
	6	7.8	27.9	26.0	-	14.6	24.6	22.2	-
	12	10.1	25.6	23.2	-	20.7	22.6	20.7	-
	36	10.5	21.5	20.3	-	21.0	17.0	15.3	-
	72	13.8	23.3	19.7	-	30.0	15.9	11.5	-
	120	23.6	22.0	18.5	-	29.6	15.3	10.5	-
	168	29.9	21.7	19.8	-	29.0	14.7	9.4	-
Polysulfidic crosslinks, %	0 ^a	64.0	22.9	16.4	-	64.0	22.9	16.4	-
	6	64.8	18.1	13.6	-	61.1	16.0	13.0	-
	12	61.9	14.5	12.0	-	58.6	8.5	10.4	-
	36	58.3	11.9	11.4	-	51.0	8.9	7.8	-
	72	44.3	10.3	11.5	-	32.0	8.0	6.4	-
	120	24.0	13.0	11.0	-	35.1	7.7	6.9	-
	168	16.4	11.7	11.0	-	30.9	10.2	7.6	-

Note : a : Aging period 0 means before aging.

의하여 잘 설명되어 졌다. 이 중에서 Beteman 등이 제시한 내용은 다음과 같다. 고무의 주쇄에 있는 결합보다 낮은 가교결합 에너지를 갖는 약한 가교결합들은 편재된 높은 응력집중을 완화시키는 능력을 갖고 있으므로 강한 가교결합으로 가교된 고무보다 더 높은 인장강도를 나타낸다. 즉 국부적으로 높은 응력집중이 생기면 polysulfide와 같은 약한 가교결합들의 연속적인 파열과 재형성을 의미하는 미끄러짐 현상이 일어나 인접된 사슬과 부과된 힘을 공유함으로써 응력집중을 감소시킬 것이다. 또한 가교결합 길이가 길수록 고무의 변형시 주쇄는 충분히 늘어나

지만 polysulfide에 비해 상대적으로 가교결합 길이가 짧은 C-C, monosulfide, disulfide로 구성된 가황고무들은 신장율이 감소하게 된다.

위에서 열거한 물성들이 가교구조의 특징을 잘 나타내는 데 반하여 100% 모듈러스는 거의 비슷한 수준을 나타내었다. 이는 100% 모듈러스는 전체가교 밀도에 비례하고 가교구조와는 무관하다는 의미이다. 지금까지 연구된 결과들은 모두 전체가교밀도와 100% 모듈러스는 비례하는 것으로 알려져 있다. Ahagon⁹은 100% 이하의 신장에서는 고무의 변형에 의한 내부 마찰때문에 고무의 종류에 관계없이 가교

밀도와 모듈러스간에 선형은 아니지만 공통의 비례 관계가 관측되며, 100% 이상의 신장에서는 짧은 사슬들의 한정된 신장능력 때문에 양자간의 비례관계가 달라진다고 하였다. 즉 신장율의 크기에 따라서 가교밀도와 모듈러스간의 비례관계가 달라진다고 하였다. 즉 신장율의 크기에 따라서 가교밀도와 모듈러스간의 비례관계가 두가지 이유로 달라지며 100% 근처의 신장율에 있어서 이 두가지 요인이 상충되어 고무의 종류에 관계없이 단일한 비례관계를 보인다고 하였다.

Fig. 1은 네 가지 가교고무의 Demattia 크랙성장 시험결과를 시험온도의 함수로 나타낸 것으로서 모두 지속적으로 증가하였다. 상온에서 100°C까지의 범위에서 시험온도의 변화에 따른 가교계들의 Demattia 크랙성장속도는 가교구조에 의해 지배되어 Conv<Semi-EV<EV<DCP 순서로 증가하였다. DCP에 의한 탄소-탄소 가교결합 고무는 황으로 가교된 고무들보다 온도에 따라 대략 5~10배 정도 빠른 크랙성장속도를 나타내었다.

황으로 가교된 세 종류의 고무들끼리 비교할 때, 단위주기당 크랙성장 길이를 의미하는 Demattia 크랙성장속도는 시험온도에 따라 그 순위가 달라진다. 상온에서는 Conv 가교계가 Semi-EV와 EV가교계보다 약 2배정도 빠른 크랙성장속도를 보였으나, 시험

온도가 높아질수록 크랙의 성장속도는 Conv 가교계가 가장 느리며 EV 가교계가 가장 빠르다. 이러한 변화는 40°C 이상의 온도에서 일어나며, 100°C의 경우 각 가교계별 크랙성장속도는 Conv 1.07, Semi-EV 3.61, EV 4.27 mm/cycle로써 가교결합 길이가 짧을수록 빠르게 성장하는 것으로 나타났다. DCP로 가교된 고무는 단 한번의 왕복운동으로 시편의 크랙이 완전히 갈라졌기 때문에 80°C와 100°C에서는 크랙성장 속도를 측정할 수 없었다.

Demattia 시험에서의 변형은 인장, 전단, 비틀림이 복합된 굴곡 변형이다. 또한 전체 시편중에서 크랙이 성장하는 면에서의 변형이 가장 크다. 이같은 변형상의 특징을 갖는 Demattia 크랙성장속도가 가교구조별로 온도에 따라 변하는 현상은 결정에 의한 크랙차폐 효과와 국부적인 네트워크의 변형에 의한 점탄성 효과로서 설명될 수 있다. 가교결합 길이가 짧을수록 일정한 변형 이상에서의 strain-induced crystallization이 커진다.¹⁷ Lee와 Donovan의 결과¹⁸에 의하면 결정화도가 커질수록 크랙의 성장에 대한 저항을 높여주며, 이는 결정이 크랙차폐 효과를 갖기 때문이다. 상온 근처에서의 변형에 따른 결정화는 Conv 가교계보다 S-EV와 EV가교계가 더 많이 일어날 것이며, 따라서 전자보다 후자쪽이 상대적으로 더 낮은 크랙성장 속도를 나타내었다.

한편 60°C 이상에서는 strain-induced crystallization 현상이 일어나지 않으며 국부적인 네트워크의 변형에 의한 점탄성 효과가 크랙성장 효과를 지배하게 되어 Conv 가교계가 Semi-EV와 EV 가교계보다 월등히 낮은 크랙성장 속도를 나타내는 것으로 생각된다.

DCP 가교계는 본 실험의 모든 온도 영역에서 황으로 가교된 고무보다 훨씬 빠른 크랙성장 속도를 나타내었으며, 이는 가교결합 길이가 가장 짧은 C-C 결합으로 구성되어 있어 상온에서조차도 국부적인 네트워크의 변형에 의한 점탄성 효과가 크게 작용함을 의미한다.

100°C 공기중 노화에 따른 가교구조와 물성의 변화 : 100% 모듈러스 : Fig. 2에 100°C 공기중에서 여

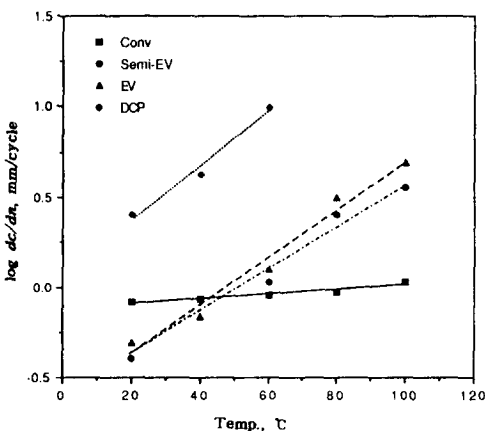


Fig. 1. Effect of test temperature on the Demattia crack growth rate dc/dn of 4-cure systems in air.

러 시간별로 노화시킨 각 가교계들의 100% 모듈러스를 노화시간의 함수로 나타내었다. 네가지 고무들의 노화전 100% 모듈러스는 비슷한 수준이었으나 노화가 진행될수록 가교구조가 다른 고무들간의 격차가 커져 DCP < Conv < Semi-EV < EV의 순서로 그 크기가 변화하였다.

Conv 가교계의 경우 노화초기에 해당하는 6시간 노화 후의 100% 모듈러스는 노화전보다 증가하였으나 그 이후에는 약간 감소하였으며 36시간에서 72시간까지는 거의 비슷한 수준을 나타내었다. 이는 이 구간에서 Table 3에서 알 수 있는 바와 같이 전체가교밀도가 거의 변하지 않기 때문이다. 이 경우 polysulfide의 탈황반응에 의한 monosulfide와 disulfide의 증가는 계속 일어나지만 내부응력을 받고 있는 일부 네트워크 사슬들의 절단도 일어나 전체가교밀도는 거의 일정한 수준을 나타내는 것으로 생각된다. 96시간 이상 노화시킨 Conv 가교계의 가교밀도는 다시 크게 증가하였으며 절단신장율이 100% 이하이기 때문에 측정이 불가능하였지만 모듈러스는 증가할 것으로 예상된다. 실제로 144시간 노화후의 50% 모듈러스는 72시간 노화후의 1.44 MPa에서 2.04 MPa로 다시 증가하였다. Semi-EV와 EV 가교계의 경우는 노화전보다 최대 2배까지 증가하였으며,

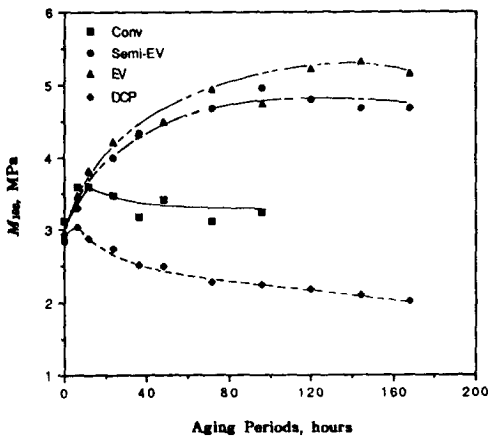


Fig. 2. Changes of the modulus at 100% elongation M_{100} of 4-cure systems as a function of aging periods at 100°C in air.

DCP 가교계의 경우는 노화시간의 증가에 따라 지속적으로 감소하였다. Semi-EV, EV 그리고 DCP 가교계의 모듈러스도 전체가교밀도에 변화되었다. Polysulfide, disulfide, 그리고 monosulfide의 변화가 일어날 수 없는 DCP 가교계의 노화에 따른 가장 낮은 100% 모듈러스는 공기중 산소에 의한 네크워크 절단이 가장 심하기 때문인 것으로 여겨진다.

100% 노화시간에 따른 이 고무들의 전체가교밀도와 100% 모듈러스의 상관 관계를 Fig. 3에 나타내었다. 네가지 가교계 전체를 대상으로 100% 모듈러스의 전체가교밀도에 대한 의존성을 식 (3)과 같은 1차 회귀식으로 나타내며 0.68과 1.80의 기울기(n)를 갖는 두개의 선형 영역으로 나누어졌다.

$$M_{100} = k v^n, n > 0 \quad (3)$$

이는 전체가교밀도의 수준이 어떤 한계를 지나면 내부에 변형을 받고 있는 네크워크 사슬이 많아져서 100% 모듈러스가 갑자기 커지는 것으로 여겨진다. 또한 가교구조에 따른 공기중 내열노화성의 관점에서 보면 네트워크 사슬의 절단이 상대적으로 많이 일어나는 Conv 가교계 및 DCP 가교계와 적게 일어나는 Semi-EV 및 EV 가교계로 구분되어지나 노화에 따른 100% 모듈러스와 전체가교밀도의 관계는 이러한 가교구조의 영향이 크지 않은 점이 흥미있다.

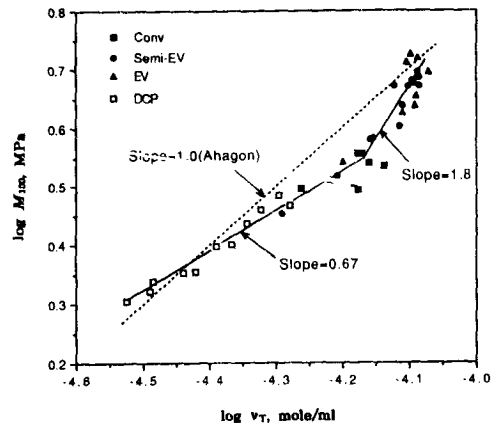


Fig. 3. Relationships between the modulus at 100% elongation M_{100} and the total crosslink density v_T of 4-cure systems after aging at 100°C in air.

한편 Ahagon 등의 보고⁹에 의하면 본 실험보다 훨씬 높은 모듈러스 수준에서는 고무의 종류에 관계 없이 그 기울기가 1.0(Fig. 3의 점선)으로 나타나 고무의 모듈러스는 고무의 신장성에만 관계하는 것으로 해석하여 본 연구 결과와 유사한 거동을 관측하였다.

절단 신장비 : Fig. 4에 각 가교계들의 절단 신장비를 노화시간의 함수로 나타내었다. 각 가교계들의 노화 전 절단 신장비의 크기는 DCP < Semi-EV < EV < Conv의 순서로 증가했으나, 노화에 따른 절단 신장비의 유지율은 Conv(26%) < Semi-EV(53%) < DCP(81%)의 순서로 높게 나타나 168시간 노화후의 절단 신장비는 Conv이 가장 작아지고 DCP가 가장 커졌다. 황으로 가교된 고무들의 경우 노화시간의 증가에 따른 절단 신장비의 지속적인 감소는 100% 모듈러스의 변화와 대조적이다.

공기중 노화에 따른 네가지 가교계의 100% 모듈러스와 절단 신장비의 관계는 Fig. 5에 나타난 것과 같다. 노화에 따른 이들 두 성질간의 관계는 가교구조의 영향이 크게 나타나면서 복잡하게 변화됨을 알 수 있다. Ahagon은 여러가지 카본블랙이 배합된 여러가지 고무들에 대해서 실험실에서의 노화와 실제 타이어의 주행에 의한 노화에 따른 가교밀도 100%

모듈러스, 그리고 절단 신장비의 변화를 연구하여 이들의 관계를 Type I, Type II, 그리고 Type III의 세가지 노화과정으로 구분하였다.¹⁹ Type I은 주로 사슬의 절단이 없이 가황제의 첨가량을 증가시켰을 때와 같이 전체가교밀도 v_T 가 증가하여 절단신장비 λ_b 가 감소하면서 100% 모듈러스 M_{100} 이 증가하는 형태로써 $\log M_{100}$ 대 $\log \lambda_b$ 또는 $\log \lambda_b$ 대 $\log v_T$ 의 그림에서 기울기는 -0.75가 된다고 하였다. Type II는 100% 모듈러스가 약간 증가 또는 오히려 감소하면서 절단 신장비도 감소하는 형태이며, Type III는 100°C 이상의 대단히 높은 온도에서 공기와의 직접적인 접촉하에 오랫동안 노화시킬 경우 노화전보다 100% 모듈러스가 증가하면서 절단 신장비는 Type I이나 Type II의 경우 보다 훨씬 심하게 감소되는 형태이다. 물론 Type III의 경우도 아주 오랫동안 가열할 때는 100% 모듈러스가 노화전보다 감소한다.

Ahagon의 해석¹⁹을 빌리면 Conv 가교계의 경우 Type III, Semi-EV와 EV 가교계의 경우 Type I, 그리고 DCP 가교계의 경우 Type II의 노화가 주로 일어남을 알 수 있다. 즉 노화에 있어서 산화되면서 사슬절단을 수반하는 경우와 그렇지 않은 두가지 경우로 나눌 수 있으며 본 실험의 결과 사슬 절단이

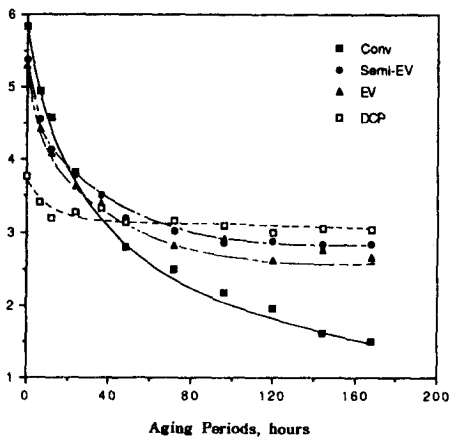


Fig. 4. Changes of the extension ratio at break λ_b of 4-cure systems as a function of aging periods at 100°C in air.

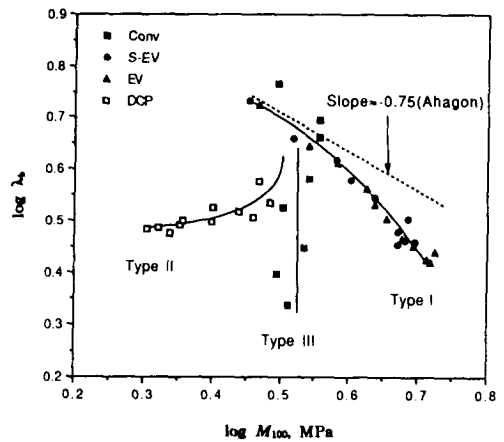


Fig. 5. Relationships between the modulus at 100% elongation M_{100} and the extension ratio at break λ_b of 4-cure systems after aging at 100°C in air.

일어나는 DCP와 사슬절단이 덜 일어나는 Conv 그리고 사슬절단이 거의 없는 EV와 Semi-EV 가교계가 구별되었다.

Fig. 6에 각 가교계별로 절단 신장비와 전체가교 밀도의 관계를 로그적으로 나타내었다. 황으로 가교된 고무는 노화시간의 증가에 따라 전체가교밀도가 증가하여 절단 신장비와 전체가교밀도는 반비례 관계를 나타내었으며, DCP로 가교된 고무는 노화시간의 증가에 따라 전체가교밀도가 지속적으로 감소하여 절단 신장비와 전체가교밀도는 정비례하는 것으로 나타났다(Table 3 참조). 이들 결과는 100°C 공기중 노화에 따른 가교구조의 변화와 네트워크 사슬 절단의 영향을 잘 보여주는 것이다.

100°C 질소중 노화에 따른 물성 변화 : 100% 모듈러스 : Fig. 7에 100°C 질소중에서 시간별로 노화시킨 각 가교계들의 100% 모듈러스를 노화시간의 함수로 나타내었다. 질소중에서 노화한 경우도 황으로 가교된 고무들은 공기중에서 노화한 경우와 비슷한 경향을 보였으나 Conv 가교계를 제외한 다른 가교계의 경우 100% 모듈러스의 변화는 공기중보다 작았다. 또한 공기중에서 사슬절단이 많이 수반되는 DCP 가교계의 경우는 질소중에서는 거의 일어나지 않았으며 이에 따라 100% 모듈러스는 노화초기에 약간 증가하여 거의 일정한 수준을 보였다.

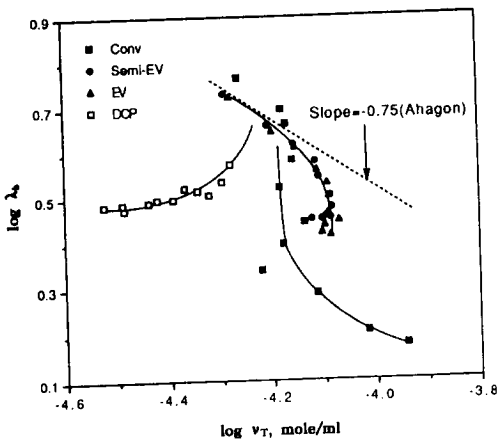


Fig. 6. Relationships between the extension ratio at break λ_b and the total crosslink density ν_T of 4-cure systems after aging at 100°C in air.

Conv 가교계의 고온 노화에서 산소의 존재 유무에 따라 100% 모듈러스의 변화가 달라지는 현상은 두 가지 조건에서의 전체가교밀도의 변화율이 다르고 monosulfide의 함량 변화가 크게 차이난데 기인하는 것으로 생각할 수 있다(Table 3 참조). 노화조건에 따른 이와 같은 전체가교밀도와 monosulfide의 변화의 크기는 동일한 노화조건에서 노화시킨 후의 100% 모듈러스의 변화경향과 일치한다.

Fig. 8에서 보는 바와 같이 질소중 노화시간에 따른 전체가교밀도와 100% 모듈러스의 상관 관계는 공기중의 경우와 동일하게 나타났다. 황으로 가교된 가교계를 함께 회귀 분석한 결과 공기중 노화와 마찬가지로 0.65와 1.43의 기울기를 갖는 두개의 선형 영역으로 나누어졌다. 두개의 기울기가 변화하는 전체가교밀도의 경계는 대략 6.3×10^{-5} 에서 6.8×10^{-5} mole/ml의 범위이다. 이와 같은 결과는 노화에 따른 100% 모듈러스는 가교구조나 대기상태에 관계없이 변화된 전체가교밀도의 함수로만 예측할 수 있다는 의미이다.

DCP 가교계의 경우 공기중 노화와는 달리 전체가교밀도가 거의 변화되지 않아 100% 모듈러스도 큰 변화를 보이지 않았으며, 노화에 따른 이들의 변화를 관계지을 수 없었다.

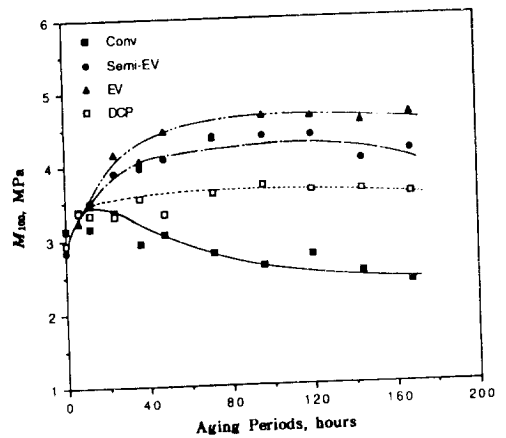


Fig. 7. Changes of the modulus at 100% elongation M_{100} of 4-cure systems as a function of aging periods at 100°C in nitrogen.

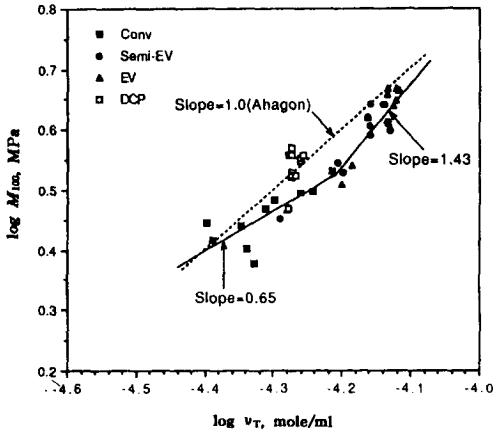


Fig. 8. Relationships between the modulus at 100% elongation M_{100} and the total crosslink density ν_T of 4-cure systems after aging at 100°C in nitrogen.

공기중과 질소중 노화에 따른 가황고무에 있어서 100% 모듈러스의 일관성있는 전체가교밀도 의존성은 실제 타이어와 같은 산업에서 100% 모듈러스의 유지가 중요한 배합을 설계할 때 가교구조를 조합시켜 전체가교밀도의 변화를 조절하는데 유용하게 이용될 수 있을 것이다.

절단 신장비 : Fig. 9에서 100°C 질소중에서 시간별로 노화시킨 각 가교계의 절단 신장비를 노화시간의 함수로 나타내었다. 질소중 노화시간의 증가에 따른 절단 신장비는 공기중 노화의 경우와 비슷한 경향을 보였으나 전체적으로 그 변화는 작았으며, 이는 가교밀도의 변화가 공기중 노화에서보다 작았기 때문이다(Table 3 참조).

Fig. 10에서 100°C 질소중 노화에 따른 네가지 가교계의 100% 모듈러스와 절단 신장비의 관계를 로그척으로 나타내었다. 질소 분위기에서는 Conv 가교계의 경우가 polysulfide의 열분해에 의한 네트워크 사슬절단이 가장 심하게 나타나고 DCP 가교계의 경우는 오히려 거의 일어나지 않게 된다. 따라서 Conv 가교계는 Type II, DCP 가교계는 Type III의 형태로 나타내었다. 이 결과는 앞의 해석과 일관성이 있으며 노화에 있어서 가교구조의 영향을 뚜렷이 보여준다.

Fig. 11은 100°C 질소중 노화에 따른 네가지 가교

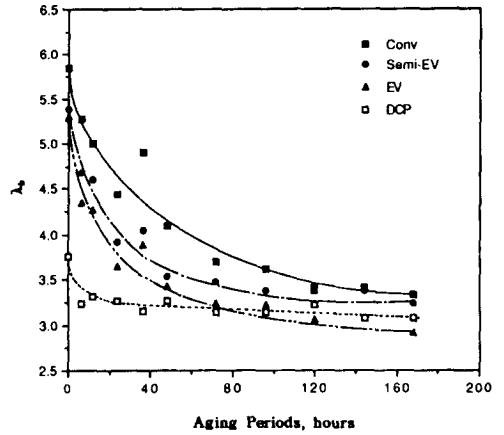


Fig. 9. Changes of the extension ratio at break λ_b of 4-cure systems as a function of aging periods at 100°C in nitrogen.

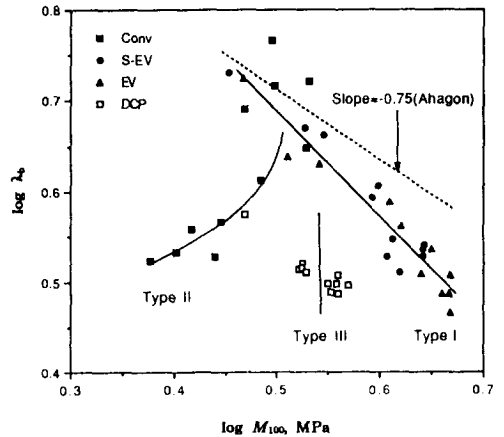


Fig. 10. Relationships between the modulus at 100% elongation M_{100} and the extension ratio at break λ_b of 4-cure systems after aging at 100°C in nitrogen.

계의 전체가교밀도와 절단 신장비의 관계를 로그척으로 나타낸 것이다. 황으로 가교된 고무중 Semi-EV와 EV 가교계는 노화시간의 증가에 따라 전체가교밀도가 증가하여 절단 신장비와 전체가교밀도는 반비례 관계를 나타내었다. Conv 가교계의 경우 질소중 노화에서는 공기중 노화에서와는 반대로 12시간 이내의 노화초기를 제외하고 노화시간의 증가에 따라 polysulfide의 열분해에 의한 전체가교밀도의 감소를 수반하여 절단 신장비가 감소하였다.

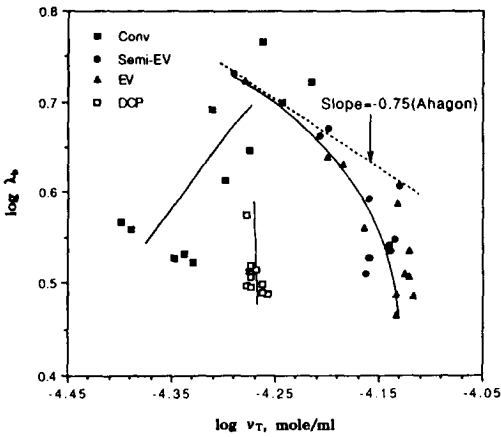


Fig. 11. Relationships between the extension ratio at break λ_b and the total crosslink density ν_T of carbon black filled vulcanizates after aging at 100°C in nitrogen.

한편 공기중과 질소중 노화에 따른 인장강도와 절단 에너지의 측정결과는 본 논문의 절단 신장비의 경우와 비슷한 변화를 나타내었다.

결 론

노화전 전체가교밀도가 거의 동일한 카본블랙이 배합된 Conv, Semi-EV, EV, 그리고 DCP 가교계 고무의 노화 전후 물성을 측정된 결과 다음과 같은 결론이 얻어졌다.

1. 각 가교계별 평균 가교결합 길이와 이에 대응되는 노화전 물성들은 가교구조의 특징을 잘 나타내었다. 즉 Demattia 크랙성장속도는 Conv < Semi-EV < EV < DCP 가교계의 순서대로 증가하였으며, 절단 신장비, 인장강도, 절단 에너지는 DCP < EV < Semi-EV < Conv 가교계 순서대로 증가하였다. 그러나 100% 모듈러스는 전체가교밀도를 비슷한 수준으로 조절했기 때문에 차이가 없었다.

2. 100°C의 공기중과 질소중 노화시간의 증가에 따라 가황고무들은 노화 전과 비교해서 가교구조와 전체가교밀도가 크게 변화되어 물성도 크게 변화하였다. 전체적으로 질소 분위기하에서 노화한 경우가 공기중에서 노화한 경우보다 변화가 작았으며 이는

네트워크 사슬절단이 작아져 전체 가교밀도의 변화가 작은 데 기인하였다.

노화에 따른 100% 모듈러스는 가교구조와 노화분위기와 관계없이 전체가교밀도의 향으로 변화되어 이들을 로그적으로 그렸을 때 기울기 다른 두개의 선형 영역으로 나누어졌다. 이는 전체가교밀도의 수준이 어떤 한계를 지나면 내부에 변형을 받고 있는 네트워크 사슬이 많아져서 100% 모듈러스가 갑자기 커지는 것으로 생각된다.

또한 노화에 따른 100% 모듈러스와 절단 신장비의 관계는 가교구조와 노화조건이 네트워크 사슬의 절단과 가교구조의 변화에 미치는 영향이 다르기 때문에 가교계에 따라 달라졌다. 이를 Ahagon 등¹⁹의 세가지 노화 형태로 분류할 경우 공기중 노화에서의 Conv 가교계는 Type III, DCP 가교계는 Type II의 노화를 보인 반면, 질소중 노화에서의 Conv 가교계는 Type II의 노화를 나타내었다.

참 고 문 헌

1. E. V. Kuvshinskii and E. A. Sidorovich, *Rubber Chem. and Tech.*, **32**, 662 (1959).
2. F. Bueche, *J. Polym. Sci.*, **24**, 189 (1957).
3. F. Bueche, *J. Polym. Sci.*, **33**, 259 (1958).
4. M. L. Studebaker, *Rubber Chem. and Tech.*, **39**, 1359 (1966).
5. W. L. Cox and C. R. Parks, *Rubber Chem. and Tech.*, **39**, 785 (1966).
6. L. Bateman, J. I. Cunneen, C. G. Moore, L. Mullins and A. G. Thomas, "The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances", Ed. by L. Bateman, Applied Science Publisher, London, P715, 1963.
7. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, 1969.
8. A. Ahagon, *Kautschuk Gummi Kunstst.*, **38**, 505 (1985).
9. A. Ahagon, *Rubber Chem. and Tech.*, **59**, 187 (1986).
10. L. R. G. Treloar, "The Physics of Rubber Elasticity", 2nd ed., Oxford University Press, London, 1958.
11. J. Lal, *J. Polymer Sci.*, Part C, No 16, 3391 (1968).

12. A. V. Tobolsky and P. F. Lyons, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 6, 1561 (1968).
13. D. G. Young, *Rubber World*, **204**, 1, 30 (1991).
14. J. I. Cunneen and R. M. Russell, *Rubber Chem. and Tech.*, **43**, 1215 (1970).
15. T. L. Smith and W. H. Chu, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 10, 133 (1972).
16. W. Cooper, *J. Polymer Sci.*, **28**, 195 (1958) ; *Chem. Ind.*, 1741, (1955).
17. S. G. Kim and S. H. Lee, submitted to *Rubber Chem. and Tech.*
18. D. J. Lee and J. A. Donovan, *Rubber Chem. and Tech.*, **60**, 910 (1987).
19. A. Ahagon, M. Kida, and H. Kaidou, *Rubber Chem. and Tech.*, **63**, 683 (1990).