

고분자재료의 물성에 미치는 환경인자의 영향 (II) : 온도 및 오존 노출시간

박 찬 영 · 박 성 수 · 민 성 기
부경대학교 화학공학부
(2000년 11월 18일 접수)

Effect of Environmental Factors on the Properties of Polymeric Material (II) : Temperature and Ozone Exposure Time

Chan-Young Park, Seong-Soo Park and Seong-Kee Min

Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea
(Manuscript received 18 November, 2000)

This study examined blends of styrene butadiene rubber(SBR) and chloroprene rubber(CR) prepared from an open 2-roll mill following the conventional polymer blend method for a wide range of the blend composition. Rubber vulcanizates were manufactured by hot press and then mechanical properties, heat and ozone resistance of the specimens were examined. Due to the post cure during the aging test, hardness of vulcanizates was increased. It was found that the undesirable characteristics of heat and ozone resistance of pure SBR was significantly improved through the blending of SBR with CR.

Key words : SBR, CR, heat resistance, ozone resistance, vulcanizates, post cure

1. 서 론

중요한 고분자 소재로는 고무, 플라스틱, 섬유 등이 거론될 수 있으며 이들 중에서 고무는 자동차용 부품 및 타이어, fender, 각종 설비의 벨트, 호스, 신발, 인쇄용 고무 로울러 등에 이르기까지 광범위하게 이용되고 있다. 그리고 합성고무에 대한 연구가 본격적으로 시작되어 고무의 화학적 조성이 밝혀진 이후, 다양한 종류의 합성고무가 개발되었으며 오늘날에는 대량생산되어 시판되고에 이르렀다.^{1,2)}

고무공업이 급격하게 발전함에 따라 고분자 재료에 대한 고성능화 및 고기능화 등의 특성 요구가 증가하고 있으나 새로운 재료의 개발에는 많은 시간과 비용이 소요되므로 소재개발의 한 방법으로서 두 종류 이상의 고분자를 물리적으로 혼련하여 다양한 물성을 갖는 고분자 블렌드법이 관심을 끌고 있다.^{3,4)} 고무는 대부분이 하나 또는 그 이상의 결점을 가지고 있으며, 블렌드는 여러가지 면에서 최적의 상태를 얻기 위한 방법 중의 하나이다. 물성이 우수한 배합물은 가공과정에서 어려움이 없도록 할 필요가 있고, 거동이 균일해야 한다.⁵⁾ 고무 블렌드에서는 가황방식, 보강제 및 연화제 등의 배합약품이 상호간의 작용에 큰 영향을 미친다. 그리고 고무블렌드는 열가소성 수지 블렌드와 비교하여 훨씬 복잡한 양상을 나타낸다.⁶⁾

일반적으로 SBR(styrene butadiene rubber) 고무는 스티렌과 부타디엔의 랜덤공중합에 의하여 합성되며 내마모성, 저온 성질 등의 면에서는 양호한 물성을 갖지만 내유성, 내열성, 내오존성 등의 물성이 떨어진다. 반면에 CR(chloroprene rubber) 고무는 SBR고무에 비하여 우수한 내후성, 내유성, 내열성 및 내오존성을 나타낸다. 고무재료의 결점 중의 하나로 오존에 대하여 약한 것을 거론할 수 있다. 특히 디엔계 가황고무는 5%이상의 신률로 용력을 부여한 상태에서 오존에 노출시키는 경우 곧 용력에 대하여 직각 방향으로 균열이 생긴다. 이와 같은 오존 균열에 대한 저항성을 내오존성이라 부르고 옥외에서의 용도나 방전을 일으키기 쉬운 고압 전기기기 등의 적용에서 극히 중요한 성능으로 간주되고 있다. 대기 중의 산소에 일광 중의 자외선이 작용하면 오존이 발생하고 도시에서의 농도는 2~5pphm정도이다. 자동차의 배기가스나 공장매연이 많은 지역에서는 과산화물 농도와 함께 오존농도는 더욱 높게 된다. 또한 수은등이나 xenon 램프의 점등 또는 고압 방전 시에도 오존이 상당량 발생한다.⁷⁾

따라서 본 실험에서는 SBR고무와 CR고무의 블렌딩 작업을 통하여 SBR고무의 낮은 내열성 및 내오존성을 개선함으로써 열 및 오존 등의 환경인자에 대하여 높은 저항성을 갖는 재료를 연구하는 데 그 목적이 있다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

SBR고무는 금호석유화학(주) 제품의 SBR-1502 grade를 사용하였으며, CR 고무는 일본의 Denka Co.에서 판매하는 M-40 grade를 사용하였다. 가교제는 유황을 사용하였고, 활성제는 MgO 및 ZnO를 사용하였다. 가교촉진제는 dibenzothiazyl disulfide(DM)과 2-mercaptoimidazoline(상품명 Na-22F)를 병용하였다. 윤활제로서는 스테아린산이 사용되었으며, 충전제로는 semi reinforcing furnace(SRF)를 사용하였다.

2.2. 실험방법

Table 1. Basic Formulation of SBR/CR Blends (Unit : g)

| | T-1 | T-2 | T-3 | T-4 | T-5 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SBR-1502 | 100 | 75 | 50 | 25 | - |
| M-40 | - | 25 | 50 | 75 | 100 |
| SRF | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| ST/ACID | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| MgO | - | 1 | 2 | 3 | 4 |
| ZnO | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| S | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| DM | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| EU | - | 0.3 | 0.6 | 0.9 | 1.2 |
| TOTAL | 151.5 | 152.5 | 153.5 | 155.4 | 156.7 |

* Remarks Ingredients

SBR-1502 : styrene butadiene rubber supplied with Kum-ho Petrochemical Co., (Korea)

M-40 : chloroprene rubber supplied with Denka Co., (Japan)

SRF : semi reinforcing furnace (carbon black)

ST/ACID : stearic acid

S : sulfur

DM : dibenzothiazyl disulfide (accelerator)

EU : ethylenethiourea, or 2-mercaptoimidazoline (commercial name : NA-22F, Du pont)

본 연구에서는 前報⁸⁾와 동일한 방법에 의거하여 1차, 2차 혼련(mixing)으로 분리 배합하여 시편을 제조하였다. 1차 혼련 공정은 1.6ℓ 용량의 Banbury혼련기로써 속도는 30rpm으로 하고 초기온도 및 최종온도는 각각 50°C, 80°C로 유지하였다. 그리고 1분간 전단력에 의하여 고무에 대한 소련(mastication)을 수행하고 이어서 충전제와 고무 배합약품을 함께 투입하여 4분간 더 혼련한 후 1차 혼련물(compound)을 상온에서 24시간 방치하여 숙성시켰다. 2차 혼련은 6" × 12" 인 개방식 롤(roll)에서 1차 혼련물과 가황 약품을 가하여 40°C에서 5분간 균일하게 혼련하여 고온 프레스에서 압축성형함으로써 고무 가황물을 제조하였다. Table 1에는 SBR/CR 혼련물의 조성을 무게비로 나타내었다. 여기서 T-1, T-2, T-3, T-4 및 T-5는 SBR/CR의 무게비를 각각 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 및 0/100wt%로 하여 혼련시킨 SBR/CR 블렌드계이다. 측정기기로서 Rheometer(Monsanto ODR

2000)를 이용하여 ASTM D 2084⁹⁾규격에 준하여 160°C에서 가류도를 검토한 결과 최종 배합표를 작성하였다. 또한 가공용이성과 공정 안정성은 Mooney 점도계(Monsanto R100)를 이용하여 125°C에서 점도를 측정함으로써 얻을 수 있었다. 160°C에서 최적 가황시간을 선정하여 이를 기준으로 프레스에서 시험용 시편을 제조하여 인장강도, 경도, 파단신률 등의 여러 가지 물성을 측정하였다.

2.3. 기계적 물성 시험¹⁰⁾

우선 경도는 스프링식 경도계(Shore-A)를 사용하여 측정하였고, 인장물성은 만능인장시험기(Instron 6012)를 사용하여 실험하였다. 그리고 고온 프레스에서 가압·가열 성형하여 만든 판상의 가황물을 아령형 3호로 절단하여 물성 측정용 시료를 제조하였다. 한편 시험조건은 500mm/min의 crosshead 속도, 100kg의 load cell, 표선 거리는 20mm로 하였으며 아래의 계산식에 따라 인장강도를 구하였다.

$$T_b = F_b/A \tag{1}$$

여기서 T_b 는 인장강도(kg/cm²), F_b 는 시편이 절단되었을 때의 최대 하중(kg)이며, A는 시편면의 단면적(cm²)을 나타낸다. 파단신률은 시편이 파괴되는 순간, 그 때까지 표선이 늘어난 길이를 측정하여 아래 식으로 계산하였다.

$$E_b = (L_1 - L_0)/L_0 \times 100 \tag{2}$$

여기서 E_b 는 신장율(%), L_0 는 초기길이, 그리고 L_1 은 늘어난 길이를 나타낸다.

2.4. 내열성 시험

고무의 노화현상은 상온에서의 자연노화, 고온에서의 산화현상 등에 의하여 고무가 점착, 경화, 연화, 균열 등의 과정을 거쳐 물성이 저하한다. 고무에 대한 산소의 작용은 열에 의하여 촉진된다. 본 실험에 있어서의 내열성시험은 ASTM D-573¹¹⁾에 의거하여 수행하였으며 기어식 열 노화시험기를 사용하여 열 공기 항온조 내에 시험편을 넣고 회전시키면서 가열공기와 접촉·노화시켰다. 이 경우 내부 공기가 1시간에 1회 순환되고, 내부 온도차이는 항온조 내의 중앙부에 대하여 ±2°C 이내, 내부 용적 10ml당 시료 1g을 초과하지 않도록 하였다. 또한 노화시험을 행하기 전에 먼저 시험편의 두께측정 및 표선 굵기를 행하였으며, 인장시험은 시험편을 노화시킨 후 꺼내어 실온에서 16~96시간 이내에 실행하였다.

2.5. 내오존성 시험

고무는 공기 또는 산소에 의한 열화 이외에 일광에 의한 산화촉진과 오존에 의한 산화에 기인하여 균열 현상이 발생한다. 전화 코오드 등에서 처럼 고무 제품은 거의 대부분 약간의 신장을 받으면서 사용되므로 장기간 사용 후에는 오존 균열이 나타난다. 따라서 일반적으로 고무제품이 신장될 때는 동적조건 또는 정적조건이내에

상관없이 공기 중에 미량 존재하는 오존의 영향에 의하여 장시간 후에는 신장이 진행된 방향과 직각으로 균열이 생긴다. 이 경우에 신장 방향에 따라 균열의 크기, 깊이 및 발생시간이 변한다. 본 연구에서의 내오존성시험¹²⁾은 65.5~81.9cm²의 용적을 가진 시험조 내에 석영 수은 램프에서 발생된 오존을 보내어 수행하였다. 그리고 회전날개의 직경 152.4mm, 날개의 경사가 20~30°인 팬을 1700rpm의 회전속도로 작동시켜 내부의 풍속을 30.5cm/sec로 하여 1분 동안 용적의 3/4을 교체함으로써 내부의 공기를 교반·혼합시켰다. 한편 오존농도는 50 ppm, 온도는 50°C로 하였다. 직사각형(1 in x 6 in)의 시험편을 20%신장시켜 24시간 동안 방치한 후 오존 탱크 내에 넣어두고 균열 발생시간 및 균열상태를 관찰하여 기록하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 경도에 대한 온도의 영향

SBR/CR 고무 블렌드의 가황제로부터 얻은 시편에 대하여 노화시키지 않은 것과 노화시험을 행한 것들의 물성치를 Table 2, 3에 나타내었다. 경도는 Shore A 및 Shore D의 두 종류로 크게 나누어지며, 고무가황제의 움푹 들어감(indentation)에 대한 저항의 정도를 나타낸다.

Table 2. Experimental Results of Unaged SBR/CR Blends

| | T-1 | T-2 | T-3 | T-4 | T-5 |
|----------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Hardness (Shore A) | 60 | 71 | 73 | 82 | 83 |
| Tensile Strength (kg/cm ²) | 139 | 185 | 213 | 216 | 227 |
| Elongation at break (%) | 535 | 322 | 257 | 187 | 180 |

Table 3. Experimental Results of Air Aged SBR/CR Blends at 100°C

| Time | Item | Run | | | | |
|--------|----------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | T-1 | T-2 | T-3 | T-4 | T-5 |
| 48 hrs | Hardness (Shore A) | 62 | 74 | 78 | 88 | 89 |
| | Tensile Strength (kg/cm ²) | 85 | 132 | 210 | 213 | 223 |
| | Elongation at break (%) | 286 | 168 | 65 | 54 | 50 |
| 72 hrs | Hardness (Shore A) | 66 | 76 | 82 | 90 | 91 |
| | Tensile Strength (kg/cm ²) | 80 | 129 | 207 | 210 | 219 |
| | Elongation at break (%) | 258 | 137 | 58 | 44 | 40 |
| 96 hrs | Hardness (Shore A) | 71 | 80 | 84 | 94 | 95 |
| | Tensile Strength (kg/cm ²) | 77 | 116 | 204 | 200 | 210 |
| | Elongation at break (%) | 256 | 107 | 50 | 39 | 37 |

공기 중에서의 노화시험을 거치지 않은 시편 및 100°C의 oven내에서 노화시간을 달리하여 노화시험을 거친 시편의 경도변화를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1로부터

알 수 있는 것처럼 CR고무의 첨가량이 증가함에 따라 전반적으로 고무시료의 경도가 증가하였다. 이러한 경향을 보이는 것은 CR고무의 높은 결정성 때문에 고무분자의 자유로운 운동이 저하되어 유연성이 떨어진 데 기인하는 것으로 생각된다.¹³⁾ 고분자재료는 일반적으로 결정성 영역과 무정형 영역으로 구분되는 데 이 중에서 결정성 영역은 기계적 물성 등의 개선에 크게 기여한다. 따라서 고무도 중요한 고분자재료의 하나이며 특히 CR 고무는 대표적인 결정성 고무이다. 한편 공기 중의 가열 노화시험의 경우에 열은 산화를 가속화시킴으로써 주요한 열화 인자가 된다. 공기 중의 노화시험에 있어서는 후경화(post cure)에 기인하여 노화처리 시간이 길어짐에 따라 시료의 경도가 증가함을 알 수 있었다.

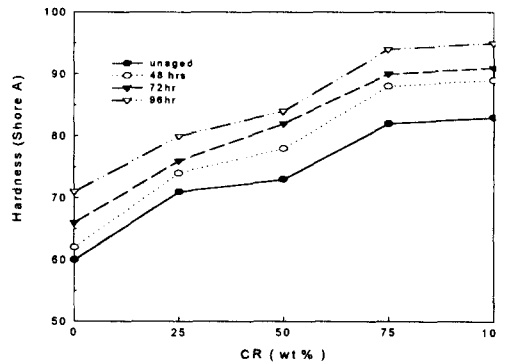


Fig. 1. Hardness of unaged and air aged SBR/CR blends for different measuring time at 100°C.

3.2. 인장강도에 대한 온도의 영향

Fig. 2는 노화시키지 않은 SBR/CR고무 혼련물 및 100°C의 oven에서 48~96시간 동안 가열 노화시킨 SBR/CR 고무 혼련물의 조성비율에 따른 인장강도 변화를 보여주고 있으며, 측정값은 5회 시험한 평균값이다. 먼저 공기 중에서 가열 노화시키지 않은 SBR/CR의 조성비율에 따른 인장강도 변화를 보면 CR고무에서 50wt%까지는 인장강도가 급격히 증가하다가 그 이상의 조성에서는 서서히 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향은 CR고무의 첨가량이 증가함에 따라 CR고무의 결정성에 기인하여 인장강도 값이 효과적으로 증가한 것으로 판단된다. 그리고 공기 중의 노화시험에서 CR고무의 함량이 50wt%이하인 경우는 부분적으로 열적 열화(deterioration)에 기인하여 시편의 인장강도 값이 급격히 감소하였다. 그러나 CR-rich 영역의 시편에 대한 인장강도 값이 200~223kg/cm²정도에 이르는 데, 이는 노화시키지 않은 시편의 인장강도 값(213~227kg/cm²)에 거의 근접한 수준을 유지함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 CR고무의 양호한 내열성을 입증하는 실례 중의 하나이다. 따라서 SBR/CR고무 블렌드의 경우에 CR고무를 첨가함에 따라 내열성이 크게 향상됨을 알 수 있었다.

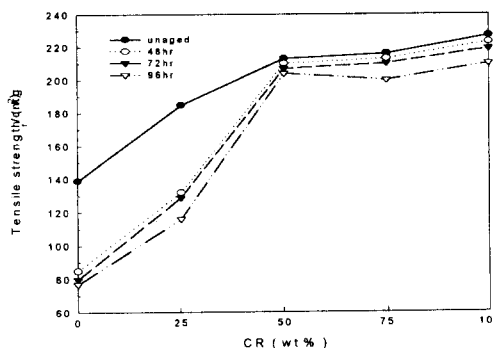


Fig. 2. Tensile strength of unaged and air aged SBR/CR blends for different measuring time at 100°C.

3.3. 파단신률에 대한 온도의 영향

두 성분 고무 블렌드의 조성비율에 따른 파단신률의 변화를 Fig. 3에 나타내었으며, 공기 중에서 노화시험을 거치지 않은 시편의 파단신률은 CR고무의 함량이 증가함에 따라 전반적으로 감소하였고 이러한 경향은 CR고무의 결정성 증가에 따른 경도 증가 및 인장강도의 증가와 관련 있는 것으로 생각된다. 또한 100°C에서 노화시험을 거친 경우, CR함량이 50wt%까지는 노화시간이 48시간에서 96시간까지 길어질수록 시편의 파단신률 값이 크게 떨어졌다. 즉 286%에서 50%로 현저히 감소하는 데 이는 후경화를 통한 경도증가에 기인한 것으로 보여진다. 그렇지만 CR-rich 영역에서의 파단신률 값은 37~65%로 크게 변화하지 않는 경향을 나타내었다.

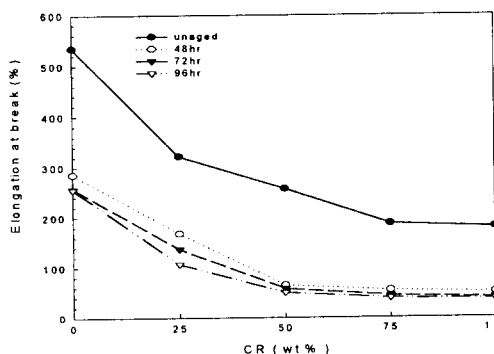


Fig. 3. Elongation at break of unaged and air aged SBR/CR blends for different measuring time at 100°C.

3.4. 시료의 부피변화에 대한 오일의 영향

Fig. 4에는 시험시편을 오일에 침적시킨 후 일정시간 경과시의 부피변화를 나타내었다. 내유성 시험은 시편을 일정시간 동안 오일에 침적시켰을 때 치수안정성에 변화를 일으키지 않는 오일에 대한 저항의 척도로서, 시험에

따른 부피변화는 시료의 팽창을 나타내는 지표가 된다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 SBR고무의 양이 많을수록 부피 변화가 아주 심하게 일어났으며 CR고무의 첨가량이 증가할수록 부피 변화는 감소하였다. 이것은 SBR 고무의 낮은 내유성을 의미하는 것으로서, CR고무의 양호한 내유성¹⁴⁾을 확인할 수 있다. 이와 같은 결과는 CR고무의 결정성 및 친유성 오일 분자와 CR고무의 극성기 간의 비혼화성과 친화성의 결여에 의한 것으로 판단된다. SBR/CR블렌드계에서 CR고무의 양이 증가할수록 내유성이 향상되었으나, EPDM/NBR고무 혼련물의 실험결과⁸⁾와 비교할 경우에 CR고무의 내유성이 NBR고무의 내유성보다는 다소 떨어짐을 알 수 있었다.

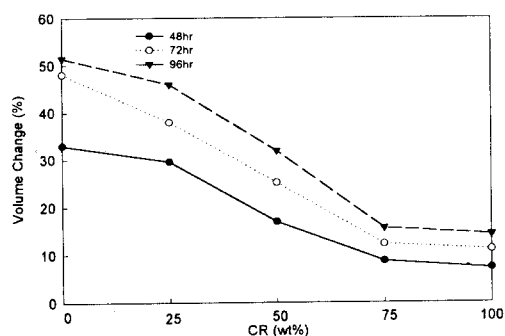


Fig. 4. Volume change of oil aged SBR/CR blends for different measuring time at 100°C.

3.5. 오존노출시간에 따른 내오존성의 변화

본 실험에서는 오존농도 50pphm, 분위기 온도 100°C의 조건하에서 20%신장된 시편을 사용하여 내오존시험을 행하였다. Fig. 5에는 일정농도의 오존에 대한 노출시간이 시편의 환경 저항성에 끼치는 영향을 나타내었다. 일반적으로 오존의 존재는 고무의 표면에서 눈에 띄는 뚜렷한 기계적 손상을 일으켜 crack을 만든다. 사진에 나타난 바와 같이 오존에 5시간 노출시킨 후의 순수한 SBR 고무만의 경우 (T-1)는 crack이 전체적으로 발생함으로써 내오존성이 불량한 것을 확인할 수 있었으며, T-2는 약간의 crack이 발생하기 시작하여 노출시간이 10시간에서 20시간까지 길어짐에 따라 crack발생의 범위와 크기가 확대되었다. 그리고 25시간의 실험에 있어서는 T-1 및 T-2의 경우는 crack의 발생 정도가 너무 심하여 더 이상의 측정이 불가하였으나 CR함량이 50wt% 이상(T-3, T-4 및 T-5)에서는 시편 표면에 어떠한 crack 흔적도 보이지 않으므로 CR고무의 첨가에 따른 내오존성의 개선을 확인할 수 있었다.³⁾ 고무분자쇄 중에 이중결합을 갖는 SBR고무는 오존균열을 방지하기 어려우므로 내오존성이 불량하다. CR고무는 불포화 이중결합을 갖고 있지만 염소원자가 주쇄구조 중의 전자밀도가 높은 이중결합으로부터 π전자를 흡수하기 때문에 이중결합 부분은 전자밀도가 낮아지고 단일결합에 가까운 상황으로 되어 오존과 반응하지 않으므로 내오존성이 양호

하다.⁷⁾ 그러나 오존 노출시간이 35시간까지 길어지면 T-3, T-4는 물론 T-5(CR 고무 단독)조차도 crack이 발생하였다. 이러한 결과를 EPDM/NBR 고무 혼련물의 실험결과⁸⁾와 비교함으로써 EPDM고무의 내오존성이 CR 고무의 내오존성보다 훨씬 더 우수함을 실험적으로 확인할 수 있었다.

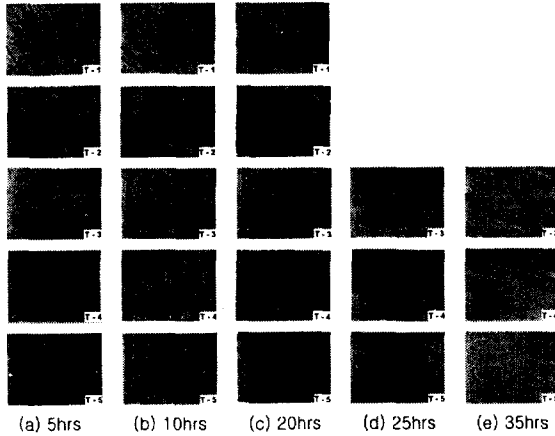


Fig. 5. Photographs of ozone resistance test at 100°C for various reaction time.

T-1 : SBR/CR(=100/0) , T-2 : SBR/CR(=75/25)
 T-3 : SBR/CR(=50/50) , T-4 : SBR/CR(=25/75)
 T-5 : SBR/CR(=0/100)

4. 결 론

고무가공기로서 open 2-roll을 사용하여 먼저 SBR과 CR을 소련한 후 다른 배합약품들을 첨가하여 통상적인 polymer blend법에 따라 혼련하고 압축프레스를 사용하여 고무가황체를 제조하였다. 기계적 성질, 내열성, 내유성 및 내오존성 등의 물성을 측정하여 검토한 결과 SBR/CR 블렌드의 경우에 CR 고무의 함량이 증가할수록 경도 및 인장강도는 개선되었으나 파단신률은 감소하였다. 한편 내열성, 내유성 및 내오존성은 크게 개선되었다.

참 고 문 헌

1) Bauer, R. F. and E. A. Dudley, 1977,

Compatibilization of Rubber Blends through Phase Interaction, *Rubber Chem. Technol.*, 50, 35-42.
 2) Akhtar, S., P. P. De and S. K. De, 1986, Short Fiber-Reinforced Thermoplastic Elastomers from Blends of Natural Rubber and Polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 5123-5146.
 3) Coran, A. Y., 1988, *Handbook of Elastomer-New Developments and Technology*, Dekker, New York, 249pp.
 4) Choudhury, N. R. and A. K. Bhowmi1989, Compatibilization of Natural Rubber-Polyolefin Thermoplastic Elastomer Blends by Phase Modification, *J. Appl. Polym. Sci.*, 38, 1091-1109.
 5) Gupta, A. K., A. K. Jain, B. K. Ratnam and S. N. Maiti, 1990, Studies on Binary and Ternary Blends of Polypropylene with ABS and LDPE. II. Impact and Tensile Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, 39, 515-530.
 6) Kallitsis, J. K. and N. K. Kalfoglou, 1989, Compatibility of Epoxidized Natural Rubber with Thermoplastic and Thermosetting Resins, *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 453-465.
 7) 山下 晋三, 1985, *ゴム 技術の 基礎*, 日本ゴム協會, 135pp.
 8) 박찬영, 2000, 고분자 재료의 물성에 미치는 환경인자의 영향 : 오일 및 오존반응 시간, *한국환경과학회지*, 9(6), 511-515.
 9) ASTM Designation, D 2084 76T, 1972.
 10) ASTM Designation, D-412-66T, 1967.
 11) ASTM Designation, D-573, 1975.
 12) Brown R. P., 1986, *Physical Testing of Rubber*, 2nd ed. Elsevier Appl. Sci., London & New York, 291pp.
 13) Kim B. K. and I. H. Kim, 1993, Blends of Epoxidized Natural Rubber with Chloroprene Rubber, *Polym-Plast. Technol. Eng.*, 32(3), 167-180.
 14) Brydson, J. A., 1988, *Rubbery Materials and their Compounds*, Elsevier Applied Science, London and New York, 147pp.