

## 산화방지제 종류에 따른 천연고무 배합물의 내열성 및 내크랙성

노 종 대 · 신 정 은 · 김 진 태 · 허 재 영 · 김 원 호<sup>†</sup>  
부산대학교 화학공학과  
(1999년 8월 18일 접수)

### Heat and Crack Resistance of Natural Rubber(NR) Compounds According to the Type of Antioxidants

Jongdae Roh, Jungeun Shin, Jintae Kim, Jaeyoung Hur and Wonho Kim<sup>†</sup>  
Dept. of Chemical Engineering, Pusan National Univ. Kum-Jung-Ku, Pusan. 609-735, Korea  
(Received August 18, 1999)

**요약** : 본 연구에서는 산화방지제의 종류에 따라 천연고무 가황물이 어떠한 내열성과 내크랙성을 가지는지를 평가해 보았다. 가교시스템에 의한 영향을 방지하기 위해 촉진제/황 비율을 0.25로 고정하여 실험을 실시하였다. 페닐렌디아민계 산화방지제는 가교에 참여하여 가교밀도를 증가시킴으로 가황물의 인장강도를 향상시키는 것으로 나타났고, 분산성의 차이에 의해 인열강도는 산화방지제에 따라 거의 2배의 차이가 있음을 보였다. 인열에너지는 인열강도와 유사한 경향을 보였는데 불규칙한 크랙 경로를 나타낸 페닐렌디아민계 산화방지제가 첨가된 가황물이 가장 우수하였다. Pure shear test에서도 페닐렌디아민계 산화방지제가 첨가된 가황물이 낮은 크랙 성장 속도와 높은 탄성율에 따른 높은 변형에너지 완화율을 가진 것으로 나타났다. 고무배합물 속에서 뛰어난 분산성과 높은 가교밀도를 보인 페닐렌디아민계 산화방지제가 첨가된 가황물이 우수한 내열성과 내크랙성을 가짐을 알 수 있었다.

**ABSTRACT** : In this study, heat and crack resistance of natural rubber (NR) compounds was evaluated. To prevent the effects of the crosslinking system, a conventional vulcanization system was selected, where the accelerator/sulfur ratio was fixed to 0.25. Vulcanizates containing phenylenediamine showed high tensile strength and tear strength compared to other vulcanizates because phenylenediamine can cause additional crosslinking and high dispersion in the vulcanizates. In the pure shear test, vulcanizates containing phenylenediamine showed an excellent tearing energy which was due to the irregular crack path, and showed excellent heat and crack resistance which was also due to the good dispersity of antioxidant and additional crosslinks in the rubber vulcanizates.

*Keywords* : heat resistance, crack resistance, antioxidants, natural rubber.

<sup>†</sup>대표저자(e-mail : whkim@hyowon.pusan.ac.kr)

## I. 서 론

현재 많이 사용되고 있는 천연고무는 잔존하는 이중 결합에 의하여 필연적으로 노화현상을 일으키는 성질을 가지고 있다. 노화에 의한 고무의 상태 변화는 고무의 종류 및 노화조건에 따라 다양한 형태로 나타나고 또 같은 종류의 고무라 할지라도 기항 상태에 따라 노화 정도는 달라지게 된다. 특히, 불포화 디엔계 고무가 포화 고무보다 외부의 환경으로부터 더 많은 영향을 받는다. 만약, 디엔계 고무 가황물이 공기 중의 산소에 노출되었을 때 활성을 띤 라디칼에 의해 주로 사슬반응이 일어나고 이산화탄소나 물 그리고 저분자량의 다른 산화 생성물을 방출한다. 산화 시 최초의 생성물은 과산화물이고 이러한 과산화물이 다시 분해되어 자유라디칼을 만들어 새로운 사슬반응을 형성한다. 물론 고무의 이중결합과도 반응을 하게 된다. 산소 뿐만 아니라 고무가 열을 받거나 또는 내부발열에 의해 고무내에서 온도가 상승하게 되면 여러 가지 화학적 작용을 일으킨다. 예를 들어, 분자 사슬을 절단시키거나 가교를 일으키기도 한다. 이러한 영향에 의해 고무는 자체의 성질을 잃기도 하고, 오히려 물성의 향상도 일어난다. 그러나 어느 경우라도 그 고무가 처한 환경조건에 따라 시일이 경과하면 균열이 생기거나 경화하여 본래의 성능은 저하하게 되고, 사용하는 환경조건 뿐만 아니라 고무의 종류, 가교시스템 등에 따라서도 노화의 정도는 판이하게 달라진다.<sup>1</sup>

또한, 고무가 지속적으로 기계적인 응력을 받으면 크랙이 고무의 표면에서부터 형성되어 완전히 파괴가 일어날 때까지 성장한다. 천연고무의 경우 응력을 받으면 크랙은 빨리 형성하나 성장은 천천히 하는 반면, SBR의 경우 가황물의 낮은 인열 저항성으로 크랙 형성은 늦게 하나 성장은 상당히 빠른 경향을 보여주고 있다. 대체로 고무가황물의 크랙에 대한 저항성도 고무의 종류와 가교시스템, 가교밀도에 많이 좌우되고 있다.

위와 같이 고무의 종류, 가교시스템에 따른 상대적

인 노화과정은 특정 고무 컴파운드에 산화방지제를 첨가함으로써 지연시킬 수 있는데 노화과정의 지연 정도는 첨가된 산화방지제의 화학적 특성에 따른다고 볼 수 있다. 흔히 사용되는 산화방지제는 아민계, 페놀계, 황에스테르계로 나눌 수 있고 이 중 아민계는 나프틸아민계, 디페닐아민 유도체, 페닐렌디아민계, 디하이드로퀴놀린계로 구분된다. 나프틸아민계는 천연고무 가황물에 첨가되어 피로 크랙 형성을 방지하는 용도로 사용되었으나 독성이 강하여 사용이 점점 줄고 있는 실정이고, 페닐렌디아민계는 질소 치환기의 종류와 크기에 따라 조금씩 차이가 있으나 산화방지제 중 가장 우수한 피로 저항성을 가지고 있다. 퀴놀린계는 피로에 의한 파괴를 방지하기보다는 낮은 휘발성으로 고무가황물의 열안정제로써 많이 쓰이고 있다. 페놀계의 경우 높은 휘발성으로 내열성이 좋지 않기 때문에 저온에서 사용되는 산화방지제이다.<sup>2</sup>

본 연구에서는 위와 같은 산화방지제의 종류에 따른 천연고무 가황물의 내열성과 내크랙성을 평가하였다. 산화방지제의 효과를 극대화시키기 위하여 가교시스템은 가황물의 내열성이 열악한 conventional vulcanization system(sulfur 함량 2.0~3.5phr, 촉진제 함량 0.5~1.0phr)을 사용하였다.<sup>3</sup>

## II. 실험

### 1. 재 료

고무는 기계적 물성이 우수하다고 알려진 천연고무(NR) 중 신장율이 우수한 SMR 20을, 보강성 충전제는 입자의 크기가 각기 다른 카본 블랙(SAF, ISAF, HAF) 중 적절한 크기(19~29 $\mu$ m)와 분산성을 가진 ISAF를 사용하였다.<sup>4</sup> 가교제로 황을 사용하였고, 가교촉진제로는 N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide(CBS, Monsanto Co., USA)를 사용하였다.

본 실험에 사용된 산화방지제는 페닐렌디아민계로 N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylene

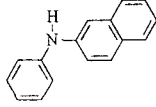
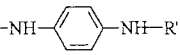
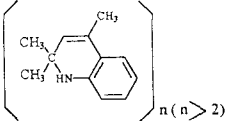
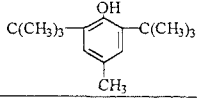
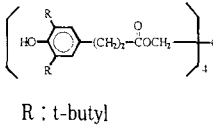
diamine(KUMANOX, Kumho-Monsanto Co., Korea), diphenylamine과 아세톤의 고온 반응 생성물에 KUMANOX를 첨가한 BLE-N(Kumho-Monsanto Co., Korea), 나프틸아민계로 phenyl- $\beta$ -naphthylamine(NA, Aldrich chemical company), 아민계와 케톤계의 반응 생성물인 퀴놀린계로 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline(RD, I.S. trading Co.), 알킬페놀계로 2,6-di-t-butyl-4-methylphenol(BHT, RASCHIG Co.), 하이드록시페놀프로피온계로 tetrakis[methylene(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamate) methane] (IRGANOX, CIBA-GEIGY Co.) 을 사용하였으며, 화학 구조식은 Table 1과 같다.<sup>4</sup>

또, 실험에 적용한 시편은 천연고무(NR, SMR 20) 100phr에 카본블랙 60phr, 산화아연(ZnO) 5phr, 스테아린산(stearic acid) 2phr, 황 2.2phr, 가교촉진제(CBS) 0.55phr과 산화방지제 2phr을 투입하여 제조하였다. 본 실험은 탄성체의 내열성 및 내크랙성의 평가인데 이는 가교시스템에 의해 큰 영향을 받는다. 특히, 탄성체의 내열성은 EV-가교시스템 또는 sulfur-free 가교제의 선정이 산화방지제보다 더욱 효과적이다. 그래서 본 연구에서는 가교밀도에 의한 영향<sup>5</sup>을 방지하고, 산화방지제만의 효과를 보기 위해 촉진제/황의 비율을 0.25로 선정하였다. 즉, conventional vulcanization system을 적용하여 가교에 의한 가황물의 내열성을 낮게한 후 산화방지제의 종류에 따른 탄성체의 내열성 및 내크랙성을 평가하였다.

## 2. 실험방법

카본블랙의 분산성을 높이기 위해 Banbury mixer에서 10분간 천연고무와 보강성 충전제인 카본블랙을 혼합한 후 다시 10 inch two-roll machine에서 5분간(80°C) 혼련을 실시하여 마스터 배치를 제조하였다. 충전제 외에 산화아연, 스테아린산, 산화방지제, 황 그리고 가교촉진제 순으로 첨가하여 마스터 배치와 함께 테스트 롤에서 10분간(60°C) 최종 혼합공정을

Table 1. Types of Antioxidants

Chemical structure	Trade name	Compound name
	NA	Phenyl- $\beta$ -naphthylamine (m.p : 107~109°C)
 R : phenyl R' : 1,3-dimethylbutyl	KUMANOX	N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl- $\beta$ -phenylene diamine (m.p : >44°C)
	BLE-N	BLE(reaction products of diphenylamine and acetone)+KUMANOX
 n (n > 2)	RD	polymer of 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline (m.p : >75°C)
	BHT	2,6-di-t-butyl-4-methylphenol (m.p : 69~70°C)
 R : t-butyl	IRGANOX	tetrakis[methylene(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamate)methane] (m.p : 110~125°C)

거치면서 혼합의 효율을 극대화하였다.

위의 방법으로 제조된 고무배합물을 *curometer* (Zwick, Model ; TORSIONAL THRUST VULCAMETER)에 의해 측정된 적정 가황 시간(8분 10초) 동안 160°C의 유압 핫 프레스에서 가압하여 가황물을 제조하였다.

### 2.2 인장 시험

ASTM D412에 따라 dumbell형 시편을 만들어 UTM(Universal Testing Machine, Instron 4301, USA)에서 2000N의 load cell로 500mm/min의 속도를 적용하여 과단시의 인장강도(tensile strength)를 측정하여 기계적 물성을 평가하였다. 또, ASTM D573에 따라 60°C와 100°C의 대류 오븐에서 48,

72, 96시간 동안 노화시킨 후의 인장강도를 측정하여 비교 분석하였다.

## 2.2 인열 시험

ASTM D624의 die C방법에 의해 Fig. 1의 (a)와 같이 제조된 시편을 UTM에서 2000N의 load cell로 10mm/min의 속도를 적용하여 힘을 측정하였고, 인열강도는 다음과 같이 계산하였다.

$$T_s = \frac{F}{d}$$

여기서, F는 측정된 힘이고 d는 시편의 두께(thickness)이다. 이러한 인열강도는 모서리에서 형성된 크랙의 저항성을 평가할 수 있다.

## 2.3 Trouser tear test

Fig. 1의 (b)와 같은 시편을 노화 전과 60°C의 대류 오븐에서 48시간 노화시킨 후 trouser tear test를 실시하여 인열에너지(tearing energy:  $G_T$ )를 다음과 같은 식으로 계산하였다.<sup>4</sup>

$$G_T = \frac{2F}{t}$$

여기서, F는 측정된 힘이고 t는 시편의 두께이다. 이 시험은 인열 시험과 달리 시편 중앙에서 발생한 크랙의 저항성을 평가할 수 있다.

## 2.4 Pure shear test

크랙 성장 저항성에 대한 평가는 pure shear test로 실시하였다. 이 시험 방법은 크랙 길이에 독립적으로 변형에너지 완화율(strain energy release rate:  $G_p$ )을 아래 식에 의해 측정할 수 있는 장점이 있다.

$$G_p = W_0 h_0$$

여기서,  $W_0$ 는 strain energy density이고  $h_0$ 는 시편의 높이이다.

Strain energy density  $W_0$ 는 응력-변형곡선의 면적으로부터 계산할 수 있는데  $W_0 = 0.5\epsilon^2 E$ 의 식으로부터 계산하였다. 여기서,  $\epsilon$ 는 strain이고, E는 modulus이다.<sup>6</sup>

Fig.1의 (c)와 같이 길이 140mm, 높이 25mm, 두께 1mm의 시편을 제작하고 시편 중앙에 70mm의 예비 절단을 하였다. 이렇게 제조된 시편을 피로시험기(Instron사, Model:8516, USA)에 고정시키고, 50kN의 힘으로 클램핑시킨 후 동일한 진동수(0.8 Hz)에서 변형율을 달리한 노화 전후의 시편과 변형율은 고정하고 온도를 상승시켰을 때 시편의 반복 변형에 따른 크랙의 성장 속도와 변형에너지 완화율을 측정하였다.

크랙 성장 속도와  $G_p$ 는 아래와 같은 상관관계를 가지고 있다.

$$\frac{dC}{dN} = BG_p^\beta$$

대수좌표에서의 기울기  $\beta$ 값은 적용한 신장율과 진동수에 영향을 받는 값인데 NR의 경우 신장율이 작을 때에는 1.08~2.38정도의 값을 나타내고 신장율이 높을 때에는 3.2~46정도의 값을 나타내는데 일반적으로는 카본블랙 충전/미충진 경우 모두 2정도의 값을 나타낸다고 알려져 있다.<sup>6</sup>

## III. 결과 및 고찰

가황물의 노화 전 인장강도를 먼저 측정하고, 100°C의 대류 오븐에서 시간에 따라 노화시킨 후의 인장강도를 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 100°C에서 96시간 동안 노화시켰을 경우, 산화방지제의 종류와 무관하게 가황물의 인장강도는 20% 정도 잔류하였다. 이는 conventional vulcanization system을 사용했을 경우 polysulfide 결합의 약한 내열성에 기인하여 일어나는 일반적인 현상이다. 따라서, 100°C 정도의 온도에서 노화시킬 경우, 가황물의 degradation이 매

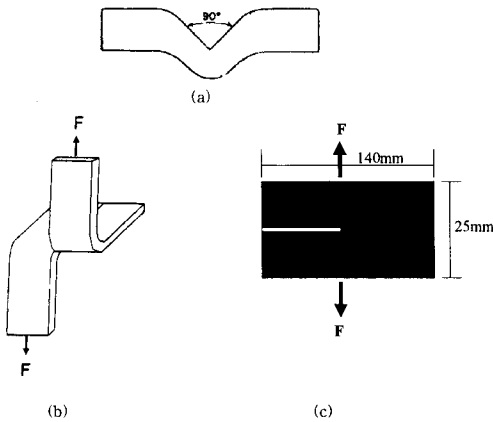


Fig. 1. The shape of test specimens ; (a) Tear-resistance, (b) Trouser tear, (c) Pure shear.

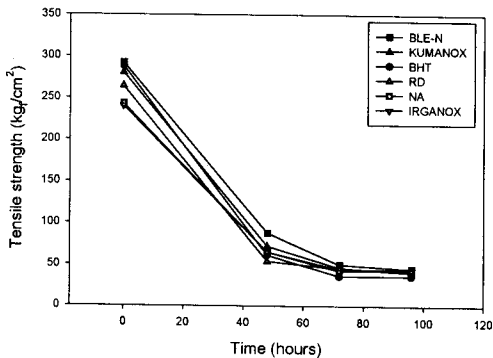


Fig. 2. Tensile strength of NR vulcanizates as a function of aging time at 100°C.

우 심해서 산화방지제의 종류에 따른 영향은 평가할 수 없었다.

따라서 노화 온도를 조금 낮추어 60°C의 오븐에서 96시간 동안 노화시킨 후 산화방지제의 종류에 따른 가황물의 파단시 인장강도를 측정하여 Fig. 3에 나타내었으며, 노화전과 96시간 노화후의 신장율 100%에서의 modulus값을 Fig. 4에 나타내었다. 96시간 노화후의 가황물의 인장강도 잔유율은 산화방지제의 종류에 따라 큰 차이는 없었지만 페닐렌디아민계 (BLE-N, KUMANOX)가 첨가된 가황물의 인장강도 잔유율이 조금 높음을 알 수 있었다. Fig. 4의 탄성율

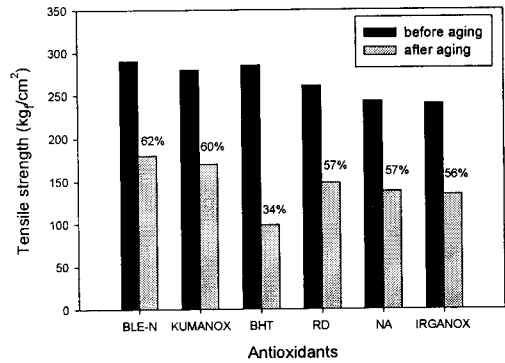


Fig. 3. Tensile strength of NR vulcanizates before and after aging ; aging condition : for 96hours at 60°C.

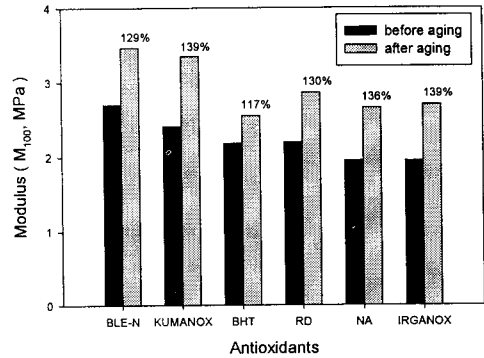


Fig. 4. Modulus of NR vulcanizates before and after aging ; aging condition : for 96hours at 60°C.

값으로부터 알 수 있듯이 BHT가 첨가된 가황물 외에는 노화후 modulus값의 상승률이 비슷하였고, 페닐렌계 산화방지제인 BHT만 열노화에 대한 효과가 떨어지는<sup>7</sup> 이유로 노화후 가황물의 modulus값이 가장 낮았다. 따라서, Fig. 3에서와 같이 BHT가 첨가된 가황물은 노화후 인장강도의 감소가 커 잔유율이 낮음을 알 수 있었다. 또한, 산화방지제의 종류를 달리하면서 동일한 배합비, 가공조건하에서 제조된 고무가황물의 노화전 인장강도가 240~290kg/cm<sup>2</sup>로 차이를 보였다. 가황고무의 강도를 높이는 요인으로는 크게 보강성 충전제의 투입이나 가교밀도의 증가로 볼 수 있는

Table 2. Crosslink Density of NR Vulcanizates according to the Type of Antioxidants

Antioxidant	Crosslink density ( $\times 10^4$ mol/g)
BLE-N	4.626
KUMANOX	4.586
BHT	4.601
RD	4.503
NA	4.465
IRGANOX	4.456

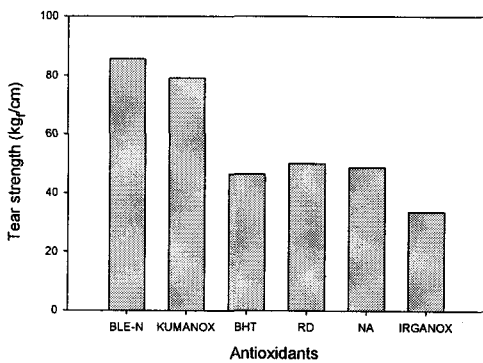


Fig. 5. Tear resistance of NR vulcanizates according to the type of antioxidants.

데, 본 실험에서는 동일한 배합비를 적용하였으므로 가교밀도에 의한 영향이라 판단된다. 가교밀도를 측정 한 결과 Table 2에서와 같이 페닐렌디아민계, 페놀계 산화방지제가 가교를 촉진하여 가교밀도가 높은 것으로 확인되었다.<sup>8</sup>

위의 결과로 페닐렌디아민계 산화방지제(BLE-N, KUMANOX)가 첨가된 가황물이 가장 우수한 기계적 물성을 가진 것으로 평가되었고, 내열성 또한 우수하였다. 이러한 페닐렌디아민계 산화방지제의 내크랙성에 대한 경향과 다른 산화방지제(BHT, RD, NA, IRGANOX)의 내크랙성에 대한 경향을 알아보기 위해 다음과 같은 실험을 실시하였다.

모서리의 크랙 발생에 대한 저항성인 인열강도를 평가하여 Fig. 5에 나타내었다. 인열강도는 산화방지제의 종류에 따라 상당한 차이가 있었다. 페닐렌디아민계 산화방지제(BLE-N, KUMANOX)가 첨가된 가

황물이  $80\text{kg}_f/\text{cm}^2$  정도의 인열강도를 가져 가장 우수하였고, BHT, RD 및 NA가 첨가된 가황물은  $43\sim 45\text{kg}_f/\text{cm}^2$  정도의 인열강도를, IRGANOX가 첨가된 가황물은  $37\text{kg}_f/\text{cm}^2$ 의 인열강도를 가진 것으로 나타났다. 이렇게 인열강도의 차이가 큰 이유로 KUMANOX가 포함된 산화방지제는 용해점이  $44^\circ\text{C}$  정도이므로 고무배합물의 혼련 온도인  $60^\circ\text{C}$ 에서 고무 배합물에 적절히 분산되기 때문에 페닐렌디아민계 산화방지제가 첨가된 가황물이 다른 산화방지제가 첨가된 가황물에 비해서 높은 인열강도를 나타내는 것으로 판단된다.

시편의 중앙부에서 발생하는 크랙의 저항성을 알아보기 위해 노화전 시편과  $60^\circ\text{C}$ 의 오븐에서 48시간 노화시킨 시편에 대하여 trouser tear test를 실시하고, 인열에너지(tearing energy)를 계산하여 Fig. 6에 나타내었는데 앞서 평가한 인열강도와 거의 유사한 경향을 보였다. 페닐렌디아민계 산화방지제(BLE-N, KUMANOX)는 높은 용해도와 분산성, 그리고 고무 내에서 안정한 라디칼로 존재하는 이유로 불규칙한 크랙의 경로를 가져 인열에너지가 높게 나타났다고 생각된다. 물론 다른 산화방지제는 입자의 크기가 크고, 용해점이 높아 고무 배합시 용해되지 않으므로 분산성이 떨어져 가황물이 단순한 크랙 경로를 보였고, 인열에너지도 낮은 값을 가졌다. 또한, modulus가 증가하면 인열에너지는 감소하는 것으로 알려져 있는데 노화 후 각각의 산화방지제가 첨가된 가황물의 modulus값이 증가하였으므로 노화후의 인열에너지는 감소하였다. 노화전후의 크랙 저항성은 유사한 경향을 보였고, 노화후의 시편에 대하여 BLE-N이 첨가된 가황물을 제외하고는  $20\sim 33\text{kJ}/\text{m}^2$  정도의 비슷한 인열에너지를 나타내었지만, 노화후 NA는 71%의 인열에너지 잔유율을 나타내어 내열성이 우수함을 알 수 있었고, BHT가 첨가된 가황물은 인장강도에서와 마찬가지로 인열에너지 잔유율이 가장 낮아 내열성이 떨어짐을 알 수 있었다.

크랙의 성장 저항성을 알아보기 위해 pure shear

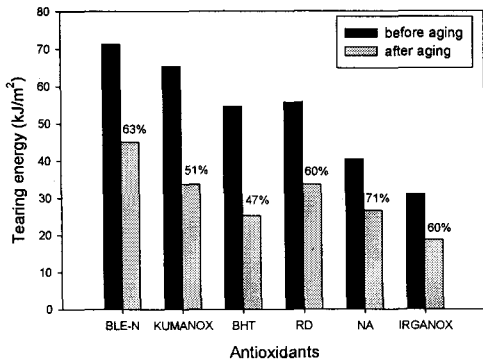


Fig. 6. Tearing energy of NR vulcanizates before and after aging ; aging condition : for 48hours at 60°C.

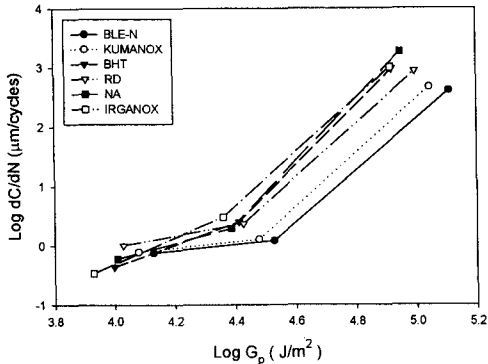


Fig. 7. Crack propagation rate as a function of strain energy release rate ; before aging.

test를 실시하여 변형에너지 완화율에 따른 크랙 성장 속도를 산화방지제의 종류에 따라 나타내었다.

먼저, 시편을 노화시키지 않은 상태에서 변형율을 50%, 100%, 200%로 변화시켜 시험을 실시한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 50% 변형율을 적용하여 pure shear test를 실시한 결과, 본 실험에서는 변형율 조절 모드로 실험을 실시하였기 때문에 상온 탄성율값이 가장 높은 BLE-N이 첨가된 가황물이 가장 높은 변형에너지 완화율을 나타내었고, 반대로 상온 탄성율이 가장 낮은 IRGANOX가 첨가된 가황물이 가장 낮은 변형에너지 완화율을 나타내었다. 크랙 성장 속도는 RD가 첨가된 가황물이 가장 빠른 것으로

나타났다. 변형율이 100%일 경우에는 페닐렌디아민계 산화방지제가 첨가된 가황물이 크랙 성장 속도가 가장 낮았고, 다른 산화방지제(BHT, RD, NA, IRGANOX)가 첨가된 가황물은 페닐렌디아민계 산화방지제가 첨가된 가황물보다 낮은 변형에너지 완화율에서도 빠른 크랙 성장 속도를 보였다. 그러나, 200%의 변형율을 적용했을 경우 크랙 성장 속도가 급격히 빨라지는 임계점을 모든 가황물이 지난 것으로 판단되어진다. 페닐렌디아민계 산화방지제(BLE-N, KUMANOX)가 첨가된 가황물은 거의 동일한 크랙성장속도를 가졌음에도 불구하고 BLE-N이 첨가된 가황물이 높은 변형에너지 완화율을 나타내었다. 즉, 변형율에 관계없이 가장 높은 modulus값을 가지고 있는 것으로 나타났다.

Fig. 8에는 시편을 노화시킨 후 변형율을 50%, 75%, 100% 변화시켜 시험한 결과를 나타내었다. 노화 전보다 크랙 성장 속도가 상당히 빨라져 산화방지제의 종류에 따라 큰 차이가 있음을 알 수 있었다. 역시 페닐렌디아민계 산화방지제(BLE-N, KUMANOX)가 첨가된 가황물이 높은 modulus값으로 인한 높은 변형에너지 완화율과 낮은 크랙 성장 속도를 보였고, 노화 후 시험은 100% 변형율일 때 임계점을 지난 것으로 나타났다. 그리고 conventional vulcanization system 자체의 낮은 열안정성과 산화방지제의 열안정성의 차이로 노화전의 기울기보다 상당히 커졌음을 알 수 있었다. 50%~75% 변형율을 적용했을 경우의 기울기를 보면 1.5~6.8까지 다양하게 나타났는데 그 이유는 산화방지제에 의한 가교밀도의 차이로 인해 각 가황물의 가교구조가 다르기 때문이라 생각되어진다.

Fig. 7과 Fig. 8에서 동일한 변형율일 때 노화전의 modulus값이 노화후의 modulus값보다 더 작아 노화후의 변형에너지 완화율이 증가함을 알 수 있었고, 페닐렌디아민계 산화방지제 중 BLE-N의 높은 modulus값으로 인하여 변형에너지 완화율이 가장 높게 나타났다. 또, RD를 첨가한 가황물의 경우 노화전후의 시편 모두 변형율이 커질수록 페닐렌디아민계가 첨가

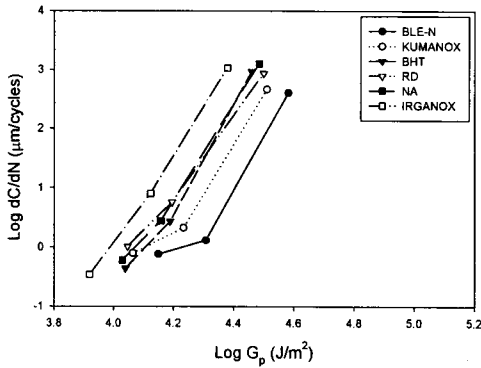


Fig. 8. Crack propagation rate as a function of strain energy release rate ; after aging for 48hours at 60°C.

된 가황물을 제외한 다른 산화방지제(BHT, NA, IRGANOX) 첨가 가황물보다 내크랙성이 우수해짐을 알 수 있었다.

Fig. 9는 변형율은 100%로 설정하고, 25°C, 80°C, 120°C 및 160°C로 시험온도를 상승시켰을 때 산화방지제의 종류에 따른 천연고무 가황물의 내열성 및 내크랙성 변화를 살펴보았다. 25°C의 경우 페닐렌디아민계가 첨가된 가황물을 제외하고는 산화방지제의 첨가유무가 내크랙성에 크게 영향을 주지 못하는 것으로 나타났다. 그 이유로 노화전은 conventional vulcanization system 자체의 우수한 내크랙성에 기인한다고 볼 수 있다. 80°C일 때 BHT가 첨가된 가황물은 이미 상당한 물성저하가 일어나 낮은 변형에너지 완화율을 나타내었고, 다른 가황물들은 BLE-N)KUMANOX)RD)미첨가의 순서로 내크랙성을 나타내었다. 물론 80°C 이후 산화방지제를 첨가하지 않은 시편은 시험온도에 따라 낮은 변형에너지 완화율을 가지더라도 크랙 성장 속도는 거의 일정한 경향을 보였다. 120°C에서 160°C와 같이 고온으로 갈수록 KUMANOX와 RD첨가 가황물의 내크랙성이 역전되는 경향을 보였는데 이는 RD의 우수한 내열성의 영향이라 판단된다. 또한 온도상승시 고무가황물의 modulus 감소로 인해 변형에너지 완화율은 모두 감소하였다. 온도에 따른 시험을 실시한 결과 페닐렌디

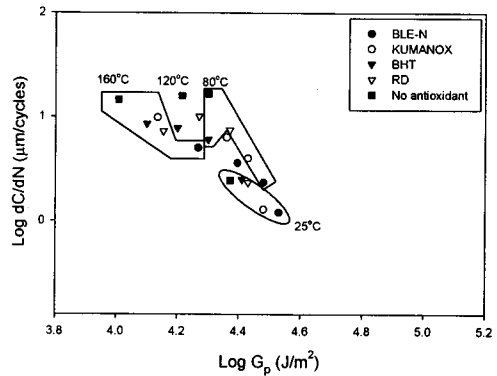


Fig. 9. Crack propagation rate as a function of strain energy release rate at different test temperatures(25°C, 80°C, 120°C, 160°C).

아민계 산화방지제 중 BLE-N의 내열성과 내크랙성이 가장 우수하게 나타났다. 이는 BLE-N이 KUMANOX의 우수한 내산화성과 RD의 내열성이 복합적으로 작용하였기 때문이라 판단된다.

위와 같이 pure shear test 결과, 페닐렌디아민계 산화방지제가 첨가된 가황물이 반복응력을 적용했을 때 주어진 응력에 대한 적응이 빨리 크랙 성장을 지연시키는 것으로 판단된다. 다시 말해서 천연고무 가황물에서의 크랙 성장의 지연정도는 내부분자의 운동으로 야기되는 감쇄(dissipative) 작용에 의해 지배를 받는다고 알려져 있는데<sup>9</sup> 이런 실험을 통해 페닐렌디아민계 산화방지제가 고무에 가해진 응력을 빨리 감쇄시키는 것을 알 수 있었다.

#### IV. 결 론

천연고무의 내열성 및 내크랙성을 산화방지제 종류에 따라 평가하였다.

용해점이 낮아 분산성이 좋고, 가교촉진효과로 가교 밀도를 증가시키는 페닐렌디아민계 산화방지제가 첨가된 가황물이 우수한 기계적 물성을 나타내었고, 인열강도는 산화방지제의 종류에 따라 거의 2배 정도의 차이가 있음을 알 수 있었다.



인열에너지는 분산성의 차이에 의해 고무내에서의 불규칙한 크랙 경로를 보인 페닐렌디아민계 산화방지제가 첨가된 가황물이 가장 높게 나타났으며, 노화후는 modulus값의 증가로 인해 인열에너지는 모두 감소하였다.

페닐렌디아민계 산화방지제(BLE-N, KUMANOX)가 첨가된 가황물은 노화전후 모두 높은 탄성율에 따른 높은 변형에너지 완화효과 느린 크랙 성장 속도를 나타내었고, 다른 산화방지제(BHT, RD, NA, IRGANOX)가 첨가된 가황물은 노화시킨 후 시험을 실시한 결과 노화전보다 크랙 성장 속도가 상당히 빨라짐을 알 수 있었다. 또한, 상온 실험시 이번 실험에 적용한 conventional vulcanization system의 우수한 내크랙성으로 인하여 페닐렌디아민계를 제외한 다른 산화방지제의 첨가유무는 거의 효과가 없는 것으로 나타났다. 온도에 따른 시험을 실시한 결과 BLE-N이 첨가된 가황물이 가장 우수한 내열성과 내크랙성을 가진 것으로 나타났다.

이번 실험을 통해 천연고무 가황물의 내열성과 내크랙성은 사용된 산화방지제의 종류에 따라 상당한 차이가 있음을 확인할 수 있었다. 따라서 히스테리시스(hysteresis)에 의한 발열이 내구성 저하의 주요원인인 고중량 케도차량 패드용 천연고무 가황물의 경우 페닐렌디아민계 산화방지제를 사용할 경우 내구성이 우수하리라 판단된다.

## 감사의 글

본 연구는 중소기업청 99년도 산학연 공동기술개발 지역 컨소시엄 과제(PS-10) 연구비로 수행되었으며 이에 감사드립니다. 또한 허재영군에게 장학금을 지급 해주신 신양장학회에 감사의 뜻을 표합니다.

## 참 고 문 헌

1. 基礎고무技術, 韓國고무學會 編.
2. W. Hofmann, "Rubber Technology Handbook", Hanser, New York, Chap.4, (1989).
3. Ahmad Farouk b Hj. S. M. Ishak, "Natural Rubber Science and Technology", ed. by A. D. Roberts, Oxford, New York, Chap. 12, (1988).
4. 신정은, 김원호, *Journal of the Korea Institute of Rubber Industry*, 33, 335 (1998).
5. S. Kim and S. Lee, *Rubber Chem. and Tech.*, 67, 649 (1994).
6. M. D. Ellul, "Engineering with Rubber", ed. by A. N. Gent, Hanser, New York, Chap. 6, (1992).
7. Rodoljub Risti, Ljubica Vrhovac, Milenko Plavšić, *J. Appl. Poly. Sci.*, 72, 835 (1999).
8. H. S. Dweik and G. Scott, *Rubber Chem. and Tech.*, 57, 735 (1984).
9. A. N. Gent and M. Hindi, *Rubber Chem. and Tech.*, 63, 123 (1990).