고무화합물 표면의 화학적 특성에 미치는 내후성시험의 영향
The effect of weathering test on the chemical property for rubber compounds surface

박수연[1], 안병만[2], 이두면[2], 윤영자[1], 정 호[2]

Abstract

본 연구에서는 실생활에 응용되는 Chloroprene계 고무에 대하여 30개월 동안 옥외 폭로를 행하였으며 동시에 Xenon-arc Type의 촉진 내후성시험기를 이용하여 그에 따른 내후성의 변화를 평가하였다. 폭로기간에 따른 인장강도와 신장률의 변화를 측정하였고 폭로면의 표면층에 대하여 FT-IR과 SEM을 사용하여 화학적 특성 및 미세구조를 분석하였다. 태양복사와 습도에 노출된 고무의 표면은 매우 짧은 기간에 파괴되었고, 고무 내부에 존재하는 가교제들의 용출을 확인할 수 있었으며, 산소와의 결합으로 내부층보다 고무의 표면에서 더 많은 가수분해와 광분해가 이루어진다는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 표면층의 변화와 파괴는 고무의 기계적 성질에도 의미있는 영향을 주었다.

1. 서 론

공업제품 및 재료가 옥외에서 사용되거나 노출되는 경우 태양관선 및 온도, 습도, 강우, 결로, 대기오염가스 등의 자연환경으로 인한 노화현상이 일어나 내후성, 내식성 및 내구성이 저하되게 된다. 이러한 성질들은 옥외에서 사용되는 제품에서는 매우 중요시되는 항목이며, 이러한 특성 변화를 측정하는 방법으로 가장 바람직한 방법은 실제 자연환경에서 행해지는 옥외폭로 시험이다. 옥외폭로시험(Outdoor Exposure Test)이란, 수송기계, 공공시설물, 금속제품, 섬유제품, 고무제품, 건자재류, 안테나, 전선 등과 같이 옥외에서 사용하거나 설치되는 제품을 기후인자(온도, 습도, 일사량, 눈, 비 등과 같은 자연조건)와 환경인자(CO, NO_x, SO_x, O_3)가 시간이 경과함에 따란 품질의 노화와 제품의 수명에 미치는 영향을 평가하는 내후성시험이다.

고무를 장기간 사용하게 되면 물리적 성질이 저하되고, 경화나 잔균열이 생기며, 때로는 연화거나 점화되어 점착성을 나타낸다. 이러한 노화현상은 고무의 최대 결점이기 때문에 이를 보안하기 위한 많은 연구들이 이루어지고 있으며, 그 현상과 원인들이 다양하게 제시되고 있다.[1-6] 노화의 주된 원인은 공기중의 산소에 의한 산화작용이며, 햇빛, 열, 금속염 등이 고무의 산화에 큰 영향을 미친다. 이러한 원인들은 단독으로 작용하지 않고 두 개 이상이 겹쳐서 일어나는데, 특히 옥외폭로에 의한 열화는 상당히 많은 인자가 복합적으로 작용하며, 일반적으로 표면에서의 균열 생성 및 산화의 주원인은 자외선에 의한 것으로 생각된다. 가황고무는 표면의 이중결합이 산화되어 수지상의 산화 생성물 피막이 생성되고 이것이 두꺼워짐에 따라 취화하면서 고무표면에 불규칙한 방향으로 균열을 발생시킨다.

1) 숭실대학교 화학과
2) 기술표준원 신뢰성과

NR(Natural Rubber), NBR(Nitrile Rubber), SBR(Styrene ·Butadiene Rubber)과 같이 그 구조 중에 이중결합을 갖는 고무는 광산화를 받기 쉽지만 같은 이중결합을 갖는 고무이면서도 CR(Chloroprene Rubber)은 광산화에 대한 저항성이 있다.

광산화에 저항성을 갖고 있는 CR($(CH_2=CClCH=CH_2)_n$)은 2-Chlorobutadiene의 호모 폴리머로 지금까지의 NR, IR(Isoprene Rubber), SBR 등 일반용 고무와는 그 성능면에서 약간 다른 점을 지닌 합성고무이다.(그림1) 따라서 그 용도도 전선용, 접착제용, 건축용, 공업용 등이 주를 이루며 각각의 목적으로 가능한 맞는 특성을 지니도록 하여 많은 품종으로 개발되어 시판되고 있다. CR의 특징은 폴리머가 본질적으로 내후성, 내오존성, 내열성이 뛰어나고, 내유성, 내약품성이 좋다는 장점을 갖고 있는데, 이와 같은 특성의 원인이 측쇄인 -Cl 때문이라는 사실에 주목하여야 한다. 즉, 측쇄 할로겐 그룹에 의한 주쇄의 보호 효과에 의한 것이다. 폴리머의 Micro 구조는 Trans-1,4 결합이 85%이상, Cis 결합이 10% 점유하며, 그 외에 3,4- 또는 1,2- 결합을 함유하고 있다. 분자구조는 비교적 규칙성이 풍부한 전형적인 결정성의 폴리머이기 때문에 보강제를 배합하지 않은 순고무 배합이라도 상당한 정도의 역학물성을 나타내며 응집력도 커서 접착력이 강한 특징도 있다. 이처럼 CR은 각종 외적 환경에 대하여 저항성을 가지고 역학물성이 NR에 가까운 합성 고무이기에 각종 옥외소재로 사용되고 있다.

본 연구에서는 이러한 CR의 물리적 특성 및 표면의 화학적 특성에 미치는 내후성의 영향을 고찰하고, 이 결과를 바탕으로 옥외 폭로 시험과 촉진 내후성 시험의 등가관계를 추론하고자 한다.

Chloroprene　　Polychloroprene

그림1. Chloroprene Rubber의 구조

2. 실 험

시험편은 골프바닥재용으로 사용되는 것으로, 평화특수고무(주)에서 제공받았다. 각 시편은 KS M 6518을 참고하여 취급하고 옥외환경시험장과 촉진내후성 시험기에 폭로하였다. 옥외폭로시험은 국내에 특수한 기상환경 인자를 보이는 6개 지역을 선정하여 옥외환경시험장을 설치하였다. 6개 지역 중 대구지역의 시편을 선택하여 평가하였으며, 대구지역의 기상데이터는 표1에 나타내었다. 옥외환경시험장의 설치조건은 정남향으로 하였으며 시료 지지대는 수평면에 대하여 30° 의 각도를 이루도록 하여 자연상태 그대로 폭로하였다. 시편은 정기적으로 수거하고 손상이 가지 않도록 스펀지로 세척하여 자연 건조한 후, 그 특성을 평가하였다.

촉진내후성 시험기는 크세논 아크를 광원으로 한 CI 4000 Weather-O-Meter(ATLAS Co.)를 사용하여 실험하였다. 이때, 온도는 63±1℃, 상대습도는 50%로 유지하였고, 1Cycle

은 120분으로, Light Segment과 Spray Segment을 각각 102분과 18분으로 구성하였다. 시편은 100시간마다 수거하고 옥외폭로시험과 동일하게 표면에 손상이 가지 않도록 스펀지로 세척하고 자연 건조한 후, 그 특성을 평가하였다.

시험편에 대한 기계적 특성의 변화는 인장시험기 UTM 4301 (INSTRON Co, England)를 사용하여 Crosshead Speed 500mm/min, Load Cell 100kg의 조건에서 인장강도와 신장률을 측정하였다. 시험편의 surface와 inner의 IR분석은 React IR^{TM} 1000 (ASI Applied systems, USA)를 사용하여 측정 범위 600cm^{-1} ~ 4000cm^{-1}에서 측정하였다. 시험편의 표면 모폴로지를 관찰하기 위해 Image Analyzer를 6배율로 하여 관찰하였고, 또한 주사 전자현미경 (Scanning Electron Microscopy JSM-6340F)를 사용하여 배율을 5000배로 조절하면서 관찰하였다.

Latitude	Longitude	Elevation (meters)	Average Ambient Temp.(℃)	Average Ambient RH(%)	Rainfall (mm)	Total Radiant Energy (MJ/㎡)
35° 53'N	128° 37'E	57.6	14.8	58.0	878	4378

표1. 대구 옥외환경시험장의 기상 데이터(2001년)

3. 결과 및 고찰

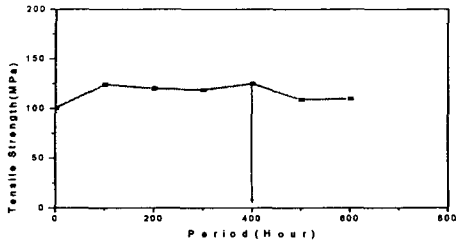
3.1 기계적 특성

그림2는 대구지역에서 옥외폭로시험을 한 시험편과 촉진내후성 시험기에서 실험한 시험편의 인장강도와 신장률의 변화를 나타낸 것이다. 초기 시편보다 어느 정도 폭로된 고무가 인장강도는 강해지고, 신장률은 감소한다. 이는 과산화물의 분해에 따른 산소의 작용에 의한 가교결합의 생성으로 사슬 결합이 더욱 단단해지기 때문이다. 그러나, 산소와의 접촉이 계속되면 산소는 오히려 사슬 결합을 끊는 역할을 하게 된다. 그리하여 고무의 인장강도는 초기 폭로 기간에는 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보였고, 신장률은 인장강도와는 달리 계속 감소하는 형태를 나타냈다.

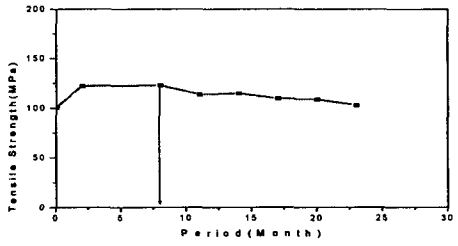
고무의 강도저하, 경화, 연화는 그 주된 원인이 산화에 따른 것이다. 위 실험에서 사용한 시험편은 광산화에 대한 저항성을 갖고 있기 때문에 현저한 감소의 경향을 보이지는 않는다. 이것은 Chloroprene의 화학구조상, 이중결합을 갖는 탄소에 극성이 강한 염소원자가 결합하여 있기 때문에 이중결합이 불활성으로 되어 반응성이 감소하기 때문이라 추정된다. 촉진내후성 시험기에서 실험한 시험편의 인장강도는 400시간부터 감소하기 시작하였으며, 옥외폭로의 인장강도는 8개월부터 감소하기 시작하였다.

3.2 화학분석

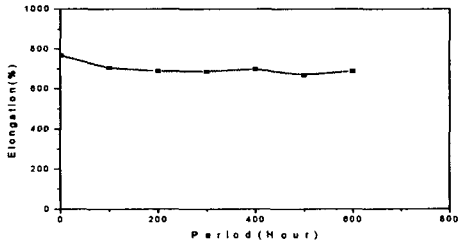
그림3은 촉진시험편과 옥외폭로한 시험편의 폭로기간에 따른 IR의 변화를 나타낸 것



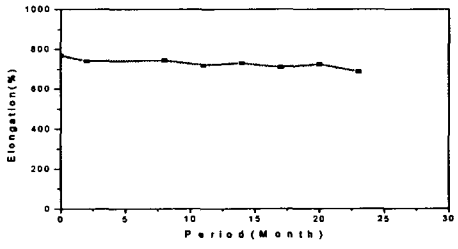
(A) 촉진 시험편 (인장강도)



(B) 옥외폭로 시험편 (인장강도)

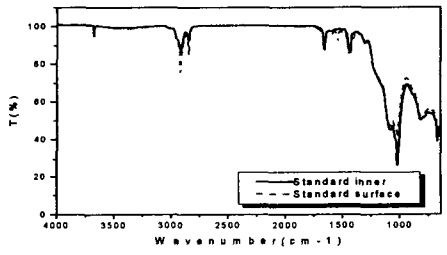


(C) 촉진 시험편 (신장률)

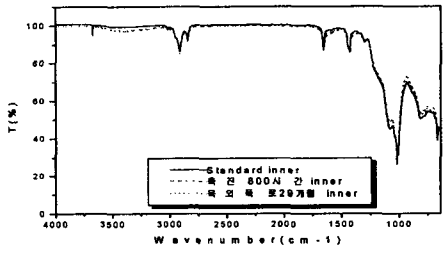


(D) 옥외폭로 시험편 (신장률)

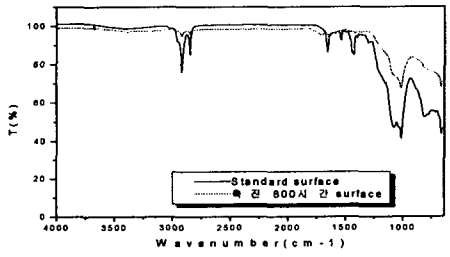
그림2. 촉진내후성 시험편과 옥외폭로 시험편의 기계적 특성 비교



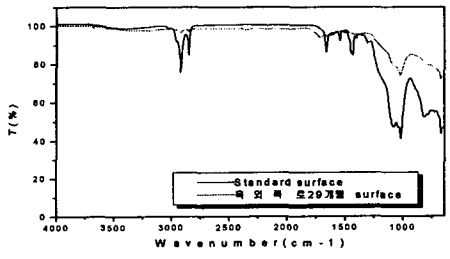
(A)



(B)



(C)



(D)

그림3. 촉진내후성 시험편과 옥외폭로 시험편의 IR spectrum

이다. 2914cm^{-1}(CH Stretching of Allipathic) 와 1100~1050cm^{-1}(C-O), 800-600cm^{-1} (C-Cl) 부근에서 밴드를 관찰할 수 있었으며 1658cm^{-1}에서 C=C를 나타나는 피크를 관찰할 수 있었는데, 이는 Chloroprene의 전형적인 Peak 성분임을 확인할 수 있었다.[7-9](그림4). 초기 시험편의 Surface와 Inner는 동일한 Spectrum를 보여주었지만(A), 폭로시간이 증가함에 따라 촉진내후성 시험편의 surface(C)와 옥외폭로한 시험편의 Surface(D)에서는 밴드의 감소를 확인할 수 있었다. 이는 Chloroprene이 광분해 메카니즘에 기인한 라디칼 형성과 산소의 결합으로 산화되어 균열사이로 용출되는 것이라 생각된다 그러나 -Cl의 결합으로 산화반응은 큰 반응성을 갖지 못하기 때문에 Peak의 세기는 약하게 나타난다.

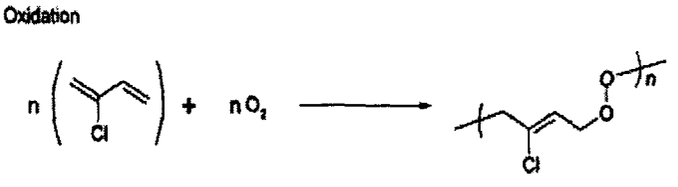


그림4. Chloroprene의 산화반응

시험편의 표면은 폭로기간이 지남에 따라 육안으로도 관찰되는 균열과 갈라짐 등이 나타나며 이러한 균열 사이로 백색사이드 월(White Side Wall)이라는 흰가루가 분출되는 것을 볼 수 있었다. 이러한 미세가루는 고무 표면이 붕괴되어 충전제가 표면으로 나오는 것이라 생각된다. 즉 미세한 균열이 충전제 입자 부근에서 일어나게 되어 충전제 입자와 고무 Segment와의 결합이 끊어지기 때문에 충전제가 균열사이로 석출되는 것이다. 미세가루의 IR Spectrum(그림5)에서 카르보닐 밴드의 관찰과 1020cm^{-1}에서 나타나는 산소와 결합된 작용기의 C-O로부터 관찰 가능한 밴드의 확인은 고무표면에서 산화된 생성물이 충전물과 함께 용출된다는 사실을 보여주고 있다.

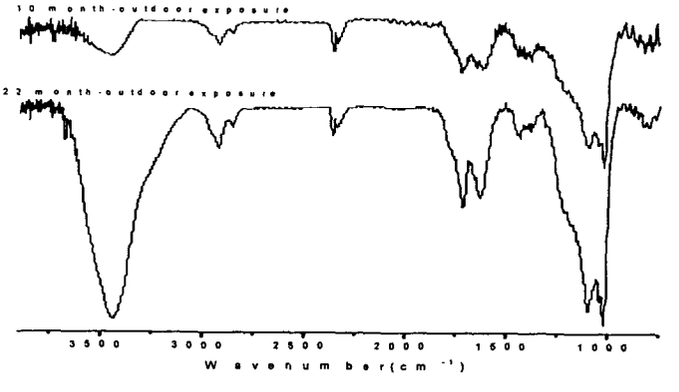


그림5. 시험편의 표면에서 채취한 가루의 IR Spectrum

3.3 표면분석

그림6과 7은 촉진내후성 시험편과 옥외폭로한 시험편의 표면을 Image Analyzer로 분석한 것이다. 촉진내후성 시험편인 경우에는 폭로시간 300시간까지는 시험편의 표면에 두드러진 변화가 없다가 400시간부터 조금씩 그 표면이 갈라지기 시작하였고 500시간 폭로에서는 더 많은 균열과 갈라짐이 생겼으며 600시간의 폭로에서는 갈라진 부분의 깊이가 더 깊어지는 등 표면의 변화가 더 심하게 나타남을 관찰할 수 있었다. 옥외폭로한 시험편의 경우도 폭로기간이 지남에 따라 그 표면에 균열과 갈라짐 등이 나타남을 볼 수 있었는데 폭로기간이 5개월을 지나면서 생긴 갈라짐 현상이 8개월의 폭로기간에는 더욱 두드러지게 나타난다. 이후의 계속된 폭로에서도 균열의 크기가 커지지만 점차 갈수록 갈라짐의 증가보다는 시험편의 갈라진 부분에 이물질이 적층되어 있는 현상이 관찰되었다. 촉진내후성 시험편은 옥외폭로한 시험편에 비해 균열의 크기가 작고 일정하며 이물질이 적층되지 않았는데 이는 옥외폭로하는 경우와는 달리 내부에서 실험을 하기 때문에 다른 기상인자 및 환경인자와 오염물질의 영향을 받지 않기 때문이라 생각된다.

(A) 옥외폭로 전 (B) 400시간 (C) 600시간

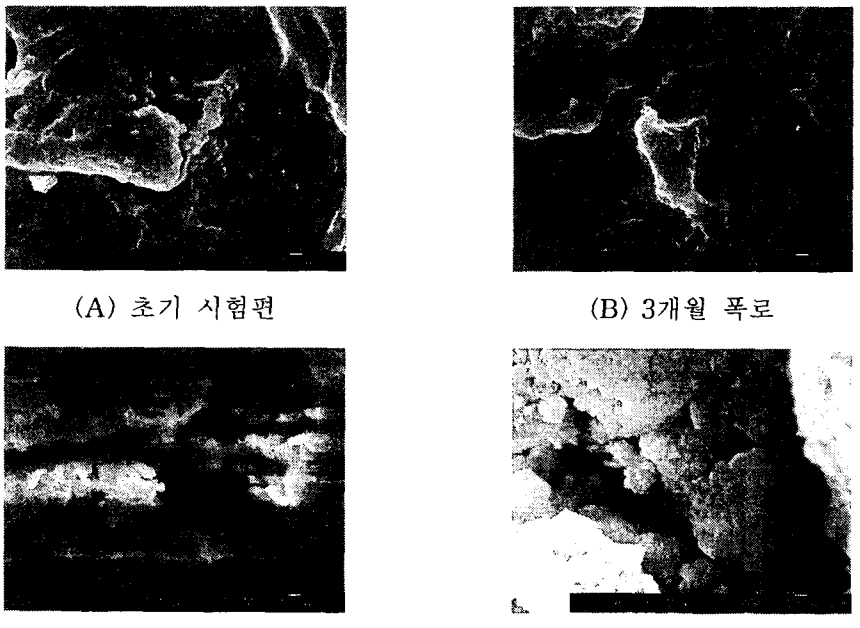
그림6. 촉진내후성 시험편의 표면 모폴로지 변화(×6)

(A) 8개월 폭로 (B) 17개월 폭로 (C) 23개월 폭로

그림7. 옥외폭로 시험편의 표면 모폴로지 변화(×6)

그림8은 SEM을 통하여 옥외폭로한 시험편의 표면상태를 관찰한 이미지이다. 육안으로 관찰할 수 있었던 표면 균열과 기공이 폭로 기간에 따라 증가하는 것을 관찰할 수 있었다.

3개월간 폭로한 시험편은 초기 시험편과 비교하였을 때, 큰 변화가 없었으나 9개월, 22개월간 폭로한 시료의 경우에는 표면의 균열과 기공의 크기가 증가함을 확인할 수 있었다. 반면에 고무의 계면을 관찰한 결과, 고무의 벌크상에 비해 표면의 광분해가 심하였음을 관찰할 수 있었다.



(A) 초기 시험편 (B) 3개월 폭로

(C) 9개월 폭로 (D) 22개월 폭로

그림8. 옥외폭로 시험편의 SEM을 통한 표면분석 (×5000)

4. 결 론

촉진내후성 시험편과 옥외폭로 시험편의 기계적 특성 중 신장률은 폭로기간이 지남에 따라 계속 감소하는 반면, 인장 강도는 초기 폭로 기간에는 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보였다. 이것은 산소의 영향으로 가교결합이 생성되어 사슬결합이 단단해지다가 일정시간 계속적인 산소 접촉에 의해 오히려 사슬 결합이 끊어지기 때문이라 생각된다. 촉진내후성 시험편은 400시간 이후, 옥외폭로한 시험편은 8개월 이후부터 인장강도의 감소가 시작되었다.

촉진내후성 시험편과 옥외폭로 시험편의 Surface와 Inner의 Spectrum은 초기에는 동일한 Peak를 나타내었지만. 폭로기간이 지남에 따라 Inner의 Spectrum은 변화가 없는 반면, Surface의 Spectrum은 광분해 메카니즘에 기인한 카르보닐 그룹의 밴드 증가가 관찰되었다. 시험편 표면의 균열에서 분출되는 백색사이드 월(White Side Wall)이라는 흰가루의 IR Spectrum을 분석한 결과, 카르보닐 밴드와 1020cm $^{-1}$에서 나타나는 산소와 결합된 작용기의 C-O의 밴드 확인으로 고무 표면에서 산화된 생성물이 충전물과 함께 용출됨을 알 수 있었는데. 이것은 내부층보다 고무의 표면에서 분해가 더 이루어진다는 것을 보여준다. 폭로기간에 따른 기계적 특성과 Peak 세기가 현저한 감소를 보이지 않는 것은 Chloroprene의 특성

상 이중결합을 갖는 탄소에 극성이 강한 염소원자가 결합되어 있기 때문에 이중결합이 불활성이 되어 큰 반응성을 갖지 않기 때문이다.

촉진내후성 시험편과 옥외폭로한 시험편의 표면 모폴로지 변화는 둘 다 폭로기간에 따라 균열과 갈라짐이 증가하는 것을 볼 수 있었다. 촉진내후성 시험편 표면의 균열이 보다 작고 일정하며 이물질의 적층현상을 볼 수 없었는데. 이는 옥외폭로 시험과는 달리 내부에서 그리고 일정한 조건하에서 실험을 하기 때문에 다른 환경인자나 오염물질의 영향을 받지 않기 때문이라 생각된다.

촉진내후성 시험과 옥외폭로 시험을 인장강도를 비교인자로 하여 비교하였을 때 크세논 아크를 광원으로 한 촉진내후성 시험기에서 400시간동안 실험한 결과와 대구옥외환경시험장에서 8개월 옥외폭로시험한 결과가 같음을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Milena Ginic-Markovic, Namita Roy Choudhury, Maria Dimopoulos, Janis G. Matisons, *Polym. Deg. Stab.,* **69,** 157-168, (2000).
2. R. P. Brown, G Soulagnet, *Polym. Testing,* **20,** 295-303 (2001)
3. M. J, Forrest, *Polym. Testing,* **20,** 151-158 (2001)
4. M. Celina, J. Wise, D. K. Ottesen, K.T. Gillen, R.L Clough, *Polym. Deg. Stab.,* **68,** 171-184, (2000).
5. Bart J. LaCount, Jose M. Castro, Frederick Ignatz-Hoover, *Polym. Deg. Stab.,* **75,** 213-227, (2002).
6. Fang Yue-E, Ji Jun, Ma Chaoxiong, *Radia. Phy. Chem.,* **54,** 159-163, (1997).
7. Donald L. Pavia, Gray M. Lampman, George S. Kriz, Jr. Intronduction to Spectroscopy
8. Pretsch, Clerc, Seibl, Simon, Table of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds
9. R.M. Silverstrin, G. Clayton Bassler, Terence C. Morrill, Spectrometric Identification of Organic Compounds