

# 노화된 천연고무의 유전특성에 미치는 가황의 영향

金 鳳 洽 · 金 旺 坤 · 李 準 雄

漢陽大學校 工科學 電氣工學科

京畿工業開放大學 電氣工學科

光云大學 電氣工學科

(1986. 年 9 月 5 日 接受)

## (Influence of the Vulcanization on the Dielectric Properties of the Ageing Natural Nubber)

Bong-Heup Kim, Wang-Kon Kim, Joon-Ung Lee

*Department of Electrical Engineering, College of Engineering, Han Yang University*

*Department of Electrical Engineering, Kong Gi National Open University*

*Department of Electrical Engineering, Kwang Woon University*

(Received on Sep. 5, 1986)

### ABSTRACT

The dielectric properties of natural rubber are very important to investigate the molecular structure.

The characteristics of the dielectric absorption in aging natural rubber were studied in the range of frequency from  $1 \times 10^3$  Hz to  $3.2 \times 10^7$  Hz at the temperature of 23°C.

As the results, it has been confirmed that in the case of aged NR vulcanized specimen with contained sulfur 2 phr above the specimens exhibit two kind of dielectric losses due to the the dipole polarization by impurities and sulfurs, and of raw rubber exhibit the kind of losses due the to dipole polarization.

Particularly, it has been affirmed that the dielectric loss spectrum of the aging natural rubber is larger than that the natural rubber, and the dielectric strength of the aging natural rubber drop depreciate respectively.

# I. 서 론

근년에 석유화학공업의 경이적인 발전으로 저렴하고 풍부한 합성고무 원료를 손쉽게 얻을 수 있으나, 천연고무는 합성고무보다 저온 특성이 안정하고 인장특성이 높고 탄성이 높은 성능을 갖고 있으므로 천연고무의 소비량은 계속 증가일로에 있다.<sup>1-6)</sup>

천연고무나 합성고무는 고무가 놓여진 환경 조건에 따라서 시일의 경과와 함께 균열이나 硬化 또는 軟化하는 등의 노화현상이 생겨 고무본래의 성능이 저하하는 것은 물론 동시에 내 절연성도 저하하는 것으로 알려져 있으며 또 노화에 따라 생기는 고무의 상태변화는 고무의 종류 및 노화의 조건에 따라 상이하고 동일시료라 하더라도 가황 상태에 따라서 그 결과는 현저

하게 달라진다.<sup>7-9)</sup>

본 연구에서는 가황제인 黃量의 증가에 따른 천연고무 가황제 및 원료천연고무의 시험편을 실내 자연상태(실온 : 23°C 습도 : 60%, 음지)에서 주파수  $1 \times 10^5 \sim 3.2 \times 10^7 \text{ Hz}$  범위에서 측정된 유전완화현상에 관하여 고찰하기로 한다.

# II. 시료, 실험장치 및 방법

## II - 1. 시료와 실험장치

내림(mastication)된 생고무에 가황촉진제(M-BT), 촉진조제인 산화아연 및 스테아르산을 차례로 넣으면서 로울러로 잘 배합하고 마지막으로 가황제인 황(S)을 변량시키면서 첨가 배합한 후 140°C에서 20분간 加黃시킨 시료를 실내 자연 상태에서 24개월 방치한 시료를 지름 38mm 두께 4mm로 잘라 실험하였다.

Table 1. Rubber formulation

[unit: phr]

Sample NO	1	2	3	4	5	6		
Natural R	100	100	100	100	100	100		
M B T		1	1	1	1	1	Vulcanization accelerator	
Zinc oxide		5	5	5	5	5	Activator	
Stearic acid		4	4	4	4	4	"	
Sulfur		2	4	7	15	25	Crosslinking agent	
Vulcanized. condition : 140°C × 20min								
Aging times : 24 months								

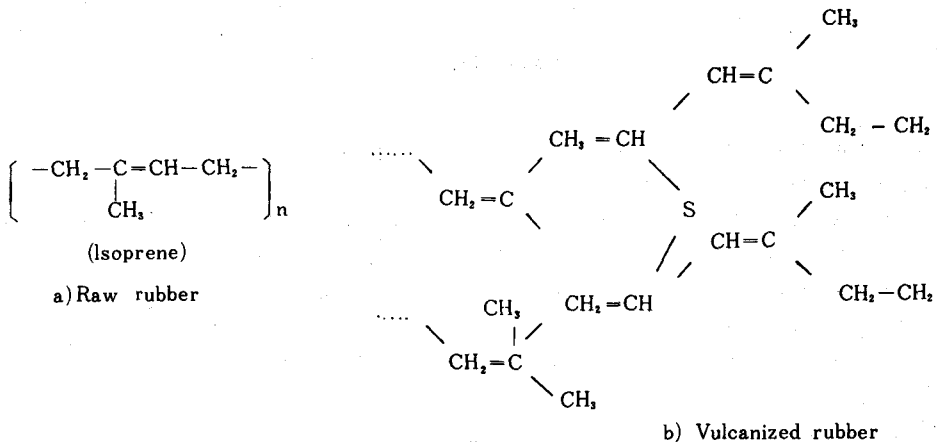


Fig. 1. The monomer of natural rubber.

측정에 사용된 큐-미터(Q-meter)는 일본제 메그로(Meguro MQ-161)형으로 시료 양면에 Al 전극(바세린으로 접합)을 MIM(금속-절연체-금속)형으로 만들어 필요한 물리 특성을 측정하였다. 측정방법은 일반화되어 있으므로 여기서는 생략한다.

Table 1은 생고무의 기초배합이며 Fig 1은 천연고무의 분자식이다.

### III. 실험결과

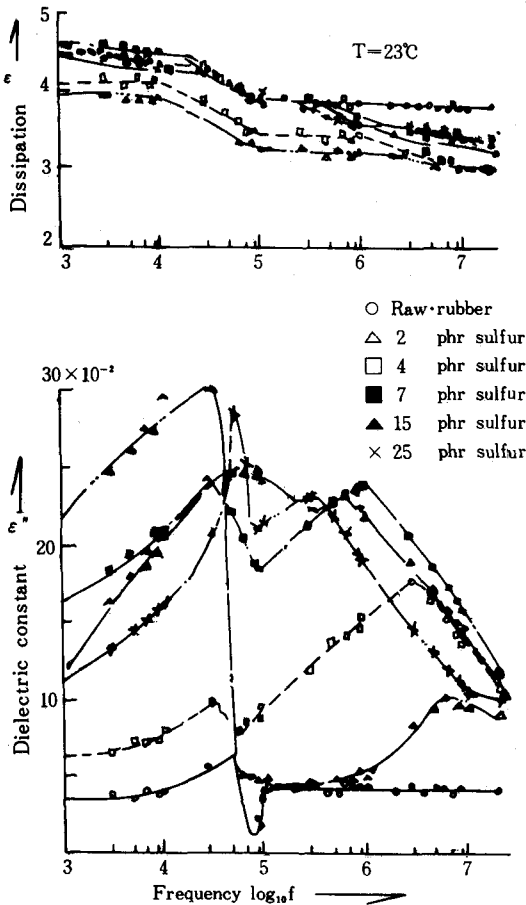


Fig. 2. The characteristics of the frequency dependent  $\epsilon'$  and  $\epsilon''$  for the aging raw natural rubber and natural rubber vulcanizates at 23°C

Fig 2는 23[°C], 주파수  $1 \times 10^3 \sim 3.2 \times 10^7$  [Hz] 범위에서 24개월 실내에서 노화시킨 시료의 유전율과 유전손실을 측정된 결과이다.

측정 주파수 범위에서 가황제가 2phr 이상인 가황고무의 유전율의 변화범위는 3~4.5 정도로 4~4.5정도인 생고무의 유전율보다는 완화범위가 크다는 것을 알 수 있으며 가황제 2phr 이상의 가황고무는 두종류 이상의 쌍극자들이 이들 분산에 기여하는 것으로 생각된다.

### IV. 실험결과와 고찰

#### IV-1. 가황고무의 노화메카니즘<sup>(7)(8)(14)</sup>

일반적으로 고무의 노화메카니즘은 공기 중의 수분( $2H_2O$ ), 산소( $O_2$ ), 오존( $O_3$ ), 열, 빛 및 가스 등에 의하여 노화되는 것으로 알려져 있으나 이들중 열, 오존 및 자외선의 작용에 의한 것이 노화에 가장 심하게 영향을 주는 것으로 알려져 있으므로 여기서는 열 및 오존에 의한 노화현상에 대해 간단히 알아본 후 실험결과와의 검토로 들어가기로 한다.

#### (1) 고무의 열노화<sup>(14)</sup>

고무에 열을 장시간 가하면 고무의 성질이 변화되어 인장강도 및 신장율이 저하되고, 경화되며, 굴곡저항이 저하되고, 압축 영구줄임율이 증대되며 표면에 점성 또는 균열이 발생하는 등 물성변화가 나타나는데 이러한 물성변화는 원료 고무나 배합에 따라 달라진다.

고무의 내열성은 대단히 중요한 실용물성으로서 옛부터 가황 방법이나 노화방지제 등이 연구되고 있다.<sup>(7)(8)</sup>

그러나 중합체 자체에 의존하는 경우가 압도적으로 많으며 근년에는 점차 새로운 중합체가 개발되어 내열성이 우수한 것도 시판되고 있다.

고무의 열노화는 산화에 의한 중합체의 조화가 큰 비중을 차지하는 것으로 알려져 있는데 산소에 의한 고무의 산화반응은 자연산화 분해로 설명되고 있다.

고무분자를 RH로 표시하면 자동산화 반응은 산소가 수소를 끌어당기므로써 시작되지만 고온

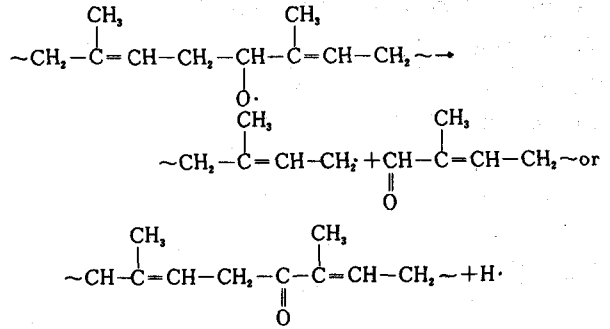
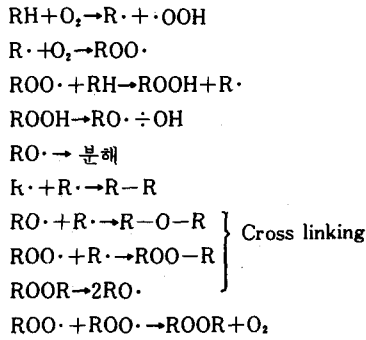


Fig. 3. The thermal aging process of rubber

에서는 열에 의하여 C-H결합이 끊어지고 여기에 산소가 반응하여 반응개시가 촉진되는 것으로 알려져 있다.

고무의 일반적인 열노화과정은 Fig 3과 같다.

(2) 고무의 오존 노화<sup>14)</sup>

고무제품은 사용중 표면에 균열이 생기고 그 정도가 현저하면 사용하지 못할 때도 있다.

균열의 주원인으로서 일광에 노출시킬 경우 크레이징 (Crazing) 이라고 하는 망상크랙 (Crack) 이나 또 대기중에는 오존이 보통 0.5~5ppm 정도 미량이 존재하는 것으로 알려져 있으나

이 오존이 고무를 균열시킨다.

일반적으로 고무제품은 대부분이 변형된 상태로 사용되는데 신장된 고무가 오존이나 햇빛에 노출되면 오존균열이 발생한다. 균열에는 길모양으로 보아 거북등처럼 생긴 잔금과 방향성을 가진 균열로 구분되는데 잔금은 햇빛(파장 430 mμ 이하의 자외선)이 산화작용을 촉진시켜 일어나는 것이고 또한 방향성을 가진 균열은 신장된 상태에서 오존의 영향으로 일어나며 햇빛을 필요로 하지 않는 것으로 구분된다.

고무 및 기타 올레핀계 화합물에 대한 오존의 작용 메카니즘은 올레핀계 화합물에서 그중 결

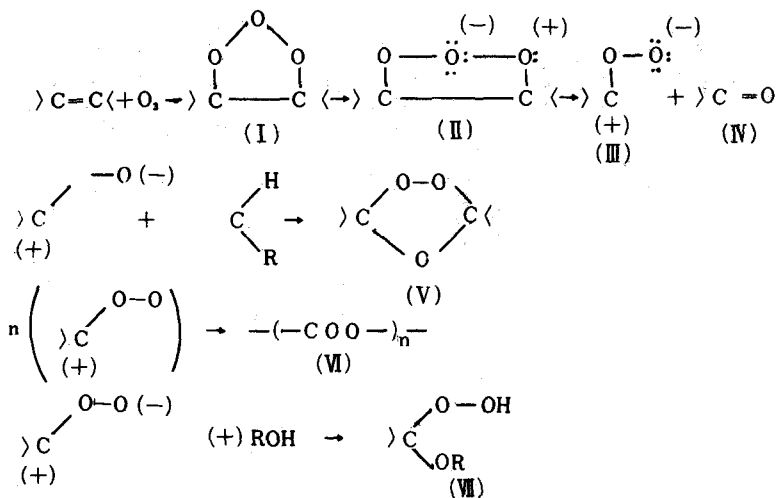


Fig. 4. The aging process of rubber by zone.

합의 탄소원자가 오존분자의 작용을 받아 올조나이드(I)가 형성된다.

이는 불안정하므로 산소-산소결합이 끊어져서(II)와 같은 양성이온이 생성된다.

이것은 산소-탄소결합으로부터 전자를 끌어당겨(III)의 양성이온과(IV)의 알데히드 또는 케톤이 생성된다.

그리하여 양성이온(III)이 알데히드 또는 케톤과 재결합하여 안정한 구조(V)로 되거나 또는 중합되어 폴리머틱 퍼옥사이드(VI)를 형성하거나 활성수소를 가진 화합물(ROH)와 반응하여 히드로 퍼옥사이드(VII)가 생성된다.

또 분자내의 전이로 에스테르, 락톤, 카르복실산 등을 생성시켜 안정화 된다.

오존과 고무가 반응하여 고무분자 사슬이 절단되어도 분자사슬이 말단이 재결합하면 안정한 오조나이드(V)가 형성되어 균열이 생기지 않는다.

신장하지 않은 시료에서는 재결합이 아주 용이하므로 균열이 발생되지 않지만 신장된 시료에서는 재결합되기 어려우므로 절단된 채 미소한 균열로 남게 되는 것으로 알려져 있다.

결국 이와같이 실내에서 24개월 방치한 고무는 열이나 오존으로 노화되어 고무의 구조적인 변화를 가져오게 된다.

## 2. 생고무의 비유전율과 유전정점 주파수 의존특성

Fig 5는 24개월 실내자연상태에서 노화시킨 생고무 시료를 상온, 주파수  $1 \times 10^3 \sim 3.2 \times 10^7$  Hz 범위에서 측정한 비유전율과 유전정점 특성을 나타낸 것이다.

이 시료의 비유전율과 유전정점 특성은 그림에서와 같이 상온에서 주파수  $1 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$  Hz 범위에서는 유전율이 4.5 정도로 일정하나  $2 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$  Hz 범위에서는 분산이 일어나며  $10^5$  Hz 이상에서는 비유전율은 3.75로 거의 일정하다.

측정주파수 범위에서는 계면분극보다 쌍극자 분극이 나타나는 영역으로 생각되는데 생고무에서 쌍극자 분극이 나타나는 원인으로는 다음같

이 추정된다.

생고무는 원래 무극성으로 알려져 있으나 라텍스를 채집하여 생고무를 내립한 후 140°C로 20분 동안 가압가열한 가황체가 노화과정에서 산화로 생기는 카보닐기나, 에폭시드기 수산화기, 함유된 단백질등으로 쌍극자 분극이 생기는 것 같다. 즉 노화되지 않은 시료<sup>(11)</sup>에서 나타나는 유전완화 현상은 생고무 자체에 내포된 쌍극자에 의해 나타나는 것 같으며, 측정주파수 범위에서 유전정점의 크기는  $10^{-2}$  order 정도인데, 이 수치는 일반고분자 물질보다는 대단히 큰 편이다.

Fig 5에서의 유전율이나 유전정점의 크기는 노화시키지 않은 시료의 그것들<sup>(11)</sup>보다 대단히 큰데, 이 현상은 열, 오존 및 자외선으로 C-H

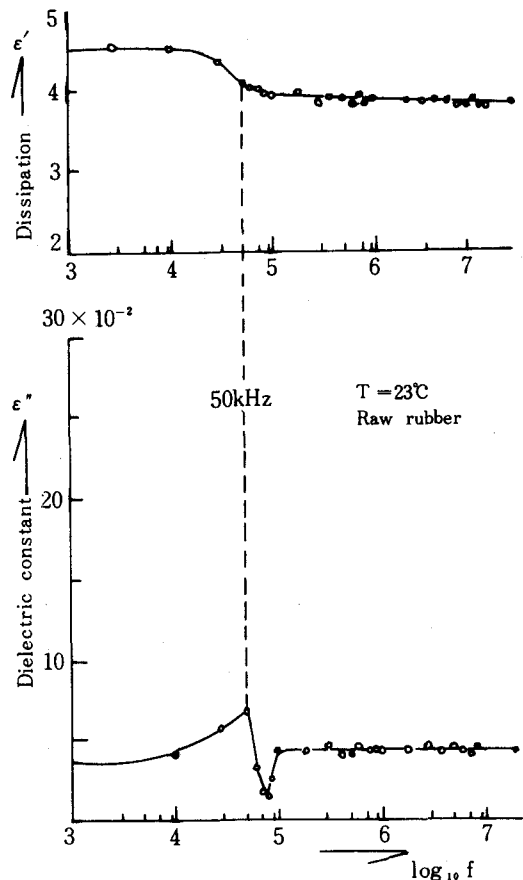


Fig. 5. Relation of  $\epsilon'$  and  $\epsilon''$  frequency for raw rubber at 23°C

결합이 끊어지거나 또는 시간의 경과와 함께 사슬이 길게 결합되어 결국 유전율이나 유전 정접이 커지는 것으로 사료된다. 이 현상은 가황된 시료에서도 같은 결과가 나타나는 것으로 사료된다.

또한 원시료는<sup>(11)</sup> 상온에서 생고무의 쌍극자에 의해 나타나는 손실곡선은 약 50 MHz 부근에서 peak의 최대가 됨을 예측할 수 있으나, 노화된 시료는 50.KHz 에서 완화현상이 일어나는 것이 명백한데, 이 현상은 시료를 제작한 직후에는 결합이 완전하지 않으나 자연상태에서 방치하면 미 결합된 사슬이 서서히 결합되어 결국 저주파 쪽으로 분산이 이동되고 또한 유전손실도 커지는 것으로 사료된다.

### 3. 황 2phr 가황고무의 비유전율과 유전정접의 주파수 의존특성

Fig 6 은 24개월 실내자연상태에서 노화시킨 생고무시료를 상온, 주파수  $10^3 \sim 3.2 \times 10^7$  Hz 범위에서 측정한 비유전율과 유전정접특성을 나타낸 것이다.

이 그림에서 보는 바와 같이 상온에서 확실히 30kHz와 5MHz에서 두개의 분산이 나타나는데, 이 시료의 유전율이나 유전정접의 크기가 노화시키지 않은 시료의 그것들<sup>(11)</sup>보다 대단히 큰데, 이들 현상은 열, 오존 및 자외선 등으로 극성기가 많아져서 결국 유전율이나 유전손실이 커지는 것으로 사료되는데, 일반적으로 고무에서는 황의 첨가로  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ 나 산화로 인한 카보닐기 및 수산화기 등으로 쌍극자가 생성되는데, 이들이 전체 내에서 회전하여 손실로 나타나며 황의 비율이 많아지면 커질 것으로 예상된다.

또한 원시료<sup>(11)</sup>의 분산은 660kHz와 8 MHz, 노화된 시료의 분산은 30 kHz와 5 MHz에서 각각 일어나는데, 이 사실은 앞에서 설명한 바와 같이 시료를 제작한 후 시간의 경과와 함께 가교가 완전하게 이루어지기 때문인 것으로 사료된다.

### 4. 황4phr 가황고무의 비유전율과 유전정접의 주파수 의존 특성

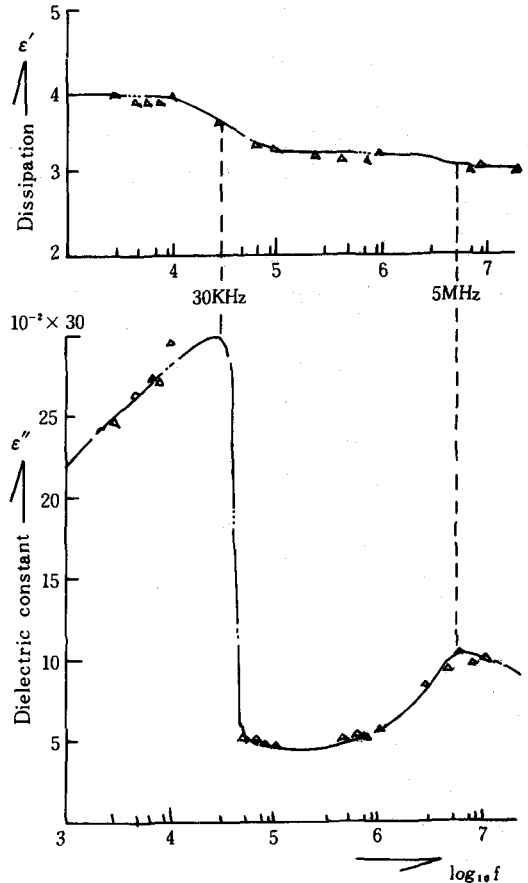


Fig. 6. Relation of  $\epsilon'$  and  $\epsilon''$  to frequency for Vulcanizates with contained 2phr sulfur at 23°C

표 1 의 No.3으로 만든 시료(표1. No.3)를 24개월 실내에서 방치한 후 23[°C],  $10^3 \sim 3.2 \times 10^7$  Hz의 주파수 범위에서 측정한 비유전율과 유전정접 특성은 Fig 7과 같다.

이 시료도 30kHz와 3 MHz에서 두개의 분산이 나타났는데 후자의 분산 주파수는 황을 2 phr 가황한 시료보다 저주파수에서 나타났는데, 이것은 황을 증가 배합하면 가교의 수가 점점 증가하기 때문인 것으로 추정되며 또한 30 kHz에서 나타나는 손실 스펙트럼이 2phr 시료보다 대단히 적어진 것도 가교밀도가 증가하기 때문으로 생각된다.

또, 3 MHz에서 나타난 손실은 황을 2phr 가황한 시료보다 손실이 큰 것은 황에 의한 쌍극

자 수가 증가하기 때문으로 생각되는데, 이는 2 phr때 5 MHz 에서 나타난 손실스펙트럼의 최대치가 4phr때는 3 MHz로 이동하는 것으로 이를 잘 뒷받침하고 있다.

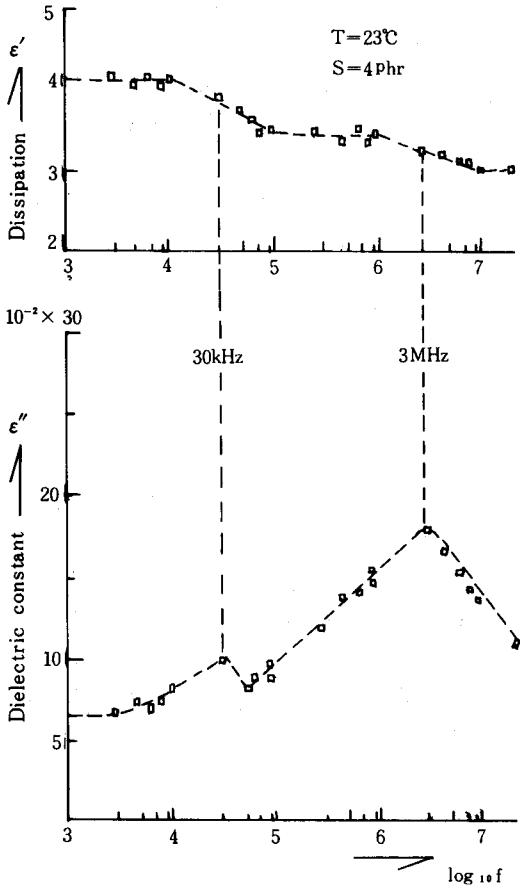


Fig. 7. Relation of  $\epsilon'$  and  $\epsilon''$  to frequency for aging natural rubber of 4phr at 23°C

5. 황7~25phr 가황고무의 비유전율과 유전정점의 주파수 의존특성

Fig 8은 각각 7phr, 15phr 및 25phr 가황고무에 관한 비유전율과 유전정점 스펙트럼인데 두개의 서로 다른 쌍극자 분산이 나타나는 것이 확실한데 낮은 주파수 영역에서 나타나는 분산은 황에 의한 쌍극자 ( $\text{C}-\text{S}$ ) 기여로 생기는 것 같다.

7phr 가황된 시료는 30 kHz 에서 유전분산이 나타나는데 황을 15phr이상 가황한 고무의 분산은 50 kHz 로 이동되어 분산이 일어나는데, 이 현상은 가황으로 고무에 포함된 첨가제나 고무 자체에 불순물들이 국부적으로 결합되어 이들이 부분적인 결정영역을 만드는 때문이라 생각되며 이들 분산도 황을 증가시키면 손실도 커짐을 알 수 있다.

또 황을 7phr 가황한 시료는 850 kHz 에서 손실스펙트럼이 최대가 되었는데, 황을 15, 25phr 로 증가시키면 각각 600, 300 kHz 에서 손실스펙트럼의 최대가 나타나는데, 이는 가황으로 점점 가교가 잘 이루어짐을 알 수 있으며, 결국 황을 증가시키면 두개의 분산이 하나의 분산으로 나타날 수 있음을 예측할 수 있다.

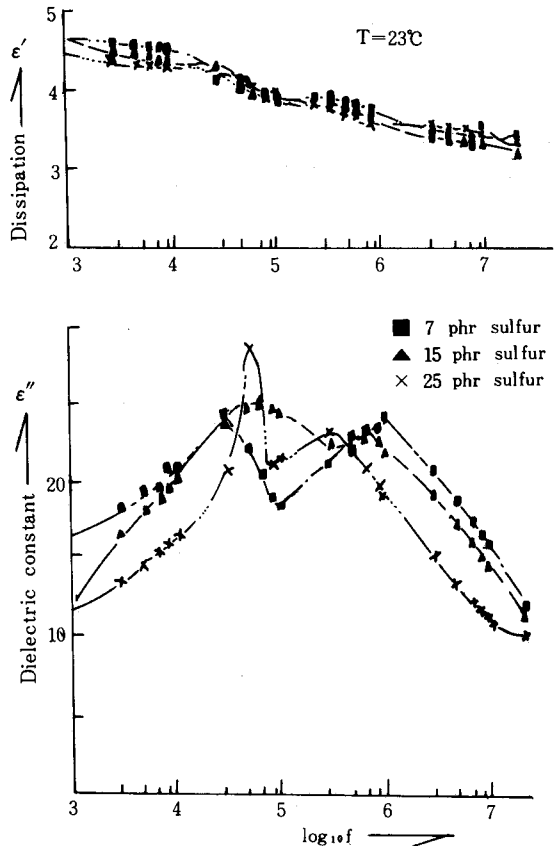


Fig. 8. Relation of  $\epsilon'$  and  $\epsilon''$  to frequency for aging natural rubber

## V. 결 론

주파수 범위  $10^3 \sim 3.2 \times 10^7$  (Hz),  $23^\circ\text{C}$ 에서 가황변화에 따른 노화된 천연고무의 유전완화 현상을 연구한 결과 다음같은 결과를 얻었다.

(1) 생고무인 경우 쌍극자 분극의 주된 기여로 50 [kHz] 부근에서 완화현상이 관측되었다.

(2) 생고무에 MBT, zinc oxide 및 stearic acid 를 첨가한 시료는 약 30 [kHz] 부근에서 생고무보다 큰 손실 스펙트럼이 나타났는데 이는 첨가제에 의한 쌍극자 분극으로 생각된다.

(3) 황을 2, 4, 7, 15 및 25phr 배합한 가황고무의 분산은 서로 다른 쌍극자의 기여로 주파수 20 [kHz] - 5 [MHz] 범위에서 2개의 분산이 나타남을 확인하였는데, 이 두분산 주파수는 황의 첨가비율을 증가시키면 점점 가까워짐을 관찰하였다.

(4) 노화된 시료의 유전율과 유전손실은 노화되지 않은 시료의 보다 매우 컸다.

(5) 노화된 시료의 내절연성은 매우 저하된다.

## 참 고 문 헌

1. C. F. Rubensa *et al* : *Rubber and Plastics Age*, **49**, 913 (1968).
2. W. Cooper *et al* : *Progress Polymer science*, **1**, 91 (1967).

3. G. Crespi *et al* : *Hydrocarbon Processing*, **48** (2), 103 (1969).
4. S. Adamek *et al* : *Rubber Age*, **96**, 581 (1965).
5. C. M. Blow : "Rubber Technology and Manufacture", Newness Butterworths, London., pp. 1 - 70, pp. 147 - 172 (1971).
6. J. A. Brydson "Rubber Chemistry", Applied Science Publishers Ltd., London., pp 1 - 10, pp 194 - 247 (1978)
7. 대한화학 금속시험 검사소편 : "고무기술", pp 1 - 19 (1979)
8. 小室經治外 : "イソフレンゴム", 大成社, pp 33 - 109 (1975)
9. 淺井治海 : 合成ゴム 概説, 朝倉書店, pp 1 - 22 (1971)
10. 犬石喜雄외 : "誘電體現象論" 電氣學會, pp 83 - 150 (1973).
11. 이준웅, 김학주 : 한국고무학회지, **18**, 51 (1983)
12. Von Hippel : "DIELECTRICS and WAVES", MIT Press ; pp 1 - 137 (1954)
13. A. J. Dekker : *Electrical Engineering Materials*, Prentics-Hall, INC. pp 23 - 78 (1959).
14. 한국고무학회편 : "기초고무기술", 시사문화사, pp 1 - 106 (1983).