

DSC를 이용한 가황반응 연구

조 덕 원 · 윤 찬 호*

금호연구소

Vulcanization Study by DSC

Duk-Won Cho, Chan-Ho Yoon*

Kumho R&D Center, #555 Sochon-Dong,

Kwangsan-Ku, Kwang-Ju, Korea

ABSTRACT

Vulcanization reaction was studied by DSC through the comparison cure states to physical properties and the investigation of chemicals effect on vulcanization. Reaction enthalpy showed a good correlation with physical properties, increased with the increase of sulfur content, and increased with accelerator content, as well, where the ratio of MOR to sulfur was less than 1.0. Reaction temperature was decreased with increasing accelerator content and decreased also with sulfur content where the ratio of MOR to sulfur was more than 1 : 3. As a result, the cure state and reaction temperature could be controlled effectively with the ratio of accelerator to sulfur in the range of a third to unity.

I. 서 론

고무 물성은 가황 상태에 따라 크게 변화하여 요구 물성의 최적화를 위해 가황도, 가황결합 형태 및 가황 반응에 대한 약품의 영향 등 가황 반응에 대한 연구가 기초적으로 요구된다.

가황도 분석은 용매 팽윤(solvent swelling) 방법,¹⁾ Mooney-Rivlin 방법과³⁾ 물성 비교 방법⁴⁾이 일반적이며 최근 DSC(Differential scanning calorimeter) 방법이^{5,6)} 보고되고 있다.

용매 팽윤 방법은 시료에 팽윤된 용매량이 시료의 가황 상태에 비례한다는 사실에 근거하여 다음식에

의해 가교도를 계산한다.

$$-V = \frac{\ln(1-V_r) + V_r + \chi V_r^2}{V_s(V_r^{1/3} - V_r/2)} \quad (1)$$

(1)식에서 V 는 가황도(mol/cm^3), V_s 는 팽윤된 용매의 양(cm^3/mol), χ 는 고무와 용매간의 interaction parameter이며 V_r 은 시료중 고무의 부피분율이다. (1)식의 사용은 적은량의 미지시료를 단위부피당 mol 단위로 분석할 수 있다.

Mooney-Rivlin 방법은 잘 알려진 다음식을 이용한

$$\frac{f}{2A_0(\lambda-\lambda^{-2})} = C_1 + \lambda^{-1} C_2 \quad (2)$$

여기서 f 는 시료의 응력, A_0 는 시료의 초기 단면적, λ 는 시료의 팽창 비율(L/L_0)이며 C_1 과 C_2 는 상수이다. 시료 팽창율에 대한 응력 관계로부터 위의 함수 관계를 통해 절편과 기울기를 구할 수 있으며 가황도에 비례하는 C_1 으로부터 가황도를 구한다. C_2 는 entanglement에 의한 가황 결합수와 관계한다.

물성비교 방법은 고무의 물리적 특성이 가황도와 비례하거나 반비례한다는 점을 이용하여 오래전부터 일반적으로 이용되던 방법이다. 비교 물성으로는 인장강도, modulus 그리고 신장율 등이 주로 이용된다.

가황 결합의 형태는 가황 온도와 촉진제 종류에 따라 monosulfide, disulfide, polysulfide 등의 구조를 갖으며 적절한 용매 선택과 처리를 통해 용매 팽윤 방법으로 계산된다.^{7,8)} 최근 ^{13}C solid NMR을 이용한 분석도 보고되고 있다.⁹⁾ 가황반응에 대한 약품의 영향은 천연고무와 직접 반응에 참여하는 황, 촉진제, 활성제의 영향이 연구되어졌다.^{5,6)}

본 연구에서는 DSC를 이용하여 다양한 고무, 황, 촉진제 종류로 혼합된 시료의 가황도와 가황 반응에 대한 약품의 영향을 고찰하였다. 잔여 가황반응시 발생하는 열량을 측정하여 반응 열량과 가황 시간의 관계를 각 물성관계와 비교하였으며 고무 종류, 황량 및 촉진제량의 가황 반응열과 온도에 미치는 영향을 관찰하였다.

II. 실험

1. 혼합

시료의 혼합은 internal mixer(Farrel Co., Model 82BR, 1.2L)와 open mill(10×20 in, Getty Co.)을 이용하여 두단계로 구별하여 150°C 에서 6분, 100°C 에서 2분간 각각 실시 하였다. 고무는 천연고무 SMR-GP(Lee Rubber Co.), 합성고무 BR-01과 SBR 1502(금호석유화학)를, 보강제는 카본 블랙 200과 300류(제철화학)를 가황촉진제는 2(4-morpholiniothio benzothiazole)(MOR, Monsanto Co.)을, 가황제는 insoluble sulfur(IS)와 soluble sulfur(S, Stauffer Co.)을 사용했고 Table 1과 같이 시료 종류에 따라 구분하여 기타 첨가제들과 함께 혼합하였다.

2. 시료 준비

혼합된 시료는 포함된 각종 화학 약품의 균일한 분산을 위해 open mill에서 3분간 다시 혼합한 후 oscillating disk rheometer(Monsanto Co. medel R-100)를 이용하여 145°C 에서 CNGP, C100과 CSBR 시료들의 가황특성을 조사하였다. 이로부터 시료들의 시간 변화에 대한 가황도를 측정된 후 cure press(천일기계)를 이용하여 가황 시간을 조절함으로써 시료별로 3~6종류의 가황도가 다른 인장 시편과 DSC 시편을 준비하였다. Cure press에서 시간별로 가황된 시료는 잔열에 의한 추가 가황을 예방하기 위해 mold에서 꺼낸 즉시 찬물로 냉각시켰다.

3. 물성 시험

물성은 dumbbell형태의 인장 시험편과 인장 시험기

Table 1. Composition of samples

Sample	Polymer	Carbon black	Sulfur	MOR	Additives
CNGP	NR 100	N330 50	IS 3.8	1.0	17
C 100	NR 100	N219 50	S 2.0	1.0	17
CSBR	SBR 100	N234 50	S 2.0	1.0	17
Others	NR/br 80/20	N330 50	variable	variable	17

(Instron Co., model6021)를 이용하여 500mm/min 속도로 행해졌으며 변형에 대한 응력 변화를 Recorder (Instron Co., Model6000)로 그렸다. 이로부터 100%와 300% modulus, 인장 강도 및 신장율을 얻었다.

4. 가황반응 실험

DSC(Differential scanning calorimeter, Perkin-Elmer model 7)를 이용하여 100~250°C 온도 범위, 가열속도 25°C/min, 시편량 5~10mg 조건으로 질소 분위기에서 분석하였다. 이로부터 가황반응 열량, 반응 온도를 얻었다.

III. 결과 및 고찰

1. 시간과 가황도

Rheometer로부터 얻은 가황 곡선은 일정온도에서 가황시간이 증가함에 따라 고무시편의 중심에 놓인 판을 주기적으로 일전각도 돌리는데 소요되는 힘을 나타내며 소요된 힘은 가황도에 비례하므로 다음식 (3)을 이용하여 Table 2와 같이 145°C에서 가황 시간에 대한 가황도를 얻었다.

$$\text{Cured percent}(\%) = \frac{T(t) - T_{\min}}{T_{\max} - T_{\min}} = 100 \quad (3)$$

여기서 T_{\max} 는 최대 에너지(Newton m), T_{\min} 는 최소 에너지이며 $T(t)$ 는 가황시간 t 에서의 에너지이다.

2. 가황도와 고무 물성

위의 결과로부터 가황도가 각각 다르게 만들어진

Table 2. Cured percent to cure time at 145°C

Sample	Time(min)					
	15	17	20	25	35	60
CNGP	37	49	60	72	88	99
C 100		16	33	61	90	100
CSBR				13	39	93

시료들은 Fig. 1~4와 같이 물성 변화를 보였다. Fig. 1~3에서 볼 수 있듯이 modulus와 인장강도는 가황도의 증가와 함께 증가하여 대략 90%의 가황도에서 서서히 떨어지기 시작한다. 이러한 경향은 천연고무를 이용한 시료에서 잘 나타났으며 SBR을 이용한

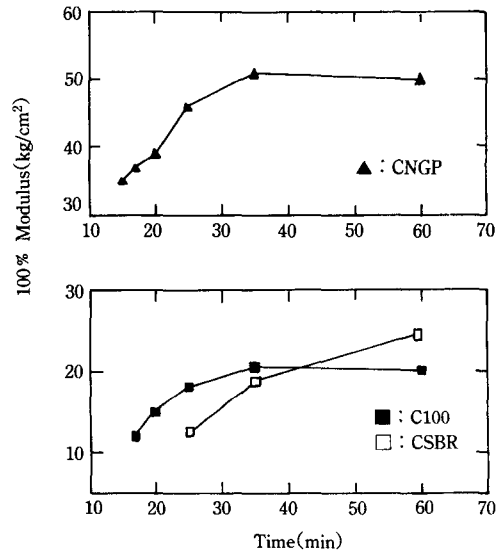


Fig. 1. Stress at 100% elongation vs. cure time.

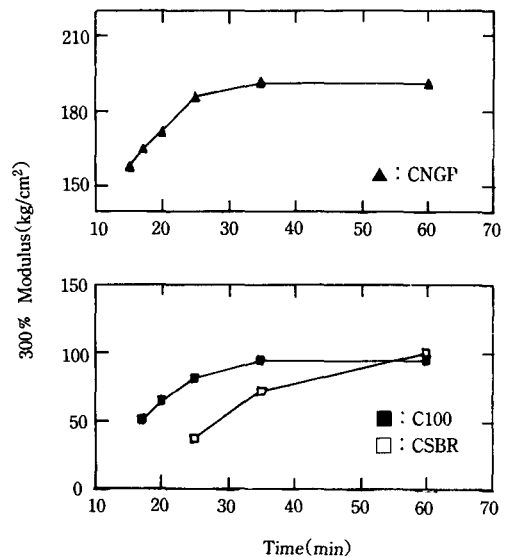


Fig. 2. Stress at 30% elongation vs. cure time.

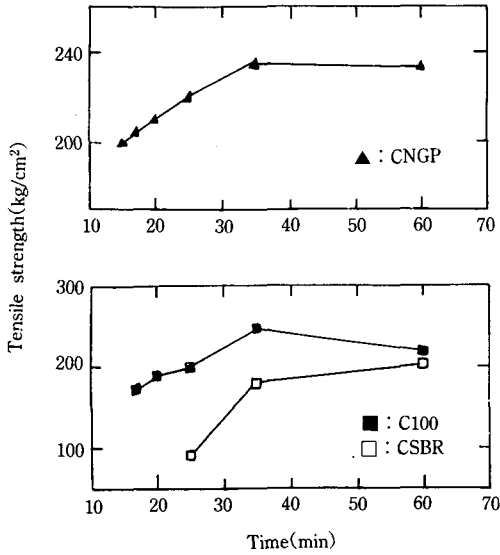


Fig. 3. Tensile strength vs. cure time.

CSBR의 경우 93% 가황까지 계속 증가하였다. 또한 대략 70%의 가황도까지 천연고무를 이용한 시료의 modulus와 인장강도가 거의 선형 관계이다.

Fig. 4는 신장율과 가황 시간의 관계를 나타내며 가황 시간 즉 가황도의 증가와 함께 신장율이 꾸준히 떨어짐을 보이고 있다. Modulus와 인장 강도의 경향과 마찬가지로 약 70%의 가황까지 거의 선형 관계이다.

Morton은¹⁰⁾가황 반응동안 모든 물성이 같은 비율로 변화하지 않아 동일한 가황 시간에서 모든 물성에 대해 최적 혹은 최대치를 보이고 않는다고 하였으며 위에 나타난 물성들의 경향은 Morton의 설명과 일치한다. 위의 물성 변화에 대해 Kaun은¹¹⁾ 이유를 설명하였다. 가황도의 증가에 따른 인장강도와 modulus 증가는 주어진 온도 압력 조건에서 가황 결합점 수가 꾸준히 증가하기 때문이며 특정 가황도에서 이들 물성의 하락은 가황 결합점 사이를 연결하는 분자의 길이 감소때문이라고 한다. 따라서 신장율 감소는 가황 결합점 사이에 존재하는 분자수가 감소함으로써 둔화되기 시작한다.

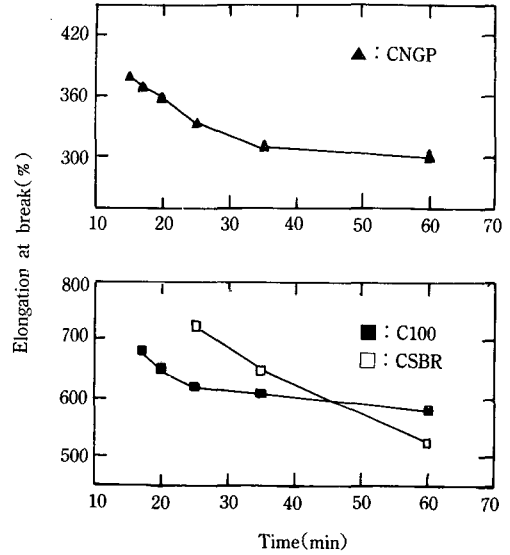


Fig. 4. Elongation at break(%) vs. cure time.

4. DSC를 이용한 가황반응

가황 반응은 발열반응으로 DSC에서 175°C~200°C에서 peak를 보였다. 시료별로 나타난 반응 열량과 가황 시간과의 관계는 Fig. 5와 같으며 가황시간의 증가와 함께 열량의 감소를 보였다. 여기서 DSC에서 얻은 가황 반응 열량은 부분 가황된 시료가 잔여 가황 반응을 하면서 방출하는 에너지로 가황이 많이 되었던 시료일 수록 적은 열량을 방출하게 된다. 천연고무 시료들은 경향이 선명한 지수함수 관계를 보이거나 SBR 시료인 CSBR은 지수함수 관계에서 편차를 보이고 있다.

가황 반응 차수를 확인하기 위하여 다음식 (4)를 이용하여 반응 전화율을 계산하였고 일차 비가역 반응 속도식과 비교하였다.

$$X(t) = \frac{\Delta H_0 - \Delta H(t)}{\Delta H_0} \quad (4)$$

여기서 X(t)는 t시간 동안 가황된 시료의 전화율, ΔH_0 는 가황되지 않은 시료의 반응열량이며 $\Delta H(t)$ 는 t시간 동안 가황된 시료의 반응열량(-joule/g)이다.

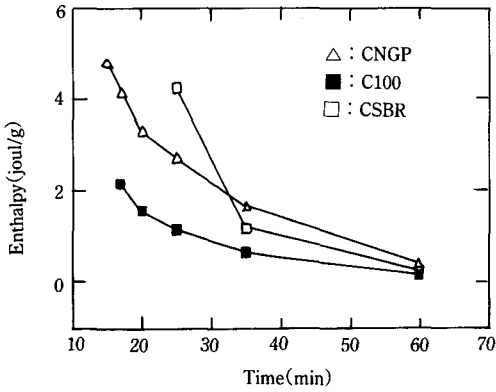


Fig. 5. Vulcanization enthalpy vs. cure time.

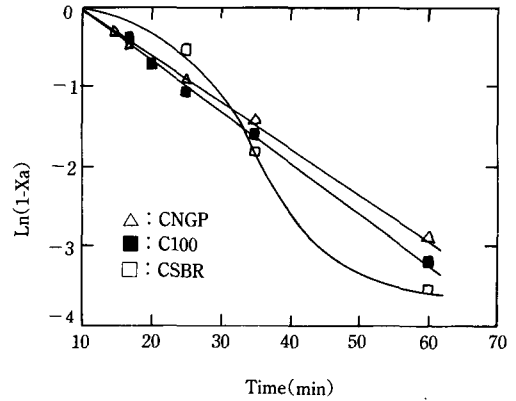


Fig. 6. Ln(1-Xa) from DSC enthalpy vs. cure time.

Fig. 6에서 천연고무 시료는 일차 비가역 반응 속도식에 잘 적용되지만 SBR 시료는 큰 편차를 보이고 있다. 이는 천연고무에 관한 다른 연구들과 일치하며¹²⁾ 합성고무는 일차가 아님을 알 수 있다.

가류반응에 직접 참여하는 황과 촉진제의 영향을 관찰하기 위하여 Table 1의 기타로 표시된 황과 촉진제가 다양하게 변량된 시료를 이용하였다. DSC에서 얻은 반응 온도와 반응 열량에 관한 결과들을 비교 분석한 결과 Fig. 7~8과 같이 반응 온도는 촉진제 량에 반비례하며 반응 열량은 황량에 비례하였으며 이는 Brazier의⁵⁾ 결과와 일치한다. Fig. 7에서 반응 온도가 전체적으로 촉진제와 황량에 반비례하지만 촉진제가 0.5phr이고 촉진제/황 비율이 1/3보다 적을 때 반응 온도는 오히려 상승함을 보였다. Fig. 8에서 반응 열량도 황과 촉진제 량에 대략 비례 관계에 있지만 촉진제/황 비율이 1보다 크면 촉진제의 원래 기능이 약화되어 반응 열량 증가폭이 변화됨을 알 수 있다. 황이 1.0phr이며 사용된 촉진제 량이 1.5phr인 경우 오히려 반응 열량이 크게 감소함을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 가황반응의 온도와 가류도 조절을 위해 촉진제/황 비율이 0.3~1.0phr 범위에서 조절되어야 함을 알 수 있다.

Scheme 1의 촉진제를 사용한 가황 반응 기구를 살펴 보면 촉진제/황 비율이 1/3보다 적으면 반응 I이

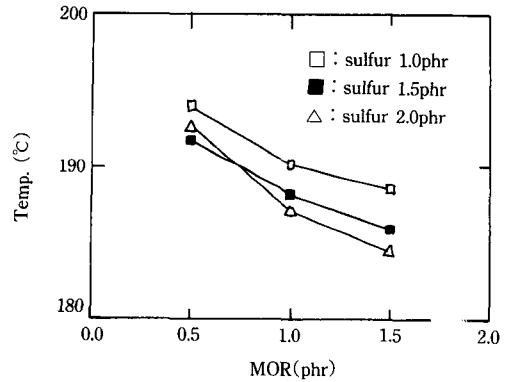


Fig. 7. Vulcanization temperature vs. accelerator content.

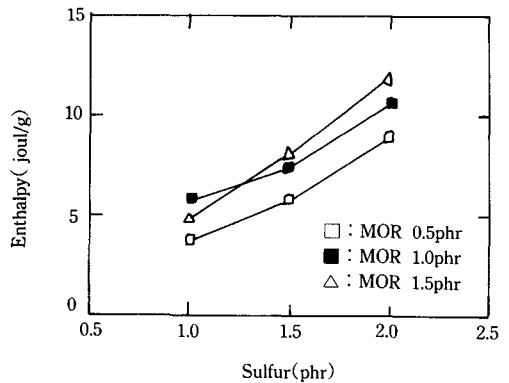
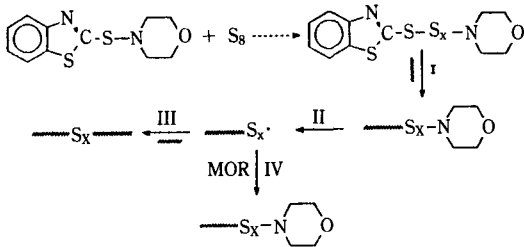


Fig. 8. Vulcanization enthalpy vs. sulfur content.



where $\text{---S}_x\text{---}$ is rubber and x integer.

Scheme I. Vulcanization with accelerator MOR.

느려지고 촉진제와 결합하지 못한 황이 보다 높은 온도에서 서서히 고무와 반응하기 때문에 반응 온도가 오히려 상승한 것으로 생각된다. 또한 촉진제/황 비율이 1보다 크면 반응 III/IV가 감소하여 가황 결합의 실제적인 증가가 크게 둔화된 것으로 생각된다.

IV. 결 론

가황 상태가 다른 시료들의 반응열량 변화가 다른 물성들의 변화와 비슷한 경향을 보였다. 천연 고무는 반응 열량이 가황 시간과 지수 함수 관계를 보였으며 1차 비가역 반응이었으나 합성 고무는 이에 벗어났다. 가황 온도와 가황도의 효과적인 조절을 위하여 촉진제/황 비율은 1/3~1범위에서 변화되어야 할 것으로 생각된다. 가황반응 온도는 촉진제량에 반비례하며 촉진제/황이 1/3보다 클때 황량에도 반비례하였고

반응 열량은 황량에 비례하며 촉진제/황이 1보다 적을 때 촉진제량에도 비례하였기 때문이다.

참 고 문 헌

1. P. J. Flory and J. Rehner, *J. Chem. Phys.* 11, 512 (1943).
2. *Ibid*, 11, 521 (1943).
3. M. Mooney, *J. Appl. Phys.*, 11, 582 (1940).
4. G. Gee and S. H. Morrel, *Rubb. Chem. Technol.*, 25, 254 (1952).
5. D. W. Brazier, c. H. Nickel. *ibid*, 48, 26 (1975).
6. M. L. Bhaumik, D. Banerjee and A. K. Sircar, *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 1367 (1965).
7. B. Saviille and A. A. Watson, *Rubb. Chem. Technol.*, 40, 100 (1967).
8. M. Porter, *Ibid*, 40, 866 (1967).
9. Wolfram Gronski and Uwe Holfmann, *Ibid*, 65, 63 (1992).
10. M. Morton. ed., 'Introduction to rubber technology', Reinhold Publishing Co., New York, 1959.
11. T. H. Kuan, Am. Chem. Soc. Meeting 123rd, No 51, (1983).
12. R. L. Warley and R. J. Vecchio, *Rubb. World*, 196, 30 (1987).