

고무의 熱分析

薛 秀 德 · 崔 慶 仙

1. 서 론

본 고무의 열적인 성질에 관한 내용은 神戶博太郎, 小澤 丈夫가 펴낸, 熱分析을 참고한 것이다.

天然고무가 발견된 이래, 고무가 가지고 있는 뛰어난 여러 성질은 넓은 분야에 이용되었고, 사회에 커다란 貢獻을 해 왔다. 그 과정에서 천연고무에 대한 加黃法の 발견, 카본블랙에 의한 補強效果의 발견, 여러 종류의 합성 고무의 실용화라고 하는 역사를 거쳐, 오늘날 공업 재료로서 독특한 위치를 가지게 되었다.

고무는 그 특징으로, 변형을 크게할수 있고, 復元力을 가지는 고무상 彈性體, 粘彈性 거동을 가지기 때문에 일반적으로 큰 변형이 필요한 부분에 사용되는 경우가 많다. 또한 그 용도에 맞는 성질을 나타내기 위하여 재료 설계로 새로운 합성고무의 개발, 배합기술의 개발이 현재 진행되고 있다. 이러한 이유로, 고무의 특성을 나타내는 기본적인 매개변수가 필요하게 되었다.

고무탄성체는 분자량이 큰 고무 분자의 마이크로 브라운 운동에 기인하고 있으며, 고무의 성질과 온도와

의 사이에 깊은 관계가 있다. 따라서, 고무의 특징을 실험적으로 얻기 위하여, 물질의 열에너지 수지, 질량 및 체적변화 등을 온도의 함수로 측정하는 열분석(thermal analysis)이 이용되기 시작하였다. 따라서 고무의 특성 이외에, 그 흡수 및 발산하는 에너지량, 전이온도, 상태량의 변화를 관측하는 것이 더욱 중요하며 제품의 설계, 제조에 종사하고 있는 기술자에게도, 품질의 성능 평가, 관리하는 수단으로서 유효한 정보를 제공해 준다. 여기서는 열중량법(thermogravimetry, TG), 시차열분석(differential thermal analysis, DTA), 시차주사열량법(differential scanning calorimetry, DSC) 및 열기계분석법(thermal mechanical analysis)을 중심으로, 고무의 성질을 알아보기 위해 열분석이 어떻게 이용되고 있는가의 기법(Table 1)과 장치(Fig. 1)를 정리하였다.

2. 유리轉移溫度(glass transition temperature)

고무의 탄성율은 Fig. 2와 같이, 온도에 따라 크게 변화하고, 상온 영역에 고무狀을 가지는 것¹⁾이 특징이다. 이와같이 탄성율의 변화는, 고무분자의 주쇄에 마이크로 브라운 운동이 크게 온도의 영향을 받고 있는 것을 의미하고 있다.

東亞大學校 化學工學科 教授,

東亞大學校 化學工學科 大學院生

Table 1. 주요 열분석 기법

Property	Technique	Abbreviation
Mass	Thermogravimetry	TG
"	Derivative thermogravimetry	DTG
Temperature	Differential thermal analysis	DTA
Enthalpy	Differential scanning calorimetry	DSC
Dimensions	Thermodilatometry	
Mechanical properties	Thermomechanical analysis	TMA
"	Dynamic mechanical analysis	DMA
Optical properties	Thermoptometry thermomicroscopy	
Magnetic properties	Thermomagnetometry	TM
Electrical properties	Thermoelectrometry	
Acoustic properties	Thermosonimetry and thermoacoustimetry	TS
Evolution of radioactive gas	Emanation thermal analysis	ETA
Evolution of particles	Thermoparticulate analysis	TPA

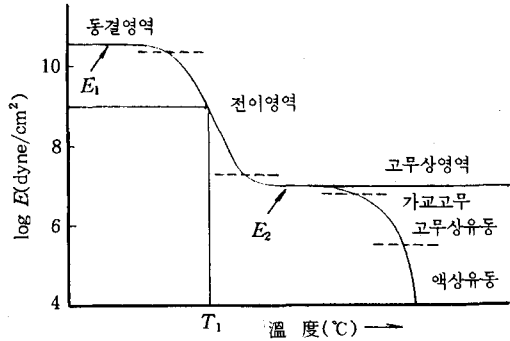


Fig. 2. 고분자의 탄성률-온도관계 모델그림

고무의 분자구조를 반영하고 있다.

T_g 는 고무의 역학적 성질을 시작으로, 그 성질을 결정하는 가장 기본적 매개변수이고, 強度, 摩耗性, 反撥彈性 등 유용한 정보를 제공한다. 고무의 T_g 와 분자구조, 분자량, 가교 등 대표적인 인자와의 관계는 다음과 같다.

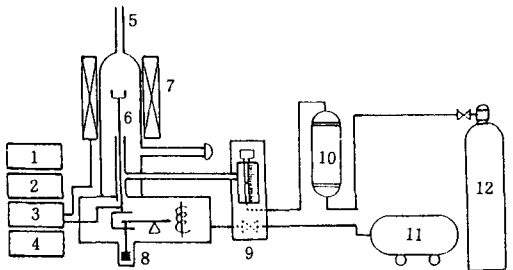
2.1 분자구조

T_g 에 영향을 미치는 분자구조 요인으로서 강한 주쇄, 세그먼트의 易動性, 분자간 상호작용등이 있다. 주쇄의 굴곡성이 높을수록, 분자 사슬의 결합주위의 회전이 용이할수록 주쇄의 운동이 활발해져 T_g 가 낮아진다²⁾. 측쇄에 벤젠이나 나프탈렌과 같은 큰 치환기가 들어가면 분자사슬의 회전을 束縛해서 T_g 가 높아지고 耐寒성이 나빠진다. 極性的 정도를 나타내는 매개변수로서 용해성 상수 δ^3 가 이용되고, δ 가 작은 실리콘 고무는 T_g 가 낮고, 저온성이 뛰어나지만 극성기의 측쇄를 가지는 클로로프렌고무와 니트릴고무등은 T_g 는 높고 저온성이 떨어진다.

2.2 共重合 및 블랜드

공중합체의 T_g 는 이것을 구성하는 성분 T_g 와 그 조성비에 의해 결정되며, Gordon-Taylor의 관계로부터 알 수 있다⁴⁾.

미크로 구조가 다른 스티렌-부타디엔 고무(SBR)의 DSC에서 구한 T_g 에 관하여, 부타디엔에 의한 3



- 1. TG, DTC unit
- 2. DTA, DSC unit
- 3. temperature controller
- 4. pen recorder
- 5. gas flow attachment
- 6. sample holder
- 7. electric furnace
- 8. balance weight adjusting mechanism
- 9. atmosphere control unit
- 10. drying bottle
- 11. vacuum pump
- 12. nitrogen cylinder

Fig. 1. 열분석기 장치도

그림에서, 온도가 감소함에 따라 점차로 마이크로 브라운 운동이 束縛되어 어느 온도에서 유리전이상태로 바뀐다. 이러한 전이를 유리 전이, 그때의 온도를 유리전이점이라고 한다.

일반적으로 고무의 T_g (glass temperature)는 다른 고분자 재료와 비교해 낮은 값을 갖고 있는데, 이것은

성분에 스티렌의 1성분을 가할때에 처음으로 Gordan-Taylor의 식이 적용되는 것을 발견했다⁵⁾. SBR이 2성분계로서 다루지는 것은 乳化重合에 의한 경우 만으로, 이러한 경우에 스티렌 함유량이 크게 바뀌어도 부타디엔 부분의 마이크로 구조는 크게 변하지 않지만, 일반적으로 溶液重合 SBR은 오차가 크게 나타나게 된다. Fig. 3은, SBR중의 결합스티렌과 T_g 와의 관계이다. 이때 점은 측정값, 선은 계산값이다⁶⁾.

乳化重合을 시킨 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합 고무(NBR)의 DTA 해석에 의하면 T_g 는 아크릴로니트릴의 함유량에 따라 바뀌는데, Fig. 4에서 나타낸바와 같이 20-30%의 범위에서는 2점, 다른 영역에서는 1점만이 측정되고 있다^{7,8)}. Fig. 5는 아크릴로니트릴이 각각 20%, 29.3% 결합한 NBR의 전형적인 DTA 곡선으로 그림에서 분명히 2개의 T_g 영역이 측정되고 있다⁷⁾. 그러나 그림에서 2개의 T_g 는 부타디엔 및 아크릴로니트릴의 T_g 에 대응하지 않기 때문에, 이러한 고무는 완전한 블록 共重合體라고는 할수 없다. 따라서, 36% 이하에서는 성분비가 다른 2상이

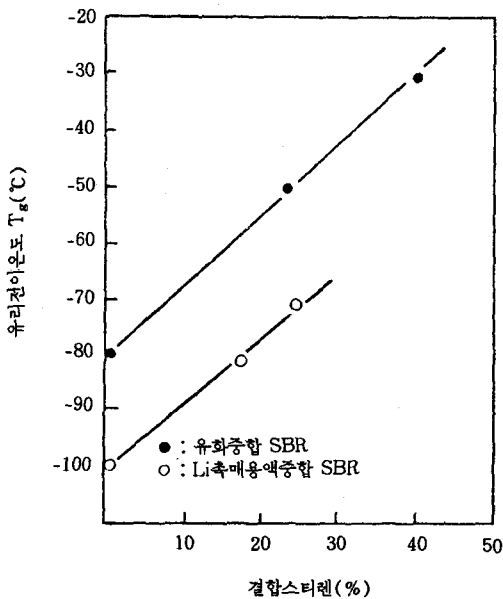


Fig. 3. SBR중의 결합 T_g 의 관계

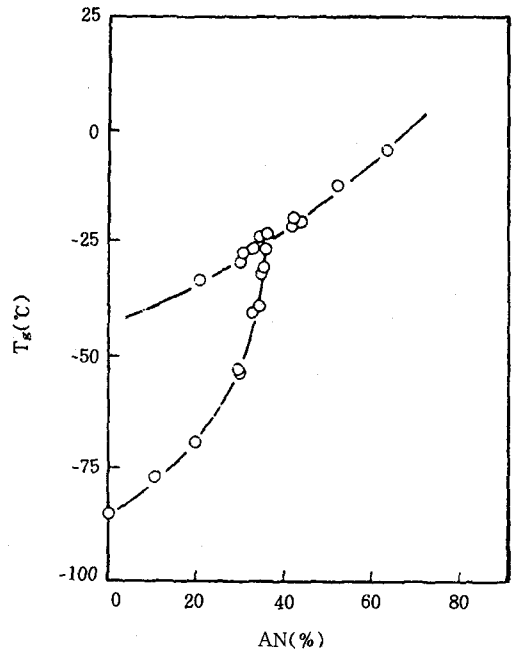


Fig. 4. NBR의 유리전이온도

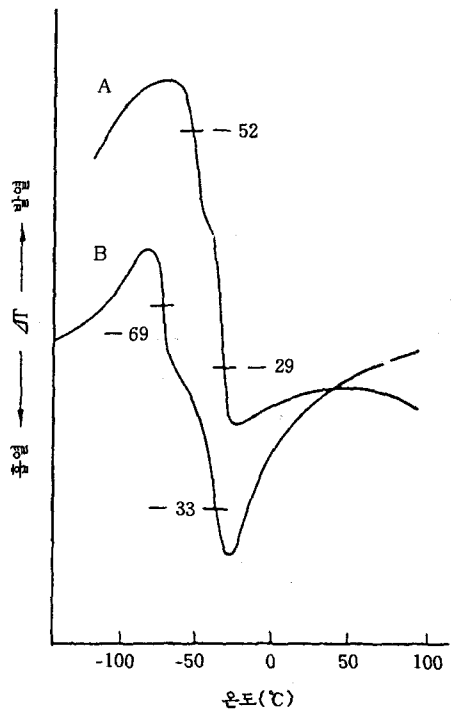


Fig. 5. 아크릴로니트릴-부타디엔 고무의 DTA곡선
아크릴로니트릴함유량은 A:29.3%, B:20.0%

서로 용해하지 않고 존재하고 있는 것을 의미하는데, 이러한 현상은 부타디엔과 아크릴로니트릴의 反應性이 아크릴로니트릴 함유량에 의존하고, 또한 수득율이 상승함에 따라 2상분리가 더욱더 촉진 되기 때문이다.

2.3 分子量과 架橋

T_g 가 분자사슬의 운동성에 큰 연관을 가지고 있으므로, T_g 가 분자량과 가교에 의해 변화하는 것의 추측이 가능하다. Fig. 6에서 T_g 의 분자량 의존성과 형태에 관하여 나타내었다⁹⁾.

T_g 는 분자량이 커짐에 따라 고온 측으로 이동하지만, 약 10,000 이상이 되면 거의 일정한 값으로 된다¹⁰⁾. 한편, 架橋度가 증가하면 T_g 도 높아진다(Fig. 7)¹¹⁾.

이러한 현상에 대한 이론적인 해석에 관한 보고가 소개되어 있다^{12,13)}.

2.4 補強劑의 效果

고무는 단독으로 사용되는 경우는 드물고 대개, 충전제가 배합된다. 補強性이 강한 충전제로서 카본블랙이 가장 많이 사용되고 있는데, 카본블랙이 T_g 에 미치는 영향을 측정할수 있다¹⁴⁾. 카본블랙의 량이 증가함에 따라, T_g 는 거의 변화하지 않고 吸熱異常 피크¹⁵⁾가 적어지는 것이 측정된다. 한편, Kraus는 체적 팽창 실험¹⁶⁾에서, 카본블랙을 10重量部로 증가함

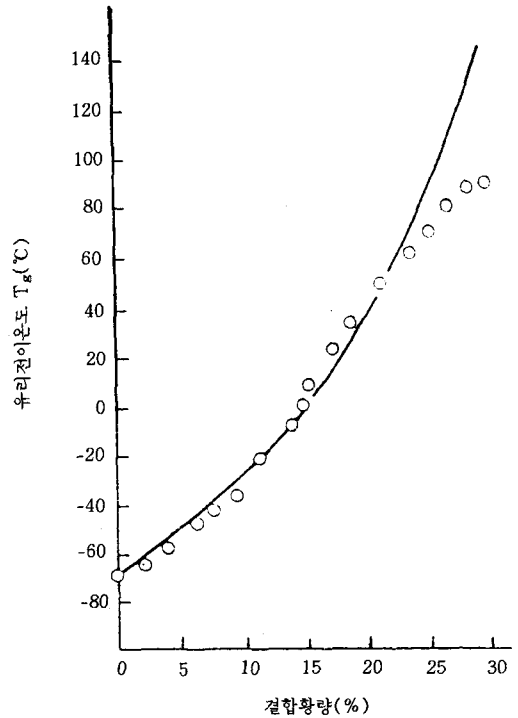


Fig. 7. 加黃천연고무의 유리전이온도

에 따라 T_g 가 약 0.5°C 상승하는 것을 알았다. 또한, 核磁氣共鳴에 의한 緩和時間의 측정에서도 카본블랙의 첨가에 의하여, 고무의 일부가 카본블랙 주변에 묶여 있는 것이 측정된다. 이들 不均一構造는 블록 공중합체로서 취급되어 Gordan-Taylor의 식이 성립해야 하지만, 모두 DSC 분석에 현저한 차가 나타나지 않는다.

3. 結晶化 및 融解

고무의 용해, 결정화의 문제는 유리 전이와 같이 高分子의 구조와 밀접한 관계가 있고, 실용적인 특성을 검토하는 데 중요하다.

원래, 고무는 無定形이지만, 고무를 저온 상태에서 장기간 放置하거나, 크게 당겨 늘리거나 하면 結晶化가 된다. 고무의 경우 저분자 물질의 결정과 다르고, 결정과 용해는 열역학적 상태량이 불연속적으로 변화

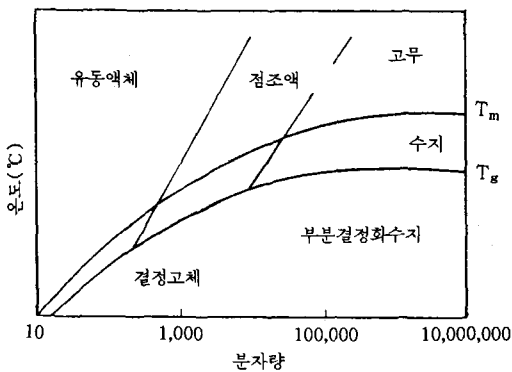


Fig. 6. 폴리머의 전이온도와 성질에 미치는 분자량의 영향

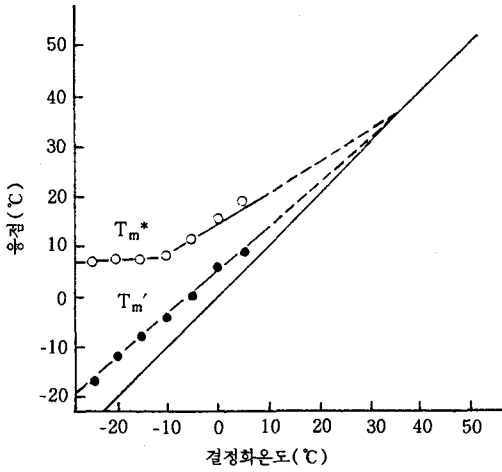


Fig. 8. $T_m^\circ - T_m'$ 의 결정화온도(T_c)의 존성

하기 때문에 1차 전이로 측정된다. 만약, 결정화와 용해 실험을 아주 평행에 가까운 조건에서 행하면, 측정된 용점과 결정화 온도의 관계는 다음식으로 된다¹⁷⁾.

$$T_m^\circ - T_m^* = \phi(T_m^\circ - T_c)$$

여기서, T_m° 는 열역학적 평형용점이고, 이는 무한의 두께를 가진 천연고무의 순수한 結晶融点에 해당한다. ϕ 는 고분자의 경우 거의 0.5로 측정되고 있다.

Manderkern은 NR의 2개의 용점 T_m^* , T_m' 를 결정화 온도에 대하여 도시하여 Fig. 8을 얻었다¹⁸⁾.

2개의 용점을 연결하면 같은 온도에서 $T_m^* = T_c$ 로 교차한다.

따라서, 위식에서 얻어진 평형용점은 거의 40°C로, ϕ 가 0.5와 비교해 아주 커지기 때문에, 모두 평형조건 하에서 성장한 결정이 아닌것으로 된다¹⁹⁾. X線回折實驗에서, 양쪽의 結晶轉移 현상은 확인 되지 않으며, 2중 피이크의 원인은 결정 매개변수의 크기와 표면 에너지의 크기에 의한 것이라고 추정된다.

NR은 加黃하면 架橋密度의 증가와 함께 용점은 내려가고 결정화도와 결정화 속도는 저하한다. NR도 다른 결정성 고분자와 같이 결정의 구조가 확인되고 있다.

Table 2. BR의 결정화도 측정에 의한 블렌드의 연구

제 2성분	BR 결정의 감량(%)	
	순고무계	카본블랙계
SBR	33.9	48.7
NR	22.8	28.1
IR	28.3	24.9
EPDM	9.0	19.6
NBR	7.4	18.8
CR	-	2.6
CI-IIRO	10.0	21.4

카본블랙투입 순서의 효과

투 입	BR 결정의 감량(%)	
	BR/SBR	BR/NR
BR	60.7	14.6
제 2성분	3.8	33.7
블렌드	45.5	45.5
양쪽	28.7	32.6

부타디엔 고무(BR)는 결정성 고무이고, 그 결정화도를 측정해서, 블렌드의 相溶性和 카본블랙과의 분배에 대하여 검토되고 있다²⁰⁾.

Table 2에 그 보기를 나타내었다. 제 2성분이 BR과의 상용성을 가질때 BR의 결정화도는 대폭 감소하며, BR과 SBR에 카본블랙을 각각 混練함에 따라, 폴리머 사이에 카본블랙이 이동되어, 분배됨을 알수있다. BR/SBR계에서, 양쪽은 거의 이동하지 않으며, 블렌드한 것에 카본블랙을 투입한 경우, BR쪽으로 많이 분배되는 것이 측정된다.

또한 NR, IR, BR 등의 고무는 伸張함에 따라, 결정화 하는것이 알려져 있다.

핵자기공명 분석기의 緩和시간의 측정에서 IR은 시스1,4-구조의 경우가 많을수록 신장 결정화도가 높고, 1,2-, 3,4-구조가 많아지면 결정화도는 감소한다²¹⁾. 또한 架橋密度가 증가하면, 伸張度는 저하하지만, 결정화도의 절대량은 감소하는 것으로 알려져 있으나, 아직 DSC, DTA 등의 열분석법으로 세밀한 검토는 되고 있지 않다.

4. 고무의 加黃反應

공업적으로 사용되고 있는 고무제품은 단순히 원료 고무 그대로 사용되고 있는것은 적고, 거의 고무 분자 간에 결합을 유도하기 위하여 架橋가 행해진다. 가교에는 黃, 過酸化물, 樹脂, 放射線 이외에 몇가지 방법이 소개되어 있는데, 황을 가장 많이 사용하고 있다. 고무의 加黃은 발열반응이고, 근본적으로 DSC와 DTA에 의하여 측정이 가능하지만, 實用配合 고무에서는 황의 양이 2-5% 정도이기 때문에 발열량이 적어 이것을 정량적으로 다루는 것이 어려우므로, 가황 반응 측정은 실제 보다도 황의 함량이 많은 계에서 행하여 왔다. 그러나, 최근에는 장치가 아주 향상 되었기 때문에, 실용 배합물의 반응열 측정도 가능해졌다.

Table 3은 NR의 가황에 加黃 促進劑의 영향을 측정한 것으로, T_0 는 가황의 개시온도, T_P 는 발열량의 피이크 온도를 나타낸다²²⁾.

Table 3. 加黃 발열온도에 주어지는 促進劑의 영향

촉진제	$T_0(^{\circ}C)$	$T_P(^{\circ}C)$	$H_v(J/g)$
MBTS	192	222	9.4
MBTS	168	201	6.6
MBTS	168	201	7.4
MBD	177	199	13.4
MOR	164	193	7.2

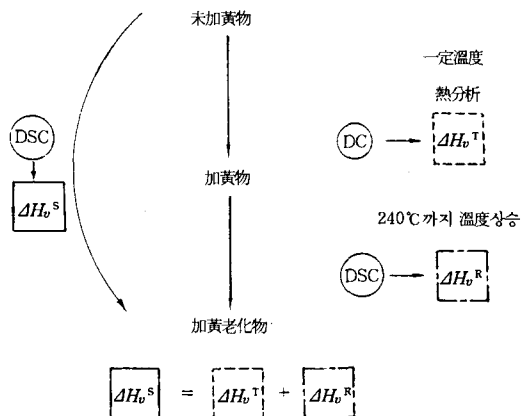


Fig. 9. 加黃의 全熱分析

促進劑는 가황반응 개시점과 피이크 온도를 저하시키며 전체 가황 반응열을 감소시키는 효과가 있다.

또한 최근, 등은 및 승은 열량 측정으로 가황에 관한 연구가 보고되고 있다(Fig. 9)²³⁾.

Fig. 9에서 3가지의 엔탈피가 NR/TMTM/黃의 加黃 反應系에서 얼마인가를 측정할 것이다.

ΔH_v 을 定量하면, 熱老化的 정도나, 그 고무가 받은 熱履歷을 예측할수 있다.

과산화물 가교 반응은 탄소-탄소결합 반응이기 때문에 황으로 시키는 것에 비하여 간단하다. 고무의 過

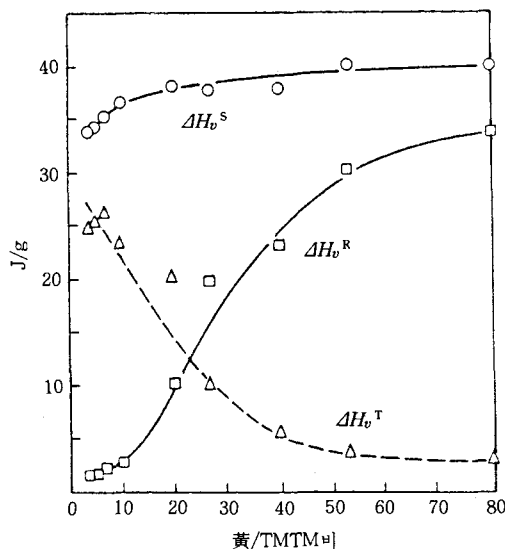


Fig. 10. 천연고무의 황/TMTM 가황의 열분석

Table 4. 각종고무의 과산화물 가교시의 발열량

고무 ⁿ⁾	$H^b(J/g)$	$H^c(kJ/mol)$	$E^d(kJ/mol)$
NR	25.8	378	151
BR	132.0	1890	163
SBR	6.20	890	170
NBR	61.0	890	128
EDPM	19.8	297	140
EMP	26.0	253	140

a) EPM(3.0phr) 이외는 DCPO 2.0phr

b) 시약 1g당의 발열량

c) DCPO 1mol당의 발열량

d) 활성화에너지

酸化物 架橋가 발열반응인 것은 잘알려져 있는데 최근, NR, BR 등의 과산화물 가교에 대한 反應解析이 상세히 행하여 지고 있다²⁴⁾.

Table 4에서 그 보기를 나타내었다. BR이 높은 반응열을 나타내는 것은, 폴리 부타디엔 라디칼이 인접한 不飽和基에 대한 連鎖 移動反應 능력이 높은 것을 의미한다. DSC의 자료에서 산출된 連鎖反應의 사슬 길이는, NR이 1.7, BR이 27, NBR이 7, EPDM등은 1에 가까운 값을 갖는다. 이와 같이, DSC, DTA에 의한 加黃反應解析은 反應機構의 해석, 새로운 약품의 개발, 배합의 연구뿐만 아니라, 미가황고무의 배합확인, 가황도 확인등 品質管理에도 응용할수 있다.

5. 熱分解

고무는 가황온도 이상의 高溫에서 酸化, 環化, 사슬 切斷등에 의해 熱化(degradation) 하기 때문에 그 耐熱性은, DSC, DTA를 이용한 산화, 분해 반응열의 측정, TGA, DTG에 의하여 반응에 따른 重量變化를 측정해서 알수 있다.

Smith는 산소 존재 하에서 BR의 DSC를 고온 영역까지 측정하여, DSC곡선에 3개의 발열 피이크를 측정하였다²⁵⁾. 또한, 이들의 발열 피이크에 대한 酸化防止劑의 영향을 조사한 결과, 제1피이크가 酸化反應에 기인하고 제2피이크는 環化反應에 기인하는 것을 보고하였다²⁶⁾.

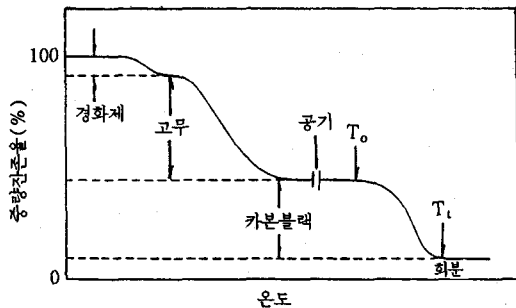


Fig. 11. 고무加黃物의 TG곡선

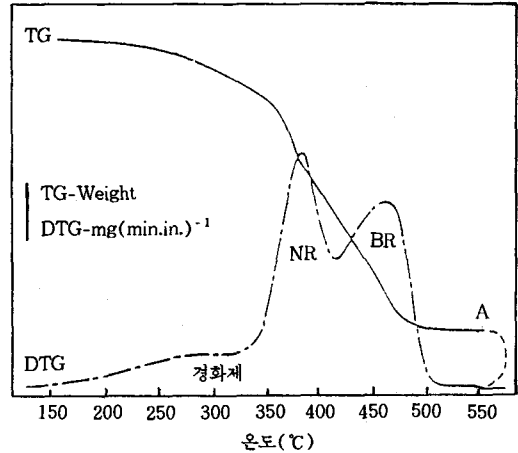


Fig. 12. NR/BR 블랜드 加黃物의 TG/DTG곡선, 온도상승속도 10°C/min

TGA, DTG를 이용하면 고무의 열분해에 의한 열중량감소를 측정할수 있다.

Fig. 11에 가황고무의 전형적인 TG곡선을 나타내었다. 이 곡선을 상세히 해석함에 따라, 폴리머 종류 및 양, 경화제의 양, 카본블랙의 양과 灰分의 양을 구할수 있다.

Fig. 12는 TG-DTG에 의한 NR/BR 블랜드 고무의 측정 보기이다²⁶⁾. 그림에서 보는 바와 같이 NR은 BR에 비하여 저온 영역에서 열분해가 일어난다. Fig. 13은, NR과 IR 加黃物의 熱分解 상태를 DTG로 측정한 것이다²⁷⁾. NR과 IR은 분해형태가 다르고, NR은 황의 양이 증가함에 따라 피이크의 높이비가 서서히 증가함에 비하여, IR에서는 급격히 증가한다.

이와같은 현상을 이용하여 종래의 분광학적 수법으로는 구할수 없었던 NR과 IR의 조성비의 정량도 가능하게 되었다.

여기서, 고무의 열분해 반응에서, 酸化防止劑는 重合觸媒의 잔존, 促進劑 등의 영향을 크게 받기 때문에 주의할 필요가 있다.

Maurer는 가황 고무 중의 카본블랙의 定性 분석이 TGA에 의하여 가능하다고 보고하였다²⁸⁾. 즉, Fig. 10에서 T₀와 T₁는 카본블랙에 대해 고유한 값을 가지며, 가황고무의 T₀, T₁를 측정하면 카본블랙의 종류를

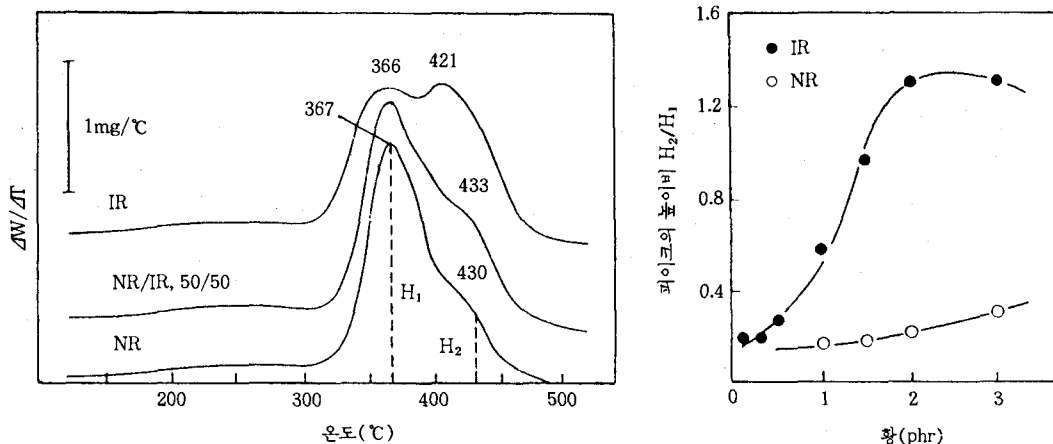


Fig. 13. NR와 IR의 DTG곡선의 차이(왼쪽 그림은 NR과 IR의 DTG곡선, 오른쪽 그림은 피크 높이 비에 따른 황량의 의존성)

Table 5. 카본블랙의 열분해 특성

카본블랙	T ₀ (°C)		T _i (°C)	
	평균값	표준편차	평균값	표준편차
MPC	514.8	3.97	582.0	7.48
HAF	542.5	2.07	607.0	3.63
FEF	567.1	3.06	621.5	4.37
SRF	585.0	2.68	632.8	3.60
FT	615.8	13.36	684.0	15.56

예측할수 있다.

Table 5에서, 측정된 T₀, T_i값을 수록하였다.

참 고 문 헌

1. John Wiley & Sons, 1980
2. F. Buche, Physical Properties of Polymers, John Wiley & Sons, 1962
3. P. A. Small, *J Appl. Chem.*, 3, 71 (1953)
4. M. Gordon and T. S. Taylor, *J. Appl. Chem.*, 2, 493 (1952)
5. 吉本敏雄, 宮城 新ほか, 第17回高分子年次大會講演予稿集, 1968
6. 日本合成ゴム(編集), JSR Handboor, 1985
7. B. A. Chandler and E. A. Collins, *J. Appl. Polymer Sci.*, 13, 1583 (1969)
8. A. H. Jorgensen, et al., *Rubber Chem. Technol.*, 46, 1087 (1973)
9. R. D. Deanin Polymer Structure, Properties and Applications, Chancers Pub. 1972
10. T. G. Fox and P. J. Flory, *J. Appl. Phys.*, 21, 581 (1950)
11. G. M. Martin and L. Mandelkern, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 62, 141 (1959)
12. T. G. Fox and S. Loshaek, *J. Polymer Sci.*, 40, 371 (1955)
13. E. D. Dimazio, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 68A, 611 (1964)
14. 膳本邦雄, 西 敏雄, 日本ゴム協會誌, 43, 54 (1970)
15. N. Hirai and H. Eyring *J. Appl. Phys.*, 29, 810 (1958)
16. G. Kraus and J. T. Gruver, *J. Polymer Sci., PartA-2*, 8, 571 (1970)
17. L. Mandeikern, *J. Polymer Sci.*, 47, 494 (1960)
18. Hyo-GumKim and L. Mandelkern, *J. Polymer Sci., PartA-2*, 10, 1125 (1972)
19. M. Gopalon and L. Mandlkern, *J. Phys. Chem.*,

- 71, 3833 (1967)
20. A. K. Sicar and T. G. Lamondo, *Rubber Chem. Technol.*, **46**, 178 (1973)
21. T. Nishi and T. Chikaraishi, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B19**, 445 (1981)
22. D. W. Brazier and G. H. Nickel, *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 26 (1975)
23. D. W. Brazier and G. H. Nickel. *ibid.*, **53**, 160 (1970)
24. D. W. Brazier and N. V. Schwartz, *Thermochimica Acta*, **18**, 147 (1977)
25. R.C. Smith and H. L. Stephens, *J. Elast Plast.*, **7**, 156 (1975)
26. D. W. Brazier and G. H. Nickel, *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 661 (1975)
27. A. K. Sicar, *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 71 (1977)
28. J. J. Maurer, *Rubber Age*, **2**, 47 (1970)