

Dynamic DSC를 이용한 개질 고무 블렌드의 가황 반응에 관한 연구

안 원 슬[†] · 이 승 현

계명대학교 공과대학 화학공학과

(2003년 9월 24일 접수, 2003년 12월 10일 수정 및 채택)

A Study on Vulcanization Reaction of Modified Rubber Blends Using Dynamic Differential Scanning Calorimetry

Wonsool Ahn[†] and Seung-Hyun Lee

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

(Received September 24, 2003, Revised & Accepted December 10, 2003)

요약 : Dynamic DSC 방법을 이용하여 isoprene(IR) 및 chloroprene(CR) 고무로 개질된 NR/CB 고무 복합체의 가황반응을 연구하였다. 각각의 샘플에 대하여 승온속도를 달리한 열분석 곡선을 얻었고 이로부터 Kissinger의 해석 방법에 따라 가교반응 기구를 연구하였다. 실험에 사용된 고무 복합재료는 대개 120~180℃ 사이의 온도영역에서 가교 반응이 일어나는 것이 확인되었으며, 승온속도가 3℃/min에서 30℃/min로 빨라질수록 최대반응 속도점의 온도(T_p)는 점점 높은 쪽으로 이동하였고, 반응 발열량도 상대적으로 커지는 것으로 관찰되었다. Kissinger의 해석방법을 이용하여 실험 데이터를 분석한 결과, 실험에 사용된 샘플의 가교반응은 1차반응에 의해 진행되는 것으로 밝혀졌으며 개질제로서 사용된 고무 중에서 IR을 사용한 경우보다는 CR을 개질제로 사용한 경우에 반응온도에 상대적으로 더 민감한 것으로 판명되었다. 그러나 충전제로 사용된 카본블랙의 경우에는 종류와는 무관하게 반응기구에는 거의 영향을 미치지 않는 것으로 밝혀졌다.

ABSTRACT : Even though many studies have been reported about rubber vulcanization, it is still remained difficult to find a quantitative relationship between the final states of vulcanized rubber and initial formulation or processing conditions. Dynamic differential scanning calorimetry (DSC) method is known as a comparatively easy method to research for the rubber vulcanization in both experimental and analysis. In the present research, a study on the vulcanization reaction of NR/CB composites modified by isoprene(IR) and chloroprene(CR) rubbers is carried out using dynamic DSC method. Thermograms with several different heating rates were obtained and analyzed using the Kissinger method. Analysis showed that the vulcanization reaction was progressed through the first order reaction mechanism. In addition, the reaction temperature was severely influenced by the kinds of rubber modifiers, in this case, more influenced by CR than by IR. Those effects were clearly verified in the values of activation energy. Kinds of carbon blacks, however, could hardly influence on the reaction mechanism.

Keywords : isoprene rubber, chloroprene rubber, carbon black, vulcanization, dynamic differential scanning calorimetry

[†]대표저자(e-mail : wahn@kmu.ac.kr)

I. 서 론

고무 탄성체가 발견된 것은 지금으로부터 5세기 전으로 볼 수 있고 이것을 공업화한 것은 약 150년 전의 일이다. 고무의 물성은 기본 수지의 특성 뿐만 아니라 안정제, 가황제, 가황조제, 촉매 등과 같은 첨가제와 조성비, 가황 공정에서의 공정 조건에 의해 크게 달라진다. 가교 결합 공정인 가황 공정(vulcanization process)을 거치면서 고무의 물성은 크게 향상된다. 이 가황 공정은 1839년 미국의 C. Goodyear에 의하여 고무에 황을 첨가하여 열을 가하면 고무의 물리적 특성 및 화학적 안정성이 증대된다는 것이 알려진 후 탄성체에 대한 많은 연구 논문이 발표되었다.^{1,5} 천연고무의 배합물을 가황 할 때 황만을 단독으로 사용하거나 촉진제 없이 황, 산화아연 및 지방산만을 첨가하면 가황 반응은 거의 일어나지 않으며 황과 촉진제만을 첨가하면 가황 반응은 일어나나 효과적이지 못한 것으로 알려져 있다.^{6,7} 이는 고무의 가황 반응은 단지 고무분자와 황간의 결합이 아닌 가황 반응 활성제, 황과 촉진제 비율, 가황 온도, 보강성 충전제 표면 특성, 가황 시스템 및 온도의 영향을 받기 때문이다.

합성고무는 1860년대부터 많은 연구가 이루어졌으나 별 다른 진척을 보지 못하다가 1, 2차 세계대전을 거치면서 천연고무에 대한 수요의 증가와 공급의 부족으로 인하여 천연고무와 비슷한 화학구조를 가진 화합물질의 개발로 합성고무(synthetic rubber)의 발전의 계기를 마련하게 되었다. 합성고무 중 가장 오랜 역사를 가지고 있는 클로로프렌 고무(Chloroprene Rubber: CR)는 chloroprene의 라디칼 중합으로 생성되는 단독중합체이며 trans-1, 4 결합이 80%이상이고 매우 규칙성이 있는 구조를 가지고 있기 때문에 가역적으로 결정화하여 상온에서 결정화되어 있다. 또, CR은 황을 사용한 가황이 아닌 산화마그네슘(MgO), 산화아연(ZnO)으로 가황되며 내열성, 내약품성 및 내후성이 우수하다. 그리고 극성이 큰 염소를 포함하고 있으므로 분자간의 인력에 의해 응집 에너지가 커서 내유성과 내용제성이 우수하여 공업용 고무제품, 고무 접착

제로 널리 사용되고 있다. 한편 천연고무와 화학식이 같은 이소프렌 고무(Isoprene Rubber: IR)는 제2차 세계대전 후에 Li 촉매와 Ziegler 촉매가 개발됨에 따라 처음으로 합성되었으며 천연 고무와 화학구조식은 같지만 가공성 즉 내림 공정을 간단히 수행할 수 있는 장점이 있다.

고무용 배합제는 크게 두 가지로 나눌 수 있으며 그 중 하나는 유기 배합제로서 고무제품을 제조할 때의 가황 속도 조절, 가공의 원활화, 품질 개선 등의 목적으로 하며 소량으로 유효한 효과를 내는 화합물을 말한다. 다른 하나는 무기 배합제로서 제품의 가황을 완성시키고 품질 개선 및 배합단가의 절감 등을 목적으로 사용되는 화합물이다. 무기화합물 중에서 고무 보강제로 가장 많이 사용하고 있는 카본블랙은 합탄소 물질을 불완전 연소 또는 열분해 시켜서 만든 흑색분말 재료로서 고무 가황체의 원가를 절감하고 경도, 강도, 내마모성 등의 기계적 물성 및 화학적 전기적 특성을 향상시킨다.⁸ 또, 카본블랙의 비표면적, 구조, 응집체 크기 및 분포에 따라 고무의 보강성은 영향을 받게 되는데, 카본블랙이 고무와 혼합되는 현상 및 상태에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있으며, 카본블랙의 종류 중에서도 일반적으로 많이 사용되는 Fast Extrusion Furnace (FEF)와 Semi Reinforcing Furnace (SRF)를 살펴보면 FEF는 열전도성이 좋은 특성을 가지고 있어 압출 제품에 많이 사용되고, SRF는 동적 특성을 요구하는 제품에 주로 사용된다.⁹

이러한 고무의 가황 특성은 다양한 연구 방법을 통해 이루어지고 있으나 현재까지도 최종제품의 물성과 formulation 및 공정조건과의 관계를 정량적인 방법으로 예측하는 것은 매우 어려운 것으로 알려져 있다.^{10,11} 따라서, 본 연구에서는 NR계 및 CR계의 고무를 개질제로 사용하고 FEF 및 SRF 카본블랙을 충전한 고무블렌드에 대한 가교반응을 Dynamic DSC 방법을 이용하여 고무개질제 및 카본블랙의 영향에 따른 반응 온도, 반응 속도 및 활성화 에너지 등을 계산하고 이를 통하여 주어진 고무 샘플의 가교반응 기구를 연구하고자 하였다.

Table 1. Sample Formulation of Modified Rubber Blends

Component	Rubber			Filler				X-linker		Accelerator	
	NR	IR	CR	CB		CaCO ₃	ZnO	S ₈	MgO	TT	CZ
				SRF	FEF						
Composition [phr]	75	25	-	70	-	5	5	3	-	1	1
	75	-	25	70	-	5	5	2	1	1	1
	75	-	25	-	70	5	5	2	1	1	1

II. 실험

1. 실험 재료

천연고무 NR (SMR 20, Standard Malaysian Rubber) 에 고무 개질제로서 IR (IR-2000, 일본 합성고무) 및 CR (B-102)을 사용하였고 보강성 충전제로는 카본블랙(CB)중에서 SRF (N-774, 금호석유화학)와 FEF (N-550, 금호석유화학)를 사용하였다. 첨가제로서 산화아연(ZnO), 경탄(CaCO₃)을 사용하였고, 가교제로는 황(Sulfur), 산화마그네슘(MgO)을 가황 촉진제로는 티우람계(TT, Tetramethylthiuram Disulfide)와 술펜아민계(CZ, N-Cyclohexyl-2-benzothiazoyl Sulfenamide)를 사용하였으며, 산화방지제로는 아민계(3C, N-Phenyl-N'-isopropyl-p-phenylenediamine) (SU-NNOC)를 사용하였다. 실험에 사용된 개질된 NR계 블렌드 재료의 종류와 배합비를 구성을 Table 1에 나타내었다.

2. Dynamic DSC

열분석기인 DSC는 Perkin Elmer사의 DSC-7을 사용하였다. 샘플의 무게를 약 20 mg 되도록 A&D사의 GR-200 Multi-balance로 계량한 후 알루미늄 팬에 담아 standard crimper press를 사용하여 tablet으로 만들었다(reference pan으로는 빈 알루미늄 팬을 사용하였다). 질소 기류 하에서 반응온도의 범위는 50~250℃로 하고, 승온 속도를 3, 5, 10, 20 및 30℃/min으로 변화시켜 가면서 각각의 승온 속도에 따른 thermogram을 얻도록 하였다. 얻어진 각각의 thermogram으로부터 가황 반응을 해석하기 위하여 Kissinger의 해석 방법을 응용하였다.

III. 결과 및 고찰

고무에 황을 첨가함으로써 이루어지는 가교 결합(crosslinking)은 둘 또는 그 이상의 사슬이 서로 결합된 것이다.¹² 사슬(chain)과 접합점(junction)사이의 상호작용은 일반적으로 공유 결합이며 이온적 상호작용이나 쌍극자간의 작용, Van der Waals 힘과 같은 가역적이고 물리적인 상호작용 등은 가교 결합 효과를 더욱 명백하게 한다.¹³ Figure 1의 모식도에서 보이는 바와 같이 가교결합에 의해 망상구조(network structure)를 형성함으로써 가교 결합된 중합체는 적어도 사슬 당 2개이상의 결합을 포함하며 다른 사슬과의 이차원적 또는 삼차원적 망상구조를 형성하면서 연결된다. 또 가교 결합은 중합체가 망상구조를 형성하는 것으로 고무의 가교

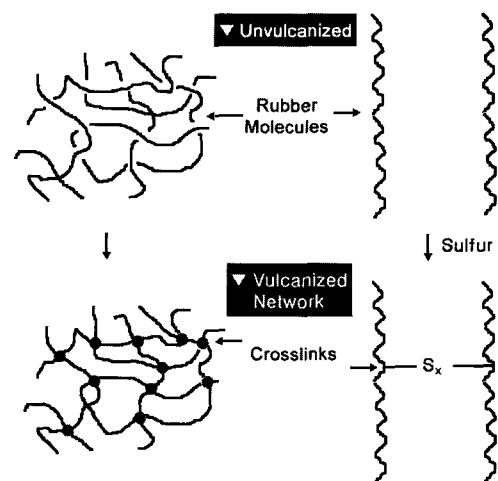


Figure 1. Network formation in a vulcanized rubber blend.

반응은 주로 황을 사용하여 이루어지게 되기 때문에 흔히 가황 반응(vulcanization)이라고 한다.^{4,12}

고무의 가교 반응은 탄성률, 인장력, 형상 안정성 등과 같은 고무의 물성을 향상시키기 때문에 매우 중요한 반응이다. 가교 반응시 가교제로는 산소(O), 황(S), 셀린(Se), 텔루르(Te) 등이 사용되는데, 원자량이 작은 산소는 반응이 빨리 일어나서 가교와 동시에 파괴되며 원자량이 큰 셀린, 텔루르는 반응이 느리기 때문에 원자량이 중간정도인 황이 주로 사용된다. 한 개의 가교 결합을 얻기 위해서는 40~100개의 황 원자를 배합하여야 할만큼 황과 고무의 직접적인 반응은 쉽게 진행되지 않으며, 단지 6~10개 정도만이 실제 가교 결합이 이루어지며 나머지 원자들은 고리 술피드를 생성해서 주사슬을 따라 퍼져 있는 것으로 보고되고 있다.¹⁴ 고무 블랜드의 물리적 성질 및 안정성은 가교 결합 형태 및 가교 밀도에 의존하며, 황과 촉진제의 비율, 가황 온도 및 활성화제에 의해 많은 영향을 받게 된다.^{15,16}

가황도 해석 방법에는 용매 팽윤(solvent swelling) 방법,¹⁷ Mooney-Rivlin 방법¹⁸과 물성 비교 방법¹⁹이 일반적이며 Differential Scanning Calorimetry (DSC) 방법²⁰도 보고되고 있다. DSC는 고분자의 중요한 열적 성질들인 유리전이온도(T_g), 결정화온도(T_c), 용융온도(T_m) 뿐만 아니라 산화 반응이나 가교 반응 및 열화(degradation)등의 다양한 정보에 대한 기본적인 분석이 가능하며,²¹ 특히 고무 반응에서와 같은 복잡한 반응 메커니즘에 대해서도 상대적으로 간단한 실험을 통하여 고무의 반응을 정량적으로 해석이 가능하다는 점에서 많은 주목을 받고 있는 연구 방법이다. DSC는 물질의 열 흡수 또는 발산하면서 변화하는 속도가 온도에 비례한다는데 반응속도의 근거를 두고 있다. 이러한 DSC에 의해 고무의 가교반응을 해석하는데 사용되는 실험 방법으로는 등온법(Isothermal DSC)과 비등온법(Dynamic DSC)이 있다.²¹

등온 분석법으로는 각각의 온도에서 일정한 온도를 유지하는 것과 경화 반응이 일어나는 것으로부터 속도 매개변수를 구하므로 해석이 용이한 반면, 실험을 정확히 조절할 수 없다는 단점을 가지

고 있는데 반해 비등온 분석법은 낮은 온도에서 미리 계획된 승온 속도로 진행시키게 된다. 이 분석법의 특징은 첫째, 실험 자체가 빠르고 그 결과 해석이 상대적으로 쉽게 이루어진다. 둘째, 반응이 넓은 온도 범위에 걸쳐 일어날 때도 해석이 가능하다. 셋째, 여러 반응 단계를 단일 실험으로 측정할 수 있다. 넷째, 여러 가지의 데이터 분석법을 사용할 수 있다. 이러한 비등온 분석법에 의한 가황 반응에 관한 연구는 크게 3가지 방법으로 연구되어왔다.^{22,23}

첫 번째 방법은 단일 발열곡선의 해석법으로 연속적인 등온 실험에 포함된 모든 속도 정보를 제공하나 1차 반응에 제한되는 문제점이 있다. 이러한 방법에 대한 연구는 1956년 Brochardt와 Daniels에 의해 연구되어져 왔다.²⁴

두 번째 방법은 승온 속도에 따른 발열곡선의 peak점 변화법으로서 1957년 Kissinger^{24,25}가 활성화 에너지와 승온 속도 그리고 발열 곡선상의 피크점 온도와와의 관계를 처음으로 규명하였으며 그 후 1965년 Ozawa가 속도 기본식에 Arrhenius식을 결합하였다.²⁶ 이 방법의 특징은 모든 반응에 대한 정확한 활성화 에너지와 빈도 인자를 얻을 수 있다는 점이다.

세 번째 방법은 승온 속도에 따른 일정 전환율 온도점의 변화법으로써 1968년 Fava에 의해 연구가 진행되어 왔으며 이 방법은 자축매 반응과 같은 특정 반응에 사용이 용이한 특징이 있다.²⁶ 본 연구에서는 이러한 세 가지 방법 중 상대적으로 해석이 용이하고 데이터의 신빙성이 높은 두 번째의 Kissinger의 해석방법을 이용하였다. Kissinger에 의하면 반응이 일어나는 시스템의 열분석 실험에서 다른 실험조건을 고정하고, 승온속도(heating rate)만을 변화시켜 가면서 열분석 곡선을 얻으면 이로부터 반응에 필요한 활성화 에너지를 간단하게 얻을 수 있다. 그의 이론은 “샘플에서 일어나는 반응의 반응속도(reaction rate)가 최대인 점의 온도는 열분석 곡선에서의 최대 변곡온도(maximum deflection temperature), 즉 peak점의 온도(T_p)와 같다.”라는 가정에서 시작되었고, 그는 이 가정이 대개의 반응시스템에 적용되는 유효한 가정을 증

명하였다.

대개의 반응시스템에서 반응 속도식은 다음의 식(1)로 표시된다.

$$\frac{dx}{dt} = A (1-x)^n e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1)$$

여기서 x 는 전환율이며, E_a 는 반응활성화 에너지, R 은 기체상수, n 은 반응차수를 나타낸다. 대개의 반응에서 n 값이 일정한 것으로 가정할 때, 반응속도가 최대인 온도(T_p)에서 식(1)의 미분값은 0이 된다. 즉,

$$\left. \frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) \right|_{T=T_p} = \frac{d}{dt} \left[A (1-x)^n e^{-\frac{E_a}{RT}} \right] \Big|_{T=T_p} = 0 \quad (2)$$

한편,

$$\frac{d}{dt} [A (1-x)^n] = -A n (1-x)^{n-1} \frac{dx}{dt} \quad (3)$$

그리고,

$$\frac{d}{dt} \left[e^{-\frac{E_a}{RT}} \right] = \frac{E_a}{R T^2} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot \frac{dT}{dt} = \frac{E_a q}{R T^2} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4)$$

이므로, 식(2)를 다시 정리하면

$$\begin{aligned} \left. \frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) \right|_{T=T_p} &= \frac{d}{dt} [A (1-x)^n] \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \\ &\quad + A (1-x)^n \cdot \frac{d}{dt} e^{-\frac{E_a}{RT}} \\ &= \frac{dx}{dt} [-A n (1-x)^{n-1}] \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} + \frac{E_a q}{R T^2} e^{-\frac{E_a}{RT}} = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

여기서 $q = \left(\frac{dT}{dt} \right)$ 로서 승온속도를 나타내며, 위의 식(5)로부터 peak점의 온도, T_p 은 식(6)과 같이 계산된다.

$$\frac{E_a q}{R T_p^2} = A n (1-x)^{n-1} e^{-\frac{E_a}{RT_p}} \quad (6)$$

만약 반응이 1차 반응의 기구로 일어난다고 가정하면, 식(6)은 다음의 식(7)로 간단히 표현할 수 있다.

$$\frac{E_a}{R} \frac{q}{T_p^2} = A e^{-\frac{E_a}{RT_p}} \quad (7)$$

E_a/R 을 우변으로 옮기고 로그를 취하여 정리하면, 최종적인 Kissinger Equation으로 정리 될 수 있다. 즉,

$$\ln \left(\frac{q}{T_m^2} \right) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_m} \right) + \ln \left(\frac{RA}{E_a} \right) \quad (8)$$

따라서 식(8)를 이용하고 열분석 곡선으로부터 peak점의 온도를 얻으면, $\ln(q/T_p^2)$ vs. $(1/T_p)$ 플롯에 의하여, 반응활성화 에너지 E_a 와 frequency factor A 를 구할 수 있다.

Figure 2는 NR에 개질제로서 IR을 사용하고, 보강제인 CB로는 SRF를 사용한 system의 thermogram이다. 이에 승온속도 q 를 3, 5, 10, 20, 30°C/min으로 각각 달리하여 열분석하였다. 반응온도는 대개 120°C ~ 180°C에서 일어난다. Peak점의 온도는 승온

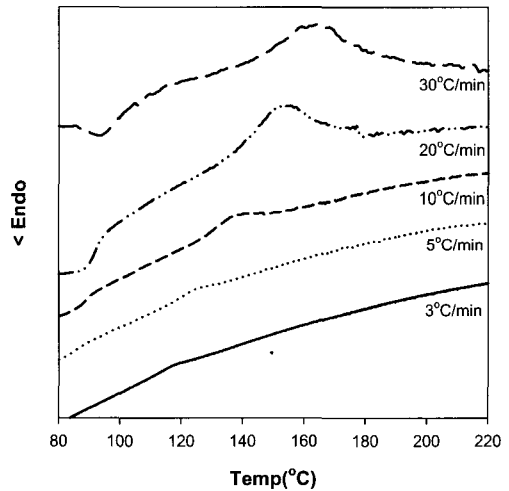


Figure 2. DSC thermograms of NR/IR/CB(SRF) compounds with various scanning rates of 3, 5, 10, 20 and 30°C/min under N₂ atmosphere.

속도에 따라 변하며, 3°C/min에서는 120°C지만 30°C/min에서는 170°C까지 이동하고 있다. Peak의 모양도 승온속도가 느릴 때는 발열량도 작지만, 빠를 때는 넓어도 크고 상대적으로 넓은 온도 범위에서 일어난다. Figure 3에서는 NR에 개질제를 CR로 바꿔 사용하고, CB는 SRF를 사용하였다. 반응온도는 110°C~170°C에서 일어나며, peak점의 온도는 3°C/min에서는 115°C이나, 승온속도가 30°C/min로 빨라지면, 160°C까지 이동되는 현상이 나타난다. 앞에서와 유사하게 peak의 모양과 면적은 승온속도가 느릴 때는 작고 미미한 모양이지만, 빠를 때는 상대적으로 폭 넓은 온도 범위에서 나타나는 모습을 보인다. 한편, Figure 4는 NR에 개질제로 CR을 사용하고, CB를 FEF로 바꾸어 사용한 경우의 열분석 곡선을 나타낸다. 앞의 그림들과 거의 유사하게 반응온도는 120°C에서 180°C 사이에서 일어나며, peak점의 온도는 승온속도가 느린 3°C/min에서는 125°C에서 일어나지만, 빠른 승온속도인 30°C/min에서는 170°C까지 이동 되어 나타난다. 또한 peak의 모양도 승온속도가 느림에서 빨라질수록 넓은 온도 범위에서 일어나며, 발열량 또한 커지는 것으로 유사하게 나타났다. 승온 속도가 빨라질수록 가교 반응의 발열량이 많아지고, 온도에 따른 발열

peak점은 높은 온도로 이동되는 사실은 승온 속도에 따른 시료의 열적 평형에 걸리는 시간 때문인 것으로 생각되는데, 승온 속도가 빨라질수록 가교 반응의 peak점이 높은 온도에서 생기며 느릴수록 시료가 열적 평형에 이를 시간이 충분하므로 상대적으로 낮은 온도에서도 가교 반응이 이루어지고 있음을 알 수 있다. 열분석 곡선 Figure 2~4로부터 각 승온 속도에서의 peak 점의 온도 T_p 를 얻고, 이를 식(8)에 따라 계산한 $\ln(q/T_p^2)$ 와 $1/T_p$ 에 대하여 plot한 결과를 Figure 5에 나타내었다. 그림에서 보아 잘 알 수 있듯이 각각의 시료 샘플들의 Arrhenius plot은 모두 직선을 나타내고 있으며, 이는 곧 Kissinger의 1차 반응식 가정에 따른 해석이 유효하게 적용되고 있음을 보여주고 있다. 그러나, 개질제로서 IR과 CR이 사용된 경우는 직선의 기울기가 크게 달라지는데 반해 CB 종류만 SRF와 FEF로 달라진 경우에는 직선의 기울기가 거의 변하지 않음을 볼 수 있다. 이 결과로부터 실험에 사용된 고무 블랜드는 고무 개질제에 따라서는 가교반응온도에 매우 민감하게 달라지는데 반해, 상대적으로 보강제인 CB는 종류에 무관하게 반응온도에는 별 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다.

앞의 Figure 5로부터 계산된 활성화 에너지 E_a 와

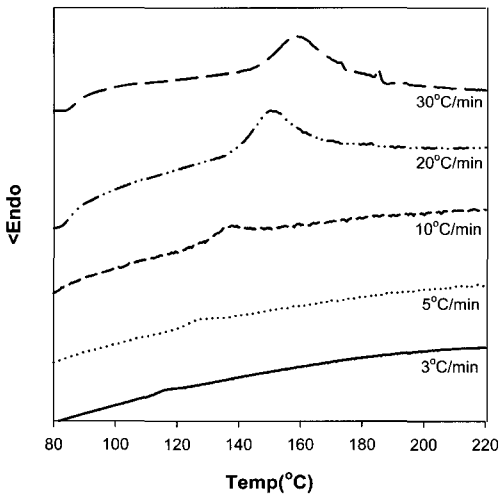


Figure 3. DSC thermograms of NR/CR/CB(SRF) compounds with various scanning rates of 3, 5, 10, 20 and 30°C/min under N₂ atmosphere.

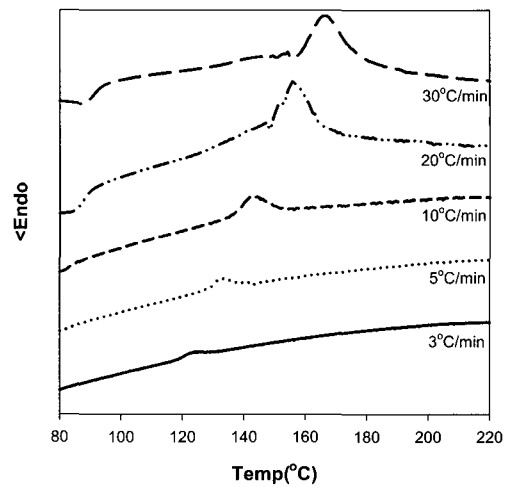


Figure 4. DSC thermograms of NR/CR/CB(FEF) compounds with various scanning rates of 3, 5, 10, 20 and 30°C/min under N₂ atmosphere.

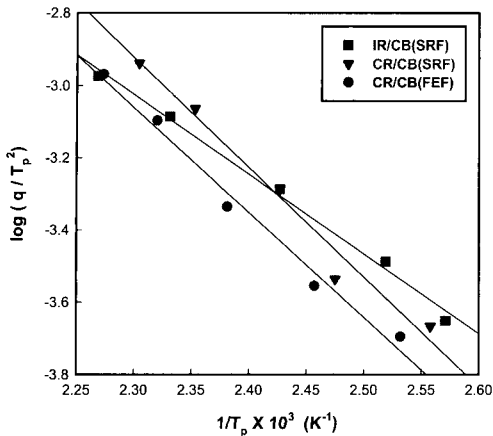


Figure 5. Kissinger plots of sample blends for several modified rubber samples.

Table 2. Activation Energy(E_a) and Pre-Exponential Factor(A) of Sample Blend Calculated from Kissinger Equation

Samples	Activation energy(E_a) [kJ/mol]	Pre-exponential factor(A) [sec^{-1}]
IR/SRF70	42.21	1.05×10^4
CR/SRF70	58.17	2.84×10^4
CR/FEF70	55.60	2.42×10^4

빈도인자 A 값들을 Table 2에 나타내었다. Table 2로부터 IR계 개질제가 첨가된 고무 블랜드 보다는 CR계 개질제가 첨가된 고무 블랜드의 활성화 에너지 E_a 와 빈도 인자 A 값이 크다는 것을 알 수 있고, 이는 곧 CR계 개질제가 첨가된 블랜드의 경우가 IR계 보다 상대적으로 더 반응온도에 민감하다는 앞의 설명을 정량적으로 알려주는 결과이며 또한, 반응 속도의 경우도 CR계 개질제가 첨가된 블랜드 쪽이 빠르다는 것을 알 수 있다. 한편, CR계 개질제가 첨가된 고무 블랜드에 보강성을 높이는데 주로 사용하는 재료중의 하나인 SRF와 FEF 카본블랙을 첨가했을 때의 활성화 에너지 E_a 값과 빈도 인자 A 의 값은 큰 차이가 없다는 것은 앞에서 설명한 대로 SRF 또는 FEF 카본블랙이 기계적인 보강효과 등의 차이를 보일 수는 있으나 고무 경화 반응 자체의 반응 속도 및 메카니즘에는 큰 영향을 미치고 있지 않음을 알 수 있다.

IV. 결 론

IR 및 CR 고무 개질제와 SRF 및 FEF 카본블랙을 사용하여 개질된 NR계 고무 블랜드의 가교 반응을 연구하기 위해서 Dynamic DSC 방법을 사용하고 Kissinger의 해석방법을 도입하여 가교 반응 기구를 해석하였다.

승온 온도를 $3 \sim 30^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 변화시키며 열분석 곡선을 얻을 수 있었고 이로부터 NR계 고무 블랜드의 가교반응은 약 $120 \sim 180^\circ\text{C}$ 의 넓은 온도 범위에 걸쳐 일어남을 알 수 있었다. 승온속도가 빨라짐에 따라 시료의 열적 평형에 이르는 시간으로 인하여 발열 peak점의 온도는 점점 더 높아지고, 상대적으로 발열량은 커지는 것으로 관찰되었다. 또한 얻어진 thermogram의 peak점 온도를 Kissinger의 해석방법을 통하여 활성화 에너지 E_a 값과 빈도 인자 A 값을 계산할 수 있었다. 해석된 결과를 고찰해 본 결과, 실험을 통해 사용된 고무 블랜드는 일반적으로 사용되고 있는 고무의 가교 반응과 유사한 1차 반응임을 나타내었다. 한편 계산된 E_a 값과 A 값을 통해 관찰해 볼 때 고무 개질제를 달리하였을 경우, IR계보다는 CR계 개질제가 첨가된 시료 블랜드 쪽이 반응속도가 더 빠르며 반응온도 설정에 더 민감함을 알 수 있었다. 그러나 카본블랙의 종류를 SRF 및 FEF로 달리하여 혼합하였을 경우에는 반응 속도 및 메카니즘에는 큰 차이가 없는 것으로 판명되었으며 이로부터 카본블랙의 경우에는 물리화학적인 보강 효과에만 영향을 주는 것으로 생각되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 한국과학재단 지명 계명대학교 저공해자동차부품 기술개발센터와 신앙문화재단의 지원에 의해 이루어졌습니다. 도움에 감사드립니다.

참고 문헌

1. P. K. Das, R. N. Datt, and D. K. Basu, "Cure Modification Effected by Cycloalkylthioamines in The

- Vulcanization of NR Accelerated by Thiocarbonyl Sulfenamides and Dibenzothiazyl Disulfide”, *Rubber Chem. Technol.*, **61**, 760 (1988).
2. E. Morita and E. J. Young, “A study of Sulfenamide Acceleration”, *Rubber Chem. Technol.*, **36**, 844 (1963).
 3. D. Pal, B. D. Adhikari, K. Baus, and A. K. Chaudhuri, “Study of Cure Synergism of The Thiocarbonylsulfenamide Dibenzothiazyl Disulfide Accelerator System in The Vulcanization of Natural Rubber”, *Rubber Chem. Technol.*, **56**, 827 (1983).
 4. M. Morton, “Rubber technology”, Van Nostrand Reinhold, New York, 1973.
 5. G. Alliger and I. J. Sjothum, “Vulcanization of Elastomer”, Van Nostrand Reinhold, New York, 1963.
 6. F. P. Baldwin and G. Ver Strate, “Polyolefin Elastomers Based on Ethylene and Propylene”, *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 709 (1972).
 7. M. R. Krejsa and J. L. Koenig, “A Review of Sulfur Crosslinking Fundamentals for Accelerated and Unaccelerated Vulcanization”, *Rubber Chem. Technol.*, **66**, 376 (1993).
 8. B. Horn, “Rubber Technology and Manufacture”, The Plastics and Rubber Institute, New York, 1982.
 9. S. C. Einhorn, *Rubber World*, **148**, 40 (1963).
 10. V. J. Duchacek, “Effect of temperature on the course of thiuram-accelerated sulfur vulcanization”, *Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1617 (1975).
 11. D. S. Champbell, “Structural Characterization of Vulcanizates. XI. Network-Bound Accelerator Residues”, *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 771 (1971).
 12. S. S. Labana, “Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”, John Wiley & Sons, New York, 1986.
 13. R. N. Rees, “Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”, John Wiley & Sons, New York, 1986.
 14. P. W. Allen, D. Barnard, and B. Saville, *Chem. Brit.*, **6**, 382 (1970).
 15. N. J. Morrison and M. Porter, “Temperature Effects on The Stability of Intermediates and Crosslinks in Sulfur Vulcanization”, *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 63 (1984).
 16. A. Y. Coran and F. R. Eirich, “Science and Technology of Rubber”, Academic Press, New York, 1978.
 17. P. J. Flory and J. Rehner, *J. Chem. Phys.*, **11**, 512 (1943).
 18. M. J. Mooeny, *Appl. Phys.*, **11**, 582 (1940).
 19. G. Gee and S. H. Morrel, *Rubber Chem. Technol.*, **25**, 254 (1952).
 20. M. L. Bhaumik, D. Banerjee, and A. K. Sircar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 1367 (1975).
 21. J. F. Rabek, “Experimental Method in Polymer Chemistry”, John Wiley & Sons, New York, 1980.
 22. T. Hatekyama and F. X. Quinn, “Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science”, John Wiley & Sons, New York, 1994.
 23. T. Hatekyama and Z. Liu, “Handbook of Thermal Analysis”, John Wiley & Sons, New York, 1998.
 24. H. E. Kissinger, *Analytical Chemistry*, **29**, 1702 (1957).
 25. S. H. Goh, *J. Elastomers and Plastics*, **9**, 186 (1977).
 26. A. Turi, “Thermal Characterization of Polymeric Materials”, Academic Press, New York, 1983.