

## 고분자형 자외선 안정제를 함유한 SBR과 NR의 UV 노화 거동에 관한 연구

남 경 태·홍 창 국·채 규 호·강 신 영<sup>†</sup>  
전남대학교 응용화학공학과  
(2006년 7월 27일 접수, 2006년 8월 11일 수정 및 채택)

### A Study on UV Degradation of SBR and NR Containing Polymeric UV Stabilizer

Kyoung Tae Nam, Chang Kook Hong, Kyu Ho Chae,  
and Shinyoung Kaang<sup>†</sup>

School of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea  
(Received July 27, 2006, Revised & Accepted August 11, 2006)

**요약** : 본 연구에서는 고분자형 자외선 안정제 DGEBA-HALS의 광분해 억제 효과를 평가하기 위해 SBR과 NR 고무를 사용하여 광안정제 첨가에 따른 UV 조사 영향을 고찰하였다. 이를 위해 광안정제를 첨가하지 않은 배합고무, 상용화된 광안정제인 Cyabsorb UV-3529를 첨가한 배합고무, 그리고 고분자형 DGEBA-HALS를 첨가한 배합고무의 영율, 인장강도, blow-off 변형, 가교밀도 측정을 통한 시편의 물리적 특성변화 등을 관찰하였다. UV 조사 후 모든 시편에서 영율이 증가하였으며 인장강도는 광안정제를 첨가한 시편이 첨가하지 않은 시편보다 우수했다. 특히 NR의 경우 DGEBA-HALS 첨가 시 인장강도가 향상되었다. Blow-off 변형 실험결과도 영율 실험 결과와 비슷하였다. UV-vis transmission spectra를 통한 SBR 배합고무의 투과도를 조사한 결과 광안정제를 첨가함으로써 약 4%의 향상된 투과도를 보였다. Cyabsorb UV-3529와 DGEBA-HALS의 첨가는 비슷한 경향의 투과도를 나타내었다. SEM을 통해 시편의 표면을 관찰한 결과 광안정제를 첨가함으로써 UV 조사에 의한 균열의 크기가 작아짐을 알 수 있었고, 특히 DGEBA-HALS는 상용화된 Cyabsorb UV-3529 보다 더 좋은 광분해 안정효과를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

**ABSTRACT** : The retardation effects of a new polymeric UV stabilizer, DGEBA-HALS, on the UV degradation of SBR and NR were investigated in this study. The UV degradation behaviors of three different rubber compounds, without any photostabilizer and with commercial Cyabsorb UV-3529 and DGEBA-HALS, were compared. Also, the physical characteristics such as Young's modulus, tensile strength, blow-off deformation and crosslink density were examined. The Young's modulus was increased by UV irradiation for all samples, and the tensile strength, after UV irradiation, of the compound with UV stabilizer was better than that of the compound without stabilizer. Especially, the tensile strength of UV irradiated NR was improved by adding DGEBA-HALS. The results of blow-off deformation were in accord with those of Young's modulus. The degree of transmission of SBR compounds obtained from UV-vis transmission spectra was improved about 4% by adding the UV stabilizer. Commercial Cyabsorb UV-3529 and DGEBA-

<sup>†</sup>대표저자(e-mail : kaang@chonnam.ac.kr)

HALS showed similar trends of transmission. The SEM photographs of SBR surface showed that the size of cracks created by UV irradiation became smaller by adding UV stabilizer. In particular, it is observed that the stabilization effect of DGEBA-HALS was better than that of commercial Cyabsorb UV-3529.

*Keywords* : NR, SBR, UV degradation, photostabilizer, DGEBA-HALS

## I. INTRODUCTION

고분자 재료를 이용하여 만들어진 많은 제품들이 옥외에서 사용되어지며 이 경우 제품은 햇빛에 노출되고 공기 중의 산소나 오존 등에 의해 산화반응이 일어난다. 그 결과 제품의 표면에 작은 균열이 발생하거나 변색되어 외관이 변질되고, 궁극적으로는 기계적 물성이 저하되어 제품의 수명을 단축시키는 치명적 영향을 미친다. 일반적으로 고분자 재료는 매우 안정한 물질이나 열, 빛, 산소 등의 물리 화학적인 외부 영향으로 분해(degradation)되어 원래의 성질을 잃게 된다. 분해반응은 고분자 재료가 열이나 자외선에 의해 에너지를 받아 주로 C-H결합이 활성화되어 라디칼을 형성하고 이 라디칼이 개시제가 되어 또 다른 라디칼을 생성함으로써 연속적으로 진행된다. 고분자의 광분해 반응은 발색단이 자외선을 흡수하여 다른 에너지 형태로 전환시키지 못할 경우, 자유 라디칼을 생성하여 일어나거나, 자외선을 흡수한 단일항 산소(singlet oxygen)가 과산화물 라디칼을 형성하고 고분자 사슬을 공격하여 일어나게 된다.<sup>1</sup>

광안정제는 이러한 광분해 반응을 최소화하기 위하여 사용되는 첨가제이다. 광안정제는 기본적으로 자외선을 차단하거나, 그것을 흡수하여 열에너지로 방출시킴으로서 제품을 보호하며, 고분자 재료에 첨가되어 자외선으로 인한 광산화(photo-oxidative) 분해를 방지시킴으로서 제품을 보호한다. 자외선에 의한 광분해 반응을 억제시키기 위해 사용되는 자외선 안정제는 screener, UV absorber, quencher, radical scavenger 등으로 분류할 수 있다.<sup>2</sup> 이러한 자외선 안정제 중에서도 hindered amine light stabilizer(HALS)가 radical scavenger로서 가장 효과적으로 널리 사용되고 있다.<sup>3</sup> HALS는 광분해 반응 중 생성된 자유라디칼을 제거하여 연쇄반응

을 차단시킴으로서 고분자의 광분해 반응을 억제하는 역할을 한다. HALS는 라디칼을 없애버리는 역할을 하면서도 소멸되지 않는 특성을 가지고 있으며 착색의 부작용도 없다. 그러나 저분자형 HALS는 열분해, 휘발성, 독성, 낮은 추출저항, 이동(migration)등 여러 가지 단점을 가지고 있다. 이 같은 저분자형 첨가제의 단점들은 분자량을 늘린 고분자형 첨가제를 사용함으로써 줄일 수 있다. 고분자형 안정제는 저분자형 안정제에 비해 높은 열적 안정성과 추출저항, 그리고 낮은 독성을 나타낸다. 고분자형 안정제의 합성 시에는 분자량의 결정이 중요하다. 첨가제의 분자량이 커지면 분자량이 작았을 때에 비해 확산속도가 떨어짐으로써 첨가제로서의 효과가 떨어진다. 또한 첨가제의 분자량이 증가하면 고분자와의 상용성이 급격히 감소되는 현상을 보여주기도 한다. 따라서 첨가제를 고분자에 균일하게 분포시키려면 적정의 분자량과 고분자와의 상용성이 좋은 첨가제를 선택하는 것이 중요하며,<sup>3</sup> 최적 분자량은 3000이하로 알려져 있다.<sup>4</sup> HALS 자외선 안정제는 PE, PP 그리고 ABS 수지 등에 적합하여 농업용 필름 분야의 수요증가로 시장이 확대되고 있다. 또한 고무 탄성체에 대한 적용 가능성도 꾸준히 검토되고 있으며 이 분야에 대한 연구가 요구되어 지고 있다.

본 연구에서는 새로 개발된 고분자형 자외선 안정제인 DGEBA-HALS의 광분해 억제 효과를 평가하기 위하여 NR과 SBR을 각각 매트릭스로 하였다. 본 실험에서는 광안정제를 첨가하지 않은 시편, 상용화된 광안정제인 Cyabsorb UV-3529를 첨가한 시편, 고분자형 자외선 안정제 DGEBA-HALS를 첨가한 시편을 각각 준비하여 비교하였다. 특히 고분자 재료가 UV에 조사되면 분자 사슬의 절단이 일어나거나 또는 가교반응이 복합적으로 발생할 수 있다는 사실에 근거하여 영률(Young's modulus)

과 Blow-off 변형 시험을 통해 이를 규명하고자 하였다. 또한 팽윤실험을 통해 가교밀도의 변화를 조사하였다. UV 조사 시간에 따른 시편표면의 변화를 관찰하기 위하여 인장 전과 인장 후의 표면을 Scanning Electron Microscope(SEM)을 이용하여 조사하였다.

## II. EXPERIMENTAL

### 1. 재 료

본 연구에서 사용된 고분자 재료는 천연고무인 SMR-CV60(Standard Malaysian Rubber -Constant Viscosity 60)과 합성고무인 SBR 1500(Cold type, Bound styrene 23.5%)이었다. SBR은 가장 널리 쓰

이는 합성고무로서 유화중합 SBR은 styrene이 불규칙적으로 분포되어 있고, butadiene의 구조는 18% cis, 65% trans, 17% vinyl로 구성되어 있다. 첨가된 광안정제는 Cyabsorb UV-3529 ( $M_w=1700$ )와 DGEBA-HALS ( $M_w=2400$ )를 사용하였으며, 고무 배합을 위한 용액 제조시 용매는 THF를 사용하였다. 상용화된 자외선 안정제 Cyabsorb UV-3529와 새로 합성된 고분자형 자외선 안정제인 DGEBA-HALS의 화학구조를 Figure 1에 나타내었다. 또한 가교제로서 dicumyl peroxide를 사용하였으며, UV 외에 공기 중의 산소에 의한 노화를 방지하기 위하여 산화방지제인 Santoflex 6 PPD(Kumho Monsanto)를 첨가하였다.

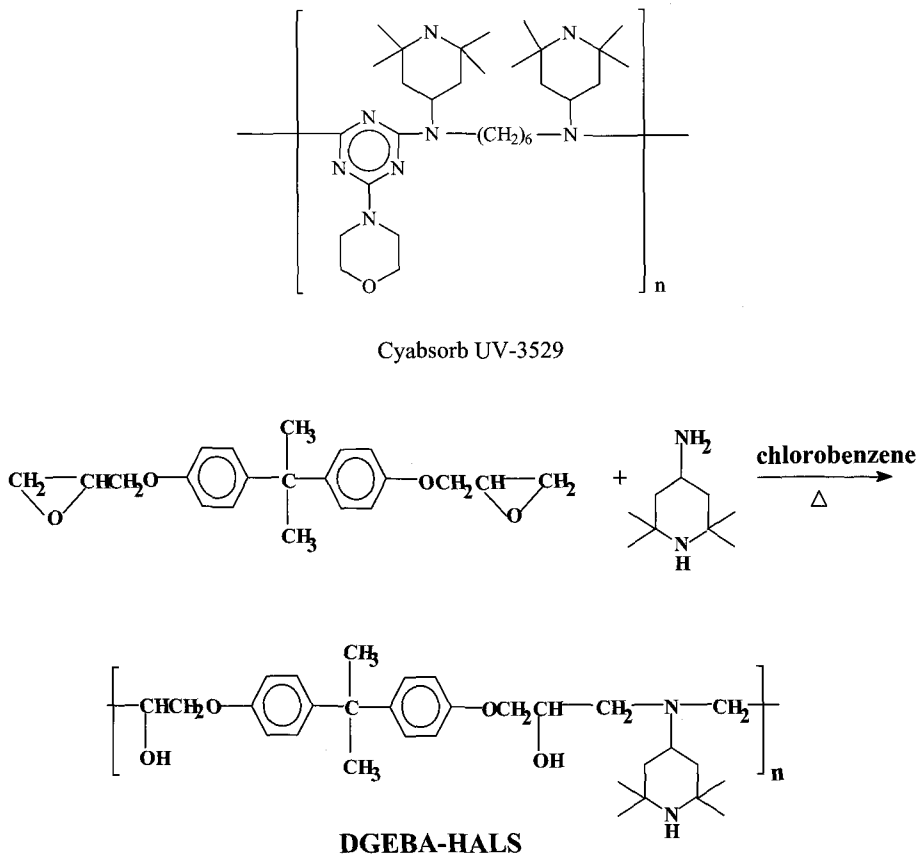


Figure 1. The chemical structures of photostabilizers.

2. 시편제조

첨가제의 균일한 분포를 위하여 용액 상에서 배합을 하였으며 Table 1과 Table 2에 SBR과 NR 화합물의 배합 조성을 각각 나타내었다. NR과 SBR을 분쇄기(Two-roll mill, C.W. Brabender Instruments)에서 분쇄(breakdown) 시킨 후 각각 10 g씩 칭량하여 가위로 잘게 잘랐다. 각각의 고무를 비이커에 넣은 후 dicumyl peroxide와 산화방지제를 각각 SBR의 경우 1.0 phr, 2.0 phr, NR의 경우 2.0, 2.5 phr씩 첨가하였다. 광안정제는 Cyabsorb UV-3529와 DGEBA-HALS를 각각 1.0 phr씩 첨가하였다. THF를 각각 100 ml씩 넣고 6시간 동안 교반하여 용액을 만든 후 상온에서 24시간 동안 건조시켜 용매를 제거한 후 다시 진공 오븐에서 건조하였다. 건조 후 얻어진 배합고무를 분쇄기에서 시트 형태로 준비하였다. 배합물의 가교시간은 Oscillatory Disk Rheo

Table 1. Mixing Formulations of SBR Compounds

Ingredient	Composition	①	②	③
	phr*	g		
SBR	100	10	10	10
Dicumyl peroxide	1	0.1	0.1	0.1
Antioxidant	2	0.2	0.2	0.2
UV-3529	1	0	0.1	0
DGEBA-HALS	1	0	0	0.1
Total		10.3	10.4	10.4
THF(ml)	1000	100	100	100

\*phr: part per hundred part of rubber

Table 2. Mixing Formulations of NR Compounds

Ingredient	Composition	①	②	③
	phr*	g		
NR	100	10	10	10
Dicumyl peroxide	2.5	0.25	0.25	0.25
Antioxidant	2	0.2	0.2	0.2
UV-3529	1	0	0.1	0
DGEBA-HALS	1	0	0	0.1
Total		10.45	10.55	10.55
THF(ml)	1000	100	100	100

meter (Edwin H. Benz Company, Inc)를 이용하여 결정하였으며 준비된 배합고무 시편을 가교 프레스(Cure Press, Dake)에 넣고 165 °C, 25 ton 조건에서 가교하였다. 가교 시간은 NR은 40분, SBR은 35분으로 하였다.

3. UV 조사

시편의 광분해 반응을 유도하기 위하여 파장 310 nm의 형광 램프가 장착된 Rayonet photochemical reactor (The Southern New England UV company, model 208)에서 UV조사를 하였다. 시편에 UV가 골고루 조사될 수 있도록 하기 위하여 Figure 2와 같이 merry-go-round 방식으로 회전시키며 시편을 UV에 조사시켰다. 조사시간은 24시간 이내에서 변화시켰다.

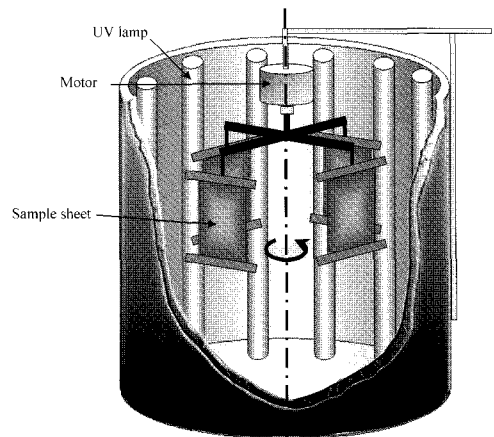


Figure 2. A schematic diagram of UV irradiation device.

4. 인장실험

각 시간별로 UV 조사가 이루어진 시편을 이용하여 인장실험을 하였다. 제작된 시편은 만능인장 시험기(Universal tensile tester, Shimadzu)를 이용하여 측정하였다. 각각 3개의 시료를 취하여 인장 테스트를 하였고, 실험조건으로 crosshead speed는 50 mm/min로 유지하였으며 실온(25°C)에서 행하였다.

5. Blow-off 변형실험

원통형의 클램프로 고정된 얇은 탄성막의 팽창

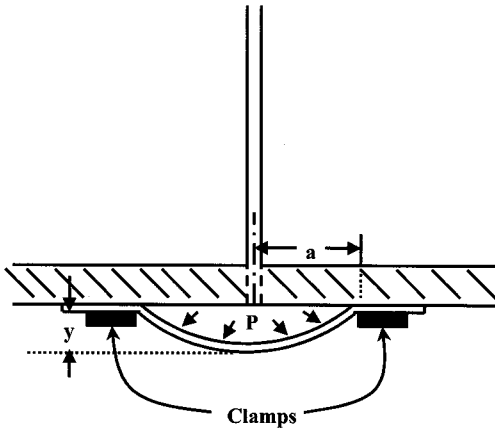


Figure 3. A schematic diagram of blow-off deformation measurements.

은 Figure 3과 같은 blow-off 실험을 통하여 확인할 수 있는데 이 같은 실험은 Dannenberg와 Williams 등 몇몇 저자들에 의해 고찰되었다.<sup>5</sup> 이 실험에서 얻은 측정치들은 다음의 관계식으로부터 해석할 수 있다.

$$V = c_1 \pi a^2 y \quad (1)$$

$$y = c_2 (P a^4 / Et)^{1/3} \quad (2)$$

여기서  $V$ 는 형성된 blister의 부피,  $y$ 는 변형되지 않은 상태에서 변형된 중심까지의 거리,  $a$ 와  $t$ 는 막의 반경과 두께,  $E$ 는 영율을 나타낸다.  $P$ 는 막에 공급되는 압력,  $c_1$ 과  $c_2$ 는 포아송 비  $\nu$ 값에 의존하는 상수이다. 고무와 같은 탄성체는  $\nu=0.5$ 일 때  $c_1=0.519$ ,  $c_2=0.595$ 의 값을 가지고 있다.<sup>5</sup> 식(2)를 변형하면,

$$ty^3 = (Pa^4 c_2 / E) \quad (3)$$

이 된다. 본 연구에서는  $P$ ,  $a$ ,  $c_2$ 를 상수로 간주하였으므로  $ty^3$ 은 오로지  $E$ 의 함수로 해석할 수 있다. 시편에 가해진 압력은 물을 주입하여 가하였으며  $1.060 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ 이다. 압력을 가한 후 10분동안 방치하여 형성된 blister가 안정된 상태를 이루도록 하였다. Blister의 높이는 vertical traveled cathetome-

ter(Pica, PCTM-300)를 이용하여 측정하였다.

### 5. 가교밀도 측정

UV 조사시간에 따른 가교밀도(crosslink density)의 변화를 관찰하기 위해 팽윤실험을 하였으며 사용된 용매는 톨루엔이었다. Flory-Rehner 방법<sup>6</sup>을 사용하여 가교밀도를 계산하였다. 본 연구에서 사용된 toluene-SBR의 상호작용 파라미터는 0.39, toluene-NR은 0.36이다.<sup>7</sup>

### 6. 표면관찰

시편의 UV 조사 시간에 따른 표면 변화를 SEM (Scanning Electron Microscope)을 통해 비교 관찰하였다. 광안정제를 첨가하지 않은 시편과 Cyabsorb UV-3529를 첨가한 시편, DGEBA-HALS를 첨가한 시편을 각각 준비하였다. 8시간, 24시간 동안 UV에 조사시킨 각각의 시편에 대해 인장(extension) 전, 후의 표면을 관찰하였다. 인장시험은 만능인장시험기를 이용하여 시편의 파괴지점까지 행하였다. 파괴된 시편은 24시간동안 상온에 방치하여 안정시킨 후 그 표면을 관찰하였다.

## III. RESULTS AND DISCUSSION

### 1. 인장 특성

시편의 영율은 인장실험에서 얻은 변형(strain)-응력(stress) 곡선의 초기 기울기로부터 구하였으며 UV 조사시간 변화에 따른 SBR과 NR 영율의 변화에 대한 실험 결과를 Figures 4와 5에 나타내었다. UV 조사 시간이 길어짐에 따라 광안정제를 함유하지 않은 시편, DGEBA-HALS를 함유한 시편, 그리고 UV-3529가 함유된 SBR, NR 시편 모두 영율이 증가하는 경향을 보였다. 이것은 UV 조사에 의해 시편이 경화됨을 의미하며, 고분자 재료에 UV가 조사되면 분자사슬의 절단이 일어나거나 또는 가교반응이 복합적으로 발생할 수 있다. SBR의 경우 광안정제를 첨가하지 않은 시편이 안정제를 첨가한 시편보다 UV 조사에 따른 영율의 증가폭이 더 크게 나타났다. 또한, 본 실험에서 사용된 산화방지제의 영율에 대한 영향을 고찰하기 위한 실험

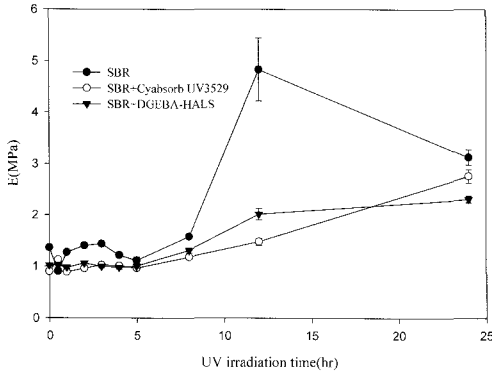


Figure 4. Young's modulus vs. UV irradiation time for various SBR compounds.

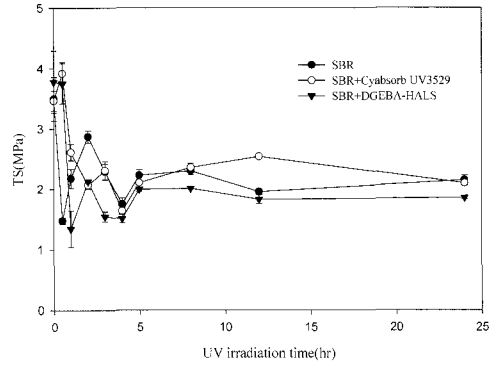


Figure 6. Tensile strength at break vs. UV irradiation time for various SBR compounds.

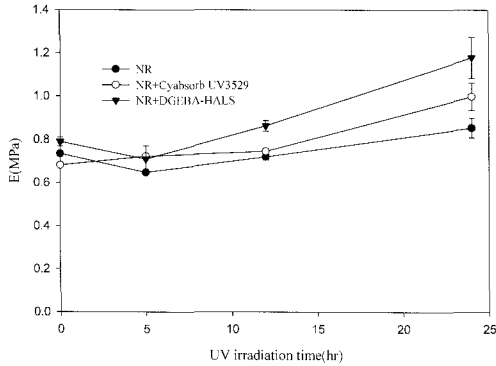


Figure 5. Young's modulus vs. UV irradiation time for various NR compounds.

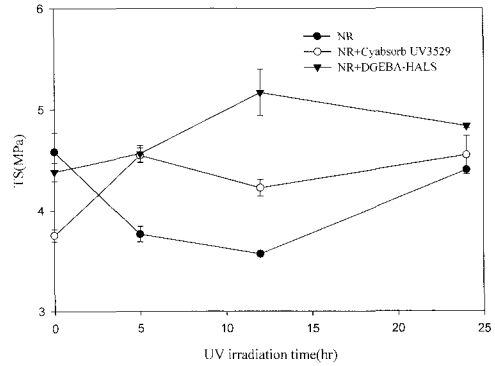


Figure 7. Tensile strength at break vs. UV irradiation time for various NR compounds.

을 하였다. 일반적으로 산화방지제는 과산화물(peroxide)의 효율을 저하시킨다<sup>8</sup>고 알려져 있으나 본 실험에서는 UV 외에 공기 중의 산소에 의한 노화를 방지하기 위하여 산화방지제를 사용하였다. NR에 dicumyl peroxide를 2 phr 첨가한 시편과 NR에 dicumyl peroxide 2 phr과 Santoflex 6 PPD 0.5 phr를 함께 첨가한 시편을 각각 준비하였다. 두 시편의 영율을 측정된 결과 산화방지제를 첨가하지 않은 시편의 영율은 1.279 MPa, 산화방지제를 첨가한 시편의 영율은 0.941 MPa로 측정되었다. 이와 같은 실험 결과로부터 산화방지제가 dicumyl peroxide에 의한 가교반응 효율을 감소시킨다는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 6에 SBR 시편들의 UV 조사시간에 따른

인장강도 실험 결과를 나타내었다. SBR 시편의 실험결과를 보면 광안정제를 함유한 시편과 함유하지 않은 시편 모두 UV 조사에 따라 초기시간에 인장강도가 급격히 감소하였으며 5시간 이상의 UV 조사에는 인장강도의 변화가 없었다. 합성고무인 SBR의 경우는 광안정제의 함유 유무에 의한 인장강도의 변화가 크지 않았다. Figure 7에 NR 시편들의 UV 조사시간에 따른 인장강도 변화를 나타내었다. UV 조사 후 인장강도는 광안정제를 첨가한 시편이 광안정제를 첨가하지 않은 시편에 비해 조금 높은 것으로 나타났다. 특히 광안정제를 첨가한 시편의 경우 인장강도가 UV 조사에 의해 감소하지 않았으며 DGEBA-HALS 첨가시 인장강도가 향상됨을 보이고 있다. 파괴점에서의 인장강

도는 시편의 조건에 따라 크게 영향을 받는다. 그 이유는 파괴가 불규칙적으로 결합부분이나 응력 집중부분에서 일어나기 때문이다.<sup>9</sup> 광안정제를 첨가하지 않은 시료의 경우 UV 조사에 의해 시편의 표면이나 내부에 광분해에 의한 결합부분이 발생해서 인장강도가 감소한 것으로 생각되어 진다.

2. Blow-off 변형

얇은 필름형태의 SBR, NR 고무시편에 대한 blow-off 시험결과를 Figure 8과 Figure 9에 나타내었다. 전체적으로 UV 조사에 의한 시편의 노화가 진행될수록 형성된 blister의 높이가 낮아지는 경향을 보였다. Figure 8에서 SBR 시편의 경우, UV 조사 4시간까지는 blister의 높이가 감소하다가 5시간대에 약간 증가하였으나 그 이후에는 다시 감소하

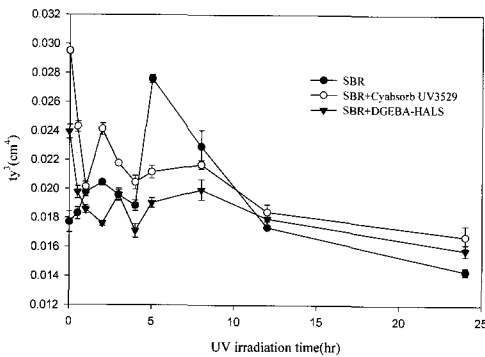


Figure 8. Blister height vs. UV irradiation time for thin films of various SBR compounds.

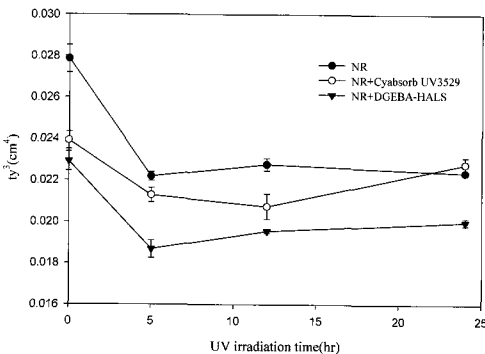


Figure 9. Blister height vs. UV irradiation time for thin films of various NR compounds.

는 경향을 보이고 있다. UV 조사에 의해 고무 사슬이 절단되거나 가교반응이 복합적으로 발생함을 알 수 있다. 광안정제를 함유한 시편과 함유하지 않은 시편 모두 비슷한 경향을 보였다. Figure 9의 NR 실험 결과 세 시편 모두 5시간 UV 조사 후 blister의 높이가 감소하였고 그 이후에는 큰 변화가 없었다. DGEBA-HALS는 Cyabsorb UV-3529를 함유한 시편의 경우와 비슷한 경향을 보이며 변화하였다. 광안정제를 첨가하지 않은 NR의 경우 blister 높이의 변화가 가장 컸으며, 광안정제를 첨가한 시편의 경우 blister 높이의 변화가 상대적으로 적었다. 그리고, DGEBA-HALS를 첨가한 NR 배합고무에서 blister 높이가 가장 낮았다. 식 (3)으로부터 blister의 높이는 E와 반비례 관계에 있으며 높이( $t_y$ )가 낮아지는 것은 E가 증가함을 의미한다. Blow-off 실험 결과로부터 UV 조사에 의해 고무의 노화가 진행됨에 따라 E가 증가함을 알 수 있었으며 이는 인장실험의 결과와도 일치한다.

3. 가교 밀도

UV를 조사하지 않고 광안정제를 첨가하지 않은 SBR 시편의 팽윤시간에 따른 팽윤비 변화를 Figure 10에 나타내었다. 시편의 두께가 얇기 때문에 팽윤 시작 후 약 5분이 지난후 평형상태에 도달하였다. 팽윤실험은 팽윤(swelling)과 건조(deswelling)부분으로 나누어 하였다. 건조가 시작되는 점은 팽윤시작 후 120분 이후 지점이다. 이때 팽윤

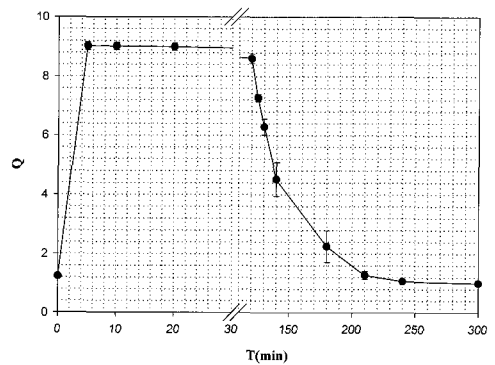


Figure 10. Plot of volume swelling ratio Q against swelling and deswelling time for SBR compound not containing photostabilizer before UV irradiation.

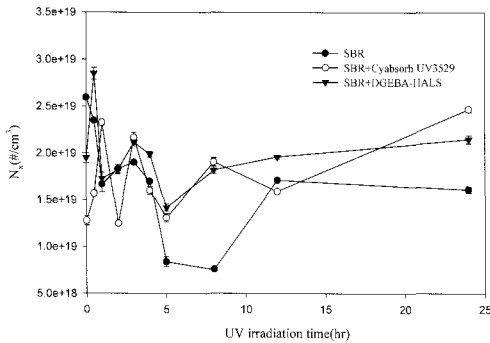


Figure 11. Crosslink density vs. UV irradiation time for various SBR compounds.

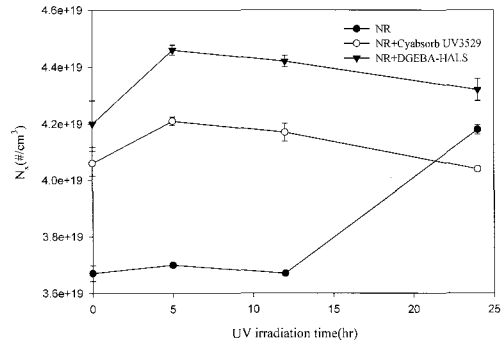


Figure 12. Crosslink density vs. UV irradiation time for various NR compounds.

비는 점차 감소하다가 약 250분이 지나면 거의 수평이 됨을 알 수 있다. 그 후 시편을 진공 오븐에서 24시간동안 건조시켜 무게를 측정하였다. 팽윤 전 고무 무게와 진공 건조 후 고무를 무게는 약 0.02 g의 차이가 있음을 알 수 있었는데 이것은 고무에 함유되어 있던 불순물이나 가교에 참여하지 않은 자유 고분자 사슬이 용매에 녹아 나왔기 때문으로 해석된다. 이러한 불순물이나 미가교된 자유 고분자 사슬들은 고무의 가교에 참여하지 않아 가교밀도에 영향을 미치지 않는 물질들이기 때문에 시편의 진공건조 후 무게를 팽윤 전 고무무게로 간주하여 가교밀도를 구하였다. 또한, 본 실험에서는 평행상태에 도달했을 때의 평형 팽윤비로부터 가교 밀도를 계산하였다. Figure 11은 UV 조사에 따른 SBR 시편의 가교 밀도 변화에 대한 그래프이다. 광안정제를 첨가하지 않은 SBR은 광안정제를 첨가한 SBR에 비하여 가교 밀도의 변화 폭이 훨씬 큰을 볼 수 있다. 또한 DGEBA-HALS와 Cyabsorb UV-3529를 첨가한 시편은 UV 조사에 따른 가교밀도의 변화가 비슷한 경향성을 보이고 있다. Figure 12는 NR 시편들의 UV 조사에 따른 가교밀도의 변화에 대한 실험결과를 나타내었다. 광안정제를 함유한 두 시편은 5시간 UV 조사 후 가교밀도가 증가하였다가 UV 조사시간이 증가함에 따라 가교밀도가 감소하였다. 그러나 광안정제를 함유하지 않은 시편은 12시간 UV 조사 후까지 거의 변화를 보이지 않다가 24시간 UV 조사 후 가교밀도가 증가하였다. UV 조사에 의해 고무 사슬

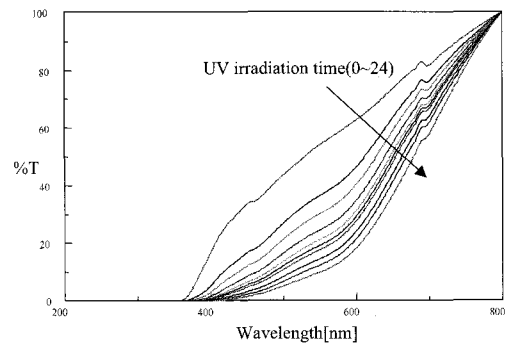


Figure 13. Change of transmittance for SBR compound containing DGEBA-HALS.

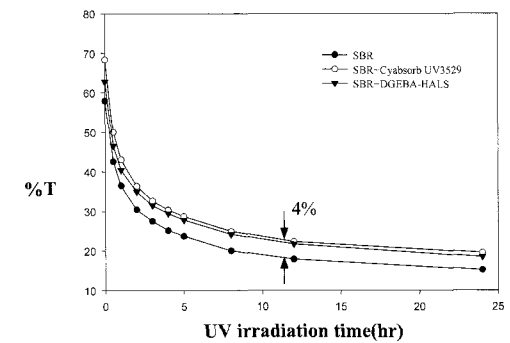


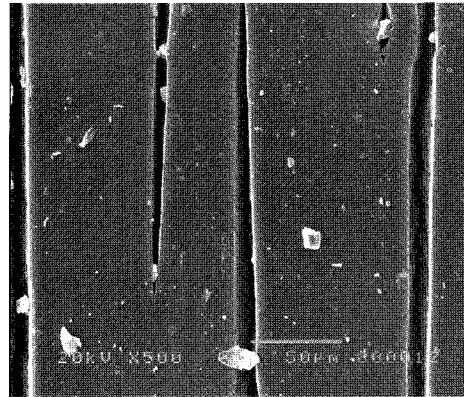
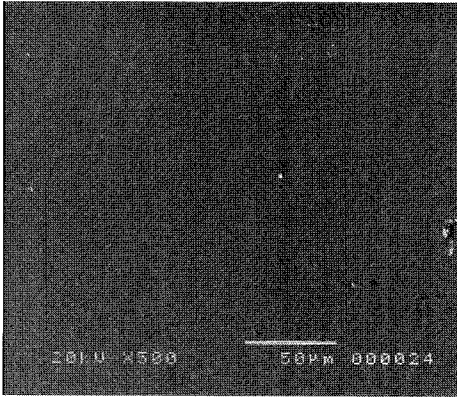
Figure 14. Comparison of transmittance among various SBR compounds irradiated at 600nm wavelength.

의 절단과 가교반응이 복합적으로 일어남을 알 수 있었다.

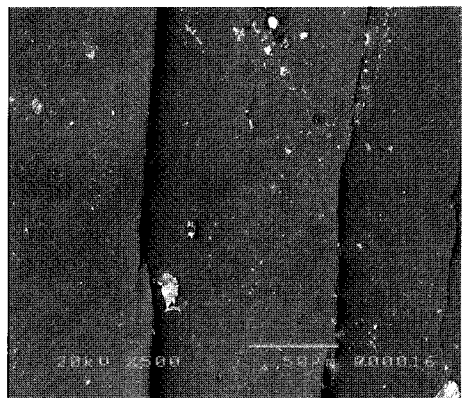
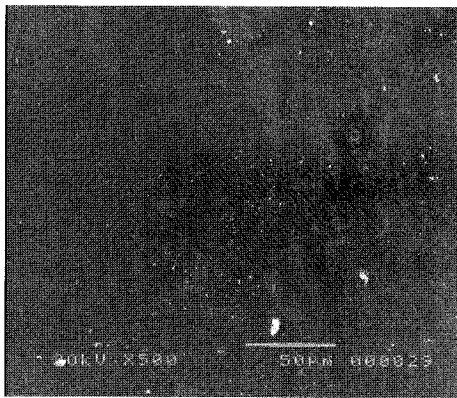
#### 4. 투과도(Transmittance) 분석

UV-vis transmission spectra를 통한 SBR의 UV 조

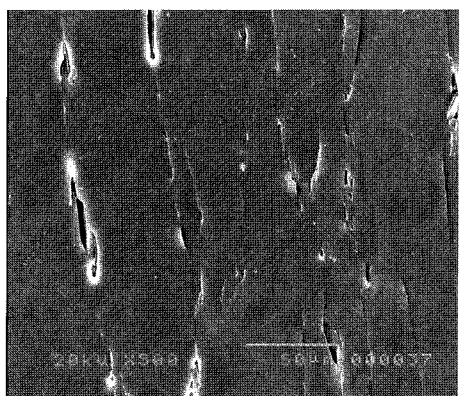
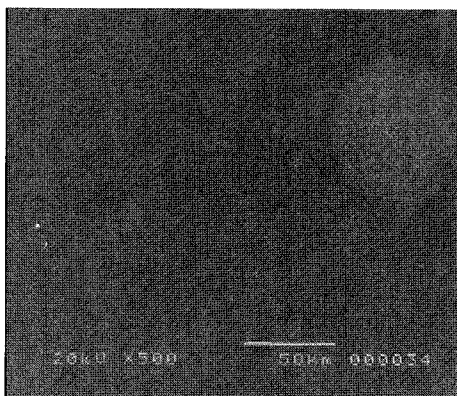




(a) without photostabilizer



(b) with UV-3529



(c) with DGEBA-HALS

**Figure 15.** SEM photographs of the SBR surfaces after 8hours of UV irradiation, before extension(left) and after extension(right).

사시간에 따른 투과도의 변화를 분석하였다. 고무는 UV에 조사시키면 변색이 되는데 SBR, NR 시편 모두 UV 조사시간이 증가함에 따라 짙은 갈색으로 점차 변화하는 것을 볼 수 있었다. Figure 13은 DGEBA-HALS를 첨가한 SBR 시편의 UV 조사시간에 따른 투과도의 변화를 나타낸 그래프이다. UV 조사시간이 증가함에 따라 투과율이 낮아짐을 보이고 있다. 가시광선 영역인 600 nm에서 SBR 시편들의 투과도 변화를 Figure 14에 나타내었다. 광안정제를 함유한 SBR과 광안정제를 함유하지 않은 SBR 모두 UV 조사시간이 증가함에 따라 투과율이 낮아졌다. 광안정제를 첨가함으로써 광안정제를 첨가하지 않았을 때에 비해 투과율이 약 4% 정도 향상되었고, Cyabsorb UV-3529과 DGEBA-HALS가 비슷한 경향의 투과율을 나타내었다. UV 조사시간이 증가하여도 이와 같은 경향은 계속 유지되었다. SBR에 대해 Cyabsorb UV-3529와 DGEBA-HALS 두 광안정제를 첨가하였을 때 투과도가 큰 차이를 보이지 않았다.

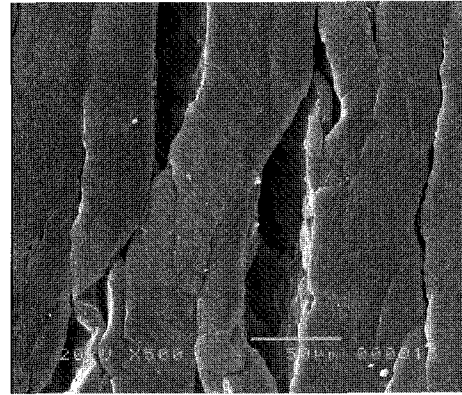
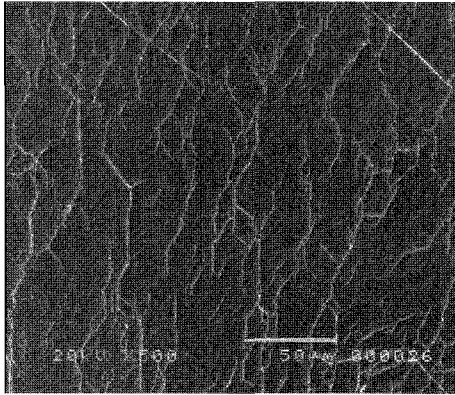
#### 5. SEM을 통한 표면변화 관찰

광안정제를 첨가하지 않은 SBR 시편과 광안정제를 첨가한 시편들의 표면을 UV 조사 시간에 따라 인장(extension) 전과 후에 SEM을 통하여 비교 관찰하였다. SBR 시편의 8시간 UV 조사 후의 SEM 표면 사진을 Figure 15에 나타내었다. 인장시의 표면 관찰을 위해서 시편이 파괴지점에 이를 때까지 인장 시킨 후 24시간동안 무 응력 상태로 상온에서 방치하였다. 광안정제를 첨가하지 않은 시편과 첨가한 시편 모두 UV조사를 시키지 않은 상태에서는 인장 전과 후에 표면의 변화가 발견되지 않았다. 그러나 UV 조사시간이 늘어나면서 인장한 시편의 표면에서 균열이 발견되기 시작하였으며, 광안정제를 함유하지 않은 시편에서 가장 많은 수의 큰 균열이 관찰되었고 광안정제를 첨가한 시편의 표면에서는 그보다 적은 수의 균열이 관찰되었다. 8시간 조사 후 인장한 시편의 표면에서는 균열의 수가 많아지고 그 크기 또한 커졌다. 광안정제를 함유하지 않은 시편의 표면에서 가장 크고 많은 수의 균열이 관찰되었고 광안정제를 함유한

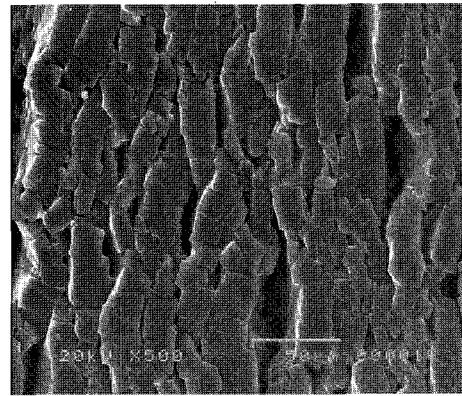
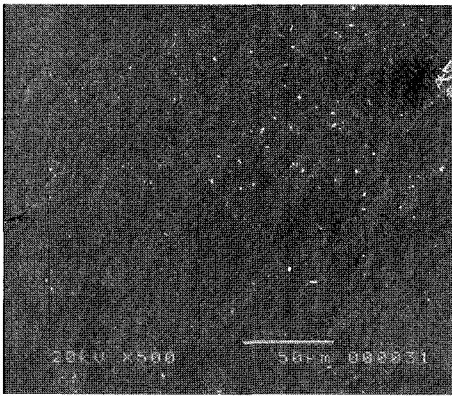
시편의 표면에서는 그보다 적은 수의 균열이 관찰되었다. 특히 DGEBA-HALS를 함유한 시편의 표면에서 가장 적은 크기의 균열이 관찰되었다. Figure 16의 24시간 UV 조사 후 표면을 관찰한 결과 광안정제를 함유하지 않은 시편의 표면에서는 인장 전에도 미세한 균열이 관찰되었다. 그러나 광안정제를 함유한 두 시편의 인장 전 시편의 표면에서는 균열이 관찰되지 않았다. 이것은 광안정제가 UV에 의한 광분해의 결과로 생기는 균열의 생성을 억제한 것으로 판단된다. 인장 후의 표면 관찰에서도 광안정제를 함유하지 않은 시편에서는 아주 큰 균열이 관찰되었고, 시편의 표면을 미세한 균열이 덮고 있음이 관찰되었다. 광안정제를 함유한 시편에서도 작은 균열이 많이 관찰되었으나 광안정제를 함유하지 않은 시편과 비교하였을 때 그 크기가 훨씬 작았다. 특히 DGEBA-HALS를 함유한 시편의 표면은 Cyabsorb UV3529보다 작은 크기의 균열이 관찰되어 DGEBA-HALS가 더 좋은 광분해 안정효과를 보여주고 있음을 알 수 있었다.

#### IV. CONCLUSIONS

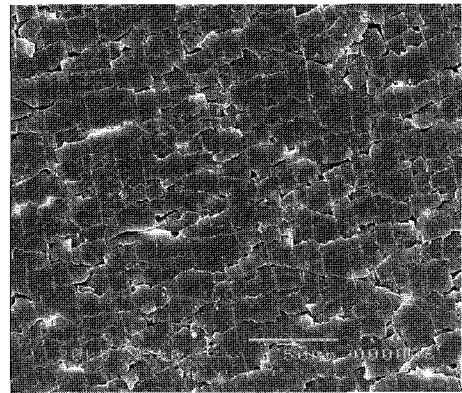
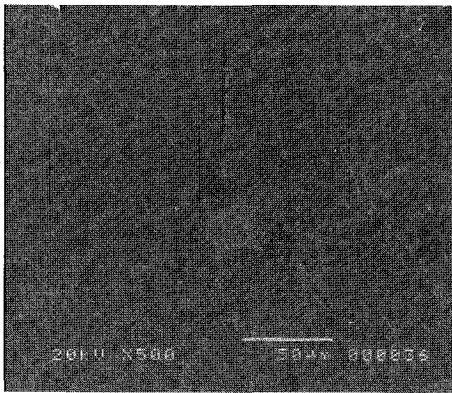
본 연구에서는 고분자형 자외선 안정제인 DGEBA-HALS의 광분해 억제 효과를 평가하기 위하여 NR과 SBR을 각각 매트릭스로 사용하여 UV 조사에 따른 영향을 고찰하였다. UV 조사에 의해 광안정제가 첨가되지 않은 시편과 첨가된 시편 모두 영율이 증가하는 경향을 보였다. UV 조사 후 인장강도는 광안정제를 첨가한 시편이 첨가하지 않은 시편보다 높았다. 특히 NR의 경우 DGEBA-HALS 첨가 시 인장강도가 향상되었다. 그러나 합성고무인 SBR의 경우 광안정제 첨가에 따른 인장강도의 변화가 크지 않았다. Blow-off 변형 실험결과도 인장 실험 결과와 비슷하였다. 가교밀도의 측정결과 고무시편은 UV 조사에 의해 시슬의 절단과 가교반응이 복합적으로 일어남을 알 수 있었으며, SBR의 경우 광안정제를 첨가하지 않은 시편이 첨가한 시편에 비해 가교밀도의 변화 폭이 훨씬 큼을 알 수 있었다. UV-vis transmission spectra를 통한 SBR 시편의 투과도를 조사한 결과 광안정제를 첨가함으



(a) without photostabilizer



(b) with UV-3529



(c) with DGEBA-HALS

**Figure 16.** SEM photographs of the SBR surfaces after 24hours of UV irradiation, before extension(left) and after extension(right).

로써 약 4%의 향상된 투과도를 얻었다. Cyabsorb UV-3529와 DGEBA-HALS의 첨가는 비슷한 경향의 투과도를 나타내었다. SEM을 통해 시편의 표면을 관찰한 결과 광안정제를 첨가함으로써 균열의 크기가 작아짐을 알 수 있었고 특히 DGEBA-HALS는 Cyabsorb UV-3529보다 더 좋은 광분해 안정 효과를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

### 감사의 글

이 논문은 2001년도 전남대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사합니다.

### 참고 문헌

1. Jan. F. Rabek, "Polymer Photodegradation", Chapman & Hall, London, 1995.
2. S. Oh and J. Sim, "Photostabilizer", *Polymer Science and Technology*, **6**, 108 (1995).
3. K. Chae, J. Oh and H. Ham, *Journal of Photoscience*, **3**, 167 (1996).
4. W. Y. Wayne and J. Q. Pan, "Desk References of Functional Polymers: synthesis and applications", ed. by R. Arshady, p. 621, American Chemical Society, Washington, 1997.
5. A. N. Gent and L. H. Lewandowski, "Blow-off Pressures for Adhering Layers", *Journal of Applied Polymer Science*, **33**, 1567 (1987).
6. P. J. Flory and J. Rehner Jr., "Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks", *J. Chem. Phys.*, **11**, 521 (1943).
7. James E. Mark, "Polymer Data Handbook", Oxford University Press, New York, 1999.
8. Hercules Inc., "Technical Information", Bulletin ORC-101F, p. 13.
9. Ferdinand Rodriguez, "Principles of Polymer Systems", 3rd, Hemisphere Publishing Co., 1989.