

## 항미생물 고무의 항산화성에 관한 연구

김기준<sup>1\*</sup> · 이후설<sup>1</sup>

### A Study on the Antioxidant of Antiblastic Rubber Mat

Ki-Jun Kim<sup>1\*</sup> and Hoo-Seol Lee<sup>1</sup>

**요약** 고무제품의 기계적 특성은 혼합물 성분, 경화 상태 공정 및 충전제 같은 많은 요소에 기인된다. 우리 연구의 목적은 N-isopropyl-N'-chloro-P-phenylene diamine, 항산화제의 영향을 열적 상태에서 노화 및 오존 균열에 관해 조사하였다. 이 연구에서 항미생물 고무매트의 퇴화가 연구되었는데, 항산화제 함유 및 항산화제가 함유되지 않은 항균매트에 관한 열적 상태의 노화 및 오존 균열을 조사하였다.

**Abstract** Mechanical properties of rubber mat are influenced by many factors such as compounding ingredients and states of cure, process of rubber, and fillers. Our study aim is to investigate influence of N-isopropyl-N'-chloro-P-phenylene diamine antioxidant on the thermal aging and ozone cracking. In this work, the degradation of antiblastic rubber mat was studied and suggested mechanism to involve two-types of degradation, thermal-aging and ozone-cracking both of which can be contained antioxidant or non-antioxidant.

**Key words** : N-isopropyl-N'-chloro-P-phenylene diamine, antioxidant, thermal aging, ozone cracking, antimicrobial rubber mat

### 1. 서론

각종 산업용 및 가정용 생활용품의 표면에 서식, 기생하는 각종 세균류 및 곰팡이의 서식을 방지하여 악취나 인체에 유해한 질병유발 등을 방지할 수 있는 항균성 제품들의 개발이 매우 시급한 상황이다. 항균제는 세계인류와 경제 교류를 바탕으로 발전하고 있으며, 고령화 사회에 도래할수록 건강관련 제품을 개발해야 하고 인류의 귀중한 문화재를 영구히 후세에 보존해야 하는 점을 감안하면 인류와 지구에 유용한 항균제는 차세대의 중요한 기반요소 기술이다. 각종 합성수지를 고온으로 용융하여 일정한 금형 내에서 압출하거나 사출하여 제조하는 플라스틱, 고무 등의 고분자 수지는 냉장고, 에어컨, 전화기, 자동판매기, 가습기, catheter 등의 각종 의료 장비 등에 많이 사용되고 있다. 그러나 이러한 고분자 제품에 각종 세균류 및 곰팡이 등이 서식하기 쉬워 악취 및 변색을 일으키며, 인체에 치명적인 각종 질병을 유발한다. 따라서 본 연구의 주목적은 자동차용 바닥매트의 압출 성형 시

에 항균제를 투입하여 제조함으로써 과자 부스러기와 흙먼지, 수분 등의 유입으로 바닥매트에 세균이나 곰팡이가 번식하여 자동차 내부의 악취, 매트와 취화 및 세균에 의한 감염을 방지하는 것이다.

최근에 박테리아를 비롯한 바이러스나 균류 등의 병원체에 대해 항균성을 갖는 합성고무에 대한 연구가 활발하다[1]. 그러나 대부분의 항균고무들은 병원균의 침입을 막기 위해 고무 제품의 표면에 항균물질을 씌우는 방법이 사용되어 왔으나, 고무제품에 들어있는 항균물질이 모두 소모된 후에는 항균 능력이 영구적으로 상실되는 현상을 피할 수 없게 되었다[2]. 따라서 본 연구는 항균력의 내구성이 지속되며 웰빙 붐에 입각하여 최초로 자동차 매트에 적용하여 산업화에 기여하고자 연구하였다.

그러나 N-isopropyl-N'-chloro-P-phenylene diamine을 폴리스티렌에 도입하여 만든 합성고무는 병원체가 고무에 접촉되었을 때 고무속의 염소에 의해 멸균이 크게 진행됨을 확인했다[3]. 이때 고무의 항균력은 염소원자의 소모에 의해 상실되지만, 고무를 염소 표백제에 넣어주면 N-isopropyl-N'-chloro-P-phenylene diamine 수용체가 다시 염소원자에 의해 항균능력을 회복하게 된다. 항균고무

<sup>1</sup>대전대학교 이공대학 화학공학과

\*교신저자 : 김기준(kjkim@daejin.ac.kr)

중에는 균의 작용에 의하여 기계적 성질인 인장 강도나 신장률 등의 저하나 침식이 발생하기도 한다. 고무매트의 제조과정 중에 시스테인(cystein)-은 착물을 제조하여 항균제가 함유된 수지층을 매트의 원료와 혼합 압출하여 매트의 내, 외면에 세균류 및 곰팡이가 지속적으로 서식하지 못하도록 한다. 처리 방법에는 성형가공 중에 시스테인-은 착물과 N-isopropyl-N'-chloro-P-phenylene diamine 을 하는 소련법(masti -cation)과, 성형 후에 표면 가공하는 후처리 법이 있으나, 본 연구는 N-isopropyl-N'-chloro-P-phenylene diamine의 지속성이 길고 분해가 잘 일어나지 않도록 혼련법(mixing)으로 제조하였다.

본 연구에서는 폐고무를 파쇄한 고무입자와 고무입자에 대한 5% 이내의 무기 항균제 등을 혼합하여 항균 고무매트를 제조하고, 이 항균 고무매트의 노화에 의해 나타나는 물리적 성질, 열변화에 대한 항균고무의 노화성을 연구하였다.

시스테인-은 착물에 관한 연구는 매우 필요하고 중요하지만, 이를 이용한 항균성 활동에 관한 국내연구활동이 초보적인 단계로서 개발현황이 미미한 실정이다. 따라서, 본 연구는 시스테인-은 착물이 함유 제조된 자동차 매트 에 대한 항균성활동을 체계적으로 연구한 것이다.

## 2. 실험

### 2.1 시약 및 기기

본 합성에 사용된 시약은 스테아린산, 가황촉진제인 dimethylbenzothiazyl sulfide, 탄산칼슘, N-isopropyl-N'-chloro-P-phenylene diamine, 산화아연은 Aldrich Chemical사의 특급시약을 사용하였으며, 천연고무(ribbed smoked sheet, RSS #1)와 특급시약 송진(rosin)을 Kanto Chemical 사에서 구입하였고, 배지는 소고기추출물 3g과 펩톤 5g, CaCl<sub>2</sub> 8g에 증류수 1,000 mL로 만드는데 액체 배지의 시약은 Acros사의 특급시약을 정제하지 않고 사용하였다. pH 조정과 미생물 시험에는 인산과 한천영양 배지(nutrient agar medium)를 Sigma Chemical 사에서 구입하여 사용하였으며, 미생물은 한국미생물 보존센터(KCCM)에서 구입하였다. 시스테인과 AgNO<sub>3</sub>은 Junsei Chemical사의 특급시약을 구입하였으며, 고무분말은 40mesh로서 재생공사 제품을 사용하였으며 오존 발생기는 국산을 사용하였고 인장 및 신장율은 종합 물성 측정 장치인 Rheometer CR-500DX를 사용하였다.

회전증발기 R-114와 순환흡입기 A-3S(일본 Fluka사) 기기 및 분광계는 FT-IR 분광 광도계(JASCO, IR-600)를 사용하였으며, <sup>1</sup>H-NMR은 기초과학연구소에 의뢰하여

분석하였으며 전자현미경 (U-LH 100-3, Olympus Optical 사), shaking incubator와 colony counter, autoclave는 국산 이화학기기를 각각 사용하여 실험하였다. 항균 매트의 제조 장치는 [그림 1]로서 국내 의뢰 제작하였으며, 상판에 냉각파이프를 내장하였고, 중간에 엠버싱을 성형할 수 있는 관통 공으로 금형 하였으며, 하판은 히터로 고무가 가황되도록 가열하였다.

검출기로 UV scintillator (lumagen)으로 코팅된 열전자 냉각 CCD (TE/CCD)는 격자이동칩이 1552×1242이고, CCD의 controller (ST-133), CCD어댑터 (F-mount)와 영상 출력의 소프트웨어인 data acquisition board를 미국 Princeton Instruments사에서 구입하여 computer interface 시스템을 구성하였다. 일원자 모드의 continuous wave (CW) 아르곤 이온 레이저는 광원으로 미국 Coherent사의 모델 innova 70을 사용했고, 모노크로미터(Acton Research사)는 넓이를 조절할 수 있는 마이크로미터가 2 개 설치되어 정확성이 우수하다. 회절기는 300, 1200, 2400 groove/min 이 3개가 내장되어 있어 영상단색화 장치 와 분광그래프에 사용하였다.

### 2.2 실험방법

페타이어의 고무분말을 이용한 항균 매트의 제조는 페타이어 고무 분말에 송진과스테아린산을 첨가하여 고속 교반기에서 100℃에서 1시간 20분 동안 150rpm/min으로 교반하여 고무분말을 활성화하였다. 항균매트의 고무 패드 합성은 RSS #1, 황성고무 분말, 시스테인-은 착물, 항산화제 N-isopropyl-N'-chloro-P-phenylene diamine, 유황, 가황촉진제 등을 배합하여 150℃로 가열하여 카페트와 합포 되도록 120 kg중/cm<sup>2</sup>으로 가압하여 성형하였다. 시스테인-은 착물은, 시스테인 1mol과 AgNO<sub>3</sub> 1mol을 메탄올을 용매로 반응기에서 80℃, 3시간동안 200 rpm/min으로 교반하여 합성되었다. 이를 이용하여 박테리아와 곰팡이 균주에 관한 항균활성을 실험하였다.

폐고무의 고무분말을 이용한 항균 매트의 제조는, 폐고무 분말에 톨수지와 지방산 에스테르를 첨가하고 고속 교반기에서 100℃에서 20분 동안 교반하여 고무분말을 활성화시킨다.

매트 제조 장치는 상면에 일정 간격으로 관통된 다수 개의 홈이 마련된 금형과, 일정 높이로 승 하강되는 하판과, 하판의 금형에 놓여진 고무 패드를 160℃로 가열한다. 그리하여 내부에는 고무 생지위에 놓여진 카페트를 56℃로 냉각시키는 냉각파이프를 내장하여 하판이 승강됨에 따라 가열된 고무 패드의 상면에 카페트가 압입되어 심겨지도록 120 kg중/cm<sup>2</sup> 가압한다.

항균 매트의 제조를 위한 장치는 [그림 1]로서 국내 의

되 제작하였으며, 상판에 냉각파이프를 내장하였고, 중간에 엠버싱을 성형할 수 있는 관통 공 및 히터로 구성된다. 이 제조된 항균 고무매트를 이용하여 노화실험과 오존 균열실험을 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

<sup>1</sup>H NMR에 의해 Cystein-Ag complex와 고무 성형 과정에서 내첨된 N-isopropyl-N'-chloro-P-phenylene diamine이 함유된 고무매트의 스펙트럼들을 도시하였다[그림 2]. (a)는 N-isopropyl-N'-chloro-P-phenylene diamine을 측정된 스펙트럼이고, (b)는 N-isopropyl-N'-chloro-P-phenylene diamine이 고무 수지에 배합된 항균 고무패드의 스펙트럼을 도시한 것으로 (a)보다 더욱 spin-spin splitting이 많이 이루어짐을 알 수 있었다.

[그림 3]에서 *Escherichia coli*균과 *Staphylococcus aureus* 균사는 시스테인은 착물이 함유되고 카페트가 합포되지 않은 고무패드만의 실험으로 시스테인은 착물의 몰비가 1:4에서 미생물의 성장에 대한 효과적인 억제현상을 보여주었다.

[그림 4]는 한산화 고무매트에 관한 인장강도(tensile strength), 경도(hardness), 신장율(elongation ratio)를 가황 시간 시간에 따라 측정한 결과이들의 물성치들이 상승하다가 하강했다. 신장율은 시간에 따라 감소하는 것으로 나타났으나, 인장강도와 경도는 시간에 따라서 증가하다가 일정한 값에 접근한 것으로 나타났다. 이러한 물성은 가황시간에서 물성이 최적치로 유지되도록 최적가황 시간을 결정하는 것이 중요하다고 본다. 동일한 배합고무일지라도 합성조건에 의해 최적가황 조건이 변화되면 인장강도, 신장율 등이 달라짐을 알 수 있다[7].

고무는 대기 중의 수분, 산소, 오존, 열, 빛 그리고 가스 등에 의하여 물리화학적 성질이 저하되고 균열 등의 퇴화로 인해 갈라짐과 결합력이 매우 약해지며 연화에 의한 부드러워짐이 발생된다.

열에 대한 노화과정을 기름 중탕 150℃에서노화시간에 대한 인장강도와 신장율의 물성저하에 대한 실험결과를 [그림 5]에 나타냈다. 여기에서 실선은 재생고무(reclaimed rubber)이고 점선은 (antiblastic rubber)로서 비슷한 물성을 가지나 인장강도의 노화시간에 비해 신장율의 노화가 급격히 진행되었음을 보여주었다.

위 결과에 따르면 항산화제 고무가 다른 고무들에 비해 노화온도가 비슷하게 나타났으며 기름중탕에서 인장강도의 저하정도는 고무매트가 공기와 접촉이 불가능하여 산화성 열화가 일어나기 어려운 것으로 생각되며, 신

장강도의 저하정도는 큰 팽윤효과에 의해서 열화성노화의 효과가 적은 것으로 사료된다.

[그림 6]은 오존에 대한 균열을 측정된 결과로서 항산화제가 함유된 고무매트가 항산화제가 함유되지 않은 고무 매트에 비교하여 현저하게 균열시간이 길므로 완만한 곡선으로 나타났다. 대기 중에 오존의 농도가 대략 0.5~5pphm (parts per hundred million)정도로 미량으로 존재하지만, 이 미량의 오존이 고무에는 큰 손상을 초래한다. 특히 2중 결합이 많은 디엔계 고무는 중합체 자체의 오존에 대한 저항력이 거의 없으므로, 고무가 오존이나 햇빛에 노출되면 극소의 오존에 의한 고무의 균열이 발생한다.

[그림 6]에서 오존 발생량의 최대치는 25g/hr이나 오존 농도를 조절함에 따라 항산화제가 함유된것과 비함유된 고무매트의 균열발생시간을 측정한 것이다. 일반적으로 고무분자는 신장율이 증가할수록 균열수가 증가하며 균열의 깊이와 크기는 감소한다. 신장율이 적은 상태에서는 불안정한 결합부가 거의 존재하지 않고, 또한 절단된 분자사슬의 분리도 불완전하므로 균열이 미세하게 발생하고 균열부분에서 신장이 국부화되어 오존의 공격성이 이 부분에 집중하게 된다고 사료된다. 그러므로 저 신장상태에서는 고무의 깊은 균열이 유발된다. 이와 반대로 신장률이 큰 상태에서는 오존의 공격적의 수가 증가되고 절단된 분자사슬 말단의 분리가 용이하게 되므로 균열의 수가 증가하였다고 본다.

N-isopropyl-N'-chloro-P-phenylene diamine을 배합했을 때, 온도가 상승함에 따라 균열발생시간이 길어짐을 알 수 있다. 이것은 방지제가 배합된 고무에서 방지제의 확산이동이 균열온도의 상승을 유발 촉진시켜 보호막이 보다 빨리 형성되는 것으로 본다.

### 4. 결론

항산화 자동차 매트와 성형방법은 고무패드 위에 카페트를 합포시키는 제조과정 중에 N-isopropyl-N'-chloro-P-phenylene diamine을 수지에 혼합하여 성형함으로써 매트의 노화 및 퇴화가 발생하지 못하도록 함과 동시에 내구성이 지속되는 N-isopropyl-N'-chloro-P-phenylene diamine 등은 더욱 많은 응용이 기대된다. 이를 이용하여 고무매트에 대한 항산화 효과를 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. N-isopropyl-N'-chloro-P-phenylene diamine은 고무원료와 화합물을 잘 형성되어 재생고무와 거의 비슷한 물

성이 나타났다.

2. Cysteine-Ag complexes이 함유된 자동차 매트에서 *Straphylococcus aureus*보다 *Escherichia coli*의 박테리아 감소율이 더 양호함을 보였다.
3. N-isopropyl-N'-chloro-P-phenylene diamine이 함유된 고무매트와 N-isopropyl- N'-chloro- P-phenylene diamine이 함유되지 않은 고무매트에 대한 오존의 반응에 의해 균열을 측정 한 결과 N-isopropyl-N'-chloro-P-phenylene diamine이 함유된 고무매트의 균열이 현저하게 감소함을 나타냈다.

### 과제 개발 근거 자료

항 목	내 용
산·학과제명	중기청 기술지도 과제
참여 업체 및 연락처	(주)대원 고무 산업 (전화:031-541-3690)
학·연기관 부서 및 연락처	대진대학교 화학공학과
저자연락처	김기준 031-539-1993, kjkim@daejin.ac.kr
연구 및 개발기간	2004. 3 - 2004. 10

### 참고문헌

- [1] M. M. Abdel-Aziz, A. A. Basfar, "Aging of ethylene-propylene diene rubber (EPDM) vulcanized by  $\gamma$ -radiation", *Polymer Testing*, 19, pp 591-602, 2000
- [2] M. M. Abdel-Aziz, N. Shaltout, A. A. El Miligy, "J *Elastomers Plastics*", pp 27-223, 1995
- [3] N. L. Maecker, D. B. Priddy, "J *Appl Polym Sci*", pp 21-42, 1991
- [4] G. Teissedre, J. F. Pilichowski, S. Chmela, "J. *Polym Degrad Stab*", pp 53-207, 1996
- [5] M. M. Abdel-Aziz, A. A. Basfar, "Evaluation os some antioxidant -ants in radiation vulcanized ethylene-propylene diene (EPDM) rubber", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 185, pp 346-350, 2001
- [6] M. M. Abdel-Aziz, H. A. Yousef, A. A. El Miligy, F. Yoshii, "K. *Mackuuchi*", in: 3rd Arab International Conference on Polymer Science and Technology, Mansoura University Mansoura Egypt, pp 695, 1995
- [7] R. C. Smith, H. L. Stephens, "J. *Elastomer Plast*", 7, pp 156, 1975
- [8] A. R. R. Menon, C. K. S. Pillai, G. B. Nando, "Polym. *Degrad. Stab*". 52, pp 265, 1996
- [9] C. Sirisinha, S. Phoowakeereewiwat, P. Saeoui, "Cure and dynam -ic mechanical properties in peroxide-cured isoprene rubber: effects of stearic acid and amine-base antioxidant", *European Polymer Journ -al*, 40, pp1779-1785, 2004
- [10] B. H. To, "Rubb *World*", pp19-217,1998
- [11] R. L. Fan, Y. Zhang, F. Li, Y. X. Zhang, K. Sun, Y. Z. Fan, "Polymer *Test*", pp 20-925, 2001
- [12] D. J. Schuring, S. Futamura, "Rubb *Chem Technol* ", pp 63-315, 1990

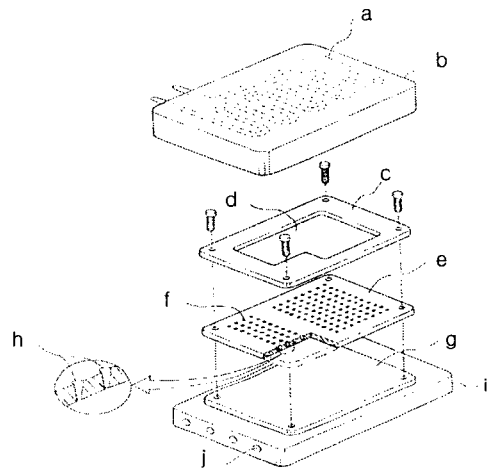


그림 1. 항균고무의 개략도.

(a) 냉각파이프 (b)윗 판 (c)형상판 (d) 형상 홀 (e) 받침대(다이) (f) 배출구 (g) 보조판 (h) 엠버싱 홀 (i) 아랫판 (j) 히터

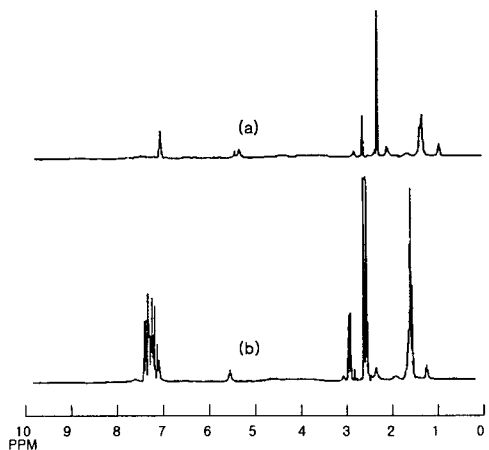


그림 2. <sup>1</sup>H NMR

(a) 시스테인-은 착물의 스펙트라.  
(b) rubber 크리스탈-은 착물과 고무매트의 스펙트라.

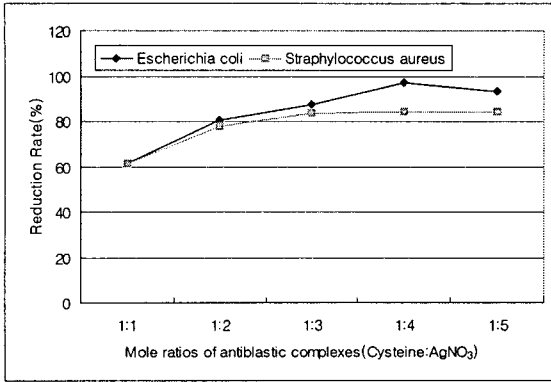


그림 3. 고무판에서 시스테인 과 질산은 착물의 몰비에 의한 항균활동의 변화.

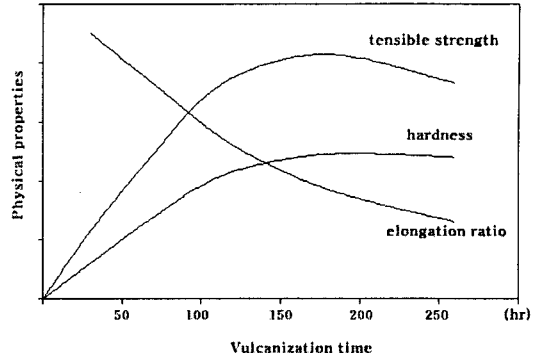


그림 4. 가황된 항균고무매트의 시간에 대한 물성치 측정.

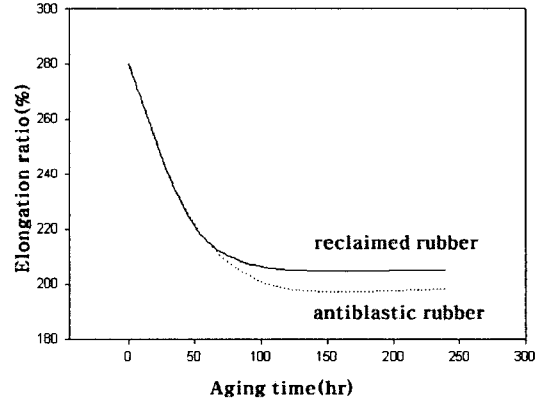
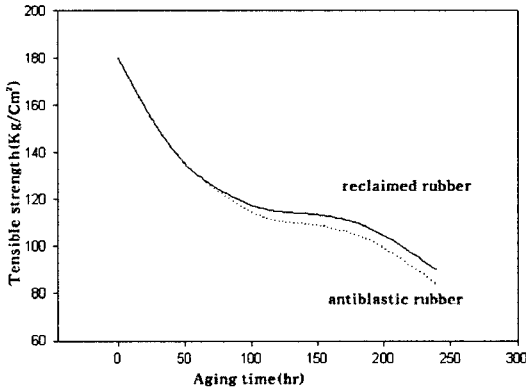


그림 5. 150℃ 기름통에서의 노화시간에 대한 인장강도와 신장율.

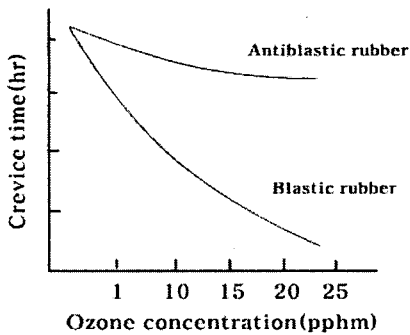


그림 6. 오존농도에 의한 항균 및 일반고무의 온도에 대한 균열시간.

김 기 준(Ki-Jun Kim)

[정회원]



- 1982년 2월: 고려대학교 화학과 (이학사)
- 1985년 2월: 고려대학교 화학과 (이학석사)
- 1992년 2월: 아주대학교 화학과 (이학박사)
- 1995년 2월~현재 : 대진대학교 화학공학과 부교수

<관심분야>

공업화학, 고분자화학, 정밀화학, 생물물리화학

이 후 설(Hoo-Seol Lee)

[정회원]



- 1978년 2월 : 원광대학교 화학과 (이학사)
- 1980년 2월 : 원광대학교 화학과 (이학석사)
- 1988년 7월 : 고려대학교 화학과 (이학박사)
- 2005년 3월 : 대진대학교 화학공학 학과

<관심분야>

Biomembrane, 생물화학공학