

老 化 防 止 劑

白 奉 基 編 譯

고무의 劣化

天然고무나 合成고무와같은 彈性體는 劣化가 잘 일어난다. 一般的으로 고무自體內의 不飽和도가 높으면 劣化가 잘 일어난다. 오늘날 多量으로 使用되고 있는 고무中에서 Hevea 고무 및 SBR 등은 이 劣化를 防止하는데 가장 큰 問題를 提起하고 있다. Butyl 고무는 不飽和도가 낮기 때문에 劣化가 쉽게 防止된다. Neoprene 는 分子에 鹽素原子를 가지고 있으므로 老化에 對하여 抵抗性을 가지게 된다. Acrylonitrile 고무는 一般的으로 老化防止에 對한 必要性이 SBR 과 거의 비슷하다. 本章에서는 天然고무 및 SBR 의 老化防止에 關하여 論及키로한다.

天然고무는 老化防止의 必要性이 SBR 과는 判異하다. 고무樹에서 採取한 天然 Latex 는 天然酸化防止劑, 蛋白質 및 石炭酸 醋化合物을 含有하고 있으며 이들 物質이 凝固 및 乾燥工程時의 老化를 防止한다. 그러나 이와같은 天然老防劑는 加黃時 破壞됨으로 天然고무製品의 使用壽命을 늘이기 爲하여는 人工老防劑가 必要하게된다. 한편 SBR 은 凝固 및 乾燥工程中에서 뿐만 아니라 加黃後에도 人工保護劑가 必要하다. 前者의 保護劑를 一般的으로 安定劑라하며 後者를 酸化防止劑 또는 耐오존劑라고 한다.

天然고무(Hevea) 및 SBR 은 劣化되는 方式도 大端히 相異하다. 劣化고무에서 일어나는 變化는 다음의 세가지 方法으로 要約된다.

- 1) 分子鎖切斷……鎖의 길이 및 平均分子量이 줄어든다.
- 2) 網狀化…… 三次元構造 및 高分子量으로 된다.
- 3) 새로운 化學基의 導入으로 因하여 分子量的 化學的인 變化가 일어난다.

Hevea 및 Butyl 고무는 分子鎖切斷에 依하여 劣化가 일어나서 그 結果 軟弱한 고무가 되고 때로는 表面이 粘性化된다. 이들 劣化고무를 化學的으로 分析해보면 位置의 水素 및 二重結合에 酸素의 作用으로 Aldehyde, Keton, Alcohol 및 Ether 基가 生成되었음을 알 수있다. SBR, Neoprene 및 Acrylonitrile 고무는 網狀化에 依하여 劣化가 일어나서 나무조각같은 脆弱한 고무가 되며 屈撓性이나 伸張이 좋지 못하게된다. 또 이들 劣化고무에는 酸素含量이 顯著히 增加하게된다.

여러가지 因子에 依하여 고무가 軟化 또는 硬化되며 이들 因子의 一部는 外的인 要素도 있고 內的인 것도 있다.

外的 因子

1. 酸素
2. 準酸化劑
3. 熱

4. 오존
5. 疲勞
6. 日光 및 風化
7. 原子放射

內的 因子

1. 고무의 種類
2. 加黃의 程度 및 方法
3. 使用促進劑
4. 配合劑의 種類
5. 加工因子
6. 保護劑

酸 素

酸素는 고무의 劣化에 어떤 다른 劣化影響보다 가장 큰 效果를 준다. 1乃至 2%의 고무中の 結合酸素라 할지라도 고무를 大部分 못쓰게 만든다. 고무의 酸化機構는 複雜하며 여러가지 反應機構로 構成되어있고 各反應은 上述한 內的 因子에 依하여 相異하게 影響을 받는다. 이 反應機構의 複雜性은 酸素를 含有하고있는 거의 모든 可能한 作用團이 酸化된 고무에 存在하고있다는 事實에 依하여 證明되고있다.

未加黃고무에 對한 酸素의 作用은 加黃고무에 對한 作用과는 判異하다. 前者의 境遇에 있어서는 初期의 誘導期(Inductcon period)는 早速한 酸素吸引에 따르게 된다. 加黃고무에 있어서는 誘導期가 없으며 酸素吸引은 時間과 本質으로 一次의인 關係가 있다. 酸化의 初期에 미치는 硫黃加黃의 促進效果에 對하여서는 여러번 論及해왔던 것이다.

SBR은 酸素吸引의 傾向이 Hevea보다 約 1/2乃至 1/3可量 적다. 이것은 SBR가 酸素老化에 對하여 抵抗性이 優秀하다는 것으로부터 證明되고있다. 오존의 고무에 對한 作用과는 달리 酸素의 作用速度는 고무의 伸

張量과는 關係가 없다. 天然고무에 酸素가 作用하면 고무의 모든 性質이 全般的으로 減少한다. 酸素에 依한 老化時間이 길어지면 고무의 強力, 伸張率, 耐屈曲性 및 磨耗抵抗은 漸次的으로 떨어진다. 初期에는 Modulus 및 硬도가 若干 增加하지만 곧 다시 떨어진다. 甚한 酸素에 依한 老化는 고무를 죽처럼 만든다. SBR은 Modulus 및 硬도가 增加하는 反面 強力, 伸張率, 耐屈曲性 및 磨耗抵抗은 減少한다.

酸化防止劑는 고무의 酸化에 對하여 큰 效果를 준다. 品質이 좋은 Amine系 酸化防止劑를 0.001%만 고무에 混入해도 相當한 期間 酸化에 抵抗性을 가지게 된다. 고무用 老防劑에 對해서는 後章에서 詳論키로 한다.

一般的으로 行하여지고있는 酸素老化에 對한 抵抗試驗에는 두가지 方法이 있는데 그 中 하나는 70°C에서 96時間 酸素槽에서 老化시키는 것이고 또 한가지 方法은 260°F에서 20時間 空氣槽에서 老化시키는 것이다. 이 方法은 ASTM NOS D572-53 및 D454-53에 規定되어있다.

準酸化劑

고무藥品가운데는 酸素의 고무浸入速度를 促進시키는 配合劑가 많이 있다. 이와같은 配合劑를 準酸化劑(Pro-oxidants)라고 稱한다. 硫黃이 고무의 酸化에 相當히 敏感하다는 것은 이미 잘 알려져있는 事實이다. 過酸化物이라든가 其外 몇가지 重金屬鹽과같은 物質은 少量이라 할지라도 고무에 配合되면 準酸化劑의 役割을 한다. 合成 라텍스에 殘留하고 있는 過酸化觸媒때문에 製品이 完成된 後 老化를 일으킨다. 고무可溶性 또는 마그네슘, 銅, 니켈, 鐵 및 코발트와같은 微細分狀重金屬 이온은 Hevea 天然고무에 對하여 大端히 優秀한 酸化觸媒作用을 한다. 特

히 鐵은 SBR 에 大端히 나쁘다. 코발트가 架橋觸媒의 役割을 하는 反面 銅鹽은 鎖切斷의 速度를 促進시킨다.

現在 使用되고 있는 標準酸化防止中 芳香性 Diamine類는 金屬에 依한 고무의 酸化를 防止하는데 大端히 效果的이다. 銅酸 防止劑로서 特히 優秀한 것은 여러가지있으나 Dupont社의 Copper Inhibitor 65는 代表的인 銅酸化防止劑이다. 이를 配合劑는 金屬이온과 反應하여 觸媒作用을 할수 없는 安定된 配位錯化合物(Coordination complexes)을 形成한다.

熱

酸素의 効果에서 熱의 效果를 分離시키기 爲해서는 不活性氣體속에서 試驗을 行하는 것이 必要하다. 고무를 窒素속에서 加熱해보면 初期에는 架橋가 더 增加된다는 것을 알 수 있다. 그러나 加熱을 더 繼續함에 따라 架橋 또는 고무鎖가 切斷되어 反轉이 일어난다. 그러나 實際試驗에 있어서는 熱 및 酸素의 效果는 分離할 수없고 고무에 對한 熱의 實際的인 結果는 架橋의 結合과 酸化速度의 增加로 나타난다. 예를 들면 DPG를 混入한 天然고무配合에서는 50%까지 抗張力을 減少시키는데 必要한 結合酸素의 量은 60°C에서는 12%였고 110°C에서는 0.65%였다. 110°C의 窒素속에서는 同一 時間內에서 抗張力의 減少는 發見할 수없었다.

(그림 1-1)에 여러가지 Carbon black을 混入한 (1) SBR tread (2) Hevea tread (3) Neoprene GN-A belt cover 고무, (4) Nitrile 고무를 70, 100 및 121°C에서 大氣老化를 시킨 結果를 나타내었다.

고무種類에 따라 伸張率은 時間이나 溫度에 있어서 抗張力보다 더 敏感하다. 天然고무에 있어서는 伸張率과 抗張力은 減少形態가 同一하다. SBR 및 Neoprene는 多少同

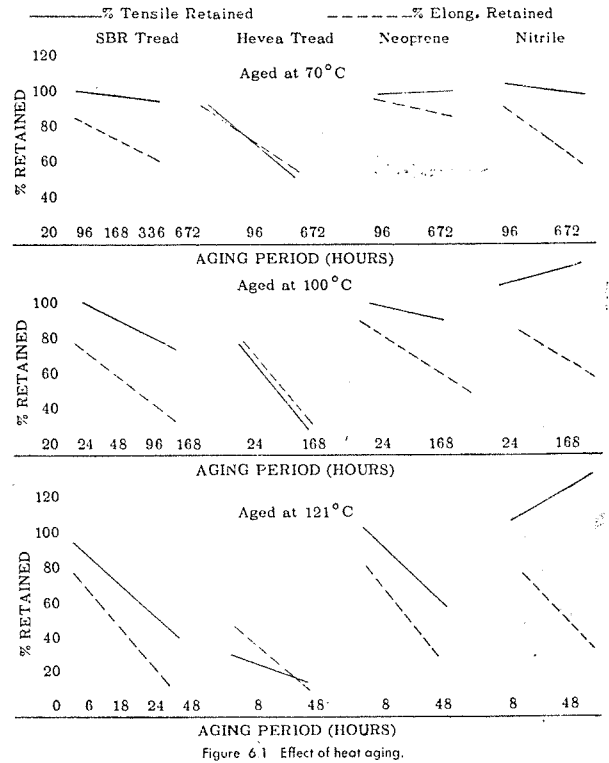


Figure 6.1 Effect of heat aging.

그림 1-1

한 點이 있기는 하나 抗張力 및 伸張率은 떨어지고있다. Nitrile 고무에 있어서는 伸張率이 急速히 떨어지고 있으나 抗張力은 增加하고있다. 熱老化에 對한 抵抗性を 試驗하는데 두가지 方法이 있다. 158°F에서 7日間 繼續하는 Geer oven式 및 試驗管속에서 212°F의 溫度 또는 그 以上에서 70時間 行하는 試驗이 있다. 後者의 方法은 고무의 汚染을 防止하기 爲해서 試驗片을 分離해서 行한다. Geer oven試驗은 ASTM D 573-53이고 試驗管式 試驗은 D 865-54 T이다.

오 존

오존은 太陽光線의 紫外線이 酸素에 作用하여 成層圈에서 生成된다. 오존은 氣流를 따라 우리들 周圍에까지 내려온다. 이 때문에 空氣中の 오존量은 地理的 條件이나 季節에

따라 달라진다. 普通 空氣中の 오존濃度は 0~6 Pphm(parts per hundred million)이다. 그러나 로스엔젤레스地域에는 特殊한 氣候 및 地理的 條件때문에 그 濃度は 25 Pphm 이나 된다. 로스엔젤레스地方의 大氣속에 이와같은 酸化劑가 形成되는 理由는 어떤 炭化水素의 存在로 酸化窒素가 二酸化窒素로 急激히 變化되어 그 結果 二酸化窒素의 光分解가 促進됨으로써 오존이 生成된다는 理論으로 說明된다. 硫黃, 二酸化窒素 및 鹽素와같은 大氣中の 氣體物質이나 또는 紫外線은 오존과 結合하여 龜裂을 일으키지 않는다는 것이 證明되고있다.

오존龜裂은 다음의 두가지 方法으로 나타난다.

- 1) 應力을 받고있는 고무에서는 고무의 應力에 對하여 龜裂이 垂直으로 나타난다.
- 2) 應力을 받지않은 고무에서는 銀膜이 고무의 表面에 나타나며 덥고 濕氣가 많은 氣候條件에 이 現象이 甚하다.

이것을 이른바 Frosting 이라 한다. 오존作用의 機構는 고무의 二重結合과 오존이 反應하여 Ozonide 를 生成하는 것이다. 이 Ozonide 는 二重結合을 破壞해서 容易하게 分解되고 變形(Strain)에 依해서 龜裂이 生成된다. 이와같은 反應이 反復됨에 따라 龜裂은 더욱 깊어진다. 고무가 外力의 作用을 받지 않으면 二重結合이 다시 結合되어 龜裂이 生成되지 않는다. 그러나 그 고무는 Frosting 된 것처럼 보인다.

고무의 오존龜裂에 가장 큰 影響을 주는 두가지 因子는 오존의 濃도와 고무가 받고있는 應力이다. 오존龜裂은 높은 應力, 高度의 오존濃度 및 높은 溫度에 依해서 促進된다. 龜裂의 成長은 時間이 經過함에 따라 더 커지고 또 고무가 받는 應力에 依해서

範圍가 커진다. 높은 應力下에서 無數한 小龜裂이 形成되고 고무表面의 作用外力을 緩和시키고 龜裂이 깊게 成長되는 것을 防止한다. 낮은 應力下에서는 단지 몇 個의 龜裂이 生成되지만 깊은 龜裂을 일으키는 傾向을 가지게된다. 龜裂成長의 臨界應力點은 配合고무의 種類에 따라 10 乃至 50%의 範圍에 있다. 고무의 오존龜裂에 影響을 주는 그 밖의 因子는 다음과 같다.

- 1) 配合劑의 分散度: 分散이 不良하면 龜裂이 일어난다.
- 2) 外部物質의 存在: 모래알 또는 金屬質 不純物은 龜裂을 促進시킨다.
- 3) 成型하기 前의 고무의 放置: 成型하기 前에 未加黃고무가 老化되면 龜裂이 減少된다.

白色고무에 對한 오존의 作用은 오존의 作用을 防止하는 保護膜이 形成되기 때문에 弱화된다. 그러나 一旦 白色고무가 汚損되면 오존의 作用이 급속히 일어난다.

오존龜裂을 防止하는 方法은 두가지 即 配合에 依한 防止法과 化學的인 方法이 있다. 오존抵抗性이 크게 必要로 하는 配合에는 Hypalon, Butyl 또는 Neoprene 와같은 耐久性고무를 使用하는 것이 좋다. 配合 및 製造工程에 注意를 하는 것도 좋다. 成型하기 前에 瀝靑(Bitumen)을 使用하거나 Mold flow (型流)를 줄이거나 또는 고무를 미리 老化시켜서 고무에 作用하고 있는 外力을 줄이면 老化가 防止된다. 오존의 作用은 純全히 表面現象이기 때문에 氣體不透過性 薄膜을 만들기 爲해서 고무의 表面에 Wax 類를 噴出시키면 오존의 作用이 防止된다. 그러나 表面薄膜이 破壞되면 오존이 滲고 들어가서 大端히 깊은 龜裂이 急速히 일어난다. Wax 類를 使用하면 夏冬에 오존의 作用을 防止

하는데 특히 効果의이다. 酸化防止劑와 同様으로 오존作用을 防止하는데는 化學藥品도 大端히 効果의이다. 여기에 關係서는 다음에 다시 論及키로 한다.

고무의 耐오존性を 試驗하는데는 두가지 方法이 있다. 한가지는 오존槽에서 고무에 應力을 주어서 오존作用을 促進시키는 것이고 다른 하나는 屈曲(動的) 및 靜的 應力下에서 試驗片을 數個月間試驗하는 것이다. 前者의 試驗法은 ASTM D 1149-55 T에 規定되어 있다.

疲 勞

疲勞에 依한 고무의 老化는 그 原因이 밝혀지지 않는 現象이다. 靜的 疲勞에 依한 老化는 架橋의 漸進的인 崩切斷 또는 繼續的인 張力에 依한 二重結合의 破壞로 일어나는 것 같다. 一定期間中の 切斷數는 고무의 弛緩(Relaxation)을 測定하여 求한다. 熱, 光 및 過酸化물이 存在하면 疲勞가 더 빨리 일어난다. 重要的 疲勞에 依한 老化는 動的인型이며 이른바 屈曲에 依한 龜裂(Flex cracking)이다. 이와같은 老化는 鎖 또는 架橋의 應力切斷 및 屈曲運動時에 生成되는 發熱에 依해서 促進되는 酸化에 依해서 일어난다.

Flex cracking에 關한 몇가지 事實을 다음에 指摘한다.

- 1) 天然고무의 屈曲運動의 範圍가 넓거나 또는 外力이 屈曲運動期間中 零으로 通過하면 天然고무의 屈曲抵抗性은 크게 減少한다.
- 2) 고무(酸化防止劑의 混入에 關係없이)가 放置에 依해서 自然老化가 일어난다면 屈曲抵抗性이 나빠진다.
- 3) 低硫黃配合고무는 屈曲抵抗이 나쁘다.
- 4) Butyl 고무를 除外한 모든 고무는 溫度가 40에서 100°C로 上昇함에 따라 屈

曲抵抗性이 低下된다.

오존龜裂에서와같이 屈曲에 依한 龜裂은 두가지 現象 即, 龜裂의 開始 및 成長으로 說明될 수있다. 至今까지 龜裂成長의 防止는 配合問題로 남아있으며 化學的인 方法으로 이 問題를 解決할 수없다. 그러나 龜裂開始의 防止는 酸化防止劑 및 配合技術에 依해서 解決될 수있는 問題이다(完全解決은 不可能하지만). 一般的으로 다음과같은 理論이 耐屈曲性은 增大하는데 도움이 될 것이다.

- 1) 使用充填劑의 粒子는 될수록 微細해야 하고 分散을 完全히시키고 過量의 充填劑의 使用을 避해야 한다.
- 2) 適正加黃이 되도록하고 過加黃이나 未加黃은 積極 避해야한다.
- 3) N, N'-diphenyl-p-phenylenediamine(JEF)나 이의 混合物과같은 優秀한 屈曲-龜裂防止劑를 使用해야한다.
- 4) 使用고무는 適當한 것을 選擇하여야하며 Butyl 고무는 가장 優秀한 耐屈曲龜裂性을 가지고 있으며 低溫에서는 Neoprene가 좋고 天然고무는 普通溫度에서 좋다.
- 5) 多量의 噴出性 Wax類의 使用을 避해야 한다.
- 6) 過度한 發熱을 避하는 것이 좋다.
- 7) 配合고무의 Strain의 範圍를 될 수있는 대로 줄여야한다.

고무의 疲勞에 依한 老化를 測定하는데 두가지 方法(試驗)이 있다. 하나는 de Mattia型 屈曲試驗이고 다른 하나는 Ross式切斷 成長試驗이다. 이 두가지 試驗은 未老化, 酸素老化 및 熱老化고무로 行하여 完全한 寫眞板 그림을 얻는다. ASTM D 813-52 T 및 D1052-53에 이 試驗法을 規定해두었다.

(다음號에 계속)