

오존老化試驗方法

—李 明 煥—

오존老化試驗을 하는데는 다른 老化試驗과는 달리 여러가지 問題點이 있고 한편 고무가 오존에 의해 老化되는 現象은 대단히 複雜함으로 이에 대한 많은 要因을 可能的 統制하여 試驗하여야 된다. 이번에 韓國軍用타이어의 耐오존性 試驗規格 삽입으로 해서 오존老化試驗方法에 대하여 간략하게 論하고자하며 同時에 陸軍技術研究所에서 制定될 軍用타이어의 耐오존性試驗方法의 初案을 記載코자 한다.

大略 空氣中の 오존含有量은 地域, 季節, 日時에 따라 變化되지만 特殊한 곳을 除外하고는 普通 1—5 pphm 程度 된다. 그런데 이 程度の 오존量에 의해 大部分의 고무製品은 龜裂이 生成된다.

오존의 고무에 대한 老化作用은 그 前부터 알려졌지만 1945년에 Newton의 고무의 暴露에 의한 龜裂發生機構에 包括적으로 解說 研究하여 提示함으로써 클로즈업 되었다. 그 以後 여러 學者에 의해 많은 研究가 進行되어 現在에 이르고 있으나 普通 오존老化試驗은 人工적으로 促進하여 試驗하는 促進오존老化試驗과 自然狀態下에서 試驗하는 屋外暴露試驗으로 區別하는데 여기서는 促進오존老化試驗에 對하여 記述하고자 한다.

1. 促進老化試驗의 諸條件

1. 오존濃度

試驗을 行함에있어 먼저 어느 程度の 濃度로 促進老化試驗을 하는 것이 最適인 가의 問題에 부딪친다. 實際 고무製品이 使用되는 場所의 老化狀態로부터 훨씬 먼 結果를 가져온다면 無意

味하여 그렇다고해서 實際 大氣中 程度の 오존濃度 1—5 pphm 로 促進化시켜도 別로 意味가 없게 된다.

初期의 ASTM 標準試驗法(ASTM D 1749, 55T)은 空氣中の 約 5—25倍의 2—5 pphm 程度の 量으로 取하였다. 그러나 그 後 美國의 오존으로 有名한 로스안젤레스地域의 오존濃度는 25 pphm 程度로 알려짐으로서 現行 64T의 오존濃度條件은 50 pphm 으로 修正시켰다. 그런데 25 pphm 으로 室溫에서 1時間內에 NR, SBR, BR 등의 一般用 고무는 全部 龜裂이 생기는 것이다. 一般적으로 高濃度로해서 試驗을 하게되면 老化防止劑가 高濃度에서는 評價가 되지않음으로해서 高濃度에서 試驗을 行하지 않으며 軍用타이어의 耐오존試驗에 있어서도 50 pphm 에서 行하고 있다. 그러나 耐오존性이 좋은 고무를 使用하여 特殊한 目的으로하는 製品에 있어서는 使用條件에 맞는 濃度나 數倍의 濃度에서 行하는 것이 좋은 경우가 있다.

2. 試驗溫度

高溫과 低溫下에서의 龜裂狀況은 明確하게 다르며 同一 伸張下에서 比較하여보면 高溫下에서의 龜裂狀態와 龜裂數가 變化하는 것을 알 수 있다. 前者는 적고 後者는 커지는 傾向으로 된다. 反面 伸張基準은 커가는 方向으로 老化狀態가 變化된다. 一般적으로 溫度的 影響은 고무種類에 따라 여러가지로 Butyl 고무는 40°C 以上에서는 急激히 低抗性이 떨어진다고 한다. 여하간 試驗溫度는 使用條件과 試驗可能範圍로해서 定하면 된다.

3. 伸張條件

오존에 의한龜裂狀態는 고무伸張의 크기에 따라 影響을 받는다. 一般用 고무에 있어 老化가 심한 것같이 보이는 伸張은 20% 前後라고 생각되지만 龜裂發生은 어느 一定한 伸張率을 越으로서 일어난다. 이것을 Threshold strain 이라고 한다. 그러나 Braden, Gent 等은 應力基準의 限界라고해서 臨界應力이라는 것이 適當하다고 했다. 一般的으로 龜裂生成은 濃도와 溫度에 따라서 多少 變化하지만 特히 老化防止劑의 配合下에서는 Threshold strain 이 顯著하게 影響을 받으므로 老化防止劑 評價로는 Threshold strain 值의 變化를 갖고 行하는 것이 좋다. 따라서 一般的으로는 單一伸張條件으로 試驗하는 것 보다는 數個의 伸張條件으로 試驗하는 것이 信賴度가 높다. 그러나 定期的인 品質管理를 目的으로 試驗할 때는 單一伸張이 適當하다.

4. 濕度

오존龜裂과 濕度와의 關係는 Frosting 現象의 原因으로 생각되지만 確實한 것은 알려져있지 않고 있다. 大體적으로 伸張고무에 대한 濕度の 影響은 明確치 않으며 伸張치않은 고무를 高濕度の 오존氣流中에 放置해 두면 오존吸收가 커지며 乾燥狀態에서는 吸收量이 低下됨을 알 수 있다. 그러므로 타이어의 耐오존性 試驗에 있어 伸張시켜서 試驗하는 靜的 試驗은 濕度規定이 없으나 伸張시키지 않는 動的 試驗에서는 濕度規定이 되어있다.

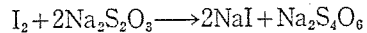
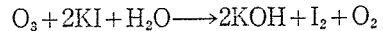
2. 오존濃度測定方法

오존濃度測定方法은 化學分析에 의한 方法과 光電管을 使用한 Ozonometer 로 直接 測定하는 方法이었다.

1. 化學分析에 依한 方法

이 方法은 오존의 酸化性을 利用한 것으로 요

드化合物의 水溶液에 오존을 反應시켜 遊離한 I_2 를 Sodium thiosulfate 로 適定하여 오존量을 測定하는 方法으로 反應式은 다음과 같다.



2. Ozonometer 에 依한 方法

이 方法은 오존에 의한 2537A° 의 紫外線吸收를 測定하는 方法으로 裝置는 2537A° 의 光源과 試料容器를 놓고 反對쪽에 놓여진 光電管으로부터 이루어진다. 光電管에서 發生한 電流를 增幅시켜 銳敏한 Milimeter 로 直接본다. 또는 Micrometer 의 눈금을 오존百分率로 直接 나타내어도 된다. 이 裝置의 눈금을 上記한 化學分析의 結果로 行한다.

3. 오존龜裂의 評價方法

오존龜裂의 評價方法으로는 大別하여 龜裂狀態를 直接 肉眼 또는 擴大鏡으로 觀察하는 定性的인 方法과 龜裂을 어떤 方法으로해서 數量的으로 表示하고자 하는 定量的인 方法이 있는데 普通 肉眼 또는 擴大鏡으로 判斷함으로 여기서 는 定性的인 方法만을 論하고자 한다.

定性的인 方法으로서는 龜裂의 發生時間, 數, 크기, 成長狀態 等을 重點적으로 觀察하는데 龜裂 確認方法으로는 前述한 肉眼의 경우와 擴大鏡, 顯微鏡 等을 使用한다. 그런데 龜裂이 一定하게 發生했을 경우에는 別途로하고 顯微鏡을 使用할 때는 視野가 限이되어있기 때문에 龜裂이 散在해 있으면 困難하다. 또한 觀察者의 視力과 熟練度에 따라 龜裂發生時間의 確認이 顯著하게 다르다는 것을 念頭에 들 必要가 있다. 한편 오존老化防止劑가 들어있는 것은 低伸張의 경우 龜裂의 數가 적으므로 세는 것이 比較的 수월하지만 高伸張인 경우는 쉽지가 않으며 龜裂의 크기에 있어서도 形態가 千差萬別함으로 測

定하는 것이 無理가 된다. 그러므로 龜裂의 密度, 크기, 成長度를 適當히 等級으로써 標準을 만들어 比較하는 것이 좋겠다.

타이어의 내오존시험

1. 목적

이 시험은 타이어의 동적 및 정적 내오존성을 측정하기 위한 것이다.

2. 시험편

1. 시험편의 크기

	길이 (mm)	폭 (mm)	두께 (mm)
동적시험편	102	25.4	1.91 ± 0.13
정적시험편	76이상	25.4	1.94 ± 0.3

2. 시험편의 채취

2.1. 트레드 및 사이드월 시험편채취

트레드 시험편에 있어서 라구(Lug)형 타이어는 트레드 라구(Lug)에서 리브(Rib)형 타이어는 리브(Rib)에서 취하고 한편 사이드월 시험편은 表面이 평활한 부분에서 走行方向으로 각각 채취한다. 단, 폭과 길이가 적을 때는 시료가 허락하는 最大限으로 채취하여야 한다.

2.2. 표준시험편 채취

표준시험편은 다음표에 의하여 배합하여 142°C에서 60분간 윤활제를 형(型)에 칠하지않고 加黃한 고무판으로부터 로울러방향으로 길이를 떼어내고 두께 조절은 한쪽면만 연마해서 두께를 조정한다.

표준 배합표

SBR 1500	100.00
HAF black	40.00
EPC(or MPC) black	10.00
Zinc oxide	3.00
Stearic acid	1.50
High aromatic process oil	7.00

Paraffine wax	1.50
Antioxidant※	2.00
UOP 88	2.00
Sulfur	2.00
Accelerator★	1.25

170.25

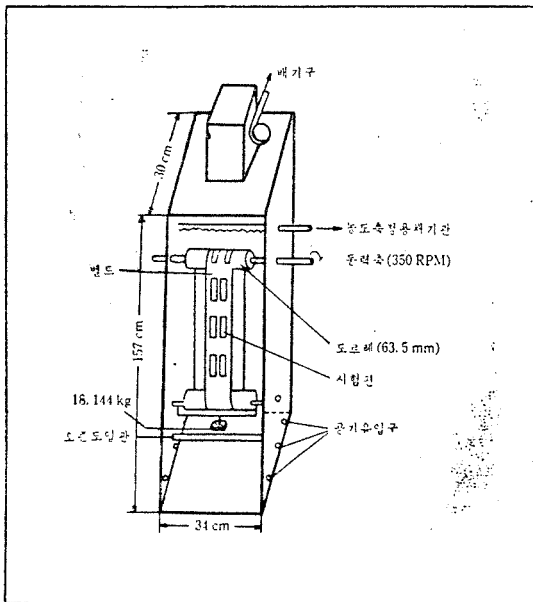
★ Accelerator: N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfenamide

※ Antioxidant: 6-ethoxy-, 2-dihydro-2, 2, 4-trimethylquinoline

3. 시험장치

3.1. 동적시험장치

시험장치는 일반적으로 (그림 1)과 같으며 보통 Hanovia No. 2851 Safe-T-Air 등(燈)이나 이와 동등의 성능을 가진 등(燈)으로부터 오존가스를 얻으며 등을 켜기위하여 3,000볼트 Sola 變壓器를 使用한다. 시험실내의 오존주입은 실내上部로부터 1.7m³/min의 속도로 주입시키면서 공



기 주입을 병행하여 오존농도를 조절한다. 실험실내에는 직경 63.5mm의 도르레(Pully)가 굴대(Shaft)와 함께 上下에 있으며 윗 도르레는 고정되어 있고 아래 도르레는 벨트를 연결시켜 돌릴 때 시험편에 最大의 굴곡성을 주기 위하여

18.144kg의 荷重을 준다. 시험편 부착용 벨트는 907g 묵면 벨트로 폭 120mm, 길이 1750mm로서 시험편을 붙일 수 있는 능력은 26개이며 회전수는 최대 40 RPM 이다.

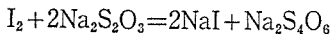
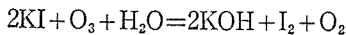
3.2 정적시험장치

오존발생장치에 의하여 오존개스를 실내에 주입시키고 실내의 온도와 습도의 오존농도를 측정할 수 있도록 설치한 다음 실내의 공기를 순환시키도록 하고 시험편을 설치한 크램프를 공중에 매달리도록 장치한다.

4. 시험방법

4.1. 오존농도 측정법

오존농도의 측정은 일반적으로 다음 반응에 의한다.



KI 15g 을 pH 6.7—7.1 되는 완충용액 75ml 에 용해시키고(무수 Na_2HPO_4 의 0.025 molar 용액 1.5 용적과 무수 KH_2PO_4 의 0.025 molar 용액의 1용적으로서 완충용액을 준비한다) 0.25—0.30 m^3/hr 의 속도로 오존을 주입시켜 I_2 를 유리시킨다음 0.002 N $Na_2S_2O_3$ 의 표준용액으로서 유리된 I_2 를 적정함으로써 다음식에 의하여 오존농도를 구한다.

$$O_3 \cdot \text{pphm} = \frac{1920 \times B \times N \times T}{F \times P}$$

B : $S_2O_3^{2-}$ 용액의 소요량(ml)

N : $S_2O_3^{2-}$ 용액의 농도(N)

T : 절대온도 ($460 + F^\circ$)

F : 오존의 유출속도(m^3/hr)

P : 실험실내의 공기압(mmHg)

4.2. 동적시험법

최소한 1개의 표준시험편을 포함시켜서 떨어지지 않도록 접착제로서 벨트에 강력하게 늘려

붙인다음 도르레에 감고 모우터를 돌려 이를 회전시키며 실내의 온도를 $24 \pm 3^\circ C$, 습도 45—55%, 오존농도를 30 ± 5 pphm 으로 각각 조절하여 시험편을 48시간동안 노출시키되 처음 6시간은 매시간마다 다음은 24시간 30시간 48시간으로 각각 관찰한다.

4.3. 정적시험법

최소한 1개의 표준시험편을 포함시켜서 각 시험편에 50.8mm 간격의 표선을 긋고 다음에 시험편을 12.5% (57.2mm) 늘인 후 크램프에 다시 고정시켜서 45분간 공기중에 방치시킨 후 온도 $38 \pm 3^\circ C$, 오존농도 50 ± 5 pphm 의 조건하에서 7일간 노출시킨 후 9배의 확대경으로 표선을 그은 노출표면의 균열 유무 및 상태를 관찰한다.

5. 시험결과의 끝맺음법

5.1. 별규정이 없는 한 시료당 1개의 시험편을 각각 채취한다.

5.2. 시험결과와의 판정을 합격 불합격으로 한다

합격 : 균열이 없거나 균열상태가 표준시험편과 같거나 적은 경우

불합격 : 균열상태가 표준시험편보다 많은 경우

— 文 獻 —

1. Kiyooki Kawamura : J. Soc. Rubber Ind. 40, 261(1967)
2. Hiroyuki Kurumiya : " " " 40, 270(1967)
3. Tetuoshimoda : " " " 40, 300(1967)
4. MIL-T-12459 C : Tire, pneumatic for military ground vehicles(1965)
5. ASTM D 470-58T
6. ASTM D 1149-55T
7. 日本 고무協會編 : 고무試驗法, p. 473(1963)
(筆者 : 陸軍技術研究所 고무研究室長)