

고무製品의 耐候성과

金 駿 洙

陸軍技術研究所고무研究室長

I. 序 言

一般的으로 고무製品 아니라 모든 有機材料는 長期間을 經過하면 그 性質이 變化하고 結局에는 使用할 수 없게 된다. 이 老化現象으로서는 硬化, 軟化, 收縮, 龜裂, 變形, 變色 및 褪色등의 物理的 또는 化學的인 性質의 變化를 일으키게 되는 것이다. 따라서 이들 性質의 變化에 影響을 미치는 要因으로서 空氣나 酸素以外에도 光, 熱, Ozone 등과 使用條件에 따른 여러 가지 動的인 疲勞, 또는 貯藏條件등 많은 原因을 들 수 있다.

한편 Ozone 龜裂과 紫外線龜裂과는 混同되기 쉽고 또 大氣中에는 Ozone 과 日光이 共存하고 있으므로 龜裂現象과 이들 發生機構 및 試驗法의 相違點을 밝혀두지 않으면 안된다.

一般的으로 고무製品이 靜的이나 動的인 狀態에서 若干의 Tension 만 걸려 있어도 長期間 두게되면 空氣中에 微量으로 含有되어 있는 Ozone 에 依하여 Tension 과 直角의 方向으로 龜裂이 생긴다. 이때 Tension 에 따라 Cracking 의 크기, 길이, 發生時間등이 달라진

다. 大氣中の Ozone 은 아주 微量이지만 瞬間的으로 40 pphm 이라는 高濃度도 外國에서 記錄된 적이 있지만 一般으로 1 pphm 以下로서 $0.5 \sim 6 \times 10^{-8}$ 의 範圍이고, Ozone 은 高空에서 放電등으로 發生하여 바람에 依하여 地球의 表面으로 運搬되기까지 分解되어 濃度가 낮게 되는 것이다. 最近에는 石油化學工業이나 自動車工業이 發展함에 따라 都市周邊의 濃度가 높은 現象으로서 여기서 고무의 Ozone cracking 이 脚光을 받게 되었고 모든 製品은 若干의 Tension 을 받는 狀態에서 使用되기 마련이어서 室內 桌上電話線도 長期間後에는 Ozone cracking 을 發見할 수 있게 된다.

이와같이 고무製品의 表面老化現象을 들어 그 原因으로서 重要的 役割을 하는 光과 Ozone 에 對하여 그 作用과 老化를 防止하기 爲하여 取하여지고 있는 여러 가지 方法에 대하여 說明하고자 한다.

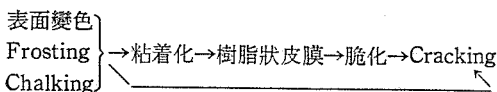
II. 고무製品의 表面老化現象

고무表面의 靜的인 現象에 對하여 Buist 는 그 現象과 原因에 對하여 <表 1>과 같이 分類하였다.

<表 1> 고무表面의 靜的 老化現象

現 象	主 原 因	老 化 條 件	
表皮層의 變化	薄膜形成과 Cracking	光으로 活性化된 酸素	光에 비친다.
	變 色		
	Frosting	Ozone 과 濕氣	濕한 Ozone 氣液中에 늘리지 않고둔다.
	Chalking	表面의 分解	多種 多樣
深部의 變化	깊은 Cracking	大氣 또는 Ozone	大氣 또는 Ozone 中에 늘려서 둔다.
	表面 硬化, 軟化	高濕에서의 表面 酸化	加熱老化
고무質의 變化	強度低下	酸 化	溫室硬化
	酸 化	酸化, 重合	加熱老化
	軟 化		

고무製品을 大氣中에 放置하면 고무의 表面은 大體로 다음과 같은 經路를 밟아 老化되어 간다고 볼 수 있다.



이들 現象中에서 表面의 變色, Frosting, Chalking 및 Cracking 등은 우리들이 日常 눈으로 볼 수 있는 現象이고 고무表面의 粘着化, 樹脂狀皮膜의 形成등은 거의 觀察하기 어렵다.

漂白이나 褪色등의 變色은 光(主로 紫外線)의 作用에서 酸素의 影響으로 일어나며 비 등의 水分에 依하여

더욱促進된다. Frosting 現象은 Ozone 과 水分의 作用에 依해서 表面의 光澤이 없어지고 서리가 내린것 처럼 흰 모양을 生成한다.

또 Tire tread 에 Carbon black 이 浮出하거나 White sidewall 에 흰 粉이 나와서 손가락으로 건드리면 白墨을 만진 것과 같이 손가락에 粉이 묻는 現象이 일어날 때가 있다. 이것이 Chalking 現象이고 고무 表面이 酸化崩壞되어 充填劑가 表面으로 나오기 때문이다. 이 原因에 대해서는 確實한 結論이 나와있지 않으나 아주 微細한 Cracking 이 充填劑粒子的 가까이에서 일어나서 充填劑粒子和 고무 Segment 間의 結合이 갈라지기 때문에 充填劑粒자가 浮出되어 나오는 것이 아닌가 생각된다.

한편 Ozone 이 고무製品에 Cracking 을 일으키는 것은 옛날부터 알고 있었으나 大氣中の Ozone 과 같이 低濃度의 것이 作用해서 Cracking 을 일으키는 것을 알게 된 것은 그리 빠른 일이 아니다. 1926 年頃 Williams 가 “光에 비치지 않아도 늘린 고무의 表面에 Cracking 이 생기는데 이것은 Ozone 의 作用이다”라고 主張하고 늘리지 않은 고무는 Cracking 이 생기지 않는다고 하였다. 그後 Van Rossem 과 Talen 은 “光을 쬐인쪽 보다 뒤쪽이 더 Cracking 이 생기고 夜間에도 Cracking 이 생긴다”고하여 日光이 Cracking 形成의 絕對條件은 아니라고 했다. 그때부터 從來의 定說이던 “Cracking 은 光에 依해서 促進된 고무表面의 酸化作用이다”라는 생각이 後退하기 始作하여 Ozone 의 影響이 크게 Close-up 되었다.

Cracking 은 그 外觀上으로 보아 龜甲狀의 Cracking 과, 方向性을 가진 Cracking 으로 分類되고, 그 原因도 Cracking 은 光(波長 430 m μ 以下の 紫外線)이 酸化作用을 促進해서 일어나는 것이고 또 方向性을 가진 Cracking 은 늘린 狀態에서 Ozone 의 影響으로 일어나고 光에 依한 것이 아니라고 생각되어 區別되어 왔다. 그러나 Ossefort 와 Touhey 가 龜甲狀 Cracking 도 日光에 依한 酸化 Cracking 이 아니고 두 方向으로 부터 應力을 받으면 中央의 部分에는 各各의 方向으로 直角으로 Ozone cracking 이 生成하며 그 結果 龜甲狀 Cracking 이 된다고 하였고 어느 것이나 Ozone 의 影響으로 일어나므로 本質的으로는 同一한 것이라고 하였다.

이와같이 Ozone 은 日光의 影響보다도 고무製品의 老化에 重要な 役割을 하며 따라서 自動車의 增加에 依한 排氣 가스 的增加 또는 石油産業 등의 發展에 隨伴하여 Ozone 濃度가 每年 增加하는 傾向이 있는 오늘 Ozone 老化의 對策이 우리들에 附與된 큰 任務이다.

Ⅲ. 光에 依한 老化

고무를 含有한 高分子物質이 光에 露出되었을 때 그 性質이 變化하는 光老化의 現象은 物質이 光 Energy 를 吸收해서 活性化되고 그 結果로 生成하는 光化學反應의 所産이다. 이 老化現象에서 重要的 것은 空氣中에 있어서의 光酸化이고 酸素의 存在에 依해서 老化現象은 加速度의 으로 進行한다. 一般的으로 反應은 主鎖의 切斷, 再結合, 側鎖의 離脫, 不飽和結合의 減少 Carbonyl, Carboxyl, Hydroxy, Peroxy 構造 등의 增加가 일어난다고 傳해지고 있다.

酸素가 存在하지 않아도 고무溶液에 光을 비치는 것만으로 고무分子에 解重合이 일어나고 主鎖의 切斷에 依해서 部分的으로 橋梁役割을 하여 溶劑에 잘 溶解되지 않게 되는 때가 있다.

加黃고무의 屋外 暴露에 依한 老化는 아주 因子가 많아서 光에 依한 老化만이라고는 할 수 없으나 一般的으로 表面의 龜裂生成 및 고무質 變化에 있어서 變化現象에 對해서 光은 觸媒로서 作用하고 있다고 생각되고 있다.

加黃고무는 表面의 二重結合이 酸化되어 樹脂狀의 酸化生成物의 皮膜이 形成되고 이 皮膜이 두터워 질수록 脆化되고 고무表面은 Random 한 方向으로 龜裂을 生成한다. 皮膜이 두터게 되어 Cracking 이 깊어지는 速度는 形成된 皮膜에 依해서 고무가 光으로 부터 遮斷되어 保護되기 때문에 一旦 皮膜이 形成되면 뒤에는 徐徐히 늦어진다. 天然고무, SBR 또는 NBR 등과 같이 그 構造中에 二重結合을 갖는 고무는 光酸化를 받기 쉬우나 같은 二重結合을 갖는 고무라도 CR 은 光酸化에 對해서 抵抗性이 있고, 이는 二重結合을 갖는 炭素에 極성이 강한 鹽素가 結合되어 있기 때문에 二重結合이 不活性이 되어 反應性이 減少하기 때문이라고 傳해지고 있다. IIR 은 二重結合이 顯著하게 적으므로 光酸化에 抵抗性이 있고 한편 二重結合을 그 構造中에 갖지 않은 Hypalon, Thiokol, EPR 등은 더욱 光의 影響을 받지 않는다.

이와같은 光老化를 防止하는 方法으로서 光에 對한 保護와 酸化에 對한 保護와 酸化에 對한 抵抗性의 兩方을 考慮하지 않으면 안된다. 光으로 부터 保護하는 方法으로서 光의 透過를 遮斷할만한 充填劑를 配合하면 光의 影響을 防止할 수 있다. 充填劑로서 光의 遮斷效果가 보다 좋은 것은 Carbon black 이다. Calcium carbonate 나 White carbon 등과 같이 고무와 같은 程度의 屈折率을 갖는 것은 光의 遮斷 能力이 적어서 效果가 없다. 고무 보다도 屈折率이 높은 Titan white,

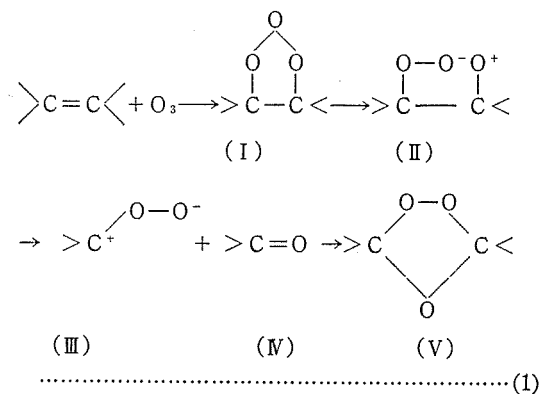
Zinc white 등은 比較的 效果가 있는 것으로 알려져 있으며 Titan white 에는 Anatase 型과 Lutyl 型이 있으나 光酸化에 對해서는 Lutyl 型이 좋고 着色顏料로서는 赤>紫>綠>黃>靑의 順으로 그 效果가 減少하고 靑色은 거의 效果가 없는 便이다.

酸化에 對한 抵抗性은 市販의 Amine 系 老化防止劑가 效果가 있고, Plastics 關係에 널리 使用되고 있는 紫外線 吸收劑는 고무에는 별로 使用되고 있지 않다.

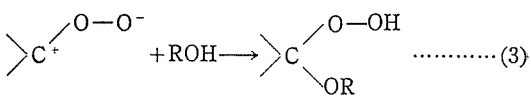
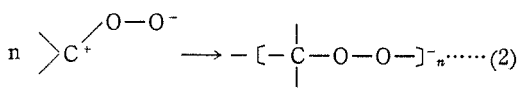
IV. Ozone 에 依한 老化

고무製品의 表面老化中 特히 Cracking 發生의 主原因은 앞에서 記述한 바와 같이 Ozone 에 있다고 생각되어 왔고 Ozone 老化의 機構나 그 防止方法에 對해서 많은 研究가 있었으며 總說도 많이 나왔다. 여기서는 簡單히 老化機構를 說明하고 後述하는 防止方法에 도움이 되도록 하겠다.

고무 其他 Olefine 系 化合物에 對한 Ozone 作用機構는 오늘날 다음과 같이 생각하고 있다.



Olefine 化合物의 二重結合의 求核的(Nucleophilic)인 性質을 갖는 炭素原子가 Ozone 分子中の 酸素에 依해서 親電子的(Electrophilic)인 作用을 받아서 反應하고 Ozonide (I)이 되나 (I)은 不安定하여 酸素-酸素結合으로 잘라져 兩性 Ion (II)이 되고 이것이 炭素-炭素結合으로 부터 電子를 끌어서 (III)과 같이 兩性 Ion 과 Aldehyde 또는 Keton 을 生成한다. 그래서 그 兩性이온(IV)이 Aldehyde 또는 Keton 과 再結合해서 安定한 構造가 되거나 (V) 또는 反應(2)와 같이 重合해서 Polymelic peroxide 를 生成하거나 反應(3)과 같이 活性水素를 含有하는 化合物과 反應해서 Hydroperoxide 를 生成하거나 또는 分子轉位에 依하여 Ester, Lacton, 酸 등을 生成해서 安定化한다고 여겨지고 있다.



Swern 은 Ethylene 結合의 求核的 性質은 分子中에 存在하는 基가 電子를 끌어 들이기 쉬우나 또는 電子를 밖으로 쫓는 것이 쉬우나에 依한다고 提示했다.

例컨데 Methyl 基와 같은 電子를 放出하기 쉬운 Radical 로 水素原子를 置換하면 Ozone 에 對한 反應速度가 增加하고 Halogen 과 같은 電子를 끌어 들이기 쉬운 Radical 로 水素原子를 置換하면 二重結合의 求核的 性質이 減少해서 Ozone 에 對한 反應速度는 減少한다. 卽 Ozone 은 Polybutadiene 보다도 Polyisoprene 과 容易하게 反應하기 쉽고 Chloroprene 과는 反應이 잘 안되는 것을 알 수 있다.

Ozone 은 應力이 걸려있지 않은 狀態에서도 二重結合을 가진 고무와 反應은 하지만 이 境遇에는 Cracking 이 생기지 않는다. 應力이 걸려있지 않은 SBR 加黃고무의 實驗에 依하면 Ozone 의 吸收速度는 初期에는 높고 時間에 따라 急激히 低下한다. 또 Ozone 과 고무의 反應速度는 고무중의 Ozone 의 擴散速度에 支配된다. Ozone 老化에 미치는 水分의 影響이 Gilbert 나 Tucker 에 依하여 應力을 받지않은 狀態에서 NR, SBR, CR, IIR 等에 對해서 檢討하였던 바 水分等 極性物質이 있는 狀態에서는 Ozone 의 吸收速度는 乾燥 Ozone 의 吸收速度보다도 NR, SBR, CR 에서는 顯著하게 크게되나 IIR 에서는 얼마 變化하지 않는다. 極性物質이 存在할 때는 고무가 乾燥한 Ozone 과의 反應에 依해서 생기는 Ozone 化한 고무의 膜이되지 않고 아주 다른 反應生成物을 生成하기 때문이라고 解釋된다.

이 反應이 反應(3)에서 나타낸 Hydroperoxide 와 같은 化合物일 것이다. Frosting 現象이라고 불리우는 것이 이 種類의 反應일 것으로 생각된다. 한편 Zuev 等은 水中에서 變形된 고무의 Ozone Cracking 은 同一 Ozone 濃度에서 空氣中에서 보다도 越等하게 甚히 일어난다고 하였고 이 傾向은 特히 NR, CR 과 같은 親水性의 고무에서 顯著하고 이들의 加黃고무의 表面은 疎水性의 Paraffin wax 等を 加하면 Cracking 이 빨리 發生하는 것으로서 高濕度에 있어서는 고무表面의 親水性을 增加할 수 있는 物質을 使用하면 좋다고 記述하고있다.

Ozone Cracking 의 生成에는 應力이 必要하고 Ozone 과 고무의 二重結合과의 反應에 依한 分子鎖 切斷이 그 主因이다.

고무加黃物의 表面의 二重結合에 分子鎖 切斷이 일어나고 切斷된 分子鎖가 그때 고무에 附與되어 있는

應力에 依해서 分離하고 微視的인 Cracking 을 生成하고 그것이 成長해서 巨視的인 Cracking 이 되는 것일 것이다. Braden 과 Gent 는 伸張한 加黃고무를 切傷하여 Ozone 中에 쪼여서 그 成長을 調査했다. <表 2>에 나타낸 바와 같이 IIR 와 CR 은 NR 나 SBR 보다 Cracking 의 成長速度는 훨씬 낮고 NBR 은 Acrylonitrile 의 量이 增加함에 따라서 Cracking 의 成長速度는 減少하나 그 減少의 程度는 Butadiene 에 基因한 不飽和度의 變化에서 豫測되는 것 보다 크다. 또 Ester 系 可塑劑 25 部를 加했을 때의 Cracking 의 成長速度와 別途로 試驗溫度의 上昇에 依한 成長速度의 變化로 보아 60/40

Butadiene/Acrylonitrile 共重合體와 IIR 가 可塑劑와 溫度의 影響을 받아서 Cracking 의 成長速度가 比較的 커지고 可塑劑와 溫度의 影響을 받지 않은 SBR 나 NR 의 Cracking 成長速度는 가까운 値가 된다. 이들 實驗 結果로부터 Braden 과 Gent 는 Cracking 의 成長速度는 Polymer 의 性質, 特히 Polymer 의 分子可塑性 (Molecular mobility)이 重要한 役割을 占하고 있다고 했다. 한편 加黃고무의 Ozone cracking 에 對한 抵抗性은 Ozone 과의 反應性의 難易보다도 加黃고무 表面의 Rheological 한 性質에 基因한다고 하는 생각이 Salomon 에 依해서 나왔다.

<表 2> 各種 加黃고무의 Crack 成長速度

加黃고무의 種類	Cracking 成長速度(mm/min)		
	2°C	20°C	50°C
(1) 可塑劑를 含有치 않는 加黃고무			
Natural Rubber	0.15	0.22	0.19
75/25 Butadiene/Styrene Copolymer (SBR)	0.13	0.37	0.34
82/18 Butadiene/Acrylonitrile Copolymer	—	0.22	—
70/30 Butadiene/Acrylonitrile Copolymer	—	0.06	—
60/40 Butadiene/Acrylonitrile Copolymer	0.004	0.04	0.23
Butyl Rubber (Polysarbutyl 400)	—	0.02	0.16
Polychloroprene (Neoprene GN)	—	~0.01	—
(2) Diethylhexyladipate 25 部를 含有하는 加黃고무			
Natural Rubber	—	0.26	—
75/25 Butadiene/Styrene Copolymer (SBR)	—	0.40	—
60/40 Butadiene/Acrylonitrile Copolymer	—	0.20	—
Butyl Rubber (Polysarbutyl 400)	—	0.24	—
Polychloroprene (Neoprene GN)	—	0.06	—

또 Braden 等은 Cracking 成長은 그에 必要한 應力이 存在하고 고무에 附與된 應力이 이것의 成長에 必要한 應力(臨界應力) 以下로 減少하면 Cracking 의 成長은 停止하는 것을 實驗에 依해서 밝히고 Ozone cracking 에 Energy 的인 생각을 하였다.

V. Ozone 에 依한 老化防止

고무製品에 耐 Ozone 性を 附與하기 爲해서는 다음 의 處理가 必要하다.

1. Polymer 의 選擇
2. 配合劑
3. 物理的인 Ozone 妨害物의 適用

이들 事項을 要求하는 고무製品의 性能에 따라서 適當히 配合함으로서 耐 Ozone 性이 優秀한 고무製品을 製造할 수 있을 것이다.

1) Polymer 의 選擇

Ozone 變化에 關해서 Polymer 의 研究가 Ossefort 나 Biggs 에 依해서 檢討되었던 바 Ozone 은 고무分子의 二重結合에 作用하므로 耐 Ozone 性を 附與할 Polymer 로서는 二重結合이 없을 것, 또는 二重結合이 적은 것이 必要하나 그것만으로는 充分치 않다. 多硫化고무 (Thiokol)나 Polyurethane 고무의 어떤 種類의 것은 飽和型이지만 耐 Ozone 性は 떨어지고 있다.

<表 3>에 各種 Polymer 의 耐 Ozone 性を 列舉하였다. <表 3>에서 Group (II)의 Polymer 는 特別한 Ozone 防止劑를 配合하지 않아도 Ozone 濃도가 50 ppm 程度 이면 30% 程度의 伸張時에 長時間 Ozone 間에 暴露해도 거의 Ozone cracking 이 생기지 않으나 Group (III)의 Polymer 는 Ozone 防止劑를 配合하지 않으면 耐 Ozone 性이 없다. 一般的으로 널리 使用되고있는 Polymer

〈表 3〉

各種고무의 耐 Ozone 性

	化 學 名	商 品 名
Group I. (本質적으로 耐 Ozone 性이 있는 것)	Acrylic ester-acrylonitrile	Acrylans
	Chlorosulfonated polyethylene	Hypalon
	2-(2'-Cyanoethoxy)Ethyl acrylate	Vyram
	Ethyl acrylate-chloroethyl vinyl ether	Hycar 4021
	Fluorinated silicone	LS-53
	Monochlorotrifluoroethylene-vinylidene fluoride	Kel-F Elastomer
	Poly (1,1-dihydroperfluorobutyl acrylate)	IF4(Poly FBA)
	Silicone rubbers	Silicone Rubbers
	Vinylidene fluoride-hexafluoropropylene	Viton A
	Ethylene-propylene copolymer	EPR
Ethylene-vinyl acetate copolymer	Levaprene	
Group II. (本質적으로 耐 Ozone 性이 良好하고 配合에 依하여 優秀하여 지는 것)	Brominated isobutylene-isoprene	Brominated butyl(Hycar 2202)
	Isobutylene-isoprene	Butyl Rubber(IIR)
	Polychloroprene	CR
	Polyurethane	Genthane S
Group III. (本質적으로 耐 Ozone 性이 떨어지고 Ozone 防止劑를 必要로 하는 것)	Butadiene-acrylonitrile	NBR
	Butadiene-acrylonitrile-carboxylic acid	Carboxylic Elastomer (Hycar 1072)
	Butadiene-styrene	SBR
	Butadiene-vinyl pyridine	Philprene VP
	cis-1,4-Polyisoprene	NR, IR
	Polybutadiene	BR
	Polysulfides	Thiokol
Polyurethanes	Adiprene B,C.	

는 거의 Group(III)에 屬하는 것이고 따라서 Ozone 防止劑가 不可缺의 것이 된다.

Chloroprene Rubber의 耐 Ozone 性에 影響을 미치는 因子에 對해서 Thompson 등이 研究했으나 特히 Chloroprene 고무의 耐寒性을 向上하기 爲하여 加하는 Ester系 可塑劑가 耐 Ozone 性을 나쁘게 한다고 한다. 이와같이 CR은 NR과 같은 程度의 二重結合을 갖지만 鹽素原子의 存在에 依해서 二重結合의 反應性이 적고 本質적으로 耐 Ozone 性이 있으나 可塑劑의 影響에 依해서 前述한 바와같이 加黃고무 表面의 Rheological한 性質이 變化하기 때문에 耐 Ozone 性이 나쁘게 될 것이다.

Isobutene-isoprene Rubber의 耐 Ozone 性은 不飽和度가 적은 것에 依한다. 따라서 IIR은 不飽和度의 差에 依해서 種類가 있으나 不飽和가 적은 것일수록 耐 Ozone 性이 좋은 것은 當然하다. 此外에 IIR은 加黃狀態에 依해서 耐 Ozone 性에 影響을 주고 Over Cures

나 Under Cures의 것은 耐 Ozone 性을 나쁘게 한다.

Nitrile-butadiene Rubber의 耐 Ozone 性은 含有量이 增加하면 좋게 된다.

NBR과 PVC樹脂를 混合함으로써 CR에 가까운 耐 Ozone 性을 얻을 수 있음이 Wilson에 依하여 提示되었다.

最近 開發되고 있는 耐 Ozone 性의 Polymer로서 Ethylene-propylene 共重合體나 Ethylene-醋酸 Vinyl 共重合體 등이 있다.

一般으로 널리 使用되고 있는 NR, SBR 등은 Ozone 防止劑를 뭘 수는 없다. Ozone 防止에 依한 耐 Ozone 性의 附與効果는 다른 配合劑에 依해서 影響을 받게 된다.

2) Ozone 防止劑

Ozone 防止劑에 對하여는 比較的 옛날부터 많은 研究者에 依하여 研究되어 왔다. 一般적으로 고무의

Ozone 防止劑는 芳香族 Amine 化合物이 效果가 있음이 알려져 있다. 처음에는 고무用 老化防止劑에 對해서 Ozone 防止效果가 檢討되었으나 그中에 耐 Ozone 性を 改善할 效果가 있는 芳香族 Amine 化合物에 2個의 基本的인 Type 가 있음을 알았다.

- NN'-置換-p-Phenylene Diamine 類
 - 1. 2-Dihydro-2. 2. 4-Trimethyl Quinoline 類
- (2-1) p-Phenylene Diamine 誘導體

Aniline 및 Diphenyl amine 은 SBR 에 對해서 耐 Ozone 性이 거의 없으나 Amino, Alkylamino, 或은 Arylamino Radical 이 Para 位置에 置換한 化合物 即 p-Phenylene diamine 의 誘導體는 좋은 Ozone 性を 나타낸다.

Cox 는 Shaw 等이 實驗한 Arylene diamine 類의 耐 Ozone 效果를 檢討한 結果 耐 Ozone 性에 미치는 化合物의 構造의 效果를 다음과 같이 매듭했다.

- ① Amino 基의 環의 數가 增加하면 效果는 減少한다.
- ② 環에 置換基를 가진 p-Phenylene diamine 類는 置換基를 갖지않은 化合物보다 效果가 떨어진다.
- ③ 窒素에 Aryl 置換基를 가진 化合物은 Alkyl 置換基를 갖는 것 보다 떨어진다.
- ④ 環에 Amino 基가 結合하면 para>ortho> meta 의 順으로 效果가 減少한다.
- ⑤ 窒素에 第2級 Alkyl 置換基를 갖는 化合物은 第一級 Alkyl 基를 가진 化合物보다 效果가 있다.

Thelin 과 Davis 는 N, N'-置換-p-Phenylene diamine 類의 耐 Ozone 性에 미치는 N-置換基의 性質을 研究해

서 N, N'-Diaryl-p-phenylene diamine 類는 N, N'-Dialkyl-p-Phenylene diamine 類 보다 떨어지고, N-Alkyl N'-Aryl-p-phenylene diamine 類는 Diaryl 型과 Dialkyl 型의 中間의 效果를 나타냄을 밝혔다. N, N'-Dialkyl-Phenylene diamine 類中에서는 N, N'-Disec-butyl-p-Phenylene diamine 이 優秀한 耐 Ozone 性を 나타내나 揮發性이 크고 또 毒性이 強하므로 實用되지 않고 있으며 N, N'-bis(1-methylheptyl)-p-Phenylene diamine 과 N, N'-bis(1-ethyl-3-methylpentyl)-p-Phenylene diamine 이 市販되고 있다. N, N'-dialkyl-p-Phenylene diamine 類를 Methyl 化하면 老化後의 耐 Ozone 性を 改良하고 고무에 對한 汚染度를 減少할 수 있음을 發見하였다.

N-Alkyl-N'-aryl-p-phenylene diamine 類中에서는 Isopropyl, sec-Butyl 等の 低分子量의 sec-Alkyl 基를 가진 化合物이 耐 Ozone 性이 優秀하다. 또 N-Alkyl-N'-Phenyl-p-Phenylene diamine 類의 N-Phenyl 基에 Alkyl 基를 붙이면 耐 Ozone 性이 增加하고 그 때 置換基의 位置가 Para 位이고 그 效果가 가장 크다고 한다.

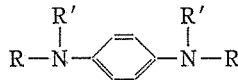
Cox 는 前述한 바와같이 N, N'-Dialkyl-p-phenylene diamine 類의 耐 Ozone 效果는 環에 置換基를 가지면 減少함을 示唆했으나 最近 Tucker 와 Veith 가 窒素原子에 Alkyl 基가 붙어 있지 않으면 Di 또는 Tetra alkyl 化한 p-Phenylene diamine 類는 Ozone 防止效果가 顯著한 것을 發見하였다.

<表 4>에 p-Phenylene diamine 系 Ozone 防止劑를 列舉한다.

<表 4>

p-Phenylene Diamine 의 誘導體

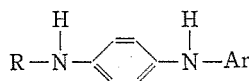
[I] N, N'-Dialkyl-p-phenylene diamines



R : sec-Alkyl or Cycloalkyl
R' : H or Methyl

- N, N'-Bis(1. 4-Dimethyl pentyl)-p-Phenylene diamine
- N, N'-Bis(1-Methyl heptyl)-p-Phenylene diamine(UOP 288)
- (N, N'-Di-sec-octyl-p-Phenylene diamine)
- N, N'-Bis(-Ethyl-methyl pentyl)-p-Phenylene diamine(UOP 88)
- N, N'-Dimethyl-N, N'-bis(1-methyl propyl)-p-Phenylene diamine
- N, N'-Dimethyl-N, N'-bis(1-methyl heptyl)-p-Phenylene diamine

[II] N-Alkyl-N'-aryl-p-Phenylene diamines

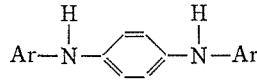


Ar : Aryl

N-Isopropyl-N'-phenyl-p-Phenylene diamine(3 C, 810 NA etc)

- N-(1-methyl propyl)-N'-Phenyl-p-Phenylene diamine(Flexzone 5 L)
(N-sec-Butyl-N'-phenyl-p-Phenylene diamine)
- N-(1-methyl heptyl)-N'-Phenyl-p-Phenylene diamine(UOP 688)
- N-Cyclohexyl-N'-Phenyl-p-Phenylene diamine(810, 4010 etc)

[Ⅲ] N,N'-Diaryl-p-Phenylene diamines

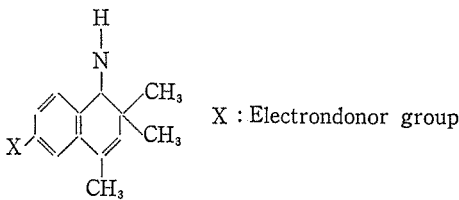


N,N'-Diphenyl-p-Phenylene diamine(DPPD. H. etc)

(2-2) 2.2.4-Trimethyl-1-dihydroquinoline
誘導體

6-Ethoxy-2.2.4-trimethyl-1.2-dihydroquinoline 이 耐 Ozone 性이 좋은 것은 옛날부터 알려져 왔다. Kilbourne 등은 SBR 中에 있어서의 2.2.4-Trimethyl-1.2-dihydroquinoline 의 耐 Ozone 性에 미치는 化學構造의 影響을 檢討해서 9-Ethoxy radical 을 가진 化合物에 對해서 3,4 位의 二重結合을 水素添加해도 耐 Ozone 性에 差는 없으나 上級 Amine 의 水素原子를 Methyl 基로 置換하면 耐 Ozone 性은 顯著하게 低下한다. 또 6-位에 여러가지 置換基를 붙여서 檢討한 結果 Alcoxy 置換體는 優秀한 耐 Ozone 性을 보이지만 t-Butyl t-Amyl, t-Dodecyl 基 등의 Alkyl 置換體는 그 效果가 低下한다. 6-位에 電子를 뺀 것과 같은 基의 存在가 耐 Ozone 性에 必要하고 Amino, Alkylamino, Dialkylamino 등도 耐 Ozone 性이 좋음을 말했다. <表 5>에 2.2.4-Trimethyl-1.2-dihydroquinoline 系 Ozone 防止劑를 列舉한다.

<表 5> Dihydroquinoline 誘導體



- 6-Amino-2.2.4-trimethyl-1.2-dihydroquinoline
- 6-Diethylamino-2.2.4-trimethyl-1.2-dihydroquinoline

- 6-Ethylamino-2.2.4-trimethyl-1.2-dihydroquinoline
- 6-Ethoxy-2.2.4-trimethyl-1.2-dihydroquinoline (AW)

Braden 과 Gent 는 p-Phenylene diamine 系 Ozone 防止劑는 Ozone cracking 을 넓이는데 必要한 臨界應力을 增加하고, 6-Ethoxy-2.2.4-trimethyl-1.2-dihydroquinoline 은 臨界應力에 無關하게 Ozone Cracking 의 成長速度를 減少한다고 하고 한편 King 등은 N-Isopropyl-N'-Phenyl-p-Phenylene diamine 과 6-Ethoxy-2.2.4-trimethyl-2.2-dihydroquinoline 의 併用效果에 對해서 實驗하고 各各 單獨으로 使用하는 것 보다 좋은 效果를 發揮함을 示唆했다.

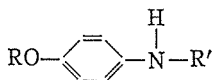
(2-3) 其他의 Ozone 防止劑

前述한 2 系統의 化合物外에 Karmitz 는 Dithiocarbamate 類 Sundate 類 등의 各種 Nickel 化合物을 評價하고 Nickel Isopropyl-Sundate 가 第一良好한 耐 Ozone 性을 갖는다고 한다.

또 Boucker 와 Tesquet 도 이 化合物을 研究하고 耐 Ozone 性과 同時에 老化防止劑로서의 效果도 認定했다. 今까지 記述해은 Ozone 防止劑는 어느 것이나 汚染性化合物으로서 白色 또는 着色性加黃고무에는 使用할 수 없다. 非汚染性 Ozone 防止劑는 오늘까지 汚染性인 N,N'-置換-p-Phenylene diamine 類에 따를만한 效果를 가진 化合物이 나오지 않으나 比較的 많은 研究가 이루어지고 있다. 非汚染性防止劑로서 尿素 또는 Thio 尿素의 誘導體가 效果가 있음이 알려졌고 Hodgkinson 과 Kendall 은 NR 加黃物에 對해서 Thio 尿素 置換體를 檢討하고 Di-n-Butyl, Di-n-Octyl-Thio 尿素가 Ozone 性에 效果가 있다고 하였다.

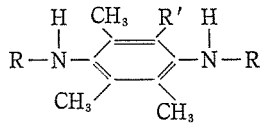
<表 6> 非汚染性 Type 의 Ozone 防止劑

[I] p-Alcoxy-N-Alkylanilins



- R : Methyl, Ethyl, Decyl
- R' : H, Hexyl, Octyl, Decyl

[II] Diamino-durenes



R : H, sec-Butyl, 5-Methyl-3-Heptyl
R' : Methyl, Ethyl, Butyl, Decyl

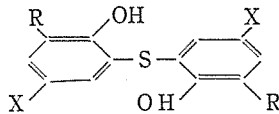
[III] N-Substituted thioureas.

- 1. 3-Dibutyl thiourea
- 1-(p-Ethoxyphenyl)-3-Phenylthiourea

[IV] N-Substituted ureas.

- 1-Cyclohexyl-3- α -naphthylurea
- 1. 1-Dicyclohexyl-1-3-phenylurea
- 1. 2-Naphthyl-3-phenylurea
- 1-(p-Ethoxyphenyl)-3-phenylurea

[V] Bis-Phenol Sulfides



R : C₄, C₈
X : Methyl, Isopropyl, Methoxy

2. 2'-Thiobis(6-t-Octyl-4-Methyl Phenol)

Phenol 系에서는 Bis-Phenol Sulfide 類가 非汚染性이고 耐 Ozone 效果가 있다고 傳해지고 있다. 그러나 非汚染性 Ozone 防止劑는 그 效果를 보아 汚染性的 防止劑보다 훨씬 떨어지는 現象이다. <表 6>에 各種 Ozone 防止劑를 列舉했다.

3) Wax 類

Wax 가 Ozone 防止劑로서 널리 使用되고 있다. Wax 가 Ozone 을 防止하는 機能은 고무製品의 表面에 Bloom 해서 고무와 Ozone 이 直接 反應하는 것을 妨害하기 때문이다. 따라서 Wax 가 耐 Ozone 性を 發揮하기 爲해서는 Wax 로서 다음과 같은 性質이 必要하다.

- ① 고무表面에 Blooming 할 것
- ② Bloom 한 Wax 層은 屈撓性を 가질 것
- ③ 適當히 伸張해도 Wax 層이 부서지거나 龜裂이 생기지 않을 것

Wax 類의 Ozone 에 對한 保護能力은 上記의 點에 關聯해서 Wax 自身の 物理的 또는 化學的 性質에 依한 것으로 생각된다. Microgleasetalin wax (Isoparaffin) 은 n-Paraffin wax 보다도 고무表面에의 擴散速度는 느리나 Blooming 한 Wax 層은 n-Paraffin wax 보다도 屈撓성이 좋고 Ozone 에 對해서 良好한 保護作用을 附與한다.

Ozone 防止의 目的으로 市販되고 있는 고무用 Wax 類는 거의가 Microgleasetalin wax와 n-Paraffin wax

와의 混合物이다.

Van Pull 은 NR 加黃物에 對해서 많은 Wax 類의 耐 Ozone 性を 檢討하고 Wax 의 物理的 및 化學的 性質이 耐 Ozone 性에 미치는 影響을 調査했다. 그에 依하면 Wax 는 그 分子量에 거의 關係없이 融點, 屈折率 및 側鎖의 量(Isoparaffin 의 量)이 어느 程度 耐Ozone 性에 影響을 미치는 것을 發見했다. 즉 우페로드法에 依한 融點이 65~72°C, 屈折率이 1.432~1.438 이고 30~50%의 側鎖를 갖는 것이 좋은 結果를 얻었다.

Wax 는 그 自身 고무表面에 Blooming 해서 Ozone 의 攻撃으로부터 고무를 保護하는 役割을 가짐과 同時에 Ozone 防止劑를 고무 表面에 運動시킨다. 따라서 Wax 類는 動的 條件下에서는 거의 그 效果를 나타내지 않는다. 이는 Blooming 한 Wax 層이 破壞되어 Ozone 의 侵入을 防止하는 防止壁이 되지 않기 때문이다.

4) 其他의 配合劑

Carbon black 은 그 種類, 粒子徑, Structure 및 加黃物의 物理的 性質에 關係없이 耐 Ozone 性에 影響을 끼치지 않는다고 한다. 그러나 이들의 結果는 Ozone 防止劑를 含有치 않은 境遇이고 Cox 가 Carbon black 을 含有하는 SBR 加黃고무에 對해서 N,N'-Bis-(ethyl-3-methyl pentyl)-p-Phenylene diamine 의 效果를 調査한 結果 Carbon black 의 種類에 依해서 抽出된

Ozone 防止劑의 量이 顯著하게 달라짐과 同時에 耐 Ozone 性에 差가 있다고 한다. 一般적으로 Thermal black 이나 Furnace black 은 거의 影響이 없으나 Channel black 은 Ozone 防止劑의 抽出量이 적고 耐 Ozone 性도 떨어진다. 抽出된 Ozone 防止劑의 量은 Carbon black 의 酸素含有量과 相關性이 있다. (그림 1) 이는 Carbon black 에 含有된 酸素와의 反應或은 Carbon black 과의 吸着 등에 依하여 Ozone 防止에 有效하게 作用하여 Ozone 防止劑의 量이 減少하기 때문 이라고 생각된다.

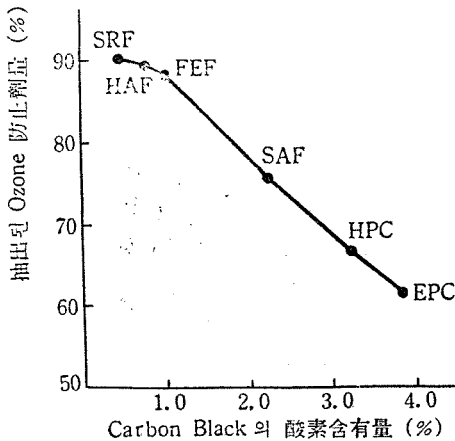


그림 1. Carbon black 의 酸素含有量과 Ozone 防止劑의 抽出量

Ozone 防止劑를 含有치 않은 NR, SBR 加黃고무에 對하여 耐 Ozone 性에 미치는 加黃系의 效果를 Van Pull 이나 Buswell 등이 檢討하여 Thiuram 系促進劑에 依한 加黃物이 耐 Ozone 性이 좋고 Guanidine 系 促進

劑가 가장 耐 Ozone 性이 떨어진다고 한다. 別途로 Ossefort 도 Thiuram 系에 依한 無硫黃 加黃이 耐 Ozone 性이 優秀하다고 示唆했다.

또 Buswell 등은 IIR 에 對해서 硫黃 加黃系와 Quin- oide 加黃系를 比較하고 靜的 Ozone 試驗에 있어서 Quinoide 加黃이 耐 Ozone 性이 좋다고 했다.

한편 Cox 는 Thiazol-S 加黃系에 미치는 N,N'-Bis (1-ethyl-3-methyl pentyl)-p-Phenylene diamine 의 效果를 Carbon black 의 境遇와 같이 檢討했다. Thiazol 의 配合量 및 硫黃의 配合量이 增加할 수록 N,N'-Bis -(1-Ethyl-3-methyl pentyl)-p-Phenylene diamine 의 抽出量이 減少 하고 耐 Ozone 性은 低下한다.

可塑劑 및 石油系 Process oil 은 CR, SBR, IIR 등에 多量으로 配合되면 Ozone 防止劑의 效果를 減少하고 耐 Ozone 性이 떨어진다고 한다.

5) 其他의 防止方法

고무製品을 直接 Ozone 에 露出되지 않도록 하기 爲 하여 紙類 또는 Plastics film 으로 고무製品을 包裝하 거나 耐 Ozone 性고무 또는 Plastics 의 屈撓性이 있는 Film 으로 表面을 塗裝하거나 或은 Ozone 溶液을 表面 에 塗布하거나 해서 Ozone 防止劑를 고무表面에 塗布 해서 Ozone 의 攻擊으로 부터 고무製品을 保護하려는 方法도 取해지고 있다. Ossefort 는 SBR, NBR 및 NR 加黃고무를 N,N'-Diocetyl-p-Phenylene diamine 의 50% Acetone 溶液에 2回 浸漬해서 그 耐 Ozone 性을 檢討하 여 미리 加黃고무에 같은 Ozone 防止劑를 3~5部 加 하여든 境遇 보다도 耐 Ozone 性이 優秀함을 示唆했 다. <表 7>

<表 7> Ozone 防止劑溶液의 塗布에 依한 耐 Ozone 性의 效果

고무種類	Ozone 防止劑 (N,N'-Diocetyl-p-Phenylene Diamine)	Crack 發生까지의 期間	
		Firestone weathering 裝置, 100±2°F Ozone 15±5pphm	屋外暴露 O-ring 試料
SBR	無	2 hrs	1 日
	50% Ozone 防止劑 Acetone 溶液에 2回浸漬	150 "	90 日
	3部 配合	36 "	18 日
NBR	無	2 "	—
	50% Ozone 防止劑 Acetone 溶液에 2回浸漬	15 "	—
	5部 配合	12 "	—
NR	無	5 "	—
	50% Ozone 防止劑 Acetone 溶液에 2回浸漬	>187 "	—
	5部 配合	4 "	—

Bergstron 은 美國 陸軍이 Tire 를 Ozone 으로 부터 保護해서 保管하기 爲하여 取해진 方法으로서

- ① PVC Coating
- ② CR Coating

③ Cover

등이 있음을 示唆했다. 그러나 PVC Coating 은 勞賃이 많이 들고 Film 의 두께를 調節하기 困難하며 6~8 個月 經過하던 PVC film 은 可塑性을 잃어서 딱딱하게 되거나 나쁘게 되는 缺點이 있다. 한편 CR Coating 도 CR 의 Film 은 PVC 보다도 屈撓性이 좋고, 좋은 耐 Ozone 效果를 갖지만 比較的 두껍게 塗布할 必要가 있다. 其他 Polyethylene, Craft 紙, Alumi 箔等으로 包裝하는 方法이 研究되었으나 勞賃이 비싸고 完全히 封하기가 困難하고 또 움직일 수 없게 되기 때문에 PVC 나 CR 의 Coating 보다 떨어짐을 알 수 있다. 結局 Cost 面을 考慮하여 長時間 고무製品을 保存하기 爲해서는 고무에 Ozone 防止劑를 配合하거나 아니면 Ozone 防止劑의 溶液을 고무表面에 塗布하는 方法이 가장 좋다고 볼 수 있다.

V. 耐候性 및 耐 Ozone 性 試驗方法

耐候性試驗과 耐 Ozone 性 試驗方法에 對하여는 ASTM, BS, Fedral Spec. 및 MIL Spec. 等の 規定에 對한 概要만을 記述하고자 한다.

1) 耐候性 試驗方法

(1-1) ASTM D 750~55 T

太陽光과 恰似한 波長分布를 가진 光源과 電流, 電壓의 調節, 槽內溫度 및 降雨 Cycle 의 Control 이 可能해야 하고 槽內溫度는 Black Panel 溫度計로 測定해서 $63^{\circ} \pm 3^{\circ}C$ 로 하고 試驗片은 幅 3 인치 길이 6 인치 두께 0.025~0.030 인치인 것을 使用한다. 光源은 ASTM D 749 에 依하여 修酸의 分解로 補正한다. 또 槽內에 Ozone 이 發生할 우려가 있으나 이는 NR 또는 加黃 고무를 25% 伸張해서 Ozone 龜裂의 有無를 檢査한다. 暴露前後의 引張試驗結果에 依한 物性變化를 比較함과 同時에 外觀의 變化 例컨데 變靛色, 龜裂, Blooming 等を 觀察한다.

(1-2) Fedral Spec. No. 601, 7311

Sun shine weather ometer 를 利用하고 試驗片을

10% 伸張해서 暴露한다. 槽內溫度는 $45^{\circ} \pm 5^{\circ}$ 로 한다. 外觀變化 物性變化를 본다.

2) 耐 Ozone 性 試驗方法

(2-1) ASTM D 1149

4~5 立方피트의 溶積을 가진 試驗槽內에 石英水 銀燈에 依하여 發生된 Ozone 을 送入한다. 內部空氣의 攪拌은 回轉翼直徑 6 인치 翼의 傾斜가 20~30 度の Fan 을 1700 rpm 의 回轉으로하고 內部的 風速을 2 ft/sec 로 하여 1 分間에 그 溶積의 3/4 을 循環시킨다. Ozone 濃度는 50 ppm, 溫度는 $50^{\circ}C$ 가 標準이다. 그러나 當事者間의 合意에 따라 條件을 選擇할 수 있다. 試驗片은 20% 伸張해서 24 時間 放置後 Ozone 槽內에 暴露한다. 試驗結果는 龜裂發生時間 또는 適當한 時間의 龜裂狀態를 觀察 記錄한다.

(2-2) BS 903 Part A 23(1963)

ASTM D 1149 와 거의 같으나 伸張率은 10, 20, 30, 50, 100% 로 하고 耐 Ozone 性이 弱한 것은 25 ± 5 , 強한 것은 100 ± 10 , 中間의 것은 50 ± 5 ppm 으로 分類하고 있는 것이 特徵이다.

(2-3) 其 他

ASTM D 1171 에는 自動車 工業部分品, MIL T 12459 A 에는 自動車用 Tire 의 試驗方法이 特別히 規定되어 있고 MIL T 12459 A 에는 靜의 外에도 動的 試驗을 하도록 되어 있다.

VII. 結 言

主로 Ozone 의 攻撃으로 부터 어떻게 해서 고무製品을 保護하고, 長期間保存할 수 있는나에 對하여 現在까지 알려져있는 여러가지 方法에 對해서 記述하였다. Ozone 老化的 機構 등이 아직 完全히 解明되어 있지 않은 點이 많고 또 防止方法도 經驗의인 것이 많으나 보다 效果가 큰 Wax 類나 Ozone 防止劑 (특히 非汚染性 Ozone 防止劑) 등 今後의 發達에 期待하면서 多少라도 參考가 되었으면 多幸으로 생각하겠다 (끝)