

고무老化現象의 理論과 實際 (II)

(타이어製品을 中心으로)

仁 荷 工 大

고 무 研 究 室

李 賢 五

차 례

1. 序
2. 大氣中の Ozone 의 生成論
3. 고무와 Ozone 과의 關係
4. Ozone Crack 의 發生 Mechanism
5. 伸長과 Ozone Crack 과의 關係
6. Ozone 老化에 미치는 모든 Factor
7. Ozone Crack 老化防止策
 - (1) 生고무의 境遇
 - (2) Blend Rubber 의 境遇
 - (3) 고무製品(自動車 Tire)의 境遇

6) Ozone 老化에 미치는 모든 Factor

伸長 또는 應力이 Ozone 老化에 決定的인 影響을 주는 事實은 이미 검토한바에 의거 明白히 되었으므로 其外의 要因에 對하여서 다시 살펴 보기로 하자.

i) Ozone 濃度

이것은 Crack 의 發生時間及 成長速度에 큰 影響을 주는 것이다. 一般의으로 發生時間의 對數(Logarithm)와 Ozone 濃度の 對數와의 關係는 直線이 된다. 高野氏等은 SBR 黃化고무伸長 試料의 應力緩和를 各種

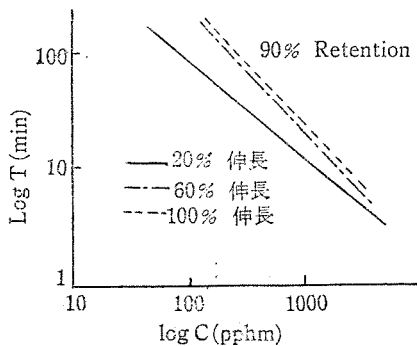


그림-6 一定緩和度에 대한 時間과 濃度와의 關係

Ozone 濃度에서 測定하고 同一한 緩和狀態에 到達되는 時間의 對數는 濃度와 直線關係에 있다는 것을 알게 되었다. 이것은 濃도가 Crack 의 發生에 關聯되는 事實을 나타내는 것이다. 그림 6은 20, 60, 100%의 各伸長과 함께 10%緩和에 到達되는 時間의 對數와 直線關係를 가지는 事實을 나타낸 것이다.

但 Thelamon-Meynard 氏는 Crack 發生時間과 濃度の 關係에 있어서 防止劑配合의 NR 와, SBR 따위는 좀 다르며 兩對數 Graph 에서는 直線關係를 얻지 못하였음을 報告하고 있다.

ii) 溫度的 影響

溫度的 影響은 材料의 Base polymer 及 配合에 의 하여 各各 달라서 明確치는 않다.

例로써 Thelamon-Meynard 는 Crack 發生時間과 濃度와의 關係를 표 3과 같이 報告하고 있다.

표 3에 의하면 NR 나 SBR 의 Crack 發生時間은 濃도에 對하여는 그리 影響을 받지 않는다. 오히려 濃度の 增加에 따라 Crack 發生時間이 길어지는 것이다.

표 3 Crack 發生時間과 濃度
50 pphm, 20% 伸長

	NR	SBR	NR+UOP	CR	IIR
20°C	0.5	0.5	4	112	71,000
40°C	1	0.5	22	—	308
50°C	1	0.75	16	160	399

防止劑配合에서는 明白히 溫度上昇과 함께 發生時間이 늦어진다. 이것은 防止劑의 擴散 移動이 溫度上昇에 의하여 促進되고 保護膜이 보다 빠르게 만들어지는 데 기인한다. 한편 IIR 은 溫度에 特히 敏感하며 40°C 에서는 크게 弱화되는 것이다.

Braden 氏 及 Gent 氏等은 單一 Crack 의 成長速度를 測定하고 표 4를 얻었다.

표 4에 의하면 20°C 에서 Crack 成長速度는 NR 과 SBR 은 빠르며 NBR 과 CR 및 IIR 은 느리다. NBR

표-4 Crack 成長速度 mm/min

	2°C	20°C	50°C
NR	0.15	0.22	0.19
SBR	0.13	0.37	0.34
NBR	0.003	0.04	0.23
IIR	—	0.02	0.16
CR	—	~0.01	—
NR+DOA 25PHR	—	0.26	—
SBR+	—	0.40	—
NBR+	—	0.20	—
IIR +	—	0.24	—
CR +	—	0.05	—

1. 15mg Ozone/l

과 IIR의 兩者만은 溫度와 可塑劑에 對하여 敏感하다.

이러한 結果로 보아 切斷分子鎖末端的 分離에 대하여 polymer의 分子移動性이 重要な 役割을 하고 있을 을 推定할 수 있다. 一般的으로 Ozone Crack은 T. gr 以上에서는 發生하나 室溫보다 低溫일 때에는 漸次數도 적어지고 成長도 늦게 되며 溫度가 上昇되는데 따라 數는 증가하고 깊은 Crack을 나타낸다.

그러나 표 4에 나타나는 바와 같이 polymer에 따라 大端히 다른 것이다.

iii) 日光

高野氏等은 數年前에 SBR 白色黃化고무를 伸長屋外에 暴露시켜 直射日光下와 그림자下에서 관찰한 결과 前者는 Crack이 發生하지 않고 後자의 경우에만 Crack이 發生한 것을 보고 奇異한 感을 느껴 報告한 일이 있다고 한다.

그뒤 몇편의 文獻에서도 同一한 現象이 發見되었음이 發表되었다. 즉 Crabtree氏와 Buswell氏 두분의 報告가 그것이다.

白色고무에서는 日光의 紫外線에 의하여 빠르게 酸化促進이 되어 樹脂皮膜이 表面에 形成되고 Ozone의 침투를 妨害한다. 그러므로 Ozone 濃度가 특히 낮은 大氣中の 日光下에서는 Ozone은 存在하기 어렵게 되는 것이라고 解釋된다. Buswell氏는 表面의 樹脂狀皮膜이 緩和되기 때문에 Ozone Crack은 生成되지 않는다고 말하고 있다.

어느 경우이고 閤에 淡色配合黃化고무 製品으로써 屋外暴露되는 것은 試驗 결과의 評價와 달라질 念慮가 있을을 注意하지 않으면 아니된다.

iv) 動的歪

고무製品은 動的으로 歪를 反復하던 酸化疲勞에 根源을 가진 Crack과 Ozone Crack을 生成한다.

이 兩者의 區別은 明白치는 않지만 動的 條件下에서의 Crack 發生과 成長은 靜的 조건하에서의 그것보다

는 顯著히 빠르다.

生成된 Ozone 化合物의 膜이 運動에 의하여 破壞되고 늘 새로운 고무表面과 未反應의 防止劑가 Ozone과 接觸되기 때문에 防止劑의 消耗과 Crack의 發生 및 成長이 當然히 빨라지게 되는 것이다.

v) 溫度

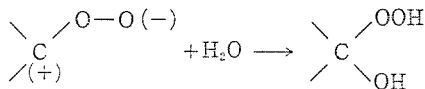
伸長고무에 대한 溫度의 영향은 明白치 않으나 Tucker氏는 未伸長고무(NR, SBR, CR, 어느 것이든지 共히 Sponge 고무)를 높은 溫度의 Ozone 氣流中에 放置하였을 때의 Ozone 吸收를 測定한 결과 그림 7을 얻었다.

이러한 고무의 경우 高溫度條件下에서는 Ozone의 吸收가 크고 乾燥狀態에서는 吸收量이 低下되는 것은 明白한 事實이다.

IIR에서는 水分의 영향이 전혀 나타나지 않았다. 顯微鏡으로 觀察한바에 의하면 高溫度條件下에서는 表面의 老化는 보다 빨리 進行되고 고무의 種類에 의하여 外觀이 變化되었다. 또한 水分이 있는 경우의 Ozone 化合物은 Acetone에 可溶이었다.

水分이 存在하면 2章의 (VII) 型의 Ozone 化合物이 만들어지는 것이라고 생각된다.

α-Hydroxy-Hydroperoxide의 生成은 Ozone과 고



무에 의한 切斷分子鎖末端的 分離를 意味하고 再結合에 의한 Ozonide 膜의 生成이 Ozone의 吸收를 妨害하는 것은 乾燥條件下에서와 다른 點이다. 그리하여 高溫度條件下에서는 Ozone 吸收가 增加하게 되는 것이다.

고무製品을 濕氣가 많은데 放置해두면 Ozone의 作用으로 表面은 光澤을 잃어 버리고 마치 서리가 내린 것과 같이 엷은 白色의 模樣을 나타내게 된다. 이 現象은 Frosting이라고 불리운다.

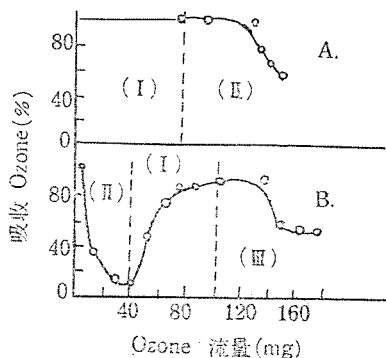


그림 7, 고무의 Ozone 吸收에 주어지는 溫度의 영향 (I) 100% RH (II) 乾燥狀態 (III) 50% RH

上記 Hydroxide 는 특히 高溫에서 빨리 分解되어 Radical 을 生成하여 自動酸化反應을 일으킨다. 즉 Ozone 을 觸媒로 하는 酸化生成物이 Flosting 現象의 原因이라고 생각된다.

7) Ozone Crack 老化防止策

고무製品的 Ozone Crack 抵抗性은 많은 要因에 의하여 影響을 받으나 重要한 要因을 열거하면

- i) Ozone 濃度
- ii) 製品的 使用狀態에서의 應力 또는 歪
- iii) 使用되는 polymer 의 化學的性質
- iv) 配合處方
 - a) 化學的 防止劑 또는 wax 의 存在
 - b) 充填劑의 type 또는 性質
 - c) 可塑劑의 含量
 - d) 暴露溫度
 - e) 黃化狀態

上記中の 濃度, 歪, 溫度等に 對하여는 既述하였으므로 여기에서는 主로 polymer 와 防止劑를 除外한 配合에 있어서의 耐 Ozone 性에 對하여서만 檢討하는 同時에 Ozone Crack 의 防止法에 對하여 略述코져 한다.

1) 生고무의 경우

Ossefort 氏는 耐 Ozone 性을 3가지로 分類하였다.

- a) 本質的으로 Ozone 抵抗性이 있는것

即 Ozone 이 고무分子의 二重結合에 作用하기 때문에 耐 Ozone 性 polymer 로써의 必要條件은 二重結合이 없거나 特別히 적어야 될 것이다. 이 Group 에 屬하는 것으로는 弗素고무, SR, polyacryl 고무, Hypalon, Ethylene 식초산 vinyl 고무(EVA), Ethylene propylene 고무 (EPM), EPDM 따위가 있다. 이 Group 의 것은 本質的으로 耐 Ozone 性이 있으므로 配合劑나 防止劑에 따라 左右된다.

b) 本質的으로 耐 Ozone 性이 良好하나 配合劑의 選擇에 의하여 左右되는 고무, 이 Group 에 屬하는 것으로는 IIR, 臭素化 Butyl 고무, CR, Polyurethane (Gentanes) 따위이다. 이들은 特別히 防止劑를 配合하지 않아도 Ozone 濃도가 50 ppm 程度이던 30% 伸장시켜 長時間 Ozone 에 폭트시켜도 Crack 을 生成치 않는다.

可塑劑 따위의 大量混合은 Crack 의 原因이 된다. 또한 CR 따위에서는 酸化防止劑의 有無는 大端히 耐 Ozone 性에 影響을 준다.

c) 本質的으로 耐 Ozone 性이 劣等하여 Ozone 防止劑를 必要로 하는것

이 Group 에 屬하는 것으로는 NR, IR, SBR, NBR

따위와 Thiocol, Polyurethane 의 一部 (Adiprene B.C) 等이다.

다음에는 主要名種고무의 耐 Ozone 性에 對하여 簡單히 이야기 해보자. 표 5에 各種純고무配合 (無老防參照)의 耐 Ozone 性을 表示한다 (표 14 Ozone Crack 의 等級別을 參照).

A; NR, SBR, NBR 의 耐 Ozone 性

이것들은 IR 及 BR 과 더불어 거의 同等한 耐 Ozone 性을 가지고 있으며 伸長屋外暴露시켰을 경우 數日內에 肉眼으로 볼 수 있는 Crack 이 생긴다. 그렇기 때문에 必然的으로 防止劑를 必要로 한다. NR 은 低濃度의 Ozone 에 伸長노출되었을 때 一般的으로 다른 合成고무보다도 Crack 의 發生이 빠르나 그 成長은 比較的 늦거나 아주 적으며 낮은 Crack 이 많이 생기는 傾向이 있다.

이에 反하여 SBR, NBR 따위는 좀 Crack 의 發生은 늦으나 NR 에 比하여 큰 Crack 이 생기기 쉽고 成長도 빠르므로 Crack 은 발과 같은 形狀이 된다. 그렇기 때문에 實害는 NR 에 比하여 SBR, NBR 따위의 合成고무쪽이 큰 것이다. 그러나 防止劑로부터 NBR 은 保護되기 쉽다. 이 점이 NR 보다도 優秀한 점이다. NBR 은 Acrylonitril 含有量이 많을수록 耐 Ozone 性은 良好하나 反對로 防止劑에 의한 保護效果는 적은 것이다. 또한 NBR 의 경우 製品은 耐油性을 生命으로 하는 것이 많기 때문에 기름이나 溶劑의 影響을 받고 防止劑가 抽出되는 것을 생각하지 않으면 안된다.

이 경우 表面의 防止劑의 濃度を 적게 하는수도 있다. 故로 化學防止劑나 wax 로써는 充分치 못하다.

結局 上記各種고무는 耐 Ozone 性을 改善하는 데에는 適當한 防止劑의 選擇과 防止劑效果를 減殺치 않도록 適切한 配合을 하는 것이 重要한 것이다.

充填劑나 Carbon Black 따위는 그다지 고무의 耐 Ozone 性에 效果를 주는것은 아니나 防止劑配合에 있어서 防止劑의 어느 種類는 Carbon Black 에 吸着되어 防止效果가 減殺되는 경우도 있기 때문에 注意하지 않으면 안된다.

Carbon Black 에서는 Channel 系가 이에 該當하며 Furnace Black 은 이러한 걱정은 없고 Thermal Black 이 第一適合하다고 한다.

이것은 Carbon Black 에 含有되어 있는 酸素와의 反應과 Carbon Black 에 의한 吸着 때문에 防止劑效果가 減殺되는 것이라고 Cox 氏는 생각하였다.

黃化系의 影響에 對해서는 無防止劑配合인 NR, SBR 에서 Van Pul 氏나 Buswell 氏가 研究한바로는 Thiuram 系 促進劑에 의한 耐 Ozone 性이 우수하고 guanidine 系 促進劑는 劣等하다고 한다. 또한 Ossefort 氏

는 Thiuram 無 黃化 고무가 耐 Ozone 性이 우수하다고指摘하고 있다. 그러나 Cox 氏는 防止劑配合(UOP 88)의 경우에는 Thiazol 系促進劑-黃의 黃化物은 無黃 Thiuram 黃化보다 훨씬 우수하다고 한다. guanidine 系促進劑는 이 경우에도 不良이다. 結局 黃化系의 영향은 防止劑의 有無에 의하여 變化되므로 注意가 必要한 것이다.

黃化狀態는 그다지 耐 Ozone 性에 큰 영향을 주지는 않으나 黃化不足이 多少 耐 Ozone 性에 良好한 效果를 준다.

可塑劑, 軟化劑의 영향은 注意를 要하나 SBR 黃化 고무에는 最近에 可塑劑가 많이 使用되므로써 그 效果가 減殺된다. Ester 系可塑劑는 特別 效果가 크지만 NBR 에서는 軟化劑, 可塑劑의 效果는 不明白하다고 한다. SBR 의 黃化 고무는 DOPD 가 3PHR 含有된 것으로써 37.5 PHR 의 石油系軟化劑를 配合한 것은 大氣中에서 20%로 伸長시켰을 경우 6個月만에 Crack 이 發生하는데 反하여 無軟化劑配合物은 46個月이 되어도 發生치 않았다고 한다.

표-5 各種純고무의 耐 Ozone 性

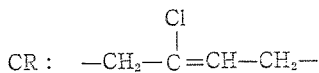
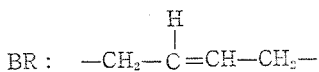
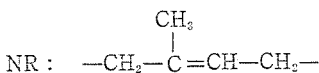
Sample	時間	1	2	3	5	7	10	12	16	20	26	32
SER	20'	B-3	A-4	A-4	A-5	A-6	A-6	—	—	—	—	—
	143° × 30'	A-3	A-4	A-4	A-5	A-5	A-6	—	—	—	—	—
	60'	A-3	A-4	A-4	A-4.5	A-5	A-6	—	—	—	—	—
CR (WRT)	10	1	1	1	1	1	B-2	B-3	B-3	B-4	A-3	A-5
	20	1	1	1	1	1	B-2	B-2	B-3	B-3.5	A-3	A-4
	141° × 30	1	1	1	1	1	B-2	B-2	B-3	B-3.5	A-3	A-4
	40	1	1	1	1	1	B-2	B-2	B-2	B-3	A-3	A-4
	120	1	1	1	1	1	B-2	B-2	B-2	B-3	B-3	B-4
NBR	10	B-2	B-2	B-3	B-3	B-3	A-5	—	—	—	—	—
	20	C-2	B-2	B-3	B-3.5	B-4	A-5	—	—	—	—	—
	143° × 30	C-2	B-3	B-3	A-4	A-4	A-5	—	—	—	—	—
	40	B-2	A-3	A-4	A-4	A-4	A-5	—	—	—	—	—
	120	B-2	A-3	A-3	A-4	A-4	A-5	—	—	—	—	—
IIR	10	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	20	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	143° × 30	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	40	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	120	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

註 : Concentration of Ozone, 50 ± 5 pphm, 32°C, 200% 伸長

B) CR 의 耐 Ozone 性

CR 은 分子構造上 不飽和 2重結合을 가지고 있으나 耐 Ozone 性이 良好한 것은 Cl 基의 立體的 障害 效果 때문일 것이라고 한다.

NR, BR, CR 을 分子構造上으로 比較하면 下記와 같다.



一般的으로 Ethylene 系 化合物의 求核特性은 分子

中的 電子放出基 또는 電子吸引基의 存在 및 配位에 의하여 영향을 받는 것이다. 例를 들면 H 原子를 CH₃ 와 같은 電子放出基로써 置換시키면 反應速度가 커지고 Cl 과 같은 電子吸收基로써 置換시키면 2重結合의 求核性이 減少되고 反應速度가 低下된다. 이 原理를 上記 3種의 고무에 適用시켰을 때 Ozone 과의 反應 속도 또는 NR 가 BR 보다 크며 CR 은 反應이 대단히 느리게 일어나는 것을 發見할 수 있다.

그러나 이 說의 適用의 可否에는 疑問點이 있다. CR 과 Ozone 과의 反應을 Ozone 의 吸收速度로써 測定하면 固相에서나 液相에서나 극히 용이하다고 報告되어 있다.

Salomon 氏에 의하면 CR 의 耐 ozone 性은 Ozone

에 對한 反應 | 純 고무는 事實적으로 아 니고 오히려 揮한다.

고무 表面의 Rheology 的 性質에 의한 것이라고 한다.

이것은 Ozone 에 反應되어 生成된 切斷分子鎖의 分離가 CR 의 경우에는 느리기 때문이라고 생각된다.

CR 의 耐 Ozone 性은 配合에 의하여 큰 영향을 받는다. 酸化防止劑 및 Crack 防止劑도 耐 Ozone 性을 相當히 向上시키기 때문이다. 또 CR 의 耐寒性 向上을 위하여 必要한 Ester 系의 可塑性은 耐 Ozone 性을 不良하게 하는 것이다. 一例를 들면 25 pphm 에서 Roop 法(約 20% 伸長에 相當됨)에 依한 暴露下에서는 無可塑劑의 CR 이 18個月이 되어도 Crack 을 發生치 않았는데 反하여 25 PHR Ester 系可塑劑를 含有한 CR 은 6時間만에 가는 Crack 을 發生하였다고 報告되었으며 防止劑 wax 및 黃化防止劑를 混合시킨 것은 18個月이 되어도 Crack 이 發生되지 않았다고 한다.

C) IIR 의 耐 Ozone 性

IIR 의 耐 Ozone 性은 明白히 不飽和度가 낮은데 있다고 생각된다.

市販 IIR 은 不飽和度가 높은 것일수록 耐 Ozone 性이 낮은 것이다. 黃化系에서는 guinoid 黃化系가 黃化系에 比하여 靜的 Ozone 抵抗性이 우수하다고 報告되어 있다. 그러나 이 고무에서 第一重要的 것은 黃化狀態의 可소劑에의 영향이며 過黃化和 未黃共히 耐 Ozone 性이 낮은 것이다. 또한 可소劑도 不良한 것이다.

Wax 나 防止劑를 使用하였더라도 耐 Ozone 性의 改善은 되나 本質의 으로는 必要치 않은 것이며, 이것을 使用치 않고 Ozone 抵抗性을 強하게 하는 것이 要望되기 때문이다.

D) 耐 Ozone 性의 向上法

Ossefort 의 分類에 따르면

i) Polymer 의 選擇

ii) 物理的인 妨害物의 適用

- a) 包裝... 종이 또는 Plastic film
- b) 塗膜... 耐 Ozone 性 고무나 Plastic 의 溶液塗布
- c) 化學的인 膜... 溶劑에 Ozone 防止劑를 용해시킨다.

iii) 配合劑... 防止劑나 wax 의 配合

- iv) 貯藏中에 歪가 생기지 않는 狀態로 保管할 것.
- v) 낮은 Modulus 또는 높은 永久歪의 고무

以上中 特히 ii) 의 b) 및 c) 가 滋味있는 것이다.

Ozone 은 表面反應이므로 表面을 耐 Ozone 性이 強하고 可撓性이 큰 皮膜으로 싸던 保管時에도, 使用時에도 效果가 있다. 一例는 Neoprene 이나 Hypalon 或은 Urethane 고무 등으로 一般用 고무의 表面을 被復하는 일을 흔히 볼 수 있다.

靜的인 歪의 使用狀態에서는 c) 法도 效果를 特히 發

이러한 方法은 고무加工法의 進歩와 함께 今後發展되리라고 생각한다.

그러나 이곳에 더 添言코져 하는 것은 Polymer Blend 에 의한 耐 Ozone 性의 向上이 第一實用的이라는 點이다.

II) Blend Rubber 의 경우

前章에서 이미 말한바와 같이 一般用 고무는 普遍的으로 耐 Ozone 性이 적으므로 wax 防止劑 따위가 使用되며 耐 Ozone 性을 더욱 強하게 한다든지 或은 動的인 歪의 條件下에서의 耐 Ozone 性을 強하게 하기 위하여는 이것과 混合性이 良好하고 耐 Ozone 性도 좋은 第2의 Polymer 를 Blend 시키는 것이 實用的으로 잘 行해지고 있다.

物理, 化學 어느面으로 보아도 이것은 興味가 있는 것이다.

特히 요사이 自動車部分品 따위에서 防止劑配合 고무를 使用치 못하는 일이 있다. 그 理由는 防止劑의 Bloom 이 塗料面을 汚染시키기 때문이라고 한다. 그리고 白色이나 明色配合에서는 現在까지 效果的인 非汚染性防止劑가 없는 狀態이기 때문에 特히 Polymer blend 의 必要性이 痛感된다. 또한 防止劑의 어느것은 毒性이 있어 使用上의 問題點이 있는 實情이다.

但 高野氏는 毒性問題에 대하여는 未詳이나 이와같이 考察하면 Polymer blend 에 의한 耐 Ozone 性의 改良은 今後 크게 發展되리라고 생각된다.

以下에서는 主要한 Blend 에 대하여 檢討코져 한다.

A) NR (其他의 一般 고무)와 CR Blend 系

一般用 고무의 耐 Ozone 性을 CR Blend 에 의하여

표-6 NR 과 CR 과의 Blend

NR		CR	
NR(Rss #1)	100	Neoprene CR	100
Zno	5	Zno	5
Stearicacid	1	Stearicacid	1
Nocceller M	0.8	Mgo	4
S	2.5	Nocceller-22	0.5
Nocceller D	1	Nocrack D	1
Carbon MT	50	Carbon MT	50
IPPD	3		
Sunoco wax	3		
合 計	165.3	合 計	161.5

	A	B	C	D	E
CR	0	25	50	75	100
NR	100	75	50	25	0

註: 黃化 141°C × 30mm

向上시키는 것이 實用的으로 행하여 지고 있다. 그러나 이系는 NBR+PVC系와는 달라 Micro不均一分散系이며 混和되어 있는 것같이 보여드 세밀히 관찰하면 서로 分離가 되어 있음을 발견할 수 있다. 高野氏의 報告에 의하면 NR+CR系는 明白히 서로 分離가 되어 있고 NR或은 SBR, BR 따위의 連續相中에는 兩相

이 限界相溶된 島相(不連續相)이 不均一하게 分散되어 있는 系가 있다는 것을 推定할 수 있다.

故로 相溶性이 良好한 系와 같이 耐 Ozone 性의 改善이 잘 되지 않는다. 그러나 實用的으로는 充分히 滿足할 수 있는 耐 Ozone 性を 나타낸다. 표 6은 配合를 표 7은 靜的 耐 Ozone 性を 나타낸 것이다. 이 配合에

표 7 NR과 CR의 Blend의 耐 Ozone 性(靜的)
Ozone 濃度 50±5 pphm 溫度 32±1°C

配合	伸長	2	4	6	8	10	14	20	30	40	
A	10	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	20	1	1	1	1	1	1	1	EC-3	EB-3	
	30	1	1	1	1	1	1	1	EB-2	EA-2	
	40	1	1	ED-3	ED-4	ED-5	ED-5	ED-5	ED-5	EC-5	EB-5
	50	EA-3	EA-3	EA-4	EA-4	EA-5	EA-5	EA-5	EA-5	EA-5	EA-5
B	10	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	20	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	30	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	40	1	1	1	1	1	1	ED-5	EC-1	EC-5	
	50	1	EC-3	EC-4	EC-5	EC-5	EC-5	EC-5	EA-5	EA-5	
E	10	1	1	1	1	1	1	D-3	C-3	C-3	
	20	1	1	1	1	B-3	B-3	B-4	A-5	A-5	
	30	1	1	B-2	B-3	B-3	B-4	A-4	A-5	A-5	
	40	1	1	A-2	A-3	A-3	A-4	A-4	A-5	A-5	
	50	1	1	A-2	A-3	A-3	A-4	A-4	A-5	A-6	
C		1	1	1	1	1	1	1	1	1	
D		1	1	1	1	1	1	1	1	1	

서 特別 注意할 것은 NR Batch에 IPPD 3PHR, wax 2PHR을 加해주고 있다는 것이고 이 配合는 CR과 거의 같은 程度의 耐 Ozone 性を 가지고 있다. 그러나 CR Batch에는 防止劑가 混和되어 있지않다. 그리하여 A~D까지의 黃化 고무에는 IPPD와 Wax가 各各量은 다르나마 混入되어 있고 E의 CR 單獨黃化 고무에 한해서만은 防止劑가 配合되어 있지않다. 叙述한 것을 念頭に 두고 표 7을 보면 靜的歪는 E가 最不良이다. C 및 D의 Blend系가 第一良好한 것은 CR에도 防止劑의 效果가 全的으로 나타났기 때문이라고 생각된다.

B도 良好하며 끝部分에만 Crack이 나타나고 30% 以下の 伸長에서는 40時間後에도 全然나타나지 않는다. 이것은 CR 하나만에 防止劑가 含有되었거나不然이면 NR Batch로부터 防止劑를 除去하여 Blend에 의한 NR의 耐 Ozone 性 效果가 더 明白히 나타나게 된 것으로 推測된다. 그러나 NR/CR(75/25 또는 50/50) Blend系의 耐 ozone 性は 良好한 것이다. 또한

CR의 立場에서 보면 Cost輕減의 意味에서 NR을 25 또는 50部 넣은 Blend系도 有効하며 防止劑를 使用하면 CR의 無防止劑配合物보다 耐 Ozone 性이 良好한 것을 알 수 있다. CR의 耐 Ozone 性は 酸化防止劑及 Ozone 防止劑의 添加에 의하여 大端히 增加되는 것은 Thelamon Meynard의 報告에서도 明白히 나타나고 있다. 다시 Blend系의 動的耐 Ozone 性を 표 8에 나타낸다. 이표에 의하면 明白히 E와 D及 C가 優秀하여 動的歪 밑에서는 Neoprene의 耐 Ozone 性이 卓越한 것이다.

以上으로써 Blend系는 耐 Ozone 性이 良好한 것을 알게 되었다.

이系의 問題는 50/50 黃化物의 物性이 不良한 點이다. 즉 引張強力은 A-E의 順으로 250, 203, 127, 135, 及 180 kg/cm² 이었다.

이것은 Blend系의 共黃化가 不充分한 것과 그의 2相分離 때문이다.

故로 物性を 重視할 때에는 NR의 耐 Ozone 性向上

표 8 : 動的試驗(NR 과 Neoprene 의 耐 Ozone 性)
Ozone 濃度 50±5 pphm 溫度 32±1°C

配合	E%	1 hr	2 hr	3 hr	4 hr	5 hr	7 hr	10 hr	13 hr	15 hr
A	20	1	A-2	EA-4 A-2	EA-4 A-2	EA-4 A-3	EA-4 A-3	EA-4 A-3	EA-5 A-5	EA-5 D-4
	50	A-2	A-2	A-2	A-3	A-4	A-5	A-5	A-5	D-5
B	20	1	D-2	EA-4 C-2	EA-4 C-2	EA-4 C-2	EA-5 A-4	EA-5 A-4	EA-5 A-5	EA-6 A-5
	50	A-3	A-3	A-4	A-4	A-5	A-5	EA-6 A-5	EA-6 A-5	EA-6 A-6
C	20	1	1	1	1	1	EA-2 C-2	EA-3 C-2	EA-3 C-2	EA-3 B-2
	50	1	1	1	1	EA-2	EA-2	EA-2	EA-2	EA-3
D	20	1	1	1	1	1	EA-2	EA-2	EA-3 A-2	EA-3 A-2
	50	1	1	1	1	1	EA-2	EA-3	EA-4	EA-4
E	20	1	1	1	1	1	EA-2	D-2	A-2	A-2
	50	B-2	A-2	A-2	A-3	A-3	A-3	A-3	A-4	A-5
A'	20	A-5	A-6	A-6	A-7	A-7	A-7	A-7	A-7	A-7
	50	A-6	A-6	A-6	A-6	A-6	A-6	A-7	A-7	A-8

에는 CR 25 部 程度가 所要될 수 있다.

B) SBR (其他一般 고무) + EVA

Ethylene 식 초산 Vinyl 共重合體인 EVA 는 無黃化 고무의 一種이며 未黃化에서도 고무狀彈성을 가지는 彈性體이다. 勿論 飽和形이므로 耐 Ozone 性이 良好한 것이다.

高野氏 등은 NR, SBR 及 NBR 의 耐 Ozone 性을 向上시키기 위하여 EVA 의 Blend 에 對해서 研究하고 모든 物性及 耐 Ozone 性을 調査하였다. 混和性이 良好하며 特히 NBR 과의 Blend 物은 相溶性이 良好하다

NR-EVA 系의 力學分散에서는 micro 不均一分散을 認證하였으나 實用的인 問題는 되지 않는 것이다.

식 초산 Vinyl 含有量은 40~50% 程度의 것이 耐 Ozone 性이 가장 우수하다.

여기에서 Elvax 40(40% VAC), #250(28% VAC), #420(18% VAC)을 使用한 結果를 나타내기로 하자. SBR 100 部에 EVA 를 20, 40, 60, 80 部式 各各 Blend 시켜 耐 Ozone 性을 調査한 結果 屋外노출 20% 伸長으로 Elvax #40 을 40 部 混入시킨 것은 明白히 動的 歪下에서도 耐 Ozone 性이 良好하였다.

以上은 Carbon Black 配合物이다. 白色을 例로 들면 炭酸 Calcium 配合物에서는 EVA 의 量을 增加시킬 必要가 認證되었다.

이 Blend 系의 特徵은 白色고무의 耐 Ozone 性을 向上시키는데 最適이며 또한 防止劑의 migration 에 의한 汚染을 防止할 수 있는 可能性도 있다.

毒性은 勿論없는 것이다.

C) NBR-PVC 系의 耐 Ozone 性

I 의 C A : 項에서 檢討한 바와 같이 NBR 의 耐 Ozone 性은 NR 及 SBR 과 같이 不良한 것이다. 高野氏 등은 NBR 과 相溶性이 좋은 PVC 를 Blend 시켜서 얻은 黃化고무에 대하여 耐 Ozone 性을 測定하였다.

표 9는 配合를 나타낸 것이며 各配合物의 耐 Ozone 性을 比較한 표는 10이다.

표-9 NBR 의 配合

配合 種 別	E	F	G	K
Hycar 1041	100	100	100	100
Zno	5	5	5	5
Staicacid	1	1	1	1
Nocceller TS	0.3	0.3	0.3	0.3
Nocceller DM	1.5	1.5	1.5	1.5
Mtcarbon	60	60	60	60
S	1.75	1.75	1.75	1.75
DOP	—	—	—	—
TCP	—	—	—	—
IPPD	3	—	—	—
Sunoco Wax	2	2	—	—
可塑化 PVC	—	—	—	45

黃化 155°C×30 min Roll 溫度 50±5°C

註) 可塑化 PVC 配合

Zeon103 EP	100	DOP	50
Cd-st	2	Ba-st	1

표-10 NBR 靜的 Ozone Crack

配合伸長%	1 hr	2 hr	3 hr	4 hr	6 hr	8 hr	10 hr
E IPPDt Wax 3:2	10	1	C-4	C-5	C-5	C-5	C-5
	20	C-3	B-4	B-5	B-5	B-5	B-6
	30	B-3	A-4	A-5	A-5	A-5	A-6
	40	A-3	A-3	A-4	A-5	A-5	A-6
	50	A-3	A-3	A-3	A-5	A-5	A-5
F Wax 2	10	1	B-4	B-5	B-5	B-5	B-6
	20	E-3	A-5	A-5	A-5	A-6	A-6
	30	E-3	A-4	A-5	A-5	A-6	A-6
	40	E-3	A-4	A-5	A-5	A-5	A-6
	50	EA-3 D-4	A-4	A-5	A-5	A-5	A-6
G Control	10	1	E-4	B-5	B-5	B-5	B-6
	20	B-3	A-5	A-5	A-6	A-6	A-6
	30	B-3	A-4	A-5	A-5	A-6	A-6
	40	C-3	A-4	A-5	A-5	A-5	A-6
	50	EA-3 D-4	A-4	A-5	A-5	A-5	A-6
K PVC	10	1	1	1	1	1	1
	20	1	1	1	1	1	1
	30	1	1	1	1	1	1
	40	1	1	1	1	D-3	D-3
	50	1	1	D-2	C-3	C-4	C-5
K PVC	10	16 hrs 1	20 hrs 1	24 hrs 1	40 hrs 1	—	—
	20	1	1	1	1	—	—
	30	1	1	C-2	D-2	—	—
	40	C-5	C-5	C-6	B-6	—	—
	50	C-6	E-6	E-6	E-6	—	—

註 IPPD+Wax의 組合은 NR 일수록 效果를 못 나타낸다. PVC의 混用이 最良이다.

이것에 의하면 PVC 30 PHR 含有인 NBR 은 30%伸長까지는 50 pphm 에 있어서 40 時間경 過後에도 肉眼으로 볼 수 있는 Crack 은 發生치 않았다. 防止劑

IPPD 3PHR 과 Wax 2 PHR 의 併用은 NR 에 있어서 는 特効를 나타냈다. 그러나 NBR 에서는 그다지 效果를 나타내지 못했다. 然이나

Control 보다는 좀 良好하였다. 그리고 動的의 歪下에 서의 結果는 표 11 에 나타냈다. PVC Blend 系는 明

표-11 動的試驗(NBR)

Ozone 濃度 50±5 pphm 溫度 32±1°C

配合	伸長	1 hr	2 hr	3 hr	4 hr	5 hr	15 hr	備考
E	20	C-2	C-3	B-3	B-4	A-4	—	
	50	A-2	A-4	A-4	A-5	A-5	—	
F	20	A-2	A-3	A-5	A-5	A-6	—	
	50	A-3	A-4	A-5	A-6	A-6	—	
G	20	C-4 A-3	A-4	A-4	A-4	A-5	—	
	50	A-3	A-4	A-5	A-6	A-6	—	
K	20	1	C-3	C-3	C-4	C-5	C-6	
	50	A-2	A-3	A-5	A-5	A-5	A-6	

白히 良好하였다.

IPPD+Wax 併用도 動的歪下에서는 우수한 것이다. 또한 Abrams氏 등은 PVC 含量的의 變化가 耐 Ozone 性에 미치는 영향을 檢討하였다. 그 結果는 표 11과 같다. 이 表에 의하면 PVC 30% 含有인 NBR 黃化 고무는 40% 以下の 伸長에서는 500時間이 되어도 Crack 을 發生치 않으며 臨界伸長은 40% 以上으로 上昇된다. Wilson氏는 PVC 含有에 의하여 NBR 은 CR 과 거의 같은 程度의 耐 Ozone 性을 얻을 수 있다고 報告하였다. NBR-PVC Blend 系는 相溶性이 良好하여 micro 均一分散系로 생각되기 때문에 混合物의 物性도 良好하며 耐油性도 좋다. 그의에 明色配合에도 適當하므로 NBR 의 耐 Ozone 性 改善에도 최적이라 하겠다.

표-12 NBR-PVC 耐 Ozone 性

PVC 含量%	初期 Crack 發生時間				臨界伸長임
	0-10%伸	10-20%伸	20-30%伸	30-40%伸	
0	48	<24	<24	<24	1
10	48	<24	<24	<24	3
20	>500	120	48	48	16
30	>500	>500	>500	>500	>40
40	>500	>500	>500	>500	>40
50	>500	>500	>500	>500	>40

D) 一般用고무+EPDM

EVA 와 同樣으로 一般用고무의 耐 Ozone 性改良에 第一期待할 수 있는 것이다.

NR+EPDM 의 Blend 系에 대하여 Andrews氏는 特殊한 方法에 의하여 電子顯微鏡觀察의 結果 micro 不均一分散系를 確認하였다. 그러나 實用上의 Roll 混合性은 問題가 아니다. 또한 日本工研會 第10回 報告에 의하면 NR, SBR, BR 따위와 EPDM 과의 Blend 系는 亦是 2相分離系임을 알았다.

一般用고무와 Blend 系의 耐 Ozone 性에 대하여는 Sutton氏의 報告가 있다. NR, SBR, NBR 따위의 EPDM Blend 系에서 60/40의 比率로 혼합된 것을 例로 들면 50pphm의 濃度에 있어서 約 20%伸長에서 264時間後에도 Crack 發生은 일어나지 않음을 관찰할 수 있었다.

이例로 보아 EPDM 이 少量인 Blend 系는 實用性을 期待할 수 있는 것이다.

그리고 少量의 EPDM 混入이라면 物性值도 低下되지 않는다. EPDM 의 混入比率이 크게되면 物性은 極端的으로 低下되므로 特히 黃化系에 대하여 생각하지

않으면 아니된다. 物性低下는 兩相의 黃化速度의 相違에 基因한 것으로 推測된다.

그리고 이 Blend 系中 NR-EPDM 의 경우는 前記 Andrews氏의 報告에 의하면 NR 相中에 EPDM 의 相은 數個의 粒子로써 不均一하게 分散되고 NR 相中에 發生된 Ozone Crack 은 EPDM 粒子에 일그러서는 一旦 더 뜨르고 그 以上發展할 때에는 어떤 Energy 를 必要로 한다. 以上으로써 粒子相을 넘어서 Crack 이 成長되는 것을 觀察하였다. 이것에 의하여 耐 Ozone 性은 飛躍的으로 向上이 되는 것이다.

이 Blend 系는 淡色고무配合에도 適用할 수 있으므로 그의 應用範圍가 넓은 것이다.

표 13 Crack 의 等級別

a) Crack 數

- A. Crack 無數(全表面 密實히 發生)
- B. Crack 多數(A 에 比하여 조금空間(Crack 이 없는 곳)이었다.)
- C. Crack 少數(Crack 의 點在)
- D. Crack 數個

b) Crack 의 크기

- 1. Crack 없음
- 2. 肉眼으로는 보이지 않는다.
- 3. 肉眼으로써 조금보인다.
- 4. 肉眼으로써 判然히 보이는 Crack
- 5. Crack 의 깊이가 길며 比較的 큰 것 1mm 以下
- 6. " " " 1~3mm
- 7. " " " 3mm
- 8. 大端히 甚하게 되고 切斷을 일으킬정도 E 끝주변 부에 Crack 을 나타낸다. 例(EA-6)

III) 고무製品(自動車 Tire)의 경우

고무가 龜裂을 이르는 事實은 예전부터 고무의 屬性和 같이 생각되어 있었고 一般고무製品의 壽命이 比較的 짧고 또한 NR 을 主劑로 한 製品이었기 때문에 第二次大戰까지는 그렇게 龜裂에 대하여 積極的으로는 追究되지 않았던 것이다. 그러나 第二次大戰이 始作될 무렵에는 이미 고무의 龜裂은 Ozone 에 의하여 생기는 것이라는 것을 알게 되었다.

그렇던차에 第二次大戰이 끝난 以後에는 主로 美國에서 Ozone 老化의 研究가 활발히 進行되어 Ozone 老化의 mechanism 에 對한 基礎研究를 비롯하여 Ozone 濃度의 計測, Ozone 老化 防止劑의 研究, Ozone 에 強한 Polymer 의 研究 따위의 應用이 開拓되어 드디어 1950年代後半에 이르러서는 世界的인 Ozone 老化研究의 실마리가 잡히게 되었다.

以下에서는 자동차, Tire, Tube, Flap 의 特有한 事項에 對하여 詳述코자 한다.

A. 自動車 Tire 의 Crack

a) Ozone 及 動的疲勞에 의한 Crack

自動車 Tire 의 Crack 은 靜的原因과 動的原因 따위에 의하여 일어난다. 靜的原因은 말할것도 없이 Ozone 作用에 의한 것이다. 動的原因은 疲勞에 의한 所謂屈曲龜裂이다.

Ozone 의 作用은 黃化後數時間內에 始作되는 것으로 써 Tire 가 車에 끼워져서 走行할 때까지의 사이에 이미 充分히 Ozone 老化的 洗禮를 받고 있는 것이다.

따라서 屈曲龜裂이 일어나더라도 그 以前의 Ozone 에 의하여 고무表面이 侵犯되어 있는 것으로 생각해도 좋다. 따라서 Rainier 氏 등은 [Rainier, E.T Gerbe, R. H Ind, Eng, Chem, Anal Ed 7. 368(1935)] 屈曲龜裂成長의 試驗에 있어서 먼저 Ozone 槽內에서 Ozone 龜裂을 일으킨 다음 屈曲龜裂試驗機에 거는 方法을 提案하였다.

이것은 實用的인 것으로써 屈曲龜裂을 일으키는 製品은 上述한바와 같이 먼저 黃化後에 使用되기 까지의 期間에 이미 Ozone 의 作用을 받기 때문에 모든 龜裂의 開始點은 靜的으로 Ozone 에 의하여 일어나고 다음으로 動的인 使用狀態가 이것을 成長시켜 龜裂破襲시키게 된다고 생각된다.

그 當時는 아직 Ozone 龜裂의 mechanism 에 mess 가 加해지지 못하여 理論의 根據가 貧弱하였으나 現在 생각하여 보면 이것은 卓見이었다. 自動車 Tire 도 그와같은 黃化直後부터 使用될 때까지의 期間에 받는 Ozone 作用에 의한 微視的 Crack 이 그 뒤의 靜的或은 動的歪에 의하여 成長되어 巨視的인 狀態가 되어 問題視되게 되는 것이다.

b) Ozone Crack 이 發生되는 段階

i) Tire 의 保管中

自動車 Tire 를 長時間 積載해 둘 경우 아래에 깔린 Tire 에 Crack 이 일어나는 일이었다. Tube 에서는 접어놓기 때문에 접힌 部分에 Crack 이 생긴다. Flap 도 Tube 와 같다. 어느것이냐 伸長, 歪가 주어지는데 따라 일어나는 純全한 Ozone Crack 이다.

ii) 自動車의 販賣까지

景氣가 不況이되면 完成車의 Stock 가 增加된다. 이 경우에 Tire 를 裝着시키고 空氣를 넣어서 屋外에 放置하여 두면 特別히 石油化學 工業地帶隣接地區의 Car maker 의 Stock 場所에서는 Crack 問題가 일어나기 쉬운 것이다.

Tire 의 Side Wall 에 圓周方向으로 向한 Crack 이 일어나는 것이 普通이나 表面과 裏面에서는 外界側의 表面이 좀 많은 것같이 보인다. 特別한 例로써는 冬期 추운 地方으로 보낸 新車가 冬期末頃에 走行을 하기

始作하면 甚한 龜裂이 일어나는 일이다.

前者 ①의 경우에는 靜的인 Ozone Crack 이 일어나나 後者 ②의 경우에는 大體的으로 Car maker 와 Stock 場所까지의 사이에 Ozone Crack 이 生成되는 것이며 이를 다시 敷衍하던 本是부터 적은 Crack 이 潛在하여 있었든지 寒冷地에 놓여지게 되자 表面이 Brittle 되어 저서 더욱더 破壞되기 쉬운 狀態에 놓여졌든 次에 急作스럽게 走行을 하게 되니까 當初에는 적은 Crack 이 곧 成長하여 눈에 띄이게 되는 것이 아닌가 推定된다. 이것은 또한 Snow Tire 가 走行耗가 적은 대도 不拘하고 Tread groove 에 Crack 을 일으키는 例와 같은 發生經過가 아닌가 推定되는 것이다.

이 段階에서는 Tube 및 Flap 은 Tire 內에 있었으므로 問題가 되지는 않는다.

iii) 走行中

前記 ii) 中 後半期部分은 一種의 走行中の Crack 이 라고도 생각이 된다.

典型的인 것은 大型 Tire 에서 볼 수 있는 Side 部分의 龜裂 또는 乘用車 Tire 의 백테部分의 龜裂 따위이다. 大型 Tire 의 Side Wall 部分 따위는 約 4~5 萬 km 走行時부터 나타나고 乘用車 따위의 백테部分龜裂은 2 萬 km 走行前後부터 나타난다. 그러나 이러한 것들은 Tire 의 life Cycle 로부터 보면 거의 50% 以上 經過된 뒤에 일어나는 것이기 때문에 問題가 되지 못한다.

이외에 Flap 이 走行中龜裂을 일으키고 거기서부터 쪼그러지고 Tube 를 損傷시켜 脹크를 일으키는 일이었다 이러한 Crack 은 어느 것이든지 靜的인 Ozone 作用以外에 動的疲勞及 動的使用時의 Ozone 作用이라는 條件이 附加되어 發生되는 것이다.

B) Ozone Crack 의 發生하는 部位

i) Shoulder

特別히 Shoulder 部分에 있는 Tire Design 의 凹部 附近은 走行에 의하여 屈曲歪를 받기 때문에 Crack 이 일어나기 쉽고 이것이 異常的으로 成長할 때에는 大端한 故障으로 發展되는 것이다. 이것은 Ozone 以外の 屈曲疲勞에 關係되는 것이다.

ii) Side wall

이 部分에서는 動經方向과 圓周方向 및 各 Tire 의 種類와 空氣壓 또는 Green Compound 의 Flow 따위의 條件에 의하여 다른 方向의 Crack 을 發生시키나 이 Crack 은 單只外觀上의 問題에 그치는 것에 不過하다. 또한 먼저 이야기한 바와같이 乘用車 Tire 따위의 백테部分(White side wall, White Ribbon)은 Grain 效果를 가지는 白色粉末이 配合되는 것과 製造時에 연 마를 하기 때문에 異方性을 가지게 되는 일이

때므로 그만큼 더 特長的인 Crack 을 發生한다.

이곳에서 Ozone 以外の 屈曲疲勞, Green Compound 고무의 黃化時의 흐름의 方向性, 押出機 Die 에 의한 press Stress Grain 効果 따위에 의한 異方性이 關係된다.

iii) Tread groove

이것은 리브型 Tread 에 일어나는 것으로써 走行中에 리브가 進行方向에 直角으로 屈曲을 받기 때문에 리브의 根源이 되는 groove 끝에 龜裂을 이끄는 것으로써 이것도 종종 큰 故障의 原因이 되는 일이었다.

屈曲疲勞가 主因이라고 생각이 되기는 하나 Ozone 은 無緣故라고 斷言할 수도 없다.

iv) Flap

Flap 을 접어 저장함으로써 發生하는 출하前 Cracking 과 製造時 押出기 Die 에 의한 Press Stress 或은 黃化時의 흐름 따위에 의한 異方性 때문에 일어나는 Crack 등은 모두 Ozone 作用에 起因되는 것이다. 走行中의 것은 動的疲勞에 의한 것이라고 생각된다.

v) Tube

먼저 이야기한 바와 같이 접어놓은 대로 出荷하기 때문에 그 동안에 접은때서 Crack 이 일어나는 것인데 이것은 Ozone 의 作用으로 생기는 것이다.

C) Ozone Crack 에 의한 Claim

OE 市場에 있어서의 Crack Claim 의 實態에 대하여서는 지금까지 記述하였으므로 여기에서는 Truck Tire, Bus Tire, Light Truck Tire, 乘用車 Tire 及 輕四輪車 Tire 와 같은 Side wall 의 圓周方向의 Crack 이 對象이 되는 것이나 Tire 를 裝着시킨 車를 屋外에 放置함으로써 일어나는 Ozone Crack 에 對한 것이며 量的으로는 時機나 經濟界의 狀況 등에 의하여 左右된다는 것은 明確한 것은 못된다.

補修用 Tire 의 경우 먼저 日本 Tire 協會 아세아스트먼트의 Claim 處理로부터 說明하여 보자. Claim 認證의 對象이 되는 損傷中 Crack 項만을 轉記하면 표 14 와 같다 여기에서 보면 Ozone 이라는 말을 使用하고 있는 것은 Tire 의 故障中 (2)-(2)-(b) 뿐이지라는 損傷된 Crack 成因을 探究하여 보면 Tire 部의 B-(1)-(5)-(b) 와 B-(2)-(2)-(C) 를 除外하고는 크거나 격거나 間에 共히 Ozone 關係가 아닌가 추측된다.

그러나 如何間 統計에 나타난 Crack 은 이와같이 넓은 範圍에서 Ozone 의 罪에만 歸責시키고져 하는 것이 아니므로 純全히 Ozone 이 主因이 되어서 생기는 Crack 은 어느 程度의 量에 이르는 것인지는 明白하지 않다.

實態로부터 보면 Truck 用, Bus 用, Light Truck 用(Bread 用에 使用되는 Light Truck Tire 를 除外)에서는 Shoulder 或은 Side wall 에 圓周方向으로 發

生되는 Crack 이 많고 乘用車, Bread, 輕四輪車에서도 같은 場所에 動經方向의 Crack 이 많은 것이다. 이러한 Crack 의 方向이 다른것은 主로 空氣壓이 다른데서 일어나고 結局 Shoulder 或은 Side Wall 에 있어서 動的인 歪의 方向이 다르기 때문이다. 그 위에 Side Wall 에서는 前述한 바와같이 Crack 이 複雜한 方向을 나타내는 일이 많다.

표 14 타이어아세아스트먼트의 基準 (Crack 項단 轉記)

A. Tire 部		
部 門 別	Defect(製造上의 原因에 의한 것) A	
	名 稱	解 說
(1) Tread 의 部	(1) Crack	흠의 고무龜裂
(2) Side wall 의 部	(1) Crack	a) 縱方向 b) 圓周方向의 고무龜裂
B. Tire 部		
部 門 別	Injury(使用上의 原因에 의한 것) B	
	名 稱	解 說
(1) Tread 의 部	(5) Crack	(a) 內壓過多에 의한 고무龜裂 (b) 들이 꺾으로써의 고무龜裂 (c) 內壓不足에 의한 고무龜裂
(2) Side wall 의 部	(2) Crack	(a) 內壓不足에 의한 고무龜裂 (b) Sun Crack 及 Ozone Crack (c) Cut 가 成長하여 Crack 이 된것.

A. Tube 部		
部 門 別	Defect(製造上의 原因에 의한 것) A	
	名 稱	解 說
II. Tube 部	(12) Crack	

이러한 것들에 對한 Crack 의 成因은 Ozone 과 動的疲勞와의 相乘作用이라고 생각된다.

量的으로도 亦是 Tire 販賣에 關係되는 것으로써 正確히는 집계될수 없으나 日本 Tire 協會 아세아스트먼트의 資料 등으로 보아 이미 先述한 바와같이 Crack 全般의 Claim 은 Tire 販賣量의 3~5% (Light Cycle 의 50% 走行程度까지에서) 로 推定되고 種別에서는 外觀을 主로 보기 때문에 乘用車 Tire, 特히 White 한 것이 Claim 이 많다. 이 以外에 特殊한 Claim 으로는

農耕用 Tire 와 建設用 Tire 의 Crack 에 의한 Claim 이 있다. 이것은 使用段階에서부터 일어나므로 주로 Ozone Crack 이다.

D) Ozone Crack 이 發生되기 쉬운 地域 美國에 있어서는 Rosangeies 市가 有名하나, 우리 나라에서는 아직 地域差는 統計上으로 나타나 있지 않다.

그리고 氣候가 寒冷한 地方에서는 晩冬에서 初春까지에 또 工業地帶, 그 中에서도 特別히 石油化學工業地帶近處에서 잘 發生하여 Ozone 의 影響을 강하게 입는다고 생각된다.

B. 自動車 Tire 의 Crack 防止方法(二次的)

이곳에서는 第二次大戰中 美軍이 試圖한 各種防止法에 대하여 생각하여 보기로 하자.

i) 耐 Ozone 性 Polymer 를 使用한 Tire

a) CR : Cooper Tire 會社에서는 Polychloroprene 을 Base 로 한 Tire 를 試作하였다.

이 Tire 는 Ozone 及 屋外에서의 Weather Checking 에 대하여는 優秀한 抵抗性을 나타냈으나 高溫時에는 引裂抵抗이 相當히 劣化되고 또한 氣候가 寒冷한 곳에서는 굳어지는 傾向이 있기 때문에, Tread Ply 사이의 Separation 에 起因하는 Road performance 가 나뿐以上 Cost 도 높다는 缺點을 들수 있다.

b) IIR : 이것은 Esso Research 와 Pennsylvania Tire 會社에서 試作하였다. 이타이어는 耐 Ozone 性은 좋으나 CarCase 와의 接着性이 나쁘고 Cost 도 높다는 缺點이 있다.

C) Hypalon : Chlorosulfonated polyethylene 25 部와 GR-S 101 의 75 部의 Blend Tire 를 曷의노출시켰더니 한개의 Tire 는 約 1 週日만에 Tread 의 傷處로부터 Ozone Crack 이 發生하였으나 다른 한개는 4 年이나 지나도 Crack 이 發生되지 않았다. 그러나 이 Tire 도 實用的이 되지는 못하였다.

ii) Coating Rapping

a) Strippable polyvinyl Chloride 에 의한 Coating 着眼點은 Vinyl Chloride 의 耐 Ozone 性이며 이것에 Coating 시킨 것은 使用時에 떼기 쉽다고 생각할 하고 있는데 Cost 는 높고 Film 을 正確히 均一하게 하는 것이 困難하다. 屋外에서 6~8 個月間 暴露시키면 可 소劑가 空氣 或은 고무中에 逃散되어 Film 이 굳어지면서 脆弱해지는 것이다. 이러한 缺點이 있다.

b) Non-strippable polychloroprene 에 의한 Coating

要是 CR 을 吹付시키는 것으로써 2) 보라도 좋은 Coating 이며 長時間屈曲性을 상실치 않는 것은 良好하나 Cost 가 高價인 것이 缺點이다.

C) Polyethylene, Kraft 紙 Aluminium 箔紙에 의한 Rapping

Coating 에 比하여 大氣를 完全히 Seal 하기 어려운 點이 缺點이고 또한 勞賃이 높다는 것 뿐만 아니라 Tire 를 移動시키기 어려운 點도 또한 缺點이다.

d) Butyl Tube 의 韋(韋)

이것은 Butyl Tube 를 Tire 韋로하여 Ozone 으로부터 保護하려고 하는 것으로써 극히 有效하며 SBR Tire 를 7年間 空氣中の Ozone 으로부터 保護하였다고 말하고 있다.

그러나 Tire Size 에 맞는 많은 種類의 Tube 가 必要하게 된다.

그리고 加之하여 勞賃도 또한 높아지고 해서 實用性이 薄弱하다.

iii) Antiozonite 溶液에 Dipping, 或은 塗布하는 方法

N, N'-di-3-(5-Methyl heptyl)-ppd 의 Acetone 50/50 溶液을 2回塗布한 Tire 를 屋外暴露시켰더니 塗布치 않은 Tire 는 5日 以內에 全部 Crack 이 發生하였으나 칠을 한 Tire 는 14 個月동안 Crack 을 일으키지 않았다고 하는 實驗이 있다. 그러므로 有效하고 簡便한 點이 있다. 그리하여 現在에도 종종 Antiozonant 가 들어있는 Racker 파우를 말린일에서 吹付시켜 塗裝하는 方法이 利用되고 있다.

그러나 이것도 黃化後數時間內에 塗布치 않으면 效果가 적다고하며 毒性, 引火性이라는 危險과 손질을 包含하는 Cost up 때문에 常時使用되는 方法은 아니다. 이러한 理由로써 Tire 의 特性을 먼저 생각한 다음에 勞賃에 의한 Cost up 에도 注意를 한다면 Ozone 老化防止劑를 相當한 level 까지 配合하는 것 以外에 또 다른 特別한 手段은 없는 것 같다.

引 用 文 獻

- 1) A. J. Haagen-Smit : Ind. Eng Chem. 44 1342(1952)
- 2) A. J. Hagen-Smit, C. E. Bradley and M. M. Fox : Ind Eng Chem. 45 2086(1953)
- 3) Bailey Bath : Am Chem, Soc. 79 3120(1957)
- 4) Yabuchik : Rubber chem. Technol 32 284(1959)
- 5) Kendall Mann : J. Polym Sci. 19 503(1956)
- 6) Ambelang et al : Rubber Chem Technol. 36 149 7-1541(1963)
- 7) 高野 久留宮 : ゴム協 36 21(1963)
- 8) Thelamon-Meynard : ゴム 13 286(1966) 譯
- 9) 高野 久留宮 鈴木 : ゴム協 40 615(1967)
- 10) Buswell, et al., Trans. I.R.I. 8175 oct.
- 11) Tuley : Ind Eng chem 31 714(1939)
- 12) Beaudy : Rubber Age 69 429(1951)
- 13) Cox : Rubber chem Technol 32 364(1959)
- 14) Abrams Bloois : Rubber Age 91 255(1962)
- 高野 丹野 鯨島 : ゴム協 40 103(1967)
- 高野 久留宮 鯨島 : ゴム 檢月報 No. 90p. 1(1965)
- Sutton : Rubber world Feb 62(1964)
- 古川 山下 : ゴム協 38 289(1965)
- Andrews : J. Appl Polymer Sci. 10 47~64(1966)(끝)