

# 고무의 加硫와 老化

北 島 孫 一

## 序 論

未加硫 天然 고무는 그다지 老化하지 않으나 加硫되던 비로소 顯著하게 老化성이 나타난다고 옛부터 일컬어왔다. 經驗의 範圍에선 生고무는 比較的 長期間에도 廢物이 될 程度로는 되지 않았다. 그러나 脫蛋白 고무도 精製가타과아차도 眞空包裝되어서 出荷되는 것을 보던 生고무도 반드시 劣化하지 않는 것은 아닌 것 같다. 非汚染性인 SBR 에 包含되어 있는 安定劑는 弱하므로 이들의 고무가 安全하게 保存되는 期間 特히 倉庫의 溫度가 높은 境遇 等에 對해서 論議된 일이 있었다. 無論, 苛酷한 劣化가 容易하게 안 일어날지도 모르며 低溫保管에 用心이되며 또 옛날처럼 長期保存의 必要性도 없어졌을 것이다.

그러나 어느 정도의 劣化는 일어날 것으로 生覺된다 生고무가 加硫고무 보다도 老化는 速하다고 하는 報告도 있다. 加硫고무의 劣化의 問題는 極히 複雜해서 加硫의 問題等과 같이 解釋하는 것은 甚히 困難하다. 고무는 不飽和化合物인 故로 劣化하는 것이다. 그것이 고무의 劣化를 아는 데는 各種의 促進老化試驗方法을 習得할 것이 고무 技術習得의 第一步라고 敎育 받았다. 促進老化 試驗에 걸면 加硫 고무는 確實히 物理性質이 低下한다.

溫度와 化學反應速度와의 關係로부터 老化時間으로부터 對應年數가 計算된다. 그러면 加硫 고무는 酸素의 存在下에서 如何히 酸化될 것인가. 30年이나 옛날 이야기지만 그때보다도 50年이나 앞서 某가스會社에서 파이프의 鈷인트에 고무 박킹을 사용해서 改修할 때에 掘起되었다. 그것을 본바 있으나 勿論이것은 空氣에는 쏘이지 않았을 것으로 生覺되나 促進劑도 老防劑도 아직 未使用되었을 것으로 보이는 그때의 代物이지만 劣化 等の 狀態는 안보였다. 土木工事現場으로부터 파헤쳐서 나온 古타이어도 흙속에서는 綺麗하게 保存되어 있었다.

이것도 酸素의 新세를 別로 안진 例이다. 다음으로 1930年代 初期의 滿洲事變때에 準備된 가스마스크는 10年 後의 事變에서도 充分히 쓸모가 있었던 貌樣이다. 所重하게 製作되어 注意 깊게 保存되어 오존이나 窒素酸化物 等の 귀찮은 物體도 적지 않았든 탓이었든 지 相當히 長期에 亘해서 品質의 變化는 적었던 것으로 生覺된다. 英國의 RAPRA 에서 20年間の 自然劣化 試驗을 行하기 爲해서 29數種의 加硫 고무와 樹脂試料을 平溫보다 多少 높은 溫度로 乾濕兩條件으로 擔當하는 緊張해서 實驗을 始作했다.

10年을 經過시켜 促進劣화와 自然劣화와의 關係를 求할 작정으로 強한 意氣이 었든것 같으나 實際로는 劣化는 豫想한 데로는 없었다. 促進劣化 試驗結果의 評價의 方法에 對해서 失望하고 있다고 R. J. 가 報告했다. 고무가 酸化를 일으키는데 一定한 臨界 에너지가 있어서 高溫老化結果와 平溫에 있어서의 變化와가 直接으로 計算式으로는 안된다고 하는 것은 아닐런지.

고무가 使用되는 條件은 極히 多樣하다. 하나, 各條件에 合致하는 그러한 試驗方法을 求하기도 어려운 일이다. 그렇다고 해서 긴 試驗期間에 亘해서 實用의 結果를 評價한다는 것은 큰일이 된다. 多少 苛酷한 條件에 依한 促進劣化 試驗結果로부터 고무의 劣化傾向을 求해서 實用에 있어서의 物性的 變化의 概況과 對應시켜서 檢討하게 될 것이다. 고무 製品은 平溫에 있어서 低溫 또는 高溫에 있어서 或은 伸張해서 壓縮해서 屈曲, 伸張의 反復 等 各種의 狀態로 使用된다. 伸張된 條件으로는 酸化는 苛酷하게 된다. 光線下에선 어느 波長에 있어서 特히 劣化를 促進하는 物質이 存在하는 境遇 等 劣化는 極히 苛酷하게 된다.

오존, 窒素酸化物에 依해서 特殊한 變化를 惹起시키는 것은 既知하는 바와 같다. 一般의인 加硫 고무의 劣化란 이들의 여러가지 要因의 組合下에서의 영향일 것이다.

따라서 極히 複雜하며 原因을 個個分析해서 追跡하는 일은 어려운 問題이다. 加硫 고무의 폴리머의 種

類 加硫系·加硫條件 等과 酸素의 作用과의 사이에는 깊은 關係가 있으며 널리 追跡되어 왔으므로 加硫 고무의 酸化의 關係를 주어 보고자 한다.

## 硫黃 加硫고무

예를 들면 天然 고무의 促進劑——硫黃配合을 加硫試驗機(쿠라스토메에터 레오메에타아 等)에 걸면 曲線은 加硫開始와 함께 急上昇하며 最高點에 接近하던 옆으로 굽으며 이어서 下降한다. 이 曲線의 下降하는 것을 加硫返戻라고 呼稱하여 왔다. 加硫 溫度가 높으면 曲線의 上昇은 速하나 또 下降은 일찌기 始作된다. 加硫溫度가 낮으면 曲線의 上昇速度도 느리나 降下도 일어나기 어긋으며 曲線의 最高值도 大部分의 境遇에 高溫加硫의 것 보다도 높아진다. EV 系의 配合이 되면 加硫返戻의 傾向도 늦어지며 또 程度도 적어진다. 加硫返戻의 原因을 주로 고무 分子鎖의 切斷에 依한 것이라고 듣고 왔으나 勿論鎖의 切斷도 일어날지도 모르나 위의 3個의 例를 比較하면 加硫返戻의 原因은 鎖의 切斷만에 求하는것은 無理한 것 같으며 다른 곳에 主理由를 찾을 必要가 있다.

天然 고무의 普通促進 硫黃配合을 加硫해서 이것을 眞空中에서 加硫溫度 程度로 加熱하면 프레스 加硫의 境遇와 同樣으로 加硫返戻의 傾向을 表示한다. 即 프레스의 金型內에서 長時間 加硫를 進捗시킨 것과 同樣이다. 兩者의 境遇에 架橋密度가 減少하는 것이 加硫 曲線과 物理試驗으로 부터 認定이 된다. 分析에 依하면 架橋의 타인은 多硫化架橋가 減少하며 모노살파이드 架橋가 增加한다. 硫黃量을 줄이고 促進劑의 配合率을 많이 한 EV 系配合에 接近시키면 고무를 過加硫해도 架橋密度의 減少는 적어지며 어느 程度의 過加硫 時間中은 거의 變化가 안일어난다 S. B. R, N. B. R, CR, EPDM 과 11R 等 처럼 反應 基點이 적은 고무의 配合의 加硫傾向은 反應基의 많은 天然 고무나 1R 等과는 相異해서 加硫曲線이 옆으로 轉化한 後에도 어느 時間 繼續해서 上昇한다. 容易하게 反應이 되는 場所는 일찌기 架橋하며 殘餘의 部分은 徐徐히 架橋를 繼續해나간다. 如斯한 類의 고무로는 適正加硫點을 加硫曲線으로 判定하기는 困難하며 諸物理와 化學性質과 對比해서 檢討할 必要가 있을 것이다. 어느 것이든 普通의 配合으로 一般의인 加硫條件下에서 일어나는 架橋密度는 고무의 種類·加硫系의 選擇·加硫條件 等에도 依하나 大體로 限界가 있어서 어느 限界 以上の 架橋密度를 求하기 爲해서는 相當히 苛酷한 條件에 依하지 않으면 안된다. 이것은 加硫 曲線으로도 알 수 있다.

上記한 바와같이 配合고무를 空氣의 不存在하는 狀態로 오래 加熱하면 一旦이룩된 多硫化架橋 타인은 徐徐

히 低硫化 架橋의 타인으로 轉化하고 그 結果架橋密度는 減少하며 加硫返戻를 惹起하는 것과 어느 程度는 密度가 上昇을 계속하는 것이 있다. 加硫返戻(reversion)는 分子鎖의 切斷이라고 解釋되어 왔으나 勿論 分子鎖의 切斷도 包含되어 있을지도 모르나 分子鎖의 端末基의 分析 等の 結果로부터는 空氣가 存在하지 않는 境遇의 反應은 주로 架橋의 轉化이지 分子鎖의 轉化는 아니라고 한다. 따라서 加硫返戻現象은 過加硫에 依하는 것은 架橋의 轉化에 關한 問題이다. 다음에 말하는 酸素가 存在하는 境遇의 老化反應에는 分子鎖의 切斷을 隨伴한다고 한다.

故로 이것은 架橋의 變化와 分子鎖의 切斷과의 兩反應의 混合일 것이다. 多硫化 架橋가 低硫化 架橋로 轉化하고 또한 架橋는 增加 안하고 어느 것은 架橋는 減少하면 押出 되는 硫黃의 行方이 問題가 된다. 天然고무에 있어서는 加硫의 末期에는 ZnS가 生成한다. 特別히 過加硫로 많아진다. 부타젠系에선 ZnS는 적다고한다. 硫化水素도 發生한다. 天然 고무에선 多量의 分子鎖內부에 있어서의 環狀硫化結合이 生成하여 이것에 結合되는 部分이 相當히 많은 境遇가 있다. 부타젠系 고무에 있어서는 獨立된 架橋로는 안보이는 近接된 架橋가 可能함이 報告되어 있다. 굳릿지, 푸렉쿠소메에타아, 판칭 試驗機 또 疲勞試驗機 等の 動的 作用에 있어서는 發熱이 일어나나 高溫動的 作用에 依해서 多硫化架橋는 低硫化 架橋로 轉化해간다. 天然 고무의 트럭 타이어로도 使用中에 發熱하며 動的 作用을 받는다 이 때의 架橋變動은 報告되어 있다.

## 空氣中에 있어 서의 架橋의 變化

加硫 고무를 老化試驗처럼 酸素의 存在下에서 熟處理를 附與하면, 加硫 고무는 如何히 變化할 것인가 이 소프렌 고무는 一般의으로 使用中에 軟化傾向을 表示한다. 이에 反해서 例를들면 SBR 製品은 硬度가 높아짐이 認定되어 있다. 發熱을 隨伴하는 動的 作用을 받는 境遇에도 同樣으로 硬化傾向을 表示한다. 酸素가 存在하면 SBR의 硫黃加硫物은 架橋를 增加하는 것 같다. E. M. Bevilacqua Bevilacqua 와 W. J. Wenisch (J. A. P. Sci. Vol 9, p. p. 267—277 1965)는 SBR의 加硫物을 130°C의 空氣中에서 老化해서 其間의 性質의 變化를 測定했다. 普通의 促進劑——硫黃의 SBR 配合 고무는 푸레스 加硫하면 比較的 速하게 어느 限界架橋密度에 到達한다. 一旦 加硫限界에 達한 것을 푸레스 中에서 또는 眞空中에서 始初의 加硫溫度程度로 始初의 加硫時間의 數倍의 時間加熱해도 架橋密度에 明確한 影響이 없었다. 圖 1의 A 點에 加硫가 達한後에 푸레스 溫

도를 100~160°C의 溫度內에서 20時間餘 加熱해도 모듈러스에 甚한 變化는 안일어났다.

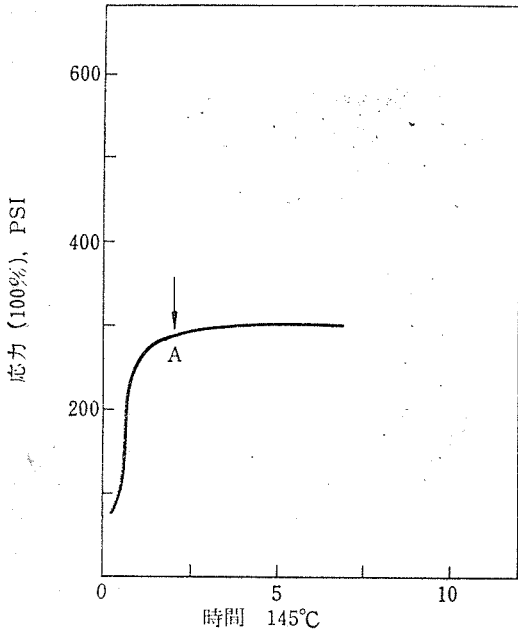


圖 1 加硫時間과 모듈러스의 關係  
CBS—促進의 SBR

圖 1의 A點 까지 加硫한 고무를 空氣中에서 또다시 加熱하면 모듈러스가 높아진다. 1時間 加硫한 試料를 空氣中과 眞空中에서 同一 溫度를 加熱한 結果의 比較를 圖 2에 表示한다. 眞空中에서 加熱한 것은 처음에 多少 모듈러스가 上昇하나 얼마 안가서 限界值에 達해서 上昇이 中止 된다. 空氣 加熱한 것은 계속 모듈러스는 徐徐히 上昇한다. 이 그림으로 알수 있는 것은 SBR 1,500 과 1,052 에선 처음부터 加해져 있는 安定劑가 相異하여 졌을 터이나 모듈러스의 上昇은 거의 不變 하므로 安定劑의 質에는 影響을 안받을 것이다.

아민系와 페놀系安定劑를 加한 고무의 加硫物은 酸素吸收速度는 相異해 있다고 生覺이 되나 酸化速度에 比較해서 모듈러스의 變化는 確實히 鈍함이 各種의 實驗으로 確認되었다. 圖 3에 加硫 고무를 空氣中과 酸素中에서 老化한 例를 表示한다.

이 實驗에서 酸素 吸收速度는 兩者間에 5倍 假量의 相異가 있었으나 그 모듈러스의 變化速度는 兩者共히 類似하고 있으며 또한 酸素의 壓力은 實驗誤差範圍 以上の 影響은 表示하지 않았다. 酸化에 依한 架橋의 生成은 酸化速度에는 別로 關係가 없는 것처럼 表示되었다. SBR 加硫物은 老化中에 架橋反應을 일으키나 그것에는 酸素가 必要하다.

그러나 架橋反應은 酸化速度에는 別로 關係가 없는 速度로 進行한다고 할 수가 있다. 酸化는 架橋反應보

다도 넓은 範圍의 反應임을 알 수가 있다.

SBR을 各種 相異한 加硫系를 使用 해서 加硫하고 그것을 空氣中에서 老化한것의 硬度上昇을 圖 4에 表示한다. 硬化는 一般的으로는 試料中의 架橋의 다있에 關係한다. DCP에 依한 過酸化物加硫 고무는 C—C架

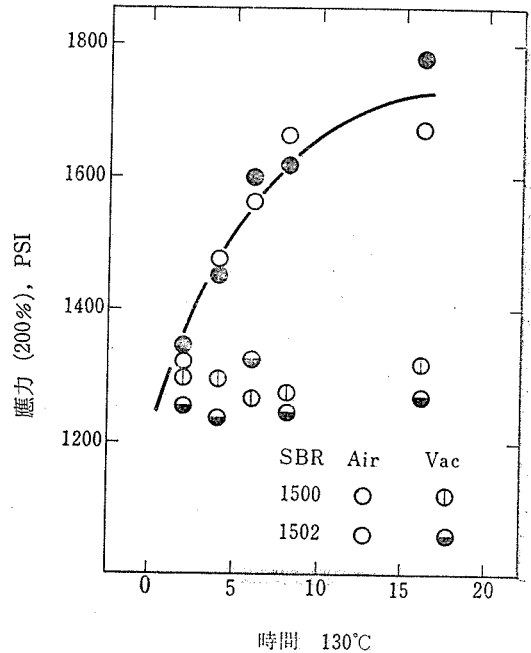


圖 2 空氣中과 眞空中 老化作用의 比較  
(0.1 inch 厚의 試料)

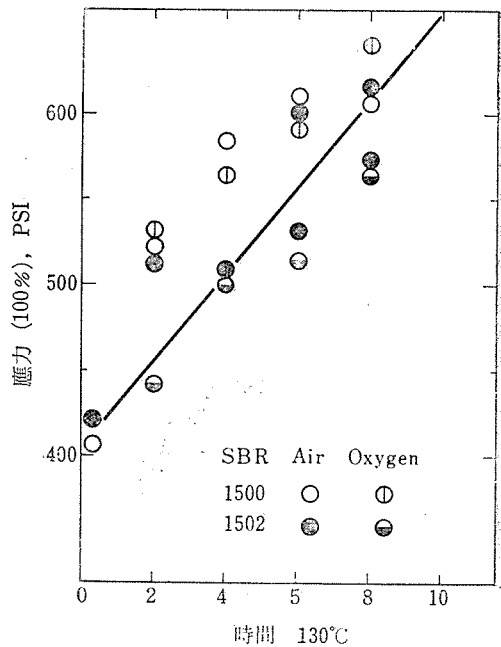


圖 3 空氣와 酸素中의 老化比較

橋를 갖고 있으나 100°C의 空氣中에서 8日間 加熱해도 거의 硬化를 안일으켰다. 또다시 長期加熱하니 多少硬化했다. TMTD 無硫黃加硫物은 거의 모노살파이드 架橋라고 일컬어지나 硬化는 僅少했다. 살펜아마이드 硫黃系의 加硫 고무는 모노 지 및 포리살파이드 架橋를 갖고 있어서 相當히 硬化했다. DPG 硫黃系加硫 고무는 주로 포리 살파이드 架橋를 갖고 있으나 甚한 硬化를 일으켰다.

이로서 알 수 있는 것은 포리살파이드 架橋를 多量 갖고 있는 加硫物은 硬化가 速하나 同時에 酸素吸收速度도 速함이 測定되어 있어서 加硫物의 硬化는 그 酸化性과 關係함을 表示한다.

(C. R. Parks and O. Lorenz, I. E. C. Prod, Rec. 2, 279. 1963) (圖 5)

C. G. Moore and B. R. Trego (J. A. P. Sci. 5, 299. 1961)는 포리살파이드 架橋가 고무의 酸化를 促進하는 것이라고 하는 假定을 確認하기 爲해 多量의 多硫化架橋를 갖고 있다고 하는 DPG 硫黃系(S3, DPG1, ZnO6, 스테아린 酸 2, HAF50)의 SBR 黑色配合를 加硫하고 加硫시이트를 아세톤으로 抽出하고 Triphenyl phosphin의 벤졸 溶液으로 處理해서 포리살파이드 架橋를 모노살파이드 架橋로 轉化했다.

이 處理로서 架橋度는 變化없이 保持된다. 이 試料는 酸素吸收速度가 顯著히 低下하고 同時에 老化試驗에 依한 모듈리스의 上昇·速度의 變化 硬度도 현저하게 低下했다. (圖 6)

Studebaker 와 Beatty 는 空氣中에서 고무가 酸化되는 過程에서 일어나는 硬度의 上昇은 多硫化架橋量의 減少를 수반 함을 發見하고 硬度의 上昇率은 試料의 始初의 加硫 時間에 關係함을 表示했다. (圖 7)

S1.5, BBS1.0, ZnO5, 스테아린 酸 2, HAF 50 配合에 있어서 短時間加硫 고무는 長時間 加硫 고무보다도 모듈리스, 硬度가 훨씬 上昇함을 表示한다. 即 短時間 加硫 고무에는 多量의 多硫化 架橋가 含有 되어 이것이 酸素의 作用에 依해서 低硫化架橋로 轉化한다. 同時에 架橋가 增加해서 모듈리스를 올린다. 푸레스加硫에 際해서 加硫時間을 延長하면, 最初로 多硫化架橋가 多量生成하며 이것이 徐徐히 低硫化 架橋로 轉化하고 全架橋量은 大體로 그 加硫系에 應해서 一定 限界以上으로는 增加하지 않는다. 고무中의 多硫化 架橋가 低硫化 架橋로 轉化해 있으면 이미 空氣酸化에 際해서 架橋가 增加하는 일은 적어지며 酸化에 對해서는 安定化한다. 多硫化 架橋를 空氣中에서 高溫處理하면 何故로 架橋가 增加하느냐하는 일은 難問題인 것 같다.

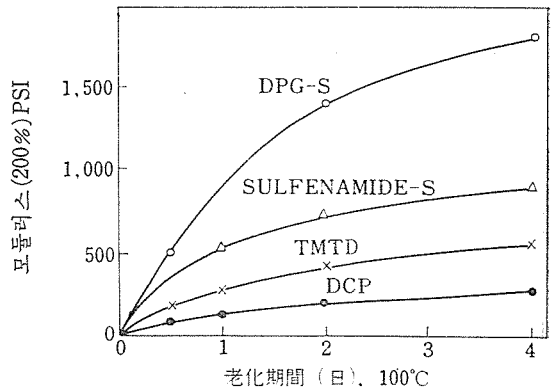
酸素에 依해서 새로운 架橋生成은 增 強되나 SBR의 境遇가 天然 고무의 境遇보다도 적다고 일컬어진다. 그럼에도 不拘하고 天然고무에 있어서는 SBR 처럼 硬

度는 增加하지 않는다. 酸素가 不存在할 경우는 高溫 處理에 依해서 多硫化 架橋는 架橋의 增加는 안일으 키면서 或은 天然고무의 境遇는 架橋는 降下하나 過剩 이된 硫黃의 行方은 如何란 問題가 있다. 天然 고무의 境遇에는 ZnS, 環狀硫化物이 되어서 이들에의 吸收가 可能해진다. SBR에 있어서는 ZnS의 生成은 極히 적다고 일컬어지므로 硫黃의 吸收源으로는 되지 않는다. 부타젠系 고무에 있어서도 5員環이나 6員環의 고무 鎖 硫化物이 된다고 하나 特히 SBR에 있어서의 그 量은 分明치 않다.

부타젠系고무에 있어서는 硫黃의 量이 많으면 元架 橋에 接近해서 多數의 架橋가 떨어져 이들을 個個의 架橋로서는 區別 할 수 없을 정도로 集合한 것이란 說 도 있다.

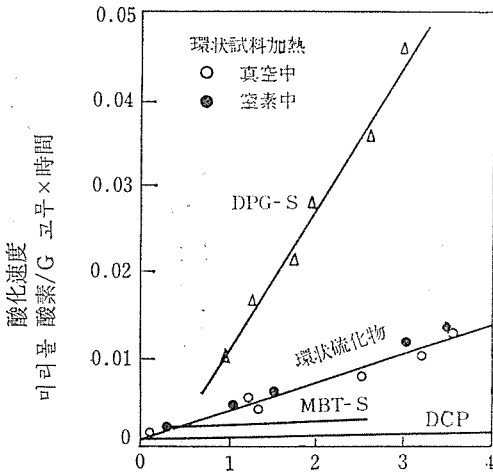
多 硫化 架橋가 空氣中에서 低硫化架橋로 轉化해서 架橋密度를 增加시키고 모듈리스나 硬度를 올린다는 것은 測定되었으나 그 機構의 說明은 加硫할 때에 促進 劑基의 多硫化物이 고무分子 鎖에 펜단트가 되어서 結 合하며 그 促進劑基가 分離하고 남은 硫黃結合이 架橋 를 形成한다고 하며 加硫의 初期에 펜단트가 급히 增 加하며 加硫의 進行과 함께 急減한다는 것이 測定되었 다. 加硫고 무가 空氣 中에서 加熱될 境遇에도 同様の 펜단트가 多數되어서 이어서 減少해 간다는 것이 測定 되어 있다.

그러나 酸素에 依해서 펜단트가 急激하게 增加하는 作用에 對해서는 說明되어 있지 않다. (合成 고무 誌, No. 2, Vol.13 1971. p.p. 7-24, 加硫 고무에 結合된 促進劑 펜단트의 生成 參照) 펜단트로부터 떨어져 나 온 促進劑基는 再次硫黃의 運搬者가 되어서 펜단트에 들어간다. 限界架橋度에 達하면 펜단트의 數는 顯著하 게 減少한다.



SBR 1500 100, HAF 50, 加硫系; DCP1.0, TMTD 3.5, ZnO5, 스테아린 酸 2, S1.5; BBS1.0, ZnO5, 스테아린 酸 2, S3; DPG1.0, ZnO5, 스테아린 酸 2

圖 4 SBR의 硬化에 對해서 架橋의 타입의 作用



고무 결합황 PHR (DCP, 使用量, PHR)  
 圖 5 고무 결합황의 酸化速度에 對한 影響

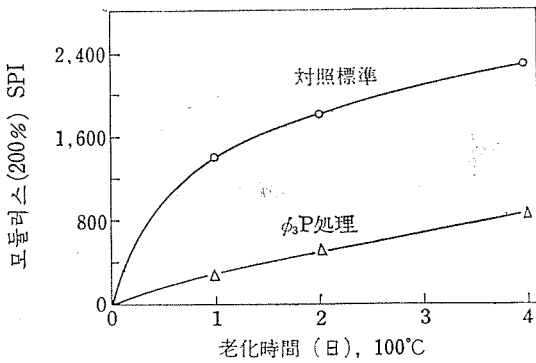


圖 6 TPP로 포리살파이드를 處理했을 때의 SBR 모듈러스에 對한 作用

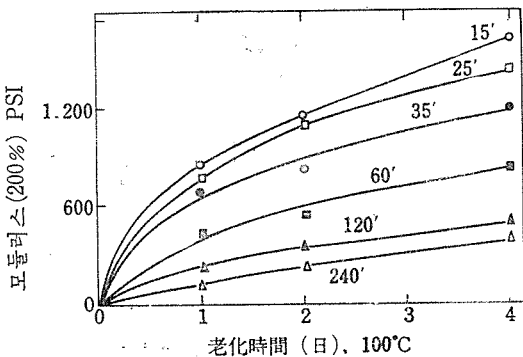


圖 7 SBR의 모듈러스에 對한 加硫時間의 作用

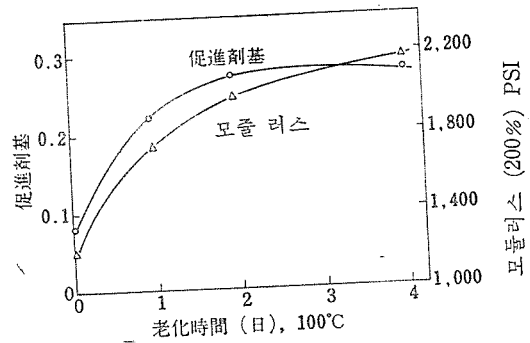


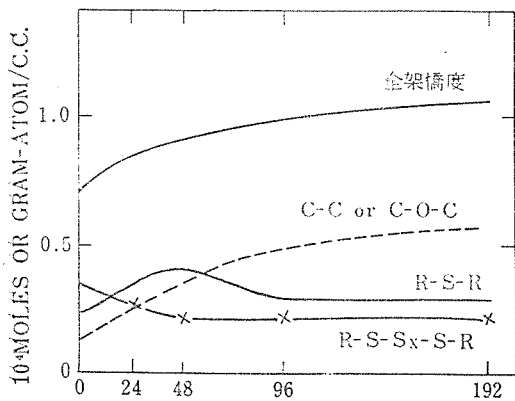
圖 8 펜단트中的 促進劑基量과 모듈러스의 相關性

C. R. parks 等은 S1.5, 放射能 BBS1.0, Zn5, 스테아린酸 2, HAF 50의 SBR 黑色 配合을 153°C로 15分~240分의 사이에서 數個의 加硫을 行한다. 適正 加硫 35分의 고무에 結合되어 有는 펜단트 量은 0.08% 이었다. 이것을 100°C로 2日間 空氣加熱을 行해서 펜단트는 即 0.26%, 即 3倍로 增加 했다. 多硫化架橋中의 硫黃은 抽出되어서 다시 펜단트로 되어서 低次의 架橋로 되면서 架橋는 增加한다. EV系나 TMTD 無硫黃加硫의 境遇는 促進劑에 割當되는 硫黃의 量이 적으므로 펜단트에 結合한 硫黃量도 적고 架橋는 처음의 加硫의 때에도 低硫化架橋가 많아진다. 促進劑가 적고, 硫黃이 많은 境遇에는 펜단트에 들어가는 硫黃原子數도 많고 多硫化架橋가 可能하다. 펜단트 量과 모듈러스 上昇과 老化와의 關係를 圖 8에 表示한다.

M. L. Studebaker 와 J. R. Beatty (R. C. T. Dec, 1968. p. 1383)가 SBR 加硫物의 老化에 依한 硬化研究 結果를 報告한 것은 先述을 했다. SBR 加硫物은 空氣中에서 老化하는 사이에 硬化하나 그過程中에 포리살파이드, 지루살파이드는 低次 硫化物로 轉化하며 또다시 漸次 C-C, C-O-C, 結合까지 轉化하는 것을 表示했다. SBR의 TMTD+HAF, Morfax+HAF의 無硫黃加硫物·普通의 促進劑-硫黃+HAF 加硫物을 만들었다. 促進劑-硫黃系의 SBR 加硫物을 100°C로 老化해서 나가면 架橋는 增加한다. 이 老化 고무를 Methyl iodide로 處理하면 이것으로 切斷 안되는 架橋가 增加한다. 即 methyl iodide로 切斷 안되는 架橋가 增加했음을 表示한다. 이것은 methyl iodide로 切斷되는 硫黃 架橋가 減少하며 切斷안되는 C-C, 또는 C-B-C 結合이 된 結果일 것이라고 推測되었다. (圖 9)

空氣中에서 老化한 위의 配合 고무는 모두 硬度가 增加했으나 SBR 配合은 充分 加硫하고 加硫直後는 酸化를 防止하고 窒素中에서 高溫老化하면 硬度의 變化는 안일어났다. 充分히 加硫되어 多硫化架橋가 低下하여 架橋가 限界度까지 生成한것은 空氣가 없는 곳에서는 이미 變化는 안일어났다.

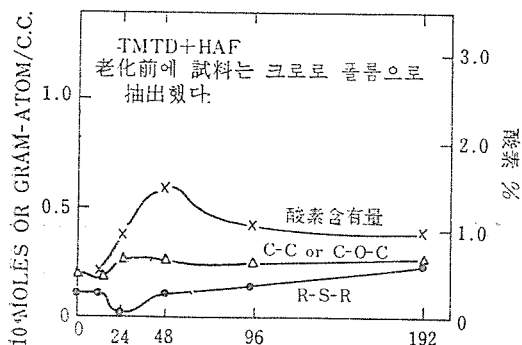
加硫 고무를 크로로 폴롬으로 抽出해서 酸化 防止劑나 Zn 鹽類를 除去하면 促進劑-硫黃配合는 老化中에 현저히 硬度가 增加했다. 그러나 TMTD 配合에선 거의 影響이 없었다. 老化고무中의 酸素含有量을 測定하면 促進劑-硫黃系에선 抽出前後의 것의 사이에서는 作用은 類似하고 있었다.



空氣中에 있어서의 老化 (時間) 100°C

圖 9 架橋에 對한 老化의 影響 NOBS Special-s

抽出하지 않는 TMTD 加硫物은 24時間 老化로 酸素의 含有量은 最高이 있으나 抽出한 것은 24時間 老化로 酸素含有量은 最低이 었다. (圖 10)



空氣中에 있어서의 老化 (時間) 100°C

圖 10 TMTD 加硫物의 變化

老化에 依해서 되는 Sulfoaides는 Methylodide에 對해서 安定이며 抽出하지 않는 TMTD 配合의 24時間 老化로 生成量은 24時間으로 最大이며 後者로된 酸化物이 速히 分離하는 것 같다고 말하고 있다.

SBR의 加硫物의 老化에 對한 카아본블랙의 影響이 檢討되고 있으나 이것을 包含하는 것은 純고무 配合보다도 老化硬度의 上昇은 적다. EPC블랙은 HAF나 SAF블랙보다도 硬度를 低下시키는 程度는 적다. 카아본블랙의 老化硬度의 理由에 對해서는 說明되어 있지 않다.

그러나 Studebaker (R.C.T. Dec. 1966. p.1526)는 SBR 乘用車타이어의 道路試驗에 際해서 多硫化 架橋數가 變化하며 加硫 고무의 動的 作用은 空氣老化和 함께 類似하고 있어서 多硫化 架橋의 轉化를 惹起시킴을 말하고 있다. SBR 乘用車 타이어트렛드가 使用中에 多硫化 架橋의 含有量에 變化를 惹起시키는 것은 타이어의 使用初와 끝에 化學分析을 行해서 確認했다.

이 變化는 트렛드의 組成 타이어의 構造 使用條件等의 相互作用에 依해서 惹起되며 架橋變化에 依해서 疲勞가 빨리 온다. 그 結果 트렛드의 溝에 크랙이 發生한다. 그 크랙은 成長해서 最後에는 使用에 못쓰게 된다.

J.R. Beatty (R.C.T. 37, 1341, 1964)는 EPC 配合의 天然 고무 加硫物을 窒素中에서 疲勞試驗에걸어 引張強度는 10<sup>7</sup> 사이클 까지는 거의 變化안 했다.

모듈러스는 얼마 안되어 僅少하게 上昇했다. 伸張율은 顯著하게 減少하고 伸張回數에 應해서 一定速度로 低下했다. 伸張율의 低下는 屈曲크랙 發生 및 成長의 原因이 된다.

Hess와 Burgess (R.C.T. 36, 745, 1963)는 카아본이나 其他의 配合劑가 使用中에 再凝集해서 粗粒을 만들며 이것이 크랙을 發生하고 重要한 要因이 된다고 말하고 있다. 凝集點의 附近에는 Zn와 硫黃이 많이 含有되어 Zn는 使用中에 ZnS를 多量生成한다.

天然 고무에선 加硫中 特히 加硫가 過하면 ZnS의 生成은 많아진다.

SBR의 境遇에는 ZnS의 生成은 極히 적다고 일컬어지고 있는 故로 그렇다고 하면 SBR에선 ZnS가 크랙發生의 原因은 아닌 것으로 된다.

硫黃加硫의 트렛드 고무에는 多硫化架橋로부터 모노살파이드 架橋까지 包含하고 있다. 多硫化架橋는 熱이나 機械的 作用에 對해서 安定度가 낮다.

거의 例外없이 타이어트렛드의 多硫化架橋는 道路走行中에 減少했다.

多硫化架橋에 增加가 일어난다고하면 그것은 加硫가 不足했을 때 일것이다. 100% SBR 使用의 타이어트렛드에 크랙이 일어난것은 全部多硫化 架橋에 變化가 일어나 있었다. 圖 11에 依하면 多硫化架橋가 15% 以下이었을 境遇에는 實質的으로 어느 트렛드에 있어서도 크랙은 안일어났었다.

트렛드에 一定한 크랙이 發生했을 境遇에 HAF 配合의 타이어 트렛드의 多硫化架橋의 轉化度는 最大이었다.

1SAF 配合에선 증적었다. SAF 配合에 있어서 變化는 顯著히 적었다. 即 HAF 配合의 트렛드는 1SAF 配合 트렛드보다도 多硫化架橋의 轉化가 큰것 같은 보다 苛酷한 使用條件에도 견딜 수 있게 된다.

SAF는 HAF나 1SAF보다도 多硫化架橋轉化條件에 견딜수 있는 能力이 적다. 따라서 多硫化架橋의 많은것이 道路 使用中에 그 架橋의 變化는 많을 것으로 生覺된다. 이 傾向은 試驗成績으로부터 알수 있으나 그러나 틀림없이 正確하다고는 말할 수 없다.

아마도 試驗의 條件, 配合, 混合, 加硫, 타이어의 構造 및 不均質性 등에 差가 있었기 때문일 것이다.

SBR과 高 Cis-1,4-BR과의 브렌드 試驗도 行해지고 있으나 BR이 適當率로 混合되어 있으면 100% SBR의 타이어 트레드에선 甚한 龜裂이 일어났을 것으로 生覺될 程度의 多硫化架橋의 變化가 일어나도 크랙의 成長은 그다지 안일어났다. 即 SBR 乘用車 타이어는 使用中에 多硫化架橋가 一般의으로 減少하는 것이 觀察 되었다. 多硫化架橋가 15% 前後轉化하는 程度로되면 트레드의 溝에 크랙이 發生한다. 一定한 多硫化架橋의 轉化의 境遇에는 HAF 配合이 크랙은 가장 적고 SAF가 가장 많고 1SAF는 中間이다. 架橋의 增加, 모듈러스, 硬度, 伸張率 등의 變化와 카아본의 性질과의 關係를 表示한 興味깊은 報告이다.

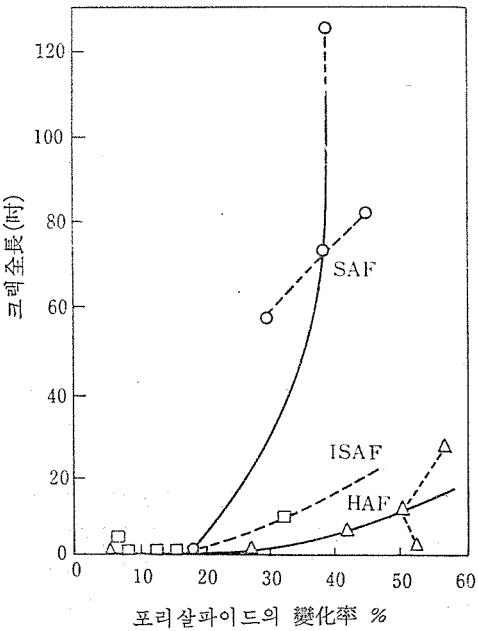
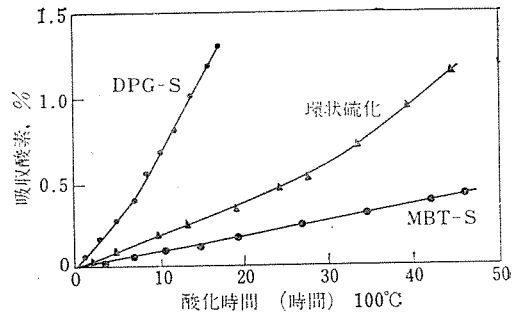


圖 11 포리살파이드 含有量과 크랙길과의 關係

### 架橋構造와 酸素吸收

加硫고무의 架橋 타이에 依해서 酸素의 吸收速度가 다른은 잘알려져있다. 例를들면 同一硫黃添加의 加硫고무에 있어서도 加硫系에 따라서 相異하며 포리살파이드 架橋를 主로 만들고 있는 DPG 硫黃系가 가장 吸收傾向은 크다 EV系 TMTD 無硫黃系는 모노살파이드

架橋가 主로 되어 있어서 酸素吸收度는 작다. (圖 12) 天然 고무의 境遇에 硫黃만으로 長時間加硫되면 結合된 硫黃의 95%는 環狀硫化物이 되어 架橋는 主로 多硫化 架橋이며 共役二重結合, 三重結合 도된다. 多硫化架橋를 다시 酸素없이 오래 加熱하면 架橋는 低硫化架橋로 轉化하며 또한 架橋密度도 低下한다는 것을 말했으나 過剩의 硫黃은 分子의 環狀化에 消費되는 것이 많다. 環狀化한 硫化物은 引張強度 等에는 그다지 作用을 안미치나 酸素의 吸收度는 相當히 크다. 環狀硫化物의 酸素吸收를 檢討하기 爲해서 DCP로 C-C 結合을 만들고 이것에 硫黃을 溶液으로부터 吸收시켜서 再加硫하면 고무에 結合한 硫黃이 3-4phr 일 範圍까지는 全部環狀硫化物로 되어 架橋는 生成안 한다고 한다. 이것을 使用해서 環狀硫化의 量과 酸素吸收와의 關係를 알 수 있다. (圖 13)



結合한 硫黃濃度は 同一하다.  
 DPG-S, 1.47hr S  
 環狀硫化 1.5phr S  
 E. V. MBT-S 1.48pg 1.48phr S

圖 12 相異한 加硫系에 依한 酸素吸收曲線

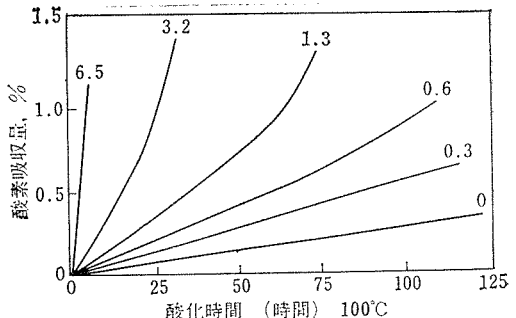


圖 13 環狀硫化物濃度(0-6.5)의 酸素吸收에 미치는 作用

加硫고무 重量의 單只 1%의 酸素를 吸收하면 純고무 SBR의 引張強度는 約折半이 되는데 充分하다고하며 또 吸收된 酸素의 10%不過分이 切斷反應에 實際로 關係한다고도 일컬어지며 老化의 化學的 反應의 經過와 物理的 性질과의 關係의 解說은 困難한 問題이다.

(73.1 日本 合成고무誌)