

<技術編>

# 加硫고무의 疲勞에 의한 構造變化

日本 브릴지스톤 타이어株式會社

研究部 西 敏 夫

調査企劃本部 右 田 哲 彦

## 1. 序 言

實用에 供해지는 加硫고무는 무엇인가의 形式에 依하여 反復變形을 받는 境遇가 많다.

그리고 使用期間에 따라서 物性이 變化하든가 때에 따라서는 豫期한 壽命을 다하지 못하고 破損하고 마는 일도 있다.

如斯한 現象을 解析하고 適當한對策을 講究하기 爲해서도 疲勞過程에 있어서의 加硫고무에 如何한 變化가 일어나고있는가 定性的으로도 알아둘 必要가 있을 것이다. 特히 充填劑補強 加硫고무에선 그系는 單只 充填劑와 加硫고무의 混合物은 아니고서 充填劑 周邊에는 고무分子鎖가 凝着된 相이 形成되어 架橋自身도 均一的으로 行해지고 있다고는 생각이 되지 않으며 複雜한 高次構造를 形成함이 알려져있으며 解析은 容易하지 않다.

또 充填劑配合 加硫고무 自身도 混練, 브랜드, 熟成 加工, 加硫 등 物理, 化學的으로도 複雜한 工程을 거쳐서 作成되어 고무材料 特有의 粘彈性效果등도 있어서 決코 系는 熱力學的인 平衡狀態, 또는 安定狀態로는 되어있지 않다.

그래서 여기서는 加硫고무의 疲勞에 의한 構造變化中 特히 充填劑配合加硫고무에 對해서 于先 그 高次構造에 對해서 簡單하게 說明하고 다음으로 그들의 疲勞에 의한 微視的 및 巨視的 構造變化에 對해서 말하겠다.

또 疲勞에 의한 構造變化를 測定하는데는 各種의 物性研究手段을 使用해서 綜合的으로 檢討해 나갈것이 必要하다는것도 理解해 주기바란다. 또한 疲勞에 對해서는 構造變化, 破壞도 包含해서 몇箇인가의 總說이나 와있으므로<sup>1~6)</sup> 本文을 읽어서 興味가있었는데는 分은 參照

하기바란다.

## 2. 充填劑配合 加硫고무의 高次 構造

### 2.1 架橋의 不均一性

고무를 架橋한 境遇 架橋가 均一하게 行해져서 架橋點間分子量이 同一하게 되느냐 어떻냐는 여러가지의 問題가 있는것이다. 研究의手段으로서 電子顯微鏡 觀察<sup>7)</sup> X線小角散亂<sup>8,9)</sup>, 光散亂<sup>7~12)</sup>, 粘彈性分散<sup>7)</sup>, 氷點降下方法<sup>9)</sup>의 解析등이 行해지고있으나 여기서는 X線小角散亂의例<sup>9)</sup>를 보기로한다.

圖1은 DPG(D-11) 및 TMTD(T-5)로 加硫한 天然 고무(NR) 試料의 X線 小角散亂을 測定한 例이다.

D-11은 硫黃을 少量 添加하고있으나 T-5는 TMTD 單獨加硫이다. 兩者의 Flory-Rehner 方法에 依한 膨潤網目密度<sup>13)</sup>  $\nu_s$ 는 各各  $17.4 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 와  $17.2 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 에서 거의 같게되어있다. 散亂데이터에는 未加

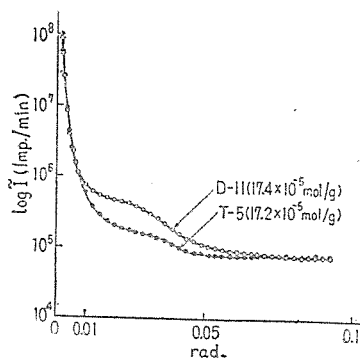


圖 1. DPG(D-11)系 및 TMTD(T-5)로 加硫한 天然 고무試料의 X線小角散亂強度 1과 散亂角度(rad)<sup>9)</sup>

硫 고무에 선 觀察되지 않는 肩이 나타나서 架橋가 均一하게 行해져 있지 않다는 것을 나타내고 있다.

表 1. X線小角散亂으로부터 求한 天然고무 加硫物의 形態值<sup>9)</sup>

Parameter		T-5	D-11
Hosemann	$2\bar{y}$	59Å	64Å
	$2V_B^{1/3}\bar{y}$	38Å	34Å
	$V_B$	26%	30%
	$n$	6.4	4.6
Bragg	$d$	42Å	48Å

그래서 모델로서 集團의 架橋된 相이 存在한다고 假定하고 그 크기 등을 Hosemann<sup>14)</sup> 및 Bragg의 式으로 解析하면 表 1과 같이 된다. 여기서  $2\bar{y}$ : 平均粒子間距離,  $2V_B^{1/3}\bar{y}$ : 平均粒子 直徑,  $V_B$ : 粒子가 占하는 體積,  $n$ : 粒徑의 分布 次數,  $d$ : 長周期이다.

解析方法에 依해서 若干 結果가 相異하나 어느 것이든 均一한 架橋를 假定한 境遇는 이 架橋密度에 선  $d \sim 20\text{Å}$ 로 되고 만다.

事實은 그것보다도 긴 값이 얻어지고 있으므로 架橋가 集團의 生진部分과 그렇지 않은 섬진 部分이 存在한다고 해서 可할 것이다.

高柳 등<sup>15)</sup>도 架橋한 고무試料를 四酸化오스미움으로 染色하면 그 電子顯微鏡 寫眞에는 微細한 染色 얼룩이 生기든가, 試料의 力學的 損失係數의 溫度依存性이 架橋에 依해서 徐徐히 變化를 發生시켜 普通의 그라스 轉移에 基礎하는 主分散의 外에 高溫側에 若干의 分散 이 나타남을 確認하고 있다.

그리고 이들은 架橋의 不均一性에 依하는 것으로 解釋하고 있다.

## 2.2. 充塡劑周邊에 形成되는 樞密相

實用에 供해져서 疲勞가 問題로 되는 고무製品에는 大部分이라고 해도 좋을 정도로 카아본블랙과 같은 補強性인 充塡劑가 使用되고 있다. 그리고 補強性 充塡劑가 配合된 고무의 物性은 未加硫物에서조차 카아본겔의 生成 등으로 해서 單只 充塡劑가 고무에 加해졌다고 하는 容積效果 만으로서는 理解가 되지 않는 點이 많다. 또한 充塡劑 表面에는 官能基가 存在함도 알려져 있으며 表面에 있어서 고무와 무엇인가의 化學結合이 生기고 있다고 생각해도 異常할 것은 없다.

이들로부터 充塡劑周邊에는 고무分子가 束縛된 領域이 存在하는 것은 아닌 가 하는 說이 充塡劑配合 고무의 NMR<sup>16)18)</sup>, 力學分散<sup>17)</sup>, 應力緩和<sup>30)</sup> 등으로부터 提出되고 있다.

여기서는 NMR에 依한 結果에 對해서 紹介한다.

NMR에 선 고무의 分子 運動性을 스핀-스핀 緩和時間  $T_2$ 에 依해서 알 수가 있으므로 系가 不均一 일 것 같으면  $T_2$ 가 複數 存在하게 된다.

또 信號強度比로부터 各各의 相의 量的 比較도 可能하다. 圖 2는 NR에 카아본블랙(ISAF)을 100phr 配合 加硫한 試料(1-100) 및 純고무 加硫物(1-0)에 對해서 그 free induction decay를 室溫下에서 共鳴周波數를 55MHz로 測定한 例<sup>19)</sup>이다. a), b)에 선 短時間側에  $T_2$ 가 짧으며 信號가 일찍이 減衰하는 成分과 長時間側에  $T_2$ 가 길며 信號가 緩慢하게 減衰하는 成分등이 存在하고 있다. 한 쪽(C)의 純고무 加硫物로서는  $T_2$ 의 成分 분밖에 測定이 안 된다.

1-100에 對해서의 데이터어를 解析한 結果를 表 2<sup>19)</sup>에 表示했다.

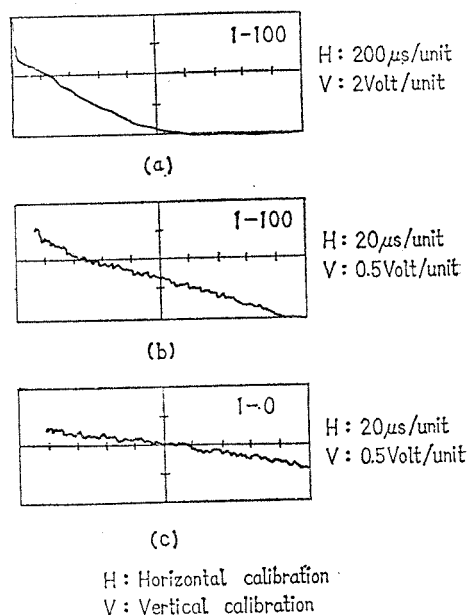


圖 2. 純고무(1-0) 및 카아본블랙 充塡 天然고무 加硫物(1-100)의 Free Induction Decay 信號(室溫, 55MHz)<sup>19)</sup>

表 2. 카아본블랙 充塡 天然고무 加硫物의 各相의 스핀-스핀 緩和時間  $T_2$ ,  $T_2$ 로부터 計算한 半值幅  $\Delta H_{1/2}$  및 그 成分量<sup>15)</sup>

相	$T_2(\mu_s)$	$V_R$	$\Delta H_{1/2}(\text{gauss})$
A-相	530	0.87	0.142
C-相	15	0.13	5.0

여기서 A-phase란  $T_2$ 가 길게 고무狀態에 對應 하는 값이며 C-phase는  $T_2$ 가 짧게 分子運動이 相當束縛된 狀態를 表示하고 있다. 또한 이  $T_2$ 의 짧은 成分은 고무 分率로 換算해서 約 13%로서 相當히 적으므로 圖의

結果인 푸우레 變換을 부여하는 廣幅 NMR로 測定하면 表 2의 計算과 같이 線幅  $\Delta H_{1/2}$ 은 넓어지며 그 觀測은 不可能에 가깝다. 또 같은 法法 NMR을 使用해도 free induction decay에 關係하는  $90^\circ$  法法後의 裝置의 回復時間이 길면 測定困難으로 된다.

따라서 C相의 測定에는 充分 注意가 必要<sup>18)20)</sup>하다.

表 2의 結果로부터 分子運動이 속박된 成分이 카아본블랙 周邊에 形成되었다고해서 그 두께를 單純하게 計算하면 約  $45\text{\AA}$ 라고하는 값을 얻는다.

如斯히해서 形成된 C相은 相當히 強固하며 카아본결에 對해서 法法 NMR을 使用해서 測定한 例에선 溫度<sup>16)</sup>나 溶媒<sup>19)</sup>에 依해서도 그다지 影響을받지 않음이 알려져있다. 또한 法法 NMR의 測定方法에 對해서는 成書<sup>21)22)</sup>를 參照바라한다.

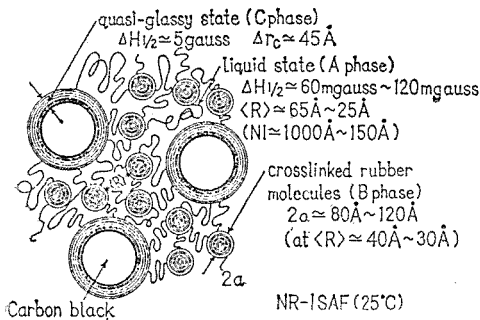


圖 3. 카아본블랙充塡 加硫고무의 不均質構造 模型<sup>15)</sup>

### 2.3. 充塡劑配合 加硫고무의 高次構造模型

以上 簡單히 紹介한 實驗例 및 其他의 文獻으로부터 充塡劑配合 加硫고무 (持히 補強性이 強한 카아본블랙 등을 使用한境遇)에는 複雜한 高次構造가 形成되어 있다고 생각하지 않으면 안된다.

그것을 模型의으로 表示한것이 圖 3<sup>15)</sup>이다. 即 A相은 고무分子가 活潑하게 運動하고 液體에 가까운 狀態에 있으나 B相에선 架橋가 集團의으로 行해지고 있다. 한便 C相은 카아본블랙 周邊에 생긴 고무分子가 束縛된相으로서 分子運動의으로는 그라스狀態에 가깝다고 생각된다. B相에서의 分子運動性은 A相보다도 若干束縛되어 있다고 생각되나 그 差는 그다지 크지않은<sup>9)</sup> 것 같다.

## 3. 疲勞에 依한 構造變化

### 3.1. 微視的 構造的 變化

여기서 取扱하는 微視的 構造變化란 前節에서 說明

한 高次構造의 疲勞에 依한 變化에 對抗한다. 于先疲勞 또는 反復變形을 부여한 充塡劑配合 加硫고무에서 볼 수있는 特異한 現象은 軟化 및 硬化現象이다.

即 圖 4에 表示하는 바와같이  $\pm 25\%$ 의 剪斷歪變形의 反復을 여러번 付與한 카아본블랙配合(45phr) NR加硫物 試料에 對해서 그 動的彈性率  $E'$ 의 歪振幅 依存性을 求하면 疲勞回數가 높은것일수록  $E'$ 의 레벨 및 振幅依存性이 낮아지며 軟化現象<sup>15)</sup>을 表示하고있다. 이 結果를 戶原의 粘彈塑性 模型<sup>20)</sup>을 使用해서 弱한 物理結合의 分布  $\psi(\epsilon)$ 로써 求하면 圖5와 같이되며 各 疲勞

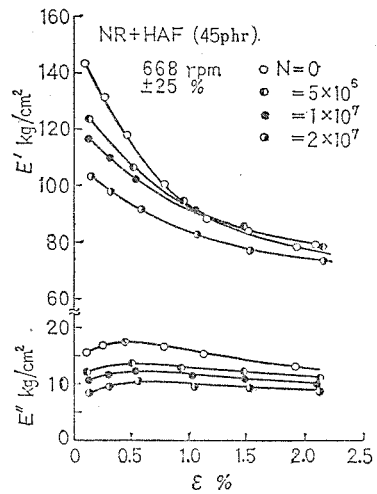


圖 4. 카아본블랙充塡 加硫天然고무의 疲勞에 依한 動的貯藏彈性率  $E'$ , 動的損失彈性率  $E''$ 의 振幅  $\epsilon$  依存性. 疲勞形式은  $\pm 25\%$  剪斷歪의 反復(668rpm)<sup>15)</sup>

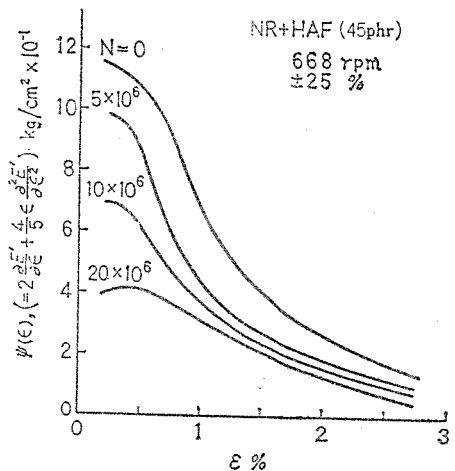


圖 5. 圖4의 結果를 使用해서 求한 카아본블랙 充塡加硫 天然고무의 疲勞에 依한 弱한 物理結合 分布  $\psi(\epsilon)$ 의 變化<sup>15)</sup>

試料에 對해서 圖中の 曲線이 包圍한 物理結合의 總數  $N$ 도 減少하고 있다는 것으로 된다.

한편 反復 變形을 付與한 充진劑配合 加硫 고무 試料에선 그 外觀의 膨潤 網目密度  $\nu_s$ 에는 增加가 보이며 網目密度라고 하는點으로 부터는 硬化現象이 일어남이 알려져 있다. 또한 興味깊은것은 疲勞에 의한 軟化現象  $-\Delta N/N$ 와 硬化現象  $\nu_s/\nu_s$ 의 사이에는 圖6<sup>15)</sup>에 表示하는 것처럼 多數의 데이터에 對해서 相當히良好한 相關關係가 存在하고 있다.

但, 이들의 相關關係는 카아본블랙과 같은 強補強性 充진劑를 配合한系에선 成立하나 炭酸칼슘, 酸化亞鉛, 炭酸마구네슘, 粘土 등과 같은 補強性이 弱한 充진劑를 配合加硫한系에선 不認되고 있다.

圖 7에 反復變形( $\alpha=5$ )를 5회 부여한 充진劑配合 NR 加硫物의 境遇의 外觀의 網目密度 變化  $\Delta\nu_s/\nu_s$ 와 그 試料의 密度變化  $\Delta s/s$ 의 關係<sup>21)</sup>를 表示한다. 圖 4~6의 境遇 보다 伸長比로 5까지의 相當히 大變形의 反復이므로 그다지 正確한 比較라고는 할수없으나, 補強性이 弱한 充진劑를 使用한 A系列에선 至今까지와 反對

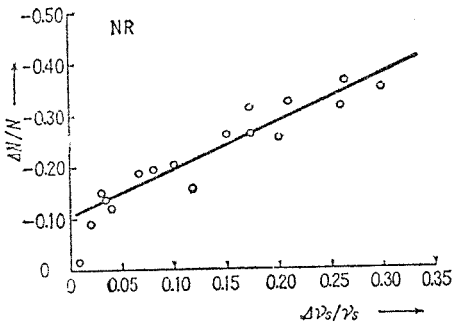


圖 6. 카아본블랙 充진 加硫天然고무의 力學的 反復變形에 의한 軟化( $-\Delta N/N$ )와 硬化( $\Delta\nu/\nu$ )現象의 相關關係<sup>15)</sup>

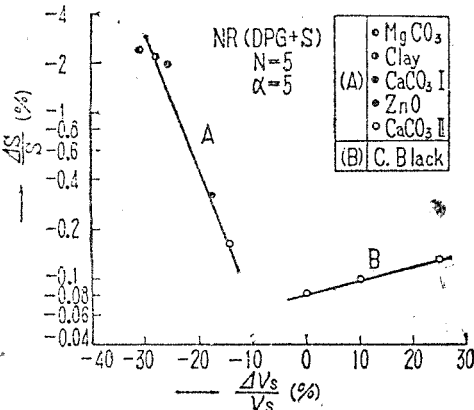


圖 7. 充진劑配合 加硫天然고무의 反復伸張( $\alpha=5$ 까지를 5회)에 의한 比重  $S$ , 膨潤 網目密度  $V_s$ 의 變化<sup>12)</sup>

로 外觀의 膨潤 網目密度는 增加하며 同時에 試料의 密度가 減少하고 있음이 明白하다. 이것은 A系列의 境遇에선 反復變形에 依해서 고무와 充진劑의 사이에 空間이 發生해 버렸다고 解釋할수가 있을것 같다.

外觀上 表現된 如斯한 軟化, 硬化現象과 前節에서 紹介한 充진劑 配合 加硫고무의 高次構造 모델과의 關聯은 NMR을 使用해서 求한 C相의 容積分率  $V_c$ 와 疲勞에 의한 硬化現象  $\Delta\nu_s/\nu_s$ 와의 比例關係<sup>15)</sup>(圖 8)로부터 밝혀나갈수가 있다.

即 疲勞에 依하여 充진劑周邊에 形成된 C相은 오히려 強化되어 充진劑로부터 떨어진部分의 分子鎖로 부터되는 A相은 오히려 分子間 相互作用이 減少하고 보다 分子運動的으로는 活潑化 할것이다.

이때문에 外觀의 物理結合數  $N$ 은 減少하고 軟化現象을 表示하나 카아본블랙 및 그 周邊의 樞密고무相인 C相의 影響을 받는 外觀의 膨潤 網目密度  $\nu_s$ 는 增加하는 것으로 생각된다.

이 現象은 C相, A相이 熱力學的으로 相異한 狀態(에너지의 및 에트로피의)에 있으며 各各 疲勞에 依해서 보다 에너지의 또는 에트로피의인 方向에 安定化하고 系全體의 自由에너지를 減少시키는 方向으로 系가 進行하기 때문이라고 解釋된다.

如斯히 볼것 같으면 C相 또는 A相의 形成條件에 依해서 疲勞에 依한 構造變化도 相違해울것으로 豫想된다.

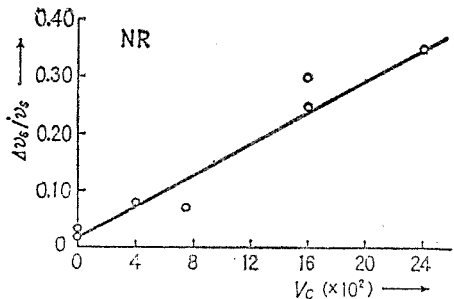


圖 8. 充진劑配合 加硫天然고무속의 C相 容積分率  $V_c$ 와 疲勞에 의한 硬化現象  $\Delta\nu_s/\nu_s$ 와의 關係<sup>15)</sup>

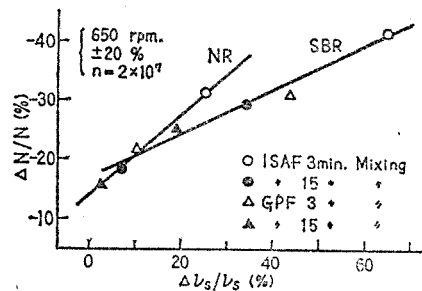


圖 9. 素練時間이 相異한 카아본블랙 充진 加硫고무의 疲勞에 의한 軟化, 硬化現象의 關係<sup>22)</sup>

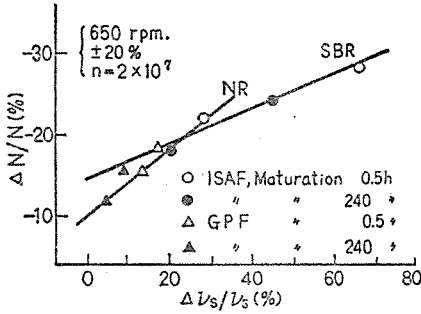


圖 10. 熟成時間이 相異한 카아본블랙 充塡 加硫고무의 疲勞에 依한 軟化, 硬化現象의 關係<sup>22)</sup>

그것을 充塡劑配合 고무의 素練, 熟成過程에 對해서 檢討한것이 圖 9, 10<sup>22)</sup>이다. 圖 9에선 NR 및 SBR에 ISAF 또는 GPF級 카아본블랙을 充塡하고 素練 時間을 3分 및 15分間으로하고 있다.

그 試料를 650rpm으로 ±20%의 剪斷歪를 걸어서 2×10<sup>7</sup>회 疲勞시킨뒤 試料의 硬化 Δvs/vs 및 軟化 ΔN/N의 現象을 프롯트하고있다.

圖 9로부터 素練時間이 짧았던 試料일수록 疲勞에 依한 軟化, 硬化現象이 顯著 하게 나타나있다.

同樣으로 圖 10에서도 熟成時間이 짧은것일수록 疲勞에 依한 軟化, 硬化 現象은 크게 되어있다. 이들은 疲勞에 依한 構造 變化의 方向은 熱力學的으로 安定된 方向을 取하고 疲勞前에 充分 混練 또는 熟成에 依해서 時間을 들여서 安定方向으로 갖고가 있었던 것일수록 疲勞에 依한 影響은 적게 되어있다는것으로 解釋

表 3 充塡劑配合 加硫고무의熱 및 力學的刺戟에서의 構造變化, 物性變化의 方向<sup>22)</sup>

刺戟의 種類	各相의 變化	物性值變化	
力學的刺戟(疲勞)	A相部: 고무分子鎖間의 相互作用은 減少하며 고무分子鎖의 運動은 活潑化한다	充塡劑界面 結合 : 增加 S結合數(S <sub>CN</sub> ) : 增加	
	B相部: 架橋는 增加하며 相은 發達한다.	포리셜 파이드形 結合(SP) : 減少 모노셜 파이드形 結合(Sβ) : 增加	
	C相部: 充塡劑界面의 結合, S結合 및 고무分子鎖間 相互作用은 增加하며 相은 發達한다.	力學的 損失係數(tanδ) : 減少 平均의 膨潤度(̄ν) : 減少 NMR半值幅(ΔH <sub>1/2</sub> ) : ~ 破壞特性(σ <sub>b</sub> , α <sub>b</sub> ) : 減少 界面破壞確率(P <sub>c</sub> ) : 減少 伸長結晶性 : 減少	
	熱的刺戟(熱老化)	A相部: 고무分子鎖는 切斷 切斷分子鎖에 依하여 分子鎖間의 相互作用은 增加한다.	充塡劑界面 結合 : 增加 S結合數(S <sub>CN</sub> ) : 增加
		B相部: 架橋는 增加하며 相은 發達한다.	포리셜 파이드形 結合(SP) : 減少 모노셜 파이드形 結合(Sβ) : 增加
		C相部: 充塡劑界面의 結合, S結合은 增加하며 相은 發達한다.	力學的 損失係數(tanδ) : 增加 平均의 膨潤度(̄ν) : 增加 NMR半值幅(ΔH <sub>1/2</sub> ) : 減少 破壞特性(σ <sub>b</sub> , α <sub>b</sub> ) : 減少 界面破壞確率(P <sub>c</sub> ) : 減少 伸長結晶性 : 減少

\*는 相異點

될것이다.

最後로 고무속의 硫黃 架橋 樣式도 疲勞와 關係하며 보다 安定된 結合일수록 變化가 적음을 圖 11<sup>23)</sup>에 表示했다. 여기서 Sβ는 모노셜 파이드型 結合, Sρ는 포리셜 파이드型 結合이다. 試料는 HAF級 카아본블랙을 45 phr 配合한 NR加硫物이다. 疲勞形式은 剪斷歪±25%, 600rpm으로 1.6×10<sup>7</sup>회 및 伸長比로 6까지를 1회 부여한 境遇에 測定된 膨潤 網目密度의 增加Δv/v<sub>s</sub>이다. Sβ가 많은 試料일수록 硬化現象은 적다. 反對로 Sρ가 많은 加硫고무에선 疲勞에 依해서 結合은 보다 安定된 Sβ로 變化해감이 推察된다.

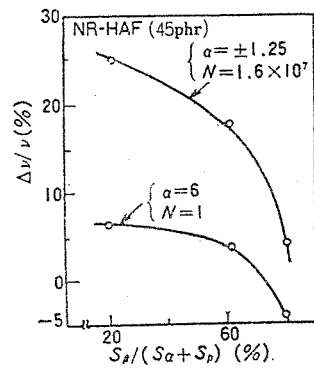


圖 11. 伸長(α=6) 및 反復疲勞(±25%, 1.6×10<sup>7</sup>회)에 있어서의 카아본블랙 充塡 天然고무 加硫物의 膨潤 網目密度의 變化率 Δvs/vs의 硫黃結合 樣式依存性<sup>23)</sup>, Sβ: 모노셜 파이드型 結合, Sρ: 포리셜 파이드型 結合

以上の結果 및 其他의 結果를 收集하여 各相에 對하여 一覽表로 한 것이 表3<sup>23)</sup>이다.

表3에는 疲勞(力學的 刺戟)의 경우와 對比해서 實用上에서도 반드시 問題로 되는 熟老化(熱的刺戟)의 境遇도 表示하고 있다.

### 3.2. 巨視的 高次構造의 變化

前節에서도 充填劑配合 加硫고무속에 形成된다고 생각되는 不均質 構造를 모델化하고 그것에 依해서 疲勞에 依한 微視的 構造變化에 對해서 말했으나 最近 疲勞에 依해서 充填劑의 分散自身도 變化함이 明白해지기 始作 했다. 이것은 A相部 고무는 分子運動性이 豊富하여 NMR로 測定하면 所謂 粘液體狀態에 가깝다고 할 수 있는 點으로 해서 疲勞등의 力學的刺戟에 依해서 發生한 不均一한 應力場內에서 充填劑 自身이 回轉, 移動을 일으키기 때문이라고 생각된다. 充填劑의 移動과 카아본블랙 表面에 形成되는 C相의 存在란 一見矛盾되는 것처럼 生覺되지만 以下에 表示하는 것처럼 카아본블랙의 分散은 카아본블랙 同志가 凝集해가고 있는 傾向으로 되어 있다.

이것은 C相을 形成한 카아본블랙 同志가 凝集해서 所謂 C相同志가 融着한 것 같은 形을 취하기 때문에 오히려 C相을 發生했기 때문에 增加한 表面 에너지를 低下시키는 方向에 對應한다<sup>24)</sup>. 따라서 熱力學的으로 볼 것 같으면 이 現象도 疲勞에 依해서 系가 全體로서 自由에 에너지를 低下시켜 보다 安定的인 方向으로 向하는 것으로 理解된다.

以下 그것들의 巨視的 高次構造 變化에 對해 代表例를 모아보았다.

于先 圖 12는 加硫고무속에 配合한 針狀酸化 亞鉛(ZnO, 굵기 約 1 $\mu$ , 길이 約 5 $\mu$ )의 配向度의 反復 變形에 依한 變化를, X線을 使用해서 追跡한<sup>8)</sup> 것이다.

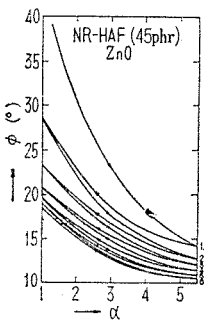
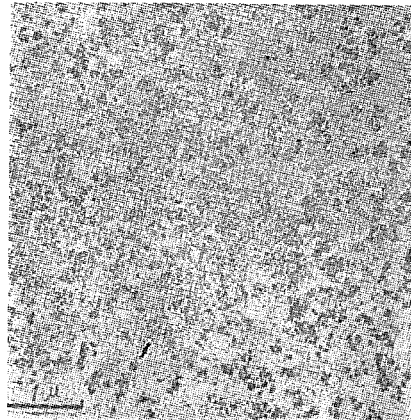


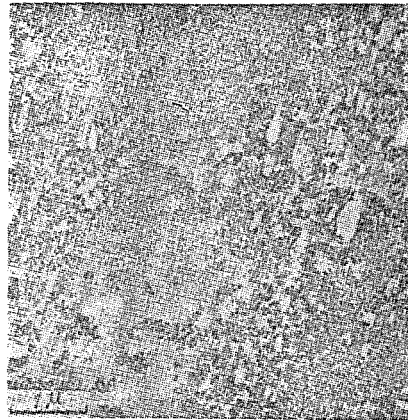
圖 12. 카아본블랙 充填天然고무加硫物에 있어서  $\alpha=5.5$ 까지의 反復伸長을 부여했을 때의 試料中의 酸化亞鉛(ZnO)의 配向角  $\phi$ 의 變化<sup>8)</sup>

圖에 있는 것처럼  $\alpha=5.5$ 까지의 變形을 反復한 즉 酸化亞鉛은 伸長方向으로 配向을 始作하여 6回程度의 反復에 依하여 無伸長狀態에서의 平均配向角  $\phi$ 은 約 18%로까지 減추어져 있다. 이것은

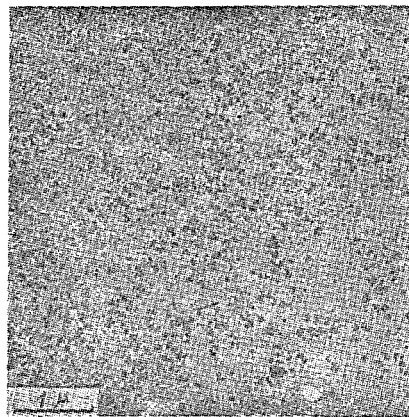
伸長反復을 行한 경우, 酸化亞鉛에 걸리는 應力場이 不均一하며 그 때문에 酸化亞鉛은 伸長方向으로 回轉하며 無伸長狀態로서도 配向이 殘留함을 表示하고 있다. 이 예로서는 粒子의 크기는  $\mu$ 오더이거나 더욱 가는 카아본블



(a)



(b)



(c)

圖 13. 카아본블랙(HAF, 50phr) 充填 폴리부타디엔加硫物의 電子顯微鏡寫眞, a. 未延伸 b. 300% 延伸下, 延伸方向에 平行面, c. 300% 延伸下, 延伸方向에 垂直<sup>25)</sup>

랙을 充填한 경우에도 變形이 不均一로 일어난다.

圖13은 폴리부타디엔고무(Nipol BR-1220)에 HAF級

카아본블랙을 50phr配合 加硫한系의 未伸長時(a), 300% 延伸下에서 延伸方向으로 平行(b), 300% 延伸下에서 延伸方向으로 垂直(c)한면에 對해서의 電子현미경 사진<sup>25)</sup>이다.

未延伸時에는 거의 同樣으로 카아본블랙이 分散하고 있으나 300% 延伸下에선 카아본블랙 密度에 粗한 部分이 存在하고있다. 同樣的現象은 試料에 2軸伸長을 걸었을時에도 觀察<sup>26)</sup>되어있다.

反復變形을 부여하면 이들의 粗密部分은 發達하며 加硫고무속에서의 카아본블랙 粒子는 方向性을 갖고서 凝集해서 간다고 생각되나 이들의 現象의 전자현미경 사진도 撮影<sup>25)</sup>되고있다. 또한 如斯한 構造形成에 關聯하는 興味있는 現象으로서 카아본블랙配合 加硫고무의 電氣抵抗의 應力, 反復延伸 依存性을 測定한例를 圖14<sup>25)</sup>에 表示 한다. 圖속의 點線은 1回계의 往復, 鎖線은 2回계의 往復, 實線은 10回계의 往復에 對應한다.

反復變形에 依하여 應力 撤去時의 電氣 抵抗은 增大해서가나 應力 20kg/cm<sup>2</sup> 附近에 새로이 電氣抵抗의 極大가 나타난다. 그리고 이 極大는 反復 應力을 크게 할 수록 明瞭하게 나타나온다고한다.

如斯한 現象은 反復變形에 依하여 充填劑의 移動, 粗密部의 形成등을 包含하는 무엇인가의 構造變化가 内部에서 發生하고 있다는것을 假定하지 않고선 理解할수없는 現象일것이다.

反復變形을 부여한 充填劑配合 加硫고무에선 變形方向과 平行方向과 直角方向에선 試料의 引裂抵抗이 相異하든가, 타이어 等に선 피로에 依한 긱칭現象이 일어남이 알려져있다.

이에는 前述한것과 같은 機構에서 發生하는 充填劑의 分散構造의 變化가 크게 影響하고 있는것으로 생각

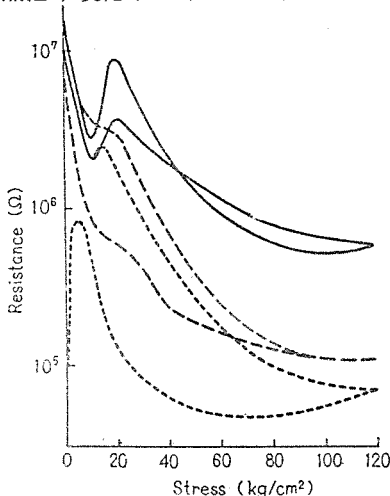
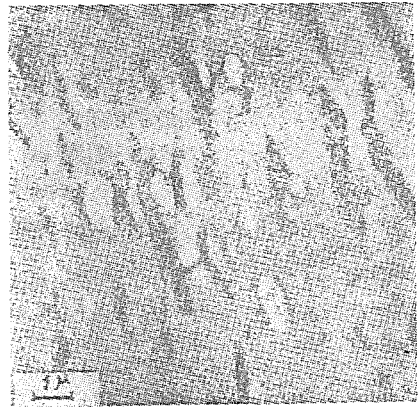
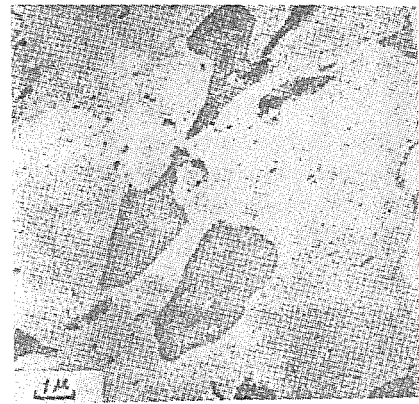


圖14. 카아본블랙(HAF, 50phr) 充填 포리부타 디엔加硫物에 最大荷重 120kg/cm<sup>2</sup>를 反復 걸었을 때의 試料의 應力~電氣抵抗曲線<sup>25)</sup>



(a)



(b)

圖15. 天然고무 크로로푸렌고무(70/30)브렌드加硫物의 初期(a) 및 反復延伸(最大 負荷20kg/cm<sup>2</sup>, 364回)後 (b)의 電子顯微鏡 寫眞<sup>27)</sup>

된다.

또한 巨視的 高次構造의 變化는 브렌드고무의 相分離狀態로도 觀察됨이 알려져있다. 例로서 圖15<sup>27)</sup>에 天然고무(NR) 및 크로로 푸렌고무(CR 昭和네오프렌 WRT) 70/30 브렌드 加硫物의 初期 및 反復變形後(最大 負荷, 20kg/cm<sup>2</sup>, 364回)의 電子 현미경사진을 表示한다. 反復前에 比較해서 反復後에는 明瞭하게 分散相(CR)의 크기가 增加하고있다. 이 現象도 變形에 依해서 局部的인 大變形이 일어나며 그結果로서 近接한 CR 고무 同志가 融着한것으로 생각된다. 또 NR과 CR은 非相溶性이므로 融着에 依해서 表面에너지는 減少하며 熱力學的으로는 安定된 方向에 系가 移行해가는것으로 解釋된다.

但, 現狀에서는 如斯한 現象에 對해서 兩포리머의 架橋密度의 相違, 界面에서의 共架橋의 정도등의 效果가 如何히 나타나는가等 不明點이 많다. 充填劑配合

加硫고무에 대해서도 架橋에 의한 效果가 어느程度까지 巨視的 構造變化에 影響을 갖고있는가는 남아있는 問題로 되어있다.

또 疲勞에 의한 構造變化는 勢力學的 安定化의 方向으로 向하나 充塡劑配合 加硫고무와 같은 複合體에 있어서는 安定化된 狀態가 使用條件에 對해서 最適이라고는 할수없음은 勿論, 오히려 어떻게해서 그變化를 使用期間에 應해서 阻止시키느냐가 問題<sup>9)</sup>이다.

### 4. 結 言

以上 加硫고무의 疲勞에 의한 構造變化라고하는 點에 對해서 主로 實用上 問題가되는 充塡劑配合 加硫고무에 對해서 微視的 및 巨視的 高次構造變化라고하는 形式으로 解説했다.

一讀되어서, 疲勞에는 굉장히 복잡한 구조變化가 結合되어 있으며 定性的인 取扱에 그치지 않을수가 없는데 着眼케 되었을 것으로 생각된다.

然이나 여기서 말한 高次구조모델, 反復變形에 의한 充塡劑, 브렌드物 등의 分散狀態의 變化등이 各色의 現實의 問題의 理解, 解決을 해나감에 있어서의 思考法의 有効한 一助로 되었으면 幸甚이라고 생각하고있다. 또한 分들이 本 疲勞問題에 言及이 있을것으로 생각하나 疲勞에 關해 가장 重要한 疲勞壽命은 疲勞의 樣式에 依하여 극히 相異한값을 表示한다.

카아본블랙 充塡 NR加硫物에 對해서 以下와같은 條件을 設定했을 경우의 파괴수명선의 例를 圖16<sup>28)</sup>에 表示한다. 여기서 第1사이클로 부여되는 應力 $\sigma$ 이 一定으로 되는것같은 荷重, 또는 歪, 伸長率을 選定하여 荷重一定——破壞에 이르기까지 第1사이클과 같은 荷重을 계속 부여할 경우  
全長一定—— 파괴에 이르기까지 第1사이클과 같은 變位를 계속 부여할 경우  
實質伸一定——反復할때마다 셋트分을 差引하여 第1 사이클의 歪에 相當하는 變位를 恒常 부여하는 경우  
伸長率一定——反復할때마다 셋트分을 差引해서 第1 사이클의 歪에 相當하는 伸長率을 항상 계속부여하는 경우

의 4條件으로 疲勞壽命을 求하고있다.

가장 苛酷한 伸長率一定의 條件과 가장 緩慢한 全長一定의 條件에선 約 100배나 파괴수명이 달라지고만 다. 따라서 이들의 條件의 相違도 當然 파괴에 依한

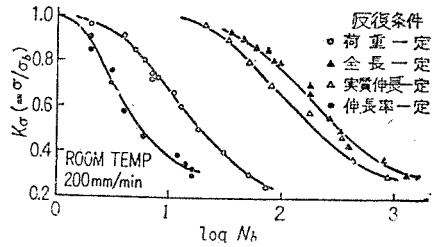


圖 16. 카아본블랙 充塡 天然고무加硫物의 疲勞 壽命回數  $N_b$ 에 미치는 反復刺戟條件의 영향, 縱軸  $K\sigma$ 는 第1사이클로부터한 反復上 限應力  $\sigma$ 를 破斷應力  $\sigma_b$ 로 나눈 값<sup>28)</sup>

구조변화에 反映되어 온 變이나 現象에선 아직 詳細한 연구는 行해져있는것 같지않다.

反對로 疲勞條件을 適切히 選擇함으로써 여기서 말해온 복잡한 微視的, 巨視的 構造變化를 定量的으로 把握해서 가는것이 可能 할것으로 생각되어 今後의 研究의 進展이 期待된다.

### 引 用 文 獻

- 1) 藤本邦彦; 高分子, 12, 232(1963)
- 2) " ; 日고무協誌, 37, 602(1964)
- 3) " ; " 38, 843(1965)
- 4) " ; 工業材料, 16, No. 8, 35(1968)
- 5) 福田正成; 日고무協誌, 42, 737(1969)
- 6) 右田哲彦; " , 46, 626(1973)
- 7) 山本新治, 喜多村一生, 高柳素夫; 材料, 19, 380 (1970)
- 8) 藤本邦彦, 猪俣亥一; 材料, 15, 383(1966)
- 9) " , 西 敏夫; 日고무協誌, 45, 828(1972)
- 10) R.S. Stein; Polym. Letter, 7, 657(1969)
- 11) F. Bueche; J. Colloid & Interface Sci., 33, 61 (1970)
- 12) E. Prins, W. Prins; Polym. Letter, 10, 719 (1972)
- 13) P.J. Flory, J. Rehner, Jr; J. Chem. phys., 11, 521(1943)
- 14) R. Hosemann; Kolloid, Z., 117, 13(1950)
- 15) 藤本邦彦, 西 敏夫; 日고무協誌, 43, 465(1970)
- 16) S. Kaufman, W.P. Slichter, D.D. Davis; J. Polymer Sci., A-2, 9, 829(1971)
- 17) P.P.A. Smit; Rheol. Acta., 5, 277(1966)
- 18) M.A. Waldrop, G. Kraus; Rubber Chem, Technol, 42, 1155(1969)
- 19) T. Nishi; J. Polymer Sci., Polymer phys. Ed.,



- 12, 685(1974)
- 20) 戶原春彦; 鐵道技術研究보고 No. 146(1960); Proc, 4th. Japan cong. Test. Mater., 132(1961)
- 21) 藤本邦彦, 吉村信哉, 猪俣玄一; 村料, 14, 338 (1965)
- 22) 藤本邦彦; 西 敏夫, 田中 誠; 日고무協誌, 44, 590(1971)
- 23) 藤本邦彦, 右田哲彦; 材料科學, 9, 188(1972)
- 24) " , " ; 日고무協誌, 45, 1061(1972)
- 25) 戶谷義弘, 寒河江靜枝; 日고무協誌, 46, 1031 (1973)
- 26) Y. Todani, S. Sagae, H. Seya, N. Sugi, IRG. Full Text, p. 229(1975), Tokyo; 日고무協誌, 49, 270(1976)
- 27) 戶谷義弘, 寒河江靜枝; 日고무協誌, 46, 1026 (1973)
- 28) 右田哲彦; 工業材料, 17, (11), 103(1969)
- 29) K. Fujimoto, T. Nishi, R. Kado; *polymer J.*, 3, 448(1972)
- 30) R. Oono; *J. Polymer Sci., Polymer phys, Ed.*, 12, 1383(1974)
- 31) 高分子學會 高分子 實驗學編集委員會編; 高分子의 磁氣共鳴, 共立出版(株)(1975) p. 108
- 32) 高分子學會編; 高分子測定法(下), 培風館(1973) p. 390 (1976. 10 日本고무協會誌)

## ◎ 協會 및 會員社 消息

1) 會員社의 새마을運動 當務者들은 2. 25 開催된 全國民間團體 새마을運動 前進大會에서 다음과 같이 各各 表彰되었음. (以下會員社의 入會順)

韓國타이어(株) 안 대호 民間團體 새마을運動 中央協議會 會長으로부터

三陽타이어(株) 문 재화 "

大英商事(株) 차 재욱 서울市長으로부터

2) 協會와 本社가 在京인 會員社에서는 서울特別 市民間團體 새마을運動協議會 主催 早朝 清掃作業에 다음과 같이 參加했다.

3. 2엔 協會는 韓國貿易會館周邊

韓國타이어(株)는 本社附近인 道林橋~삼영化學(株) 東信化學(株)은 永登浦市場周邊과 同社 始興工場周邊(入會順)

4. 1엔 協會와 大英商事(株)에서는 서울 南山野外 音樂堂 周邊

3) 興亞工業(有)은 72. 4. 29부터 繼續 5年間 國稅廳으로부터 誠實申告法人으로 選定되어있는바 鄭 冀鈺社長은 3. 3 租稅의 날에 納稅義務의 履行을 通

하여 우리나라의 產業發展에 이바지한 功이 크다하여 憲法의 規定에 依한 銅塔產業勳章을 받았다.

4) 韓國타이어(株)에서는 同社講堂에서 3月에 3 차레 900名이 서울特別市 民間團體 새마을運動協議會 主催 새마을 視聽覺 教育用映畫(갯별, 意志의 女人, 76年 서울 味元(株) 새마을運動)를 觀覽했다.

5) 大英商事(株) 李喆世 技術開發室長은 技術開發과 物資節約 有功으로 商工部長官賞을 3. 21 第4回 商工의 날에 받았다.

6) 協會의 沈奇澤常務는 3. 27~4. 2 京畿道 始興 郡 수암面 목간里 山 9番地 所在의 (社) 民間團體 새마을運動 中央協議會 새마을教育院에서 서울特別市 民間團體 새마을運動協議會 主催 새마을教育을 받았다.

7) 協會와 本社가 在京인 韓國, 東信, 元臺과 大英 (入會順) 各社에서는 4. 2 서울特別市 民間團體 새마을 運動協議會 主催 都市環境美화를 爲한 꽃길만들기 植木行幸(서울 千戶大橋~어린이대公園)에 參加했다.

◇◇ 살펴보자 浪費없나 다시보자 로스없나 ◇◇