

天然고무加硫物の熱酸化에 미치는 架橋形態의 影響

日本 大津타이어(株)技術部

森田一夫基. 上田 稔, 村上 伸茲

要 旨 天然고무加硫物에 있어서 加硫系의 變化에 따라서 熱酸化學動이 相異한다는 것은 周知되어 있다. 그래서 加硫系의 變化에 依한 架橋形態가 酸化性에 如何히 影響하느냐. 即 加硫促進劑의 種類, 加硫促進劑와 硫黃의 比率, 架橋劑量(加硫促進劑+硫黃)의 變化에 依한 酸化性등을 檢討했다. 그 結果 促進劑의 種類에선 OBS > MBTS > DPG라고 하는 耐酸化性의 順位였다. 加硫促進劑-硫黃系에선 耐酸化性에 對해서 加硫促進劑/硫黃의 最適比率, 最適架橋劑量이 確認되었다. 이것은 耐酸化性에 對해서 架橋形態의 最適比率의 存在로 說明되었다.

1. 緒 論

고무의 疲勞에 對해서는 옛부터 各種의 方法으로 研究되고 있다. 그것들을 大別하면 加硫고무의 伸張下에 있어서의 連續의인 外部刺戟에 對한 應答을 取扱한 機械的인 疲勞와 加硫고무의 主鎖 및 架橋點의 切斷에 미치는 酸素, 오존, 紫外線, 溫度, 壓力등의 影響을 取扱한 化學的인 疲勞로 區分된다. 著者들은 既報¹⁾²⁾에 있어서 天然고무의 純고무加硫物에 對해서 大變形下에 있어서의 反復伸張疲勞學動에 미치는 架橋形態, 網目密度, 變形率, 溫度 및 아민系劣化防止劑등의 影響에 對해서 檢討했다. 그 結果 特히 高溫에 있어서의 加硫고무의 機械的인 疲勞에는 고무分子鎖에의 酸化反應이 無視안된다는 것이알려졌다. 酸化에 따른 物性變化에 對해서는 一般의으로 應力緩化 및 引張試驗으로 評價되고 있다. 그 物性變化에 起因하는 酸化反應에 依한 化學變化를 詳細하게 追跡한다는 것은 宏壯히 複雜하며 어렵다. 이 化學變化는 加硫고무의 架橋反應 및 切斷反

應이다.

即 加硫고무는 架橋反應을 일으키면 硬化하며 切斷反應을 일으키면 軟化한다고하는 物理現象을 나타낸다는 現象의 要因으로서는 雰圍氣 속의 酸素에 依한 影響이나 加硫고무속의 硫黃의 反應性등이 列舉된다. 고무의 酸素吸收에 關한 研究는 多數 報告되고 있다³⁾¹⁵⁾.

또 架橋形態가 相異한 加硫고무間에서는 熱酸化學動이 相異함은 이미 周知되어 있다. 例를들면 Cunneen等⁴⁾은 各種의 加硫促進劑 및 架橋劑를 使用해서 架橋形態가 相異한 天然고무加硫物에 對해서 酸素吸收試驗을 行하고 있다. 그 結果로부터 硫黃加硫物 < 硫黃/促進劑加硫物 < 無硫黃加硫物(TMTD), 低硫黃/高促進劑加硫物 < 過酸化(DCP)加硫物의 順으로 耐熱酸化性이 좋아진다는 것을 報告하고 있다. 또 加硫促進劑/硫黃加硫에 있어서 加硫促進劑/硫黃의 比率(以下 Acc/S系라고 略記한다)을 變更한 研究는 Leyland⁵⁾등이 報告하고 있다. 그것에 依하면 天然고무의 N-시크로헥실-2 벤조치아질 설펜아미드(以下 CBS라고 略記한다)/硫黃系에 있어서 CBS硫黃의 比率이 커지면 加硫고무의 網目中에 모노설피드架橋가 主로 形成되기 때문에 고무의 耐熱酸化性이 좋아진다고 說明하고 있다. 如此히 天然고무加硫物에 對해서 架橋形態가 고무의 酸化에 큰 影響을 준다. 即 有効加硫(EV)方式에 依한 모노설피드架橋가 많은 加硫고무는 耐熱酸化性에 뛰어나있다 또 Parkes⁶⁾¹⁰⁾ 등은 加硫고무에 結合한 펜단트 促進劑의 定量을行해서 펜단트 포르실피드(R-Sx-Accel)가 最大로 되는點에서 酸素吸收速度가 最大로됨을 報告하고 있다. 따라서 加硫고무의 熱酸化學動에는 모노, 디·포르실피드架橋 및 架橋에 關與안하는 環狀설피드나 펜단트그룹등의 架橋形態가 複雜하게 影響을 하고 있는

것으로 생각된다. 그래서 本報에선 天然고무加硫物の 熱酸化에 對한 架橋形態의 影響을 檢討했다. 即 加硫促進劑의 種類, Acc/S, 加硫促進劑와 硫黃의 合計(以下 架橋劑量이라고 略記한다)의 變化에 依한 고무의 熱酸化 舉動을 明白하게 하려고 했다.

2. 實 驗

2.1 試 料

實驗에 使用한 試料의 配合을 表 1에 表示했다. 試料는 天然고무의 純고무系이며 加硫는 141°C, 40分으로 行했다. 加硫고무는 既報¹²⁾한 것처럼 處理해서 使用했다.

2.2 網目密度⁷⁾

網目密度는 前報에 따라서 測定했다.

2.3 靜的物性

인스트론型 引張試驗機를 使用해서 단벨型(JIS #3)의 試料를 500mm/min의 引張速度로 測定했다.

2.4 酸素吸收 實驗과 應力緩和 試驗

酸素吸收實驗은 村上등⁸⁾의 酸素吸收 裝置를 使用해서 100°C, 760mmHg의 酸素中, 未伸張下에서 測定했다. 應力緩和試驗은 100°C의 空氣中, 100%伸張下에서 行했다. 또한 試料의 두께는 0.5mm以下로해서 酸素의 擴散이 律速段階로 안되게끔했다.

2.5 硫黃架橋形態의 分析

2.5.1 全硫黃量(以下 S_T 라고 略記한다)

試料 約 0.5g에다가 硝酸-臭素混液*1 25ml를 加해서 한時間 放置했다. 그後 發煙硝酸 10ml를 또 加해서 弱한 불로 加熱했다. 約 한時間後 2~3g의 鹽素酸카를을 加해서 蒸發乾固했다. 蒸發殘留物이 白色 또는 白黃色으로 되면 濃鹽酸 5ml를 加해서 다시 蒸發乾固했다. 다음으로 3.5% 鹽酸 溶液 50ml를 加해서 煮沸後 10% 鹽化바륨 溶液 20ml를 加해서 一夜 放置했다. 그로부터 硫酸바륨의 沈澱物을 重量方法에 依해서 求했다.

2.5.2 遊離硫黃(以下 S_F 라고 略記한다)

속스레이 抽出器를 使用해서 試料 約 2g를 8時間 아세톤-크로로호름(1:1) 混合 溶媒로 抽出했다. 抽出物은 前項의 S_T 의 分析에 따라서 S_F 를 求했다. 殘留고

무는 次項의 硫化鹽硫黃의 分析에 供했다.

2.5.3 硫化鹽硫黃(以下 S_S 라고 略記한다)

아세톤-크로로호름 混合溶媒로 抽出한 고무를 24時間 室溫에서 眞空乾燥했다. 그 乾燥한고무 0.5~1g를 採取해서 에에멜 30ml로 膨潤시켰다. 濃鹽酸 10ml를 滴下에서 發生하는 硫化水素가스를 酸性酢酸카르미움 溶液에 引導하여 硫化카도미움으로써 沈澱시켰다. 澱粉을 指示藥으로해서 0.5% 沃素酸카를標準液으로 滴下해서 S_S 를 求했다. 殘留고무는 次項의 結合硫黃의 分析에 供했다. 但, 酸性酢酸카도미움 溶液은 鹽化카도미움 5.0g 酢酸나트륨 25g 및 酢酸 25ml를 蒸溜水로서 1/로 稀釋한 것을 使用했다.

2.5.4 結合硫黃(以下 S_C 로 略記한다)

前項에서 얻어진 殘留고무를 蒸溜水 및 메타놀로 洗滌해서 24時間 室溫에서 眞空乾燥시켰다.

乾燥한 試料고무 約 0.5g를 달아서 냉워 過酸化物을 除去하고 또한 蒸溜精製한 테트라히드로프랑(以下 THF라고 略記한다) 30ml를 窒素氣流下에서 加했다.

窒素를 멎게하고 $LiAlH_4$ -THF(約 10% 懸濁液) 10ml를 滴下했다. 室溫에서 約 6時間 反應시킨뒤 過剩의 $LiAlH_4$ 를 0.5% 硝酸안몬의 에라놀溶液으로 分解했다. 이 溶液을 0.01 N 硝酸銀標準液으로 銀電極을 使用해서 電位差滴定을 行했다. 또한 -600mV附近의 電位變曲點은 포리셀피드(以下 S_P 라고 略記한다) 結合, -200mV附近의 電位變曲點은 디셀피드(以下 S 라고 略記한다) 結合에 起因하는 것이다. 모노셀피드(以下 S_M 이라고 略記한다) 結合 및 S_C 는 次式에 依해서 求했다.

$$S_M = S_T - (S_F + S_S + S_D + S_P)$$

$$S_C = S_M + S_D + S_P$$

3. 實驗結果와 考察

3.1 靜的特性과 架橋形態의 分析

141°C로 所定時間 加硫를 行한 天然고무加硫物の 物性을 表 2에 表示했다. 表 2로부터 알수 있는 바와같이 架橋劑量이 굉장히 많은 系에선 網目密度가 커져있음에도 不拘하고 物性이 顯著하게 低下되어 있음이 特徵의이다. 또 이들의 加硫物の 架橋形態의 分析結果도 表示했다. 架橋形態의 分析을 行하기 前에 모델實驗을 行했다. 그것은 S_S 定量, RSH 定量, $LiAlH_4$ 還元에 依한 S_D 定量 및 $LiAlH_4$ 還元에 依한 S_P 定量으로서 各各 硫化亞鉛, 멜카푸트벤조치아졸, 테트라메칠치우람디셀피드 및 디펜타 메치렌치우람 핵사셀피드를 使用했다. 이로부터 相當히 正確한 S_S , S_D 및 S_P 의 值를 求할 수가

*1: 過剩의 臭素를 硝酸에 加해서 흔들어서 섞어서 一晝夜 冷暗所에서 保存한 것을 使用했다.

있었으므로 이들의 데이터를 使用해서 3.2以降의 考察을 해나가고자 한다.

3.2 熱酸化에 미치는 促進劑의 種類의 影響

Acc/S를 一定(1.52)으로하고 加硫促進劑의 種類를 變換한 天然고무加硫物의 100°C, 760mmHg의 酸素中에 있어서의 酸素吸收曲線을 圖 1에 表示했다. 同時에 TMTD, DCP 架橋物도 圖 1에 表示했다. 圖 1로부터 알수 있는 바와같이 酸素吸收速度는 DPG>MBTS>OBS>>TMTD,DCP의 順으로 작아지며 誘導期間은 DPG<MBTS<OBS<<TMTD, DCP의 順으로 길어졌

다. 또한 TMTD 및 DCP 架橋物은 이 酸化時間內에선 酸素의 吸收는 일어나지 않았다. 여기서 한最良의 耐酸化性加硫物이란 酸素吸收速度가 작으며 또한 誘導期間이 긴것이다. 따라서 TMTD 및 DCP 架橋物이 耐酸化性이 가장 좋으며 Acc/S 加硫物間에선 OBS 加硫物이 MBTS DPG 加硫物보다도 耐酸化性이 좋다고 할 수 있다. 다음으로 加硫促進劑의 種類別로 보았을 때의 空氣中, 100°C, 100% 伸張下에서의 應力緩和曲線을 圖 2에 表示했다. 應力緩和速度는 DPG>MBTS>OBS의 順으로 작아지며 OBS 加硫物이 耐酸化性이 좋음을 알 수 있다. 이것은 前述한 酸素吸收의 結果(圖 1)와 同一하다.

表 1 配 合

試 料	A												B			C		TM	DC			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	1	2			TD	P	
天然고무 (에어드 라이드 시이트)													100									
酸化亞鉛													3.0									
스테아린酸													2.5									
加硫促進 劑OBS*1	0.22	0.3	0.9	1.5	1.2	1.6	4.8	2.0	2.4	3.84	7.8	8.0										
// MBTS*2													0.3			1.6	2.6					
// DPG*3																0.5		2.5				
TMTD*4																		4.0				
DCP*5																				3.0		
硫 黃	1.78	2.6	7.8	1.5	0.79	1.05	3.15	1.0	0.6	0.96	1.95	0.8	2.6	1.05	0.65	4.17	1.6					
Acc/S	0.12		1.0		1.52		2.0		4.0		10		0.12	1.52	4.0	0.12	1.52					

*1 N-옥시디에치렌-2-벤조치아졸설펠아미드

*2 디벤조치아딜디설펠이드

*4 테트라메칠치우람디설펠드

*3 디페닐구아니딘

*5 디쿠밀펠옥시드

表 2 天然고무加硫物의 物性和 架橋形態分析結果

試 料	加硫促進 劑+硫黃 (phr)	網目密度 10 ⁻⁴ (mole/cc)	M ₃₀₀ (kg/ cm ²)	E _B (%)	T _B (kg/ cm ²)	S _T (%)	S _F (%)	S _S (%)	S _C (%)	S _M (%)	S _D (%)	S _P (%)	
A	1	2.00	0.60	9	860	129	1.97	0.35	0.10	1.52	0.86	0.49	0.17
	2	2.90	0.92	14	720	177	2.56	0.56	0.11	1.89	1.02	0.52	0.35
	3	8.70	2.16	—	180	24	7.98	1.78	0.68	5.52	3.26	0.94	1.32
	4	3.00	1.57	20	670	155	1.94	0.32	0.12	1.49	0.68	0.54	0.27
	5	1.99	0.99	17	750	255	1.30	0.30	0.08	0.91	0.46	0.32	0.14
	6	2.65	1.35	19	670	219	1.65	0.29	0.08	1.27	0.73	0.32	0.22
	7	7.95	3.09	—	190	16	4.39	0.83	0.36	3.21	2.65	0.29	0.27
	8	3.00	1.30	21	630	177	1.62	0.46	0.10	1.06	0.74	0.28	0.04
	9	3.00	1.37	16	640	230	1.30	0.11	0.08	1.11	0.85	0.18	0.08
	10	4.80	1.61	25	570	197	1.84	0.81	0.07	0.96	0.70	0.17	0.10
	11	9.75	3.00	—	240	43	3.98	1.43	0.15	2.41	2.14	0.21	0.06
	12	8.80	1.68	24	620	200	2.49	1.26	0.02	1.21	0.94	0.21	0.05

B	1	2.90	0.97	13	690	123	2.69	0.33	0.60	1.77	0.84	0.57	0.37
	2	2.65	0.96	12	840	197	1.59	0.18	0.32	1.09	0.69	0.28	0.12
	3	3.25	0.97	12	830	220	1.66	0.52	0.08	1.06	0.84	0.20	0.03
C	1	4.67	0.78	10	770	139	3.95	1.79	0.26	1.91	0.32	0.44	1.15
	2	4.14	0.94	13	700	133	1.66	0.68	0.32	0.66	0.07	0.41	0.18
TMTD	—	1.17	16	680	203	1.88	1.20	0.05	0.62	0.53	0.09	0	
DCP	—	1.61	16	610	132	—	—	—	—	—	—	—	

• 加硫條件 : 141°C × 40min

以上的事實로부터 加硫促進劑의 種類에 依해서 天然고무加硫物의 酸化舉動이 相異하다는 것을 알았다. 이것은 架橋點과 그 近傍 架橋形態 및 고무와 結合한 加硫促進劑들의 構造의 相違에 依한다고 生覺된다. 이들의 加硫物의 架橋形態의 分析結果를 圖 3에 表示했다. S_p 架橋는 容易하게 라디칼 切斷에서 라디칼 開始劑로 되어서 酸化性を 増대시킨다고 일컬어지고 있으나 그 加硫고무에 對한 比率는 MBTS < DPG < OBS의 順으로 많아지며 前述한 酸素 吸收速度와 應力緩和速度사이의 順位는 相異한다. 따라서 S_p 量만으로서 促進劑의 種類에 依한 耐酸化性의 比較는 안된다고 생각된다.

또 S_M 結合은 一般적으로 劣化하기 어렵다고 일컬어지고 있으며 S_M 量은 酸素吸收 速度 및 應力緩和速度의 順位와 一致하고 있다.

結局 S_M 量이 많을수록 酸素吸收速度와 應力緩和速度는 작아지며 S_p 나 S_M 을 含有하는 架橋形態가 酸化舉動을 變更하는 要因으로 되어있다고 생각된다.

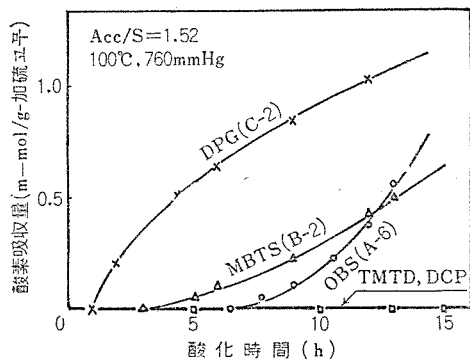


圖 1 各種의 加硫促進劑를 使用한 天然고무加硫物의 酸素吸收曲線

3.3 熱酸化에 미치는 Acc/S의 影響

架橋劑量(約 3phr), 網目密度 (1.0×10^{-4} mol/cc) 및 加硫時間(40分)을 各各 거의 一定으로해서 Acc/S를 變化시켰을때의 酸素吸收曲線을 圖 4에 表示했다.

圖中の 括弧內의 數字는 Acc/S를 表示한다. 圖 4로

부터 酸素吸收速度를 最小로 하고 또한 誘導期間을 最大로하는 最適의 Acc/S가 存在함을 알 수가 있다. 한편 MBTS加硫物에 對해서는 圖 5에 表示했다. OBS加硫物과 同樣으로 最適한 Acc/S가 存在했다.

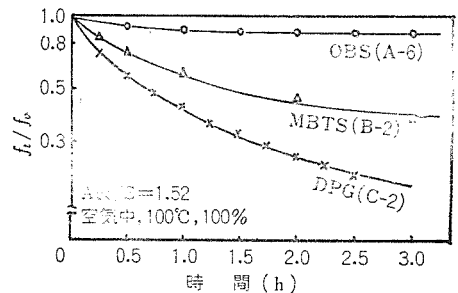


圖 2 各種의 加硫促進劑를 使用한 天然고무 加硫物의 應力緩和曲線

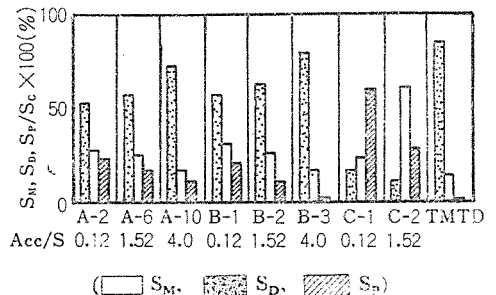


圖 3 天然고무加硫物의 架橋形態에 미치는 促進劑種類와 Acc/S의 影響

그래서 이들의 Acc/S의 變化和 酸素吸收의 關係를 알기 爲해서 OBS加硫物의 架橋形態의 分析을 行해서 그 結果를 圖 6에 表示했다. Acc/S의 增加와 함께 S_p 가 減少하며 그에 따라서 S_M 이나 S_D 도 變化되어 있다. 即 Acc/S를 變更함으로써 架橋形態의 比率이 變化되어 있으며 Acc/S가 2.0附近에 熱酸化에 對해서 보다 安定된 架橋形態의 比率이 있는 것으로 生覺된다. 結局 3.2에서 말한 것처럼 Acc/S系에 있어서는 極端으로 S_p 가 적으며 S_M 이 많다는 것뿐이며 耐酸化性은 評價할 수가 없다는 것이다. 即 S_M, S_D 및 S_p 比率

이 중요한 決定요소이다. MBTS加硫物の 경우에도 酸素吸收 速度를 最小로하고 誘導期間을 最大로 하는 것 과 같은 Acc/S가 存在했으므로 耐酸化性에는 보다 安定된 架橋形態의 比率이 있다고 생각된다.

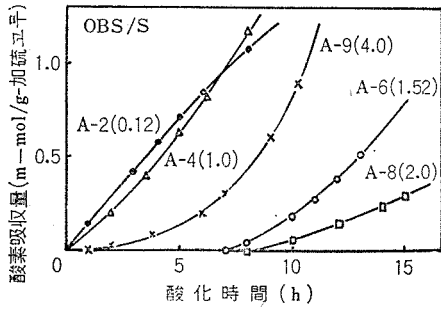


圖 4 OBS/S를 變換한 天然고무 加硫物の 酸素吸收 曲線
 [(100°C, 760mmHg) () 內는 OBS/S]

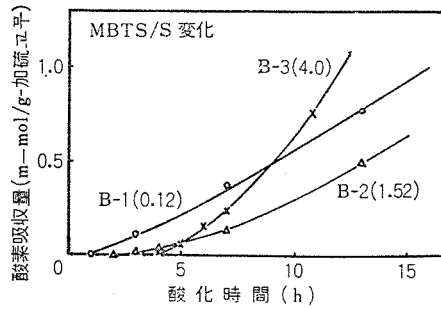


圖 5 MBTS를 變換한 天然고무 加硫物の 酸素吸收 曲線
 [(100°C, 760mmHg) () 內는 OBS/S]

Acc/S를 變化시킨 天然고무 加硫物の 空氣中, 100°C 100%伸張下에 있어서의 應力緩和曲線을 圖 7에 表示 했다.

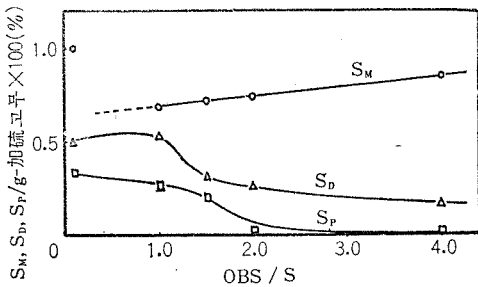


圖 6 天然고무 加硫物の 架橋形態에 미치는 OBS/S의 影響(試料: A-2, A-4, A-6, A-8, A-9)

OBS, MBTS 및 DPG의 各그룹에 共通해서 말할 수 있는 것은 Acc/S가 작을수록 應力緩和速度가 커져있 다. 이것은 S_P를 많이 갖는 Acc/S의 低比率의 加硫物

이 交換反應을 하기 쉬운 것에 依하는 것으로 생각된다 또 應力緩和와 酸素吸收의 사이에서는 耐酸化性의 順位는 一致하지 않았다. 이것은 應力緩和試驗에서는 고무를 緊張狀態下에서 評價하고 있는 點으로부터 고무의 酸化에 機械的인 要因이 加味되었기 때문일 것이다.

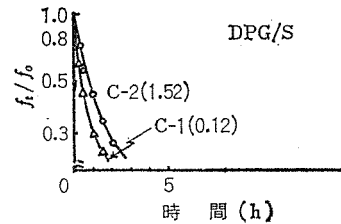
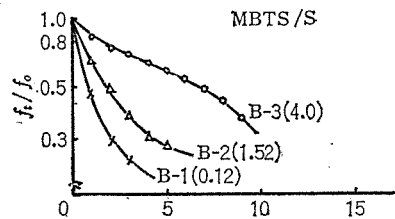
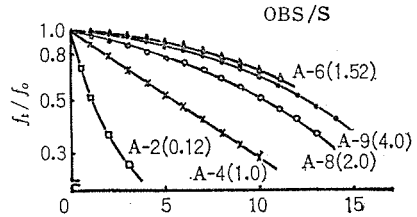


圖 7 天然고무 加硫物の 應力緩和에 미치는 Acc/S의 影響(100°C, 100% 空氣中)

3.4 熱酸化에 미치는 架橋劑量의 影響

Acc/S를 一定으로해서 架橋劑量을 變化시킨 天然고무 加硫物の 酸素吸收曲線을 圖 8에 表示했다. 圖 8로부터 Acc/S가 1.52이며 架橋劑量이 2.65phr일 때 가장 耐酸化性이 좋음을 알 수 있다. 이것은 3.3에서 既述한바와 같이 耐酸化性을 보다 좋게하는 最適의 Acc/S가 2.0附近이란 事實과 一致하고 있다.

다음으로 各그룹別로 보면 Acc/S가 0.12인 경우 架橋劑量이 2.0 phr와 2.9phr에서는 酸素吸收速度에 差가 보이지 않는다. 然이나 架橋劑를 多量으로 使用했을때 (8.7phr)에는 酸素吸收速度가 커졌다.

한편 Acc/S가 1.52 및 4.0의 그룹의 境遇 耐酸化性에 對해서 最適架橋劑量이 나타났다. 如斯한 理由들로서 架橋形態의 差가 생각된다. 그래서 如斯히 耐酸化性의 差가 나타나는 要因을 알기爲해서 架橋形態의 分析을行했다. 그結果를 圖 9에 表示했다. 圖 9로부터 Acc/S가 0.12인 그룹은 架橋劑量과 함께 S_P의 顯著한 增加가보인다. 이 S_P의 增加가 酸素吸收速度를 크게

한 것으로 생각된다.

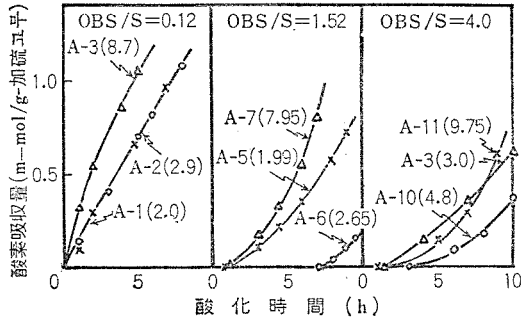


圖 8 架橋劑量을 變更한 天然 고무加硫物의 酸素吸收 曲線(100°C, 760mmHg)

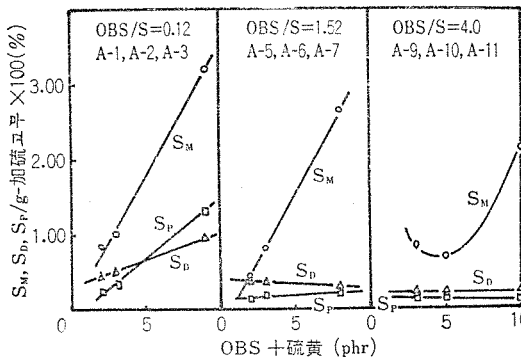


圖 9 天然 고무加硫物의 架橋形態에 미치는 架橋劑量의 影響

한편 Acc/S가 1.52 및 4.0로 OBS를 多量으로 使用한 系에선 熱酸化에 對해서 最適架橋劑量이 나타난 점으로부터 判斷하면 熱酸化에 對해서 安定된 架橋形態의 比率이 存在한다고 생각된다. 即 OBS를 많이 使用한 加硫系에선 S_P 量만으로 熱酸化의 評價는 안되며 S_M, S_D, S_P 및 結合促進劑등의 架橋形態에 있어서 熱酸化에 對해서 安定된 最適比率이 있다고 생각된다. 다음으로 空氣中 100°C, 100% 伸張下에 있어서의 이들의 加硫物의 應力緩和曲線을 圖 10에 表示했다. Acc/S가 0.12의 境遇, 應力緩和和速度는 8.7 > 2.0 > 2.9 (phr)의 順으로 작아졌다.

여기서 架橋劑量이 8.7phr의 경우는 伸張이 낮기 때문에 伸張後 곧바로 破斷했다. 故 때문에 50% 伸張下에서 應力緩和試驗을 行해서 보면 應力緩和和速度는 100% 伸張時와 同順位였다. Acc/S가 比較的 높은系(1.52 및 4.0)에선 架橋劑量이 많은 加硫物의 伸張이 낮기 때문에 곧바로 破斷했다. 또 이系에 있어서 酸素吸收速度에 대해서는 最適架橋劑量이 存在했으나 應力緩和에선 그 最適架橋劑量의 때에 가장 좋은 應力緩和和速度를 나타내지 않았다. 結局 架橋劑量變化에 依한 加硫物의 耐酸化性에 關해서는 酸素吸收와 應力緩和의 사이에선 相關이 보이지 않았다. 그 理由로서는 3.3에서 既述한

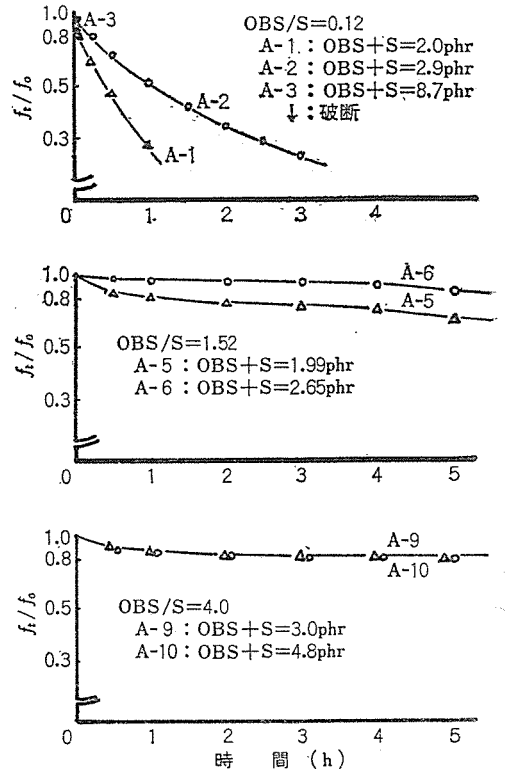


圖 10 架橋劑量을 變更한 天然 고무加硫物의 應力緩和 曲線

것처럼 應力緩和試驗에선 機械的인 要因이 加味되어 있는 점과 主鎖의 架橋에 關與하고 있지 않은 고무와 結合한 加硫促進劑가 酸素吸收速度에 影響을 미치고 있음이 생각된다.

4. 結 言

加硫促進劑/硫黃系에 있어서 그 比率을 一定으로 해서 加硫促進劑의 種類를 變更하면 加硫物의 耐酸化性은 DPG MBTS < OBS의 順으로 좋아진다. 또 OBS/硫黃系에 있어서 Acc/S 및 架橋劑量(Acc+S)를 變化시키면 酸素吸收速度로부터 본 耐酸化性의 評價에선 Acc/S의 最適比率 및 最適架橋劑量이 存在했다. 이들은 耐酸化性에 影響한다고 일컬어지고 있는 S_M 量이나 S_P 量으로부터 만으로는 論議가 되지 않고 S_M, S_D 및 S_P 를 含有하는 架橋形態가 耐酸化性에 對해서 보다 安定된 比率을 가지며 또 고무에 結合되어 있는 加硫促進劑나 環狀설피드도 影響하고 있는 것으로 생각된다. (本稿는 1974年 5月 23日 日本 고무協會 第41回 研究發表 講演會에서 發表한 것임)

參考文獻

1) 大音學, 上田 稔, 村上 伸炫, 日 고무協會誌, 48, 775 (1975) <5P로 繼續>