

# 고 무 老 化 機 構

閑 戊 鎬\*

高分子物質이라 함은 고무가 斷然 優先的으로 取扱 되어 왔으며 1940年頃에는 高分子의 學問으로서 研究 가 始作되었다. 特히 高分子中에서도 고무만은 化學的

構造가 特異하여 加工이나 그에 따른 諸般 性質이 매 우 복잡하다.

여기서는 고무의 老化現象을 여러 원인에 따라 考察

表 1-1 結合解離 Energy

結合形態	Kcal/mol
H-OH	118
H-SH	> 78
O-CO	127
O-NO	72
H-CN	121
Cl-CN	95
BR-CN	83
I-CN	71
Cl-HgCl	80.5
Br-HgBr	71.5
I-HgBr	57

表 1-2 結合解離 Energy

(單位: Kcal/mol)

結合形態	H	Cl	Br	I	OH	NH <sub>2</sub>	CN	CHO	CO-CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>
CH <sub>3</sub>	101	80	66/67	54/55	91	79	110	71/75	77	57
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	98	80	65	51/52	93	78	—	71	77	52
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	95	77	—	50	92	77	—	71	77	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	89	—	—	46	~90	—	—	—	73	—
CH <sub>2</sub> =CH	104	86	—	55	—	—	121	84	—	—
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub>	77	58	48	35/37	71	64	92	50	—	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	104	88	—	57	107	94	124	83	—	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	77.5	—	50.5	39	73	59	95	—	63	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	85	75	61	~45	91	76	—	—	—	—
CHO	79	—	—	—	96	89	—	—	59	—
CH <sub>3</sub> CO	85	82	67	51	102	98	—	59	60	—

表 1-3 結合解離 Energy

(單位: Kcal/mol)

結合◇◇	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH=CH <sub>2</sub>	C≡CH	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C≡(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
CH <sub>3</sub>	101	83	82	90	110	79	60	60	78	74	91	63
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	98	82	82	90	109	79	60.5	60.5	78	73	101	62
CH <sub>2</sub> =CH	104	90	90	101	—	87	68.5	68.5	86	81	119	—
CH≡C	121	110	109	—	—	106	—	—	—	—	88	—
n-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	95	79	79	87	106	76	57.5	57.5	75	70	83	59
iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	89	74.5	75	85	103	72	54.5	54.5	71	65	—	54.5
CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	77	60	60.5	68.5	—	57.5	38	38	56.5	—	87	—
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	94	78	78	86	—	75	56.5	56.5	74	69	78	57.5
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	85	74	73	81	—	70	—	—	69	60	—	—
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub>	76	60	60	—	—	—	—	—	—	—	103	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	104	91	91	101	119	88	—	—	87	78	76.5	76.5
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	77.5	63	62	—	—	59	—	—	57.5	—	—	47
o-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	74	58	58	—	—	—	—	—	—	—	—	—
m-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	77.5	62	62.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	75	60	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—
α-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>2</sub>	~76	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
β-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>2</sub>	~76	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

※ 東信化學工業株式會社

表 1-4 結合解離 Energy

$\text{CH}_3\text{CH}_2 \downarrow \text{CH}_2\text{CH}_3$	78 Kcal/mole												
$\text{CH}_3-\text{S} \downarrow \text{S}-\text{CH}_3$	73 "												
$\begin{array}{c} \text{---CH---CH=CH---CH---} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	39 "												
$\begin{array}{c} \text{⊙} \\ \text{H}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{---CH---C=C---CH---} \\   \quad \quad   \quad \quad   \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \text{ⓑ} \quad \quad \text{H} \text{Ⓒ} \end{array}$	Ⓐ : 34 Kcal/mole ⓑ : 39 " Ⓒ : 45 "												
C-H 結合에서	<table border="0"> <tr><td>CH<sub>4</sub></td><td>90</td><td>"</td></tr> <tr><td>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></td><td>102</td><td>"</td></tr> <tr><td>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></td><td>111</td><td>"</td></tr> <tr><td>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></td><td>118</td><td>"</td></tr> </table>	CH <sub>4</sub>	90	"	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	102	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	111	"	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	118	"
CH <sub>4</sub>	90	"											
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	102	"											
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	111	"											
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	118	"											
C-C 結合에서	<table border="0"> <tr><td>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></td><td>77</td><td>"</td></tr> <tr><td>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub></td><td>88</td><td>"</td></tr> <tr><td>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></td><td>129</td><td>"</td></tr> </table>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	77	"	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	88	"	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	129	"			
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	77	"											
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	88	"											
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	129	"											

하여 보고 이 다음에는 필요조건에 따른 새로운 노방제의 各用途에 따른 試驗結果를 보고하기로 한다, 老化 현상이라 함은 그 原因이 되는 것은

1. 高溫에 依한 自動分解
2. 酸化에 依한 老化
3. Ozone에 依한 二重結合의 破壞

4. 계속적인 動的 應力에 依해서 疲勞로 나타나는 老化, 등으로 區分할 수 있으며 이미 고무제품은 우리의 日常生活에 多様な 關係가 있으므로 그의 壽命問題를 生覺안할 수 없다. 따라서 고무제품의 用途別로 어떤 狀態의 노화영향을 가장 많이 받을 것 인지를 判斷하여 對策을 강구해야 한다. 그러던 以上の 老化條件의 原因을 考察해보면

1. 高溫에 依한 高分子의 自動分解

高分子物質뿐 아니라 一般有機物質은 約250°C 以上으로 되면 自動分解를 일으키는데 分解라 하면 Chemical bond 中에 가장 弱한 共有結合에서 일어나며 共有結合의 各形態에 따른 結合解離 Energy 表를 보면 다음과 같다. (표 1)의 結果에 따라 分子中에 特히 弱한 結合을 찾아낼 수가 있다.

結合形態 中에서 共有結合(Covalent bond)이 가장 약하며 配位結合(Coordinate bond)이 다음이고 이온結合(Ionic bond)이 가장 강하다. 즉 Ion 結合은 서로 反對 하전의 引力에 依하여 굳게 結合되어 있으므로 結合解離에 너지가 크며 共有結合은 그렇지가 못하다.

C-H의 共有結合形態를 보면  $\text{H}:\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{H}$  와 같은 모

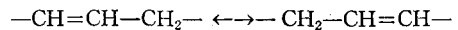
양으로 8개의 電子를 서로 共有하고 있으며 특히 그림과 같이 대칭을 이루고 있는 것은 非極性이다. 그러나 共有結合으로된 物質中에도 두 원소의 전기적 음성도의 차이가 크면 安定하다.

表 2

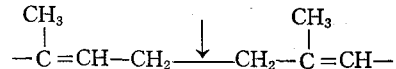
원소	전기적 음성도
F	4.0
O	3.5
Cl	3.0
N	3.0
S	2.5
C	2.5
H	2.1
Br	2.8
I	2.4

Pauling 氏의 전기음성도(Electronegativity) Data 를 각 원소별로 보면 표 2와 같다. 여기서 C-H 結合의 전기음성도 차이를 보면 2.5-2.1=0.4이 電氣의 음성도(Electronegativity)의 차이가 크면 클수록 安定하며 結合力이 강해지는데 Pauling 씨 실험에 의하면 1.7을 前後로 그 以下이면 共有結合으로 不安定하다고 한다.

上記의 弱한 共有結合의 分解反應은 眞空中에서 보다 酸素中에서 더 쉽게 일어나므로 結局 分解反應과 酸化反應이 同時에 일어난다고 볼 수 있다. 또 二重結合의 β-位置의 結合은 Aryl의 Resonance 때문에 特히 弱하며



NR. BR. IR 등은 二重結合이 左右로 存在하기 때문에 더우기 이 β-位置가 弱하다.



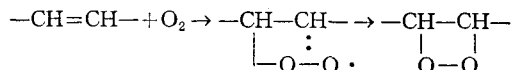
弗素樹脂의 경우는 F가 電子를 끄는 힘이 크므로 열에 對한 分解 저항성이 큰 것이며 耐熱성이 強하다는 것은 그만큼 弱한 結合이 存在하지 않는다는 것이다.

그러던 結合의 強弱을 規定하는 것은 위에서 말한바와 같이 結合하고 있는 兩方 原子의 Electronegativity, 結合의 極性, 原子軌道거리의 反撥性 등에 따라 決定된다고 보며 이 結合의 強弱에 따라 耐熱성의 強弱이 決定되는 것이다. 열分解의 結果로 高分子가 低分子 物質로 變환 아니라 많은 Free Radical 을 형성하여 酸素가 存在하면 一連의 連鎖反應을 일으키게 되는 것이다.

2. 酸化에 依한 老化

고무가 진공중에서 열분해를 일으키는 온도 보다 낮은 溫度의 空氣中에 放置하면 酸化反應을 일으킨다.

특히 二重結合에는 酸素가 付加하기 쉽다.



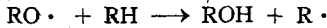
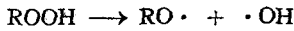
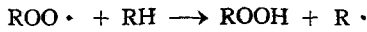
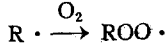
이 反應은 100~120°C 또는 이 以上の 온도에서는 급격히 上昇한다.

또 日光 Energy 나 熱Energy에 依해 Free radical 이 生成되며 生成된 Free radical 이 自動酸化의 開始點이 되는 것이다. 高溫下에서 고무分子內에 C-H 結合, 特

히 二重結合에 對해 β-位置에 存在하는 C-H 結合은 산소에 依해 H를 빼앗기고 結合이 끊어져 反應성이 活發한 Free radical을 生成하게 된다.



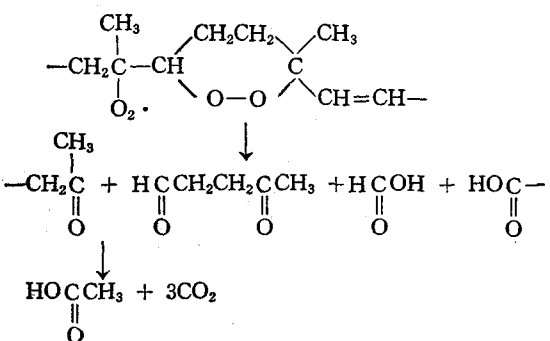
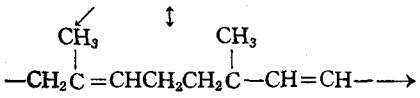
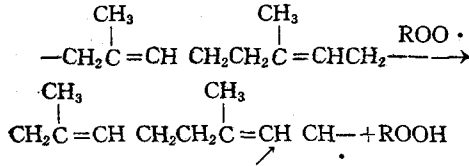
R·은 O<sub>2</sub>와 다시 反應하여 ROO·가 되며 이것은 고무中의 약한 結合 C-H中에서 H를 다시 빼앗아 Hydroperoxide ROOH의 生成과 同時에 分解되는 일련의 連鎖反應이 일어난다.



결국 自動酸化反應은 C-H 結合에 依해 일어나며 그것이 약한만큼 일어나기 쉬우나 多幸히도 Free radical끼리 付加되어 自然히 不活性物質로 되므로 어느 정도 酸化作用이 自然히 抑制된다.



Free radical에 依한 NR의 絶斷기구를 例로 들어 보면 극단적으로는 다음과 같이 分解할 수 있다.



酸化反應에서 산소吸收量과 시간의 關係를 보면 Fig 1과 같으며 그림에서 OA는 加黃고무의 열산화로 나타나는 현상이라 生覺되며 Carbon black을 배합하지 않았을 때는 確實하지 않으나 배합한 것에는 명료하게 나타난다. AB는 定速段階로서 산화방지제를 배합한 狀

態를 나타내며 OAB까지의 범위는 實用성이 있는 性質을 갖지만 BC 단계로 산화가 더 진행되면 實用성이 없다. 이것이 自動酸化 단계이며 산화방지제를 배합하지 않으면 OAB 단계는 없고 바로 BC 단계로 들어간다. 이 最後의 단계는 산화속도가 감소되는데 그 이유

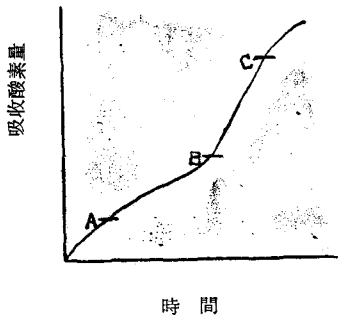
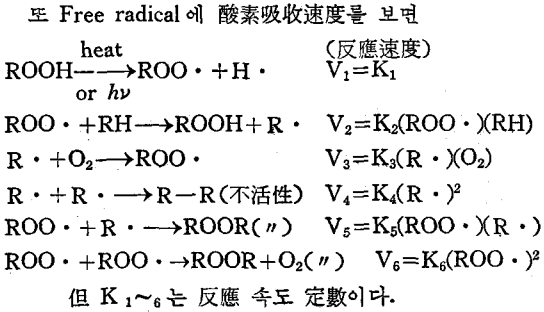


Fig 1. 吸收速度的 4 段階

는 산화개시점이 되기 쉬운 C-H 結合이 결핍된 結果이거나 산화生成物의 산화억제효과라고 볼 수 있다.



여기서

$$V_1 = V_4 + V_5 + V_6$$

$$= K_4(R \cdot)^2 + K_5(ROO \cdot)(R \cdot) + K_6(ROO \cdot)^2$$

酸素가 存在한다면 V<sub>2</sub> 反應과 V<sub>3</sub> 反應은 直結되므로 V<sub>2</sub>=V<sub>3</sub>이다. 따라서

$$K_2(ROO \cdot)(RH) = K_3(R \cdot)(O_2)$$

$$(R \cdot) = \frac{K_2(ROO \cdot)(RH)}{K_3(O_2)} \quad \text{따라서}$$

$$V_1 = \frac{K_4 K_2^2 (ROO \cdot)^2 (RH)^2}{K_3^2 (O_2)^2} + \frac{K_5 K_2 (ROO \cdot)(RH)}{K_3 (O_2)} + K_6 (ROO \cdot)^2 = (ROO \cdot)^2 \left[ \frac{K_4 K_2^2 (RH)^2}{K_3^2 (O_2)^2} + \frac{K_5 K_2 (RH)}{K_3 (O_2)} + K_6 \right]$$

$$(ROO \cdot) = \frac{V_1^{1/2}}{\left( \frac{K_4 K_2^2 (RH)^2}{K_3^2 (O_2)^2} + \frac{K_5 K_2 (RH)}{K_3 (O_2)} + K_6 \right)^{1/2}}$$

또

$$V_3 = \frac{d(\text{吸收된 } O_2)}{dt} \text{이며 長鎖(Long chain) 下에서는}$$

$$V_2 = V_3 \text{ 이므로 } \frac{d(\text{吸收된 } O_2)}{dt} = K_2(\text{ROO} \cdot)(\text{RH})$$

$$\therefore \frac{d(\text{吸收된 } O_2)}{dt} = \frac{V_1^{\frac{1}{2}}}{\left( \frac{K_4}{K_3(O_2)^2} + \frac{K_5}{K_3 K_2(O_2)(\text{RH})} + \frac{K_6}{K_2^2(\text{RH})^2} \right)^{\frac{1}{2}}}$$

또  $K_4 + K_6 = K_5^2$  이므로

$$\frac{d(\text{吸收된 } O_2)}{dt} = \frac{V_1^{\frac{1}{2}}}{\left( \frac{K_4^{\frac{1}{2}}}{K_3(O_2)} + \frac{K_6^{\frac{1}{2}}}{K_2(\text{RH})} \right)}$$

위의 식에서 보면 대기 중에

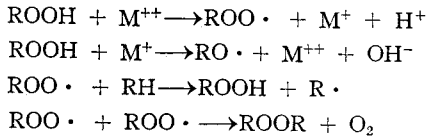
$$\textcircled{1} O_2 \text{의 分壓이 크면 } \frac{d(\text{吸收된 } O_2)}{dt} = V_1^{\frac{1}{2}} \frac{K_2(\text{RH})}{K_6^{\frac{1}{2}}}$$

$$\textcircled{2} O_2 \text{의 分壓이 낮으면 } \frac{d(\text{吸收된 } O_2)}{dt} = V_1^{\frac{1}{2}} \frac{K_3(O_2)}{K_4^{\frac{1}{2}}}$$

로 表示할 수 있다. 따라서 산소의 分壓이 높을 때나 낮을 때나 산소의 吸收量은 처음 ROOH 즉 Hydroperoxide의 分解농도의 제곱근에 비례한다. 이와 같이 高溫이나 太陽에너지, Metal ion 등에 의해 Hydroperoxide의 分解는 산화를 촉진시키는 결과를 초래한다.

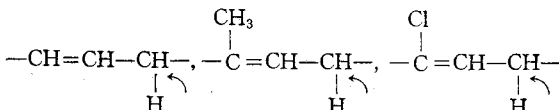
### 3. 重金屬 Ion 에 의한 영향

주로 Cu, Mn, Fe, Co 등의 金屬 Ion 은 Peroxide 를 촉媒의으로 分解시켜 산소에 의한 酸化를 促進시킨다. Oxide 같은 難溶性 物質도 Fatty acid 와 作用하면 Soluble 형태로 되며 고무加工副材料의 不純物로 存在하는 경우가 많다. 反應을 살펴보면



위의 R·의 生成으로 일련의 연쇄반응이 일어나서 自動酸化를 促進하게 되며 이 외에도 Filler의 영향에 관하여 J. R. Shelton 氏의 發表에 依하면 SBR 에 (특히 Cold rubber) Carbon black 을 多量 配合하면 노방제 吸着으로 기능이 상실되며 Hydroperoxide의 分解 促進, 고무에 對한 산소 容해도의 증가 등으로 산화가 촉진되나, 少量 配合하면 Free radical의 受容體로서의 作用과 金屬 Ion 과의 作用으로 酸化作用을 抑制한다고 한다.

以上에서 살펴본바와 같이 산화의 시작점이 되는 것은 β-位置의 C-H 結合이라 生覺되지만 여기에도 電氣的 陰性도가 큰 原子 또는 基가 있으면 C-H 結合도 強해진다.



Polybutadiene NR or Polyisoprene Polychloroprene

위와 같이 다 같은 C-H 結合이라도 CH<sub>3</sub>는 電子를 밀어 내고 Cl는 電子를 強하게 끄는 性質이 있으므로

NR 이나 IR 은 酸化性이 크고 Polychloroprene 은 耐酸化性이 크다.

130°C 에서 各種 고무의 산소 吸收 傾向을 보면 다음과 같다.

NR > SBR > NBR > Polyisobutylene > CR > Hectoprene > Polystyrene > Silicone rubber 등의 順序다.

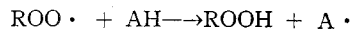
산화가 일어나는 동안 主鎖의 切斷과 Bridge 가 同時에 生成되며 Bridge 生成은 Free radical 기리의 結合, Free radical의 Double bond 에 付加, Vinly type 重合 등에 依하여 生成되며 SBR은 산화에 依해 Bridge 를 生成하기 쉽고 NR 은 主鎖에 切斷이 일어나기 쉬우므로 老化後 SBR 은 硬化하고 NR 은 軟化한다.

主鎖의 切斷數와 산소 吸收量과는 一定한 관계가 있으나 溫度에 따라서 差異가 있으며 A.V. Tobolsky 氏의 實驗에 依하면 75°C 에서는 切斷 Bond 1 個當 30 mole 의 O<sub>2</sub> 가 吸收되어야 하나 120~130°C 에서는 1對 1의 比率이라고 밝힌바 있다.

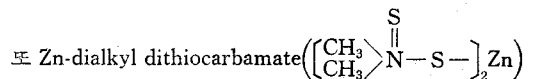
따라서 산소 吸收量과 加黃고무의 物理的 性質의 變化도 거의 比例의으로 산소 吸收量이 增加하면 Modulus 는 增加하며 引張強度는 서서히 감소한다. 즉 物性의 저하를 초래한다.

### 4. 酸化防止劑의 防止기구

酸化防止劑를 使用하였다고 하여 全然 산화가 안 일어나는 것은 아니며 앞에서 말한 酸化의 定速段階로서 산화속도가 완만하게 되는 것이며 量的으로도 산화속도가 가장 낮은 適當한 量을 찾아야 한다. 산화방지제로는 Amine 類, Phenol 類 등이 널리 알려져 있으며 Amine 類를 AH로 表示한다면 AH 中の H를 反應性의 Free Radical ROO· 에게 빼앗기고 다시 말하면 ROO· 를 다른 형태로 제거하고 A· 는 不活性 物質로 轉落하여 Free radical ROO· 에 依한 酸化反應을 中止시킨다.

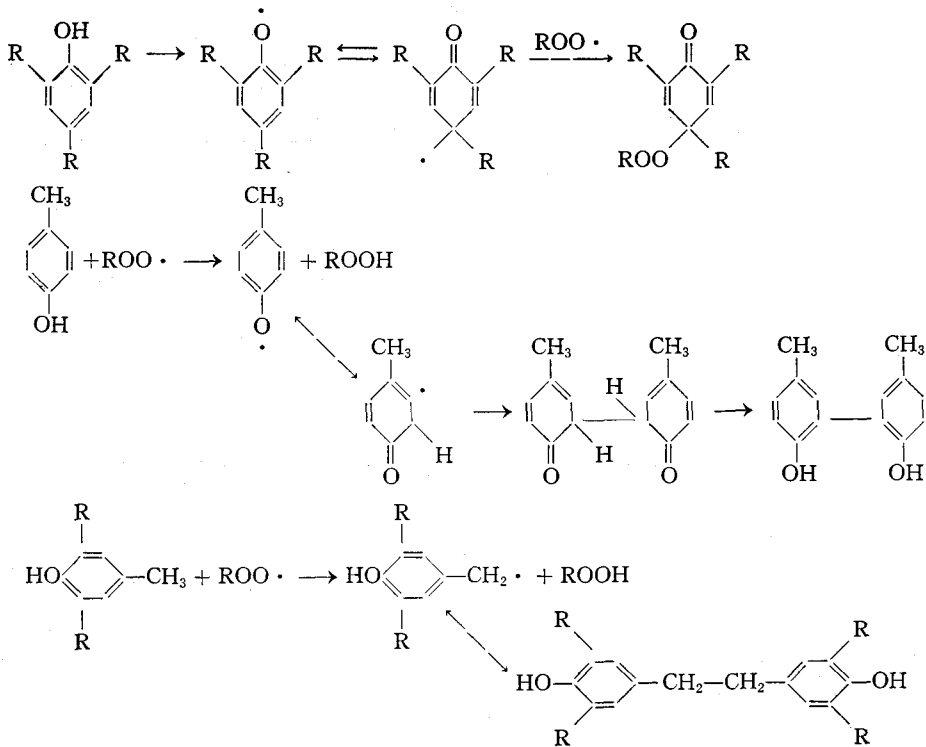


Phenol 類도 같은 原理로 ROO· 를 ROOH로 하여 ROO· 를 제거시키는 것이다.



같은 것은 촉진제 이면서도 고무中에 Hydroperoxide 를 分解하여 Ketone 으로 만들어 安定하게 하므로서 연쇄 산화반응을 中止시킨다.

金屬 Ion 에 依한 산화를 방지할 때는 대개의 경우는 산화방지제를 쓰지만 어떤 Complex 염을 作用시키면 金屬 Ion 이 감소되거나 없애지며 Sequestering agent 로서 反應을 못하게 차단시켜 주는 방법도 있다.



### 5. Ozone 에 의한 영향

1905년에 C. Harries 氏가 有機化合物의 二重結合에 對한 Ozone 의 特殊한 作用을 發見하고서 NR 이 Polyisoprene 이라는 사실을 알아냈다는 것은 널리 알려졌지만 大氣中에 함유된 Ozone 에 의해 고무제품이 어느정도의 영향을 받는다는 사실은 그 以前에도 이미 報告되었으나 1926年 I. Williams 以後에야 이 현상의 重要性을 발견하였으며 여러 學者들의 理論이 서로 對立되어 發表되었고 R. G. Newton 氏가 이것을 綜合한 集大成의 說을 發表하였는데 要約하면 다음과 같다.

① Ozone 에 의한 龜裂(Cracking)은 고무에 Tension 을 加했을시 Tension 方向에 直角으로 일어나고 日光 作用으로 酸化된 表面層이 全方向으로 龜裂이 나타나는 Craziing 과는 明確히 區分되어야 한다.

② Ozone 구열은 어떤 伸張下에서 가장 심하게 나타나며 이것을 臨界伸度(Critical elongation)라 한다. 그러나 表面變形度와 龜裂과는 配合 약품에 따라 다소 차이가 있다.

③ 日光노출時 龜裂에 미치는 가장 큰 要因은 Ozone 濃度와 伸度 뿐이며 日光은 全然 關係가 없다.

④ 單1個의 龜裂生長 속도만을 보면 伸度の 증가와 더불어 증가하다가 75%의 伸度일 때 最高值에 達하지

만 平均生長속도를 問題로 할때는 20%의 伸度때가 가장 현저하다.

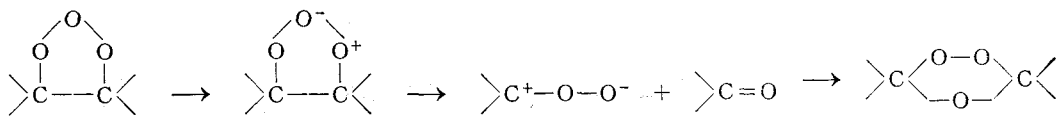
이상의 Newton 氏 說에서 Cracking 과 Craziing 의 정의에 對하여 近年에와서 Z. T. Ossefort 氏는 고무 Sheet 에 四方에서 꼭 같은 Tension 을 주어서 龜裂시 험을 한즉 한가운데만은 Craziing 의 나타난 증거에 의하여 Cracking 과 Craziing 은 本質的으로 같다고 修正 되었다.

다음은 Cracking 의 發生 原因에 對한 理論도 많으나 大別하면

- ① Newton 氏의 分子 連鎖切斷說과
- ② Kearsley 氏 등의 Ozonide 表層生成後 破壞說이 지금까지 가장 有力하다. 內容을 보면

#### (1) 分子連鎖 切斷說

Ozone 은 고무分子內에 二重結合에만 作用하며 C. Harries 氏 說을 따르면 Ring type 으로 된다고 主張 하지만 이것은 不安定하여 兩性 Ion 의 Ion 中間體를 生成하고 다음은 酸素原子의 正荷電(Positive charge) 때문에 C—C 間의 結合이 약해져서 C—C 結合이 끊어졌다가 다시 結合된다고 하는데 R. G. Newton 氏는 이 C—C 結合의 切斷, 再結合을 注目하고 伸張되지 않은 狀態의 고무라면 즉시 再結合이 일어 나지만 伸張된 고무는 切斷된 兩炭素原子를 서로 反對方向으로 당겨 거리가 생기므로 再結合이 不可能하여 Cracking 이 생



긴다는 것이다. 그러나 고무表面의 二重結合數는 대략  $10^{14} \sim 10^{15}/\text{cm}^2$  정도 이지만 生成된 구열의 수는 대개  $10^5 \sim 10^6/\text{cm}^2$  정도에 불과하다는 점과 또 空氣中の Ozone 濃度를 보면 대체로 고무表面에 있는 어느 二重結合에 對하여서도 1~2분에 1개의 Ozone 이 衝突하는 비율이라는 점에서 보면 Strain 에 直角方向으로 存在하는 二重結合만이 切斷되는 것이라고 推測하였다.

## (2) Ozonide表層 形成說

以上的 Newton氏說에 對立하여 Kearsley氏는 Ozone 老化에 對하여 溫度의 影響을 試驗하였는데 Critical elongation 은 溫度上昇과 아울러 伸張이 작은 편으로 옮겨지며 또 一定數의 龜裂이 생기는데 필요한 시간은 온도 상승과 더불어 현저히 단축된다는 것을 證明하였다. 그 理由는 온도上昇에 依한 Ozone 活性度의 增加도 있겠지만 그 보다는 龜裂이 생기기 쉽도록 表面에 特殊層이 생기기 때문이라고 主張하였으며 새로 생긴 특수층의 物理的 性質은 저하하며 주어진 應力이 이 切斷強度보다 크다면 龜裂이 생긴다고 推測하였다. 다음 Tucker 氏의 說은 伸張시키지 않은 고무는 表面에 있는 二重結合과 Ozone 과는 빠르게 結合하고 다음으로 表面以下에 있는 二重結合과 反應하는 것 이라고 推測하였는데 表面의 二重結合은 均一한 條件으로 Ozone 과 反應하기 때문에 應力方向에 直角으로 存在하는 二重結合만이 切斷되고 나머지는 Ozone 과 反應하여 反應生成層이 생겨 고무 本來의 性質로부터 變化되며 生成層의 切斷強度가 고무에 준 응력보다 작을때는 龜裂이 생기는 것이라고 主張하였다.

龜裂의 成長은 별로 큰 意見 差異가 없이 일단 龜裂이 생기면 새로운 고무層이 나타나고 다시 Ozone 侵害를 받아 內部로 들어가며 또 龜裂의 양끝에 應力이 集中되어 구열의 成長을 돕는 結果로 된다. Smith 氏의 實驗에 依하면 伸度 50%를 前後로 龜裂發生 傾向이 完全히 다르다고 하였다. 50% 以上の 伸度에서는 龜裂의 數는 時間의 경과에 따라 서서히 감소 되지만 40% 以下の 伸度에서는 增加하다가 다시 감소하는 傾向을 보였다고 한다. 즉 어느 時期가 지나면 구열의 生成은 없고 成長만 나타나는데 이미 發生한 多數의 구열이 서로 影響을 미치어 全體의 구열발생은 억제되며 성장만 계속되는 것이다.

以上的 여러사람의 說을 綜合해서 보면 구열의 발생 성장에 대해 꼭 어느 說만이 原因이 되는것 이라고는 말하기 곤란하며 Newton 氏의 說도 有力하나. 表面에 Ozonide 또는 열, 日光 Energy 에 의한 Free radical의 형성으로 變性層을 이루며 주어진 應力이 變性層의 切斷強度보다 크면 龜裂이 생기고 어느정도까지 生成된 구열은 成長단계로 가는 것이라 본다.

## 6. 반복적인 動的 應力の 영향

이것은 고무에 疲勞 現상으로 나타나며 高溫에서는 化學的 影響이 支配的으로서 主鎖의 切斷이 일어나지만 저온에서는 Filler 의 分散系보다는 Filler 주위에 고무分子의 濃도가 커진 變性的 凝着狀態로서 物理的 結合의 結果로 나타난다.

H. Westlinning氏가 Carbon black 配合고무를 Benzene 에 녹여 沸點(Boiling point) 강하를 測定한즉 Filler 주위에는 조밀한 Net 가 形成되어 있다는 것을 알았기 때문이다.

이런 變性 凝集狀態의 복잡한 구조로서의 고무相 (Phase), 또 1962年度 日本高分子學會 年次大會 發表를 보면 S-Bridge 는 고무分子에 對하여 均一하지 않고 集團의 構造로 구성되기도 한다는 집단적 架橋相, 運動性이 풍부한 非架橋相 등의 個別的인 變化와 相對的인 變化 등으로 변화 行動을 豫測하기는 매우 복잡하다.

化學的 影響으로서는 Polysulfide 형태가 Monosulfide 로 變化하며 Free sulfur 量이 감소하고 열적으로 安定된 物質로 變化하며 Carbon black 과 고무와는 物理結合으로 存在한다.

物理的 結合은 配合한 Filler 의 表面積과 관련이 있으므로 Filler 를 多量 配合하였을때는 Net chain 의 濃도도 증가하며 고무分子를 Filler 表面에 凝着시켜 Filler 주변은 고무分子의 밀도가 높으며 相互 凝集力에 따라 物理結合의 強弱이 나타난다. 藤本氏가 實驗한 피로과정의 溫度 依存性을 보면 초기는 Net chain 의 濃도가 급히 감소하지만 (Fig. 2) 다음은 온도조건에 따라 增減이 일어난다. 이것은 主鎖의 切斷 S-Bridge 등의 分解가 高溫에서 促進된다고 볼 수 있다. 主로 物理結合中 약한 結合이  $10^4 \sim 10^5$ 회 정도의 動的 應力에 依하여 破壞되며 Net chain 濃도 저하율은 일반적으로 Filler 의 量이 많고 粒度가 작고 보강성이 클수록 크다고 한

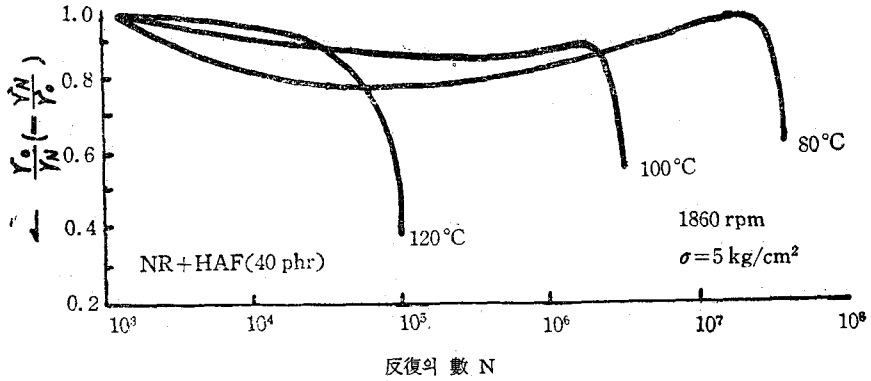


Fig. 2. 카본블랙配合고무의 疲勞過程曲線圖(溫度依存性)

다. 그러나 動的應力을 中止하면 一部는 회복이 되지만 完全하지는 못하다.

다음단계로서는 Net chain의 농도가 증가하는데 皮로에 依해 약한 物理結合의 감소와는 逆方向으로 증가하며 Filler의 表面積에 비례한다. Filler 配合고무에서 Filler로부터 떨어진 고무分子는 Micro brown 운동으로 보다 無秩序化하지만 Filler 주변의 조밀한 고무分子는 分子 相互間의 응집력 때문에 보다 秩序化된다. 이것도 Filler 表面과 고무分子間의 凝集力의 大小에 따라 結合의 發達及 離脫이 일어나며 結合의 增加는 고무分子를 그만큼 固定化한다.

다음 藤本氏及 猪俣氏는 고무에 配合한 ZnO를 X-ray로 觀察한 結果 Carbon black 配合고무에서 ZnO가 伸張方向으로 점차 Orientation이 일어나며 두方向의 軸으로 伸張시키면 고무 結晶體에 回轉현상이 일어나며 이 회전현상은 배합된 Filler, Filler 주위의 조밀한 고무分子相(Phase), 集團架橋등에 의해 저항을 받지만 動的 應力이 되풀이 됨에 따라 고무結晶體는 차츰 회전하고 自由狀態로 되며 全體로는 Random 형태로 된다.

以上の 事實들을 綜合하면 고무의 變形應力을 반복

함에 따라 Filler 주위는 고무分子가 더 조밀하게 되며 Net chain의 농도가 增加하고 秩序化하나 Filler로부터 떨어진 고무分子結合은 더 無秩序化 하며 Net chain의 濃度도 감소하고 따라서 結合切斷도 여기서 일어나게 된다고 추측할 수가 있다.

위에서 살펴본 노화의 여러조건에 따라 자기 個別的으로 考察해 봤지만 老化反應은 어느 한가지 조건만이 個別的으로 일어나는 것이 아니며 여러反應이 同時에 일어나므로 相互促進되기도 하여 매우 복잡하다.

또 많은 研究者들도 高分子의 多樣한 性質때문에 고무分子와 類似한 低分子 物質인 Olfien을 代用하여 試驗하여 왔으므로 실제의 高分子인 고무의 老化反應은 端的으로 表現하기는 困難한 問題이며 앞으로 더 계속하여 研究할 分野이다.

#### 참 고 문 헌

1. 고무의 性質과 加工
2. The Applied Science of Rubber (Naunton)
3. Rubber Age Vol. 98 (1965)
4. Rubber World Vol. 136 (1957)

#### (8. 페이지에서 繼續)

니까? 의례 쓰러졌으려니 생각했던 저는 놀래지 않을 수 없었습니다. 버렛줄과 角木에 얽힌 가지의 힘으로 쓰러지지 않고 의연히 솟아있는 그 姿態는 아침 햇살 속에 보기에 도 믿음직 쓰러웠던 것이었습니다.

생겨난지 얼마 안되는 우리 協會도 역시 이와 마찬가지로 아닌가 합니다. 우리는 오늘이 이 영광된 協會와 그리고 또한 우리의 精髓인 會誌가 무한히 발전을 하기 爲해서는 여러분 한사람 한사람이 버렛줄에 얽히

고 얽힌 가지의 역할을 십분 다 하여 서로가 相互協助하고 研究努力하여 나아가 우리의 말은 바 所任이 열 마나 重大한 것 인가를 잘 인식하여 선진제국들과 어깨를 겨룰 수 있도록 스스로가 努力하는 길만이 조국에 對한 우리의 義務이며 보다 더 잘 살수있는 기틀을 마련하는 길이라 하겠읍니다. 마지막으로 本協會의 成員으로서의 우리는 公正과 자부심을 가지고 協會의 무궁한 發展과 번영을 위해 아낌없는 지원과 성원을 바라마지 아니하는 바이며 協會의 앞날에 행운이 깃들기를 기원하는 바입니다.