

# OZONE이 고무劣化에 미치는 영향

許 東 變※

## 1. 서 언

고무에 대한 오존의 작용은 1915~6年경 C. E. Harries가 유기화합물에 대한 오존의 작용을 연구하면서 고무에 대한 작용도 함께 연구하였던 것이나 고무 탄화수소의 구조해명에 오존을 그 수단으로 사용한 순 학술적인 의미에서였다.

세계 제 2차대전 전에만 하여도 고무제품에 대한 오존열화가 큰 문제거리는 되지 않았고 다만 특수제품에 한정되었던 것이었으나 최근 10년동안 급격히 오존열화에 대한 문제가 대두되어 다량으로 사용되는 일반 고무제품에까지 미치게 되었던 것이다.

지상의 오존은 대부분 대기성층권에서 태양자외선의 조사에 의한 생성이나 오염대기중에서의 생성으로 볼 수 있으며 한편 오존의 공격이 쉬운 고무제품은 점차 그 사용량이 증가되어 특수용도의 제품이 아닐지라도 오존열화가 문제시되고 있으며 특히 산업이나 교통에 관계되는 제품에는 더욱 문제시됨은 고무 기술자에게는 중대한 문제인 것이기에 오존열화에 대하여 기술해 보고자 한다.

## 2. 대기오존의 생성기구

대기중에 존재하는 오존은 지금부터 100여년 전에 Schonbein이 발견하였고 1921년에 C. Fabry 및 H. Buisson이 처음으로 그 량을 측정하였다.

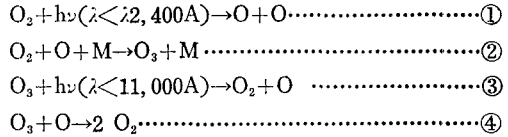
수은등을 점등하거나 무성방전을 행할때 부근의 공기중에서 오존이 생성된다는 것은 오존이 가진 특이한 냄새로서도 감지할 수 있다. 대기중에서는 태양자외선에 의하여 오존이 생성되고 지면 근방의 대기중에서는 smoke시에 성층권 내에서와는 다른 mechanism으로 오존이 생성된다.

### 2.1 성층권에서의 생성

대기오존 농도는 지상 약 30km 높이 까지는 그 높이가 높을수록 증대된다. 태양자외선에 의한 광화학반응

으로 상층대기중에는 고농도의 오존이 존재 한다는 최초의 설명이 있었고 그후 Dutch(1930) Miyake(1946) 및 Saruhashi(1950)등에 의하여 보다 새로운 data로 대기오존의 연직분포(鉛直分布)가 계산되었다.

햇빛아래 상층대기중에서는 오존을 함유하는 화학 또는 광화학반응은 수다한 것으로 생각되나 오존을 광적으로 취급할 때는 많은 반응중에서 다음의 4종류가 중요한 것이다.



여기서  $h$ 는 Planck 상수,  $\nu$ 는 광(光)의 진동수,  $M$ 는 공기( $O_2$  및  $N_2$ )의 분자를 고려한 것으로 energy 및 moment의 보존이 성립하는데 필요한 것이다.

지상 50km 이상에서는 오존의 농도가 적기 때문에 단위체적중의 공기분자의 수가 적고 반대로 산소원자수가 많으므로 다음 식에서와같이 산소원자를 제거하는 반응도 중요하다.



위의 식 ①②③④ 및 ⑤에서 단위체적 중에 있는 오존과 산소원자의 수가 광화학평형 즉  $d[O_3]/dt=0$ ,  $d[O]/dt=0$ 라고 가정하고 O를 소거하고  $O_3$ 에 관한 이론식을 만들어 각 지상고도의 오존을 계산할 수 있으나 산소 및 오존의 흡수계수, 일정한 지상고도에서 전파되는 유효자외선의 강도 및 식 ②, ④ 및 ⑤의 반응 속도정수, 기타 지식이 필요한 것이다.

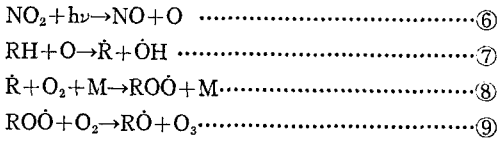
하층의 대기중에는 식 ①과 같은 단위장자외선이 도 단되지 않으므로 성층권에서 일어나는 것과 같은 오존 생성은 생각할 수 없으며 우뢰(雨雷)시에는 오존이 증가한다고 하나 그 영향은 넓은 시야에서는 무시될수 있는 것이라면 지상부근의 대기층의 오존은 성층권에서 전파되는 것이라고 할수 있다.

### 2.2. 오염대기중에서의 오존생성

Smoke 발생시에 고농도의 오존이 생성된다는 관측은 많은 연구가 있다. 그중 Haagen-Smith<sup>4)</sup> 등은 자

※ 國立工業研究所 고무研究室長

동차 배기구로부터 대기중에 방출되는 미연소유기화합물, 이산화질소 및 산소의 혼합기체에 인공 광원이나 태양광선을 조사하면 오존이 생성된다는 학설을 발표하였으며 유기화합물의 종류에 따라 오존 생성 속도가 약간 다르다고 했다. 이들이 고안한 오존생성기구는 다음과 같다.



여기서 RH는 탄화수소류, R는 알킬기, ROO는 퍼옥시알킬기 이다.

식 ⑧을 보면 공기산화에 의하여 과산화물이 되기 쉬운 유기물이 있으면 이산화질소(NO<sub>2</sub>)는 없어도 오존이

생성될 수 있는것이다. 이러한 학설은 현재까지 많은 지지를 받고있는 것이다.

탄화수소류중 olefin 계가 오존생성에 극히 유효한 것으로서 이들과 질소화합물의 혼합기체의 광화학반응은 많은 연구가 있다. 그중 Schuck와 Doyle<sup>③</sup>은 이소부텐(농도 2.3~3.2ppm), 이산화질소(농도약 1ppm)와 공기의 혼합기체를 glass 용기에 넣고 인공광원의 빛을 조사하며 원료물질과 생성물질의 농도를 시간별로 관찰하면 원료물질의 농도는 점차로 저하되나 생성물중 포름알데히드(HCHO), 프로피온알데히드[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO], 오존(O<sub>3</sub>), 질산퍼옥시아세틸(PAN)등은 증가되다가 어느 시간이 지나면 거의 일정한 값을 나타내며, 생성되는 오존의 농도는 원료물질의 농도에 따라 크게 좌우된다는 것이다. (그림 1 참조)

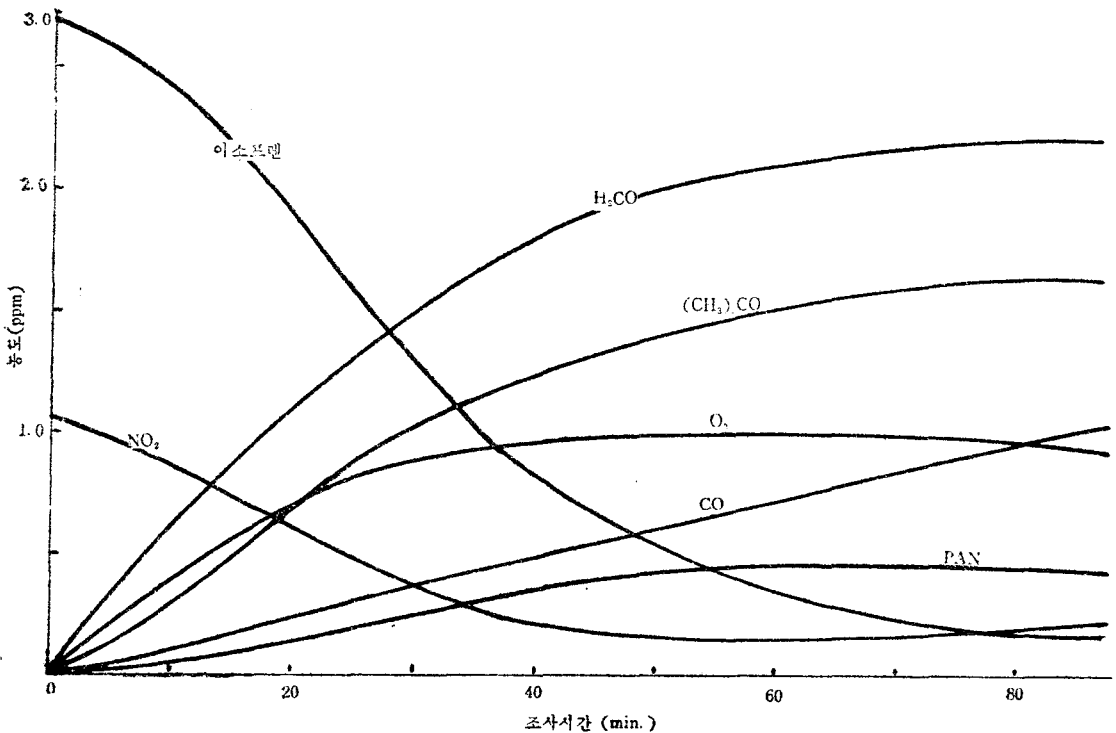


그림 1 이소부텐, 이산화질소 및 공기의 혼합기체에 광을 조사할때 원료 및 생성물 농도의 시간적 변화.

### 3. 대기 오존의 농도

청정대기의 경우와 오염대기의 경우로 크게 나누어 살펴봄이 좋을 것으로 생각되어 먼저 청정대기의 경우를 보면 지표면에 접한 대기중의 오존은 성층권(成層圈)에서 생성되어 대기의 소란등으로 공기와 함께 운반되는 것으로 그 대기의 흐름은 주로 수평방향이나, 약간의 연직방향의 흐름도 있어 다시말하면 지상 천기도에 나타나는 고기압권내에서는 하층대기중으로 하강

하고 저기압에서는 반대로 상승한다. 따라서 지상에서 관측되는 오존농도는 저기압때 보다도 고기압때가 높다.

산꼭대기의 오존농도는 산중턱보다 높지만 하루중의 시간 변화에 의한 농도의 변화가 크게 없으며 산중턱에서는 정오때가 극대치를 나타낸다 정오때의 산꼭대기와 산중턱의 오존농도는 거의 같은데 이는 태양방사에 의한 지표면의 가열이 가장 커서 대류에 의한 대기의 상하혼합이 활발하기 때문이다.

9월은 6~7월보다 매시간에 대한 오존농도의 변화가 심한데 이는 여름철 보다 기온이 낮은 가을철에는 지면부근의 대기가 열적으로 안정하여 다시 말하면 대류 의한 대기의 상하혼합이 억제되어 상층에서부터 오존 보급이 적어지는 것이다.

일반적으로 지상의 오존농도는 12~15시 경이 가장 크고 그 값은 계절에 따라 또는 장소에 따라 다르나, 약  $80\mu\text{g}/\text{m}^3$  (4 ppm) 이상으로 높지는 않다. 또 오존의 시간별 변화는 보통 내륙지방이 크며 여름철보다는 겨울철이 크고 겨울철의 야간에는 거의 zero 에 가깝게 되는 일이 많다.

이상을 요약하면 지면부근에 있는 대중의 오존농도

는 계절 및 시간에 현저한 변화를 일으켜 봄철이 극대치를 나타내고 가을과 겨울철이 극소치를 나타내며 정오 때가 또한 하루중에는 극대치를 나타낸다. 이러한 일은 특히 지상 20km 고도에서 현저하고 지상 20km 고도 이하의 기층내의 오존농도는 적지만 북위  $45\sim 50^\circ$  까지의 북쪽에서는 상당히 높은 것이다.

참고로 세계 각지역에서 얻어진 오존농도의 계절 변화를 보면 다음 그림 2 와 같다. 다만 Maunaloa, Arossa, London 부근은 하루중 극대치의 계절변화를 나타낼것이고 Tokyo 와 America 남극의 평균 농도에 대한 계절변화를 나타낼 것이다.

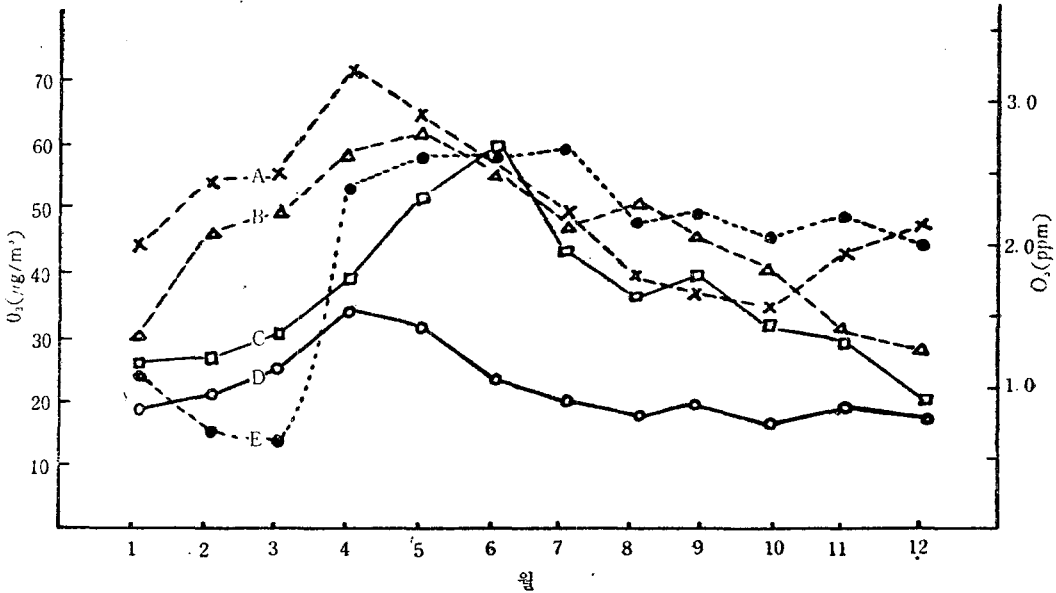


그림 2. 각 지역의 계절변화에 따른 오존농도  
 A ; Maunaloa in Hawaii (3,000m)  
 B ; Arossain Swiss (1,860m)  
 C ; London

D ; Tokyo  
 E ; America 남극

다음은 오염대기중의 오존농도를 살펴보기로 한다. 오염대기중의 농도는 성층권에서 생성되는 청정대기중의 농도 보다 낮은 것이며 1950 년경부터 Los Angeles 의 오염대기중에서는 oxidant 농도가 햇빛이 있는 낮 시에는 극히 높다고 했다.

Oxidant 는 중성 요오드화칼리용액을 통과할때 요오드를 유리시킬수 있는 물질의 총칭으로 오존, 이산화질소, 염소, 과산화수소, 유기과산화물등이 여기에 포함된다. Los Angeles 의 경우 oxidant 의 주성분이 오존으로 편이상 oxidant 를 오존으로 표시한 것이다. Oxidant 의 생성은 태양자외선을 필요로 함으로 청정대기중에서와 같이 정오때가 가장 높은 농도를 나타내

는 것으로 smoke 가 심할 때는 50pphm 이상의 농도를 나타내기도 한다. 그러나 야간에 있어서는 청정대기중에서의 야간 농도와 큰 차이가 없다. 또 분지(盆地)와 경지(耗地) 지대의 oxidant 의 농도총을 보면 모두 4~8 ppm 정도로서 청정대기중의 값보다는 약간 높다. 또 청정 대기중에서의 오존농도는 봄철이 가장 높으나 오염대기중에서의 oxidant 농도는 가을철이 가장 높는데 이것은 가을철에 태평양상에 발달되는 고기압이 Los Angeles 의 하층대기를 안정화시키는데 이우가 있다고 한다.

이처럼 oxidant 의 농도는 smoke 발생과 밀접한 관계가 있는것으로 1960 년에 California 주의 환경대기오

염기준으로 0.15 ppm 를 유해농도로 정했으나 지금은 때때로 그 이상을 초월한다고 한다.

1966년 동경 도시 공해부 환경과에서 MAST ozone meter 로 도청부근의 oxidant 농도를 측정할바에 의하면 극대치가 정오부근이고 극소치가 해가 뜨고 질무렵이라고 한다. 그런데 ozone meter 의 측정치로 전기화학적오존측정기에 의한 측정치의 60~70%에 상당한다는 주장<sup>6)</sup>도 있다.

이상과 같이 성층권에서의 오존생성기구는 밝혀져 있으나 오염대기 중에서의 오존생성기구는 아직 만족할 만한 것이 없는 실정이나 오존생성에는 질소화합물 탄화수소류, 산소 및 태양방사가 필요한것은 주지할바와 같다.

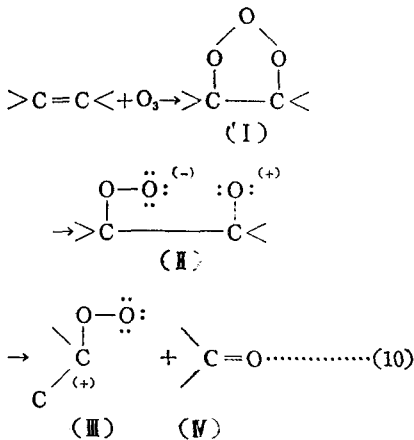
또 대기오존을 측정하는 방법에도 여러가지가 채용되고 있으나 전기화학적 방법이 주용되고있지만 이 방법도 자동차의 배기가스등으로 심히 오염된 대기에 적용되기에는 난점이 있어 새로운 측정방법이 요구되고 있는 것이다.

정경대기중의 오존농도는 기상, 관측장소의 지형 및 기타 여건에 크게 지배되지만 지금까지 세계 각지에서 얻어진 결과로서는  $80\mu\text{g}/\text{m}^3$  卽 약 4pphm 을 초과한 예는 거의 없고 오염대기중의 oxidant 농도는 광화학적 smoke 발생지가 높은 것으로 Los Angeles 의 50 pphm 의 극히 높은 값으로 나타나나 이웃 일본 동경에서는 아직 3.6pphm 정도에 불과하다. 우리나라에서는 아직 얻어 진 값이 없으나 자동차수의 증가로 oxidant 의 농도가 증가될 것으로 보아 시급한 측정과 대책이 필요한 것으로 사료된다.

#### 4. 오존 균열의 개요

고무에 대한 오존의 작용을 간략하게 설명하면 다음과 같다.

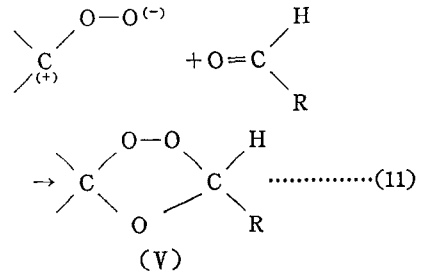
먼저 Olefin 의 오존화에 대하여 요약하면



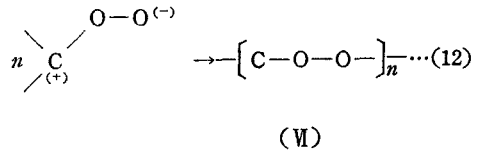
이다.

olefin 의 오존화는 Criegee<sup>6)</sup>가 처음으로 그 mechanism 을 해명하였다. Olefin 화합물의 2중결합의 구핵적(nucleophilic)인 성질을 가진 탄소원자가 오존 분자중의 산소에 의하여 친전자적(electrophilic)인 작용을 받아 ozonide (I)가 되는데 이 ozonide 는 불안정하여 산소-산소의 결합이 절단되어 (II)와 같은 양성이온이 된다. 또 이것은 탄소-탄소의 결합에서 전자를 흡인하여 (III)의 양성이온과 (IV)의 알데하이드 또는 케톤으로 된다. Bailey<sup>7)</sup>는 (III)의 중간생성물을 4가지의 다른 방법으로 안정화하였다.

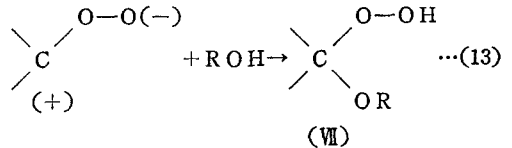
(a) 알데하이드와 체결합시켜 안정한 오존화물(V)을 생성하나 케톤류는 반응성이 극히 약하여 이와 같은 반응을 일으키지 못한다.



(b) 중합형 과산화물의 생성에 의하여 안정화된다.



(c) 활성수소를 가진 용제와 반응하여 하이드로퍼옥사이드를 생성한다.



(d) 에스테르, 락톤, 무수물 및 산등을 생성시키고 재배열된다.

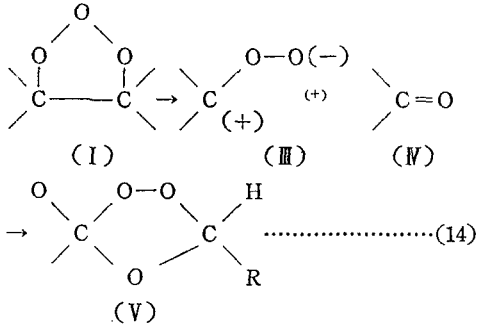
또 많은 연구로서 고무와 오존과의 반응도 olefin 과 오존의 반응기구와 같은것이라고 했다. 이러한 견해는 현재 거의 모든 고무기술자나 연구자들이 수긍하고 있는 것으로서 이를 전제로하여 오존균열의 발생기구를 설명하고자 한다.

Ozonide 의 加水分解는 불가역적인 과정이라고 생각하는 연구자도 많이 있었기에 완전히 건조된 공기속에 함유된 오존을 사용하여도 균열이 발생하는지에 대하여서는 그현상을 설명하고자 많은 학설이 있지만 크게 나누어 (a) Newton<sup>8)</sup>의 학설을 바탕으로하는 분자연쇄

절단설(분자론파)

(b) Keursley<sup>9)</sup>의 강하지않은 ozonide 표층의 형성—파괴설(물성론파)로 나눌 수 있다고 생각한다.

그러하여 지금까지 설명한 식들로 다음과 같은 식을 구성할 수 있겠다.



Newton은 위의 식에서 표시된 탄소—탄소의 결합이 개열되고 다시 결합된다는 개념에 주목하고 있지만 고무가 신장되지않은 상태로 있으면 곧 재결합되어 안정한 상태로 되고 균열도 생기지 않는다고 말하고 있으나 시료에 일정방향으로 힘이 작용될 경우 분자 연쇄절단이 있을때 절단된 양단의 탄소원자는 재결합되는 확률이 크게 감소된다고 추정했다. 高野<sup>10)</sup>는 이를 보완하여 다음과 같이 말하고있다. 卽 신장된 시료와 미신장된 시료의 오존화반응기구는 다르다.

오존이 고무에 작용하여 중간생성물과 알데하이드가 생성되고 두물질이 재결합되어 오존화물이 되고 그 후의 오존의 작용을 방해하나 양자가 반응하기 전에 분리되면 오존화물이 될수없다. 따라서 신장된 고무에는 중합형오존화물 또는 과산화물이 주요한 생성물로되어 자연적인 crack 현상이 나타나게된다고 했다.

이상과 같이 Newton 설의 특징은 고무분자의 연쇄절단과 오존 균열의 발생 또는 성장을 직접 결부시키는 독창적인 견해라고 말할 수 있겠다. 그후 이설에 이어 Grough 및 Smith<sup>11)</sup>가 있고 근년에는 Gent<sup>12)</sup>가 그 이론을 전개하고 있으나 어느것이든 분자의 거동에만 초점을 두고 있는 것으로 분자론파라고 해도 좋을 것이다.

그러나 여기에 비판을 하고있는 반대론으로 첫째는 Newton<sup>9)</sup>과 같은 위의 식을 수긍은 하지만 신장된 경우나 미 신장된 경우에도 다 같이 절단후 곧 재결합되어 전부 (V)와 같은 ozonide를 형성한다고 가정하고 둘째는 신장된 경우에는 전술한 b)~c)에서 나타낸 반응생성물(VI, VII 및 기타)을 생성시키고 V의 ozonide층과는 다른 때로는 액상에 가까운 열화층을 형성한다고 한다. 이러한 두 경우에 있어서 그 절단반응이 직

접 균열과는 결부시킬수 없으나 그대로 일정한 두께를 가진 표면층에서 성장되어 가는 것이다. 그래서 그 변화층의 물성 특히 인장강도 및 신장율이 저하되고 시료에 주어진 신장이하로 될 경우 비로소 표면절단에 의하여 균열이 발생한다는 이론이다. 첫째의 가정을 주장하는 Kearsley의 ozonide 形成論이나 둘째의 가정을 주장하는 Andrews<sup>13)</sup>의 變化표면층의 형성론은 물론 유사성은 가지고 있으나 다소 nuance가 다른것이며, 표면층의 rheology 한 성질에 중점을 둔 것으로 물성론파라고 해도 좋을 것이다.

그러나 “분자론파다 물성론파다”라고 하는것은 오존 균열기구에만 그치지 않고 방지제의 작용기구도 함께 생각해야 하는 것이기에 먼저 균열기구에 대해 요약하고 방지제의 작용기구를 설명하겠다.

### 5. 분자연쇄절단설에 의한 오존균열기구

분자연쇄절단설을 제창하는 현재 권위있는 연구과는 Gent<sup>14)</sup>의 임계응력론(臨界應力論)을 주용하고 있다.

Gent와 Braden은 남들이 시도하지 않았던 단일균열의 성장을 추구한바 증대 사용하던 동일시료에 다수의 균열이 동시에 발생하는 시험 방법으로서는 균열되면서 상호간섭에 의하여 균열현상이 복잡하게 됨으로 해석이 곤란하게 된다는 것은 사실이다. 그래서 다음 그림 3과 같은 1.5cm×7cm의 얇은 고무 sheet의 측면에 일정한 길이 l로 절상시키고 절상부분 이의는 오존균열이 생기지않는 silicon grease로 전면을 coating

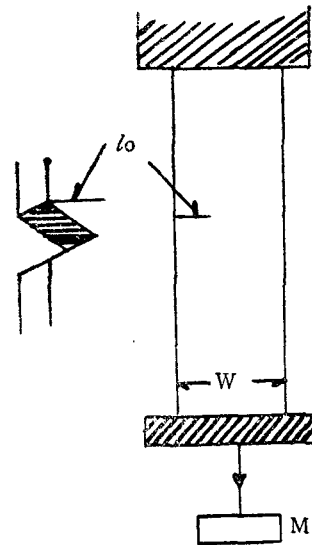


그림 3. 시료의 형태

시켜 소정의 glass 용기에 넣은 다음 아래쪽에 하중 M를 걸어 약간의 인장 응력을 준다. 다음에 오존을 산소로 희석시켜 일정한 농도로 하여 시료가 들은 용기에 보내면서 균열의 성장상태를 확대경으로 관찰 함으로써 균열성장속도는 시료가 절단될때 대체로 일정 속도를 가지고 있음을 밝혔다.

Gent는 이러한 실험으로서 다음의 결론을 얻은 것이다.

첫째로 응력이 어느 일정치를 초과할 때는 균열이 절상된 선단에서 곧 생장이 개시되고, 약간의 응력이 더 증가되어도 성장속도에는 거의 변화가 없다는 것이다. 그런데 만일 응력이 그 이하로 될때는 수시간동안 오존을 통과시켜도 균열은 성장되지 않는다. 이처럼 균열에 필요한 최소한계의 응력을 임계응력(critical stress)이라고 하면 그림 3에서 시료의 절상 길이를 2mm 라고 하면 임계응력은 0.1kg/cm<sup>2</sup> 정도에 불과하다. 이처럼 균열이 계속성장하는데 최소한도의 energy (임계 energy)가 필요하며 이것은 변형시료에 탄성적으로 축적되는 energy에 의하여 충족되는 것으로서 시료 전체에 생기는 응력이 비교적 적어도 절상된 끝 부분에 심한응력 집중이 일어난다고 한다.

또 Gent는 시료표면의 평활도와 필요 최소한도의 응력사이에는 밀접한 관계가 있는 것으로 미가황고무를 연마한 glass 면에서 가황한 시료의 임계응력은 보통 시료에 비하여 수배로 상승한다는 것이며 균열성장은 반대로 현저하게 저하된다는 것이다.

Gent는 McGrath<sup>12)</sup>와 함께 오존균열성장 속도에 미

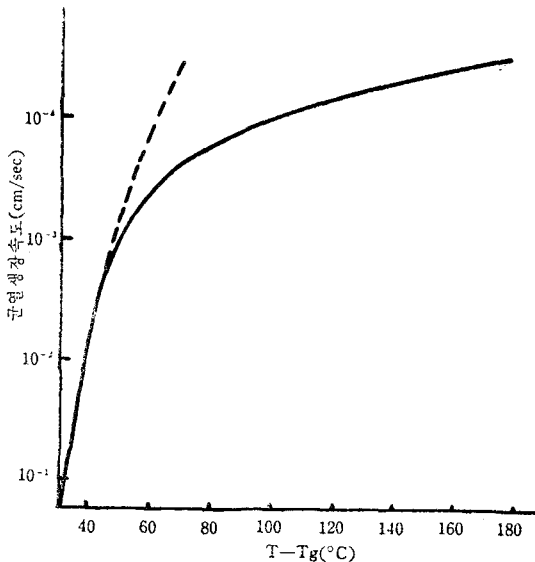


그림 4 SBR의 균열속도  $T-T_g$ 와의 관계

치는 여러가지 인자중에서 온도에 관하여 연구된바 있어 그 내용을 살펴보면 앞의 그림 3과는 다소 형상이 다른 시료를 선택하여 styrene의 함량이 다른 4가지 SBR와 1가지의 BR의 균열성장속도와 온도와의 관계를 다음 그림 4에 나타낸다. 이 그림의 횡축은 측정온도와 glass 전이점과의 차이( $T-T_g$ )를 표시한 것이다.

그림 4에서 모든 온도 범위에 있어서 시료의 결과가 하나의 곡선상에 있음을 알수 있고 그 사이의 균열속도는 3,000 배로 상승된다.

무정형 polymer에 있어서는 분자 segment의 비약진동수(Jump frequency)  $\phi$ 의 온도 변화는 주지하는바와 같이 유명한 Williams-Landel-Ferry에 의하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\log(\phi_T/\phi_g) = 40(T-T_g)(52+T-T_g) \dots \dots \dots \textcircled{15}$$

glass 전이점  $T_g$ 에 있어서의  $\phi_g$ 는 대략 10<sup>-1</sup>/sec로 말할 수 있는것으로 먼저 종축의 눈금을 저온에 있어서의 실험치와 같이 되면 위의 식 15는 그림 4의 점선과 같이되고 glass 전이점과의 차이가 50°C까지는 다시 말하면 반응속도가 500 배까지는 실험치와 극히 일치되고 있음을 알 수 있다.  $T_g$ 와의 차이가 60°C이상이면 측정치는 온도의존성에 의하여 일정한계치 3×10cm/sec에 근사하게 되지 않는다.

이상의 현상에 대하여 Newton의 이론으로서 다음과 같은 균열기구가 제안되고 있다. 먼저 침입된 오존은 표면에 있는 분자에 작용되어 연쇄가 절단되고, 균열이 성장될 때 균열된 끝질의 변형으로 절단끝은 서로 멀어짐으로 아래에 있는 분자가 오존대기중에 포로되어 다시 오존과 반응하게 되는 것이다. 만일 이러한 분자절단 및 계속 일어나는 분리단이 떨어지는 속도가 빠르게 되면 오존과 분자와의 반응이 율속반응(律速反應)이 되는 것이다.

이와같은 생각하에서는 segment 이동도(易動度)가 높은 고무들은 화학구조가 다를지라도 균열속도는 거의 같으며 다만 오존농도에 비례하게 되는 것으로 그림 4의 고온 영역에서는 이에 상당하는 것이라 볼 수 있다.

여기에 반하여 절단된 분자가 천천히 분리될때는 아래에 있는 오존과 반응하는 속도가 늦어져서 균열성장속도는 segment의 이동도에 크게 지배되는 것으로서 이러한 예의 고무는 점도가 높은 경우의 것이다.

그런데 분자쇄 1개에 해당하는 지연시간에는 위 비약진동수  $\phi$ 와 다음과 같은 관계식이 이루어진다.

$$\tau_1 = 2N^2 a^2 / \pi^2 \delta^2 \phi \dots \dots \dots \textcircled{16}$$

여기서  $N$ 는 분자쇄에 함유된 독립 segment 수,  $a$ 는 segment의 길이  $\delta$ 는 segment에 대한 비약거리다.

만일 표면부근의 절단된 분자단이 이탈되는 동기가  
 을속반응이라면 균열성장 속도는 기술한바처럼 온도와  
 함께 변화하는 것으로 종래의 상식적인 값으로서는  
 $N=100$ ,  $a=100A$ ,  $\delta=2A$  라 하면

$$\tau_1 = 5 \times 10^4 / \phi \dots\dots\dots (17)$$

로된다. 먼저 식 15에서  $T_g + 50^\circ C$ 의 경우를 계산해 보  
 면  $\phi = 3 \times 10^7 / \text{sec}$ 로 되고 식 (17)에 대입하면  $\tau_1 = 1.7$   
 $\times 10^{-3} \text{sec}$ 로 된다. 이러한 값은 bench가 creep나 동  
 적시험으로 얻어진 지연시간 spectrum의 최대치로부  
 터 얻어진  $6 \times 10^{-3}$ 에 약간 비슷하다는 것으로서  $\tau_1$ ,  $\phi$   
 는 어느정도 진실성있다고 간주하고 있다.

이와같은 계산치와 그림 4의 실측치와 관계 시키는  
 데는 다음의 식을 채용하는 것이 좋다.

$$R_T = (6 \times 10^{-8} \text{cm}) / \tau_{1T} \dots\dots\dots (18)$$

위에서 괄호안의 값  $6 \times 10^{-8} \text{cm}$ 는 분자쇄 1개에 대  
 하여 응답시간내에 절단이 진행되는 양을 표시한 것으  
 로서 이와같은 균열속도측정치가 절단된 분자단의 동  
 기와 어느정도 잘 관계된다고 볼 수 있으며 주로 저온

에 있어서 더욱 유효하다. 고온에 있어서의 이론은 다  
 음 기회로 미룬다.

### 6. 표면층파괴설에 의한 오존균열기구

오존균열기구에 대하여 전항에서 기술한 분자연쇄절  
 단설에 대립되는 설로서 Kearsley<sup>9)</sup>에 의하여 시작되는  
 표면파괴설을 들 수 있다.

이들은 오존열화에 미치는 온도의 영향을 조사한 결  
 과 온도의 상승과 함께 임계신장율은 신장이 적은 쪽  
 으로 이행(移行)된다는 것을 알았고 일정한 균열이 발  
 생되는데 필요한 시간은 현저하게 단축된다는 것으로  
 예로서 160°F에서는 60°F때의  $\frac{1}{2}$  이하로 단축된다는  
 것이다. 이러한 결과는 온도의 상승에 의한 오존활성  
 도의 증가도 크게 도움이 되겠지만 보다도 균열이 생  
 기기 쉬운 표층이 형성된다고 제창했다. 이러한 설은  
 한때 쇠망했으나 Kendall<sup>15)</sup>, Tucker<sup>16)</sup>, Zuew<sup>17)</sup> 및 松  
 田<sup>18)</sup> 같은 유력한 지지자들에 의하여 계속 유지되고,

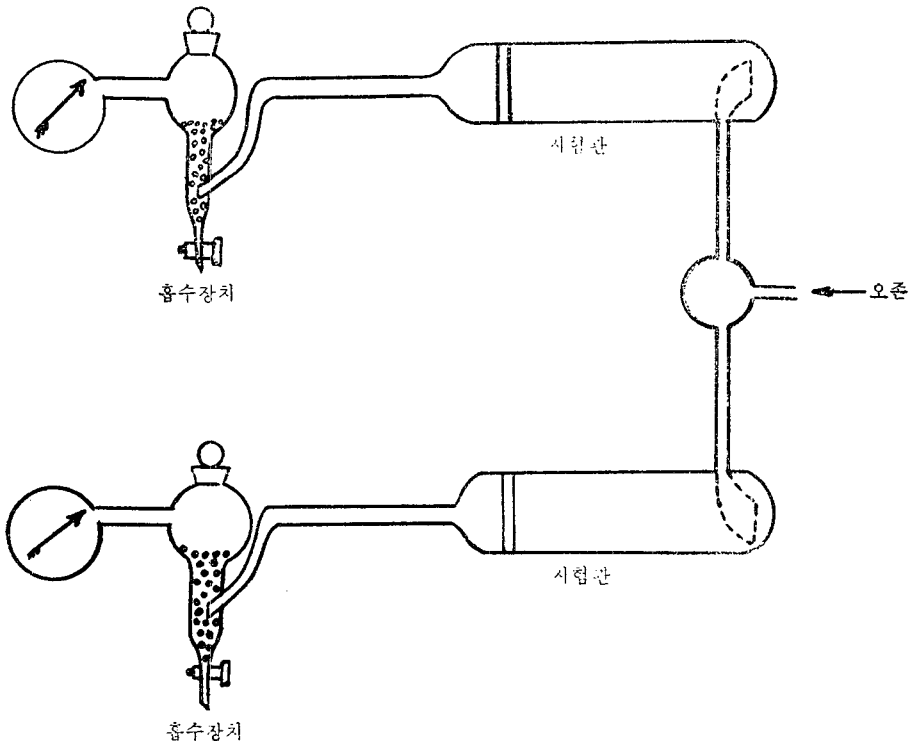


그림 5 Tucker의 실험장치

있는 것이다.

위의 연구자 상호간에는 서로 다소의 차이점이 있으나 그중 가장 대표적인 정통파로서는 Tucker를 들 수 있다. Tucker는 다음 그림 5와 같은 장치로 신장시킨 고무의 오존 흡수상태를 조사한바 그림 5에 나타난 2본의 시험관은 각각 300ml의 용적으로 한쪽에서 일정한 농도인 오존을 통과시키면서 한쪽 시험관에는 일정하게 신장시킨 시료를 넣고 한쪽 시험관은 공백에 불과토록 하여 양 쪽 시험관을 통해 송출되는 미반응 오존의 량을 비교 측정함으로써 SBR tread 배합에 대한 여러가지 신장에 대한 오존흡수량을 그림 6에 나타내었다.

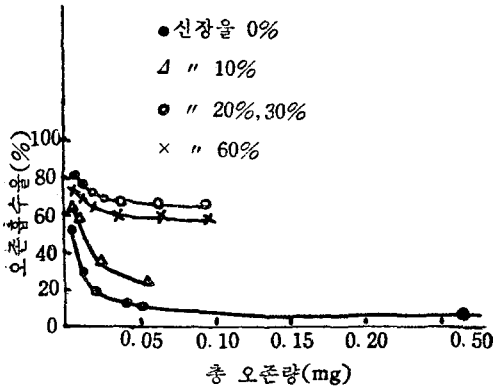


그림 6. SBR tread의 오존흡수량에 미치는 신장율의 영향.

비교적 저신장시료에서는 균열된 흠의크기가 크고, 그 수가 적게 나타나지만 고신장 시료에서는 균열의 흠의 크기가 작고 또 그 수도 많게 나타나며 오존흡수량에 있어서는 최초에는 급격한 저하를 보이다가 어느 일정치에 도달하면 그 후에는 절단할 때까지 일정상태를 유지한다. 또 신장이 20%를 넘어 60%까지는 오존흡수율에 큰 흡수율에 큰 차이가 없는것을 알 수 있다.

이상의 결과로서 고무와 오존이 반응할 경우 오존은 고무 표면에 존재하는 2중결합에 먼저 작용하게 되며, 오존의 반응성이 풍부함으로 표면에 존재하는 2중결합이 전부 포화되어 없어질때까지는 표면에 나타나지 않은 2중결합과 반응한다는 것은 생각하지 않았다. 이와같이 오존과 반응된 고무표면은 그 아래에 존재하는 고무를 보호하는 역할을 가진 것이다. 고무표면의 모든 2중결합이 모두 오존분자에 의해 균일하게 공격을 받는다고 볼때 신장시의 균열이 인정되며 고무분자연

쇄절단의 결과 야기(惹起)된다고 생각해도 지나친 과오는 아닐 것이다.

고무표면에 오존과 반응된 반응생성물의 층(ozonide 층)은 고무의 성질이 점차로 변질되어 오존과 반응이 없었던 원래의 시료보다 인장강도 및 신장율이 저하되어 결국은 생성층이 절단될 때의 인장-신장이 원 시료의 신장 이하로 변질될 때 균열이 발생된다는 것이다.

이상은 Tucker 및 몇몇 연구자들의 보고들을 대략적으로 종합한 것으로 다소 고전적이기는 하나 아직 많은 일반인들에게 널리 숙지되고 있는 사실이다.

Tucker와는 달리 오존침투설의 개념에 대하여 Andrews<sup>19)</sup>의 주장을 살펴보면 Andrews의 오존침투설은 오존이 2중결합을 가진 고무중에 침투될 경우의 mechanism을 상상하여 경계선의 존재를 가정하여 오존이 침입될 경우 표면의 반응기가 모두 포화되면 그 경계선은 점차안쪽으로 진행된다는 것으로 그림 7과 같다. 이때 침투계수  $D$ 는 반응에 따라 변화가 없다고 하면 오존의 침투깊이  $\xi$ 와 반응시간  $t$ 는 다음식으로 나타난다.

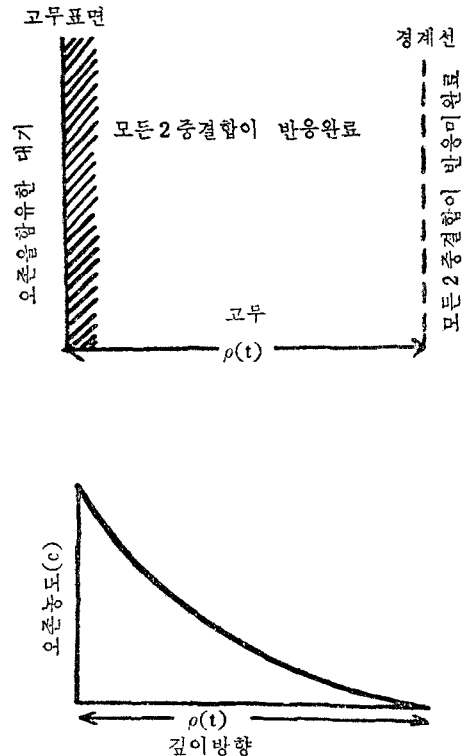


그림 7. 고무중에 오존의 침투



$$\xi^2 = 2Dat/b \dots\dots\dots \textcircled{9}$$

여기서  $a$ 는 오존의 농도이고  $b$ 는 그림 7. 고무층에 대한 오존의 침투 반응기인 2중 결합의 밀도다.

일반적으로 NR 중의 3원자기체(오존과 같은것)의  $D$ 는  $10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$ .라 말하고 있다. 여기서 오존농도  $a$ 를  $1 \text{mg/l}$ 라고 하면 침투층의 깊이는 표 1과 같다.

표 1. 오존침투층의 이론치

반응시간(초)	침투층의 깊이( $\mu$ )
4	0.04
16	0.08
64	0.16
$3.6 \times 10^3$ (1 시간)	1.2
$8.6 \times 10^5$ (1 일)	5.8

만일 반응이 진행될 때  $D$ 가 변화하면  $\xi$ 는  $D^{1/2}$ 에 비례하여 변화하고 따라서 Newton<sup>20)</sup>의 이론에 의하여 오존흡수량을 측정하고 계산하면  $t=20$ 분 뒤에는  $\xi=0.5\mu$ 가 되어 표 1에서 20분 때의 값을 內插法으로 구하면  $\xi=0.3\mu$ 로 되어 거의 일치되는 것으로 식 ⑨는 사실과 잘 일치되는 것이다.

Dicumyl peroxide로 가황한 NR를 오존기류중에 폭로하고 그 표면상태를 전자현미경(gelatin/carbon 2단식)에 의한 replica法 다시 그 뒷면에서 gold/paradium에 의한 투사법을 적용하여 흡의 철(凸)면을 얻어 깊이를 추정)으로 관찰하면 시료에 신장을 0에서 30%까지 변화시켜 가던 시간과 함께 신장율이 증가할 수록 표면의 변화가 현저하게 촉진되어 섬세(纖細)한 모양의 A부분과 반응성이 풍부한 거친 etching 모양의 B부분이 고무표면에 함께 존재함을 인정하였다.

A부분에는 위의 오존침투층이 형성된것으로 가정하고 식 ⑨에서 계산한 층의 길이와 전자현미경으로 관찰한 추정두께를 비교하면 표 2와 같다.

표 2. 오존침투층의 깊이( $\mu$ )의 비교(이론치와 관측치)

반응시간(초)	이론치	관측치
10	0.09	<0.05
30	0.11	<0.10
120	0.22	<0.30
1000	0.63	<0.50

또 A부분의 진행상황은 시료에 주어진 신장율과는 거의 무관계하나 B부분의 상황 특히 그 중에 존재하는 균열이나 균열된 틈의 생장은 신장율에 따라 크게 영향이 미친다는 것으로 표 3에 결과를 요약했다.

표 3. 오존에 의한 고무표면의 변화상태

신장율(%)	형성에 요하는 시간(초)		
	A부분 (섬세모양)	B부분 (거친모양)	가용층
0	<60	120	1000
5	30	10	60
12.5	30	5	—
30	30	<5	—

위와같은 현상을 Braden<sup>14)</sup>은 Gent와 같이 가황고무 표면에 흡 또는 응력불연속인 불규칙성 점들이 random하게 존재한다고 가정함으로 시료에 응력이 생길 경우 이 점에 응력집중이 일어나 임계조건 이상의 energy가 생겨 균열이 일어난다고 생각하고 이 균열된 구멍(孔)을 통해 오존은 급속도로 침입된다.

이 침입도는 고무표면에 형성된 오존침투층을 통해 오존이 서서히 침입되는 속도에 비하면 문제시되지 않을 정도로 빠르다고 생각하고 따라서 균열공(孔)의 밑바닥에 존재하는 미반응고무와 빠르게 반응되어 열화층이 형성되고 이 열화층은 다시 쉽게 절단되고 재(再)균열이 진행된다고 한다. 이러한 경우 시료에 주어진 신장이 크면 생성된 균열이 당겨져서 표면에서 오존이 침입되는 단면적이 현저하게 확대되므로 균열 성장도 빨라진다는 것이다.

이상으로 Andrews는 分子연쇄절단설과는 달리 균열공(孔)의 밑바닥에 있는 미반응고무와 오존이 반응하여 열화층을 형성한다고 생각하나 종래의 표면 형성론자와도 다른 점은 4항에서 설명한 액상에 가까운것으로 추정하고 있는 점이다.

Griffith이론에 의하면 균열을 생성시킨다는 것은 새로운 표면을 형성하는 것으로 액상일 때는 거의 표면 energy의 2배가 필요하다. 그런데 고무나 플라스틱에서는 이 외에 소비되는 energy가 크므로 균열이 생기는데 필요한 energy는 표면 energy를 극히 상승시킨다. 그러나 지금 기술한 것처럼 오존과의 반응으로 생성되는 열화층은 이상(理想) 액체에 가까우므로 균열에 요하는 energy가 감소되므로 그 생장이 현저하게 촉진된다고 설명하고있다. 여기에 대하여 Mc Cool<sup>21)</sup>와 Gent<sup>14)</sup>는 분자절단론자로서 이 energy는 절단된 분자단을 멀리 떨어뜨리는데 요하는 energy로 보고있다.

지금 만일 Kearsley<sup>9)</sup>이나, Tucker<sup>16)</sup>가 생각하는 ozonide 층도 균열이 생기는데 요하는 energy가 Andrews<sup>19)</sup>의 액상층에 가까운 것으로 가정하면 양자의 미묘한 차이는 어느정도 접근될 수 있다.

다만 전자에 속하는 Zue<sup>17)</sup>는 ozonide가 액상으로 되는 NR 및 IIR에서는 분자절단이 일어난다고 BR를 비

뜻한 대부분의 합성고무와 같이 고체 ozonide 형성층에 한하여 표면 형성파괴가 일어난다고 역설하고 있다.

다음은 고무배합시에 첨가되는 오존열화방지제가 오존균열에 미치는 작용을 살펴보기로 한다.

### 7. 고무表面에 存在하는 防止劑의 作用

酸化에 依한 劣化는 試料全體에 일어나는 現狀 임에 比하여 오존劣化가 일어나는 領域은 表面에 限定되는 것이다. 따라서 오존균열을 防止하는데 特效가 있다는 wax 나 오존劣化防止劑가 오존의 공격이 行해질지라도 고무表面에 存在하지 않으면 그 機能이 發揮되지 않는 것으로 wax 나 防止劑를 미리 고무에 소정 配合한 다음 加黃하면 表面의 濃度에 따라 内部에서 어떤 速度로 blooming 된다. 이와같은 bloom 에 관한 研究로서 Cox<sup>22)</sup>는 오존의 공격이 始作되는 始點에 있어서 고무表面에 있는 防止劑의 濃度와 配合된 防止劑의 bloom 速度에 따라 오존의 공격이 크게 좌우된다고 했다.

表面에 存在하는 오존균열防止劑의 作用을 Cox 는 다음과 같이 3가지로 생각한다고 했다.

(1) 고무와 오존이 直接接觸을 防害할 수 있는 단순한 物理的인 장벽 卽 彼膜을 形成한다.

(2) 오존과 優先的으로 反應되므로써 고무表面의 2重結合을 未反應狀態로 保存하는 排除作用說

(3) 오존과 고무의 2重結合의 反應으로 ozonide가 生成되어 이것이 다시 反應하여 균열을 防害하는 保護膜說이다.

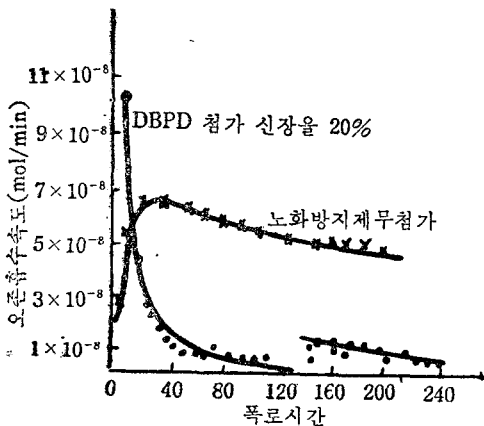


그림 8. 오존吸收速度의 變化

균열防止劑는 아닐지라도 어느 程度의 균열防止效果를 가지고 있는 wax의 作用은 위의 (1)에 해당된다고 할 수 있겠으나 Cox는 特別 防止劑의 主作用은 (2)라고 하는 排除作用說(scavenging action)을 提唱하지만 (3)의 保護膜說(film barrier)을 주장하는 最近의 支持者도 많은 것으로 경시할 수는 없는 것이다.

그래서 本項에서는 (1)의 物理的 장벽 說에 대하여 要約하고 順序대로 살펴보기로 한다.

Erickson<sup>23)</sup>의 實驗結果의 一部分을 紹介하면 防止劑를 含有한 SBR와 含有하지 않은 SBR 加黃體의 오존吸收速度를 測定한 것으로 그림 8과 같다.

防止劑인 N,N'-dibutyl p-phenylene diamine(DBPD)을 2phr 含有한 고무의 오존吸收速度는 그림에서 처럼 最初에는 極히 크지만 점차로 急激하게 減少되고 오존균열은 數時間에서도 發生하지 않는데 比하여 DBPD를 含有하지 않은 고무는 겨우 30分 사이에 오존吸收速度가 增加하여 最大를 나타내고 漸次로 서서히 減少하며 균열은 最高速度에 이르기전에 發生된다. 이와같은 差異는 오존이 먼저 防止劑와 急速하게 反應하여 고무表面에 오존化合物의 彼膜이 形成되고, 그 다음부터는 고무에 대한 오존의 作用을 防害하나 고무의 오존化合物에는 그 作用이 없으며 DBPD를 含有하지 않은 曲線은 일단 거의 0으로 되면 주어진 伸張을 停止하였다가 다시 伸張시킴으로써 그때에 彼膜의 破壞가 일어난다고 說明했다.

防止劑를 wax와 함께 併用하면 고무 表面에는 防止劑의 濃度가 增加하는 效果가 커진다. 여기서 wax는 防止劑를 고무表面으로 분출시키는 일 뿐만아니라 防止劑의 揮發을 防止하고 또 彼膜을 形成시켜 오존이나 酸素의 作用을 防止시키는 것이다.

위에서 Erickson의 說을 引用한 것으로 오존化合物의 彼膜이라는 말로 얼핏 앞에서의 (3)의 保護膜說에 所屬시킬 수도 있겠으나 普通 그 內容(原文)으로 보아 (1)에 範圍에 屬한다고 판단할 수 있다.

Kendall은 天然고무에 各種 thiourea (TU) 2부와 wax 代用品인 polyethylene oxide의 誘導體, RN  $[(C_2H_4O)_nH]_2$  中에서 n가 2 또는 5인 것을 併用했을 때 31일 後 防止劑의 blooming 量(mol/cm<sup>2</sup> × 10<sup>-8</sup>) 및 동적試驗에 依한 균열發生 時間을 測定한 結果에 依하면 diethyl thiourea는 n=5인 polyethylene oxide가 併用됨으로써 blooming이 生겨서 균열防止效果가 나타나고 dibenzyl thiourea나 N,N-diethyl-N-benzylthiourea는 polyethylene oxide가 併用되지 않아도 상당한 blooming이 일어나며 併用함으로써 그 效果가 더욱 發揮될 수 있고 phenothiazine의 併用은 一層 더 明確한 效果가 나타난다. 이러한 事實은 polyethylene

oxide ( $n=5$ )가 없어도  $13.6 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$ 이 blooming 되지만 併用하면  $33 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$ 로서 併用하지 않을 경우에는 오존균열防止 효과가 전혀 認定되지 않는다. 이것을 그림으로 說明하면 polyethylene oxide를 加하지 않으면 blooming 表面에 커다란 結晶狀態가 생기고 그림 9의 (a)처럼 고무表面에는 오존分子가 들어

간 간격이 남기 때문인데 반하여 polyethylene oxide가 溶存하면 이에 溶解되어 그림 9의 (b)와 같이 어진 膜이 생기는 것으로 推定한 수 있다.

이처럼 Kendall의 說을 전적으로 수긍한다면 (1)의 防止에 依한 物理的 장벽이라고 생각한다. Ambelang<sup>24)</sup>는 위의 說을 오히려 例外的인 사례로 비판하기도 한다.

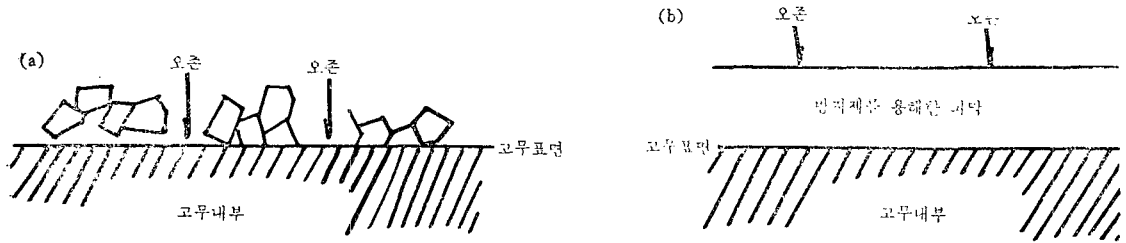


그림 9. 防止劑單獨과 Wax 併用の 比較

### 9. 오존劣化防止劑의 排除作用說

前項에서 紹介한 Cox의 排除理論은 相當히 有力한 學說의 하나인바 Cox는 고무表面에 있어서 오존과 防止劑, 오존과 고무의 二重結合과의 反應이 競爭的으로 일어난다고 했다. 다만 加黃고무의 表面에 있어서는 反應速度比를 測定한다는 것이 매우 困難한 것이나 Delman은 SBR 溶液에 오존을 通過시킬때 일어나는 粘度低下는 防止劑의 添加로 因하여 현저하게 抑制된다는 現象을 利用하여 速度項數의 比 즉  $K_a/K_r$  ( $K_a$ 는 오존과 防止劑,  $K_r$ 는 오존과 고무)를 求함으로써 오존에 대한 고무의 反應速度가 防止劑와의 反應速度보

표 4. 오존에 對한 防止劑와 SBR의 反應速度의 比

오존균열防止劑의 種類	$K_a/K_r$
NN'-di-sec-butyl-p-phenylene diamine	320
NN'-bis(1-methyl heptyl)-p-phenylene diamine	275~340
NN'-bis(1-ethyl-3-methyl pentyl)-p-phenylene diamine	250
p-phenylene diamine	200
N-phenylene-p-phenylene diamine	120
NN'-diphenyl-p-phenylene diamine	25
NN'-di-β-naphthyl-p-phenylene diamine	32
Benzidine	4
p-methylene dianiline	1이하

다 훨씬 적다는 것이다. (表 4 참조)

小谷<sup>25)</sup>는 未加黃 SBR과 防止劑를 함유한 amine 유도체를 일정한 농도로 용액에 용해시켜 일정한 조건으로 오존을 통과시킬 때의 오존흡수량과 SBR을 함유하지 않은 amine 유도체의 용액을 위와 동일한 조건에서의 오존흡수량을 비교하여 같은 결론을 얻었다.

Cox는 위의 Delman의 결과를 수긍하여 고무표면에 있어서의 경쟁반응은 먼저 오존과 防止劑의 반응이 우선적으로 일어나지만 그 단독반응만 진행될 경우 표면의 防止劑는 점차 소모되어 고무의 二重結合과 오존과의 반응을 방지하기에는 불가능하게 된다. 이와 같이 防止劑가 어떤 농도 이상으로 존재하면 오존균열이 방지되고 그 이하로 존재하면 오존균열이 일어나는 최소한도의 防止劑의 농도를 表面의 임계농도를  $C_{AS}$ 라 하고 오존균열방지를 위하여 미리 고무중에 첨가한 必要最少限도의 배합농도를  $C_A$ 라 하면 일정한 온도 및 신장에서는 다음의 관계식이 성립된다.

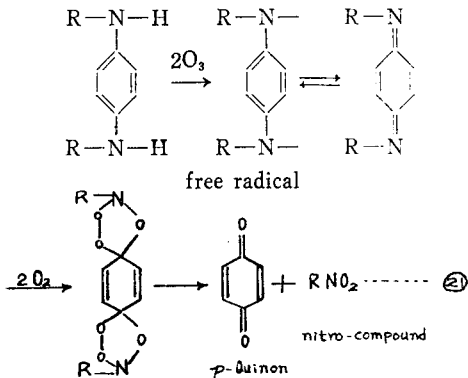
$$C_A = C_{AS} + \frac{K_0}{nK_A} C_{O_3} \dots\dots\dots \textcircled{20}$$

여기서  $K_0$ 는 오존,  $K_A$ 는 防止劑가 고무표면에 도달하는 확산항수,  $C_{O_3}$ 는 오존의 농도  $n$ 는 防止劑 1분자와 반응하는 오존의 分子數다.

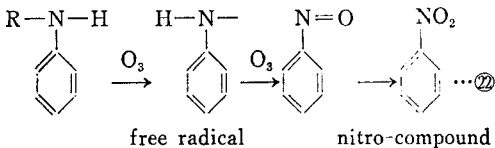
위의 식 ⑳에서 온도가 變하면  $K_0/K_A$ 는 당연히 變하는 것이고 신장을  $p$  배로하면, 표면적이 變함으로  $pC_{AS}$ 도 고정되어야 한다.

이상은 명확하고도 이해하기 쉬운 배제이론설이지만

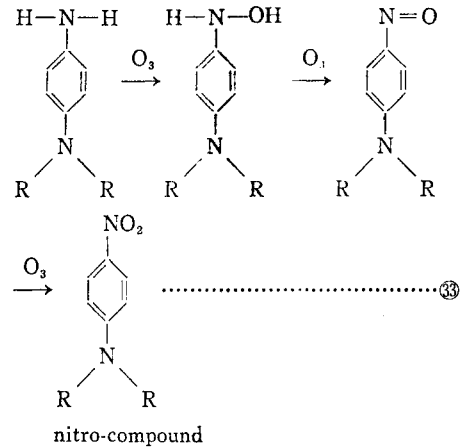
최근에는 다소의 비판을 받고 있는 것으로서 비판가들은 미가황고무에 대한 결과가 그대로 가황고무의 열화 방지 작용으로 볼수 없다는 것으로 피막형성설에 속한다고 보기도 한다. 그러나 이러한 용액법은 위의 설명과 같이 뚜렷한 특징이 있어 옛날에는 Biggs<sup>26)</sup>가 근년에는 Layer<sup>27)</sup>가 잘 이용하고 있다. 위에서 오존과 방지제가 직접 반응할 가능성이 있음을 排除作用說의 반대론자도 인정하는 것으로서 Stanley<sup>28)</sup>의 용액중에 존재하는 *p*-phenylene diamine 계 방지제와 오존과의 반응기구를 보면 먼저 *p*-phenylene diamine 나에서 대칭적 유도체는 종래의 전식을 종합하면 다음과같은 반응을 일으킨다고 추정할 수 있다.



여기에 對하여 비대칭적유도체의 예는 없었으나, aniline의 경우는 다음의 반응으로 보는 경우가 적지 않은 것이다.



따라서 여기에 유사한 비대칭인 *p*-phenylene-diamine 은 다음의 반응이 일어난다고 한다.



또 많은 IR 분석결과로서도 그 추리는 명확하다고 할 수 있어 비판의 대상이 없었으나, 최근에 이르러서 Lorenz<sup>29)</sup>는 고무의 Model 화합물로 2,6-dimethyl-2,6-octadiene 및 2-butene 을 선정하고, 여기에 각종 *p*-phenylene diamine 계 및 dihydroquinoline 계 방지제를 배합한 시료의 gas chromatography 의 결과 위의식 ㉑의 반응은 일어나지만 식 ㉒의 반응은 일어나지 않는다고 밝혔고 Layer<sup>27)</sup>는 *p*-phenylene diamine 계와 酸과의 복합체에 대하여 그 수용액을 직접 오존화한 proton 자기공명(PMR) 효과를 조사한 결과에서도 식 ㉒의 반응은 일어나지 않는다고 하였다.

#### 예정목록

9. 分子論的 보호막 형성설
10. 物性論的 보호막 형성설
11. 보호막 형성지지 학자들
12. 오존과 고무간의 재 문제점
13. 우리나라 고무업계의 오존 tester 이용도
14. 결 론

### <Topic 1>

#### 伊太利 ANIC 필립스 슬프린製造

필립스石油會社(Phillips Petroleum Co.)가 1970年 7月 16日 發表한 바에 의하면 伊太利의 合成고무製造 會社이며 ENI 그룹의 會員인 ANIC, 필립스社 商品名으로 『슬프린』이라고 불리는 溶液型 彈性體製造의 大單位工場建設計劃에 필립스 포리다이엔 製法 使用을 包含한 새로운 合成고무 製造 免許에 合議하였다고 한

다. ANIC는 이미 1955年에 필립스 合成고무製品 免許와 1959年에 필립스 카아본 블랙 製造 免許를 갖고 있다.

두 會社는 伊太利 라벤나(Ravenna)에 필립스 휘니스블랙 製法을 使用한 大單位 카아본블랙 工場인 필립스 카아본블랙 이타리아나(Phillips Carbon Black Italiana)를 合作投資로 運營하고 있으며, 이번에 새로 세워지는 合成고무工場도 이 라벤나(Ravenna)에 세워질 豫定이다.