

Ozone 이 고무劣化에 미치는 영향(Ⅱ)

許 東 燮※

前報(고무技術協會誌 Vol. 5. No. 1. 19(1970)에 이
어 다음의 理論들을 살펴본다.

9. 分子論的 保護膜形式說

Gent³⁰⁾는 5의 分子連鎖切斷說을 기초로 하여 오존
균열을 抑制하는데는 반드시 다음의 방법이 따라야 된
다고 했다. 먼저 臨界應力을 增加시키는데는 ① 加黃
고무表面의 finishing을 平滑하게 해야 되고

② 一定한 應力下에서 사용할 때는 될 수 있는 한 硬
質고무를 선택하고

③ 一定한 伸張下에서 사용할 때는 될 수 있는 한 軟
質고무를 선택하여야 하며

④ 臨界應力을 증가시킬 수 있는 防止劑를 첨가하여
야 된다.

또 균열 生長속도를 감소시키는데는

① 오존에 대한 고무의 화학저항성을 상승시키고

② 고무의 粘度를 상승시키고

③ 架橋度를 증가시키고

④ 균열 生長속도를 저하시킬 수 있는 防止劑를 첨
가시켜야 된다는 것이다. Gent의 代表的 實驗의 하
나로서 防止劑인 DOPD(dioctyl-p-phenylene diamine)
및 ETDHQ(6-ethoxy-2, 2, 4-trimethyl dihydroquinol-
ine)을 NR에 각각 配合하여 균열生長에 미치는 영향을
검토한 바 試料를 미리 切傷(cut)하고 延伸하여 오존을
처리함으로 균열이 發生된다고 하고 DOPD의 配合量
과 臨界伸張(%)과는 表5와 같은 關係가 있다고 했다.

표 5. DOPD 配合量과 臨界伸張(%)과의 關係

DOPD의 濃度(phr)	臨界伸張率(%)
0	6
0.5	7~8
1.0	10~15
2.0	40~70
3.0	200 이상

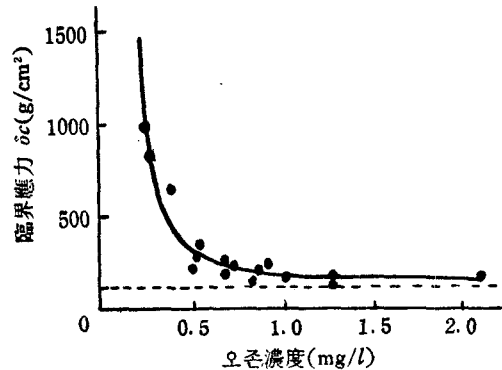


그림 10. 臨界應力과 오존濃度와의 關係

그림 10에서 点線은 防止劑 無添加配合고무 加黃體
이며 實線은 DOPD를 6 phr 添加한 配合고무加黃體
 인데 오존의 濃도가 높을 수록 臨界應力値는 낮아져서
 一定値에 가깝게 되는데 防止劑가 配合되지 않은 고무
 는 오존濃도에 無關하게 一定 臨界應力値를 나타낸다.
 또 防止劑를 配合한 고무를 低濃度의 오존中에서 延伸
 한 다음 시험할 規定濃度의 오존中에 넣을때와 大氣中
 에서 延伸하여 시험할 規定濃度의 오존中에 넣을때를 비
 교하면 전자의 臨界應力値가 훨씬 커지는 등의 結果로
 서 p-phenylene diamine系 防止劑는 오존과 反應하며
 고무의 오존化合物과도 反應하여 고무表面에 保護膜을 形
 성한다고 했다.

또 Gent는 DOPD의 오존分解物을 관찰한 바에 의
 하면 前述한 Cox와는 달리 DOPD와 오존의 직접반응
 은 DOPD의 浪費에 不適當 것으로 防止劑로서는 全然
 無効한 것이라고 했으며 上述한 保護膜 生成機構를 說
 명하기 爲해서는 고무 表面에는 다음의 3가지 반응이

並行하여 일어난다는 가설을 제안했다.

① 오존과 고무의 二重結合의 反應(分子連鎖切斷說을 惹起한다)

② 오존과 DOPD의 反應(無効한 生成物)

③ DOPD와 고무 ozonide와의 反應(強固한 保護膜을 形成한다).

그리고 그림 10에서 高오존濃度에 있어서의 臨界應力の 低下를 다음과 같이 설명했다.

지금 오존농도가 높다고하면 ①의 반응이 진행됨과 동시에 ②의 반응에 의하여 無益하게 소비되어 버리고 DOPD가 증가하면 결국 ③의 반응이 일어남으로 DOPD에 의한 억제능력의 상승은 기대되기 어렵게 되며 前述한 低濃度에서의 前處理에 의한 切傷口의 頂點 부근에 強固한 膜이 形成됨으로 그 다음에는 高濃度의 오존에 노출시켜도 균열은 生長하기 어렵게 된다고 결론을 내렸다. ③의 DOPD와 고무 ozonide가 반응한다면 強固한 膜이 形成되겠지만 不確實한 문제에 대해서는 단순한 假說에 지나지 않는다고 단정하고 있으나, 防止劑는 4 항의 式 (b)처럼 고무 ozonide가 開裂되는 것을 방해하고 또 再結合(relink)되는 것으로 推論하고 있다. 또 균열生長速度를 지연시키는 dihydroquinoline系 防止劑의 mechanism에 대해서는 충분한 설명을 가할 수 없으나 같은 정도의 效果를 나타내는 大部分의 배합제는 어느것이나 酸化防止效果가 있어 고무分子連鎖切斷(分離) 이후의 반응단계에서 당연히 일어날 수 있는 산화반응을 억제함으로써 전체적으로 볼때 균열 속도를 지연시키는 결과를 나타내는 데는 틀림없다고 설명할 수 있을 정도다. 또 olein 酸은 균열속도를 다소 지연시키는데는 틀림없으나 산화방지 효과를 갖고있다고는 생각할 수 없다는 것으로 이러한 點들로서는 Andrews³¹⁾ 說과 比較하여 결핍성이 있다는 것으로 보고있다.

以上 설명한 Gent 說은 적어도 다음 2가지 점에서 대립되는 이론이 존재된다고 하는데 卽.

① 종래의 排除說과는 달리 고무分子에 관여되는 특수한 保護膜形成을 假定하는 일과

② 防止劑中에서 DOPD의 mechanism을 分子論的인 立場에서만 취급한다는 일이다.

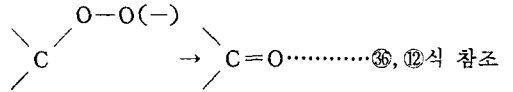
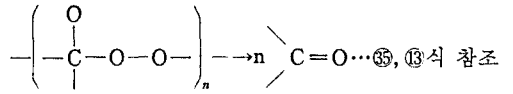
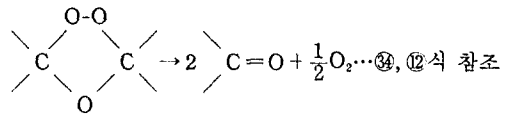
그래서 ①의 保護膜形成說의 타당여부는 다음 11항에서 설명하기로 하고 NR와 함께 PB의 model 화합물로 각각 2,6-dimethyl-2,6-octadiene과 2-butene을 사용하여 防止劑의 mechanism을 검토한 결과 다음 3가지 반응이 일어난다고 推定하고 있다. 卽

① 오존과 직접반응

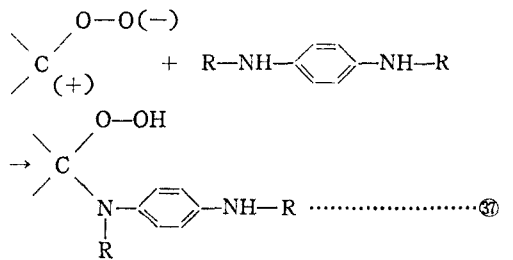
② 고무의 오존화 過酸化物 및 中間體와 반응하여 相當하는 carbonyl 化合物을 만든다.

③ p-phenylene diamine 系의 경우는 aldehyde와 반응하여 aldol 縮合-acrolein 化合物을 생성한다는 것이다. 여기서 ②와 ③에 대하여 화학식으로 보면

②는



③은



→ 分子의 末端基 특히 aldehyde 基와 반응하여 재결합 役割을 한다. ①2식 참조

위의 mechanism에 대한金子東助³²⁾의 설명에 의하면 防止劑에 의한 오존화물의 분해는 常溫에서도 容易하게 進行되는데 Ni-dibutyl dithiocarbamate는 우수한 오존化合物分解劑임을 알았으며 重合型 ketone 過酸化物의 劣化劑에 의한 分解反應은 두고라도 有効한 分解를 進行시키기 爲해서는 熱이 必要한 것이며, p-phenylene diamine系 防止劑와 aldehyde와의 反應(aldol 縮合)은 고무分子의 末端基와 aldehyde인 경우에는 그 再結合이 일어난다는 點에서 重要하다. ketone과의 反應은 aldehyde와 比較하면 反應이 弱한 것으로 p-phenylene diamine系 防止劑는 IR (isoprene rubber)보다 BR (butadiene rubber)에 대하여 보다 큰 防止作用을 나타낸다는 것이 설명된다. 다시 말하면 BR을 酸化시키면 aldehyde 基만을 生成하는데 IR은 aldehyde와 ketone 두 가지 基를 生成한다.

以上 설명한 기초는 모두 Newton⁸⁾과 Gent³⁰⁾의 線에 接하고 있는 것이지만 分子論的인 高찰에 그치지 않고 保護層形成說의 지지자이기도 하다.

再結合에 대해서는 오존화의 結果, 生成된 고무過酸化物과 amine系 防止劑의 반응에 의하여 生成된 free-radical에 의하여 절단된 고무가 架橋된다는 說을 Murray³³⁾가 제안한 적도 있었다.

10. 物性論的 保護膜形成說

物性論의 입장에서 表面層破壞說을 역설하는 Andrews 가 Gent³⁴⁾의 實驗結果인 그림 10의 正當性을 인정하면서 부터 保護膜 形成論者가 되면서 그림 10에 대해서 다음과 같이 설명하고 있다.

그는 前項(6)에서 기술한 바와같이 液狀劣化層의 臨界 energy-TC는 그 表面 energy의 2배가 된다고 했다. 지금 오존의 농도가 높고 層의 凝集力이 감소된다면 그 臨界 energy는 前項(9)의 그림 10과 같이 저하됨이 틀림없고 그 結果 最後에는 無添加의 경우와 같은 정도에 도달한다고 했다.

또 Gent와 같이 防止劑를 配合한 고무表面에 있어서 오존과의 반응을 다음과 같이 나누고 있다.

- ① DOPD+오존—不活性物質(Gent와 같음)
- ② 고무+DOPD+오존—脆弱한 表面層(DOPD와 고무 ozonide층과의 반응)
- ③ 고무+오존—液狀劣化反應生成物(고무分子連鎖切斷)

여기서 오존농도가 높을 경우에는 ①의 반응이 급속하게 진행되어 DOPD가 현저하게 소비되고 따라서 ②의 반응이 억제됨으로 ③의 반응이 급속하게 진행되는 것으로 생각하고 있다. 이것을 Gent의 설과 비교하면 ①은 같고 ③은 각각의 입장에서 당연한 표현이 되겠지만 다만 相異한 것은 保護層의 形成에서 Gent는 일단 형성된 고무 ozonide가 DOPD와 반응한다고 생각하나 Andrews는 3者 同時에 反應하는 것으로 생각하고 있다. 그러나 위와 같이 설명하기는 어려운 olein 酸의 mechanism에 대해서 훨씬 合理的인 해석을 Gent가 하고 있다고 본다.

그는 olein 酸이 고무와 오존의 화학반응에 관여하여 膜을 形成할 경우 그 低分子量으로 生成된 膜이 다소 凝集力이 풍부하여 相當하는 應力에 견딘다는 것이다. 다만 그 凝集層은 上下 中間生成物로서 오존의 공격에 대해 다소 不安定하므로 그 臨界 energy TC는 防止劑 無添加고무 劣化層과는 別차이가 없지만 다소 不安定 하더라도 그 薄層과 오존과의 반응속도에 비하여 훨씬 늦으므로 균열속도는 아주 늦어진다고 설명하고 있다. 이는 확실히 olein 酸, 고무, 오존이 동시에 반응하여 층이 형성될 가능성이 있는 것으로 Gent의 既 형성고무 ozonide에 olein 酸의 反應으로 말미암아 층이 형성된다고는 쉽게 이해되지 않는다.

여기서 Anderews³¹⁾가 생각한 防止劑 添加時 ozonide 表面層은 脆弱하지만 無添加時에 形成된 液狀劣化層에 比較하면 伸張되기 어렵고 破壞 energy는 增加된다는 것으로 가정하고 있는데 反하여 같은 表面層形成

破壞說을 주장하는 Salomon³⁵⁾의 생각과는 거의 다르다. 卽 NR의 경우 먼저 毛細管이 形成되고 그 周圍에 硬度가 높은 ozonide層이 集中되어 應力集中度를 높이므로 균열이 生成되기 쉽다고 했으며 이론적인 방지제의 mechanism은 그 硬化 ozonide層을 軟化시켜 IIR(isobutylene-isoprene rubber)의 경우와 근사하게 된다고 했다.

11. 保護膜形成說의 支持者

Lorenz³⁶⁾는 DOPD 및 IPPD(isopropyl phenyl-p-phenylene diamine)을 配合한 NR를 規定 오존농도 기류中에 規定時間 放置後에 꺼낸 시료를 acetone으로 抽出하여 過鹽素酸으로 滴定하여 오존으로 消耗된 방지제의 量을 측정할 때 防止劑가 4phr, 오존농도가 50pphm인 경우는 그림 11과 같다.

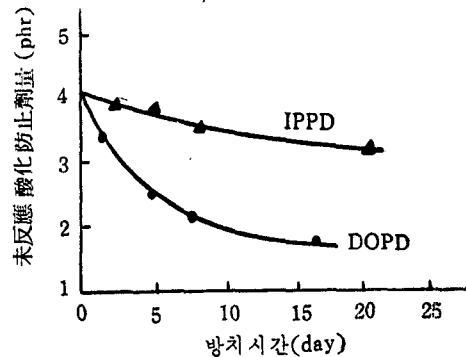


그림 11. 放置時間에 따른 防止劑의 消耗曲線

위의 그림에서 消耗量은 置換基의 性質에 따라 다르겠지만 어느것이든 最初에는 아주 크고 時間이 經過함에 따라 적어짐을 알 수 있다. IPPD의 配合量을 1~4 phr로 변화시키면서 같은 實驗을 한 結果, 미리 配合시킨 防止劑의 量이 많을수록 消耗되는 防止劑의 量은 逆으로 적어짐을 알고 다음과 같이 기술했다. Cox²²⁾처럼 排除作用이 行해진다면 最初에 防止劑를 多量으로 配合할수록 그 消耗量이 많아져야 될테데 反對의인 結果가 나온바 이러한 사실을 설명하는데는 고무의 오존화물과 반응하여 保護膜이 生成된다고 推定한다면 兩 防止劑를 4phr 이상 配合된 시료에서는 현미경으로 인정될 정도의 薄膜이 形成되고 이 膜이 保護膜의 役割을 한다면 膜 形成後에는 이미 防止劑의 消耗은 없을 것으로서 그림 11中的 DOPD의 경우에는 이러한 사실이 인정 된다. 그러나 미리 配合劑가 적은 경우에는 그 膜의 形成은 인정되지 않는다고 했다.

그는 이 皮膜을 形成하는 데는 다음의 3 가지 조건이 만족되어야 한다고 생각했는데 卽

① 고무表面에 充分한 量의 防止劑가 存在하여야 한다.

② 오존과 防止劑 間에는 급격한 反應이 行해져야 한다.

③ 그 오존화 또는 酸化된 防止劑가 保護膜生成을 가능케 할 物理性狀을 가질 일, 여기에 관련하여 오존化物의 均一性, 粘度, 彈性 및 오존透過性이 重要한것이라 했다.

其中 ③에 대하여 그는 같은 PD 系 防止劑라도 DPPD (dipheny-p-phenylenediamine)는 皮膜을 形成하지 않고 DOPD 및 IPPD 는 皮膜을 形成하는바 전자인 DPPD 의 오존化物은 固狀이고 후자는 acetone 용액中에서 tar 狀을 나타내는 것으로 그 性狀의 差異가 皮膜形成 有無에 밀접한 관계가 존재하는 것으로 보고했다.

그래서 DOPD 및 IPPD 의 오존化物은 acetone 에 용이하게 추출됨으로 保護膜形成後의 고무를 抽出, 分解하여 結合 amine 을 定量한 결과 消耗 amine 이 45% 에 달한다고 했다. 이러한 amine 은 式 ⑧에 나타낸 고무의 오존화물과 반응하고 있는 것으로 추정했다.

以上 Lorenz 에 대하여 實驗的으로는 Gent³⁴⁾의 결과와 극히 類似하나 理論的으로는 若干 차이를 나타내는 Vodden 과 Wilson³⁷⁾은 오존기류 중에서 加黃고무의 應力緩和速度와 伸張率과의 關係를 조사한바 전체적으로 防止劑가 있는 없는 신장율에 대한 緩和速度의 最大點이 있음을 알고 IPPD 를 配合한 고무는 極大點이 右下로 이동되어 緩和速度를 지연(균열생장을 지연)시킴과 동시에 균열발생의 鹽界應力을 크게 하는데 (균열발생을 지연) 對해서 ETDHQ 를 配合한 고무는 極大點이 멀어질 뿐 右로 이동되지 않고 단지 균열성장 속도를 지연 시킬 뿐 균열발생을 억제하는 작용은 없다고하여, IPPD 의 경우에는 保護膜形成이 확실히 인정되지만 D HQ 系는 인정되지 않는다고 記述하므로 오히려 Cox 의 排除作用說에 기우러지고 있다.

排除作用說에 대한 반박의 根據인 Bloomfield³⁸⁾는 Gent³⁴⁾가 行한 實驗外에 다음의 2 가지 이유를 부가했다. 卽 ① dilauryl selenide 는 오존에 活性임에도 불구하고 오존방지제로서는 全然 가치가 없다.

② 大氣中의 오존농도를 10⁴ 倍로 할 경우 오존균열을 방지하는데 필요한 방지제의 量은 겨우 3 倍로서 만족 된다. 9 項에서 소개된 Delman³⁹⁾ 溶液論研究者는 排除作用說을 支持하지만 近年 Layer²⁷⁾는 同一하게 粘度低下를 측정하여 保護膜形成說을 주장한바 Delman³⁹⁾과 같이 SBR 溶液에 오존을 通할 때의 粘度低下를 각종 방지제를 첨가하므로 억제되는 것은 試圖

했으나 Delman 처럼 자세하게 추구하지 못하고 低下曲線의 傾斜를 조사하여 그 대략을 살필것으로 결국 di-alkyl, alkyl-aryl, diaryl group 으로 各各 大別하여 같은 dialkyl 卽 sec-butyl PD, DOPD 및 di-sec tridecyl PD 는 전부 같은 반응도를 나타냈다. 이러한 현상은 오존以外 다른 시약에 대하여도 전부 같은 것으로 보고 그 원인을 반응생성물의 물리적성질, 특히 薄膜의 성질에 따라 다시 말하면 膜고무에 대한 溶解性, 撓性等이 防止劑의 反應도를 결정한다고 생각했다. 그러나 이 膜形成에 고무分子가 관여 하는지는 확실하지 못하나 만일 관여하지 않는다면 Erickson²³⁾의 理論에 들수 있다.

끝으로 分子論派인 Gent⁴⁾의 報文이나 物性論派인 Andrews⁴⁰⁾의 報文에 連名된 그는 本心이 어느쪽에 있는지는 확실치 않으나(物性論派에 가깝다고 생각됨) 兩派 共同인 保護膜形成說임에는 틀림없고, 독자적으로 排除作用說을 배척하는 理論도 展開했다.

그는 前述한(8 項) Cox²²⁾의 式 ⑩에 대한 비판으로 그는 式中에 K_0/nK_A 라는 項을 넣고 기체의 自己擴散速度恒數 K_0 와 防止劑가 表面에 bloom 되는 blooming 速度恒數 K_A 間에는 格段의 差異가 있다는 것으로, 고무 中에 6%의 DOPD 를 配合한 NR 를 鹽界應力 以上인 조건하에서 0.2mg/l 의 오존 기류 중에 방치 해도 一向의 균열이 발생치 않음을 實驗的으로 立證한바 이러한 경우 고무 表面을 平衡狀態라고 가정하면 고무 表面에 충돌되는 오존분자수는 10²⁰/cm² 秒個로 산출된다. 한편 DOPD 가 고무 表面에 擴散되는 係數를 측정하고 이것으로 表面에 bloom 된 분자수는 아주 활발할 때에 10¹⁴/cm² 秒個에 지나지 않음을 求할 수 있다.

以上の 계산을 受入하면 表面에 bloom 된 DOPD 1 個分子는 어느것이나 오존 百萬個와 반응하여 無効化하지 않으면 滅된다는 것으로도 어느정도 排除 作用說이 實際와 背馳되는지를 인정할 수 있는 力說이 된다.

그러나 이 論旨가 조금도 저항을 받지 않고 있는데 지금 Bloomfield³⁸⁾의 說을 빌리면 오존 농도를 10⁻⁴ 倍로 低下시켜도 防止劑는 1/3 이 必要하므로 0.2mg/l 처럼 高오존농도가 아니고 10⁻⁴ 倍, 약 2pphm(대기중의 오존농도와 거의 같음)인 低濃渡인 경우에 2 phr DO PD 가 相應한다면 狀況이 다소 다름을 알수 있다.

또 Braden⁴¹⁾은 대기중의 오존분자는 전부 平滑한 面上에 있는 고무分子에 충돌한다는 假定으로 출발되고 있으나 고무 表面에 凹凸이 있고 Powell 과 Gongh⁴²⁾의 理論에 依하면 균열이 진행되는 頂點은 凹部先端에 존재한다는 것으로 여기에 충돌되는 오존분자수는 立體障碍를 고려해서 上述한 계산값 보다는 떨어진다.

최근 Gent¹²⁾는 그의 報文에서 高溫에 있어서 균열에 침입된 오존 분자中 實際의 균열생장에 참여하여

切斷을 행하는 効率は 1/1000 정도로서 입체장애를 고려하는 데는 놀랄 정도라고 한 것으로도 용이하게 생각할 수 있다.

12. Griffith 理論과 그 修正論

Griffith의 金屬破壞理論을 고무에 적용한다는 것은 석연치 못한 點이 있으나 이미 他分野에서 認定되는 理論의 體系를 빌려, 종래 설명이 곤란한 오존균열이론을 살펴보자는 데 의의가 있다. 6項에서 잠간 소개된 Griffith 理論은 지금부터 約 50餘年前에 발표된 것으로 그 眞價가 近年에도 인정되는 것이기에 그 理論을 요약하면 다음과 같다.

① 균열이 생기기 쉬운 金屬面에는 微細한 傷(micro fissure)이 존재한다.

② 金屬을 伸張하면 그 傷의 頂點 부근에 高彈性 energy(elastic strain energy)가 蓄積된다.

③ 蓄積된 彈性 energy의 방출량이 새로운 균열 표면을 形成하는데 要하는 energy와 같을 때 균열이 일어난다는 것이다.

③에 대해서는 길이 2cm의 균열을 가진 sheet가 一定應力下에 蓄積된 彈性 energy를 μ 라 하면 그 $\partial\mu$ 가 표면 energy ∂s 로 轉換될 때 傷이 ∂c 만큼 生장한다.

$$-\partial\mu/\partial s = \partial s/\partial c \dots\dots\dots ㉞$$

μ : 탄성 energy, s : 표면 energy

Griffith는 Inglis, C. E.의 應力分布式을 이용하여 균열을 生장시키는데 要하는 인장강도와 傷의 길이 間에 다음의 關係式을 表했다.

$$T = (2Er/\pi C)^{1/2} \dots\dots\dots ㉟$$

T : 인장강도

E : 탄성 modulus

r : 단위 표면적에 대한 표면 energy 즉 비표면적 energy.

위의 식(㉟)이 그후 각종 균열이나 분자구조에도 성립시키고져 修正을 가했으나 T 가 C 의 平方根에 逆比例함은 不變으로서 위의 식이 成立한다고 가정하고 실측치 T 로 산출된 표면 energy가 다른 방법으로 추정된 표면 energy와의 關係를 알고져 glass와 鋼鐵을 대상으로 각각의 실측치가 500ergs/cm² 및 10⁶ergs/cm²였는데 다른 방법으로 구한 값이 glass의 경우에는 잘 일치되나 鋼鐵의 경우에는 아주 큰 차이가 인정 되어 모순성이 나타나고 있다.

그래서 오늘날 많은 修正論者들의 意見을 요약해 보면 다음과 같다.

1) Griffith가 導入한 先在傷(그이의 理論 ①)을 생각하면 正當하나 모든 경우를 고려할 때를 생각하면 卽 ③ 金屬結晶의 破壞強度 實測值로 부터 逆으로 Gr-

iffith의 傷을 評價하면 當然한것으로서 先在한다면 그 가정은 어렵지 않다(鐵은 10 μ , 亞鉛單結晶은 1cm)

④ 轉位論으로 金屬中에 安定하게 存在하는 薄長인 傷의 크기를 계산하면 다소 적어지나 充分한 應力集中이 기대되지 않는다(銅에 균열 두께를 .4 原子 間隔으로 한다면 겨우 100Å이다)

⑤ 前述한 glass와 같이 分子配列이 不規則한 物質에서는 溶融體를 냉각하는 동안에 緩和되지 않는 것 처럼 局在的 巨大內部應力이 발생하여 균열이 自然히 생기게 되는 것으로 생각되나 金屬結晶에서는 塑性變形이 용이하다.

그러나 實用金屬에서는 轉位에 依한 傷의 발생과 같이 介在物, 折出物 및 異相等的 存在로 균열이 미리 존재할 가능성이 없지 않다.

2) 金屬材料에서 보통 塑性과괴라 부르는 경우에서는 물론 반드시 塑性變形이 前驅現象으로 나타난다. 따라서 Griffith의 傷처럼 自身破壞의 원인이 되는 微小 傷의 先在가 고려될 경우 塑性變形 卽 轉位가 균열발생에 밀접한 關係가 있다고 생각해도 좋겠다. 따라서 균열이 發展함에 要하는 energy는 단지 ③에서 가정한 새로운 表面形成에 要하는 energy 외에 塑性變形을 일으키는 데 필요한 energy도 병행해서 생각하지 않으면 안될 것이다.

여기서 Griffith論 및 그 修正論은 polymer分野에서 그대로 적용될 수 있겠다.

13. 塑性變形과 彈性變形論

Griffith 理論을 有機 glass라고도 俗稱되는 polymethyl metacrylate(PMMA)에 대해 고찰한 Berry⁽⁴³⁾의 實驗結果로, 다시 말하면 直方型試料에 一定 길이로 切傷

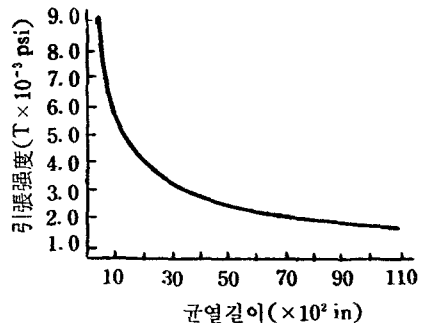


그림 12. PMMA에 있어서 인장강도와 균열 길이의 관계

하여 인장할 때 破壞되는 힘을 求하여 그림 12를 얻었다.

또 試料가 完全彈性體가 아니고 切傷된 길이가 시료의 두께에 比하여 짧음을 고려해서 式 ㉔를 보정하면

$$T = [2Er/\pi C(1-v^2)]^{1/2} \dots\dots\dots ㉕$$

v; 포아손 比

와 같다.

그리고 그림 12의 曲線으로 求한 값을 式 ㉕에 적용하여 Er (modulus×比表面 energy)를 求한 것이 $5.0 \pm 1.4 \times 10^{15}$ dyn/cm² 였고 한편 切傷하지 않은 시료의 stress-strain 曲線으로 E 가 대략 1.69×10^{10} dyn/cm² 였는데 여기서 $r = 3.0 \pm 0.8 \times 10^5$ ergs/cm² 라는 결과를 얻었는데 이것은 Benlow⁴⁴⁾가 전혀 다른 방법으로 측정한 $r = 4.9 \pm 0.5 \times 10^5$ ergs/cm² 에 근사하다.

또 다음의 가정을 근거로 分子구조로부터 表面 energy를 이론적으로 求했다. 먼저 表面 energy라 함은 시료를 단위 면적의 $\frac{1}{2}$ 과 同一한 표면적을 가진 두 면을 引離하여 單位表面積을 새로이 形成하는데 要하는 energy로 定義하면 理論적으로 생각할 수 있는 最大의 경우는 均열면에 垂直하게 分子가 平行되어 빈틈없이 나란히된 상태를 想定하고 均열면에서 polymer의 一次結合을 절단하는데 要하는 energy의 總和이다. 이때 분자의 Van der Waals 힘을 無視한다면 대략 $r = 450$ ergs/cm² 정도이다. 이러한 결과로서 Berry는 PMMA가 金屬의 경우처럼 塑性變形이 일어난다고 판정했고 또 이미 研究된 파괴면의 光學的 研究로 變形에 의하여 分子配向이 일어난다는 것과 相違없다고 했다.

여기서 Griffith 理論과는 달리 分子配向을 하는데 필요한 energy를 포함시켜야 한다는 것으로 결론되었다.

고무의 경우에는 Thomas와 Rivlin⁴⁵⁾는 Griffith의 古典의 彈性論을 脫皮하여 새로운 entropy-彈性論인 引裂理論을 확립하여 새로운 면을 形成하는데 要하는 彈性 energy t 를 시료전체의 變形 energy(貯藏彈性 energy) W 와 切傷길이 l 간의 關係式을 다음처럼 나타냈다.

$$t = 2klw \dots\dots\dots ㉖$$

k ; 2에 가까운 定數

Greensmith⁴⁶⁾는 NR 및 SBR의 경우 오존이 존재하지 않는 조건에서 求한 측정값을 式 ㉖에 代入하여 均열이 進行的에 要하는 energy t 는 10^6 ergs/cm² 이상임을 밝혔고 Tarkow⁴⁷⁾는 固體고무의 表面 energy를 求하는 方法으로 液體 silicon의 表面 energy를 求한 다음 外挿值로 固體 silicon 고무의 表面 energy가 25 ergs/cm² 임을 推定했다. Greensmith와 Tarkow의 값을 比較하면 相當한 간격이 있으며 또 上述한 金屬이

나 PMMA의 값보다 떨어지는데 여기서 Gent는 5項에서 설명한 實驗方法으로 臨界應力 S 와 切斷에 要하는 energy t 의 關係를

$$S = (tE/kl)^{1/2} \dots\dots\dots ㉗$$

로 表示하고 l 가 2mm인 NR 및 SBR 配合物로 臨界應力 S 65 g/cm²로 求하고 다른 보통의 方法으로 E 를 求하여 式 ㉗에 代入하여 $t = 120$ ergs/cm²를 얻은바 이 값은 表面 energy의 2倍로서 그 1/2인 60 ergs/cm²는 前述한 Tarkow의 25 ergs/cm²와 큰 차이가 없는 것으로 인정되고 있으며 오존이 존재하지 않을 경우 引裂에 要하는 彈性貯藏 energy는 分子切斷에 낭비되는 것으로 Greensmith의 10^6 erg/cm²에도 達할 수 있다고 덧붙여 설명했다.

14. 表面 Energy의 低下說

前項에서 記述한바 처럼 오존劣化가 進行되면 Griffith 理論이 다소 實際에 가까운 상태를 나타내고 있으나, 이것은 오존이라고 말하지만 고무分子 자체를 강력히劣化시키는 外部因子의 存在를 前提하고 있다. 代表的인 例로서 Howard⁴⁸⁾는 polyethylene의 環境應力균열 (enviromental stress cracking) 현상(事實上 문제시되는 課題임)에 대하여 그 均열의 特性을 다음과 같이 要約하고 있다.

① 어떤 外部媒體(固, 液 및 氣體 어느것이나 差異는 없다)의 存在를 전제하고 있는데 그 媒體는 polyethylene에 대하여 活性化 또는 膨潤作用을 일으키는 것으로 제한하고 있다. 이러한 活性劑 또는 膨潤劑가 可塑化 또는 溶解力으로 polymer 表面을 變化시킴으로써 均열이 일어나는 것으로 반드시 應力이 必要하다.

② 一軸方向의 應力으로는 發生되지 않고 반드시 多軸方向의 應力(polyaxial stress)을 필요로 한다(近年에는 異論이 많다).

③ 均열斷面은 소위 “貝殼狀”이다.

④ 表面에 존재하는 “傷”의 形體에 의한 影響이 극히 크다.

要約하면 “環境應力龜裂”이라 함은 媒體 接觸下에서 多軸應力下에 polyethylene 表面層에 開始되는 塑性破壞인 것이다.

Rebinder는 40年前에 金屬을 活性劑에 沈積하면 活性劑가 表面에 吸着됨과 同時 金屬의 表面 energy을 크게 低下시킨다고 推定한바 오늘날 Griffith 式과 결부시키면 表面 energy r 의 低下로 式 ㉖의 T 가 감소되어 應力龜裂이 생기기 쉽게 된다는 것으로 要約하면 塑性變形으로 塑性破壞가 일어나기 쉬어 貝殼狀面을 나타내기 쉽게 된다는 것이다. Howard는 Griffith-Rebinder 論에 따라 polyethylene에 있어서도 活性劑가 吸

着되던 polymer segment의 易動性이 減小되고 表面 energy가 低下되어 應力龜裂이 생기기 쉽게 된다고 했다. 그래서 活性劑에 依하여 表面 energy의 低下가 클 수록 그 傾向이 현저해 진다고 했다. 그러나 고무의 오존균열의 경우는 물론 活性劑가 存在함으로 오존에 의한 變化로서 表面 energy가 低下되는데 이러한 表面 energy의 低下를 重視해서 均열機構를 설명하고자 한 것이 表面變化層形論을 주장하는 Andrews로서 6項에서 소개하였다.

15. 塑性流動論

前項에서 polyethylene의 應力龜裂에 대하여 polyethylene의 界面 energy의 低下와 함께 表面活性劑가 吸着되어 應力龜裂이 發生되기 쉽다고 말하였으나 그 mechanism은 別로 檢討되지 않았는데 Isaksen⁽⁹⁾이 그 mechanism을 검토했다.

그는 Carey가 考案한 장치를 써서 切傷된 극히 얇은 시료를 물 또는 表面活性劑 용액 中에 침지하여 單軸方向으로 引張할 때의 均열 상태를 관찰했다. 물의 경우에는 傷의 先端領域에 冷延伸(cold draw)이 일어나고 延伸部分에는 적은 傷이 생기고 다시 계속 인장하면 均열頂點이 나누어져 徐徐히 離脫됨과 동시에 先端領域의 延伸部分은 점차 擴大된다. 延伸領域이 發展됨과 함께 적은 傷은 서로 連結되어 大部分이 破壞없이 保持됨으로 切傷頂點을 補強하여 生長을 妨害하고 全體로서는 다소 큰 塑性變形(流動)이 일어난다.

活性劑용액의 경우에도 延伸部는 물의 경우처럼 적은 傷이 發生되나 그 延伸部는 切傷頂點을 補強치 못하고 均열은 차츰 進行되어 延伸部와 非延伸部の 境界에서 均열이 급속하게 生長된다. 이러한 현상은 plastics에 特有的 것으로 從來 고무에서는 관찰되지 못했고, 오존화된 鹽酸고무에서는 Salomon(表面變化層形論者)이 관찰한 바 있다.

그는 20% 伸張한 鹽酸고무 sheet를 오존에 작용시킨 다음의 상태를 偏光으로 관찰한 바에 의하면

① 고무表面에 存在하는 5~40 μ 의 不純物(表面을 닦아도 除去되지 않고 고무中에 組入된 것)의 끝(端)에서 오존균열이 시작되는 것이다.

② 均열頂點은 應力集中이 없고 적은 先方에 極端의 應力集中이 일어난다. 여기서 던져 二次的인 龜裂目(적은 傷)이 생기고 이것이 從來의 龜裂과 統合되어 全體의 龜裂이 進行된다.

要約하면 以上の 결과를 龜裂先端領域에 明確한 塑性流動이 일어난다는 것으로서 Griffith 修正論에 결부시키고져 다음식을 表現했다.

$$\rho^2 = 2/\pi \times E \times 2r_0 \times 1/l \dots\dots\dots \textcircled{10}$$

ρ ; 引張應力
 r_0 ; 表面 energy
 r_1 ; r_0 의 補正係數
 l ; 龜裂길이

r_1 은 實驗에 대한 補正係數로서 極低溫에서 고무가 塑性破壞할 때에는 1이 된다고 생각하고 있었으나 그는 鹽酸고무의 경우 측정치를 式 ⑩에 代入計算한 결과 $2 < r_1 < 5$ 의 범위임을 알고 1이 아니라는 이유로서 그는 塑性流動을 일으키는데 필요한 energy 때문이라고 推定하고 이에 關聯하여 오존균열기구를 다음과 같이 論하고 있다. 卽 고무表面의 二重結合은 오존과 급히 반응하는데도 불구하고 0.01~0.05 μ 정도의 얇은 ozonide層이 된다면 그 이후의 오존 공격에 대해서는 비상한 저항을 나타낸다. 지금 伸張시킨 고무를 다시 오존화 한다면 異物端에 狹深인 毛細管이 생기고 表面에 吸着된 오존은 高度의 易動性으로 毛細管中에 集中되어 應力集中度는 현저하게 上昇된다. 그래서 毛細管의 파괴가 先行되고 이것이 異物端과 結合되어 均열이 발생되며 다시 生長을 계속한다고 했다. 이러한 應力集中이 毛細管부근의 ozonide層으로 좁은 領域에 한정시키므로서 파괴가 일어날때 그 이외에 소비되는 energy損失(塑性流動에 의한것)이 적다는 것도 오존균열의 進行을 容易하게 하는데 關여하는 힘이 있다고 말했다. 이처럼 多少의 塑性流動은 생기나 오존이 없는 경우와 비교해도 큰 차이가 없는것으로 오존균열機構의 대략은 Griffith 理論에 가까운 塑性破壞라고 할 수도 있다.

16. 結 言

근년 세계적인 화학공업의 발전과 특히 동양의 자동차 배기 gas 및 대기 오염에 따라 오존 균열의 중요성이 점차 인식되어 가고 있다. 그러나 내년 오존균열에 대한 보문도 증가되고 있으나 아직 총괄적으로 그 이론이 체계화 되어있지 않는 감이 있고보면 무언가 아쉬운 생각을 금치 못하고 있는 실정이다.

더구나 우리나라에 오존시험기는 불과 10여대에 지나지 않고 연구기관에서도 그리하니 앞으로는 자동차 공업 전선공업을 위시하여 오존문제가 대두될 것으로 보아 오존에 관한 연구가 더욱 활발하여야겠다. 그래서 다소 도움이 될까하여 대략 구구한 이론을 종합한 바 미미하나마 참고가 된다면 다행으로 생각하는 바입니다.

참 고 문 헌

① A. J. Haagen-smit, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1342

(1952)

- ② A. J. Haagem-Smit, C. E. Bradley and M. M. Fox, *ibid.*, 45, 2086 (1953)
- ③ E. A. Schuck and G. J. Doyle, *Rept.* No. 29, Air pollution, San Marino, California 1959
- ④ 川村 清 : 日本ゴム協会誌, 40, 266 (1967)
- ⑤ " *ibid.*, 40, 268 (1967)
- ⑥ R. Criege, G. Blust & H. Zinke, *Chem. Ber.*, 87, 766 (1954)
- ⑦ P. S. B. Bailey & S. B. Btuh, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 3120 (1957)
- ⑧ G. G. Newton, *Rubber Chem. & Technol.*, 18, 504 (1945)
- ⑨ E. P. W. Kearsloy, *ibid.*, 4, 13 (1931)
- ⑩ 高野良孝 : 日本ゴム協誌, 40, 248 (1967)
- ⑪ D. M. Smith & V. E. Gough, *Rubber Chem. & Technol.*, 27, 175 (1954)
- ⑫ A. N. Gent & J. E. McGrath, *ibid.*, 39, 643 (1966)
- ⑬ E. H. Andrews & M. Braden, *Proc. 4th Rubber Technol. Conf. London* p. 787 (1963)
- ⑭ M. Braden & A. N. Gent, *Rubber Chem. & Technol.*, 33, 1142, 1156 (1960)
- ⑮ Kearsloy, E. P. W., *ibid.*, 4, 13 (1931)
- ⑯ Tucker, H., *ibid.*, 32, 269 (1959)
- ⑰ Zuew, Yu. S. and Kugminskii, A. S., *ibid.*, 29, 568 (1956)
- ⑱ 松田, 田中 : 日本ゴム協誌, 24, 332(1951) 25, 308 (1952) 29, 568 (1956)
- ⑲ Andrews, E. H. Braden, M., *Proc. 4th J. Polymer Sci.*, 55, 787 (1961)
- ⑳ Newton, R. G., *J. Rubber Research*, 14, 54 (1945)
- ㉑ McCool, J. C., *Rubber Chem. & Technol.*, 37, 583 (1964)
- ㉒ W. L. Cox, *ibid.*, 32, 364 (1959)
- ㉓ E. R. Erickson, R. A. Bernsten, E. L. Hill & P. Kusy, *ibid.*, 32, 1062 (1959)
- ㉔ J. C. Ambelang, *ibid.*, 36, 1497 (1963)
- ㉕ 小谷梯三, 外 4 名 : 日本ゴム協誌, 36, 795 (1963)
- ㉖ B. S. Biggs, *Rubber Chem. & Technol.* 31, 1015

(1958)

- ㉗ R. W. Layer, *ibid.*, 39, 1584 (1966)
- ㉘ I. J. Stanley, B. B. Simms, A. D. Delman & A. R. Allison, *Rubber Age*, 79, 967 (1956)
- ㉙ O. Lorenz C. R. Parks, *Rubber Chem. & Technol.* 36, 201 (1963)
- ㉚ M. Braden and A. N. Gent; *Rubber Chem. & Technol.*, 35, 200 (1962)
- ㉛ E. H. Andrews M. Braden. *J. Appl. Polymer Sci.*, 7, 1003 (1963)
- ㉜ 金子東助 : 日本ゴム協誌, 40, 290 (1967)
- ㉝ R. W. Murray & Story, *Rubber Age*, 89, 115 (1961)
- ㉞ Braden, M Gent, A. N.; *J. Appl. Polymer Sci.* 6, 449 (1962)
- ㉟ Salomon, G. and Bloois, F., *Proc. 4th Rubber Technol. Conf., London* p.722 (1963)
- ㊱ Lorenz, O. and Parks, C. R., *Rubber Chem. & Technol.*, 36, 194 (1963)
- ㊲ Vodden, H. A. and Wilson, A. A., *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 35, 82 (1959)
- ㊳ Bloomfield, G. E., *Rubber Age*, 90, 932 (1962)
- ㊴ Delman, A. D Simms, B. B., *Anal. Chem.*, 26, 1589 (1954)
- ㊵ Anderews, E. H. and Braden, M., *Proc. 4th J. Polymer Sci.*, 55, 787 (1961)
- ㊶ Braden, M., *J. polymer Sci.*, 6, 56 (1926)
- ㊷ Powell, E. F. and Gough, V. E., *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 21, 102 (1945)
- ㊸ Berry, J. P., *J. Polymer Sci.*, 50, 107 (1961)
- ㊹ Benlow, J. J & F. C. Roesler, *Proc. Phys. Soc.* 70, B, 20 (1947)
- ㊺ Thomas, A. G. & R. S. Rivlin, *J. Polymer Sci.*, 10, 291 (1953)
- ㊻ Greensmith, H. W. & A. G. Thomas, *ibid.*, 18, 189 (1955)
- ㊼ Takow, H. J *ibid.*, 28, 35 (1958)
- ㊽ Howard, J. B., *Polymer Eng. Sci.*, 5, No. 3, 1 (1965)
- ㊾ Isaken, R. A., S. Newman & R. J. Clark, *J. Appl. Polymer Sic.*, 7, 515 (1963)