

고무 제품의 老化性에 關한 研究(第 1 報)

國立工業研究所

許 東 燮 · 白 南 哲

(1966. 11. 23 受理)

Studies on the Aging of Rubber Vulcanizates(PART I)

by

Dong Sub, HUH and Nam-Chul, PAIK

National Industrial Research Institute,
Seoul, Korea

(Received Nov. 23, 1966)

ABSTRACT

The aging characteristics of vulcanized rubber products manufactured in Korean industries have been studied, especially in terms of relationship between aging temperature and time, and also the comparison of results between Geer's oven testing and tube testing was made. It was assessed from changes in tensile properties resulting from conditioning at elevated temperatures for specified period of time.

Even though the recipe of each sample is different, the results, as would be expected, has shown that at lower aging temperature the change of tensile strength indicate moderately and at the elevated severely as shown in Figure 9.

Consequently, in spite of that the results from conditioning at various temperatures for certain specified period of time must be equivalent to each other, it shows inignorable tolerance.

The results of Geer's oven test and tube test have shown slightly different value. It seemed to be caused by the result of migration phenomena on aging in Geer,s oven.

1. 序 言

우리나라의 고무工業은 數年前에 比하여 急進的으로 發展하였으며 製品의 品質도 漸次로 좋아지고 있다. 그러나 生産原料의 大部分을 輸入에 依存하고 있는 關係로 製品原料의 取得이 容易치 않는 面이 있어 製品 生産時 品質의 保障이 매우 困難하며 特히 配合 藥品 및 原料고무 種類의 多樣性으로 因한 製品生産上의 與件이 品質 低下에 미치는 影響이 크다고 思慮된다. 現在 大部分의 生産 工場에서는 技術者의 數가 적은데도 不拘하고 分擔된 作業量이 過多하여 製品의 質을 向上

시키는데 充分한 研究를 할수 없는 實情이다. 著者 등은 現場에서 가장 重要한 品質試驗의 하나 라고 생각되는 老化性을 試驗하는데 있어서 짧은 時間內에 이를 遂行할 수 있도록 하기 爲한 基本的인 資料를 얻고져 本 實驗에 着手하게 된 것이다.

最近 여러가지 老化試驗器機들의 長短點을 比較하여 보면 Geer 式에 있어서는 老化防止劑가 含有된 試驗片의 老化防止劑가 이를 含有치 않은 試驗片에 移行된다고 한다. 即 老化防止劑의 移行性(Migration)이란 現象이 일어나게 된다.

文獻에 依하면 이러한 移行性¹⁾⁻³⁾은 老化防止劑에 限

하여 일어나는 것이 아니고 黃이나 加黃促進劑 其他의 경우에도 發生되며 特히 老化防止劑에 甚하게 나타나는 것으로서 加黃고무를 Geer 式 오븐(oven)法에 의한 老化試驗으로 評價할 경우 이러한 移行性を 留意하지 않으면 엄청나게 다른 結果와 結論을 招來하게 된다고 生覺된다. 이러한 點에서 Geer 式 오븐法은 ASTM-D573-53이나 KS M6518 에서도 異種의 配合고무 試片을 一群하여 同一오븐에서 同時에 老化시키는 것을 避하라고 明記하고 있다.

이러한 配合 藥品의 移行性 問題는 Bierer 및 Davis 兩氏의 酸素加壓 老化試驗法에서도 일어날 수 있다고 指摘하고 있다⁹⁾.

近來 話題가 되고 있는 所謂 非汚染性 老化防止劑 (Non-staining antioxidant) 또는 無着色性 老化防止劑 (Non-discoloring antioxidant)를 試驗할 경우는 特別히 이러한 問題를 念頭에 두고 實施하지 않으면 안된다. 特히 試驗 裝置의 內部를 長期間 清掃하지 않으면 더욱 이러한 現象이 甚하게 된다.

이러한 點에서 老化試驗中 移行성이 藥品 한 가지의 性質에 基因한다면 이 性質에 影響을 미치지 않는 試驗方法이 採擇되어야 할 것이다. 이 目的을 위하여는 여러가지 方法이 있으나 그중 한가지 方法은 ASTM-D865-57 및 KS M6518에 規定된 Test tube method이다. 이 方法은 試驗片을 한 種類마다 커다란 試驗管에 넣어 恒溫槽中에서 促進老化시키는 方法으로 여기서는 試驗片이 各各 隔離되기 때문에 藥品의 移行에 의한 影響을 받지 않는다. 또 結果를 判定함에 있어서도 公平히 行할 수가 있어 便利한 方法이라고 생각할 수 있다. 이 方法에서 보던 或種의 老化防止劑가 空氣排出管에 附着하는 것을 볼 수 있어 위의 移行性 現象이 如實히 證明된다는 것을 알 수 있는데 試驗을 行하기 前에 試驗管 其他 附屬品을 溶劑로 洗滌, 깨끗이 하여야 한다.

文獻에 나타난 例를 보던 非汚染性 老化防止劑를 使用한 加黃고무의 老化試驗 結果에 있어서 “試驗管 老化試驗法에 依하였다.”라는 明確한 注譯을 달고 있다.

또 最近 外國에서는 試驗確에 壓力을 加하여 試驗하는 裝置를 利用하고 있는 것을 볼 수가 있다.

2. 實驗方法

試驗方法은 KS M 6518(加黃고무 物理試驗 方法)에 依하여 行하였다. 即 各 製品은 보통 市販製品의 配合 및 加黃條件으로 加黃한 두께 2~3 mm의 平板에서 그레인 方向과 平行으로 아령형 1號를 使用하여 切斷 프레스로 切斷한 試驗片을 (두께의 差가 0.1mm 를

넘는 것, 폭이 고르지 않는 것, 雜物이 混入된 것, 氣孔이 있는 것, 흠(傷)이 있는 것은 試驗片 檢査時에 除外하였음) 使用하여 Geer 式 오븐 老化試驗機와 試驗管 加熱 老化試驗機에서 一定 時間 老化시킨후 24時間 室溫에서 放置하였다가 Instron tensile tester 를 利用하여 (引張速度: 508mm/min, 標線距離: 40mm, 試驗溫度: 常溫) 試驗하였고 結果는 KS M 6518 에 依하여 計算 整理하였다.

3. 實驗結果 및 考察

老化는 原料고무의 性質, 配合藥品의 種類, 素練, 混合時間, 加黃狀態 等等에 많은 影響이 있다는 것은 周知의 事實이다. 老化의 特性을 究明하려면 原則적으로 여러가지 配合에 對한 여러가지 要因에 對하여 究明하여야 하는 것 이지만 本實驗에서는 이에 앞서 市販製品의 老化特性을 溫度와 時間에 依한 影響으로 大略把握 하고져 試圖한 것이다.

單一의 特定配合된 加黃고무라면 老化溫도와 老化時間에 따른 老化變化率 等으로 보다 빨리 그리고 容易하게 老化特性을 알 수 있을 것이다.

Geer 式 老化試驗機에서 얻은 Data 는 X 標로, 試驗管 加熱 老化試驗機에서 얻은 Data 는 ● 標로 表示하여 結果를 整理하였다. 試驗片의 配合比는 現在 市販되는 製品의 配合이므로 本報文에는 記載치 않기로 하고 結果만을 列舉하였다.

老化 時間과 老化 溫도의 變化에 따르는 老化低下率의 變化를 살펴 보면 低溫에 있어서는 大部分이 初期 引張強度의 增加를 볼 수 있다. 眞空(10^{-3} mm)中에서나 空氣中에서도 初期 引張強度의 增加는 일어난다고 한다. 이는 酸素가 網狀化 構造를 增加시키고 一定量의 結合黃도 網狀化 構造를 增加시킨다는 사실에 起因되고 있다. 그러나 高溫에 있어서는 初期 引張強度의 增加는 別로 볼 수 없다. 70°C에서는 老化低下率이 長時間에 걸쳐서도 別로 甚한 差異를 나타내지 못하나 120°C 以上에서는 引張強度低下率의 甚한 差異가 나타나고 伸長低下率은 引張強度低下率보다는 적은 差異가 나타나고 있다(Fig. 5 와 6, Fig. 7 와 8).

70°C와 100°C에서 Geer 式法과 試驗管法의 Data를 比較하면 多小의 差異가 있는데 低溫에서 普通으로 認定되는 再現性으로 論하면 (10~15%) 같은 Data 라고 할 수 있으나 Geer 式法에서는 多種의 製品을 同時에 老化시켰기 때문에 移行性的 影響이 있다는 것을 如實히 알 수 있고 또 近年의 여러가지 고무 配合藥品의 發達로 耐久性이 極히 좋아졌으므로 老化時間이 길어도 引張強度 低下率은 큰 變化가 없으며 酸化를 比較的 促

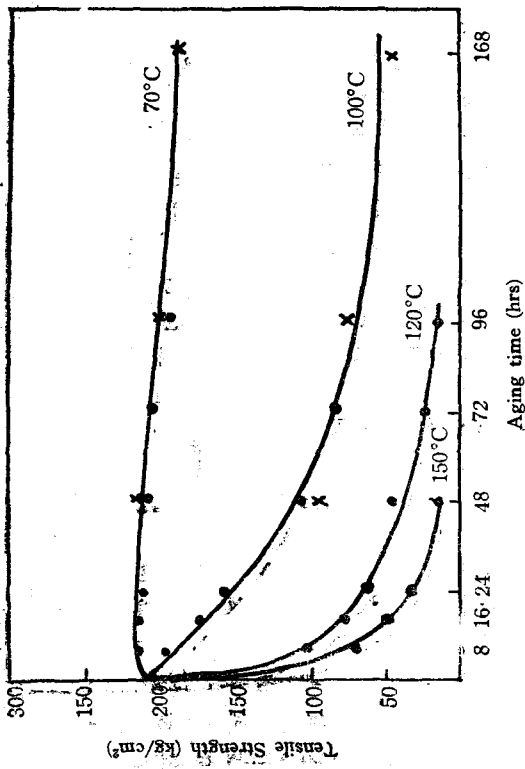


Fig. 1. Effect of aging at various temperatures on tensile strength of rubber vulcanizates for conveyor belt, KSI.

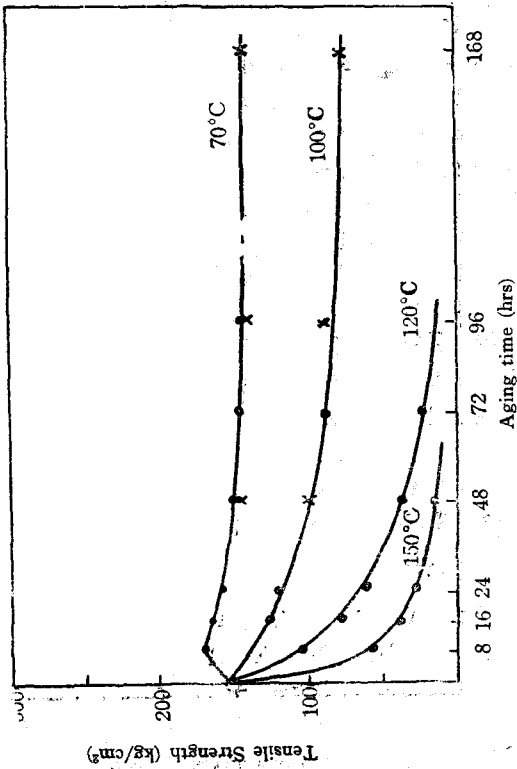


Fig. 3. Effect of aging at various temperature on tensile strength of vulcanized white rubber shoe, KSI.

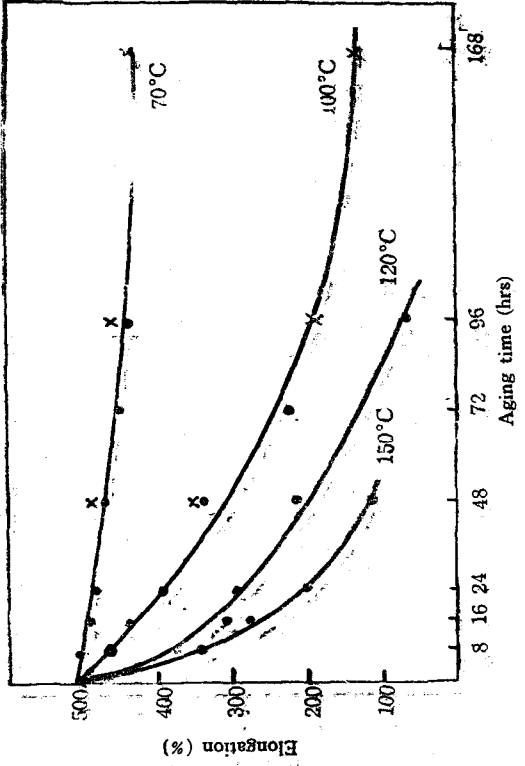


Fig. 2. Effect of aging at various temperature on ultimate elongation of rubber vulcanizates for conveyor belt KSI.

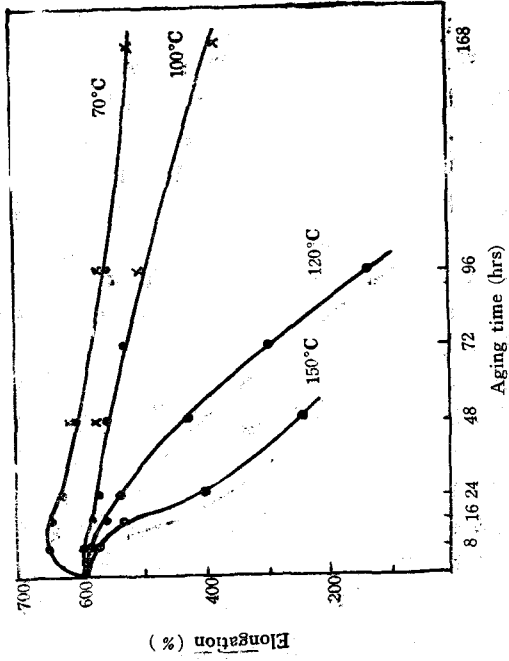


Fig. 4. Effect of aging for white rubber shoe KSI. Elongations vs. Aging Time.

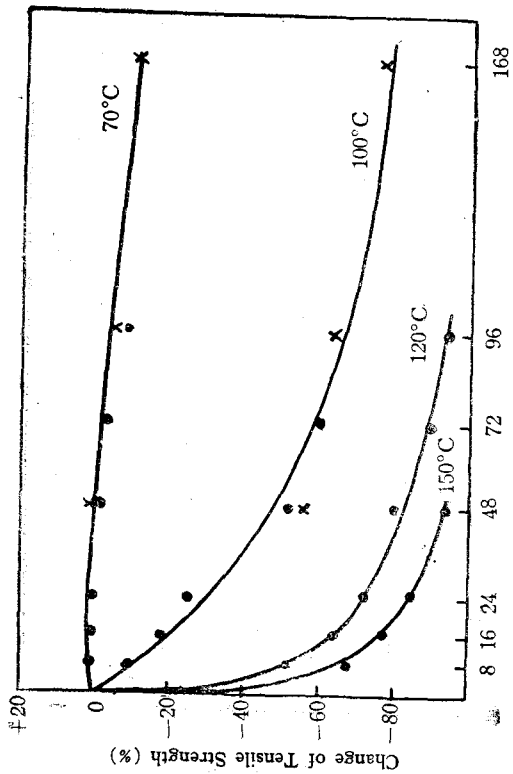


Fig. 5. Change of tensile strength (%) at various temperatures on aging time for conveyor belt KSL.

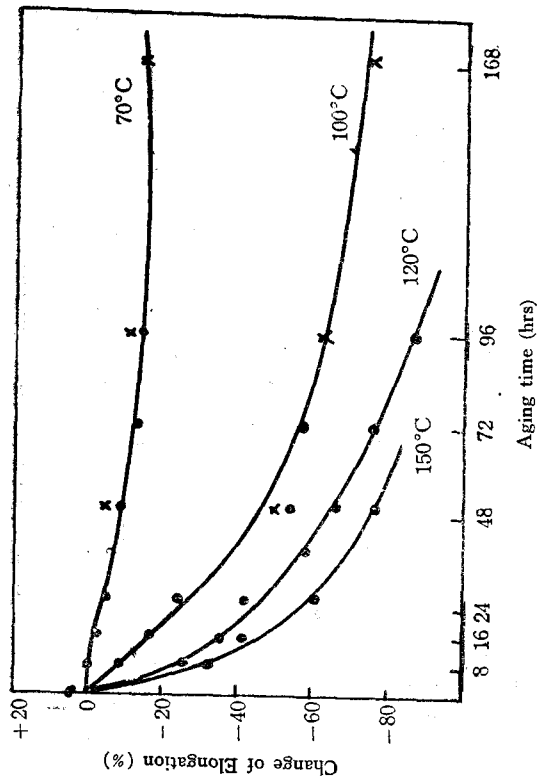


Fig. 6. Change of elongation (%) at various temperatures on aging time for conveyor belt KSL.

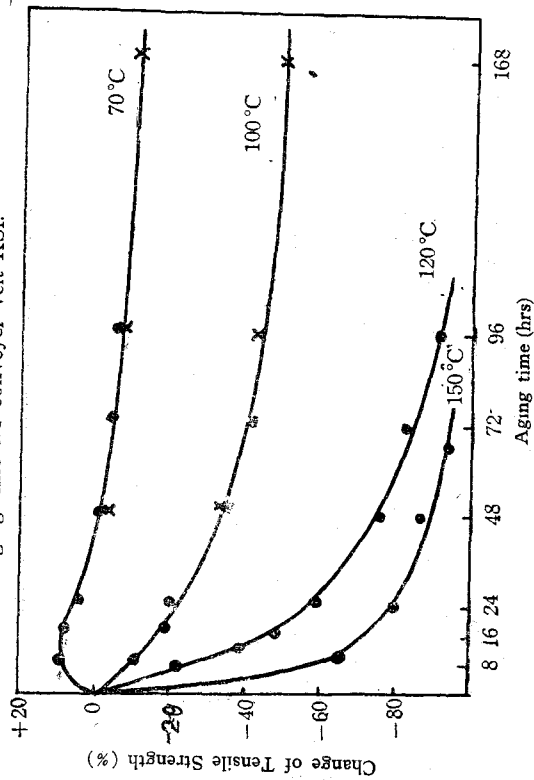


Fig. 7. Change of tensile strength (%) at various temperatures for white rubber shoe, KSL.

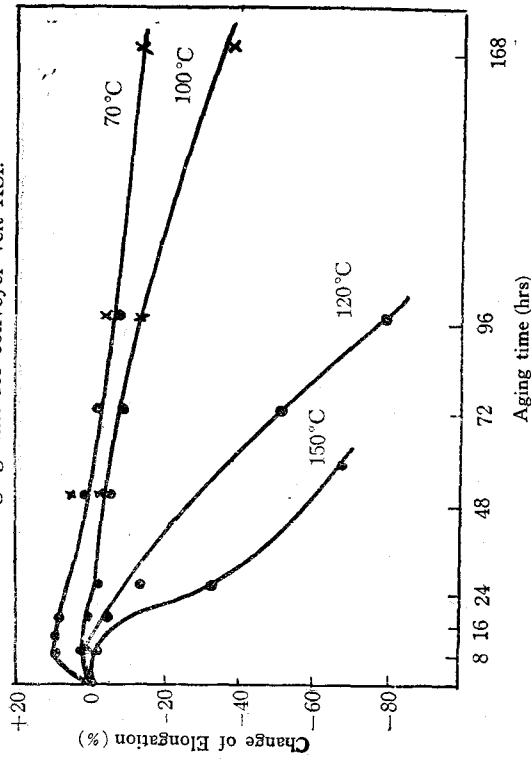


Fig. 8. Change of elongation (%) at various temperatures for white rubber shoe, KSL.

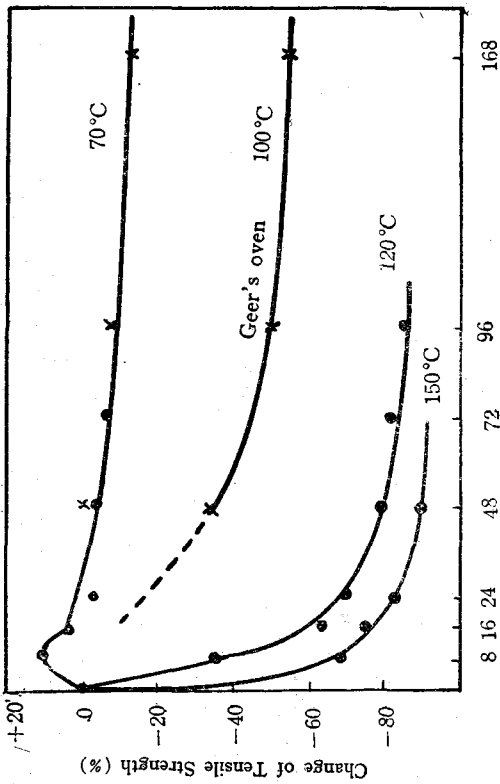


Fig. 9. Change of tensile strength (%) at various temperatures for tire tread. Measured in Geer's oven.

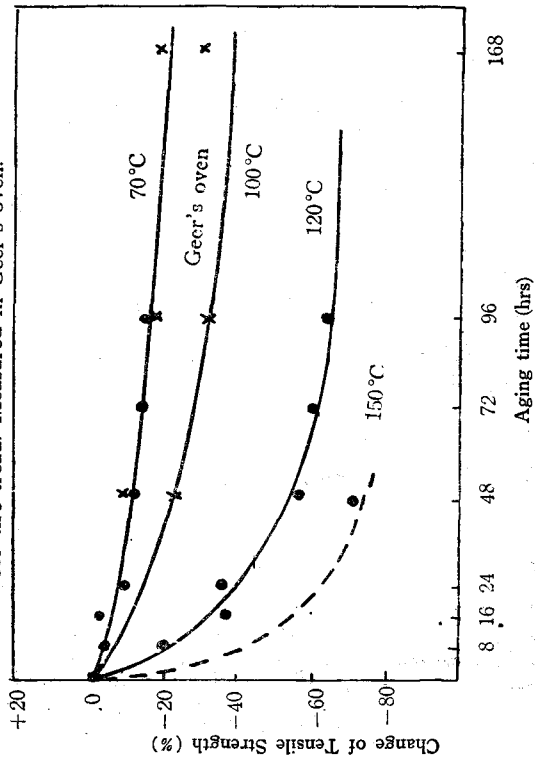


Fig. 11. Change of tensile strength (%), measured in Geer's oven at various temperatures for water supply rubber hose.

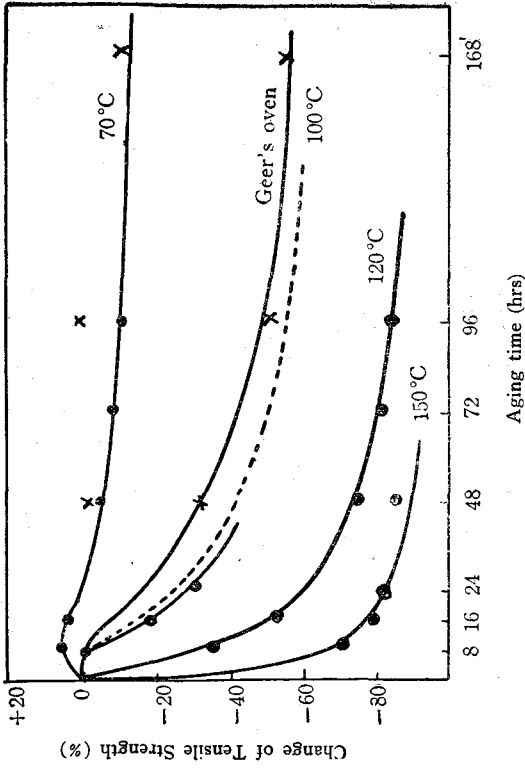


Fig. 10. Change of tensile strength (%) measured in Geer's oven at various temperatures for white rubber shoe, KSI.

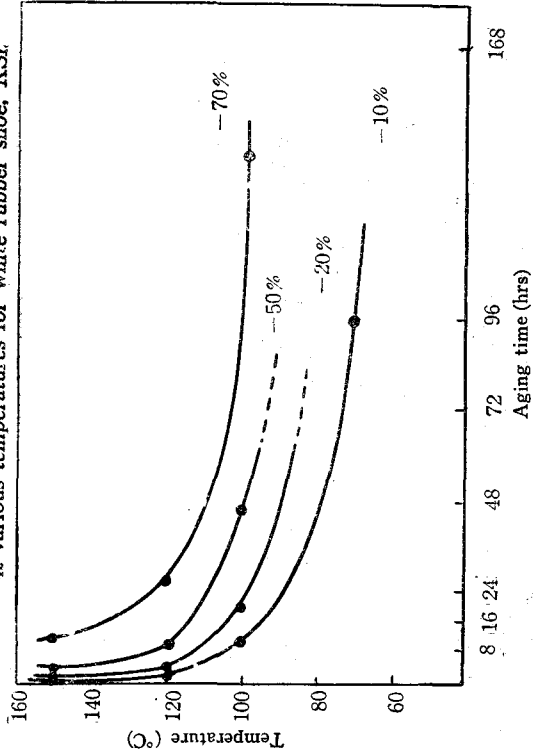


Fig. 12. Tensile strength changing rate against temperature vs. aging time for conveyer belt KSI.

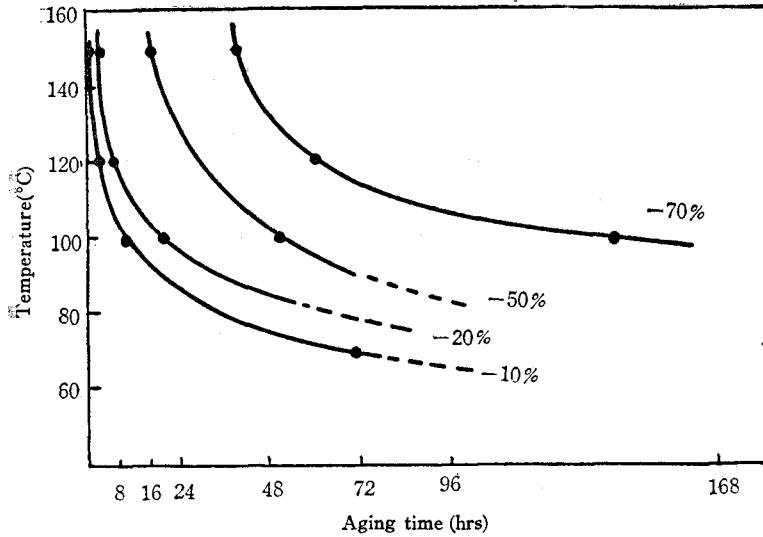


Fig. 13. Rate of elongation change against temperature vs. aging time for conveyor belt KSI.

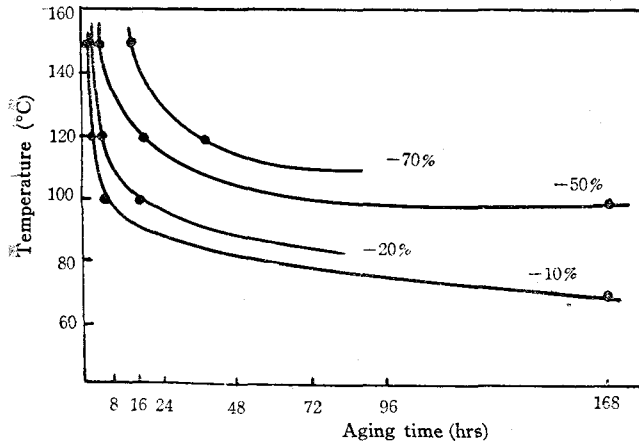


Fig. 14. T. S. Changing rate against temperature vs. aging time for white rubber shoe KSI.

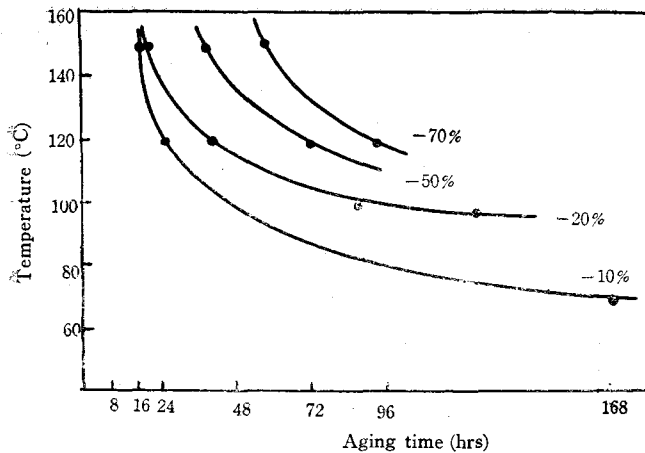


Fig. 15. Rate of elongation change against temperature vs. aging time for white rubber shoe KSI.

進하는 主因子인 酸素가 空氣中에서 얻어지는 것 보다 고무가 酸化되는데 消費되는 酸素의 量 以下로써 酸化가 均一하게 進行되지 않는다는 結論등도 如實히 알 수 있다.

70°C 및 100°C에서 考察하면 70°C에서는 96時間 乃至 168時間 老化하여도 -10% 程度의 變化率을 나타내는 것을 볼 수 있는데 100°C에서는 數時間의 老化로 -10%의 變化率을 볼 수 있다.

100°C에서 -20% 程度의 變化率을 볼 수 있을 程度로 老化하려면 大略 20時間 程度라고 볼 수 있겠다(Fig. 5. 7. 10). 보통 저온에서 試驗하는 製品에 있어서는 70°C에서 長時間 老化를 시켜야만 特性을 알 수 있으며 特히 低加黃物이면 오히려 引張強度의 增加를 나타내는 탓으로 100°C에서 20時間 程度의 老化試驗을 行하는 것이 便利함을 알 수 있다. 合成고무나 天然고무의 結晶性 特히 高溫에서의 結晶性 問題, carbon black의 種類에 따라 界面力의 作用 등으로 引張強度 및 伸長率에 미치는 影響이 있기는 하나 單時間의 老化를 要하는 現場에서는 120°C에서 4~8時間 程度의 老化로써도 알 수 있겠다.

付記: 本 實驗에 材料를 提供해 주시고 試驗器機의 使用을 許諾해 주신 大東고무工業社, 東信化學工業株式會社, 朝一고무工業株式會社, 韓

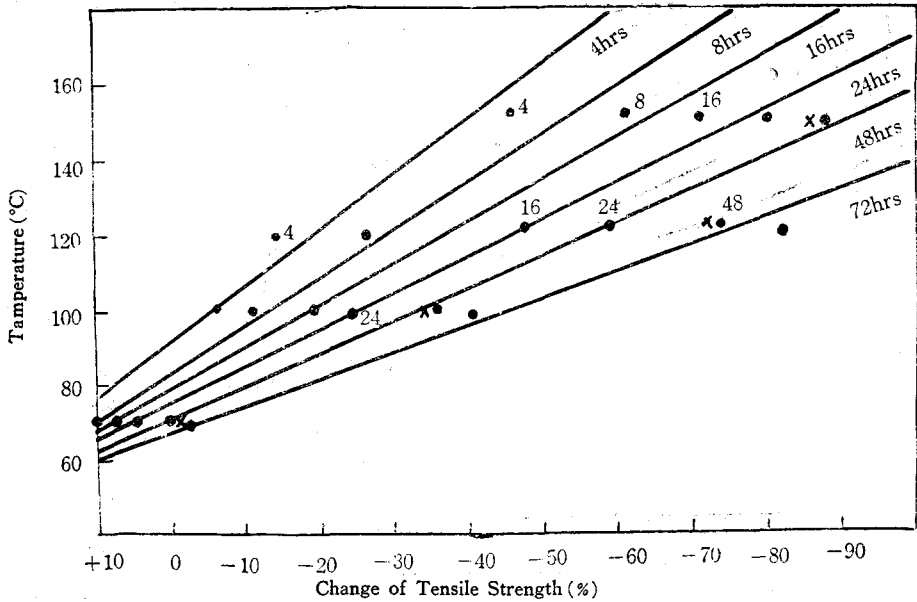


Fig. 16. Effect of temperature and duration on aging against T. S. changing rate for white rubber shoe KSI.

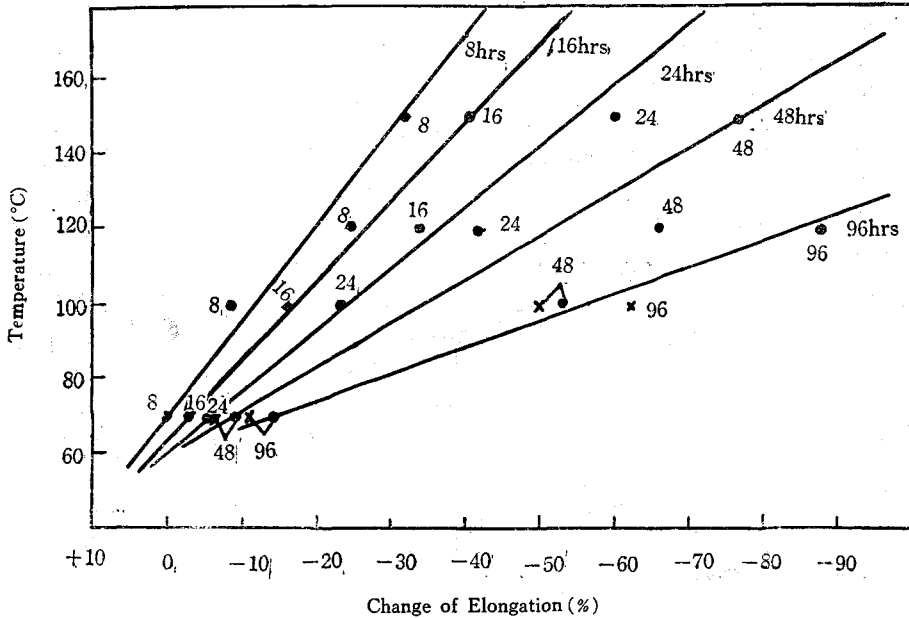


Fig. 17. Effect of temperature and duration on aging against elongation change for conveyer belt KSI.

國벨트工業社, 韓國타이어製造工業株式會社 및 大韓 고무工業試驗檢査所와 本實驗에 많은 協助를 해주신 南相築, 朴鍵垠 兩氏에 深甚한 感謝를 表하는 바입니다.

引用 文 獻

1) A. E. Juve and R. Shearer : *Ind. Rubber World*, 128, 623 (1953).

2) W. J. K. Schonlau : *Ind. Rubber J.* 127, 228 (1954); *Rubber Chem. Techn.*, 28, 379 (1955).

3) D. E. Winkler and F. M. McMillan : *Rubber Age* (N. Y) Dec. (1949).

4) M. B. Fackler and J. S. Rugg : *Anal. Chem.*, 23, 1646 (1951); *Rubber Chem. Techn.*, 25, 331 (1952).