

Migration of Oil in Elastomers

三陽타이어 工業株式會社 技術管理室長 金 城 道

— 本文은 1972. 8. 17~19 忠南儒城에서 開催된 韓國 고무工學會主催 고무技術 세미나에서의 講演文임 —

오늘날 고무공업 기술분야에 종사하는 모든 배합 기술자들은 많은 경제적 目的과 실질적인 理由 때문에 가능한 많은양의 石由系 Oil 을 배합하도록 促求되고 있다. 실제 배합기술자들은 오래전부터 多量의 Process Oil 을 過量에 가까울 정도로 使用하고 있는데 이들의 기술이나 熟練度는 基本的인 科學的 知識이나 근거를 훨씬 增加하고 있다고 볼 수 있겠다.

아름다운 선구적인 配合기사들에 依해서 Elastomer의 Oil 확산에 관한 실용적인 方法을 이미 적용시킨 것은 매우 성공적이라 볼 수 있다. 왜냐하면 이는 Tire 나 他 고무가공 製品에 있어서 실제로 加工特性을 개선시킬 수 있었고 또한 필요한 物理的 機械的 性質을 높일 수 있었기 때문이라 하겠다. 그러나 oil 이동은 항구적으로 유익한 것이 결코 아니기 때문에 어떤 경우는 반대로 不利한 影響을 주는것도 있다. 예를 들면 Tire는 使用中에 Extender oil 이 高濃度部分에서 低濃度部分으로 移動하게 됨에 따라 Tread 의 마모증가 粘착력감소 그리고 Tread separation 과 같은 중요한 事故도 일어날 수 있는 것이다. 그래서 Tire 製造에 있어서는 실제로 Dynamic elastomer properties Balance 를 얻기 위해서 Cap 과 Tread Base 를 配合時의 Oil 농도 구배를 감안하고 設計하고 있는 것이다.

어제는 고무에 있어서 加黃物 特性劣化의 主要原因이 되고 있는 oil migration 에 대해서 그 역할이나 이에 관한 科學的 기초 知識이 결핍했기 때문에 이의 Mechanism 이나 이로 因한 影響등을 조사하기 爲하여 오랫동안 研究計劃을 추진 실시해 왔던 것은 사실이다.

특히 이러한 研究計劃은 ASHLAND OIL 의 CARBON BLACK AND SYNTHETIC RUBBER RESEARCH LAB 와 ESSO 의 BAYTOWN PETROLEUM RESEARCH LABORATORY 兩社 研究陣에 依해서 공동으로 착수되었다.

그리고 이러한 基本 研究調査는 처음으로 DR JAM- ESE LEWIS 氏에 依해서 시도되었고 방사성 化學研究로 부터 크게 진전되었다. 이 계획에 있어서는 可轉性

의 Sensitive 한 방사능 추적자를 使用하였다. (THE WEAK BETA-EMITTER CARBON-14, Primarily)

이러한 기술은 복합물체에 있어서 동적현상을 직접적으로 研究 可能케 하였고 적정기간내에 數萬의 精밀 Data 를 수집할 수 있도록 한 것이다. 最近의 研究로는 모형 Tire Segment (或은 斷面)를 만들어서 (Fig 1, 2參照) Tread 部(원래 21.4% Oil)로부터 Carcass 部(원래 13.6% Oil)로 이동되는 Oil 에 측치를 실험 측정치와 比較 檢討한 것이다.

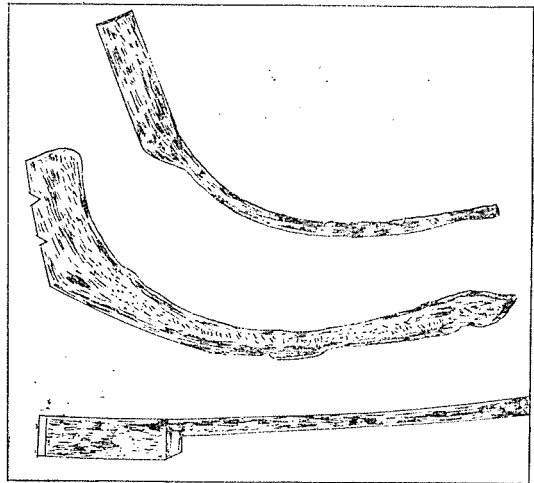
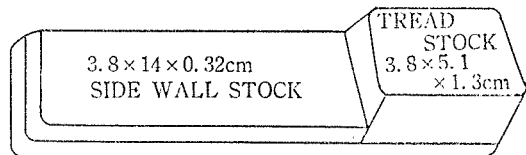


그림1: 모형타이어 및 실제타이어 단면도



CARCASS STOCK 38×19.1×0.32cm

그림2: 모형타이어 단면의 寸법

이 結果 100°C에서 約 150시간 (60 MPH 속도로 9,000 MILE 走行한 것과 같은 조건임) 老化後에는 Tread 와 Carcass 사이에 거의 Oil 평형상태가 이루어

졌다는 것을 알게 되었다. 또한 同時試驗 研究는 Tread 쪽에서 White side wall 部分과 Bead 部쪽으로 移動하는 Oil 量은 실제 그렇게 많은 oil 量이 아니며 別로 重要하지 않음을 증명해 준 것이다.

A) Oil 확산의 支配的인 主要因子;

모형 Tire 의 Segment 를 가지고 Oil migration 에 對한 實地적 研究를 시작하기 爲해 우선 求해야 할 Data 가 많이 있는데 먼저 Oil migration 에 對한 支配的인 影響을 주는 主因子를 明確히 알아야 한다. 일차적으로 얻어진 基本자료는 定量的으로 表示되는 확산係數인 D 이다. 이는 Fick 의 확산제일 法則인 $F = -D$ 로 정의된다.

여기서 $\frac{\delta C}{\delta X}$; 濃度 구배

F; 단위 시간당 단위 면적을 통과하는 Oil 量
D; 확산속도를 나타내는 확산係數 (cm²/sec)

그리고 分子의 확산은 주로 그 分子의 운동에 기인되나 Polymer Chain 의 熱운동에 依해서 나타나는 Polymer matrix 內의 微細한 작은 구멍(공간)을 통하여 진동운동을 함으로써 일어난다고 하겠다.

또한 Polymer 組織內에는 분명히 分子확산을 일으킬 수 있는 濃度の 구배, 溫度差 溶해도 影響 등과 같은 Driving Force 가 存在하고 있는 것이다.

확산되는 分子는 充分한 진동운동을 하지만 Migration 을 일으킬 수 있는 크기의 공간이 생길 때까지는 지연된다 하겠다. 그리고 最近의 技術자료는 Extender oil 의 확산이란 것이 그렇게 간단히 일어나지 않는다는 것도 지적하고 있다.

i) 溫度의 影響

溫度는 Oil migration 에 있어서 重要한 因子이다. 그리고 이는 ARRHENIUS-type 溫度 依存性과 같은 實驗적 확산비를 가진다.

例 SBR 에 있어서 AROMATIC OIL 의 溫度에 따른 확산계수치를 보면

85°C; 7×10^{-8} cm²/sec 에서
100°C; 19×10^{-8} cm²/sec
125°C; 33×10^{-8} cm²/sec 까지 증가된다.

參考로 CIS-PBR, Natural Rubber, SBR 에 對한 확산 活性化 ENERGY 는 各各 5.2, 7.1, 9.7 kcal/MOLE 이다.

ii) ELASTOMER TYPE 의 影響

Oil 확산의 다른 支配的인 因子의 하나는 elastomer 자체 또는 Polymer 골격 자체의 성질이다.

확산율이 가장 높은 것은 CIS-1,4 Polybutadiene 이

며 Natural Rubber or Cis-1,4 Polyisoprene, emulsion 重合 Polybutadiene, EPDM, SBR 그리고 Butyl 순서로 알려져 있다.

<參考 사항>

Glass 轉移點보다 높은 溫度에서 非結晶의 Chain 사 이로 Gas 나 다른 小量의 分子가 확산(fick 式)되는 것은 매우 잘 理解된다. 비교적 낮은 Oil 濃도에 있어서 확산도 순위는 Elastomer 의 glass 轉이온도(T)를 근거로 정확히 예측되어진다.

iii) 확산제 濃度の 影響

여러 종류의 Elastomer 에 對한 aromatic, extender oil 의 100°C 에서 D 값과 Oil 이동 순위를 그림 3, 4에 나타내었다. 이것은 확산도에 對한 Oil 부하량의 影響을 의미하는 것이다.

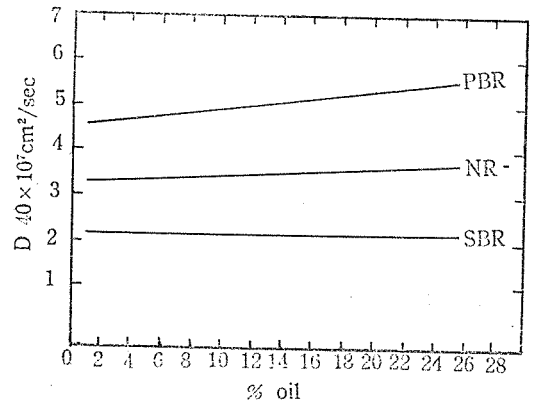


그림 3 : 100°C 에서 extender oil 濃度の 影響과 Oil 의 확산도 비교(加硫中에 Oil 이동이 없을 때)

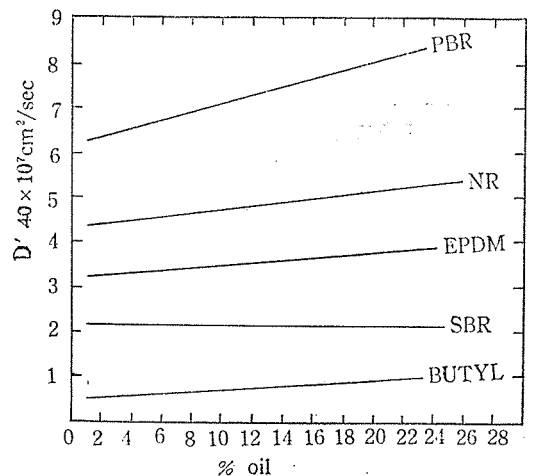


그림 4 : 100°C 에서 Aromatic oil 濃度の 影響과 Oil 의 확산도 비교(가류중에 Oil 이동이 일어난 경우)

그림3에 표시된 Data는 가황중에 Oil migration이 없는 조건 하에서 얻어졌고 반면에 그림4에서는 실제적 확산계수인 D'값은 가황동안에 Oil migration이 일어난 영향을 포함시켜 比較한 것이다. 후자(D' 값)가 모형 Tire Segment를 가지고 확산도를 계산하는데 필요한 계수인 것이다.

iv) Oil 확산도에 對한 加黃의 영향

몇종의 elastomer에 對한 加黃後 Oil migration 즉 농도를 Fig 5에 표시하였다. 원래 한쪽에는 Oil이 없는 두께 0.32cm, 다른 한쪽은 Oil 함량이 2.0% 두께가 0.32cm 즉 0.64cm 두께의 원반을 가황한후 단면부의 Oil 농도를 나타낸 것이다.

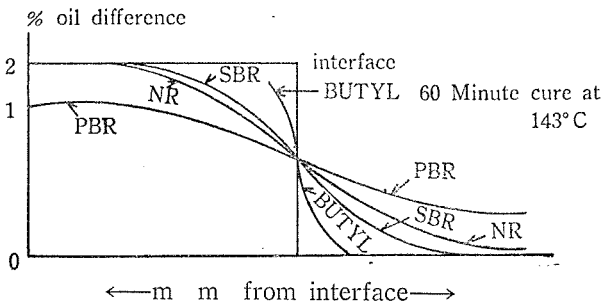


그림5: 가류후 Oil 농도 측정도(profile) (가류전 2.0% Oil 구배인 2 sub-disk)

B) 확산에 있어서 尠히 重要하지 않는 因子

配合 기술자들이 실제 elastomer 응용에 있어서 Oil 확산에 對한 重要한 역할을 하리라고 생각하지만 비교적 重要하지 않은 因子들이 있다. 그리고 Carbon-14 방사추적 기술을 이용하는 研究는 이러한 몇몇 因子들이 Oil migration에 別영향이 없음을 증명하는데 보다 重要한 역할을 한 것이다.

i) Oil의 分子조정

확산도와 Oil의 구조 或은 分子구조와의 상관관계를 究明해본 결과 실제 Polymer의 type이 주는 영향에 비하여 미소한 영향밖에 없음이 판명되었다.

ii) Dynamic Service의 영향

Extender oil이 동일한 조건하에서 정적으로 老化되는 것보다 動的 조건하에서가 보다 빨리 이동하는 것인가 아닌가 하는 문제는 실제적으로 2~10% Oil 량 범위내에서 Cis-1.4 Polybutadiene, NR, EPDM, SBR 등의 加硫物에 對해서 광범위하게 研究조사되었다. 이 결과 發生 溫度의 증가에 따른 영향을 제외하고는 단지 기계적作用에 기인된 Oil 확산율은 조금도 變함이 없음을 보여 주었다.

iii) Carbon Black type과 투입량의 영향

Carbon의 type이나 使用量의 영향을 조사하기 爲해서 同一量으로 SAF, HAF-LS, FEF 系列에서 type 別 영향을 조사하였으며 카아본량에 따른 영향조사는 HAF-LS 0~80 PHR 범위에 對해서 研究하였다. 結果의 所以 兩者 共히 큰영향이 없었음이 나타났다.

iv) Blending Elastomer의 영향

특히 Tire에 있어서는 대부분 두가지 또는 그 이상의 Polymer를 混用한다. 따라서 Oil의 확산계수는 各 各 Polymer의 D값에 對한 산술평균치로 나타날는지 아닌지하는 의문이 생긴다. 結果의 所以 elastomer의 Blending 영향은 확산도에 對하여 상승效果를 주는 것이 아니라 Blend物의 확산 계수값이 重量 平均 원칙에 따른다는 것을 알게 되었다.

C) 모형 Tire에 있어서의 Oil migration ;

이 계획의 첫단계에 있어서는 매우 어려움이 많았으나 과학적인 실험 Data가 充分히 얻어지고부터는 아주 단순화 되었다. 즉 적은 加硫物에 對한 必要한 Oil₁ 확산 계수치가 영향받는 溫度나 Oil 농도범위 이외까지도 자료가 얻어진 것이며 또한 Oil 分子구조 Carbon Black type과 量에 따른 영향도 감안할 수 있게 된 것이다. <그림1과 같이 이상적인 모형도를 참고 바란다>

그리고 실제로 확산율에 대한 Elastomer 自體 성질의 영향때문에 모형 Tire에 使用할 기본 배합표가 꼭 필요하다.

表1 모형타이어의 Oil migration 실험에 사용된 배합표

	TREAD	CARCASS	SIDEWALL
SBR	65	30	100
AROMATIC OIL	39	18	.
PBR	35	20	.
NR	.	50	.
HAF	75	.	.
FEF	.	50	.
GPF	.	.	70
OIL	11	7.0	30
ZINC OXIDE	3.0	3.5	3.0
STEARIC ACID	2.0	1.5	1.0
ANTIOXIDANT	1.0	1.0	2.0
WAX	.	.	2.0
SULFUR	1.86	2.5	2.25
DM	.	1.5	.
D	0.25	0.2	0.15
SANTOCURE-NS	1.20	.	1.00
Cure Time (min.)	40 ¹	40 ¹	40 ¹
Cure Temp. (C)	145	145	145

TREAD 와 SIDEWALL 이나 配合表(table 1) 는 Tire Size, 7.35—14 4 ply 用으로 최신배합을 택하였다. 또 Carcass 배합도 실제것을 택했다.

그림2의 모형 Segment 의 寸法도 실제 7.35—14 타이어로부터 취한 것이다.

이러한 모형 타이어를 가지고 研究하는데 있어서 또한 한가지 복잡성이 추가시험을 통해서 해소되었다. 이는 Tread 와 Sidewall 코무에 있어서 Oil 용해도 或은 熱力學 活動이 서로 꽤 다르리라 하는 가능성이 結果的으로 tread 와 sidewall 部의 최종적인 Oil 농도가 다소 다를는지 모른다 하는 것이다. 이를 그림6에 나타내었다

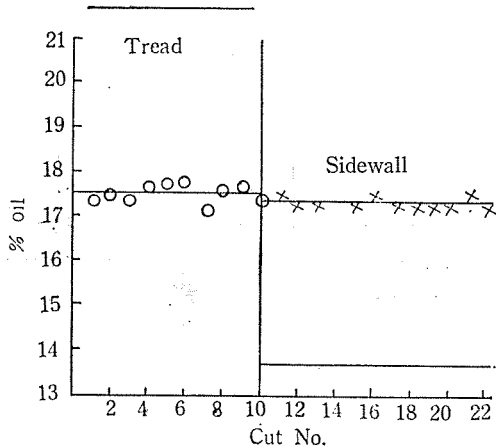


그림6 : 가류된 Tread 와 Sidewall 에 있어서의 Oil 농도의 평행 (굵은선은 처음 농도임)

더우기 모형타이어에 있어서는 Tire cord 를 없앨수 있었다.

- 이는 1) Cord 와 Cord Dips 의 Oil 불투과성
- 2) 이와같이 어떤 방해물에 의해서 확산이 느림을 나타내는 실험 즉 Stainless steel screen 을 끼워서 행하는 실험이 가능
- 3) 일반적으로 Tread stock 보다도 Carcass stock 에서 Oil 이동이 약간 더 빠르다는 사실 등에 기인되었다.

migration 시험을 행하는데 있어 溫度 設定을 100°C 로 定하였는데 이는 실제적으로 타이어가 走行하는 조건에 알맞는 온도이긴하다 Sidewall 部分에 對해서는 약간 높은 온도이다.

모형 타이어 Segment 에 있어서 發生하는 Oil 확산의 경로를 그림7에 나타내었다.

가장 중요한 Oil migration 진로는 (A) Tread 로부터 (원래 21.4% Oil 함유) Carcass (원래 13.6% Oil 함유) 쪽으로 직접으로 이동하는 것이다. 그리고 Tread 밑

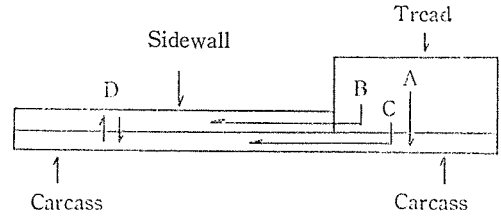


그림7 : 모형 타이어 단면에 있어서의 Oil 이동의 진로(進路)

Carcass 部에는 점차 Oil level 이 증가하는 관계로 진로 C의 확산은 under Tread Carcass 로부터 Body Carcass 로 내려와 Bead 쪽으로 이동한다고 볼 수 있다. 또한 Tread 로부터 진로 B의 확산은 Sidewall (원래 14.2% Oil 함유) 쪽으로도 일어난다.

Sidewall 과 Carcass 간의 Oil 확산은 (path D) 오일 농도차가 적기 때문에 Model Tire 에서는 이를 그렇게 중요하게 생각하지 않았다.

表2 모형 트레드—카카스에 있어서의 확산 후 Oil 농도

migration 시간 (hrs.)	트레드 Top 으로 부터의 거리			
	1.0mm	5.0mm	13.23mm	14.80mm
0	21.4%	21.4%	13.6%	13.6%
50	21.2	21.0	18.5	18.2
100	20.6	20.4	18.9	18.2
150	20.4	20.2	19.0	18.9
400	20.2	20.1	19.2	19.1

表2 는 100°C oven 에서 Tread 와 Carcass 간의 Path A 로 50, 100, 150, 400시간 (60 MPH 에서 3,000, 6,000, 9000, 24,000 miles 走行에 相當) 후에 이동된 Oil 농도를 측정 한 것이다. 150 시간 후의 Data 는 다량의 Oil 확산이 일어났음을 나타내며 Under Tread 와 Carcass 의 Oil level 이 거의 Tread level 과 같을 정도로 증가 되었다. 그리고 Tread 에서 Sidewall (path B) 쪽으로 또는 Body Carcass 쪽 (path C) 으로 이동되는 Oil 농도는 表3 에 표시하였다.

表3 모형 타이어 Body 에 있어서 확산 후 Oil 농도 트레드 사이드월로 부터의 거리

migration 시간 (hrs.)	Oil 농도, % W		
	12.95mm	25.65mm	38.35mm
0	14.2%	14.2%	14.2%
50	14.2	14.2	14.2

150	15.9	14.7	14.2	} Side Wall
400	16.1	14.9	14.2	
0	13.6	13.6	13.6	} Body Car- cass
50	13.6	13.6	13.6	
150	15.2	14.2	13.6	
400	15.6	14.4	13.7	

측 path B, C 양 진로를 따라 150시간후의 Oil Level 을 보면 Tread-Sidewall 인접부 또는 Shoulder 부 1.3 cm 지점에서 단지 1.7%만 증가되었음을 알 수 있다. 그리고 Shoulder 에서 2.6cm 및 3.9cm 지점에서의 Data 는 400시간후에도 path B, C 를 따라서 일어난 Oil migration 은 실제적으로 적음을 알 수 있다. Side wall 또는 Body Carcass 밑인 Bead 쪽으로 일어나는 이동도 마찬가지로 실제 Tire Body 주행 온도下(70—75°C)에서는 별로 중요하지 않음을 알 수 있다.

그리고 마지막으로 100°C 에서 150시간 老化後 path A, B, C 에 대해서 일어나는 Oil 농도를 실험치와 계산치를 서로 비교하여 表4에 표시하였다. 참고로 表4의 계산치는 모형 타이어 segment 에서 실제의 확산계 수치를 적용해서 얻은 것이다.

表4 모형 타이어에서의 계산치와 실험치 비교(150시간후)

a. Tread-Carcass

Tread Top 으로 부터의 거리

1.00mm 5.0mm 13.23mm 14.80mm

Oil 농도(실험)	20.4%	20.2%	19.0%	18.9%
Oil 농도(계산)	20.9	20.4	18.9	18.7

b. Sidewall, Body Carcass

Tread Top, Body 로부터의 거리

12.95mm 25.65mm 38.35mm

농도(실험)	15.9%	14.7%	14.2%	} Side wall
농도(계산)	15.8	14.9	14.2	
농도(실험)	15.2%	14.2%	13.6%	} Body Car cass
농도(계산)	15.4	14.4	13.7	

參考文獻

- 1) Rubber journal (May, 1972) & Rubber world (Jan, 1972)
- 2) J, E, Lewis, "Migration of extender oil in SBR and NR. technique and approach to the problem" paper presented to Div. of Rubber chemistry, Am. Chem Soc, San Francisco, Calif. May 3—6, 1966
- 3) J, E, Lewis and M, L, Deviney, Rubber Chem Technol. 40, 1570 (1967)

第1次 南北赤本會談 合意文書

제1차 南北赤十字本會談에서 雙方은 다음과 같이 合意했다.

1. 南北赤十字會談 雙方대표단은 1972년 6월 16일 관문점에서 열린 第20次 南北赤十字豫備會談에서 채택한 다음과 같은 南北赤會談의 題를 1972년 8월 30일 平壤에서 개최된 제1차 南北赤十字會談에서 확인하고 이를 南北赤十字會談의 題로 한다.

- ① 南北으로 흩어진 家族들과 친척들의 住所와 生死를 알아내며 알리는 문제
- ② 南北으로 흩어진 家族들과 친척들 사이에 自由로운 방문과 자유로운 相逢을 실현하는 문제
- ③ 南北으로 흩어진 가족들과 친척들 사이에 自由

로운 書信거래를 진시하는 문제

④ 南北으로 흩어진 가족들의 自由의 사에 의한 再結合문제

⑤ 기타 人道的으로 해결할 문제

2. 雙方은 自主, 平和統一, 民族의 대단결의 3大原則이 천명된 南北共同성명과 그리고 赤十字人道主義원칙에 기초하여 南北赤十字회담의 題로 設定된 모든 문제들을 성과적으로 토의 해결함으로써 南北으로 흩어진 겨레들의 고통을 하루속히 풀어주며 나아가서 祖國統一의 디딤돌이 되도록 모든 努力을 다한다.

☆ 總和와 團結로

安 保 建 設 이 룩 하 자 ☆