

고무의 加硫와 老化

北 島 孫 一

1. 緒 言

加硫고무의 老化는 고무化學, 고무技術에 있어서 重要한 問題이나 그 老化의 內容은 多面的이며 그 일어나는 因子 過程 共히 多種多樣하게 關與한다. 極히 複雜한 이 老化의 問題는 오늘날 아직 充分히 解明되기가 지에는 이르지 않은 것 같다.

고무의 老化는 고무, 폴리머의 性質의 變化이면 基本으로 되는 것은 고무. 폴리머의 本質에 있음은 明白하다. 고무, 폴리머의 大部分은 鎖狀炭化水素로부터 되어 있어서 主로 主鎖에 不飽和點을 가지며 그 아릴基의 不安定水素는 라디칼을 부여하여 酸素의 結合據點이 된다. 또 不飽和結合의 π 불드는 오존 窒化酸素. 酸素等에 被浸當한다. 鎖의 分枝 其他의 타아샤리 이 炭素에 結合한 水素는 光線에 被浸當하는 것도 알려져 있다.

日光은 고무에對해서 큰 老化作用을 끼치는 既知하는 바와 같으나 日光中에서는 紫外線에 가까운 波長으로부터 紫外線波長과 같은 波長이 짧은 것은 特히 作用이 크고 고무, 폴리머를 勵起해서 酸化作用을惹起시킨다. 같은 波長의 光線이 酸素分子에 作用하여 이것을 勵起해서 싱그렛트(Sing-let) 酸素로 만들어서 폴리머를 酸化하는 作用을 한다.

코발트 망강銅, 鐵 其他의 遷移 金屬의 高原子價有機化合物은 光線에 勵起되어서 酸素에 作用해서 酸化作用을 推進시킨다.

遷移金屬等은 低原子價의 境遇에는 逆으로 酸化를 緩和하는 傾向을 갖고 있으나 高原子價의 경우에는 光線에 依해서 活性化된다.

光線의 作用은 相當히 強力해서 30°C에서 120—150°C程度의 高溫度의 酸化作用에도 匹敵하는 效果를 가진다고 한다.

고무, 폴리머는 加硫處理해서 使用되는 것이 一般의이지만 硫黃 加硫에 依해서 폴리머의 構造는 顯著히 複雜해진다. 따라서 加硫고무의 老化는 극히 복잡

하다. 酸化物에 依한 加硫는 主鎖間에 炭素架橋를 惹起할 뿐이며 構造의 變化가 일어나는 일도적이며 未加硫 폴리머와 거의 같은 酸化作用을 받는 것으로 生覺된다. 硫黃加硫고무는 加工, 配合, 加硫溫度와 加硫時間等の 加硫條件等の 相異에 依해서 物性이 變化하며 特히 硫黃架橋의 形態(Monosulfides, disulfides, Polysulfides), 主鎖의 環狀酸化物 共役 二重結合 多二重結合等에 依해서 酸素의 吸收速度와 폴리머의 硬化, 分子鎖나 架橋의 切斷, 諸物性의 變化가 일어난다.

但, 硫黃架橋의 酸化變動은 主鎖의 酸素에 依한 劣化를 緩和하는 傾向을 表示한다. 充填劑類도 고무의 劣化에 影響을 끼침이 周知되어 있다.

一般의으로 充填劑는 光線을 遮斷해서 그 作用을 防止하나 카아본블랙은 光線을 吸收해서 폴리머를 安定化하며 어느 때에는 酸素에 依한 作用을 低減하나 反對로 폴리머가 安定化되어 있지 않은 경우나 安定化가 不充分한 경우에는 카아본블랙은 酸素가 存在하면 폴리머를 剝離해서 溶劑에 不溶解部分을 만들며 加硫에 匹敵하는 狀態를 만드려서 溶劑에 依해서 膨潤을 일으킴에 不過하게 된다.

老化防止劑의 作用도 그系에 依해서 여러 가지로 相異하여 있다.

그 形態에 依해서 硫黃加硫의 速度, 架橋形態에 作用을 끼치며 加硫고무의 諸物性, 나아가서는 酸化性에 큰 影響을 준다. 또 直接으로 폴리머의 酸化를 阻止하며 或은 生成한 폴리머 過酸化物을 安定化해서 老化過程의 進行을 抑制하는 등 各種의 作用을 한다.

2. 고무類의 酸化의

基本的인 方法

고무類의 酸化劣化를 檢討할 경우에 고무分子는 극히 크며 構造도 複雜하며 또 天然 고무에는 여러 가지의 異物質이 包含되어 있으며 合成고무에는 安定劑가 添

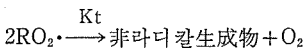
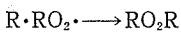
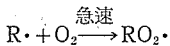
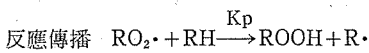
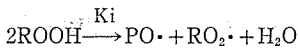
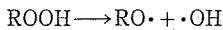
가되어 있어서 酸化反應을 直下로 把握하기는 困難하다. 따라서 고무의 分子의 構造單位와 類似的인 構造를 가진 低分子化合物을 모델로 하여 그 反應을 檢討해서 그것과 精製 폴리머의 反應과를 比較해서 全反應이 推定되어 있다. 合成고무에는 安定劑를 添加해서 酸化가 抑制되거나 天然고무 등의 天然物은 蛋白質이나 樹脂 등의 混在物에 酸化가 抑制되어 있으므로 酸化作用은 複雜하다.

고무나 其他의 有機物이 酸素元素에 依해서 酸化될 경우에 最初로 되는 反應生成物은 有機 하이드로 過酸化化合物(Hydroperoxide)이다.

Hydroperoxide가 分解하면 分子鎖에 游離라디칼이 생긴다. 라디칼을 가진 分子鎖는 라디칼反應을 開始한다. 이렇게 해서 鎖에하이드로 過酸化化合物이 생겨서 이것이 分解해서 라디칼을 生成하며 反應은 徐徐히 始作되나 라디칼 反應에 이르러 酸化反應은 速度를 增加해서 드디어는 最高速度에 達한다.

폴리머의 酸素吸收曲線은 時間과 함께 S形曲線을 表示해서 自動觸媒的으로 酸化는 그 速度를 徐徐히 沈靜한다.

炭化水素의 自動酸化機構로서 一般的으로 認定되어 있는 一連의 反應은: 反應開始



炭化水素의 라디 칼 R·과 O₂와의 反應은 速度가 극히 빠르므로 空氣中, 普通溫度에 있어서는 R·은 거의 不存在 하며 傳播反應은 一定速度의 k_p로 表示되는 反應에 依한다.

即 라디칼에 依한 水素의 抽出反應이 主이다. Hydroperoxide의 分解反應에는 2개의 方法이 觀察되나 이 하이드로 過酸化物의 濃度가 增加해오면 k_i의 2分子 反應이 主가 된다. 終結反應中에서 K_t의 2分子의 RO₂·가 結合해서 라디칼을 잃은 生成物을 만드는 것이 主反應이다. 純粹한 모델化合物에선 自動酸化速度는 酸素의 濃度에는 不作用한다. 然이나 酸素分壓이 극히 낮은 경우 反應性이 극히 높은 炭化水素의 경우 또는 相當히 높은 溫度에 있어서는 反應 速度는 酸素濃度에 多少作用된다. 酸化防止劑가 存在하든가. 또는 酸化되 기 쉬운 不純物이 混在하면 反應狀態가 全然 달라지므

로 上述한 K_t와 같은 反應性은 防止劑를 不包含하는 純粹한 化合物단의 終結反應이다.

3. 自動酸化의 抑制

天然고무도 合成고무도 室溫에서 酸素에 被浸當하며 熱이나 光, 또는 過酸化物을 觸媒的으로 分解해서 라디칼을 만드는 某種의 金屬不純物이 存在 해도 酸化는 促進된다.

따라서 고무의 加工, 貯藏, 使用中의 酸化劣化를 抑制하기 爲해서는 酸化防止劑를 添加할 必要가 있다.

自動酸化가 始作되는 初期 段階에서 생긴 히드로 過酸化物로 부터 라디칼이 생기는 것을 늦게하는 酸化防止劑를 防止的인 老防이라고 부르며 R·나 RO₂· 등과 反應해서 酸化의 傳播를 防止하는 것을 鎖破과 酸化의 防止劑라고 부른다. 防止老防은 酸化作用을 지연시킨다. 破壞防止劑는 前者보다도 作用은 현저히 복잡하다 고무의 酸化를 研究하는데 酸素의 吸收量이 測定된다. 다음으로 天然 고무에 브락·아민 系老防을 添加한 加硫 고무의 酸素吸收가 圖1에 表示된다.

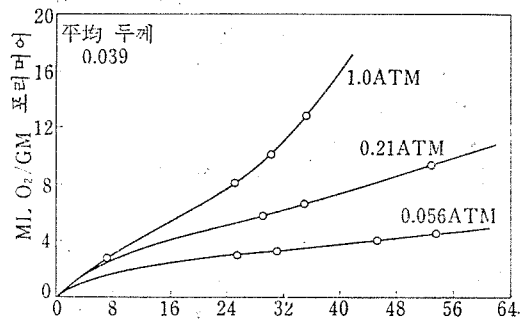
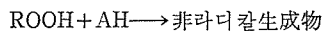


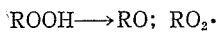
圖 1

이 圖에선 酸素의 分壓에 應해서 吸收量도 速度도 增대 해 있어서 先述한 純粹化合物에선 酸素濃度에 作用 안된다고 한 것과는 矛盾된다. 이 圖에 있어서의 酸素濃度와 酸化速度와의 關係는 酸化防止劑에 依한 酸素吸收에 直接으로 一致함이 確認되었다.

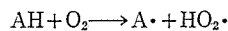
酸化防止劑에 依한 熱自動酸化의 遲延作用에는 過酸化物의 破壞(防止性老防)



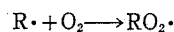
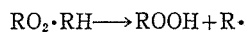
過酸化物의 分解



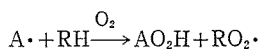
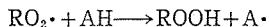
老防의 酸化



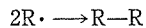
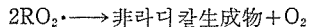
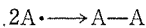
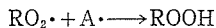
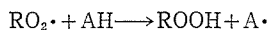
反應의 傳播



老防에 의한 鎖의 轉化.



終結反應 (老防에 의한)



老防을 포함하는 自動酸化의 지연기구에는 老防을 不 포함하는 경우와 基本的으로 같은 反應도 있으나 過程이 變化해오므로 速度가 變化되어 올 것이다.

4. 劣化反應

極히 僅少하게 酸素를 吸收해도 生 고무고 加硫 고무 中間에 物理的인 性質이 현저하게 劣化함이 認定된다. 約 1%의 낮은 重量酸素吸收量 및 75°C 以下の 溫度에서 吸收酸素의 大部分은 天然고무에 結合해서 히드로 過酸化물을 形成하는 것으로 生覺된다.

天然고무를 과酸化물로 加硫한 試料를 75°C로 加熱해서 各種의 程度로 過酸化물을 만든었다. 이것을 또다시 75°C로 24時間熱해서 物性的 恒數 C₁과 鎖切斷의 가능성인 케톤의 生成量을 測定해서 眞空加熱한 것으로는 兩者의 變化는 극히 적었다. 히드로 過酸化물은 75%가 分解해 있는데 鎖의 切斷에는 그다지 關係는 없는 것 같다. 故로 低度의 酸化에 있어서의 物性的 劣化는 酸化로부터 일어나는 單反應에 依한 것으로 生覺된다. 物性的 變化가 폴리머의 種類에 依해서 또 老化的 條件에 依해서도 달라져온다. 이들의 劣化反應이 酸化의 어느 過程에서 일어 나는지는 不明이다. NR의 모델로서의 2-Methylpent-2-ene 에선 吸收 산소의 65%는 α-methylene의 炭素에 結合해서 15%는 에포키사이드 化하며 2% 以下가 鎖切斷生成物을 만들었다.

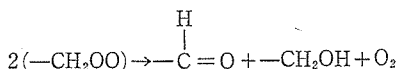
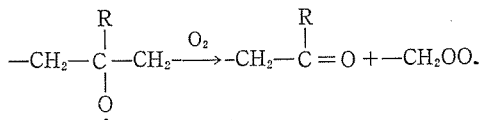
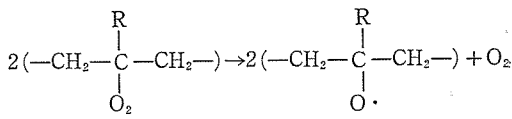
2-methyloct-2-ene 에선 60%가 히드로 過酸化물, 12-15%가 에포키사이드, 鎖切斷에 들어가는 것은 극히 小소했다. Diene, triene, Squalene에 依한 豫備 實驗에선 比較의 多數의 切斷이 일어나며 逆으로 히드로 過酸化물의 生成은 比較의 적었다. 例를들면 Diene 에선 40%, triene 에선 20%, 에포키사이드에선 約 20%, 酸化生成物은 극히 복잡하다.

例를들면 NR의 모델로서의 2-methylpent-2-ene 을 55°C로 酸化해서 10%의 反應을 行했을 경우에 가장 간단한 例로서 約 16種의 生成物이 確認되어 있다. 生成物을 大別하면

(a) 히드로 過酸化물, (b) 매칠 펜텐의 모노酸化물

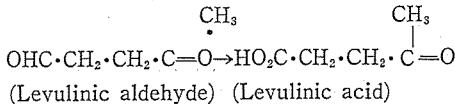
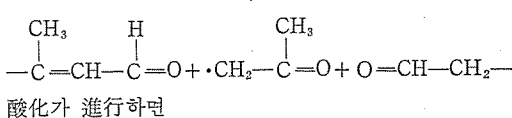
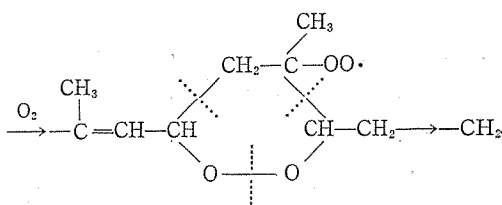
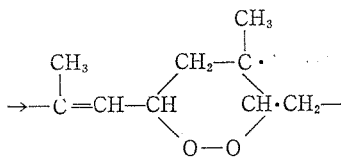
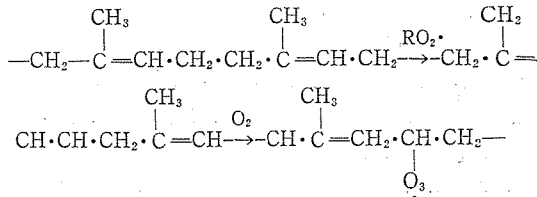
(c) 鎖切斷의 斷片

모든 炭化水素 폴리머는 熱酸化의 結果, 鎖의 切斷이 일어난다. 타아사리이水素를 가진 飽和폴리머의 酸化切斷은 타아사리이酸化라디칼의 二分子의 反應에 依해서 일어난다.



二分子로부터 케톤 一分子와 末端에 過酸化라디칼을 가진 一分子가 된다. 이 라디칼 二分子가 結合해서 알디히드와알콜 各一分子가 되어서 切斷反應은 終了한다. 폴리이소프렌과 같은 不飽和 폴리머에선 反應은 더욱 복잡하다. NR의 熱酸化에는 鎖의 切斷에 依해서 揮發性的인 酸化물이 된다고 일컬어진다.

케톤과 알디히드가 된다.



NR의 過酸化물加硫에 있어서 그 鎖切斷效果(하나의

切斷이 일어나기 爲해서 吸收되는 산소의 分子數)와 生成物이 測定된 結果에선 75°C와 100°C에 있어서 어느 一定量의 산소를 吸收하면 하나의 切斷이 일어나며 그 分解生成物中에 케톤은 約 1로서 一定하다.

따라서 鎖切斷의 測定에는 케톤을 조사하는 便이 正確하다고 생각된다. Levulinialdehyde도 그 acid도 一定하지 않다. 그러나 그 和는 大體로 一定量이 된다.

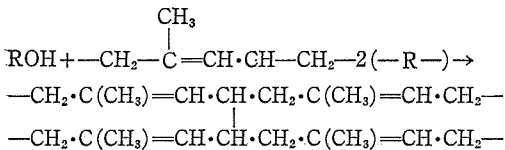
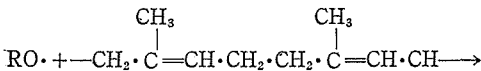
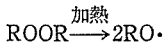
75°C와 100°C에 있어서 過酸物加硫의 NR을 酸化해서 切斷效果와 切斷에 依해서 된 케톤과알디히이드.

酸化度 wt%	一切斷에 依해서된 케톤基	一切斷에 依해서된 알디히드基	切斷效果	
			라디오케미칼測定 mole O ₂ / 케톤基	物理的測定 mole O ₂ / 切斷
75°C				
0.297	1.02	0.06	17.5	—
0.332	0.95	0.33	18.7	17.9
0.587	0.94	0.18	19.0	17.7
0.998	1.04	0.33	17.1	—
100°C				
1.020	1.05	0.06	17.0	—

5. 架橋反應

고무나 其他의 폴리머어를 過酸物로 架橋하는 것은 實用化되어 있다. Dialkyl peroxide와 고무의 混合物을 加熱하면 過酸物을 分解해서 alkoxy 라디칼을 만든다. 이 alkoxy 라디칼은 NR 鎖의 主에 α-매칠水素原子를 뽑아서 폴리머어에 라디칼을 附屬한다.

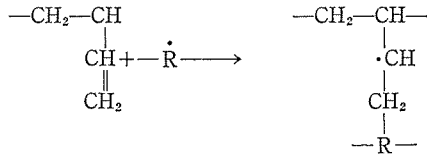
라디칼은 隣의 鎖의 라디칼과 結合해서 架橋를 일으키나 分解한 過酸物의 一分子當 하나의 架橋를 만든다



고무가 自動酸化될 경우에는 最初에 히드로 過酸物이 된다. 히드로 過酸物은 熱分解되면 Oxy와 peroxy 라디칼에 轉化한다.

이들의 라디칼은 鎖上의 α-methylene 水素를 뽑아서 鎖上에 카이본, 라디칼을 만든다. 肉厚한 고무等 內部에 酸素含有量이 적은 곳에선 過酸物加硫와 同樣으로 酸化劣化의 過程에서 된 鎖라디칼은 結合해서 架橋를 만든다. 또 BR이나 IR의 비닐結合의 端末 或은 硫黃加硫物等에서 主鎖에 共役의인 구조로 轉化된 部

分은 活性點으로 되어서 其他의 라디칼과 結合해서 架橋를 만들 수가 있다.



에라스토머類가 酸化에 依해서 일으키는 物理的인 性質의 變化는 架橋에 依한 硬化作用과 鎖의 切斷에 依한 軟化作用의 差引效果에 依할 것이다.

鎖의 切斷은 높은 것이 支配的인 傾向이다. 다음의 圖 2는 NR의 브릭配合物의 50°C와 70°C에 있어서

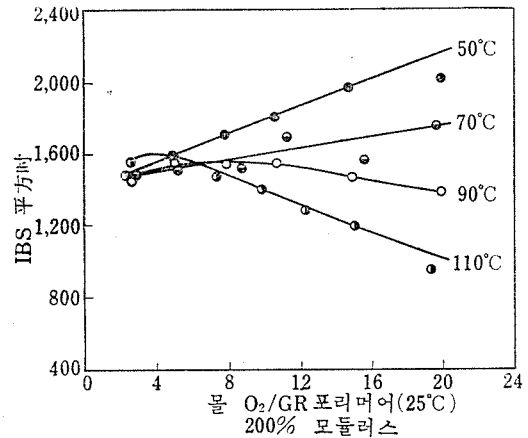


圖 2

의 酸素吸收로서 모듈러스의 上昇을 表示하며 90°C와 110°C에 있어서는 모듈러스의 低下를 表示한다.

酸化老化에 있어서 NR은 軟化를 일으키는 特有한 傾向에 反해서 SBR은 特性的으로 硬化를 表示하는것 처럼 폴리머어의 構造와 主體의인 作用도 重要할 것이다.

6. 光線에 依해서

勵起된 고무의 酸化

지금까지는 귀찮은 硫黃에 依한 加硫 고무를 避해서 生고무와 이것과 거의 같은 作用을 하는 過酸物의 熱酸化現象에 對해서 紹介했으나 다음으로 老化現象으로서는 一般的인 問題인 光의 照射에 依한 劣化를 檢討해 보고 싶다.

實用的으로는 太陽光線. 即 300 mm 以上の 波長에 依한 照射에 依해서 일어나는 作用이 가장 興味 있는 對象일 것이다. 單純 오레핀도 精製고무도 200 mm 以下の 波長에 있어서도 強한 吸收帶를 表示하며 또다시 240 mm 로 부터 太陽光線스펙틀 帶에 있어서 徐徐히 낮아진 吸收帶가 영향을 끼치며 存在하나 이 光帶의 속에서 320 mm 以上の 波長의 사이에 6個의 有害한 波

長이 있음이 確認되었다.

이들의 波長은 어느 것이나 紫外線部에 存在하며 IR BR. SBR의 未加硫 고무에서도 加硫物에 있어서도 酸素와의 結合이나 網目の 酸化切斷을 促進한다.

이들의 光酸素吸收試驗의 光源으로서는 1,600W의 Xenon 램프가 選擇되었으나 이 Xenon 램프는 紫外線部로부터 可視線部에 日光과 同樣으로 連續의 스펙틀을 갖고 있다.

特定한 限定波長帶를 얻기 爲해서는 이에 干涉濾過材를 썼다.

이렇게 해서 同質物에 特히 相異한 波長帶를 쪼여서 太陽光線스펙틀의 全域에 對해서 實驗되었다.

圖 3은 精製크레에프를 DCP로 加硫한 것에 다른 波長의 單光帶를 30°C로써 照射한 것으로서 酸素吸收速度를 表示한다.

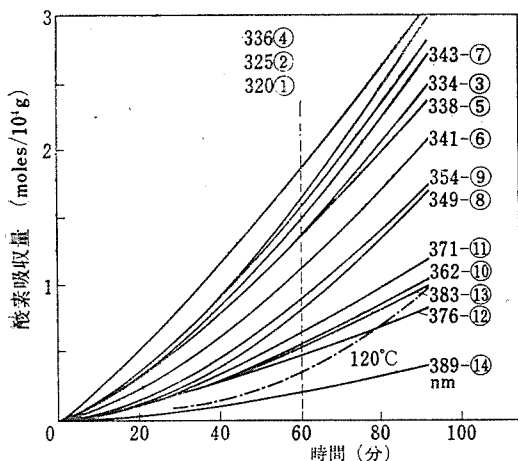


圖 3

比較를 爲해서 120°C에 있어서의 熱酸化曲線을 添付한 照射의 初期에 있어서의 各投射波長의 光子量(photo)의 量과 그에 依한 酸素吸收量(Quantum yield)를 測定하면 吸收된 光子量單位當의 吸收酸素量과 酸素와 反應한 폴리머 中の 吸收基의 數가 表示된다.

7. 空氣中에 있어서의 光應力 緩和

加硫한 고무에 一定한 伸長을 주어서. 이에 某波長의 單色 光照射를 하면 時間에 依한 張力 f의 變化를 測定할 수가 있다.

圖 4는 精製 크레에프의 Dcp 加硫物에 여러가지 다른 單色光線을 照射해서 時間에 應해서 張力이 減少하는 것을 表示한다. 그림으로 부터 光應力緩和가 不連續임을 알 수가 있다.

連續曲線을 얻기 爲해서 間隔을 이으면 다음의 圖 5

를 얻을 수 있다. (光應力緩和 스펙트럼)

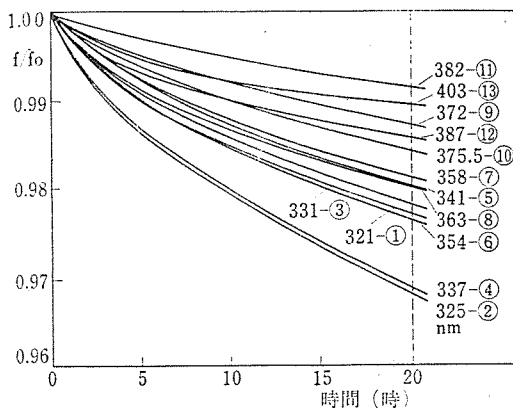


圖 4

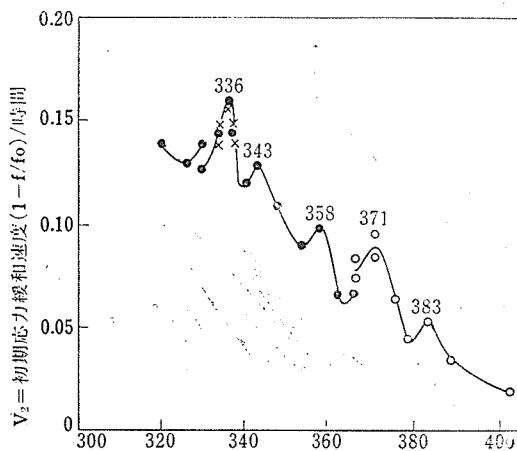


圖 5

應力緩和曲線에 70 bolsky의 關係式을 適用하면 光照射에 依해서 加硫고무 中에서 일어난 鎖切斷의 數를 求할 수가 있다. 다음의 圖 6은 脫蛋白 크레에프의 過

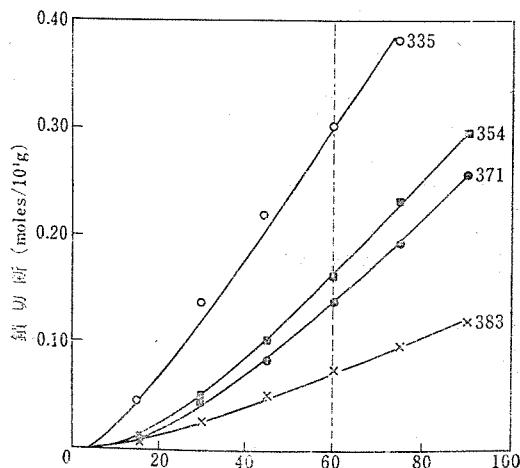


圖 6

酸化加硫 고무에 對해서 波長의 相異와 緩和時間과 鎖切斷의 關係를 表示한다.

8. 眞空中의 光應力緩和

光應力緩和試驗裝置를 써서 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Torr의 眞空中에 있어서 一定伸張의 고무試料에 單色光의 波長을 照射해서 應力의 低下를 測定할 수가 있다.

미리 試料는 伸張되어 暗所에서 10^{-3} Torr의 眞空中에 24時間 放置되어 그後에 30°C 로 眞空中에서 波長을 같아서 照射되어 眞空光應力緩和 스펙틀이 얻어졌다.

眞空中에 있어서의 初期應力緩和는 空氣중에 있는것보다 約 40배나 낮으나 波長의 사이에 緩和作用에 相違가 있음이 보여진다.

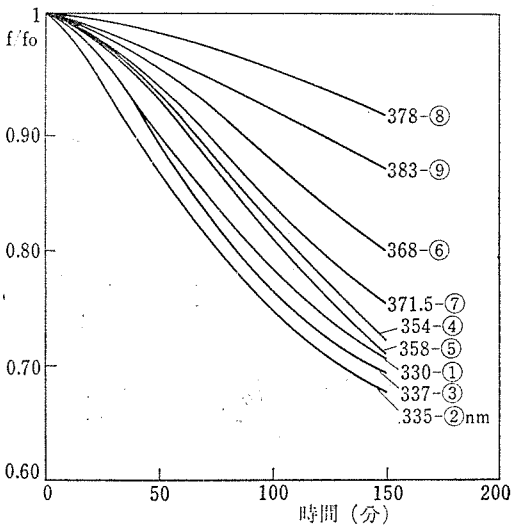


圖 7

空氣중에 있어서의 光應力緩和에 依해서 IR의 鎖切斷되는 것은 熱酸化의 경우와 同樣으로 二重結合에 對해서 α 의 位置의 C—H 結合이 光에 依해서 解離하며 메칠렌에 라디칼이 發生해서 酸素와 反應함으로써 始作된다. 그러나 光量子의 에너지는 紫外線附近에 至한 程度로 높으며 C—C 結合을 直接으로 光切斷하는 데도 充分하다. C—H 結合이 解離되어 酸化 鎖切斷에 引導되기 爲해서는 勿論酸素의 存在가 必要하다.

眞空中에서 應力緩和를 일으킬 수 있는 것은 鎖의 光切斷에 依하는 外에는 없다. 眞空試驗에선 C—C 結合의 直接光分解가 僅少하게 일어난다. 酸素의 存在下에서의 鎖切斷은 主로 C—H 結合의 酸化反應으로 부터 일어나는 것으로 生覺된다. 然이나 眞空光應力緩和 스펙트럼과 空氣光應力緩和 스펙트럼과의 사이에는 形이 類似해 있어서 共히 紫外線吸收에 依한다.

9. 애라스토머어의 構造의 影響

SBR의 過酸化물에 依한 加硫고무도 NR의 같은 加硫物과 함께 波長 300과 400mm의 사이에서 光吸收을 일으킨다. BR의 加硫物에선 吸收가 적다. NR과 BR 加硫物間의 差는 NR의 二重結合에 메칠基가 結合해 있으므로 吸收帶를 波長側에 移動시키는 深色效果로부터 오는 것일 것이다.

然이나 다른 構造를 가진 고무에선 光酸化速度가 卞 光吸收性質에 依한 것은 아니다.

例를 들면 SBR은 光의 吸收는 많으나 酸素의 吸收가 적은 BR보다도 顯著하게 낮다. 故로 이런 作用은 애라스토머어의 構造에 特有한 것이며 SBR의 경우에는 含有하는 아로마 環에 依한 逆作用으로부터 일어나서 오는 것 일 것이다. 위의 두개의 合成고무加硫物의 光酸化스펙틀은 NR의 過酸化加硫 고무의 경우와 현저히 類似하고 있다. 320 mm와 400 mm의 사이에 同數의 피이크를 가지며 그 位置는 相互間 그다지 틀리지 않는다. 然이나 二重結合에 메칠 置換體를 가지면 光吸收帶가 多少長波側으로 移動하는 深色轉移를 일으켜 벤질基가 長鎖에 結合하면 淺色轉移를 일으킨다.

10. 架橋의 타입의 影響

C—C 架橋를 포함하는 過酸化加硫物, mono, 와 disulfide 架橋가 主인 MBT와 硫黃加硫物 및 硫黃單獨에 依한 poly—sulfide 架橋의 三種類의 架橋에 對해서 實驗되었다. 脫蛋白크레에프고무의 過酸化加硫物은 未加硫 고무의 경우와 同樣으로 300—400 mm 波長의, 사이에 어느 波長에 있어서도 誘導期間없이 最初부터 酸素를 吸收하여 自動觸媒의 으로 反應했다.

過酸化加硫 고무를 120°C 에서 熱酸化한 酸素吸收曲線은 위의 光속의 長波長部에 依한 光酸化曲線과 거의 같다.

過酸化加硫 고무의 酸化速度는 未加硫고무의 境遇보다도 速하다. 이 過酸化加硫고무의 光酸化스펙틀은 6개의 피이크를 表示하나 그 振幅이 크다. 然이나 未加硫고무의 피이크의 位置와 거의 同等하다.

따라서 C—C 架橋해도 未加硫의 IR와 함께 같은 波長의 有害로운 스펙트럼 照射에 被浸되게 끔된다.

未加硫 및 過酸化加硫의 폴리이소프렌에서 有害波長이 함께 폴리머의 主鎖를 攻擊하는 것이라고 하면 그 有害波長에 依한 劣化作用은 硫黃加硫物의 경우에도 없으면 안된다.

mono- 및 Disulfide 架橋고무를 溶劑로 完全히 抽出한 것은 過酸化加硫物과 同樣으로 344와 358mm 波長 位置에 두개의 最高點이 보여진다.

硫黃만으로 加硫한 것은 주로 Polysulfide 架橋를 카
치나 分子內 環狀硫化物이 多量으로 되어 있으므로 分
子鎖는 纒저히 變化해 있다. 이 加硫物에선 위와같은
特定의 波長의 最高點이 나타나나 그 酸化曲線에선 未
加硫 고무나 過酸化加硫 고무에서 보여지는 것과 같은
自動觸媒의인 反應은 明確하게는 보이지 않으며 酸化
速度도 一定 限度로 低下한다. 照射後 一時間內에 있
어서의 365 mm 및 그 以上の 波長에서의 酸化速度는
過酸化加硫物의것 보다도 높다. 要約하면 溫度를 30°C
로 限定하고 IR 에 여러가지의 타잎의 網目을 附與하
여 그 劣化 스펙틀을 조사하면 初期에 있어서의 一
連의 劣化曲線은 相當히 接近한 同一紫外線 吸收 스펙
틀을 들게한다.

이들의 스펙틀은 同數의 最高點을 가지며 個個의 網
目에 있어서 이들의 最高點의 波長도 距離도 그다지
差가 없으며 未加硫의 NR 로 얻어진 것에 상당히 近接
해 있다. 如何한 타잎의 架橋에 있어서도 같은 有害光
線이 같은 과정을 取해서 포리머어 鎖를 攻擊한다. 그
後에 일어나는 反應이나 酸化速度는 網目의 形에 依存
한다.

11. 紫外線吸收스펙틀

30°C 에 溫度를 限定해서 反應性의 強한 特定한 紫
外波長이 있으나 이波長의 照射를 吸收하는 것이 IR와
酸素의 結合을 促進하며 酸素吸收가 포리머어의 切斷
을 일으키는 原因이 된다. 反應性의 強한 數個의 相異
한 波長의 反應性을 比較하기 위해서 V_1 (初期酸化速
度, moles/10⁴g/h)의 値로부터 波長의 關數로서 初期
照射時間에 吸收되는 一定의 光量子에 對해서 포리머
어에 結合한 酸素의 分子數 (Initial Quantum yield of
oxidation)를 決定할 수가 있다.

0.04 cm²의 고무가 5 mw의 光을 받을 때에 다음의
式을 適用한다.

$$\phi_{iO_2} = 26.6 \times 10^2 v_1 / a^2$$

v_1 = 初期酸化速度, moles/10⁴g/h

λ = 投射光線의 波長, mm

a = 波長 λ 의 吸收量 %

吸收된 光量子當의 初期酸素吸收量은 이酸素와 反應
하는 포리머어 中の 吸收基의 數를 表示한다.

다음으로 照射波長의 關數로서 照射光量子當의 鎖切
斷數를 光應力緩和로 부터 決定할 수가 있다.

$$\phi_{i, \text{scission}} = -42.15 [f_0 L_n (f_1/f_0)] / a \lambda$$

$\phi_{i, \text{scission}}$ = 初期照射1時間에서 吸收光量子에 依해
서 일어나는 鎖切斷數 (Initial Quantum Yield of chain
Scission)

f_0 = 試片 50% 伸張의 最初의 張力, g

f_1/f_0 = 初張力, f_0 와 1時間 照射後의 張力 f_1 과의 ee

λ = 照射波長 mm

a = 50% 伸張의 試片에 波長入이 吸收된 %

光應力緩和試驗에서 $f_1, f_1/f_0$ 등이 測定되어 波長에
對한 切斷數가 計算되나 相當히 外側에 있는 波長 383

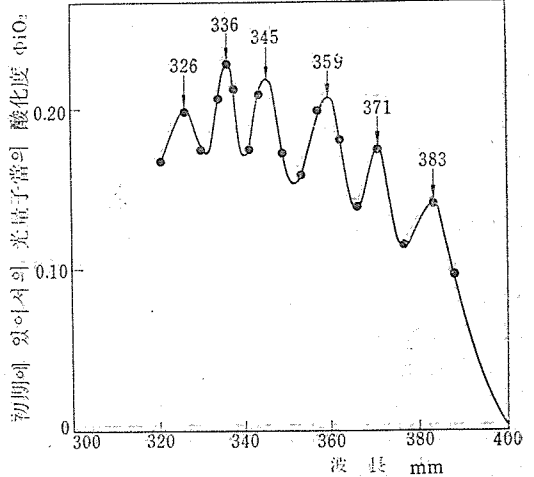


圖 8

mm를 除外하면 最高值間의 差는 적으며 振幅의 差도
그다지 없는 것 같다. 結局은 波長에 依해서 吸收되는
光量子間에 差가 있으며 이 吸收差가 鎖切斷의 主原因
일것이다.

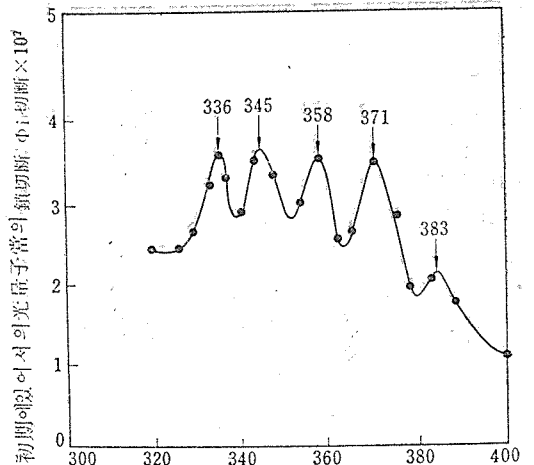


圖 9

12. 總 括

光과 포리머의 劣化와의 關係를 總括해 보면 太陽光
線 스펙트럼 中에 IR, BR, SBR 등의 未加硫 또는 加
硫한 것을 浸하는 有害波長이 있다.

이 波長은 320 mm 로부터 위의 紫外線部에 6개의 極大值를 表示한다.

이들의 極大值는 眞空照射에서도 나타난다. 이들의 波長은 고무와 酸素의 結合도 또 網目構造의 酸化切斷도 促進한다. 酸化의 初期速度를 크게 하며 또 光照射에 依한 應力緩和에서 가장 큰 劣化作用을 부여하는 波長도 大略同等한 位置에 있는 것이다.

또한 고무의 構造라든가 架橋의 形態가 相異한 境遇或은 酸素가 있으나 없으나 最大의 劣化를 일으키는 波長에는 變함이 없다. 精製된 未加硫 고무의 光反應스펙트럼과 加硫고무의 경우와 같은 피이크인 점으로 해서 이들의 有害光線은 아마도 포리머에 鎖를 攻擊하는 것으로 生覺된다.

光反應의 初期의 기구는 熱酸化의 경우와는 전혀 달라서 物理的인 變化로서 巨大分子團의 電氣子의 勵起로 始作된다. 溫度가 常溫으로 부터 100°C 로 올을 경우의 에너지 上昇이約 2,5 kcal/mole 인데 對해서 30°C 에 있어서의 이 波長 에너지는 70~100 kcal/mole 로서 前者보다도 현저히 높다. 이 物理反應의 기구의 원인으로서 두개의 變色團(chromophres)이 關與하는 것으로 生覺되었다. 第一은 共役 二重結合이 光에 依해서 勵起되어 Single 狀態로 轉化해서 이것이 元π-에 電氣子 狀態로 되돌아 올때에 라디칼을 發生한다.

第二로 포리머어中의 單獨 二重結合이 勵起되어서 triplet 狀態로 되어 이것이 巨大分子鎖에 라디칼을 生成한다. IR 의 未加硫, 또는 過酸化加硫物이 光物理的作用을 開始해서 後의 光酸化作用은 熱酸化에 類似한 過程을 취하면서 進行한다. 같은 고무에 對해서 120~150°C 에 있어서의 熱反應酸과는 類似性이 있다. 그러나 이것보다도 多少速度가 큰 것 같다. 포리머어 鎖切斷은 消費된 酸素量에 直線的인 關係를 갖고 있다.

140 150°C 에 있어서 하나의 鎖가 熱切斷되는데 約 10 moles 의 酸素를 消費한다. 同一試料가 5 mw/cm²의 紫外線照射에선 6 moles 로 切斷이 일어난다. 吸收最大의 피이크는 眞空中에 있어서도 나타난다.

젠고무의 微細構造中에 存在하는 發色團의 紫外線

吸收의 最大點과 위의 吸收最大의 피이크와는 一致한다. 젠 고무의 微細 구조中에 存在하는 發色團에는 히드로 過酸化物, 카아보닐 共役二重結合 및 獨立한 애치렌基 등이 있다.

카아보닐基는 二重結合과 共役 안하면 紫外線範圍에 실 피이크를 不表示한다. 히드로過酸化物은 300 mm 以上에 실 吸收線은 直線이다. 共役二重結合을 갖는 에라스토머의 光酸化 機構가 가장 그럴듯 하게 보인다

300-400 mm 波長의 光量子를 吸收한 에너지는 이소프렌이 있는 C-C 나 CH 結合을 破壞하는데 充分하며 특히 두개의 單量體間 C-C 의 結合이나 獨立한 單量體間의 C-C 結合이나 獨立의 二重結合의 사이의 메치렌의 弱한 C-H 나 共役 二重結合의 中間의 메치렌의 경우 등이 破壞될 것이다.

13. Singlet 酸素에 依한 고무의 酸化

酸素가 어느 物理的, 또는 化學的으로 電子勵起를 받아서 電子軌道가 變更된다. 如斯한 狀態에 있는 산소는 光酸化中에서 活性的인 것이다.

예를들면 染料등과 같이 光을 吸收하는 物質은 光化學的으로 勵起되어 光의 에너지를 周圍의 酸素에 준다 여러가지의 過程에서 大氣中의 산소는 勵起되어서 singlet 의 산소로 된다. 普通의 酸素에 短波放射를 쏘이던 瓦斯狀의 Singlet 의 分子酸素가 되나 이것이 Cis-BR 의 필름上을 通過하면 필름의 表面은 直刻酸化하며 于先最初로 히드로 過酸化가 된다. 表面酸化가 最高에 達해 短時間사이이에 平衡狀態에 達한다. 이 反應은 필름의 表面에 限定되나 이 酸化 필름을 空氣中에서 熱하면 全 필름이 劣化해 온다. Cis-BR 은 히드로과酸化物이 되어 이것으로부터 과산화物架橋를 일으켜서 젤화한다. trans-BR 도 酸化되나 다른 方法으로 行해지며 젤化는 完全하지 않다고 한다. Vinyl-BR 은 酸化안되었다고 한다.

(73年 16卷 2號 日本合成 고무誌)

◆ 三陽 타이어(株) 製品을 販賣

유니로알 타이어(假稱)

地方센터에서도

三陽타이어(株)의 代理店인 유니로알타이어(株)의 본

社(代表 申東俊)와 本社 直營인 臥龍洞 센터, 乙支路 센터, 東大門센터 및 유니로알 東馬場센터(代表 金鍾鎬), 유니로알 東橋洞센터(代表 한철금) 以外에 다음의 유니로알 타이어(株) 地方센터에서도 三陽타이어(株) 製品을 販賣하고 있다. (74. 2. 19. 三陽타이어 提供)

유니로알 大田센터 崔 院 九 忠南 大田市 宣化洞 14-8 電番 ② 2572, 3414 郵番 300	유니로알 大邱센터 全 寅 燦 慶北 大邱市 中區 三德洞 2街 269 電番 ④ 1900 郵番 630	유니로알 釜山센터 金 本 濟 釜山 直轄市 東區 草梁洞 1153-14 電番 ④ 6141 郵番 600
--	---	--