

天然고무 加硫物の 反復大伸長疲勞에 주는 아민系 劣化防止劑의 效果

日本 大津타이어株式會社
大音 學 · 藤井 義弘
上田 稔 · 村上 伸茲

要 旨 아민系劣化防止劑(以下 아민이라고한다)를 添加한 天然고무 純고무加硫物에 對해서 高溫으로 反復大伸長疲勞를 주어서 고무의 應力變化, 疲勞壽命에 주는 劣化防止劑의 影響을 調査하였다. 아민添加試料에 對해서 高溫으로 反復 伸長疲勞를 加하면 無添加試料와 同様, 化學應力 軟化가 出現했다. 아민添加試料의 化學應力軟化의 臨界溫度는 NR-DPG로 110°C, NR-MBTS로 110°C, NR-TT로 130°C이며 架橋構造의 耐熱性에 一致하며 無添加試料의 臨界溫度보다도 10~30°C 높아졌다. 아민添加試料의 反復伸長疲勞壽命은 60°C로 極大化되어(NR-DCP만이 40°C이 있으나) 無添加試料의 疲勞壽命은 40°C에서 極大化했다. 前報에서 報告한 疲勞壽命과 變形率과의 關係式($F=A(\epsilon_b-\epsilon)$)은 100°C에서 아민添加試料에 對해서만이 成立하고 無添加試料에 對해서 成立되지 않았다. 이들의 結果는 아민을 고무에 添加함으로써 고무의 熱酸化反應이 抑制되었음에 原因하고 있다고 生覺된다.

1. 緒 言

天然고무 純고무 加硫物에 對해서 室溫에서 大變形의 反復伸長疲勞를 加하면 機械的인 疲勞壽命(F)은 ($F=A(\epsilon_b-\epsilon)$)으로 表現되나 高溫으로되면 機械的인 疲勞에 熱酸化의 影響이 加해지기 때문에 高溫에서의 疲勞舉動은 室溫의 경우와 相異함을 前報¹⁾에서 報告했다.

普通 小變形의 機械的인 反復伸長에 있어서의 加硫고무의 疲勞舉動은 劣化防止劑에 依해서 影響된다고 하는것은 잘 알려져 있다.

即 Gent²⁾³⁾나 Lake等⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾은 天然고무 加硫物의 反復伸長疲勞로 確實히 空氣中의 疲勞壽命이 眞空中에 比해서 짧아진다고 하는 結果로부터 疲勞壽命을 增加시키는 是는 疲勞中의 고무의 酸化反應을 抑制하는 劣化防止劑의 添加가 有效하다고 생각해서 實際로 劣化防止劑를 고무에 添加함으로써 疲勞壽命이 현저하게 增加함을 報告하고있다.

또 田中等⁸⁾⁹⁾은 空氣中 및 窒素 中에서의 反復伸長疲勞에 있어서 加硫고무에의 劣化防止劑의 效果를 檢討해서 劣化防止劑의 添加에 依해서 機械的 性質의 殘存率이 높고 疲勞壽命도 增加함을 發見해서 보고하고 있다.

그러나 大變形下의 反復伸長에 있어서의 加硫고무의

疲勞舉動에 對해서 報告는 없다.

그래서 本報에선 고무의 熱酸化反應을 抑制하는 各種아민系 劣化防止劑를 添加한 天然고무 純고무 加硫物에 對해서 高溫으로 反復大變形의 伸長疲勞를 주어서 고무의 各種의 疲勞舉動(應力變化, 疲勞壽命 및 劣化防止劑의 消費등)에 주는 劣化防止劑의 效果를 研究했다. 그結果 各種의 知見이 얻어 졌으므로 報告한다.

2. 實 驗

2.1 試 料

本實驗에 使用한 試料는 前報¹⁾와 同一한 天然고무 純고무 配合加硫物이다.

고무의 網目密度는 約 1.0×10^{-4} mol/cc로 되게끔 135°C와 141°C로서 所定時間 加硫했다.

아민系 劣化防止劑(以下 아민이라한다)는 精製한 加硫고무 試料를 膨潤法¹⁰⁾ (아세톤-벤젠 混合 溶媒)에 依해서 一定濃度(約 5×10^{-6} mol/cc-고무)로 되게끔 添加했다.

使用한 아민은 N, N'-디헥닐-P-헥닐렌지아민(DPPD), N-시크로헥실 N'-헥닐-P-헥닐렌지아민(CPPD), N-이소프로필 N'-헥닐-P-헥닐렌지아민(IPPD), N-(1,3-지메틸)-부틸 N'-헥닐렌지아민(BPPD)이다.

또 아민은 市販品을 常法으로 再結晶 해서 使用했다. 고무에 添加한 아민濃度を 表1에 表示한다.

表 1 加硫고무속의 添加아민量*

試料 아민	NR-DPG	NR-MBTS	NR-TT	NR-DGP
DPPD	5.97(1.55)	4.54(1.18)	4.59(1.20)	4.44(1.16)
CPPD	6.07(1.61)	4.77(1.27)	4.77(1.27)	5.56(1.48)
IPPD	6.10(1.38)	5.58(1.26)	6.09(1.38)	5.58(1.26)
BPPD	4.49(1.20)	4.86(1.30)	3.36(0.90)	4.18(1.12)

*單位: $\times 10^{-6}$ mol/cc-고무.()內的 數字는 phr值

2.2 아민의 定量

아민을包含하는 加硫고무 試料를 室溫에서 아세톤을 抽出해서 그抽出液으로부터 아세톤을 蒸發除去한后 非水溶液系로 電位差測定에 依해서 아민을定量했다¹¹⁾. 即 抽出된 아민을 50ml의 酢酸에 溶解해서 0.1N의 過塩素酸溶液으로 測定했다.

0.1N의 過塩素酸溶液은 미리 후탈酸 水素카리로 標定해 두고 쿠르타닐을 加할 必要가 있을경우(DPPD)는 아민濃度の 1/2mol보다도 좀 過剩으로 加해서 滴定했다.

2.3 反復伸長疲勞 및 靜的物性

反復伸長疲勞는 前報¹²⁾와 同樣 두께 1mm의 JIS 1號 단뿔形試料를 引張試驗機(東洋測器製 텐시톤)을 使用해서 20~140°C의 空氣中 500mm/min의 引張 速度로 反復 伸長시켜서 行했다.

靜的物性은 引張試驗機를 使用해서 引張 速度 500 mm/min, 20°C 및 100°C의 空氣속에서 測定했다.

3. 實驗結果 및 考察

3.1 初期物性에 주는 아민添加의 影響

加硫고무 試料의 靜的 初期物性을 表2에 表示한다. 表中의 「無添加」는 아민을 고무에 添加안할 경우이고 「添加」는 아민을 고무에 添加한 경우이며 4種의 아민 添加試料의 平均值이다. 表2로부터 引張應力, 引張強度 및 伸長에 對한 아민의 影響을 볼것같으면 20°C에 있어서는 影響은 없으나 100°C에 있어서서는 影響이 보였다.

即 100°C에 있어서 아민添加試料는 無添加 試料보다도 引張強度로 30~40kg/cm², 伸長으로 10~40% 上昇했다. 引張應力은 아민添加試料와 無添加 試料와의 사이에 差가 不認定되었다.

이 傾向은 架橋構造가 相異한 試料에 대해서도 同一하게 나타나 있는것으로부터 아민이 靜的 初期物性에 影響을주고 있음을 알수있다. 即 高溫에 있어서의 고무의 破壞에 熱酸化의 影響이 無視할 수 없음을 示唆하고 있다고 생각된다.

이에 關해서는 뒤에 말하는 高溫에서의 反復伸長疲勞壽命에 주는 熱酸化反應의 影響과 關聯해서 생각하기로한다.

3.2 各種溫度에 있어서의 反復伸長疲勞中の 應力變化에 주는 各種아민의 効果

前報¹³⁾에선 다음과 같은것을 알았다,

即 ① 加硫고무에 反復伸長疲勞를 加하면 應力은 反復回數의 增加와 함께 減少했다.

② 應力은 反復伸長疲勞의 初期에 大幅으로 低下하고 以後 徐徐히 一定應力值에 近接하면서 破斷으로 進行했다.

③ 아민을 添加해 있지않은 試料에 對해서 溫度를 알아서 反復伸長疲勞를 주면 溫度가 높아짐에 따라서 應力變化는 작아지며 어느 特定溫度를 넘으면 應力變化는 현저하게 크게 되었다.

即 이 顯著한 應力變化가 나타나는 溫度는 NR-DPG로 80°C, NR-MBTS로 100°C, NR-TT로 110°C 이었다. NR-DCP에선 이 현저한 應力 變化現象이 안보이고 破斷에 이르렀다.

④ 如此한 어느 特定溫度로부터 應力變化가 크게 나타나는 現象을 化學應力 軟化라고 定義하고 mullins 등이 말하고 있는 物理的 應力軟化와 區別했다.

그래서 本報에선 各種의 架橋構造를 갖는 고무에 아민을 添加해서 各種의 溫度로 應力變化를 調査했다.

表 2 天然고무 加硫物의 特性

	測定溫度 (°C)	아민	NR-DPG	NR-MBTS	NR-TT	NR-DCP
300% 引張應力 (kg/cm ²)	20	無添加	16	19	27	17
		添加	17	19	28	17
	100	無添加	13	21	20	20
		添加	13	22	20	21
500% 引張應力 (kg/cm ²)	20	無添加	45	57	100	63
		添加	44	57	100	61
	100	無添加	23	44	42	—
		添加	24	45	44	49
伸長(%)	20	無添加	730	690	760	590
		添加	730	680	760	590
	100	無添加	790	770	790	470
		添加	800	810	810	550
引張強度 (kg/cm ²)	20	無添加	207	211	191	126
		添加	210	219	198	132
	100	無添加	52	125	87	50
		添加	88	151	139	86

NR-DPG의 아민(IPPD)添加試料에 對해서 各種의 溫度로 500% 反復伸長 疲勞를 주었을時의 應力變化曲

線을 圖 1에 表示한다.

또 無添加試料과 아민添加試料에 對해서 30回 反復 伸張疲勞를 주었을 時의 應力變化의 保持率(σ_{30}/σ_1)과 溫度와의 關係를 圖 2에 表示했다. 圖1 圖2로부터 是는 巴와같이 NR-DPG의 아민 添加試料의 應力變化는 無添加試料과 同樣, 溫度가 높아짐에 따라서 작아졌다.

아민添加試料의 化學應力軟化는 110°C로부터 나타나 서 이 溫度는 無添加試料 보다도 30°C 高溫側이었다.

이것은 化學應力軟化現象이 熱化學劣化에 基하는 고무 分子鎖의 切斷에 依한다고 생각되므로 고무에 아민을 添加함으로써 고무의 熱酸化反應이 抑制되기 때 문에 化學應力軟化溫度가 無添加試料에 比해서 高溫側에 移行한 것이라고 생각된다.

NR-MBTS의 아민(IPPД) 添加試料에 對해서 應力 變化曲線을 圖3에 表示한다. 無添加試料과 아민 添加 試料에 對해서 應力變化의 保持率(σ_{30}/σ_1)과 溫度와의 關係를 圖 4에 表示한다.

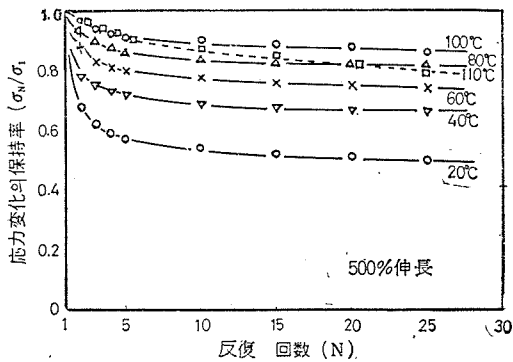


圖 1 各溫度에 있어서의 NR-DPG의 IPPD 添加試料의 應力變化曲線

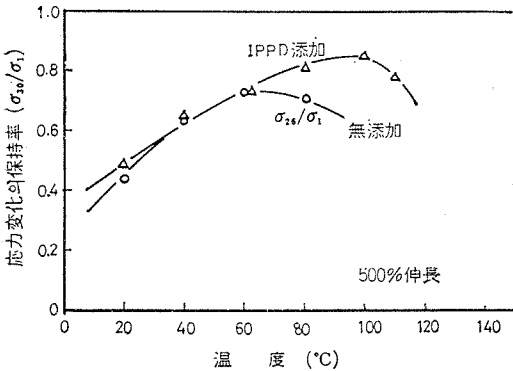


圖 2 NR-DPG의 反應變化率(σ_{30}/σ_1)과 溫度와의關係

圖3. 圖4로부터 알 수 있는 것처럼 NR-MBTS의 아민添加 試料는 110°C로부터 化學應力軟化가 나타나서 無添加試料 보다도 10°C 높으며 NR-DPG와 같이 아

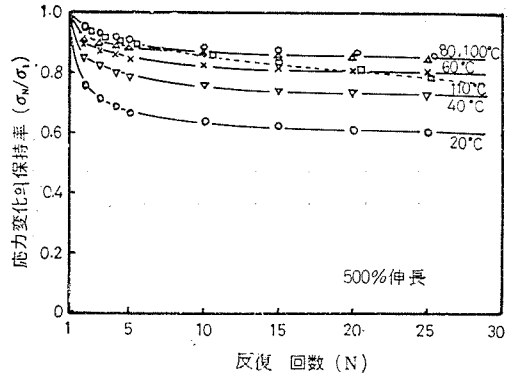


圖 3 各溫度에 있어서의 NR-MBTS의 IPPD 添加試料의 應力變化曲線

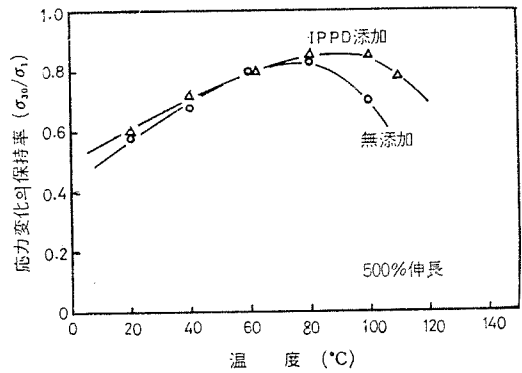


圖 4 NR-MBTS의 應力變化率(σ_{30}/σ_1)과 溫度와의關係

민의 고무 酸化劣化의 抑制效果가 보였다.

NR-TT의 아민(IPPД)添加試料에 對해서 應力變化 曲線을 圖5에 表示한다.

無添加試料과 아민 添加試料에 對해서 應力變化의 保持率(σ_{30}/σ_1)과 溫度와의 關係를 圖6에 表示한다. 圖5, 圖6으로부터 알 수 있는 것처럼 아민添加試料는 130°C로부터 化學應力軟化가 나타나서 無添加試料 보다도 20°C 높으며 아민의 고무酸化劣化의 抑制效果가 보였다. 또한 NR-TT의 아민 添加試料의 化學應力軟化溫度는 前述한 NR-DPG 및 NR-MBTC의 아민添加試料보다도 높은 값을 表示했다. 이것은 뒤에 詳述 하겠지만 고무中에 形成된 架橋構造의 耐熱性의 相違에 依하는 것으로 생각된다.

NR-DCP의 아민(IPPД) 添加試料에 對해서 應力變化 曲線을 圖7에 表示한다. 無添加試料과 아민添加 試料에 對해서 應力變化의 保持率(σ_{10}/σ_1)과 溫度와의 關係를 圖8에 表示한다. 圖7, 圖8로부터 알 수 있는 바와같이 아민添加試料의 應力變化는 無添加試料과 同樣, 溫度가 높아짐에 따라서 작아졌다 NR-DCP의 無添加 및 아민添加의 兩試料에 對해서 이 實驗條件下에선

疲勞壽命이 짧으며 化學應力軟化가 나타나지 않았다.

이 理由에 對해서는 C-C形架橋를 갖는 NR-DCP는 架橋構造의 熱安定性으로부터 생각해서 NR-TT와 同程度의 耐熱性을 表示한다고 생각되나 NR-DCP에선 架橋構造의 不均一性 및 破斷伸長이 작다는 것이 原因이 되어서 大伸長下에선 他의 架橋구조의 고무에 比해서 缺陷部에의 應力集中이 더욱 많이 일어나 容易하게 破斷한 것이라고 생각된다.

架橋構造가 相異한 無添加試料 및 아민(IPPД) 添加試料에 對해서 化學應力軟化가 나타나는 臨界溫度를 表3에 表示한다. 여기 補足해두건데 化學應力軟化는 應力變化를 크게 하려고 하는 化學的 要因이 應力變化를 작게 하려고 하는 物理的 要因과의 競爭反應에 勝利했을 때에 나타나는 現象이라고 생각된다.

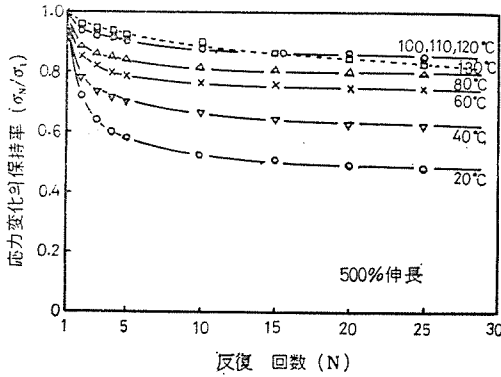


圖 5 各溫度에 있어서의 NR-TT의 IPPD添加試料의 應力變化曲線

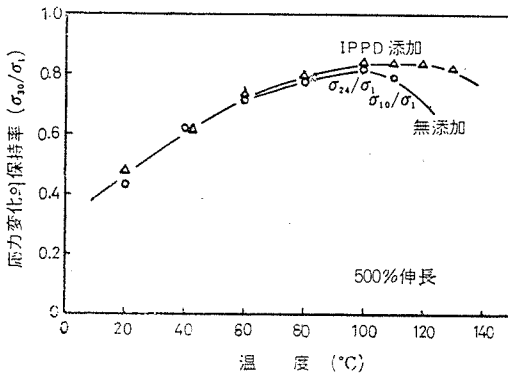


圖 6 NR-TT의 應力變化率(σ30/σ1)과 溫度와의 關係

上述한 化學的 要因이란 熱酸化反應에 依한 고무分子鎖 및 架橋點의 切斷을 意味하며 物理的 要因이란 高溫으로되면 고무分子 Segment의 熱運動이 活潑化해짐에 依한 彈性率의 增大, 物理緩和에 영향한다고 생각되는 고무分子의 얽힘의 풀어짐이나 고무分子間的

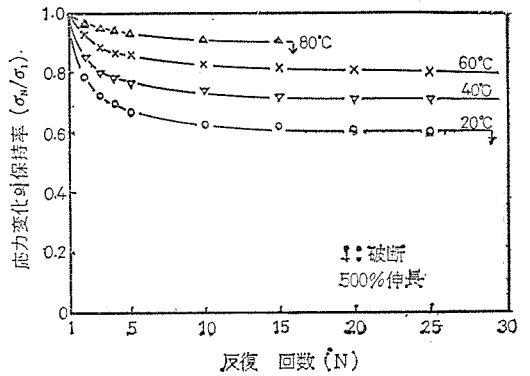


圖 7 各溫度에 있어서의 NR-DCP의 IPPD添加試料 應力變化曲線

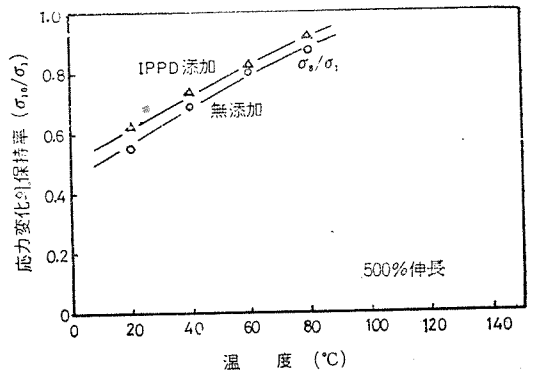


圖 8 NR-DCP의 應力變化率(σ10/σ1)과 溫度와의 關係

미끄러짐 등에 基因하는 內部摩擦의 減少를 意味하고 있다.

表3으로부터 알수 있는바와같이 아민添加試料 및 無添加試料의 어느 경우도 臨界溫度는 포리셀피드形架

表 3 500%反復伸長疲勞에 있어서의 化學應力軟化의 臨界溫度와 架橋構造와의 關係

加硫고무	아민(IPPД)	
	無添加	添加
NR-DPG	80°C	110°C
NR-MBTS	100°C	110°C
NR-TT	110°C	130°C
NR-DCP	不出現	不出現

橋가 많은 NR-DPG 및 NR-MBTS가 낮으며 모노셀피드形 架橋가 多한 NR-TT가 높다.

또한 耐熱酸化性에 뛰어난 C-C形 架橋의 NR-DCP는 이 實驗條件下에선 臨界溫度가 不出現했으나 各種의 架橋構造를 갖는 고무試料의 臨界溫度의 값은 從來부터 定說로 되어있는 架橋構造의 耐熱性과 良好한 一致

를 表示했다.

아민添加에 依한 臨界溫度의 上昇은 아민이 고무의 熱酸化反應을 抑制하기 때문이라고 생각된다. 또한 添加하는 아민의 種類를 같아서 同様の 實驗을 行해도 同様の 結果가 얻어졌다.

3.3 變形率을 간 反復伸長疲勞中の 應力變化에 주는 아민의 效果

變形率을 變更한 反復伸長疲勞中の 應力變化에 주는 아민의 效果를 보기爲해서 架橋構造가 달랐든 고무에 對해서 100°C에 있어서의 各種의 變形條件下에서 反復伸長疲勞를 주었다. 圖9에 應力變化曲線, 圖10에 應力變化曲線으로부터 얻어지는 應力變化的 保持率과 變形率과의 關係를 表示한다.

圖9, 圖10으로부터 알수있는 바와같이 아민(IPPD)添加試料 및 無添加試料에 있어서 應力變化에 對한 變形率의 影響은 大變形으로 될수록 크게 되었다. 이것은 前報¹⁾의 20°C에서 볼수 있었던것과* 같이 大變形으로 될수록 應力變化的 保持率이 낮아졌으나 100°C에 있어서 熱酸化에 依한 고무分子鎖의 切斷등의 化學反應이나 分子運動이 活潑하게 되어 있는것과 같은 或은 分子의 獰힘이 풀어져서 있는것과 같은 狀態에 있어서도 大變形으로 됨에 따라서 고무分子는 小變形에 비해 더욱 큰 緊張狀態에 達해 고무中の 缺陷部의 成長이 빨라지므로 應力變化的 保持率이 낮아졌다고 생각된다.

고무에 아민을 添加함으로써 어느 變形率에 있어서도 應力變化가 작아졌다.

이것은 아민이 고무의 熱酸化를 抑制하고 있기 때문이라고 생각된다.

架橋構造의 種類別로 봤을時的 應力變化的 保持率과 變形率과의 關係를 보면 無添加試料에 對해서 應力變化保持率은 NR-DPG가 가장 낮으며 NR-MBTS, NR-TT, NR-DCP의 順으로 높아지며 耐熱性的 順序와 一致했다.

한편 아민(IPPD)을 添加한 境遇의 應力變化 保持率은 거의 같았다.

이것은 前節에서 既述한것처럼 아민이 고무의 熱酸化를 抑制했으므로 化學 應力軟화가 抑制됐기 때문이라고 생각된다.

3.4 各種의 溫度에 있어서의 反復伸長疲勞壽命에 주는 各種 아민의 效果

各種의 溫度에 있어서의 反復伸長疲勞壽命에 주는 아민의 效果를 보기爲해서 架橋構造가 달랐든 고무에 對해서 50% 反復伸長疲勞를 주어서 疲勞壽命을 測定했다.

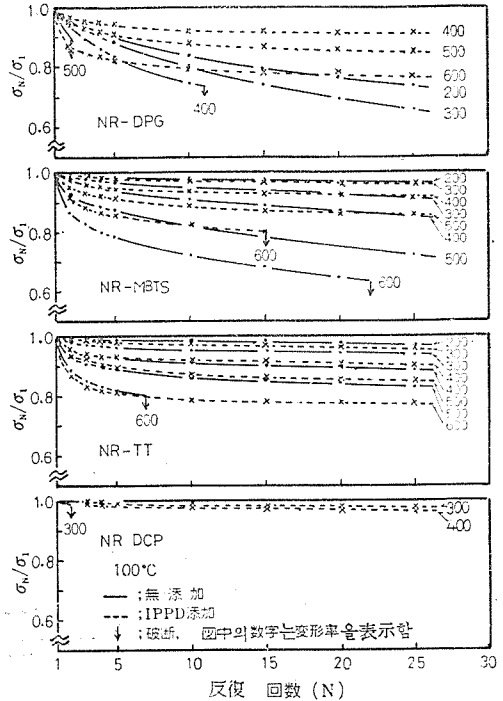


圖9 天然고무 加硫物의 各變形率에 있어서의 應力變化曲線

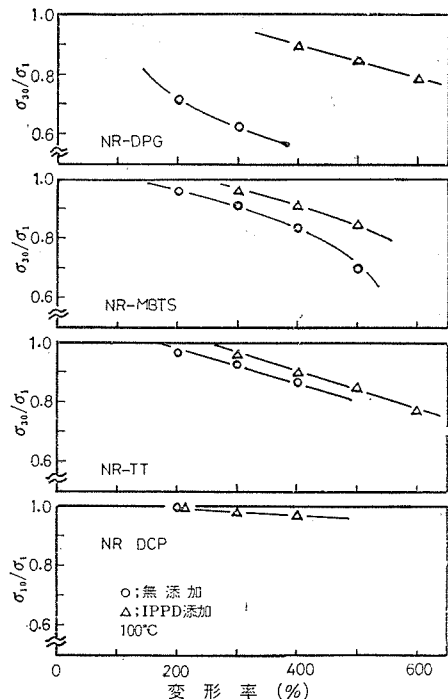


圖10 天然고무 加硫物의 應力變化的 保持率과 變形率과의 關係

그 결과를 表4 및 圖11에 表示한다. 表4 圖11로부터 아민과 같이 無添加의 어느 試料도 疲勞壽命은 20°C로부터 徐徐히 增大하여 40°C로부터 多少의 差는 있으나 溫度上昇과 함께 低下했다. 한便 고무에 아민을 添加하는 것으로서 疲勞壽命은 無添加의 境遇보다 增

大했다. 即 NR-DPG, NR-MBTS 및 NR-TT의 아민添加試料의 疲勞壽命은 20°C~60°C까지는 增加해가며 60°C로 極大化하며 以後高溫으로 됨에 따라서 低下했다.

NR-DCP의 아민添加 試料의 疲勞壽命은 無添加試

表4 各溫度에 있어서의 天然고무 加硫物의 疲勞壽命*1

加硫고무	아민*2	測定溫度(°C)								
		20	40	60	80	100	110	120	130	140
NR-DPG}	無添加	84	95	65	26	2	—	—	—	—
	添加	98	229	251	166	52	22	2	—	—
NR-MB-TS}	無添加	113	116	89	71	41	17	—	—	—
	添加	102	211	279	233	118	72	4	—	—
NR-TT}	無添加	114	124	104	102	24	10	—	—	—
	添加	107	211	359	268	206	184	54	49	2
NR-DCP}	無添加	25	41	35	8	0	—	—	—	—
	添加	29	63	34	16	0	—	—	—	—

*1 變形率 500%에 있어서의 反復回數

*2 N-이소프로필 N'-헵틸-P-헵틸렌디아민(IPPД)

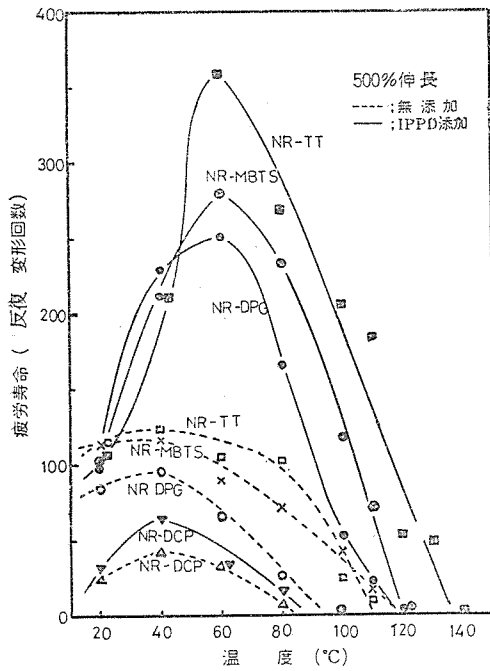


圖11 疲勞壽命과 溫度와의 關係

料와同樣, 40°C로 極大化했다.

從來 小變形의 疲勞에 있어서 疲勞壽命은 溫度의 上昇과함께 低下한다고 보고되어 있다. 한便 大變形下에서의 疲勞壽命에 對해선 거의 보고되어 있지않으나 本報의 大變形에서의 實驗에선 疲勞壽命과 溫度와의 關係에 있어서 疲勞壽命의 極大點이 認定되었다.

이 特異한 大變形 피로수명에 있어서의 極大點의 出現에 對한 理由로서 物性的으로는 著者들은 破壞包絡

線(failure envelope)과의 相關을 생각하고 있다.

結局 破壞物性(破斷伸長, 破壞強度)이 溫度에依해서 擴大値를 갖는것과 相關하고 있다고 推論하고있다. 이에 對해서는 Smith¹²⁾는 天然고무 加硫物의 破壞包絡線에 있어서 溫度, 歪, 歪速度등의 因子에 依한 結晶化의 영향에 依해 多少의 變化는 있으나 大體로 室溫으로부터 80°C의 溫度 範圍에 있어서 破壞物性의 極大値를 가진다고 보고하고 있다.

또 Taylor 등¹³⁾은 天然고무 加硫物의 伸長에 依한 結晶化速度가 30°C附近으로부터 急增하는것으로 依해서 破壞強度가 增大해가며 더욱 高溫으로되던 流動性破壞에 가까와지므로 파괴강도가 감소한다는것을 말하고 있다.

한便 高溫時에 있어서의 피로에선 化學的인 영향도 고려하지 않으면 안된다.

結局 分子鎖의 熱分解, 酸化崩壞(酸素, 오존, 其他) 등에 依한 破壞 物性의 低下라든가 고무 分子鎖의 切斷에 基해서 不規則한 分子구조가 形成되어 고무分子의 伸長에 依한 結晶化가 沮害되는 것등이 原因해서 피로수명이 감소 한다는것도 생각될 수 있다.

고무에 아민(IPPД)을 添加함으로써 고무分子의 酸化反應이 抑制되기 때문에 아민添加 試料는 無添加 試料에 比해서 同一溫度에선 고무分子의 切斷確率이 감소하므로 破壞物性은 크게된다. 따라서 아민添加 시료는 無添加 試料보다도 피로수명이 增大해서 極大點이 高溫側에 移行 한것이라고 생각이된다. NR-DCP의 경우를 除外하곤 架橋구조의 종류가 相異한 고무의 아민添加試料및 無添加試料에 있어서의 피로수명은 架橋구조의 耐熱性和 良好한 一致를 表示했다.

表 5 各種 아민을 添加한 天然고무 加硫物の 疲勞壽命*

加硫고무	溫度 (°C)	아민				
		無添加	DPPD	CPPD	IPPD	BPPD
NR-DPG	20	84	75	80	98	77
	100	2	55	51	52	57
NR-MBTS	20	113	107	119	102	88
	100	41	92	88	118	82
NR-TT	20	114	108	101	107	102
	100	24	340	216	206	195
NR-DCP	20	25	45	32	29	64
	100	0	0	0	0	0

*變形率 500%에 있어서의 反復回數

即 NR-TT의 疲勞壽命이 가장 길며 NR-MBTS, NR-DPG의 順으로 짧아졌다.

이것은 高溫에 있어서의 反復伸長피로에 있어서 3.2 3.3에서 얻어진 結果와 一致했다.

NR-DCP는 3.2에서 말한것처럼 架橋구조의 不均一性이나 破斷伸長이 낮은 것등으로부터 缺陷部에의 應力集中이 더욱 많이 作動하기 때문에 大伸長下에선 主로 機械的인 要因으로 他的 架橋구조의 고무에 比해서 피로수명이 짧아진다고 생각된다.

또한 添加하는 아민의 種類를 갈아서 20°C 및 100°C로 同様の 實驗을 行해서 얻어진 結果를 表5에서 表示한다.

表5로 부터 알수 있는바와 같이 아민의 種類를 갈아도 疲勞壽命에 大差는 나타나지 않았다.

3.5 變形率을 간 反復伸長疲勞中の 疲勞壽命에 주는 아민의 效果

100°C에 있어서 各種의 變形率로 反復伸長疲勞를 주어서 疲勞壽命에 주는 아민의 效果를 調査했다. 그 結果 얻어진 結果를 表6에 表示 한다. 表6을 前報¹⁾에서 使用된 疲勞壽命 式 $F=A(\epsilon_b-\epsilon)^n$ 에 適用 시키기 爲해 兩對數 그래프에 프롯트하면 圖12와 같이된다. 圖12로부터 아는것처럼 無添加試料는 一本의 直線으로 안되고, $F=A(\epsilon_b-\epsilon)^n$ 이 成立 안한다. 即 $(\epsilon_b-\epsilon)$ 가 4.5 [變形率로 換算해서 約 350%] 附近에 수명의 屈折點이 나타났다. 한便 아민(IPPD) 添加試料는 100°C에서 良好한 直線關係 前報¹⁾에서 報告한 室溫에 있어서의 피로수명과 變形率과의關係, $F=A(\epsilon_b-\epsilon)^n$ 이 成立했다.

이것은 아민을 고무에 添加함으로써 高溫에서 일어나는 酸化反應이 抑制됐기 때문일 것이다. 村上등¹⁴⁾은 天然고무 加硫物에 對해서 高溫에서 反復應力완화 實驗을 行해서 同一溫度에 있어서 어느 一定 變形率까지는 應力緩和速度的 變形率에 依存하는 領域이 不存在하나 變形率이 어느值를 넘으면 緩和速度的 變形率에 依存하는 領域이 存在함을 보고하고있다. 結局 前

者를 化學緩和의 線形領域, 後者를 大變形(非線形) 領域과 區別해서 이 兩領域에서의 加硫 고무의 완화變動이 相異함을 指摘하고 있다.

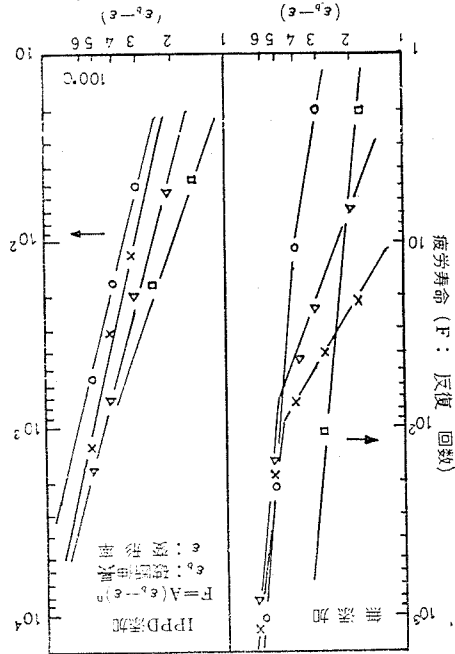
如斯한 例로부터 생각해서 아민을 添加해있지 않은 試料의 反復伸長 疲勞에 있어서 變形率의 350%附近에 피로수명의 屈折點이 出現했다는것은 變形率의 熱酸化反應에의 影響이 相異하기 때문일것이라고 생각된다. 表7에 아민(IPPD) 添加試료의 100°C에 있어서의 피로수명의 各 파라메터어를 表示한다. 파라메터어 n은 約 4.0이며 前報¹⁾의 20°C에 있어서의 無添加試料로 얻은 值와 거의 같게되며 고무特有的 值임을 알수가 있다. A는 耐피로성을 表示하는 파라메터어라고 생각된다.

表 6 各變形率에 있어서의 天然고무 加硫物の 疲勞壽命*1

加硫고무	아민*2	變形率(%)				
		600	500	400	300	200
NR-DPG	無添加	0	2	11	227	1121
	添加	9	52	171	561	—
NR-MBTS	無添加	22	41	75	183	1204
	添加	15	118	314	1327	—
NR-TT	無添加	7	24	45	154	864
	添加	57	206	739	1845	—
NR-DCP	無添加	—	—	0	2	106
	添加	—	0	47	174	—

*1 測定溫度 100°C에 있어서의 反復回數

*2 N-이소프로필 N'-헵틸-P-헵틸렌디아민 (IPPD)



○ : NR-DPG, X : NR-MBTS
△ : NR-TT, □ : NR-DCP

圖12 疲勞壽命과 變形率과의 關係

表 7 IPPD添加試料의 靜的物性과 疲勞파라메터*1

加硫고무	破斷伸長 (%)	n	A
NR-DPG	800	3.92	1.1
NR-MBTS	810	4.40	1.2
NR-TT	810	4.35	2.5
NR-DCP	550	3.65	1.35

*1 測定溫度 100°C

表 8 NR-MBTS의 各種溫度에 있어서의 反復伸長 疲勞中の 아민(IPPD)의 消費*1

溫度 (°C)	疲勞壽命 (回數)	殘存IPPD量*2 (×10 ⁻⁵ mol/cc-고무)	IPPD消費率*3 (%)	反復 1回當의 IPPD 消費量 (×10 ⁻⁷ mol/cc-고무, 回)
20	102	5.53	0.9	0.05
40	211	5.50	1.4	0.04
60	279	4.93	11.7	0.23
80	233	4.43	20.6	0.49
100	118	2.56	54.1	2.56
110	72	4.45	20.3	1.57
120	4	4.58	17.9	2.50

*1 變形率 500%

*2 添加 IPPD量(C₀)=5.58×10⁻⁵mol/cc 고무

*3 消費率(%)={(C₀-C)/C₀}×100 但, C: 殘存아민量

表 9 架橋構造가 달라진 고무의 100°C에 있어서의 反復伸長 疲勞中の 아민의消費*1

加硫고무	아민	疲勞壽命 (回數)	添加아민量 (×10 ⁻⁵ mol/cc-고무)	殘存아민量 (×10 ⁻⁵ mol/cc-고무)	아민消費率*2 (%)	反復1回當의 아민消費量 (×10 ⁻⁷ mol/cc-고무, 回)
NR-DPG	DPPD	55	5.97	4.33	27.5	2.98
	IPPD	52	6.10	269	55.9	6.56
NR-MBTS	DPPD	92	4.54	3.30	27.3	1.35
	IPPD	118	5.58	2.56	54.1	2.56
NR-TT	DPPD	375	4.59	2.17	52.7	0.65
	IPPD	206	6.09	3.20	47.5	1.40
NR-DCP	DPPD	0	—	—	—	—
	IPPD	0	—	—	—	—

*1 變形率 500%

*2 計算法은 表8과 同一

에 있어서 疲勞壽命 式(F=A(ε_b-ε)ⁿ)은 아민添加試料에 對해서 成立하며 無添加試料에 對해서 不成立했다.

(本報는 1968年10月 3日 日本化學會 秋季大會 및 1969年 5月21日, 日本고무協會 第36回研究發表會에서 發表한 것이다)

參 考 文 獻

1) 大音 學, 上田 稔, 村上 伸茲: 日 고무協, 48, 769 (1975)
 2) A.N. Gent: *J. Appl Polymer Sci.*, 6, 497(1962)
) A.N. Gent: *Rubber Chem. Technol.*, 36, 399(1963)

3.6 反復伸長疲勞中에 있어서의 아민의 消費

NR-MBTS의 아민(IPPD)添加試料에 對해서 各種의 溫度로 500%反復伸長 疲勞를 주었을때의 아민의消費를表8에 表示한다. 表8에서 알수있는 바와같이 60°C附近에서부터 아민의消費가 始作되어 高溫으로 될에따라서 아민의 消費는 커졌다. 架橋構造의 相異한 고무에 對해서 100°C로 500% 反復伸長 피로를 주었을 時의 아민(IPPD 및 DPPD)의 消費를 表9에 表示한다. 表9로부터 耐熱酸化性이 좋다고하는 고무라도 高溫에선 아민의 消費가 있음을 알았다. 따라서 高溫에 있어서의 고무의 熱酸化反應의 影響은 無視할수 없다고 생각된다.

4. 結 論

아민 添加試料에 對해서 高溫에서 反復伸長 疲勞를 부여하면 化學應力 軟化가 나타났다. 아민添加 試料의 化學應力 軟化의 臨界溫度는 架橋구조의 耐熱性에 一致하며 無添加 試料의 臨海 溫度보다도 10~30°C 高溫 側이었다.

아민添加 試料의 疲勞壽命은 60°C로 極大化하며 無添加 試料의 疲勞壽命은 40°C로 極大化 되었다. 100°C

4) G.J. Lake, P.B. Lindley: *J. Appl Polymer Sci.*, 9, 1233(1965)
 5) G.J. Lake, P.B. Lindley: *Rubber Chem Technol.*, 39, 348(1966)
 6) G.J. Lake: *Rubber Chem. Technol.*, 45, 309 (1972)
 7) G.J. Lake: *Rubber Age* (10) 39(1972)
 8) 田中 瑞穗, 澤田 豊衛: 日 고무協誌, 37, 169(1964)
 9) 田中 瑞穗: 日 고무協誌, 45, 374(1972)
 10) 村上 伸茲, 福森 德郎, 鉦 實夫, 村田 二郎: 工化誌, 67, 1157(1964) (22p.로)

使用될이發表되고 있다.

타이어러버어를 만드는데 所要되는 原料는 入手가 容易하므로 타이어러버어의 潛在的供給力은 RSS 3.4.5 브라운크레에프 및 SMR 10.20 보라도 크다고 할수 있다.

現在의 需要와 消費者的 評價로부터 볼때 타이어러버어는 마래이지어가 生産하는 가장 量의으로 많은 NR이 發展할 可能性이 있다고 생각된다.

타이어用 고무의 將來

타이어工業에는 두個의 課題가 부여되어있다. 그 하나는 世界的인 消費者擁護運動이 旺盛해짐에 따라서 運轉士의 安全確保를 爲한 諸條件이 規定되고있는 中이며 타이어도 그對象中에 包含되는데, 그와同時에 運轉士는 서어비스의 向上을 바라고 10年前에는 1600kg 100馬力の 車로 高速道路를 時速 80km로 走行할 경우의 서어비스라이프는 3萬km로 滿足하고 있었던 것이 現在에선 300馬力 2100kg의 車로 時速 100-140km로 走行하며 서어비스라이프는 64,500km를 要求 當한다고 KNILL氏는 말한다. 이課題에 應하기 爲해서는 目下 라디알화가急速하게 進行中이며 또한 各타이어메이커는 Seal材를 基調로한 安全 Seal Tire를 開發해서 市場에 내고있다. 이것도 스틸라디알의 류우브레스가 土臺로 되어있으므로 NR의 使用量은 높은것으로 될 것이다.

또 하나의 課題는 타이어製造工程의 能率化, 高度簡素化, 省에너지이, 省力化이다.

現在의 타이어는 構成要素가 많으며 根本的으로는 人力에 依한 組立作業이 行해지고 있다. 파이어스톤社

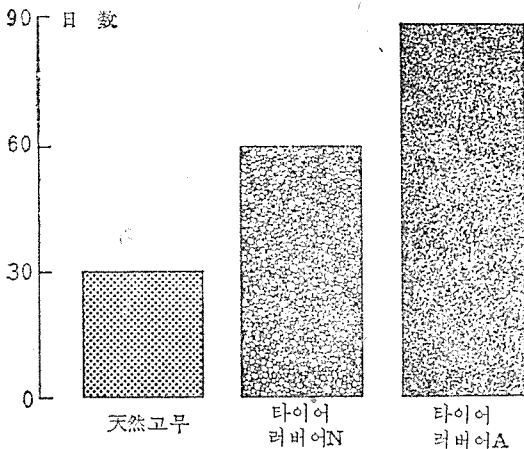


圖 4 別表面이 完全히 凍結될때 까지의 日數 (4°C로 貯藏)

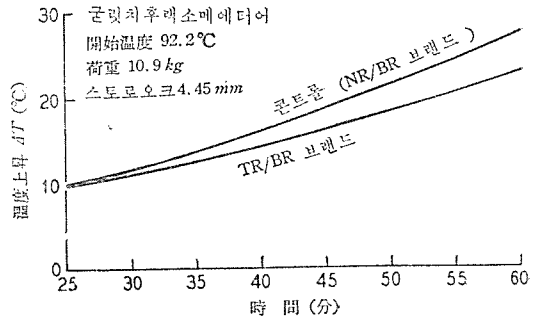


圖 5 內部發熱(NR트렛드配合)

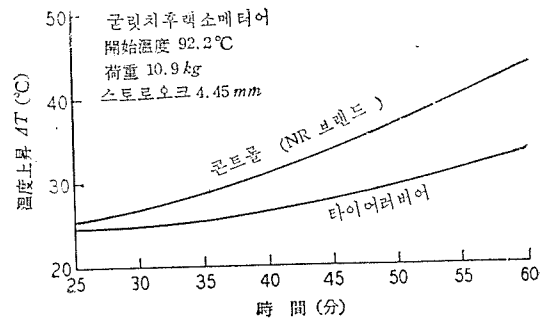


圖 6 內部發熱 (NR/BR 브랜드配合)

가 數年前부터 着手하고 있는 카스트타이어는 液體고무(組成은 不明確)를 使用한 新機軸의 타이어로서 이 第二의 課題에 應答한것이나 同社가 宣傳하고 있는것 처럼 1980年代에 本格的인 商品化로까지 나아갈수 있을지 없을지는 알수없다.

이 카스트타이어는 아마 最初는 小型타이어의 分野에 進出하게 될터이므로 NR에의 影響은 副次的인 것일 것이다.

NR原料는 合理化된 블록크러버로부터 德일러어메이드 原料라고도 할수있는 타이어 러버어의 生産을 行하는 簡便 液體고무 粉末고무와 같은 新形態의 것의 商品化에 關해서는 이미研究開發이 進行中이므로 가까운 將來에 市場에 나올 公算이 크다.

(1976. 5 日本月刊타이어誌)

(17p.에서)

- 11) 村上 伸彦, 福森 德郎, 鈿 實夫, 村田 二郎: 工化誌, 67, 1160(1964)
- 12) T.L. Smith: *Rubber Chem. Technol.*, 37 792(1964)
- 13) G.R. Taylor, S.R. Darin: *J.Polymer Sci.*, 17 51 (1955)
- 14) 草野 孝衛, 村上 謙吉: 第20回 레오르지이 討論會 講演要旨集, p.133 (1972) (1976. 1. 日本고무協會誌)