

Bloom 및 誘導 Bloom 現象에 대하여

協會 技術 部

1. Bloom 現象의 理論

Bloom은 未加黃 고무나 또는 加黃 고무속에 녹아있는 遊離硫黃의 일부가 冷却 또는 物理的 刺戟으로 過飽和(不安定) → 飽和(安定) 과정에서 析出되어 結晶化되는 現象이다. 그러나 실제의 析出 現象은 複雜하여 나타났다가 나타나지 않았다가 하는 경우가 많다.

그림 1은 有名한 Lowen의, 고무속에 들어있는 硫黃의 不安定 → 準安定 → 安定의 領域變化를 表示하는 중요한 平衡圖이다. 이것은 Bloom 現象의 기초로서 가장 중요한 것이다.

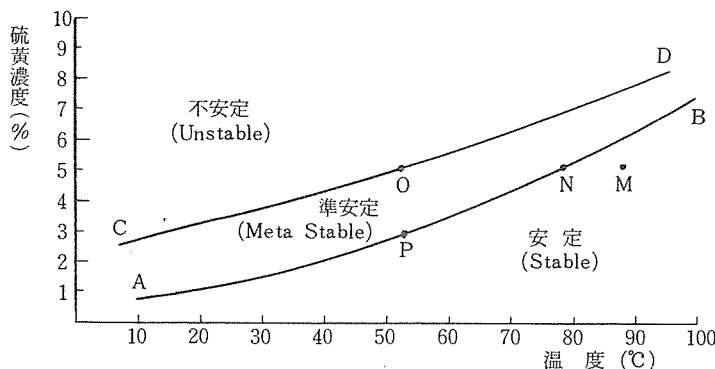
① AB 曲線은 硫黃의 飽和領域으로서 安定상태이며 Bloom 現象이 絶대로 일어나지 않는다.

② CD 曲線은 硫黃의 過飽和領域으로서 不安定하여, Bloom 되려고 하는 直前に 있다.

③ AB, CD 曲線의 中間領域은 準安定 상태로서 일종의 緩衝地帶이다. 本質的으로는 溶解限度를 넘었으므로 당연히 析出되어야만하나 冷却熱의 不充分 등 析出條件이 不充分하여 일종의 假飽和狀態를 유지하고 있는 狀態이다(고무는 熱의 不良導體임).

이제 88°C인 M點이 10°C 떨어져서 N點에 달했다고 하면 AB線上이므로 아직 Bloom은 하지 않는다. 다음에 또 低溫인 52°C인 O點에 달하게 되면 CD曲線上이 되므로 곧 不溶化 Bloom이 發生한다. 그리고 遊離硫黃量은 O點의 硫黃溶解度 5%에서 OP와 AB曲線의 交叉點 3%를 뺀 $5 - 3 = 2$ (%)로 算出된다.

다음에는 從來 問題視되었던 配合고무의 貯藏中에 일어나는 Bloom의 移動現象에 따른 硬度 및 Scorch time의 變化에 대해서 알기쉽게 간단히 살펴보기로 한다(研究報告: Dr. Scho-



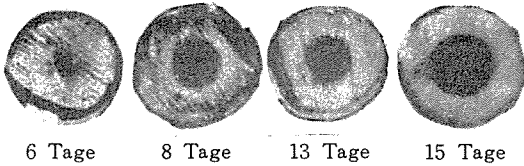
AB : 溶解度曲線(Solubility) CD : 過飽和限界曲線(Limit of Supersaturation)

[그림 1] 硫黃의 溶解度變化 平衡圖

ber u. Voss; Gummi, Asbest Kunststoff; 29, Nr 8, S-843, 1968).

우리들이 흔히 알기로는 Bloom 이라고 하면, 고무 表面에서만 일어나는 白色變化를 생각하게 되나 실은 고무 内部에서도 발생하고 있다는 事實을 잊어서는 안된다. 그림 2 는 押出고무의 切斷試料를 50°C의 恒溫槽內에 6日~15日間 放置했을 경우에 고무 内部에서 일어나는 Bloom의 變化를 나타낸 것이다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 6日까지는 거의 全面的으로 灰白色 Bloom이 보이고 있으나, 經過日數에 따라 中心部の 黑色化 領域이 增大되고 周边部の 白色度도 增加한다. 즉, 配



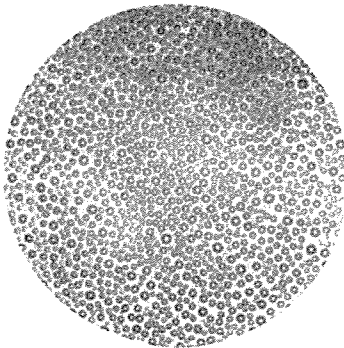
[그림 2] 押出고무의 切斷面 Bloom, @ 50°C의 經日變化圖

〈表 1〉 押出고무(斷面)의 經日變化 @ 50°C

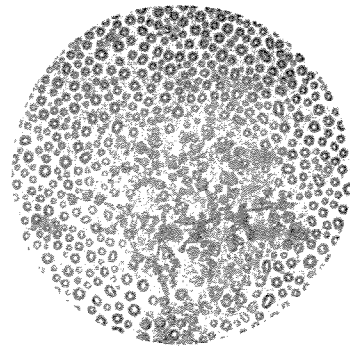
經過日數	内部黑色部		外周白色部	
	直徑 mm.	Shore 硬度	두께 mm.	Shore 硬度
2	—	11	—	11
3	—	12	—	12
6	1	40	12	16
8	9	60	7	18
13	11	60	6	21
15	13	60	5	21
40	14	62	5	22

합고무의 遊離硫黃이 中心部에서 周边部로 서서히 移動되고 있다. 이 實驗은 室溫보다도 훨씬 높은 50°C의 高溫에서 移動速度를 빠르게 한 것이며, 보통 室溫放置에서는 며칠동안에도 이러한 顯著的 變化는 일어나지 않는다.

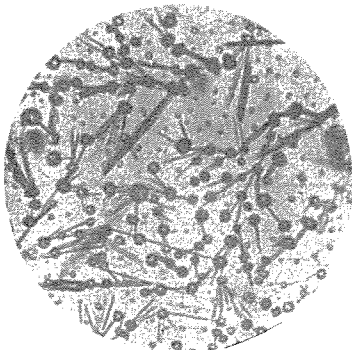
따라서 이 内部黑色部와 外周白色部の 領域 直徑과 Shore 硬度는 放置日數에 따라 일어나는 變化를 구체적으로 數値로 追跡해 보면 表 1



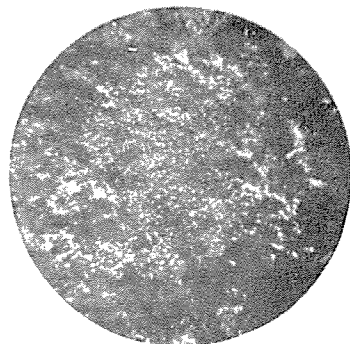
[그림 3] 初期의 液體球狀析出



[그림 4] 液狀 硫黃의 結晶化開始



[그림 5] 全面結晶化



[그림 6] 硫黃 Bloom 實體

과 같다.

즉, 經過日數에 따라

① 内部黑色部分이 增加되고 硬度도 增加된다.

② 外部白色部分은 減少되고 硬度는 약간 增加된다.

이와같은 50°C에서의 經日變化는 内部黑色部分으로 알 수 있듯이 初期加黃 Scorch의 進行을 나타내고 있음이 틀림없다. 한가지 疑問되는 것은 外周白色部の 硬度變化가 적다는 사실인데, 이것은 Bloom에 의한 酸素의 遮斷作用으로 인한 部分加黃과 硫黃移動防止效果라는 理論도 있으나, 硫黃의 酸化防止說과 흡사하다. 한편 上記 데이터 試料은 NR에 대해서 보통 硫黃 2.5phr 配合例에서, 内部黑色變化가 6日인데 만일 不溶性 硫黃 Crystex 配合의 경우는 内部黑色化가 21日後에 일어난다고 말하고 있다. 配合, 특히 促進劑나 老防劑의 종류에 따라 經日變化가 상당히 다르다는 것도 說明되고 있으나, 번잡하므로 省略하기로 한다.

Bloom에 관해서 추천하고 싶은 것은 C. O. Weber 著; The Chemistry of India Rubber (1919)의 古典的인 Bloom 顯微鏡寫眞(그림 3, 4, 5, 6)이다. 低倍率(×600)이면서도, 加黃 고무의 表面에서 硫黃의 析出이 처음에는 球狀, 다음에는 枝狀化(β), 최후에 塊狀 α 型으로 變化하는 모양을 잘 나타내고 있다.

처음 고무속에 있는 溶解硫黃은 그대로의 液狀球形으로 表面으로 押出된 다음 外氣에 의해 冷却되어 처음으로 固體化된다. 그리고 準安定의 β 型에서 安定 α 型으로 서서히 變하게 된다.

2. 過飽和領域擴大論

未加黃이든 加黃이든 고무속에서 配合劑가 Bloom 되는 現象에 대해서는 오래전부터 여러 가지로 說明되어 왔으나, 그 중에서 현재 가장 有力한 것은 “過飽和”論이다. 따라서 고무製品의 主資材는 天然고무(NR)이며 여기에 配合된 硫黃의 Bloom 現象이 問題였으므로 이것을 例로서 說明해 보고자 한다.

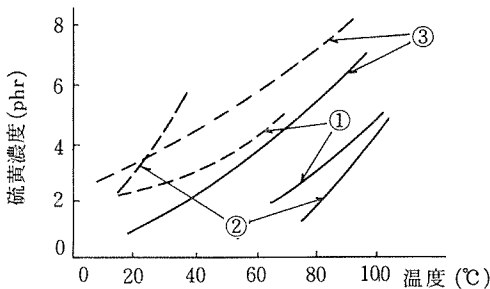
일반적으로 硫黃(NR 이면 보통 3phr)은 보통 Roll로 混練하게 되면 일단 完全히 溶解된다고 볼 수 있다. 이 混練고무를 Roll에서 잘라 放置하여 冷却되는 경우는, 溶解度以上으로 硫黃量이 존재하여도 좀처럼 析出되지 않는다. 그리고 低溫으로 되면 보통 고무全體에 析出되기 시작한다. 다시말하면 準安定(Metastable) 領域이 상당히 넓게 存在한다는 것이다(그림 1). Williams는 實驗으로 그 溶解度曲線 및 過飽和 限界曲線을 구하여 그림 1과 같은 結果를 얻었다. 이 그래프는 그후에 전연 다른 方法으로 測定한 Kemp의 結果와도 잘 一致하고 있으므로 一般的으로 認定받게 되었다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 고무에서 硫黃의 準安定 領域은 低分子量 溶媒에 비해 더 넓다.

그러면 왜 고무를 溶媒로 하였을 경우에는 이와같이 準安定 領域이 넓게 存在하는 것일까? 이에 대해서는 여러가지 說이 많으나 現在 가장 支配的인 理論은 고무와 같이 分子量이 크고, 따라서 그 易動性(Mobility)이 작은 경우에는 溶質分子(이 경우에는 硫黃)가 모여 結晶으로 成長하기는 어려우므로 準安定 領域이 넓게 存在한다는 것이다. 그러나 고무 表面 근방에서는 이러한 障害가 적으므로, 만일 어떠한 理由로 表面에 結晶核이 생겼을 경우에는, 바로 그 下部의 領域에 存在하는 硫黃은 쉽게 移行되어 그 核을 中心으로 하여 結晶이 成長되는 것이라고 推定하고 있다. 그 結果, 表面 바로 아래의 領域에 있어서 硫黃의 濃度는 減少되어 마침내 溶解度까지 달하여 平衡을 유지하게 될 것이다. 이에 反하여 内部는 의연히 過飽和狀態를 유지하고 있으므로 表面과 内部사이에는 濃度句配가 심하여 高濃度인 内部에서 表面으로 移行이 계속된다는 說이다.

그림 1에 表示된 溶解度曲線 AB 以下の 安定狀態에서는 모든 硫黃은 고무에 完全히 溶解되어 있으므로 以上과 같은 現象이 일어날 이가 없다. 한편 過飽和 限界曲線 CD 以上の 不安定 領域에 있어서는 고무内部에 硫黃이 일제히 析出되어 그것을 中心으로 周圍의 硫黃이 모여 結晶으로 成長되므로 表面에 Bloom 되는 硫黃은

存在하지 않는다. 結局 AB와 CD 사이의 準安定, 즉 過飽和領域의 條件下에서만 Bloom이 발생할 가능성이 있는 것이다.

未加黃 고무에서 Bloom 現象으로 인한 接着不良, 加黃不良 등과 加黃 고무에서 硫黃 Bloom으로 인한 外觀不良 등은 모든 고무製品工場에서 技術者들의 研究對象이 되어 왔으나 合成 고무가 登場되면서부터 이와 같은 問題는 解決되었다. 合成 고무는 天然 고무(NR)에 비해 低硫黃 高促進劑 配合傾向이 있으므로 硫黃配合量이 대체로 적어졌기 때문이라고 말하고 있지만 일반적으로 SBR, BR는 NR보다 硫黃이 本質적으로 발생하기 어렵다고 간주되어 “Bloom이란 이미 過去의 惡夢이었다”고 할 수 있을 정도의 風潮가 되었다. 이와 같은 見解에 挑戰한 이가 바로 Kuzuminskii이며, Williams의 方法을 BR에 적용하여 그림 7과 같은 結果를 얻은 것이다.



① BR, ② BR + 스테아린酸 2 phr, ③ NR

[그림 7] 硫黃의 溶解度 및 過飽和限界曲線

그림 7에서 實線은 그림 1의 AB, 破線은 CD에 각각 해당된다. 즉 그림에서 ③의 實線 및 破線은 그림 1과 똑같은 것이며, ①은 BR에 대한 것이다. 여기서 BR는 NR에 비해 AB와 CD간의 領域, 즉 Bloom 現象이 일어날 가능성이 있는 過飽和(準安定)領域이 한층 넓다는 것을 알 수 있다. 즉 일반의 認識과는 반대로 硫黃의 Bloom은 BR쪽이 더 일어나기 쉽고 推定된다. Kuzuminskii에 의하면 SBR는 NR, BR의 中間정도일 것 같으며, 또 그림의 ②에서는 BR에 스테아린酸을 配合하면 더욱 過飽和 領域이 擴大됨을 알 수 있다. Kuzuminskii는 스테아린酸의 併用으로 인한 硫黃의 準安

定領域의 擴大로 Bloom을 促進시키게 되므로, 즉 誘導 Bloom의 本質的 要因에 틀림 없다고 結論지었다.

3. Amine系 Ozone老防劑와 Wax 併用時 老防效果에 대한 影響

Bloom 現象은 未加黃 고무에서나 加黃 고무에서나 다 忌避하고 있는 것이다. 그러나 이 Bloom 現象이 언제나 歡迎받지 못하는 存在라고만 볼 수는 없다. Shaw 등은 Ozone 防止劑로서 具備해야할 特性으로는 Ozone 防止效果 외에 “고무에 대한 적절한 溶解性(表面으로 서서히 連續적인 移行性이 있는 것)”이 있어야 한다고 主張하고 있다. 왜냐하면 Ozone 龜裂은 고무의 表面(Gilbert에 의하면 100Å 以內)에서 일어나는 現象이므로 아무리 卓越한 Ozone 防止效果가 있는 防止劑라 할지라도 内部로부터 적어도 必要量만큼은 表面으로 Bloom 되어 나오지 않는 限 Ozone과 싸워서 이겨낼 수 없기 때문이다. 그러나 일반적으로 防止效果가 큰 芳香族 Amine系 防止劑는 分子構造가 복잡하므로 表面으로 나타나는 Bloom 速度는 低分子에 比하여 한층 느린 傾向이 있다. 따라서 Ozone 濃度의 여하에 따라서는 도리어 本質적인 防止效果에 있어서는 低分子量 Amine 防止劑보다도 못하다는 것이다.

Shaw는 이러한 狀況을 다음과 같이 說明하고 있다. “보통 Ozone 濃度 50pphm 정도의 促進試驗條件下에서는 고무表面으로 빨리 Bloom 되어 나올 수 있는 즉 Bloom 速度가 빠른 低分子量 防止劑가 좋고 이와 反對로 外部에 露出되었을 경우에는 Ozone 濃度가 비교적 낮으므로 速度가 느린(防止效果가 좋은), 즉 高分子量 Amine 防止劑가 良好하다.

그러나 Wax를 1 phr 併用하게 되면 狀況이 一變하게 된다. 過去 高 Ozone 濃度에서는 耐 Ozone 性的의 優位性을 나타내지 않았던 高分子量 Amine 防止劑 配合 고무의 性能이 매우 向上되었음을 알게 되었다. 그래서 Shaw는 配合한 Wax가 Bloom 될 때 Ozone 防止劑를 수반하는

것이 틀림없다고 推定하였다. 즉 Wax를 配合함으로써 老防效果를 向上시킬 수 있다는 것이다.

過去 SBR 타이어에 發生한 Ozone 龜裂의 問題로 合成고무關係 研究者들은 그 對策에 많이 부심하였던 것이다. 그 당시 芳香族 Phenylene-diamine 系 Ozone 防止劑를 開發한 그들의 業績은 높이 評價되었다. 따라서 그 關聯實驗에 대해서 그들이 提出한 이 特異한 現象도 또한 많은 研究者들의 關心을 끌게 되었다. 그러나 유감스럽게도 Amine 防止劑의 Bloom 量에 관한 구체적인 데이터가 없었으므로 이 誘導 Bloom 인 現象을 疑問視하는 學究도 없지는 않았다.

Williams는 發表된 많은 論文들에 의하면 모두 動的인 경우를 對象으로 하고 있으며 靜的時의 데이터는 전연 없었다. 또 모두가 NR에 局限된 것으로 SBR에서도 과연 이러한 特異한 現象이 일어날 것인지는 疑問이라고 하였다.

이에 대해서 Hodgkinson은 SBR의 경우는 Wax의 配合效果는 역시 NR만큼은 좋지 않으나 있는 것은 틀림없다고 하였다. 또 Kendall은, 이와 같은 경우 Wax를 配合하게 되면 도리어 Ozone 防止劑의 Bloom 量이 減少(다시 말하면 移行性的 低下)되는 것은 事實인 것 같다. 이것은 고무 및 Wax 사이의 Ozone 防止劑의 分配係수에 의해 좌우되는 것이다. 芳香族 Amine 또는 Thiourea 系 Ozone 防止劑중에는 파라핀에 대한 溶解性이 고무에 대한 溶解性보다 못한 경우가 있으며, 이러한 條件에서는 Ozone 防止劑의 Bloom은 도리어 減少되는 것이 틀림없다고 하였다. 이 見解를 要約해 보면,

- ① Ozone 防止劑가 고무보다 왁스에 잘 溶解된다.
- ② 왁스의 Bloom 速度가 Ozone 防止劑보다 훨씬 빠르다.

는 條件이 만족될 경우, Amine 系 Ozone 防止劑의 Bloom에 대해 왁스가 運搬役으로서의 機能을 發揮하게 된다는 것이다. 그리고 이 Ozone 防止劑의 Bloom 量 增加와 Ozone 防止效果의 向上을 短絡的으로 결부시키는 것이 Shaw등의 說이다. 이에 대한 批判이 차츰 나오고 있다.

4. 誘導 Bloom과 Ozone 防止效果의 關聯性

Shaw등의 研究는 원래 Ozone 防止劑의 開發을 주로 한 것인데, “Amine 防止劑에 대해 왁스 1phr을 併用함으로써 Ozone 防止性이 현저히 增加”되는 現象을 說明하기 위하여 推定한 것이 이 誘導 Bloom의 概念이었다. Ambelang도 “왁스 配合으로 老防效果가 向上된 것”自體를 認定하는데는 인색하지 않았다. 그리고 다음과 같이 말하였다.

Amine 老化防止劑에 왁스를 配合함으로써 發揮될 수 있는 效果야말로 實用的으로 意義있는 “耐候性 效果”라고 評價할 수 있다. 왜냐하면 動的條件에서의 Ozone 防止에 대해서는 물론 Amine 防止劑에 의하지 않으면 안되나, 고무製品의 實際使用에 있어서는 반드시 靜的條件인 경우도 포함되어야 하며 이러한 條件下에서 Ozone 防止劑로서의 왁스의 作用은 크게 期待되기 때문이다.

Ambelang은 Williams와는 달리 Shaw가 주장하고 있는 特異한 現象을 否定하려고 하지는 않았다. 그러나 發見된 왁스併用に 의한 耐오존性向上은 주로 왁스가 表面에 Bloom膜을 生成함으로써 表面領域에 Bloom되어온 Amine 防止劑(그것이 自力이든 왁스에 隨伴된 것이든)가 다시 空氣中으로 揮發되는 것을 막기 때문이라고 推定하고 있다. 그리고 現在 實施되고 있는 ASTM試驗(靜的條件)에서의 測定은 단순히 고무試料表面의 連續被膜의 정도를 評價하는데 不過하다. 이러한 測定值로써 여러가지를 推定한다는 것은 잘못이라고 評하였다. 그는 또 Amine 防止劑에 왁스 1phr을 併用하여 靜的條件下에서 耐오존性이 向上된 것은 왁스 自體의 Bloom에 의한 것이며 防止效果面에서 본다면 二次的인 문제에 지나지 않는다고 하였다.

Hodgkinson은 위에서 說明한 바와 같이 왁스의 기능은 Amine 防止劑를 溶解시켜 表面으로 운반하는 것이므로, 이와같은 作用을 할 수

있는 것은 비단 왁스뿐만은 아닐 것이라고 생각하였다. 그래서 피마자油和를 비롯하여 여러가지의 化合物들을 配合해 보았으나 價値가 있는 것은 Polyethylene Oxide의 誘導體인 $RN[(C_2H_4O)_nH]_2$ 이었다. 그는 이것이 Amine 防止劑의 Bloom性을 上昇시키는 作用이 있다는 것을 확인하고 Bloom 促進劑(Blooming Agent)라 命名한 것이다.

그는 이것을 고무에 配合하였을 경우 오존 防止劑의 移行性이 어떻게 促進되는가를 알기 위해, 所定時間 放置된 試料를 Isopropylalcohol이 들어 있는 綿毛混織布로 닦아서 그것을 溶劑로 세척하여 回收하고, 洗淨液을 紫外線吸收스펙트럼으로 調査하여 Bloom되는 防止劑가 어떻게 增加되는가를 밝혔다. 그는 當初에는 Amine系 防止劑를 사용하였으나 그것은 酸化變色되는 傾向이 강하므로 그 대신 效果는 적으나 무난한 Alkyl thiourea系 防止劑를 사용하여 檢討하였다.

表 2는 Polyether $RN[(C_2H_4O)_nH]_2$ ($n=2, 5$) 2部를 配合했을 때 31日後의 Thiourea 防止劑 Bloom量 (몰/cm² × 10⁻⁸)과 大氣中에서 屈曲試驗을 하여 龜裂이 發生할 때까지의 時間을 구한 것이다.

表 2에서 Dibutyl 및 Dioctyl-thiourea는 Polyether가 있든 없든 Bloom되어 龜裂 防止效果가 있음을 알 수 있다. 이와 반대로 diethyl-thiourea는 Polyether을 配合했을 때 처음으로 Bloom, 즉 移行이 일어나며 防止效果를 發揮하게 된다. 마지막 2개는 Polyether이 없어도 상당히 Bloom되나 이것을 併用함으로써 비로소 충분히 오존 龜裂 防止效果를 나타내게 된다. 즉 Polyether를 併用하지 않으면 Bloom후 表面에 結晶狀態로 存在하게 되므로 表面의 Bloom層에는 오히려 오존이 浸入할 가능성이 있는 空隙을 남기게 되나, 반대로 Polyether을 併用하면 Thiourea 防止劑는 여기에 溶解되어 連續被膜을 形成, 오존과 고무의 直接反應을 완전히 遮斷하게 된다고 推定하고 있다. 그들이 對象으로 한 것은 왁스가 아니라 Polyether이며 以上으로 알 수 있는 바와 같이 耐오존性 向上과 誘導 Bloom의 關聯은 Shaw가 생각 하는 것과 같이 單純하지 않다는 것을 알 수 있다. 이와같이 그 說明에는 많은 問題點이 豫測되기 때문인지 Kuzuminskii, Hodgkinson 이후, 20年 가까이 이 分野의 檢討를 하지 않았으나 最近에 와서 Lederer 등에 의해 再次 새로운 活氣를 띠게 되었다.

Thiourea系 Ozone 防止劑와 Polyether의 併用效果

(表 2)

Ozone 防止劑	mp	Bloom 促進劑 $RN[(C_2H_4O)_nH]_2$					
		無添加		n = 2		n = 5	
		Bloom 量	發生할 때 까지의 時 間	Bloom 量	發生할 때 까지의 時 間	Bloom 量	發生할 때 까지의 時 間
0			6		12		12
Diethyl-thiourea	78	<0.1	6			3.0	27
Di-n-butyl-thiourea	66	9.0	48	5.2	30	4.8	30
Di-n-octyl-thiourea	56	5.0	54				
Di-n-dodecyl-thiourea		0.8	12	0.8	18		
Di-n-hexadecyl-thiourea		<0.2	12	<0.2	18	<0.2	12
Di-n-octadecyl-thiourea		<0.2	6	<0.2	12	<0.12	12
Di-benzyl-thiourea	148	4.4	12			46	144
N-N-diethyl-N-benzyl thiourea	134	5.2	8	4.0	30	3.3	18

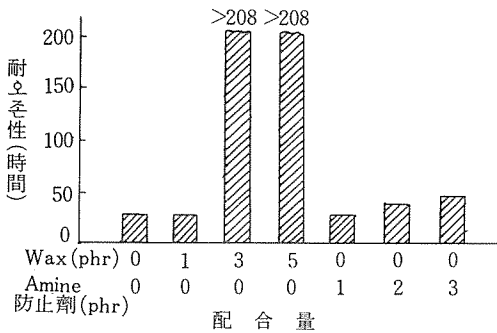
5. Wax Bloom에 대한 Amine系 防止劑의 影響

왁스 Bloom의 重要性은 널리 認識되어 있음에도 불구하고 그 機構의 解明은 지지부진하였다. 이것은 처음부터 가장 중요한 왁스의 性狀 그 自體가 너무나도 均質하지 못하여 定量化하기가 매우 곤란하였기 때문이다. 이를테면 왁스 供給者들까지도 어찌든 왁스의 製造는 技術 (Science)이 아니라 藝術(Art)이라고 할 정도였다고 한다. 그러나 最近에는 分析法의 발달에 따라 겨우 暗黒期을 벗어나 Bloom 速度의 測定 值까지도 상당히 信賴할 수 있을 정도로 되었다. Lederer는 가장 믿을만하다고 생각한 Sunolite 240 Wax와 代表的인 Amine 老防劑로서 *N*-(1,3-dimethylbutyl)-*N'*-phenyl-*p*-phenyldiamine (以下 HPPD로 略함)을 택하여 이것을 配合한 고무試料에서 耐오존성과 Bloom

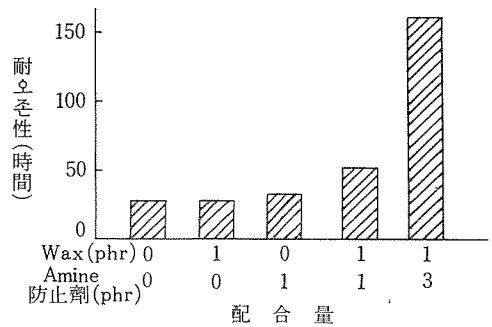
量의 關係를 求하였다.

NR과 BR을 블렌드한 사이드월 配合를 사용하여 所定時間後의 Wax Bloom 量을 四塩化炭素로 세척한 후 赤外를 이용하여 定量하였다. 한편 試料를 오존濃度 25±5 ppm, 溫度 40±2℃에서 25% 伸張하여 放置한 후 100% Modulus를 測定하여 殘率 70%에 달할 때까지의 時間을 가지고 耐오존성을 試驗하였다.

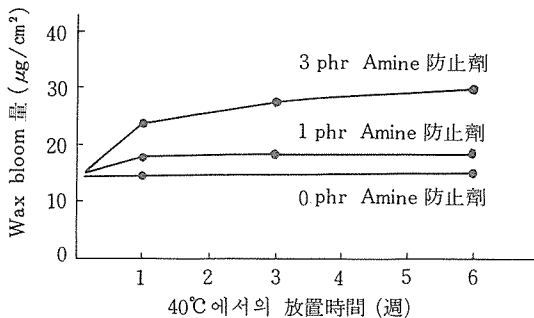
그림 8은 먼저 각각을 單獨으로 配合했을 경우의 配合量과 耐오존성의 關係를 나타낸 것이다. 이 그림에서 靜的條件에서는 왁스 1部 配合만으로는 거의 效果가 없으며, Amine 防止劑 HPPD는 配合量의 增加에 따라 耐오존성이 多少 上昇되고는 있으나 그 效果가 예컨대, 다같은 3部의 경우 왁스에 比하여 훨씬 떨어짐을 알 수 있다. 즉 이것은 앞에서 說明된 靜的條件下에서는 왁스의 作用이 크게 期待된다고 한 Ambelang의 말을 충분히 뒷받침하고 있다. 단지 왁스는 多量으로 加하게 되면 다른 物性, 이를테면 耐屈曲性 등에 많은 惡影響을 미칠 우려가



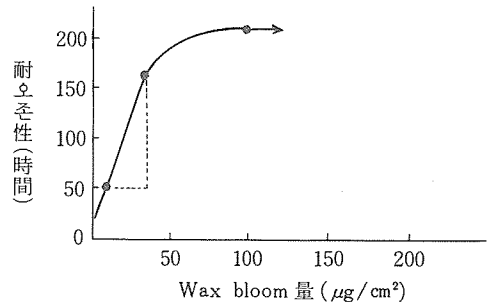
[그림 8] NR/BR 블렌드고무의 耐오존성



[그림 9] NR/BR 블렌드고무의 耐오존성



[그림 10] Wax bloom 速度에 미치는 併用 Amine 防止劑의 影響



[그림 11] Wax bloom 量과 耐오존성의 關係

있으나 그렇다고 하여 少量으로 限定할 수는 없는 것이다. 따라서 여기서 試圖된 것이 Amine 防止劑와의 併用이며 그 結果로 보면 그림 9 와 같다. 이 그림에서 兩者를 1部씩만 併用하여도 상당히 向上된다는 것을 알 수 있다. 특히 Amine 防止劑를 3部로 增量했을 경우는 單獨配合의 경우(그림 8)보다 耐오존性이 많이 上昇되었다. 이러한 原因을 究明하기 위하여 HP PD의 配合量을 다르게 한 試料에 왁스 1部를 配合한 試料을 40℃에 放置했을 때의 Wax bloom 速度를 보면 그림 10 과 같다.

여기서 왁스 配合量은 똑같은데도 불구하고 Amine 防止劑를 1部에서 3部로 增量하면 Wax bloom 量은 $15\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 에서 $30\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 으로 2 倍로 증가함을 알 수 있다. 따라서 그들은 HP PD 1部를 配合한 試料에 대해 Wax bloom 量

과 耐오존性의 關係를 구한 結果 그림 11과 같았다. 즉 Bloom 量이 比較的 적고 고무 表面과 空氣가 직접 닿을 수 있는 領域이 남아있는 상황에서는 Bloom 量이 조금만 增加되어도 耐오존性은 크게 增加되나, 어떤 일정량, 즉 表面이 完全히 被覆될 정도로 Bloom된 후부터는 아무리 量이 增加되어도 耐오존性은 거의 일정한 상태로 維持되고 있음을 알 수 있다.

앞에서 說明한 Shaw의 實驗, 즉 1部의 왁스를 併用할 때 Amine 防止劑 1部와 3部를 比較할 경우 다소의 條件은 다르겠지만 그림 10에서 推定하여 Wax bloom 量에 多少의 差가 있었을 것이라는 것을 알 수 있다. 이때 Wax bloom 量이 마치 그림 11에서 耐오존性 急增期에 해당된다고 한다면 그림 9에서와 같이 耐오존性에 많은 差異가 있었을 것이다.

☆

☆

☆

----- 《p.40의 계속》 -----

(13) YKS Tires

Foreign Tire 販賣會社는 韓國產 YKS 트럭 및 産業用 타이어를 美國內의 36個 販賣商에게 販賣하고 있으며 現在는 販賣量의 90%와 販賣額의 60%에 해당하는 타이어가 트럭용 타이어이며, 나머지는 産業用 타이어이다. 同社社長인 Richard Kuskin은 앞으로 타이어 販賣量이 增加할 것으로 展望하고 있으며 中西部와 西海岸 地域에 YKS 販賣網을 擴大시킬 것이라고 말하였다. 또 今年에는 販賣商을 25% 擴張시키려고 하나, 過去 販賣가 不振한 地域內에서만 擴張할 것이라고 하였다. 同氏는 또 YKS 타이어를 販賣하는 販賣商의 數를 制限하고 있기 때문에 販賣商들은 同社에 忠誠을 하고 있으며 따라서 適合한 利潤을 얻게 될 것이라고 말하였다.

(14) Yokohama

Yokohama는 日本에서 規模가 큰 고무會社의 하나로 新車用타이어 市場의 23%를 占有하고 있다. 또한 美國 交換用타이어 市場의 主要

地域에 集中되고 있다. 販賣擔當理事인 Andy Anderson氏는 말하기를 우리는 여러 種類의 타이어를 여러 사람에게 販賣하는 것을 願하지 않고 있으며 특히 트럭용 Radial 타이어 販賣에 重點을 두고 있고, 다음에는 乘用車用타이어와 産業用 타이어도 販賣하고 있다고 하였다. 現在 總販賣量의 64%가 乘用車用 타이어이며 트럭용이 32%, 輕트럭용이 3%, 産業용이 1%이다. 그러나 販賣額으로 보면 트럭용이 47%, 産業용이 29%, 乘用車용이 22%, 輕트럭용이 2%로 推定되고 있다. Anderson氏는 Yokohama가 300個의 販賣商을 갖고 있지만, 小賣와 타이어 販賣事業에 關心이 있는 積極的인 獨立 販賣商을 確保하는데 關心을 두고 있다고 말하고 있다. 또 Yokohama는 世界的으로 有名한 會社이지만 규모가 작은 會社와 같이 需要者를 위해 奉仕하고 있다고 同氏는 強調하였다. 同社에서는 獨立販賣商에게 協助하고 수시 訪問하여 對話하는 經營方式을 取하고 있다고 한다.

資料 : Modern Tire Dealer (82. 4월호)