

고무의 내후성

강동일 · 하창식 · 조원제*

1. 서 론

근래 사용되고 있는 가황고무들은 오랜 개발 역사의 산물들이며, 그들은 하나 또는 그 이상의 polymer와 가공 조제, oil, 경화제, 첨가제 및 안정제 등을 포함하고 있다. 이러한 첨가되는 다양한 화학물질들로 인해 가황고무는 기초 polymer 보다 훨씬 복잡한 물성을 갖게 된다.

원하는 물성을 갖도록 하는데는 고무의 기본 물성들과 각종 첨가제들의 물리·화학적 성질을 적절히 배합하는 배합기술이 매우 중요하다. 고무의 가황에 의한 물성 변화에 대해서는 많은 연구가 이루어져 왔지만 고무 자체 또는 가황고무의 내후성에 대한 총체적인 연구는 매우 드물다. 따라서 본고에서는 대표적인 고무들의 내후성에 대하여 체계적으로 정리해 보고자 한다. 본고에서는 주로 미 육군의 Bergstrom¹⁾과 영국방성의 Stokoe²⁾ 및 Dolezel³⁾의 자료들을 바탕으로 서술하고자 한다. 고무들을 불포화 고무, 포화 고무, 특수 고무의 3그룹으로 크게 나누어 내후성을 검토하고, 후반에서 공기 가열 촉진 노화 시험과 광에 의한 열화기구에 대하여 언급하고자 한다.

참고로, 노화 시험과 고무들의 내후성, 노화

방지용 첨가제 등에 대한 기초 지식은 한국 고무 학회편 “기초 고무 기술(1983)”을 참조하면 많은 도움이 될 것이다.

2. 1그룹-불포화 고무들의 내후성

2.1 오존에 의한 노화

이 타입의 고무들은 diene monomer를 기본으로 하여 고분자 사슬을 따라 불포화기들이 배열되어 있다. 이 타입의 고무들은 천연 고무, polyisoprene, polychloroprene, polybutadiene과 보다 중요한 SAN copolymer가 있다.

Diene 고무류는 불포화 그룹들의 본질적인 반응성에 의해 특히, 산화분해가 잘 일어나는 경향이 있다. 공기 존재하에서 이들 고무류는 열 또는 빛에 의해 급격한 분해를 일으키므로 이를 방지할 방법이 필요하다. 또한 알려진 바에 의하면 diene 고무는 외부에 노출될 경우 오존의 농도가 낮은 경우에도 침해를 받아 분해된다는 것은 잘 알려진 사실이다.

오존은 대기중에 언제나 존재하는데 일반적인 조건에서는 농도가 1~10pphm (parts/hundred million)이나 도시의 대기에는 그 수치가 더욱

*부산대학교 공과대학 고분자공학과

높아 오존은 불포화 결합들과 반응하여 사슬의 절단을 일으켜 aldehyde와 ketone 그룹들을 발생시킨다. 불포화 그룹을 가진 고무는 환경응력을 받지 않은 상태에서는 표면층에 의해 내부가 보호된다. 그러나 응력(stress)을 받기 시작하거나 또는 주기적인 반복응력(cyclic stress)에 의해 피로의 원인이 발생한 경우 표면층에 균열이 생기게 되고 그 결과 생성된 새로운 표면이 오존에 침해를 받게 된다. 따라서 균열은 성장하게 되며 시간의 경과에 따라 비례적으로 고무는 파괴되게 된다. 오존의 농도가 높을때 여러 종류의 가황 고무들의 균열 성장에 대한 상대적 속도비는 Table 1에 나타나 있다.

Table 1. 여러가지 가황고무들의 균열 성장 속도⁴⁾

고 무	성장속도 (mm/min)
천연고무 9(NR)	0.22
70/30 부타디엔/스티렌(SBR)	0.37
부틸고무	0.02
60/40 부타디엔/아크릴로니트릴 고무	0.04
70/30 부타디엔/아크릴로니트릴 고무	0.06
82/18 부타디엔/아크릴로니트릴 고무	0.22
클로로프렌 고무(네오프렌 6N)	0.01

[O₃] = 1.15mg/litre.

이 속도비들은 일반적인 고무들의 내오존성과 같은 경향을 나타내는 것으로 받아들여지고 있다. BR과 네오프렌을 예로 들면 균열 성장속도로 비교해 볼때 천연고무와 SBR보다 내오존성이 좋지 않음을 알 수 있다.

Butadiene/acrylonitrile 공중합체의 경우, 공중합체내 acrylonitrile의 비율이 증가할수록 균열의 성장 속도가 감소하는 경향을 보이고 있다. 그러나 이것은 butadiene 함량이 조금만 변화(82%에서 60%)하여도 전파속도가 5배나 감소하는데 이것은 화학적인 불포화도의 감소가 아니라 acrylonitrile의 함량증가로 인해 분자이동성이 감소하기 때문이다. 온도를 증가시키면 NR의 균열 성장속도는 더욱 빨라지게 된다.

CR의 낮은 반응성은 염소원자로 인해 이중결합이 잘 활성화되지 못하기 때문인 것으로 여겨진다. 그러나 여기에서 외부의 환경응력이 존재하는 옥의사용시에는 적당한 내오존노화방지제를 배합하는 것이 필요하다.

나머지 diene계 고무들의 내오존성은 *p*-phenylenediamine의 치환체나 혹은 미세결정질 왁스와 같은 적당한 내오존노화방지제를 배합시킴으로써 향상될 수 있다. 또한 EPDM 고무는 내오존노화방지제로도 사용되고 있으며 NR의 경우 30% 이상의 PVC를 사용하면 효과적이다.

Table 2. (a) NR에서의 초기균열발생시간에 대한 내오존노화방지제의 영향⁵⁾

	루우프형 옥의 폭로 시험	오존축진열화시험 20% 신장율, 오존농도 25ppm, 38°C
내오존노화방지제가 없는 경우	1주일	2시간
내오존노화방지제가 있는 경우	5pph>23개월	4개월

(b) NR에서의 초기균열발생시간에 대한 PVC의 영향

	오존축진열화시험 20% 신장율, 오존농도 25ppm, 49°C
No PVC	24시간
10%	24시간
20%	48시간
30%	500시간

Ozone 시험조를 이용한 여러가지 연구의 수행으로 효과적인 내오존노화방지제의 함량 범위가 결정되고 있다. 비록 루우프형 오존 축진 열화 시험에 의해 고무의 노화를 연구한 경우는 많지만 고무의 내오존성을 자세히 고찰한 연구는 매우 드물다. 응력상태하에서의 노화 연구의 경우에도 일조시간이나 강우시간에 따른 오존 농도의 변화에 관한 연구 결과 등은 전무하다.

Bergstrom은 SBR 시료의 루우프형 오존 축진 열화시험 시편에 대한 몇가지 다른 phenylenediamine 내오존 노화방지제의 상대적 효과에 대해

연구하였는데⁶⁾ 이들 중 가장 양호한 컴파운드의 경우 Panama에서 4년 이상 노출시킨채 두었지만, 균열을 발견할 수 없었는데 비해 내오존 노화방지처리를 하지 않은 것은 6개월도 못되어 균열이 생겼음을 보고하였다. Bergstrom은 이 실험에서 시료들을 응력을 받지 않은 상태에 노출시켰다가 응력상태에 노출시키는 과정을 반복할 경우, 오존 균열에 대한 내성을 잃는다는 흥미로운 사실을 보고하였다. 이 이유에 대해서는 아마도 내오존 노화방지제가 비에 의해 씻겨 내려갔기 때문인 것으로 추정하였다. 내오존노화방지제로 EPDM을 배합한 SBR시료의 경우-이 경우는 비에 의해 내오존노화방지제가 추출되지 않는다.-여전히 상당한 내오존성을 나타내었다. 또한 BR의 경우 디엔계 고무는 아니지만 일반적으로 가교결합을 위해 존재하는 소량의 isoprene이 오존의 침해를 쉽게 받게 된다. Gough는⁷⁾ 많은 종류의 butyl 고무를 조사하였는데 일부는 응력하에서 파괴되기도 하고, 또 다른 시험편들은 심하게 균열됨이 관찰되었다. Edwards와 Storey⁸⁾는 BR 가황체의 내오존성에 미치는 제반 영향을 조사하였다. 그들에 의하면 고무의 불포화도가 증가하면 균열도 증가하며 경화의 정도가 증가하면 균열은 감소한다. *p*-quinone으로 경화된 가황체는 sulfur로 경화된 가황체보다 월등히 우수하였다. 고무를 oil로 가소화하면 또한 불리한 효과를 보여준다.

Buckley와 Robinson의 연구 결과⁹⁾에 의하면, 응력을 받지않은 butyl 고무의 경우 표면에 오존의 공격을 심각하게 받지만 N, N'-dioctyl-*p*-phenylenediamine과 6-ethoxy-1,2-dihydro-2,2,4-trimethylquinoline 같은 내오존노화방지제를 사용하면 가소제가 고농도로 존재하더라도 탁월한 효과를 보인다. 고무에 대한 오존의 침해는 Andrews등⁴⁾과 Lake¹⁰⁾에 의해 상세하게 정리된 바 있다. 오존의 침해에 대한 천연 고무의 내성에 관한 문제는 Lewis가 훌륭하게 정리한 바 있다.¹¹⁾

2.2 내후성

2.2.1 천연고무

호주의 Northern Queensland에서 행한 옥외 폭로 실험으로부터 얻어진 data에 의하면 천연고무 배합물은 옥외 폭로에 대한 적당한 내후성을 갖는다.²⁾ 고 품질의 카아본 블랙 함유 천연 고무에 특별한 첨가제를 넣지 않은 경우, 인장강도와 신장율은 계속해서 감소하는데 5년후에는 인장강도와 파단신장율이 반 정도로 줄어들어 파괴될 정도이다. (Fig. 1)

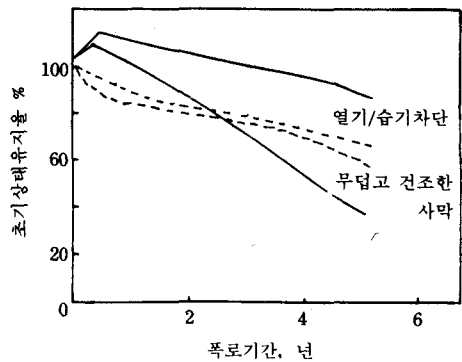


Fig. 1. 호주에서 옥외폭로시킨 천연고무²⁾ (—) 인장강도 (---)파단신장율(RSSI 100; HAF black 50; ZnO 5; Pine tar 4.5; Stearic acid 0.5; MBT 1.0; TMTD 2.5; PBN 1.0.)

사막에서의 폭로는 정글에서의 폭로보다 그 영향이 더욱 심했는데, 정글의 경우 울창한 수목에 의해 햇빛의 강도가 보다 적어 인장강도의 변화는 거의 없었다. 그러나 어디에서나 시편의 표면에 부식이 생기고 곰보 모양의 얼룩이 나타났고, 루우프형 촉진시험에서는 약간의 응력을 받은 경우, 오존 열화에 의해 균열이 관찰되었다. *cis*-polyisoprene도 그와 유사한 감소 경향을 나타내었다. 사막에서 5년이 지난 경우, 인장 강도는 50%, 신장율은 30%의 감소를 보였다. 천연 고무에서와 같이 polyisoprene에 태양광을 차단한 경우, 이들의 인장 강도 변화는 10%로 매우 작았다. 응력상태에서 내오존노화방지제가 포함되지 않은 *cis*-polyisoprene은 열대와 온대 지방 두

곳에서 모두 약1주일 후에 균열이 생겼으나 내

Table 3. 15년간 열대 지방에 둔 천연고무의 물성 변화¹²⁾

물 성	A	B	C	D
인장강도	-20%	+10%	-5%	-20%
신장율	-45	-15	-15	-60
인장응력	+70	+50	+40	+110
경도	-	+10	+10	+10

Table 3에 수록된 고무배합물의 배합비^{a)}

	A	B	C	D
Smoked sheet	100	100	100	75
HAF black	50	50		
Stearic acid	2.5	0.5	1.5	1.5
ZnO	5	5	5	5
Pine tar	4.5	4.5	-	-
Phenyl-β-naphthyl-amine	1	1	1	1
S	2.5	-	2.5	3.2
CaCO ₃	-	-	80	200
TMT	-	2.5	-	-
MBT	-	1.0	-	-
CBS	0.5	-	0.5	0.6
Oil	-	-	5	25

^{a)}A, 고품질의 카아본블랙 배합물 B, 중급품질의 가황물(EV)-Fig. 1 data와 같은 배합비 C, 대표적인 백색 배합물 D, 고충진 백색 배합물

오존노화방지제가 함유된 경우에는 열대지방에서도 균열이 생기는데 최소한 6개월 이상 걸렸다.^{1,6)} 4종류의 천연고무 화합물을 태양광을 차단한채 저장한 경우, 15년이 경과해도 인장강도와 신장율은 단지 조금만 변화할 뿐이었다.¹²⁾(Table 3) 그러나 이들 4가지 고무들을 압축 상태에서 보관한 경우, 압축영구줄음율에 있어 커다란 변화를 나타냈다.¹³⁾(Table 4)

세 종류의 천연 고무 배합물의 내후성 거동을 보기 위해 여러 곳의 아주 다른 지역에서 이들을 폭로시킨 경우에 관한 것은 Dolezel에 의해³⁾ 조사되었다.(Table 5)

연구 결과, 장소에 따라 배합물에 따라 상이한 변화가 생겼으며, 거동도 상이했다.

일반적으로 열대 지역에서는 가장 큰 변화가 관찰되었으나 ZnO를 많이 함유한 두개의 고무 배합물(이는 내열성 고무를 제조하는 보통의 방법임) 내후성 평가의 중요한 요인 중의 하나인 높은 대기 온도에서도 여전히 안정성을 보였다.

2.2.2 CR

CR은 기본적 디엔계 고무 중에 가장 안정한 고무로 알려져 있다. 그 안정성은 CR내에 있는 olefin 이중 결합상의 전자 구인 특성으로 말미암아 반응성이 감소되는데 기인한다. 높은 내산화성 화합물은 수년간 실제 배합비를 바꾸면서 연구한 결과 내산화성이 높은 배합물의 개발이 이루어져 왔으며, 이것은 특별한 내구성을 갖기 위해 CR을

Table 4. 천연고무의 저장중의 압축 영구 줄음율^{a)}

조 건	그룹 1			
	A	B	C	D
노화시키지 않음, 24시간압축	7	17	3	11
노화시키지 않음, 1년간압축(온대)	45	60	35	75
노화시키지 않음, 5년간압축(온대)	60	67	47	85
노화시키지 않음, 15년간압축(열대)	85	90	60	100
노화시키지 않음, 1년간압축(열대)	65	70	45	90
노화시키지 않음, 5년간압축(열대)	80	80	65	94
노화시키지 않음, 15년간압축(열대)	100	95	85	100
자연상태로 15년간 노화시킨 후 24시간 압축(열대)	10	12	5	10

^{a)}Table 3과 같은 배합비를 가짐, 30분간 실온 중에 방치 냉각후 두께 측정

Table 5. 여러 지역에서의 5년간 옥외폭로시킨 세종류 천연고무의 인장물성 변화

배합물	% 물성유지율									
	인장강도			신장율			인장응력			
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
지역 {	Stipa(체코슬로바키아)	38	76	—	48	80	—	98	148	—
	Ostrava(")	50	86	62	52	83	56	115	140	110
	열대(나이지리아)	22	69	53	44	74	43	68	158	120
	열대(중국)	16	61	33	32	72	60	—	145	62

Table 5의 고무 컴파운드 배합비

	1	2	3
Natural rubber	100	100	100
ZnO	3	15	10.5
Stearic acid	2	3.5	0.8
S	2.5	2.0	2.6
Carbon black	45	48	108
Phthalic anhydride		0.5	
Calophony		1.0	
Paraffin		1.5	
Phenyl-β-naphtylamine		1.5	1.0
MBTS			1.1
MB	0.8	0.8	
Antioxidant		1.0	
Tar		3.0	
가황 온도(°C)	145	145	150
시간(min)	20	25	8

어떻게 배합하는가에 대한 중요한 지식을 도출시켰다. PVC로 개질된 NR의 내후성 만큼 안정한 것은 아니더라도 Neoprene을 base로 한 배합물은 사막에서 4년간 폭로방치한 경우에도 초기 강도의 70%, 초기 신장율의 40%를 유지할 수 있음이 보고되어 있다.¹⁴⁾ 중간 정도의 연성 Neoprene 배합물을 Panama에서 6년간 폭로시킨 경우에도 이와 유사한 거동을 나타내는 것으로 알려져 있다.

4개의 CR 혼합물을 여러 지역에 5년간 방치 폭로 시켰을때도 유사한 결과를 얻었음이 Dolezel에 의해 보고³⁾된 바 있다. Neoprene을 lead oxide로 경화시킨 경우는 재래식의 MgO로 경화시킨 경우에 비해 그 성질을 크게 개선시키지는

못했는데 이는 Table 6에 나타나 있다. 관찰된 자료들 중 의미있는 변화는 파단신장율이 초기에 급격히 떨어진다는 것과 100% modulus가 급격히 증가 한다는 것인데 이는 후기 경화반응이 일어나기 때문인 것으로 추정된다. 두 물질의 2~5년 사이에 일어나는 변화는 상당히 유사하다. Neoprene 배합물을 정글 속의 차폐 시설에 보관할 경우, 경도와 modulus가 증가하며, sulfur/accelerator 혼합물로 된 배합물은 또한 인장 강도가 상당히 감소한다. 모든 저장 배합물은 iso-octane/toluene 혼합 용매에서 15년 경과후 그리 크진 않지만 주목할만한 팽윤현상이 생긴다. 하지만, 20년 정도 경과되면 팽윤현상이 상당히

Table 6. Panama에서의 네오프렌 배합물의 옥외폭로¹⁵⁾

조건	가황 조건							
	NA 22가황/MgO			TMT/리다아지				
	인장강도 (MPa)	신장율 (%)	100% mod. (MPa)	경도 (IRHD)	인장강도 (MPa)	신장율 (%)	100% mod. (MPa)	경도 (IRHD)
원래배합물	13.8	560	1.9	61	12.7	780	1.0	61
정글								
2년	13.9	300	5.1	70	12.1	420	2.2	67
5년	11.8	270	4.2	72	11.0	380	2.9	71
태양광								
2년	12.9	240	5.3	67	11.9	360	4.0	72
5년	11.8	190	5.6	73	10.9	280	5.4	73

사라진다. 일반용 Neoprene 배합물의 경우 열대 지방에서도 20년이 경과해도 압축물성이 잘 유지되며, 대부분의 다른 고무와 비교할때 훨씬 우수하다.¹³⁾

Cumberland¹⁵⁾는 Neoprene을 땅에 묻거나 바닷물에 담구거나 혹은 차폐시설을 하여 보관한 상태에서 일련의 외부 폭로 연구를 행하였다. 그 결과 전혀 예상밖으로 Neoprene을 땅에 묻어 두거나 차폐시설에서 보관할때가 가장 큰 물성 변화를 보였다. 전자의 경우는 10년이상 경과시 물성이 현저히 저하되었다. 경도의 변화로 평가해볼때 살충제를 가하면 분해 양상을 변화시키는 것은 하지만 인장강도와 파단신장율의 변화에는 유리한 역할을 나타내지 못했다. 즉, 두 물성의 경우 10년후 각각 50%와 70%로 감소하였다. 그러나 리다아지/황 system을 사용하면 탁월한 안정성이 주어진다. 가장 경도가 높은 Neoprene을 조사해본 결과 땅에 묻었을때가 가장 큰 강도의 저하가 관찰되었는데 고무와 충전제 사이의 결합이 직접적으로 환경 응력의 영향을 받는 것으로 나타났다. 차폐시설에서 저장했을 경우 10년후 modulus가 3배 정도로 급격히 증가되며 경도가 증가(+14)하고, 신장율은 감소(-50%)한다. 바닷물에 담겼을때는 정글에서의 폭로 실험으로 얻어지는 data와는 상이하다. ;납경화 system은 습하고 온후한 기후 조건에 대해 내성을 보이므로, 습한 조건(wet condition)하에서 사용

되는 polychloroprene을 경화할때 많이 쓰는 것이다.

2.2.3 BR

Polybutadiene은 내마모성과 road-holding(접지)성을 개선시키기 위해 현재 승합차 bus와 트럭의 타이어로 많이 쓰이고 있다. 노화시 사슬의 절단 대신 경화와 가교가 일어나는 경향이 있다는 것은 밝혀져 있지만, BR의 내후성에 관한 체계적인 연구는 거의 되어있지 않다.

Bergstrom은 카아본 블랙으로 충전된 oil-extend butadiene 고무를 CBS/sulfur로 경화시킨 재료라고 여겨지는 어떤 배합물에 대해 연구하였다.¹⁾ 이 가황체들은 미국 Alaska에서 조차 급격한 물성 변화를 나타내는데 Panama에서의 5년 경과후의 결과에 접근한다.(Fig. 2)

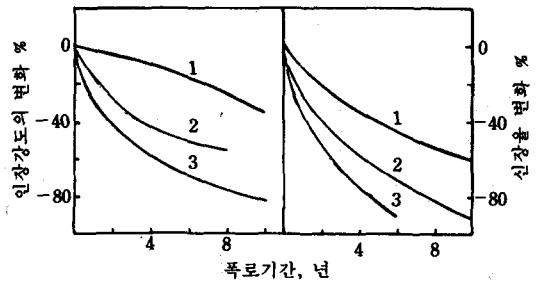


Fig. 2. BR의 내후성¹⁾ 1. Alaska ; 2. Rock Island ; 3. Panama(BR 100 ; Philblack 0, 60 ; ZnO 5 ; Santocure 1.0 ; Sulfur 1.0 ; PBN 1.0.)

Bergstrom에 의하면, BR은 Panama에서 자연 기온에 노출시킨 수많은 고무들중 물성 유지가 가장 열악하다.

2.2.4 SBR

SBR은 타이어와 일반적 고무제품에 폭넓게 사용되고 있다. 전형적인 흑색 SBR 1500배합물의 미용력 상태에서의 폭로에 의한 내후성 실험결과는 Bergstrom에 의해 상세히 보고 되었다.¹⁾ (Fig. 3)

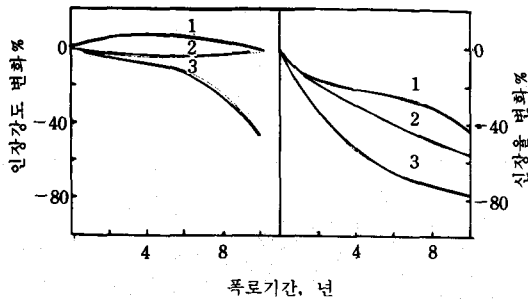


Fig. 3. SBR의 내후성¹⁾ 1. Alaska ; 2. Rock Island ; 3. Panama(SBR 1500, 100 ; Philblack A 50 ; ZnO 3 ; Stearic acid 2 ; Santoave 1.0 ; Sulfur 1.75 ; PBN 1.0 ; Agerile Resin D 1.0.)

이들 결과를 살펴보면, SBR은 내후성에서 천연 고무와 유사한 특성을 보임을 알 수 있다. 폭로 시킨후 4년이 경과하면 연속적으로 신장율은 감소하며, 시간의 경과에 따라 강도는 급격히 감소하는데 이것은 Panama 지역에서 무덥고 습한 상태로 관찰한 경우이며 Alaska와 Rock Island에서는 물성의 열화 속도가 상대적으로 늦었다. Panama지역에서 창고속에 5년 이상 저장시킨 시험편의 실험결과는 호주에서 같은 기간 동안 저장된 매우 유사한 재료(RAPRA에 의함)의 결과와 견줄만 하였다.¹²⁾ 15년 경과후에도 시험편의 인장강도는 거의 불변인 채로 유지되었으나, 파단신장율과 modulus가 매우 크게 변하는 만큼 경도도 증가하였다. 호주에 저장되었던 SBR 배합물 중에서는 비황계 EV로 경화시킨 oil-extended SBR이 비록 경도가 상당히 증가하긴 했지만, 가장

좋은 저장성을 나타내었다.

Dunn은 황으로 경화시킨 silica가 보강된 카아본 블랙 충전 SBR에 관해 제한적 연구를 수행하여 이를 보고하였다.¹⁶⁾ 4개의 지역에서 52주까지 대기 폭로시킨 결과는 물성에 조그마한 변화만 있다는 것 뿐이었지만 같은 경향성이 뚜렷이 관찰되었다. 열사의 Cloncurry지역의 경우는 파단신장율이 감소하였고, modulus와 경도는 둘 다 증가하였다.

2.2.5 NBR(Butadiene-Acrylonitrile Copolymers)

NBR은 내유성으로 인해 타이어 고무로 사용될 경우 상업적인 중요성이 2번째이다. 시판용은 acrylonitrile 함량이 20~40%로 다양하다. Acrylonitrile 함량이 큰 고무는 저온 물성이 취약함에도 불구하고 보다 좋은 내유성과 내산화성, 내오존 노화성을 지니고 있다.

미국과 리베리아에서 행해졌던 nitrile의 옥의 폭로 노화 실험의 결과는 인장강도가 얼마나 증가하고, 파단신장율이 어떻게 감소하는가를 나타내준다.¹⁷⁾ Stokoe등에 의한 medium NBR(Krynac 803)에 대한 최근 보고²⁾ 역시 유사한 경향을 보여주었다.

영국과 습한 열대 지역에서 5년간 방치한 경우, 20% 정도의 인장강도의 감소가 나타났으나, 사막지대에서는 훨씬 더 감소폭이 커서 시험편은 심하게 균열되었다.²⁾ 파단신장율 역시 인장강도 변화와 유사하게 변했고, 사막지역에서 5년이 경과했을때 초기인장강도의 1/5정도만 유지하고 있었다. 100% modulus는 무덥고 습한 지역에서나 사막지대에서 아주 심하게 변했는데 5년 경과후에는, 거의 5~6배 정도 modulus가 증가하였다. 저장 nitrile의 경우 그와 유사한 신장율의 감소와 modulus의 증가가 관찰되었다. 그러나 저장 영향은 인장강도를 감소시키는 것이 아니라 오히려 증가시킨다. 11년이 경과했을때에는 가교밀도의 변화를 나타내는 swelling 특성의 변화가 나타났다. 15년이 경과했을때는 두 조성의 압축영구줄임율이 아주 높았고, 비황 가황계를 사용할때에 비해 어떤 특성도 나타내지 않았다.

산화방지제와 내오존노화방지제의 첨가와 마찬가지로 nitrile을 보호하는 방법은 PVC를 첨가하는 것이다. PVC-nitrile의 경우는 훨씬 더 우수한 노화특성을 갖는다. 이 경우도 사막지역에서의 폭로가 가장 큰 변화를 나타낸다. 다시 말하면, 인장강도와 파단신장율은 각각 20%, 25% 정도 떨어지며, modulus는 비슷한 폭으로 증가한다.²⁾ 응력을 받은 시편은 상당한 변화를 보였고, 표면 균열을 보였으나 이 경우 조차도 거의 모든 시료들이 5년후에 50% 이상의 물성을 유지하였다.

3. 2그룹-포화 고무들의 내후성

EPM, EPDM, BR, 올레핀계 열가소성 탄성체와 Chlorosulfonated polyethylene rubber (CSPR)이 이 그룹에 속한다.

EPR, Chlorosulfonated polyethylene rubber 고무와 올레핀계 열가소성 탄성체는 완전히 포화되어 있다. 그리고 나머지 ethylene-propylene terpolymer와 butyl은 가교할 수 있는 가지가 존재할 정도의 단지 몇 %의 이중결합만 가지고 있다. EPDM과 butyl들의 잔류 올레핀 함량과 CSPR의 완전 포화성 때문에 이러한 모든 고무들은 diene 고무보다 내산화성이 좋으며 butyl rubber를 제외하고는 오존에 의한 분해가 일어나지 않는다.

카아본 블랙 충전 EPDM의 내후성 거동은 Stokoe에 의해 1968년에 보고¹⁴⁾되었고, 호주의 같은 지역에서 노출시킨 여러 배합물들에 대한 내후성 자료는 Dunn과 Hart에 의해 보고¹⁶⁾된 바 있다. 이러한 결과들은 EPDM 고무 배합물이 우수한 내후성을 가진다는 것을 보이고 있다. 1년 후에는 카아본 블랙 강화 배합물, 카아본 블랙/silica 강화 배합물, 혹은 silica/TiO₂ 백색 배합물에서는 거의 변화가 일어나지 않았다.

Stokoe등에 의하면¹⁴⁾ 폭로 시험 배합물은 5년 후에야 눈에 띄만한 변화가 일어났다. 인장강도가 서서히 감소하고 파단신장율이 감소하며 동시에 modulus가 증가하였다. Cumberland¹⁵⁾와 Bergst-

rom¹⁾도 이와 유사한 결과를 얻었다. EPM과 EPDM 배합물이 배합만 적절하다면, 10년 이상의 사용 수명을 가진다는 것은 분명하다. Bergstrom⁶⁾은 Rock Island와 Panama 지역에서 대기 폭로에 의한 EP 고무의 루우프형오존촉진열화 시험에 대한 균열성에 대하여 보고하였다. 그러나 그것은 불포화가 없으므로 오존의 어떤 효과보다는 오히려 UV에 의한 주쇄절단이고 polyethylene에서 관찰되는 표면 균열과 유사한 것으로 보인다.

또한 Dunn¹⁶⁾과 Cumberland¹⁵⁾는 바닷물속에 담근 고무들에 대한 결과에 대해서도 보고했다. 고무가 바닷물속에 잠겨 있을지라도 고무들의 기계적 성질은 변하지 않았다.

최근 몇 년 사이에 ethylene-propylene 공중합체로 된 열가소성 탄성체들이 생산시판되어 왔다. 최근에 얻은 내후성 자료에 의하면 그들은 polyethylene과 유사한 거동을 나타낸다. 카아본 블랙 충전 시험편들은 안정하지만 백색 배합물들은 미세 균열이나 균열과 그에 따른 강도의 손실이 심하다. Chlorosulfonated polyethylene(Hypalon)에 대한 내후성은 Cumberland¹⁵⁾와 Brockenbrow와 Stokoe¹⁸⁾에 의하여 연구되어 졌는데, 그 결과는 카아본 블랙 충전 시험편, 백색 시험편 모두 다 10년 이상은 내후성이 좋다는 것이다. 12년동안 끄떡없는 Washington에 있는 Pulles 공장의 지붕위에 도포된 백색 Hypalon은 이 고무에 대한 내후성을 실질적으로 잘 입증하고 있다.¹⁹⁾ Verbanc²⁰⁾에 의하면 적절한 배합에 의해 고분자의 저항성을 뛰어나게 할 수 있지만 배합중에 첨가된 hydrocarbon oil는 햇볕에 의해 미세 균열을 일으키고, 비가황제로 하수나 연못의 관으로 사용되는 Hypalon 필름들은 용접성이 있으나, 햇볕에 노출되면 용접성을 잃게 된다.

Butyl rubber의 폭로 실험에 대한 연구는 거의 옥외에서는 사용되지 않았기 때문에 보고된 바가 없다.⁷⁾ 그것들은 거의 포화된 구조를 가지고 있기 때문에 EP 고무와 유사하게 거동할 것으로 예상된다.

4. 3그룹-특수 고무들의 내후성

이 그룹의 물질 재료들은 fluorocarbon, silicone, fluorosilicone, acrylate와 hydrin rubber를 포함하며 이들은 내열성과 내유성이 요구되는 곳에 사용되기 위해 개발되어 왔다. 이들은 상대적으로 고가이며 주로 항공 산업 등에 이용되고 있다.

4.1 Fluorocarbon 고무

원래 이 고무의 개발은 내열성과 부식이 강한 유체에 대한 내성 향상이 목적이었으므로 fluorocarbon 고무의 경우 주로 O-ring, shaft seal, cable coating 및 200°C 이상의 고온에서 연속적으로 사용되는 곳에 쓰인다. Fluorocarbon rubber는 열대 지방에서 10년 동안 폭로시켜도 뛰어난 내후성을 보이는데 인장 강도와 연신율의 감소는 15% 미만이다.^{1,2,15)}(Table 7)

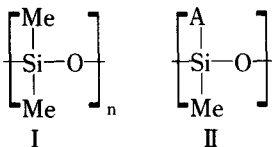
Table 7. Fluorocarbon rubber (Viton D80)의 내후성

조건	%초기 인장강도	%초기 신장율	%초기100% mod.
무덥고 습함	94	92	115
무덥고 건조함	90	87	140
온대 지방	101	100	120

Fluorocarbon 고무는 포화 구조를 가지므로 내오존성도 매우 뛰어나다.

4.2 Silicone 고무

Silicone 고무 기술의 중요한 진보는 미립자 silica를 보강해 보다 나은 고강도 고무를 만든 것이다. 예를들면, I과 II같이 서로 다른 화학 그룹은 각각의 polymer에 다른 기계적 성질을 부여한다.



Methyl silicone A = -CH=CH₂ or -C₆H₅

보다 최근에 개발된 fluorosilicone의 경우는 A가 CH₂CH₂CF₃의 형태이다. 이 물질들은 내연료성, 내유성 그리고 내용매성이 개선되었다. 대부분의 silicone은 -70에서 200°C의 영역에서 사용이 가능하며 그들의 기계적 성질은 다른 유기 고무들과는 달리 이 온도 영역에서도 그대로 유지된다.

Fluorocarbon, silicone 같은 것은 O-ring, diaphragm, 개스킷, cable insulation 및 의료 장치의 재료로 사용되고 있다. Silicone 고무는 좋은 내노후성을 가지고 있지만 fluoroelastomer에 비해 내후성이 좋은 것은 아니다. Bergstrom의 보고에 의하면 비록 methyl vinyl silicone은 더 나은 결과를 보였지만 카아본 블랙이 충전되지 않은 고강도 silicone의 강도는 아주 극적으로 감소했다. 1%의 카아본 블랙을 고강도 silicone에 첨가하면 도움이 되는데 이는 UV에 의해 분해 반응이 일어난다는 것을 시사해준다. (Fig. 4)

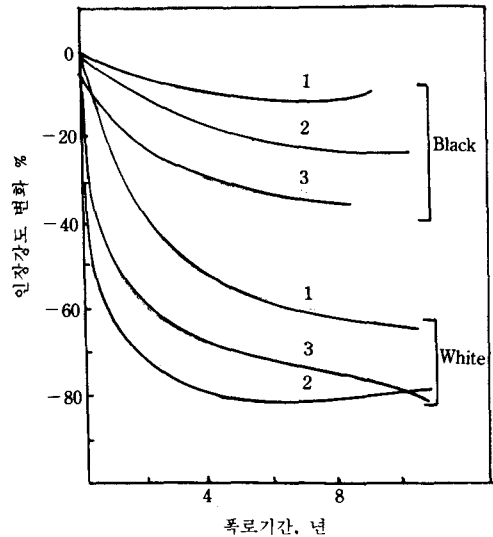


Fig. 4. 실리콘 고무(555U)의 내후성은 카아본 블랙의 영향을 잘 보여준다.¹⁾ 1. Alaska ; 2. Rock Island ; 3. Panama

고강도 백색 silicone 고무의 내후성 실험에 관한 다른 data들은 이 물질을 열대 지방에서 4년간 폭로시킨 경우 25%의 강도 감소와 경도의 증가를

Table 8. 옥의 폭로된 실리콘 고무의 기계적 물성 변화(ASTM D518, METHOD B)

기계적물성	옥외폭로 기간			
	1년	2년	5년	20년
경도변화(points)	+1~-8	-3~-16	+5~-8	+2
인장강도 변화(%)	0~-23	-8~-40	-14~-54	-41
신장율 변화(%)	+4~-40	0~-45	-24~-50	-60

가져온다는 결과를 보여준다.¹⁸⁾ 정글 속에서 직접적인 태양광이 차단된 경우 고무는 조그만 변화만을 나타내는데 이들 결과들은 열화가 주로 태양광속의 UV 때문이라는 사실을 뒷받침해 주고 있다. Silicone 고무의 장시간 내구성은 Table 8을 보면 더욱 잘 알 수 있다.

Fluorosilicone은 silicone 단독으로 쓰이는 경우보다 내후성이 훨씬 좋은데 열대 지방에서 4년간 방치한 시판 fluorosilicone 고무의 물성 변화는 아주 미미한 정도이다.

4.3 Hydrin 고무

Epichlorohydrin 고무는 내열성 및 비용에 있어서 다른 일반용 내유성 고무나 chloroprene, nitrile 등과 fluocarbon 고무의 중간 범위에 든다.

이 고무들은 내유성, 내연료성, 내세탁성, 내용매성 등이 우수하다. 비록 이들의 내후성에 관한 data는 별로 없지만 내구성이 큰 것으로 알려져 있다.¹⁸⁾ 이런 특징들은 seal, 개스킷, 호스, coated fabric 등에 적용되어 자동차 산업에 이용되고 있다.

4.4 아크릴 고무

아크릴 고무는 epichlorohydrin homopolymer와 여러 관점에서 유사한 특징을 보이지만 Cl이 없으므로 난연성은 좋지 않다. 이러한 이유로 이들은 연료 오일 및 염소화탄화수소와 같이 사용하기에는 부적당하다. 아크릴 고무는 O-ring, seal, plug cap, hot oil hose로 사용되므로 자동차 시장에서 hydrine 고무와 경쟁이 되고 있다.

De Marco²¹⁾는 아크릴 고무들의 특징을 간단히 정리한 바 있다.

아크릴 고무의 최근 제품으로는 Vamac(Dupont 상품명)-ethylene, methyl acrylate와 carboxyl 그룹을 포함하는 rondon terpolymer가 있다. 이 물질은 내후성이 좋다고 알려져 있다. Verban²²⁾는 금속이온들이 최적의 가교와 노화에 방해가 되는 수가 많으므로 적절한 배합이 대단히 중요하다는 점을 지적한 바가 있다. 그럼에도 불구하고 아크릴 고무의 3가지 형태는 모두 열대 지방에서 1년 정도 폭로시키면 물성이 크게 변한다. 그러나 카아본 블랙이 들어가면 안정하게 된다.¹⁸⁾

4.5 그밖의 고무 배합물

EPR은 기후와 오존의 공격에 대하여 안정하기 때문에 EPR을 다른 고무에 첨가했을때 그 효과를 연구한 보고들이 많다. 예를들면, Dunn¹⁶⁾은 SBR 배합물에 Royalene 400을 15% 첨가하면 노화거동이 놀랄 만큼 향상된다고 보고하였다. Nix²³⁾도 고스티렌 함량의 SBR에 EPDM을 2%만 첨가하여도 같은 결과를 얻었다. 다만 이 배합물의 가황제는 다소 딱딱하게 되었다. Bergstrom과 Ossefort²⁴⁾는 촉진 시험 결과 EPDM을 10% 미만 사용했을 경우 단지 보호구실만 할 뿐 약30%이상 첨가하여야 내오존노화성이 양호하게 된다고 보고하였다.

EPDM과 NR의 배합에 관한 보고는 Dunn²⁵⁾ 등에 의해 보고되어졌다. 그 배합물들은 NR 자체에 비해 내오존노화성이 좋고 PVC로 개질된 NR보다 내유성이 나빠지긴 하지만 우수한 저온물성을 가졌다. Bergstrom²⁶⁾은 가교속도가 빠른 EPDM과 NR 고무를 30:70으로 배합하였더니 7년 정도 노출시킨 후에도 내오존성이 어느 정도 유지되었다고 보고하였다. Khanin²⁷⁾ 등은 EPDM에 의해서 생기는 내오존성은 nitrile과 다른 고분자들이 EPDM과의 부분적인 상용성으로 인해 저함 표면층을 형성할려는 경향에 기인한다고 설명하였다.

4.6 열가소성 Polyester

현재 상품화된 유일한 이 계통의 고무는 Hytrel (Dupont 상품명)이다. 이것은 terephthalate es-

Table 9. Hytrel의 옥외폭로에 의한 내후성

형	환경	년평균 온도 (°C)	폭로 기간 (년)	% 원래의 기계적 물성유지		
				인장강도	파단신장율	100% modulus
천연	열대의 습지	23	1	34	64	75
	열대의 건조지	27	1	5	1	5
	온대지방	11	2	33	59	83
천연+ 1.1% 카아본블랙	열대지방(습지)	23	1	82	85	93
	열대지방(건조지)	27	1	89	87	97
	온대지방	11	2	101	101	103

ter, polyether glycol과 짧은 사슬의 diol로 구성된 선형 열가소성 폴리에스테르로 PU 고무의 Adiprene 영역과 유사한 물리적 특성을 가지고 있다.

Hytrel은 열가소성 고무이기 때문에 재래의 열가소성 수지들과 같은 성형이나 압출이 가능하다.

자연 상태로 노출되어질 때 내후성은 좋지 않지만 카아본 블랙을 1%만 첨가해도 훨씬 안정해진다. (Table 9)

Hoeschele는 공중합이 가능한 입체 장애가 큰 amine계 안정제를 사용해 천연 고분자를 안정화하는 연구를 행하였고²⁸⁾ 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydropiperidine으로부터 유도된 UV 안정제를 사용해 천연 고분자를 안정화 시키는 연구 결과도²⁹⁾ 보고되어 있다.

5. 공기 가열 촉진 노화 시험

대부분의 고무들은 내후성의 영향 외에도 저장중에 물성이 변화하게 된다. 따라서 고무 사용자들이 직면하게 되는 중요한 문제는—얼마나 오랫동안 가황고무를 저장해야 하는지, 그리고 원 제품의 물성을 그대로 유지하는지를 결정하는 것이다.—이미 알려진 한 접근방식은 영국과 호주에 있는 창고에 테스트 하고자 하는 시료를 box에 넣어 20년간의 수명을 측정하는 RAPRA 방식인데 이는 너무 오랜시간을 필요로 한다.

또 다른 접근 방법은 사용 수명 문제에 대한 해답을 줄 수 있는 촉진 시험을 개발하는 것이다.

많은 고무들이 색깔이 흑색이고, 그로 인해 자외선에 의한 열화에는 민감하지 않기 때문에 중요한 품질저하의 원인은 열에 의한 산화로 주장되어진다. 따라서 촉진 온도에서의 공기가열노화 시험은 합리적인 접근 방식인 것으로 여겨진다. 이러한 접근 방식의 기본은 고온에서 고무를 노화시키고 그때 일어나는 물성 변화들을 Arrhenius 방정식에 적용하는 것이다.³⁰⁾ 또한 Thomas³¹⁾ 등에 의해 시도된 주목할 만한 방법이 있다. 그것은 촉진 노화시험의 하나로 고온에서의 응력 완화 시험법을 확립하는 것이다.

Anda와 Hazelton³²⁾은 자연 재료와 공기가열촉진 노화시킨 재료사이의 변형에너지 분율(fractional strain energy)사이의 선형의 상호 관계를 제안하였다. 변형에너지분율(TE)_f는 다음과 같이 정의된다.

$$(TE)_f =$$

$$\frac{\text{노화후의 인장강도} \times \text{노화후의 파단신장율}}{\text{노화전의 최초 인장강도} \times \text{노화전의 최초 파단신장율}}$$

Bergstrom⁶⁾은 이 방법을 확장시켜 자연 기후에서 고무를 10년 동안 실험한 결과와 100°C에서 14일 동안 고무를 노화함으로써 얻은 변형에너지분율 값이 거의 유사하다는 결과를 보여주는 그래프를 그렸다.

그러나 두께나 확산 같은 인자들과 고온에서는 상온에서는 중요하지 않을 반응이 일어난다는 사실 때문에 공기 가열 촉진 노화시험과 자연 조건하에서의 노화 사이의 상호관계는 아직도

만족스럽지 못하고 이 접근 방법을 사용할 때에는 상당한 주의가 필요하다.

6. 열화의 원인

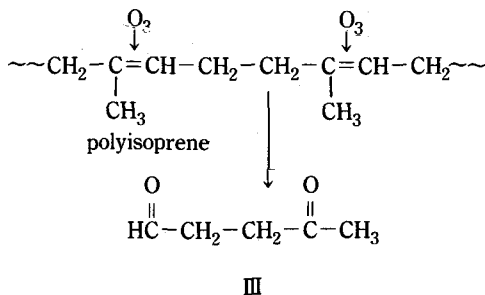
6.1 오존의 침해

고무 배합물의 오존의 침해와 그 보호는 고무 산업에 있어 커다란 관심사이다. 오존의 침해로 인해 생기는 응력 상태에 놓인 diene계 가황고무의 균열은 인장 강도를 현저히 감소시킨다.

오존은 주쇄의 불포화점과 반응하여 ozonide, polymeric peroxide, hydroperoxide, aldehyde, ester와 lactone과 같은 다양한 분해 생산물을 형성하면서 주쇄 절단을 일으킨다.

Creigee가 처음으로 alken의 오존 분해 기구를 제시하였다.³³⁾ 그는 오존이 이중결합과 반응하여 1,2,3-trioxalane을 형성하고, 이는 다시 zwitterion과 aldehyde로 분해하고 이는 ozonide로 재결합이 가능하다. ; 또 그 zwitterion은 cyclic diperoxide 이량체를 만들거나 혹은 polyperoxide로 중합이 된다.

머리-꼬리 구조의 1,4-polyisoprene과 오존의 반응에 의해 levulinaldehyde(III)가 생성된다. 이와 유사하게 머리-머리 구조의 1,4-polyisoprene은 2,5-hexanedione을, 그리고 꼬리-꼬리 구조는 succinaldehyde를 만들어낸다. 천연고무와 balata는 단지 오존의 분해로 인해 levulinaldehyde를 만드는 반면에 polyisoprene은 levulinaldehyde 외에도 2,5-hexanedione과 succinaldehyde를 만들게 되고, 이는 중합 구조의 결합으로 합성물질에 머리-머리와 꼬리-꼬리 구조가 있음을 나타낸다.



가황 고무의 오존 분해 효과를 제어하기 위하여 왁스나 내오존노화방지제가 첨가된다. 왁스는 비교적 반응성이 적으며 고무 표면에 얇은 보호막을 형성한다. 이와는 대조적으로 내오존노화방지제는 매우 반응성이 커서 오존과 결합할 뿐만 아니라 오존 분해 산물들과도 반응할 수 있다. 왁스와는 달리 내오존노화방지제는 왁스의 층이 깨어져 보호역할이 약화되는 동적(dynamic) 용도의 상품이 적합하다. 내오존노화방지제에는 urea, thiourea, dihydroquinoline와 같은 많은 형태가 있다. 오존노화방지의 보호 기구는 잘 알려지지 않았지만 다양한 이론들이 제시되었다. Scavenger 기구³⁴⁾는 내오존노화방지제가 표면으로 확산침투하여 오존과 반응한 다음 오존이 그 고무를 침해하는 것을 막는다고 가정한다. 보호막 이론³⁵⁾은 scavenger 이론과 유사하며 오존화된 내오존노화방지제 생성물이 고무 표면에 보호막을 형성한다고 알려져 있다.

세번째 제안³⁶⁾은 내오존노화방지제가 오존 분해에 의해 깨어진 고무의 주쇄와 재결합 할 수 있다는 것이고, 네번째 제안³⁷⁾은 내오존노화방지제가 zwitterion이나 ozonide와 반응하여 저분자량의 비활성 자기 차폐막을 고무 표면에 형성한다는 것이다.

6.2 광산화(Photo-oxidation)

가황고무는 특히 열가소성 수지와 비교하여 기초 고분자 외에도 많은 화학 물질이 포함되어 있다. 이러한 복잡함과 가황 고무가 거의 연구되지 않았다는 사실-특히 카아본 블랙이 충전된 물질-은 열가소성 수지에 대한 지식보다 가황 고무의 내후성에 대한 지식이 매우 부족하다는 것을 의미한다. 이런 부족한 관심에 대한 한가지 타당한 이유는 가황 고무에의 광분해로 인한 물성 저하의 효과는 수지에 대한 효과보다 일반적으로 덜 중요하다는 것이다. 때때로 고무에는 효과적 자외선 흡수제인 카아본 블랙을 많은 양 배합한다. 카아본 블랙이 충전된 가황고무는 내후성 실험에서의 중요한 과정으로서 광산화가 제거되더라도 열적 산화와 오랜 기간의 노출로 인한 화학적 열화의

중요한 원인이 되는 오존의 침해를 피하지 못한다. 카아본 블랙은 이러한 산화 과정에 대하여 적어도 두가지의 중요한 효과를 가지는 것으로 예상된다.

첫째는, 태양 아래에서 가황물의 온도를 올려 산화의 속도를 증가시키는 것이고 다른 하나는, 그것의 빠른 라디칼 scavenging 특성때문에 금지제로서 작용하기 쉽다는 것이다. 이와 유사하게 가황과정에서 형성된 많은 황물질들은 산화 금지제로서 작용할 수 있다.

광 산화와는 달리 불포화 가황물의 열적 산화에 대해서는 많은 연구가 이루어져 왔는데 특히 천연 고무와 polyisoprene의 경우 그 반응이 hydroperoxide 형성을 포함하는 free-radical 반응이라는 것이 입증되었다.³⁸⁾ 많은 고무들은 산화의 첫단계에서 기계적 성질의 급격한 변화를 보인다. 예를 들어 천연 고무는 주쇄절단의 원인인 산소를 1%만 흡수해도 유용한 탄성 성질이 없어진다. 열적 산화와 광산화는 옥외 조건하에서 많은 공통점이 있고, 가황물의 열적 산화와 가황 산화에서의 차이점을 예측할 수 있는 것은 초기 단계에서이다. 카아본 블랙이나 몇 가지 다른 흡수 촉진제를 포함하고 있지 않은 가황물이 햇볕에 노출될 때 다양한 반응이 일어난다. 이러한 것들은 가황물에 있는 화학적 결합의 성질에 의존하거나 가황물의 분광감과 파장 분포, 그리고 햇볕의 강도에 의존한다. 불포화된 고무의 분광 감도는 비교적 잘 알려져 있다. 정제된 천연고무는 태양 스펙트럼 영역의 뒷부분이고, 광에 의한 열화에 있어서 중요한 역할을 하는 것으로 생각되어지는 원자외선 영역에서 흡수가 일어난다. Bateman과 Gee³⁹⁾는 실험실에서 천연고무를 근자외선에 쬐으면 천연 고무는 산소의 화학적 흡수를 자동 촉매적으로 증가시키게 됨을 관찰했다. Bateman³⁹⁾ 등은 천연고무 분해의 가능한 기구들을 제시한 바 있다.

Morand⁴⁰⁾는 cumyl peroxide로 가교된 고무의 광에 의한 열화는 400nm 이하에서 일어나지만 황으로 가교된 고무는 가시광선을 쬐임으로써 열화됨을 보고하였다.

Morichoud⁴¹⁾는 (1) 가황물은 500nm 이상에서

는 열화되지 않는다. (2) 황으로 가교된 고무는 400~500nm에서 열화된다. (3) 340~400nm에서는 다양한 형태의 절단이 일어난다. 황결합 C-H와 C-C 결합들의 절단을 예로 들 수 있다. (4) 300~340nm에서는 모든 형태의 열화가 일어난다고 보고하였다.

Yano⁴²⁾는 polyisoprene의 광산화에 대해 유사한 결과를 얻었다. 그는 적외선 측정 방법으로 430nm 이하에서 열화가 일어난다는 것을 관찰했다. 그러나 가교 밀도의 측정으로 파장 의존성을 조사한 결과 가교 반응은 약 340nm 이하에서 일어나고 C-C의 절단과 polysulfide의 가교는 340~400nm에서 일어나고, polysulfide 가교의 절단은 400~600nm 사이에서 일어난다는 것을 지적하고 있다.

Polybutadiene 광산화의 중요한 특징은 다음과 같다 ; allylic hydroperoxide가 형성되고 alkoxy 라디칼의 분해에 의해 가교 반응이 일어나고 공액 carbonyl이 형성된다. 하지만 이 고무에서의 주쇄 절단에 대한 증거는 거의 찾을 수 없다. Polybutadiene의 광산화에 대한 반응 기구로서 carbonyl과 hydrogen 생성물을 설명하기 위해 Allen과 McKellar⁴³⁾는 적외선 분광 스펙트럼을 이용하여 연구하였다.

7. 결 론

고무는 넓은 범위의 내후성을 보이고 천연적이거나 유색의 배합물보다 카아본 블랙이 혼합된 고무가 더 양호한 내후성을 보이는 것은 의심의 여지가 없다. 배합 기술은 내후성을 극대화하는데 대단히 중요하며 적절한 배합은 원래 내후성이 좋지 않았던 고무들을 옥외 폭로에도 훨씬 적합하도록 만들 수 있다.

내후성이 양호한 고무로는 10년간 노출되어도 특성에 변화가 없는 fluorocarbon과 같은 고무들이 있다. 이러한 특수 고무의 개발도 계속되어야 할 것으로 생각된다. 본고에서 여러가지 열화기구가 거론되었지만 아직도 해결되어야 할 문제가 많이 남아 있다. 하지만 고무의 안정화에 관한 문제에

부딪혔을때 일반적인 이론을 바탕으로 반경험적인 방법을 동원하여 문제를 해결하는 것이 필요하리라고 본다.

참 고 문 헌

1. E. W. Bergstrom, "Ten year ageing of elastomeric vulcanizates in Panama, Alaska and Illinois.", Rock Island Technical Report 74-038 (1974).
2. A. L. Stokoe, *et al.*, Ministry of Defense ERDE Report 20/R/68 (1968).
3. B. Dolezel, "Die Bestandigkeit von Kunststoffen und Gummi", Carl Hanser, Munich (1978).
4. E. H. Andrews, D. Bernard, M. Braden and A. N. Gent, "Chemistry and Physics of Rubber-like Substances", ed. by Bateman, L. McLaren, London, p. 325 (1963).
5. Z. T. Ossefort, *Rubber Chem. and Technol.*, **32**, 1088 (1959).
6. E. W. Bergstrom, *Elastomerics*, 109(3), **21** (1977).
7. M. C. Gough, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.* **35**, 387 (1979).
8. D. C. Edwards and E. B. Storey, *Rubber Chem. and Technol.*, **28**, 1096 (1955).
9. D. J. Buckley and S. B. Robinson, *J. Polym. Sci.*, **19**, 145 (1956).
10. G. L. Lake, *Rubber Chem. and Technol.*, **43**, 1230 (1970).
11. P. Lewis, Natural Rubber Technology, Part 1. Malayan Rubber Producers Research Association, Hertford (1972).
12. R. C. Moakes, *RAPRA members J.*, July/Aug., p. 57 (1975).
13. R. C. Moakes, *RAPRA members J.*, Sept/Oct., p. 77 (1975).
14. A. L. Stokoe, Ministry of Defense ERDE Tech., Note 51(1971) and ERDE Tech. Report 2/R/68 (1968).
15. D. W. Cumberland, DuPont Report SD226.
16. P. Dunn and S. J. Hart, IRI Australian Section Convention, Sept.(1968).
17. A. E. Juve and M. G. Schoch, *ASTM Bull.* (1954).
18. B. Brockenbrow and A. L. Stokoe, Ministry of Defense PERME Memo. 7 (1977).
19. DuPont Elastomer Handbook, 19, 10(1979).
20. J. J. Verbanc, Developments in Polymer Stabilization-4, ed. by G. Scott, Applied Science Publishers, London, p. 262(1981).
21. R. D. DeMarco, *Rubber Chem. and Technol.*, **52**, 173 (1979).
22. J. J. Verbanc, *ibid.*, p. 277
23. M. J. Nix, *Eur. Rubb. J.*, **157(6)**, 27 (1975).
24. E. W. Bergstrom and Z. T. Ossefort, *Rubber Age*, **101(9)**, 47(1969).
25. J. R. Dunn, D. C. Coulthard and H. A. Pfisterer, *Rubber Chem. and Technol.*, **51**, 389 (1978).
26. E. W. Bergstrom, U. S. NTIS Report ADAO-29-732.
27. S. E. Khanin, L. B. Angert, L. N. Chechetkina and A. A. Lapshova, *Int. Polym. Sci. Tech.*, **6(2)**, 8 (1979).
28. G. K. Hoeschele, U. S. Patent 4136090 (1979).
29. Japanese Patents 7724255, 7719753, 7794351 (1979).
30. P. B. Lindley and S. C. Teo, *Plastics and Rubber Mat. and Appl.*, **2**, 82 (1977).
31. D. K. Thomas, R. Sinnot and J. Day, Ministry of Defense RAE Tech., Report 67118 (1967).
32. R. S. Anda and D. R. Hazelton, Proc. 105th ACS Rubber Div., Totonto (1974).
33. R. Creigee, *Rec. Chem. Prog.*, **18**, 111 (1957).
34. S. D. Razumovskii, and L. S. Batashova, *Rub-*

—————〈75page에서 계속이어짐〉

손쉬운 수단으로 解決될 問題가 아니다. 이것을 證明하기 爲하여 某 타이어社의 新入社員 教育用 팜플렛에 타이어 카카스 實用配合의 택키네스 特性 要因圖라는 것이 실려 있어서 引用하겠다 (그림 11-51).

과연 最高 고무技術陣을 자랑하는 타이어社에서 빈틈 없이 짜여진 特性 要因圖라 엉터리 풀나기 配合師는 눈이 돌아 氣絶할 지도 모르겠다. 要컨데 配合의 修正 따위만으로 解決될 問題가 아니라는 것을 알아 차려야 하겠다. 卽 實驗計劃法에 依한 各 要因의 統計的 整理 追求라는 큰 일과 連繫된다.

그러나 中小고무工場에서의 現實的인 問題는 早急히 配合를 修正하여서라도 絶迫한 高비를 헤치고 나가야 할 必要에 마주치는 境遇가 意外로 많다. 私流인 泰然自若式 配合 以外에, 내나름의 坎井注射的 處方은 앞에서 이야기하였지만 先輩로 부터 배운 原料고무 10% 儼셈이다. 加黃

系나 其他는 그대로 두어도 괜찮다. 卽 配合(의 質) 低下에 依한 밸런스 增加의 原理(?)에 지나지 않지만 내 經驗上 特效가 있다고 믿는다. 그리고 내 發見인데 良質 再生고무 10% 儼셈도 有效하다는 것을 아울러 적어 둔다. 不良이 解消되면 곧 配合은 原來의 것으로 되돌리는 것을 잊으면 안된다. 그러나 再生고무 儼셈 算法은 되돌림이 안되는 缺點이 있다. 그러나 重症의 修正配合으로는 儼셈보다도 效果的이다.

以上 어수선하게 實用配合의 要領 비슷한 이야기를 張皇히 말씀드렸는데, 快活한 性格 탓인지 아니면 68歲翁의 抵抗 탓인지 참말로 부끄러운 內容이 되버린 것 같다. 正則的인 基礎配合만을 되풀이하고 있는 學究的 技術者 諸君을 妙한 속임수의인 엉터리配合으로 招待하는 것 같은 邪道 配合談義에 빠져들었는지 모르겠지만 이것이 實用 고무配合이라는 것의 本質이고 正體인지도 알 수 없다.

〈52page에서 이어짐〉

- ber Chem. and Technol., 43, 1340 (1970).
35. E. R. Erickson, R. A. Bernstien, E. L. Hill and P. Kusy, *Rubber Chem. and Technol.*, 32, 1062 (1959).
 36. O. Lorenz and C. R. Parks, *Rubber Chem. and Techno.*, 36, 194 (1963).
 37. L. D. Loan, R. W. Murray and P. R. Story, *J. Inst. Rubber Ind.*, 2, 73 (1968).
 38. F. R. Mayo, *Ind. Eng. Chem.*, 52, 614 (1960).
 39. L. Bateman, and G. Gee, *Proc. Roy. Soc.*, A195, 376 (1948).
 40. J. L. Morand, *Rubber Chem. and Technol.* 47, 1094 (1974).
 41. J. P. Morichaud, *Rev. Gen. Caut. et Plast.*, 43, 1615 (1966).
 42. S. Yano, *Rubber Chem. and Technol.*, 54, 1 (1981).
 43. N. S. Allen and J. F. McKellar, *Photochemistry of Man-made Polymers*, Applied Science Publishers, London, p. 117 (1979).