

## 老 化 防 止 劑 (II)

白 奉 基 編 譯

고무의 劣化

고무의 老化防止機構

고무用 老化防止劑

亞磷酸鹽

### 光 및 風化

光은 表面에서의 酸素의 作用을 活性化시켜서 元 고무의 性質과 物理的 性質이 다른 酸化고무膜을 形成시킨다. 이 薄膜은 水蒸氣 및 熱의 作用을 받아 Cracking (잔금이 가는 것) 및 Alligatoring(악어가죽모양)이 된다. 이 酸化層은 擴大되어 熱을 받거나 乾燥시키면 縮少된다. 終局에 가서 酸化層을 씻어버리면 充填劑가 露出된다. 이 露出된 充填劑는 문질러 없앨 수 있으며 Chalking(분필칠을 한 現象)이라 하는 現象이 된다. 光에 依한 大部分의 老化는 紫外線에 依하여 일어난다. 同時에 이 紫外線은 고무에 混入되어있는 酸化防止劑의 破壞를 促進시킨다. 光老化的 一般的인 現象은 고무表面을 Stiffening(硬化)하는 것이다. 不透明性 充填劑, 耐候性 薄膜의 塗裝 또는 化學藥品의 使用(一般的으로 Phenol 또는 Ketone類)으로 光老化 및 風化에 依한 老化를 防止할 수 있다.

### 原子放射

物理的 性質에 影響을 주는데 있어서 放射에 依한 고무의 劣化는 熱老化的 境遇와 大端히 恰似하다. 放射處理後의 抗張力의 低下 및 Modulus의 增加는 熱老化시킨 SBR의 變化와 비슷하다. 放射에 依한 고무의 劣化의 正確한 機構는 아직까지 밝혀지지 않

고있다. 그러나 劣化가 일어나는 過程은 알려져 있다. 高度의 에너지를 가진 電子나  $\gamma$ -線이 고무에 浸入해서 고무分子와의 衝突로 더 많은 電子가 生成되어 第2次 電子가 된다. 이와같은 作用을 되풀이하면 많은 이온과 基가 고무에 生成된다. 이들 이온과 基의 繼續的인 反應으로 鎖切斷 또는 架橋에 依한 劣化가 일어나는 것이다. 架橋反應은 大部分의 고무에 對하여 널리 일어나고 있다. 鎖切斷反應은 Methylene 團(Polyisobutylene, Methyl methacrylate 등)과 關係되는  $\alpha$ -水素가 없는 고무分子와 일어난다.

放射에 依한 劣化로 揮發性 物質, 水素 또는 炭化水素개스가 生成된다. 이들 生成物로 因하여 高度의 放射作用을 받은 고무에는 氣泡가 생긴다. 이와같은 現象은 高度의 放射能物質에서 短時間 또는 少量의 放射能物質에서 長時間 高무를 露出시켜도 일어나는 것이다. 여기서 일어나는 고무의 劣化는 形態에 있어서는 同一하고 그 範圍도 거의 같다.

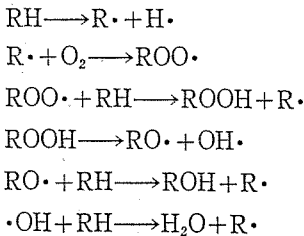
Goodrich社에서 開發한 耐放射性 老防劑中 가장 優秀한 것은 N, N'-disubstituted p-phenylenediamine이며 특히 N, N'-cyclohexyl phenyl系인 Flexzone 6H가 좋다. 고무의 劣化에 影響을 미치는 外的 因子를 論議함에 있어 亦是 고무의 劣化에 影響을 주는 大部分의 內的因子를 聯關시켰던 것이다. 여기에 다시 그 因子를 列舉한다.

- 1) 고무의 種類
- 2) 加黃의 程度 및 方法

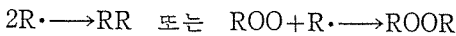
- 3) 促進劑
- 4) 配合劑의 種類
- 5) 加工 工程의 因子
- 6) 保護劑

고무의 老化防止機構

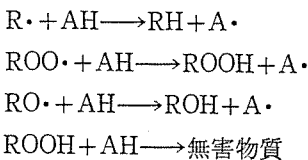
고무의 劣化機構는 自觸作用에 依한 遊離基의 鎖反應(Autocatalytic free radical chain reaction)의 하나이다. 遊離基는 熱, 光, 酸素等에 依해서 生成된다. 이들 遊離基는 다시 酸素 또는 고무와 反應해서 더 많은 遊離基와 劣화된 고무鎖를 生成시킨다.



最初의 元遊離基가 單一反應過程을 거쳐서 劣化고무(ROH)와 세계의 새로운 遊離基(R·) (自觸作用)를 形成하는 것이다. 架橋反應은 다음과 같다.



고무의 劣化範圍를 좁히기 爲해서는 鎖反應을 中斷시켜서 同時에 自觸作用을 停止시켜야 한다. 遊離基를 遮斷시키거나 또는 過酸化물을 無害한 生成物로 分解시킴으로써 이와같은 作用을 完遂할 수 있다. 實際에 있어서 酸化防止劑는 이와같은 作用을 함으로써 그 機能을 發揮하게 된다. 上述한 것을 簡略하게 要約하면 다음과 같다.



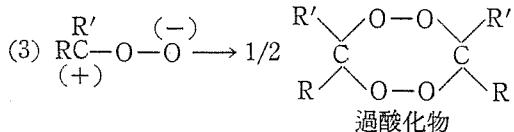
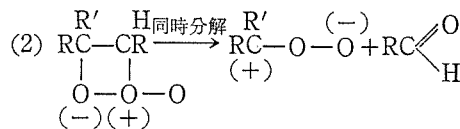
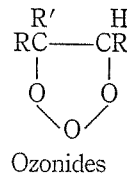
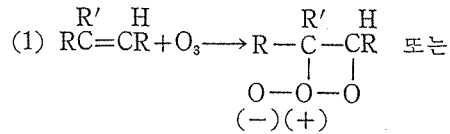
酸化防止劑의 遊離基(A·)가 鎖反應을 擴張시킬 수는 없다.

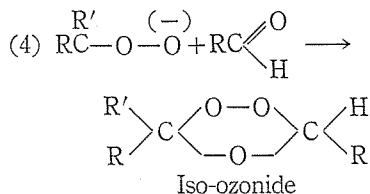
Amine系 酸化防止劑는 遊離基와 作用하여 過酸化물을 分解시킴으로써 그 本來의 役割을 하게 된다. 그러나 Phenol系 酸化防止劑는 遊離基가 줄어들거나 또는 鎖의 停止에 依해서 一次的으로 反應을 하게 된다. Horner는 亞磷酸鹽은 ROOH와같은 遊離過酸化물과 쉽게 反應해서 ROH 및 磷酸鹽을 生成한다는 것을 證明하였다.

酸化防止劑의 作用機構에 對하여 Boozer는 보다 더 仔細한 說明을 하였는데 그에 依하면 酸化防止劑와 遊離基間에는 錯化合物이 生成된다고 假定하였다. 이 錯化合物은 分解되어 無害物質이 된다.

酸化的 自觸作用性 때문에 初期의 單一遊離基가 短時間에 數百個의 다른 遊離基를 生成시킨다. 酸化初期에 存在하는 少量의 酸化防止劑는 고무에 對하여 보다 큰 保護役割을 한다.

오존에 依한 고무의 劣化機構 및 酸化防止劑에 依한 고무의 劣化防止機構는 酸素에 依한 劣化的 境遇처럼 完全히 밝혀지지않고 있다. 이 分野의 研究가 아직도 繼續中에 있다. 다음은 오존劣化 및 이의 防止에 對한 機構를 說明한 것이다.

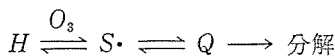




生成된 過酸化물 및 Iso-ozonide 는 不安定하  
고 加水分解 및 다른 型態의 分解에 依하  
여 鎖切斷을 일으키게 된다. 酸化防止劑에  
依한 고무의 老化防止는 一種의 表面現象이  
다. 모든 고무製品에 쓰이는 酸化防止劑는  
오존이 浸入하는 고무表面에 移動할 수 있는  
機能을 가지고 있어야 한다.

酸化防止는 初期에 Ozonide 의 生成을 防止  
하거나 또는 Ozonide 이 他物質로 分解되는것  
을 防止함으로써 이루어질 수 있다.

Michaelis 및 그의 共同研究者들은 다음과  
같은 老化防止機構를 假定하였다.



여기서 H는 酸化防止劑의 Hydroquinone 型  
이고 S·는 Semiquinone 또는 單一電子酸化型  
이며 Q는 Quinone 型을 意味한다. Michaelis  
는 Ozone 대신에 臭素를 酸化劑로 使用하여  
N,N'-diphenyl-p-phenylenediamine 과같은 非酸  
化防止劑가 不安定性 S·型을 가지고있는 反  
面 P-phenylene-diamine 系의 모든 N,N'-dialkyl  
型은 安定된 S·型을 가지고 있다는 것을 證  
明하였다. 耐오존性機構는 S·型을 만들기 爲  
한 오존의 反應이라고 생각할 수 있으며 이  
S·型은 고무過酸化物 또는 Iso-ozonide 와 反  
應해서 Q型을 生成해서 鎖分裂을 防止하는  
것이다. S·型은 安定하므로 恒常 多少의 濃  
度を 維持하고 있는 것이다. 그 結果 H와  
S·型은 完全히 使用되어 酸化防止機能이 停  
止되는 것이다.

고무에 對한 Wax 類의 老化防止機構는 단  
지 表面에 오존不透過性層을 形成하는 것 뿐

이다. 이 層이 一旦 破壞되면 오존은 急하  
作用하게 된다.

### 고무用 老化防止劑

고무用 主要 酸化防止劑 및 耐오존劑는 다  
음 세가지로 分類된다.

- 1) 二級 Amine 系  $\begin{array}{l} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{NH} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$
- 2) Phenol 系  $\text{R}(\text{OH})_x$
- 3) 亞磷酸鹽  $(\text{RO})_3\text{P}$

Amine 系 酸化防止劑는 고무用 老化防止劑  
로서는 大端히 重要な 位置에 있다. 이 Amine  
系는 強力한 酸化防止劑이기는 하지만 變色  
및 汚染性이 있다. Phenol 系는 酸化防止効果  
가 弱하지만 本質적으로 非汚染性이다. 亞磷  
酸鹽은 SBR 用 安定劑로 쓰인다.

### Amine 類

#### Monoamines

1) Diaryl amine 에는 두가지 即, Phenyl-  
naphthylamine 및 Diphenylamine이 있다.

Phenyl- $\alpha$  및  $\beta$ -naphthylamine 老化抵抗性 및  
耐屈曲性이 優秀해서 널리 使用되고 있다.  
PBNA 는 SBR 및 Butyl 고무의 安定劑로 많  
이 쓰인다. PBNA 는 1.5 部 以上 使用하면  
噴出하는 傾向이 있다. 天然고무에 使用하였  
을 때 이 老防劑의 特性은 다음과 같다.

酸化에 依한 老化抵抗性	優秀
熱老化에 對한 抵抗性	優秀
耐屈曲性	優秀
耐金屬老化	普通
汚染性	劣等

Diphenylamine 自體는 하나의 좋은 酸化防  
止劑이기는 하지만 揮發性이 크기 때문에 이  
物質의 誘導體를 使用하게되는 것이다. Dip-  
henylamine 의 Para 位置에 있는 Alkoxy 또  
는 Alkenoxy 團을 導入하면 耐屈曲性이 優秀

한 物質이 된다. Thermoflex(dimethoxy) 및 Agerite Hipar(Isopropoxy)의 混合物은 上述한 物質의 좋은 例이다. 이 種類에 屬하는 老化防止劑의 特性은 다음과 같다.

酸素에 依한 耐老化性	優秀
耐熱性	中位
耐屈曲性	아주優秀
耐金屬老化	不良
汚染性	不良

Diphenylamine 誘導體中 다른 分類에 屬하는 것은 Octyl 나 Nonyl 團을 가진 Para 位置를 Alkyl 化시킨 것이다. Stalite, Octamine 및 Polylyte 가 여기에 屬하는 老化防止劑이다. 이 配合劑는 Neoprene 에 쓰이며 그 性質은 다음과 같다.

耐酸素老化	中位
熱老化	中位
耐屈曲性	普通
耐金屬老化	不良
汚染性	普通

2) Aldehyde 및 芳香性 : 一級 Amine 의 反應生成物은 고무用 老化防止劑로서 最初로 開發된 것이다. 이들 老化防止劑中 現在 使用되고 있는 것은 VGB, Antox 및 Agerite resin과 같은 Aldehyde 와 Aniline 및 Naphthylamine 의 反應生成이다. 이들 老防劑의 特性은 다음과 같다.

耐酸素老化	普通
耐熱性	優秀
耐屈曲性	不良 乃至 普通
耐金屬老化性	不良
汚染性	不良 乃至 普通

3) Aniline 이나 置換 Aniline 을 Acetone 과 反應시키면 고무에 여러가지 物理的 性質을 賦與하는 物質이 生成된다. Flectol H 나 Agerite resin D 와 같은 Aniline 과 Acetone 의 反應生

成物은 Alkyl 化시킨 Diphenylamine 과 비슷하다. Santoflex DD(P-dodecyl) 또는 Santoflex AW(P-ethoxy)와같은 Para 位置 置換生成의 Aniline 은 그 性質이 PBNA 에 가깝다. Santoflex AW 는 大端히 強한 耐오존性을 가지고 있다. 이들 老化防止劑의 性質은 다음과 같다.

	Aniline 生成物	Aniline 置換生成物
耐酸素老化	優秀	優秀
耐熱性	優秀	大端히 優秀
耐屈曲性	不良	大端히 優秀
耐金屬老化性	普通	普通
汚染性	普通	不良

4) Acetone 과 Diphenylamine 및 PBNA 와의 反應生成物에는 두가지 種類의 Amine 系 酸化防止劑가 있다. Betanox Special(PBNA) 및 Aminox(DPA) Flectol H 型의 配合劑이며 DPA 및 Acetone 의 反應生成物인 BLE 및 BXA 도 PBNA 의 分類에 屬한다. BLE 는 SBR 의 安定劑로서 널리 使用되고 있다. 이 系統의 老防劑는 다음과 같은 特性이 있다.

耐酸化老化性	優秀
耐熱性	大端히 優秀
耐屈曲性	普通 乃至 優秀
耐金屬老化性	普通
汚染性	不良 乃至 普通

**Diamine 類 老防劑**

Diamine 系 老防劑는 세가지 種類가 있는데 모두 P-phenylenediamine 에서 誘導된 것이다. N,N'-diphenyl-p-phenylenediamine 은 耐屈曲龜裂老防劑에 쓰이는 다른 老防劑와의 混合配合劑(Flexamine, Akroflex C 등)로 널리 使用되고 있다. 이 老防劑의 使用量은 고무에 對한 溶解性이 制限되어 있기 때문에 天然고무에는 0.35%, 그리고 SBR 에는 0.7% 가량

使用한다.

Phenyl 團(Agerite white)에 Dinaphthyl 團을 置換시키거나 또는 Phenyl 團中の 하나(Aranox)에 p-tolyl sulfonyl 團을 置換시키면 汚染성이 적은 老防劑가 生成된다. 그러나 耐屈曲性は 顯著히 減少된다. Aranox는 Neoprene 고무의 耐熱性を 增加시키는데 많이 쓰이고 있다. 또 上述한 두가지 生成物은 耐銅毒性 老防劑로서 쓰인다.

Phenyl 基中 하나 또는 두개가 Alkyl 團으로 置換되면 耐오존성이 優秀한 老防劑(4010, Flexzones, UOP 및 OZO)가 生成된다. 耐屈曲性は 若干 低下되지만 餘他 老防性は 그대로 있다.

Diamine 系 老防劑의 特性은 다음과 같다.

耐酸素老化	優秀
耐熱性	優秀
耐屈曲性	普通 乃至 優秀
耐金屬老化性	優秀 乃至 大端히 優秀
汚染性	普通 乃至 大端히 不良

**Phenol 類**

Phenol 系 老防劑는 老化特性이 Amine 系 보다 弱하며 耐屈曲性도 弱하다. 이들 老防劑는 主로 汚染성이 낮은 配合고무에 쓰인다. 이 目的으로 쓰이는 老防劑로서 Phenols 및 Naphthol이 있으며 이것들은 酸性이기때문에 加黃을 遲延시킨다. 이 때문에 고무用 Phenol 系는 Alkyl 化시킨 것이다. Phenol 系中 가장 簡單한 것은 Isobutylene 으로 Alkyl 化 시킨 것(Deenax, Paranox, Ionol 等) 또는 Styrene 으로 反應시킨 것(Wingstay S, Agerite Spar, Styphen 等)이 있다. Stabilite white 도 이 中에 屬한다.

Styrene 化시킨 Phenol 은 SBR 의 安定劑로 使用된다. 이들 老防劑의 特性은 다음과 같다.

耐酸素老化性	普通
耐熱性	不良 乃至 普通
耐屈曲性	不良 乃至 普通

耐金屬老化	不良
汚染性	아주 優秀

Alkyl 化시킨 Diphenol 系는 高價의 고무의 老防劑로 쓰인다. 이 類에 屬하는 配合劑(2246, Antioxidant 425, Agerite Superlite, Naugawhite, Santowhite powder)는 여러가지 Aldehyde 化合物로 二置換시킨 Phenol 을 縮合시킨 것이다. 이들 老防劑의 性質은 다음과 같다.

耐酸素老化性	優秀
耐熱性	中位
耐屈曲性	中位
耐金屬老化性	中位
汚染性	大端히 良好

硫化 Phenol 은 價格이나 性質面에서 Alkyl 化시킨 Phenol 이나 Diphenol 의 中間에 屬한다. 이들 老防劑는 鹽化硫黃 및 Alkyl 化시킨 Phenol(Stantowhite Crystals, L&MK)을 反應시켜서 生成된 것이다. 性質은 다음과 같다.

耐酸素老化性	普通 乃至 優秀
耐熱性	普通
耐屈曲性	不良 乃至 普通
耐金屬老化性	普通
汚染性	普通 乃至 아주 良好

Dihydroxy phenol 系 老防劑로서 代表的인 것은 Santovar A(Diamyl H.Q.) 및 Agerite Alba(Monobenzyl ether of H.Q.)이며 前者는 未加黃고무用이고 後者는 加黃고무用이다. 이들 老防劑는 老防效果가 強하지 못하고 完全한 非汚染性도 아니다.

**亞磷酸鹽**

現在 고무에 使用되고 있는 Alkyl 化 Phenol 亞磷酸鹽中 代表的인 唯一한 老防劑는 Polygard 이다. 이것은 SBR 用 非汚染性 安定劑로서 아주 優秀하고 工場에서 加工時 合成고무에 混入하면 耐熱性도 좋다.

(筆者: 本會技術課長)