

고무용 無着色 老化防止劑에 關하여

韓 東 勳※

II. 老化防止 機構

I. 머 릿 말

最近 世界的인 趨勢로 보아 天然고무의 使用量보다 合成고무의 使用量이 현저하게 增加하고 있는것은 事實이며 SBR(styrene-butadiene-rubber)는 물론 BR(butyl-rubber), EPR(ethylene-propylene-rubber), EPT(ethylene-propylene-terpolymer)와 같은 새로운 合成고무가 生産되어 점점 合成고무의 使用比率이 增加함에 따라 고무 以外의 主要副材의 使用量도 增加하여가고 있다.

이들 중 有機고무藥品인 加黃促進劑 및 老化防止劑 등은 tire를 中心으로 고무業界의 需要가 增大됨에 따라 價格面에서나 品質面에서나 良好한 製品의 生産을 望하고 있다.

여기서는 有機고무藥品 中 特히 고무製品의 最大결점의 하나인 老化를 防止하는 老化防止劑에 關하여 記述하고자 한다.

고무의 老化에 對하여 組織的인 研究가 始作된 것은 1910年代 부터 이고 지금까지 다소 연구되어 왔으나 아직 자세한 機構는 알려지지 않고 있는 實情이지만 고무内部의 二重結合 때문에 老化가 發生한다는 것은 확실히 되었으며 점차 여러가지 說이 하나로 統一되어 가고 있는 중이다.

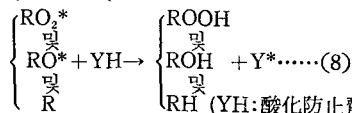
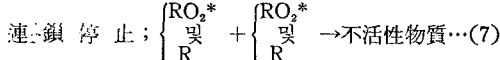
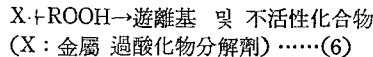
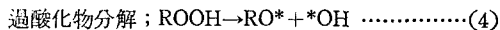
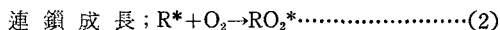
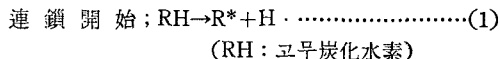
지금까지 多數의 老化防止劑가 研究 市販되고 있으며 이들 중 大多數는 amine系로서 酸化에 依한 着色이 심하여 高무를 汚染하는 결점이 있으며 phenol系의 老化防止劑가 無着色, 非汚染性으로 研究 開發되었으나 老化防止 作用面으로는 amine系에 뒤떨어지고 있어 實用的인 面으로 非汚染性 老化防止劑는 아직 얻지 못하고 있는 것 같다. 이러한 점에서 polymer의 一種인 無着色 老化(酸化)防止劑에 關하여 알아 본다는 것은 意義있는 일이라 하겠다.

老化防止劑가 어떻게하여 그 效果를 發揮 하는가를 理解하려면 우선 고무의 老化機構에 關하여 알 必要가 있다. 고무가 老化를 일으키는 原因中에는 酸素 및 ozone의 作用에 依한 것 외에 熱, 酸化觸媒, 機械的安定度, 빛, 放射線, 微生物 등이 있지만 基本的으로 酸素 또는 ozone의 作用이 없으면 아주 深한 老化는 發生되지 않는다.

따라서 酸素에 依한 老化機構와 ozone에 依한 老化機構에 對하여 說明하고자 한다.

1. 酸素에 依한 老化

酸素에 依한 老化로서 現在 定說로 생각되는 機構를 要約하면 다음과 같은 反應性遊離基에 따른 連鎖反應으로 생각된다.



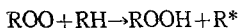
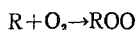
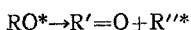
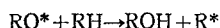
即 酸化防止劑는 過酸化物 分解 및 連鎖停止 段階에서 作用하고 (8)式에 있어서는 YH로 表示된 酸化防止劑가 發生한 遊離基인 Y*는 活性化 energy가 작기 때문에 連鎖成長을 일으키지 못하고 酸素老化作用의 進行을 中斷시킨다. 또한 連鎖停止 段階로는 RO₂*의 相互結合에 依하여 連鎖反應이 停止되어 있다고 알려져 있으나 보통 空氣中의 酸素分壓은 이 條件에 아주 近

※ 韓國타이어製造株式會社 技術部

似한 것으로 생각된다.

2. Ozone 에 의한 老化

Ozone 에 의한 老化機構에 關하여서는 Staudinger¹⁾, Criegee²⁾, Leffler³⁾ 및 Milas^{4),5)}에 의하여 ion 反應에 따른 機構가 提出되었으나 그 후 Schubert 및 Pease⁶⁾⁷⁾⁸⁾에 의하여 다음과 같은 radical 機構가 提唱되었고 現在는 後者の 說이 有力하다고 생각된다.



Schubert⁹⁾ 등은 酸素에 의한 酸化에 있어서도 恒常微量의 ozone 이 存在하고 이 ozone 이 開始劑가 되고 있다고 하며 smoke 의 發生에 關한 最近의 研究¹⁰⁾¹¹⁾에 의하여 空氣中の 炭化水素가 酸化作用을 받을 때 ozone 이 發生하는 것으로 알 수가 있다.

3. 老化防止의 作用別 分類

老化防止劑는 다음 2 가지로 大別할 수 있다. 즉 連鎖開始를 防止하는 것과 連鎖成長을 防止하는 것이다.

但 phenothiazine 과 같이 過酸化물을 分解하여 連鎖開始를 抑制하는 以外에 遊離基의 acceptor 가 되어 連鎖反應을 抑制하는 것도 있고 連鎖開始防止劑와 連鎖成長 防止劑등을 明確히 區別할 수 없는 경우도 있다. 한편 ozone 老化防止劑를 作用別로 分類하는 試驗은 아직도 未開拓 分野이긴 하지만 그것을 老化機構로 생각하여 酸化防止劑와 같은 모양으로 連鎖開始 및 成長을 防止하는 것으로 分類할 수 있는 것이다. 그러나 ozone 老化防止劑로는 連鎖成長 防止劑 보다는 過酸化물 分解劑와 같은 連鎖開始 防止劑가 훨씬 效果가 크다는 것을 우리는 觀察할 수 있다.

i) 連鎖開始 防止劑

다음의 3 가지로 分類할 수 있다.

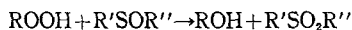
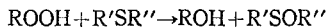
a) 紫外線 吸收劑

紫外線을 吸收하여 遊離基의 生成을 防止하는 것으로서 salicylic acid, 2-hydroxy-benzophenone 과 같이 隣接한 水酸基의 水素와 carbonyl 基의 酸素가 水素給合을 이르게 紫外線 energy 를 吸收하는 것으로 생각된다.

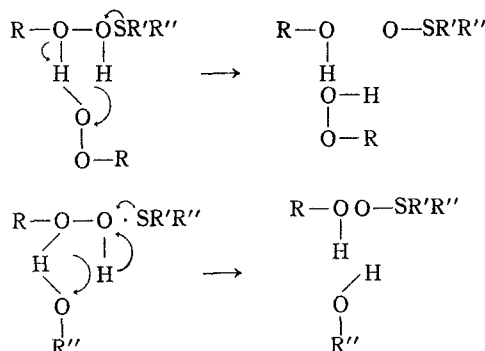
b) 過酸化물 分解劑

過酸化물 分解劑는 連鎖開始 및 連鎖成長 過程을 거쳐서 生成되는 hydroperoxide ROOH 를 連鎖成長 時 얻을 수 없는 安定한 生成物로 變하게 하여 連鎖停止를 시키는 것으로서 分子中에 S, P 및 Se 등을 含有하

는 것, 例를 들어 mercaptane 類, 黃化 dialkyl, 黃化 olefin, dithio 磷酸亞鉛, phenothiazine, thiazole 類, dithiocarbamate 類, 有機phosphine化合物, phosphate 化合物, β -carbonyl sulfite 類 등이 過酸化물 分解劑로서 알려져 있다. 이들 分解劑의 作用機構에는 諸般學說이 구구하나 다음과 같이 생각된다.



아마도 다음과 같은 過酸化물들의 酸素 引出機構로도 생각된다.¹⁰⁾



또한 過酸化물 分解劑의 移動은 接觸의 作用하는 것으로서 過酸化물 分解反應의 觸媒라는 說도 있다.¹¹⁾

金屬의 存在에 의한 過酸化물의 分解에 對하여는 金屬이 觸媒 역할을 한다고 생각된다.

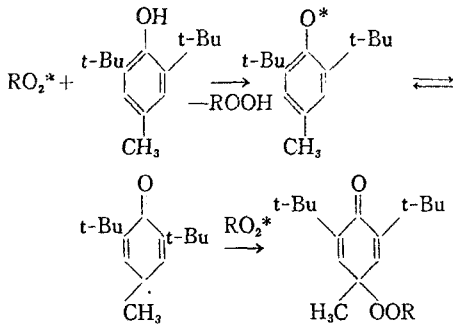
c) 金屬 不活性化劑

前述한 式(6)의 反應에 있어서 過酸化물 分解劑로서 移動한 金屬을 不活性化하는 것으로서 金屬에 配位하여 그 redox 電位를 變更시키는 物質, 例를 들어 有機 phosphine 化合物, phosphate 化合物, EDTA, 8-hydroxy quinoline(8-quinolinol; oxine) 및 mercapto-benzimidazole 등이 여기에 屬한다.

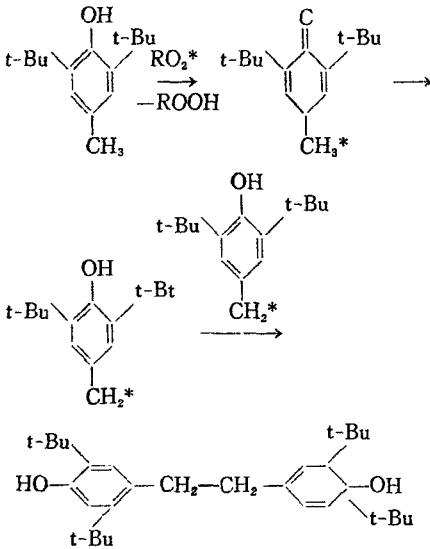
ii) 連鎖成長 防止劑

老化防止劑로 보통 사용되고 있는 phenol 系 化合物 및 amine 系 化合物, 特히 2級 amine 系 化合物은 어느 것이나 連鎖成長 防止劑이다. 그러나 amine 系 化合物은 連鎖成長 防止能力 外에 다른 過酸化물 分解能力도 가지고 있다고 생각된다.¹²⁾

이들 連鎖成長 防止劑에 對하여는 連鎖開始 防止劑와 같이 자세한 作用別 分類는 하지 못하고 있으나 phenol 類 및 amine 類의 連鎖成長 防止劑에 對하여는 C. E. Boozer, G. S. Hammond 등의 研究가 있고¹³⁾ 현재 널리 使用되고 있는 無着色 老化防止劑인 2,6-di-*t*-butyl-4-methyl phenol 은 RO₂*를 反應시켜 安定한 2- 또는 4-peroxy cyclo-hexadienone 을 生成하여 連鎖停止를 行하는 것으로 報告되어 있다.



R. F. Moore, W. A. Waters¹⁴⁾ 및 C. D. Cook¹⁵⁾ 는 그 후 다음과 같이 coupling 反應이 일어나고 生成된 bisphenol 型 副產物이 強力한 酸化防止 效果를 나타내는 것으로 인정되고 있다.

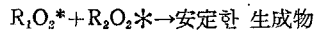
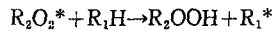
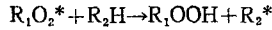


또한 前述한 式(8)의 反應 및 以上の 反應에 있어서 는 RO₂에 의한 水素引出 反應이 行하여 진 것으로 假定하고 Kuzminskii 등의 結果도 이것을 支持하고 있다.¹⁶⁾ 그러나 最近에는 酸化防止劑 YH와 RO₂*에 먼저 電子移動이 일어나고 다음에 YH의 水素가 proton의 形態로 離脫하여 附加되어 ROOH를 發生한다는 說이 가장 有力視 된다. 卽 Hammond¹⁷⁾에 依하면 水素原子의 引出이 酸化防止反應을 일으키는 가장 빠른 段階가 아니고 RO₂와 酸化防止劑 사이에 π-complex가 生成되는 段階가 가장 빠르다고 한다. 電子 spin 共鳴吸收(E. S. R)法에 依한 酸化誘導期間中の free radical 濃度 測定에 依하면 diphenylamine 및 phenyl-α-naphthylamine의 octadecene 中の 酸化反應이 調査된 結果 Hammond-Boozer¹⁸⁾의 機構를 支持하고 있음을 알 수 있다.

4. 酸化防止劑의 併用效果

지금까지 記述한 바와 같이 酸化反應에 있어서 連鎖 開始 및 連鎖成長의 兩過程을 同時に 抑制할 수 있는 것은 酸化防止法으로는 極히 중요한 것이라고 생각된다. 그러므로 酸化防止劑를 協力劑(synergist)와 같이 使用하는 方法이 있으나 實際로는 酸化防止劑의 併用을 말한다. 예를 들면 bisphenol과 phosphite 또는 dialkyl phosphonate를 併用하면 相乘效果가 發生한다는 것으로 Hawkins¹⁹⁾등에 依하면 carbon black과 黃化合物이 共存하는 酸化防止劑에 有效하다고 한다. 더욱이 酸化防止劑의 併用과는 若干 意味가 다르지만 co-oxidation 되는 現象도 매우 흥미있는 일이다.

이 現象은 여러가지의 有機物質이 共存하여 酸化되는 경우 連鎖成長과 함께 連鎖停止反應이 存在하여 酸化되는 것보다는 더욱 빨리 連鎖停止에 到達할 수 있다.



Co-oxidation 現象이 實際 應用되는 예는 적지만 light paraffin oil이 天然 그대로는 比較的 安定하나 이것을 分別蒸留한 脂肪族 成分 및 芳香族 成分은 각각 105배로 빨리 酸化된다는 理由는 co-oxidation 機構에 依한 것으로 생각되고 있다.

III. 既存 無着色 酸化防止劑의 性能

지금까지 고무에 使用되어 온 無着色 酸化防止劑의 性能에 關하여 各各의 長短點을 比較하고 無着色 酸化防止劑는 어떠한 性能의 것이 要求 되는가에 對하여 알아노기로 한다.

酸化防止劑는 熱老化, 機械的安定度 乃至 屈曲疲勞, ozone 老化, 日光에 依한 着色 및 龜裂發生 등 고무에는 여러가지 老化를 防止하는 性能이 要求되나 고무製品의 用途에 있어서는 特定の 酸化防止 만을 생각하면 되는 것이다.

또한 同一한 酸化防止劑라도 그것이 使用되는 고무 素材의 種類 卽 天然고무 및 合成고무의 種類에 따라 그 效果가 다르므로 使用되는 고무의 品種을 考慮하여 酸化防止劑를 選定하여야 할 것이다. 다음 表 1의 無着色 酸化防止劑를 天然고무 配合으로서 比較 試驗한 結果를 그림 1에 나타내었다.

變化率은 熱空氣 老化에 依한 加黃고무의 引張強度의 變化에서 求한 것으로서 絕對值가 적은 것일 수록 效果가 있다.

表 1. 無着色 老化防止劑의 主成分

試料番號	商 品 名 (會社名)	主 成 分 의 化 學 名
1.	Antigene S (日本住友化學)	Styrenated phenol
2.	Antigene 200 (日本住友化學)	2,6-di-t-butyl-4-methyl-phenol
3.	Antioxidant DOD (Bayer)	4,4'-dihydroxy diphenyl
4.	Antioxidant ZKF (Bayer)	Dihydroxy diphenyl-methane derivative
5.	Antioxidant 425 (A. C. C)	Bis-(2-hydroxy-3-t-butyl-5-ethyl phenyl) methane
6.	Nauga white (Naugatuck)	Alkylated phenol
7.	Nonox WSP (I. C. I)	Bis-(2-hydroxy-3- α -methyl-cyclohexyl-5-methyl phenyl) methane
8.	Blank	

IV. 新製品的의 傾向

老化防止劑 中에서 가장 效果的인 것은 amine系 化合物이나 이들 化合物은 程度의 差異는 있으나 그 自身이 放置에 依하여 着色되어 진다. 또한 老化防止劑 라도 高分子 物質에 添加되는 경우에도 같은 現象이 보 이고 또한 이들 材質과 接觸하고 있는 다른 物質에도 amine이 移動하여 汚染되는 수가 있다. 着色, 汚染 性이 없는 老化防止劑로 amine系의 代用으로 쓰이고 있는 것은 一般的으로 phenol系 化合物을 들 수 있고 多數의 化合物은 外國의 特許나 報文에서 찾아 볼 수 있다. 그러나 아직도 amine系의 老化防止劑에 匹適할 만한 老化防止 效果가 있는 것은 발견되지 않고 있다.

近年에 公告된 外國의 老化防止劑에 關한 特許나 文 獻中에서 非汚染性, 無着色性의 老化防止劑에 關한 것 을 發拔하여 最近의 傾向을 觀察하여 보면 우선 非汚 染性 無着色性의 老化防止劑를 便宜上 다음과 같이 分 類한다.

- ① amine系 老化防止劑
- ② phenol系 老化防止劑
- ③ thiourea系 老化防止劑
- ④ 其他 老化防止劑 이다.

1. Amine系 老化防止劑

amine系 化合物은 前述한바와 같이 放置에 依하여 着色하고 高分子 物質에 配合될 경우 汚染 또는 着色 된다. 한편 phenol系 化合物은 汚染性, 着色性은 없으 나 老化防止 效果가 amine系 化合物에 比하면 顯著하 게 뒤지고 있는 缺點이 있다.

酸素 및 ozone에 對한 amine系 化合物의 高分子物 質 中에서의 反應은 高分子 物質이 酸素 또는 ozone의 攻撃을 받아 遊離基가 되는 경우에 그 活性을 메어 버 리던지 또는 高分子 物質의 酸化物이나 ozone 化合物

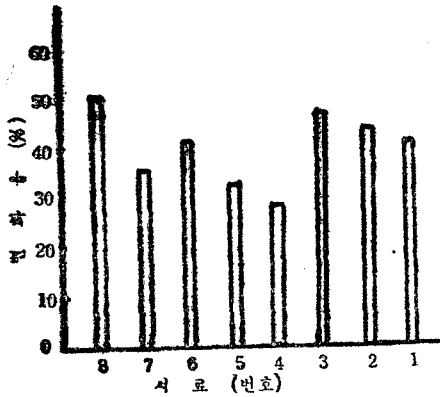


그림 1 熱老化 試驗

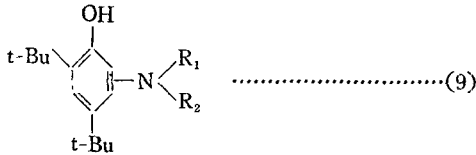
配合比

天然 고무 100.0	Sulfur 2.7
Stearic acid 1.0	Soxinol DM 1.0
ZnO 8.0	(Dibenzothiazyl-disulfide)
表面處理 CaCO ₃ 35.0	老化防止劑 1.0
輕質 CaCO ₃ 50.0	TiO ₂ 10.0
	計 208.7

이외의 다른 無着色 老化防止劑를 使用한 熱老化性, 酸素吸收性, 應力緩和, 發熱性, 屋外暴露試驗등에 依한 老化防止 效果가 檢討되고 있다.

以上の 結果로 豫想되는 여러 種類의 老化에 對하여 서나 어떤 고무에 對하여도 有效한 無着色 老化防止劑 는 아직 發見할 수가 없다. 特히 ozone 老化에 對한 效果가 卓越한 無着色 老化防止劑는 아직 開發되지 않 고 있어 그 開發이 고무工業界가 待望되는 近年의 課 題中 하나가 될 것이다.

에 作用한 物質의 分子鎖 切斷의 連鎖反應을 防止하는 것이며, 한편 phenol系 化合物은 化學的 活性을 가진 近紫外線을 吸收하는 效果가 있다. 이러한 效果上的 相違 때문에 兩方의 效果를 結친 것으로서 amino phenol 型的 化合物을 使用한 特許가 많이 나타나 있다. 高分子 化合物 中에도 二重結合을 가진 고무는 ozone의 攻撃에 對하여 아주 弱하다. 고무의 ozone 老化에 뛰어난 無變色性인 것으로서는 다음 一般式으로 나타낸 化合物이 있다.



여기서 R₁; 水素 또는 C₁~3의 alkyl 基
R₂; alkyl 및 aryl 基

이 系統의 化合物은 빛에 依하여 모두 無變色이거나 혹은 變色되어도 극히 조금 변색되어 淡色の 고무製品에도 다스 使用되며 또한 blooming 현상이 적기 때문에 多量 配合도 可能하게 된다.

一例로서 式 (10)을 고무에 配合한 結果를 表 2에 나타내었다.

이 系統의 化合物로서는 式 (10), (11), (12) 등의 化合物을 들수 있다.

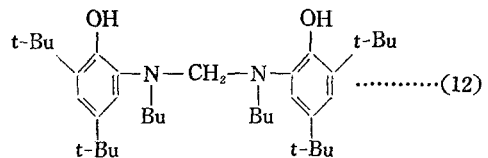
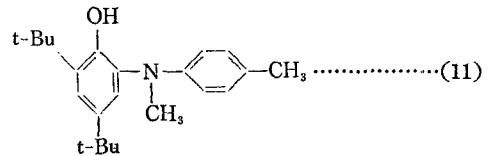
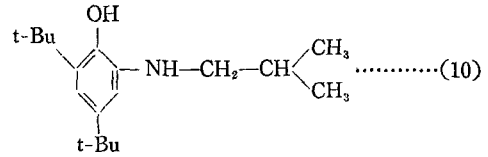
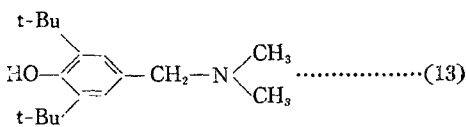


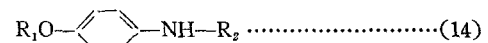
表 2 Ozone 老化試驗 結果

고 무 혼 합 물	신장율(%)		시간(hr)						
	10	20	1	10	20	30	40	60	100
Blank	10		0/0	3/2	3/2	3/2	3/2.5	3/3	3/3.5
	20		0/0	3/1.5	3/2	3/2	3/2	3/3.5	3/3
	30		0/0	3.5/1.5	3.5/1.5	3.5/2	3.5/2	3.5/2	3.5/2.5
<chem>CC(C)(C)c1cc(O)c(NCC(C)C)cc1C(C)(C)C</chem>	10		0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
	20		0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	2/1.5
	30		0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	3/1.5

또한 其他 抗 ozone 劑의 例로는 N-sec-alkyl-p-amino-phenol을 0.25~1.0% 程度로 使用하는 方法이 있으며²⁰⁾ 潤滑油, steam-turbine 油, 工業用油, 合成고무, plastics 等 여러가지 有機化合物의 抗酸化劑로서 使用되는 老化防止劑로는 3,5-dialkyl-4-hydroxy benzol amine 이 있다. 一般의으로 다음 式 (13)과 같은 化合物로 나타내고 있다.



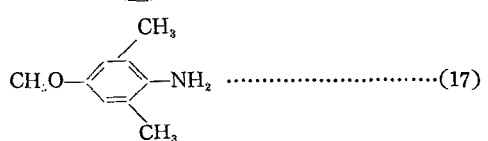
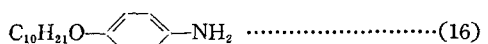
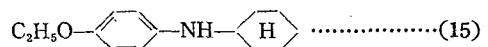
式 (14)로 나타내는 化合物도 ozone 老化에 對하여 效果的인 것이며



R₁; alkyl 基 및 aryl 基

R₂; 水素 또는 環狀 및 鎖狀 alkyl 基

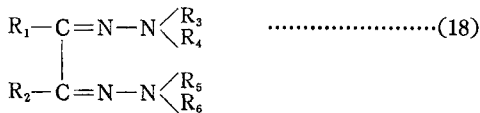
Benzene 核에 不活性 置換基가 들어가도 좋은 것으로 그 몇몇 例는 다음 式 (15), (16), (17)과 같다.



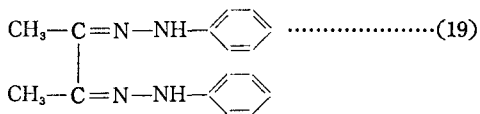
潤滑油에 天然 및 合成 고무의 抗酸化劑로서 물을 添
加시킨 pyridine 을 使用하는 方法이 있다.

3-hydroxy-naphtho[2', 1', 5, 6]-1, 2, 3, 4-tetrahydr-
opyridine 과 3, 5'-dihydroxy-naphtho[2', 1', 5, 6]-1, 2,
3, 4-tetrahydropyridine 등이다.

最近에 흥미있는 老化防止劑의 하나는 다음의 一般
式 (18)으로 나타내는 것도 알려져 있다.



이 系統의 化合物로는 耐光性이 우수하여 加黃고무
의 物理的 特性도 向上시킬 수 있다고 한다. 例를 들
면 式 (19)와 같다.

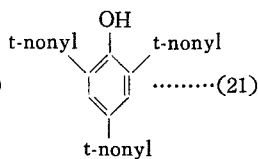
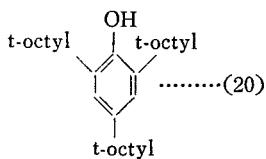


그러나 이 化合物은 屈曲龜裂防止 効果는 있으나 日
光에 쬐이면 着色되어 진다고 한다. 그러나 amine 系
의 化合物을 非汚染性, 無着色性 老化防止劑로 使用하
였다는 點에 흥미를 가질 수 있는 일이라 할 것이다.

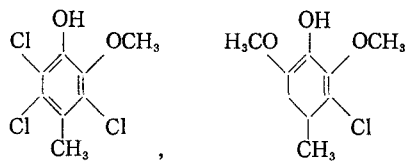
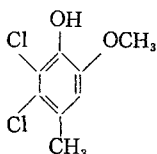
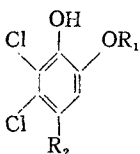
2. Phenol 系 老化防止劑

지금까지 가장 많이 使用되고 또 特許 및 文獻등에 記
載된 많은 非汚染性 無着色의 老化防止劑는 phenol 系
化合物이다. phenol 系 化合物中에는 hydroxy 基를 分
子中에 1개 갖인 것과 2개 가진 것, 즉 bisphenol 系
인 두가지로 나눌 수가 있다.

前者의 例로서는 phenol 의 2, 4, 6 位置中 1개 또는
3개가 모두 t-octyl, t-nonyl, t-butyl 및 t-amyl 基 등
으로 置換된 phenol 은 特히 一般의인 酸化防止劑로서
式 (20), (21) 등이다.

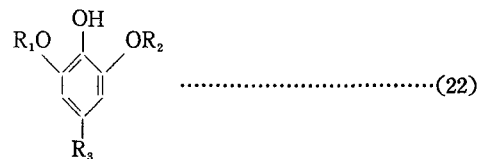


Phenol 系 化合物中에 核이 halogen 으로 置換된 다
음과 같은 것은 酸化防止 및 ozone 老化防止의 效果
도 있다.

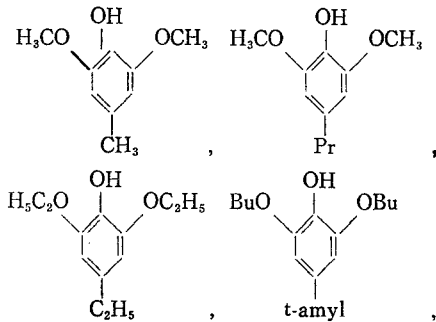


여기서 R₁, R₂ 는 C₁₋₆ 의 alkyl 基이다.

2價 phenol 인 2, 5-di-t-butyl-hydroquinone 또는 2,
5-di-t-amyl-hydroquinone 은 ozone 老化防止 能力이
있으며 1價 phenol 로도 2 및 6 位置에 alkoxy 基가
있는 化合物은 ozone 老化防止 効果가 있는것으로 式
(22)와 같은 것이다.

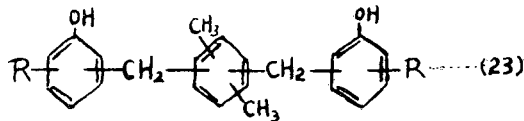


여기서 R₁, R₂, R₃ 는 C₁₋₁₂ 의 alkyl 基를 意味하며 다
음과 같은 化合物 들이다.

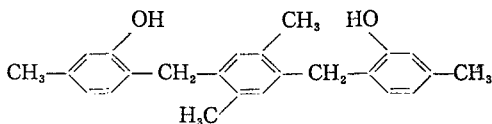


Cresol 系 化合物을 使用한 例도 相當數가 된다. alkyl
phenol 도 老化防止劑라고 하여 充分한 效果가 있으나
dicyclo pentadiene 과의 反應도 酸化防止劑로 나타나
있다.

다음은 bisphenol 系 化合物에 對하여 記述하겠다. 一
般式 (23)으로 나타낸 phenol 은 有機化合物 特히 고무
用 酸化防止劑로서 有用한 것으로 R 은 水素 또는 halo-
gen 및 alkyl 基를 말한다.

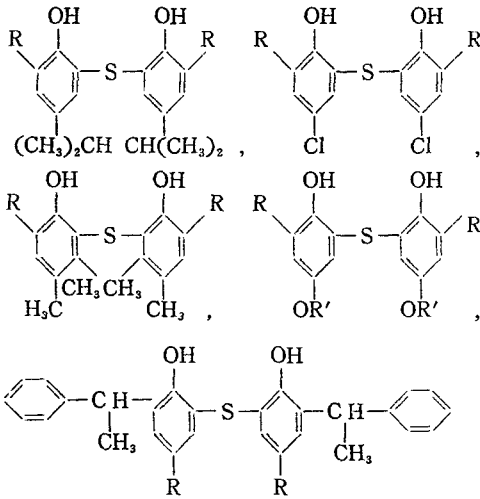


例로 2, 5-bis(2-hydroxy-4-methyl-benzyl)-1, 4-xyl-
ene 과 같은 것이다.



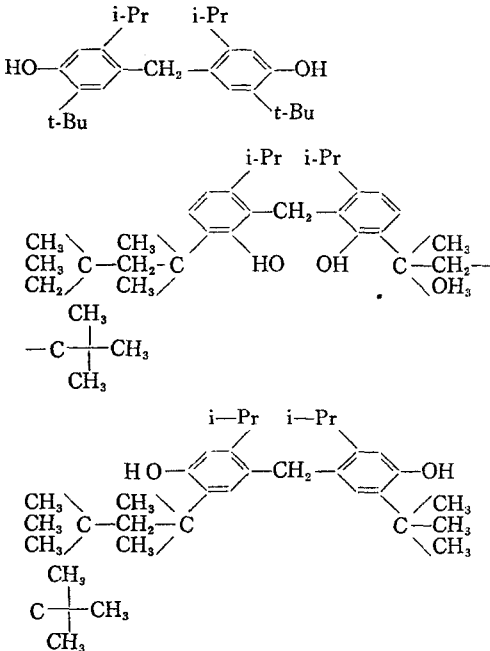
alkyl phenol 과 脂肪族 aldehyde 와의 樹脂狀反應物
은 ozone 및 酸化老化防止劑이다.

1價 phenol 을 sulfur 로 連結한 다음과 같은 化合物은 非汚染性 無着色 老化防止劑이다.

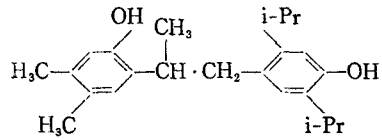
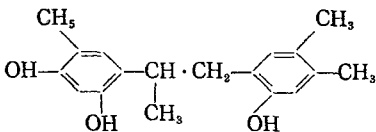


非汚染性 無着色性이 優秀한 老化防止劑로 alkane 의 bisphenol 誘導體가 最近에 많이 볼 수 있어 非汚染性 老化防止劑로 1,1-bis[3-polyalkylcarbonyl]-2,4-hydroxy-6-isopropyl phenyl] alkane 을 들 수 있다.

一例로서 methane 誘導體의 例를 든다.

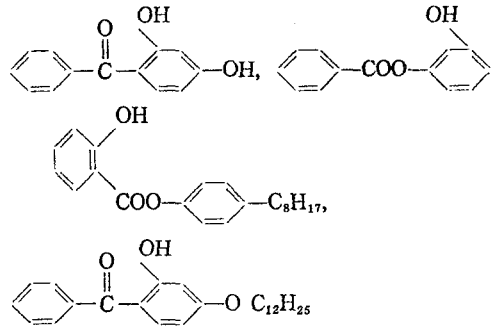


黃加黃用 酸化防止劑로는 propane 誘導體인 bisphenol 이 있다.



이들 化合物은 無着色性으로서 0.1~10% 程度가 使用되고 屈曲龜裂에 큰 効果가 있으므로 自動車用 製品에 使用되고 있다. 또한 propane 의 bisphenol 誘導體 2,2-bis(4-hydroxy phenyl)-propane 을 isobutyl 및 styrene 과 縮合한것도 非汚染性 老化防止劑로서 phenol-β-naphthyl amine 보다 좋은 效果가 있다.

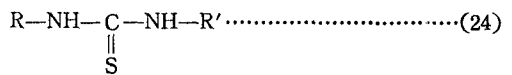
其他 純粹한 紫外線 吸收劑로서 使用되고 있는 것은 다음과 같은 化合物이 있다. (21~24)



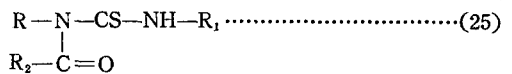
Zn-mercapto imidazole 은 銅害防止劑로 많이 使用되고 있는 것이나 bi-cyclo-pentadineyl cresol 의 重合體를 併用하면 相乘效果를 期待할 수 있다.

3. Thio-urea 系 老化防止劑

이 系統에 屬하는 老化防止劑는 式 (24)로 나타낸 2 置換 thio urea 가 가장 많다.



卽 置換基에는 di-alkyl, di-alkenyl, di-cyclo-alkyl, alkyl alkenyl, alkyl, cycloalkyl, alkenyl-cycloalkyl 이 있다. 例를 들면 無色の 耐 ozone 性이 탁월한 것으로서 di-n-butyl, di-n-octyl, di-benzol, tri-m-butyl thio urea 등이 있으며 同系統의 金屬鹽(Ni, Cd, Pb, Sn, Zn 등)은 無着色性 ozone 老化 防止劑가 된다. 式 (25)로 나타내는 N-acetyl-2-置換 thio-urea 는 ozone 老化防止의 能力을 가지고 있다.



여기서 R 및 R₁은 C₁₋₉의 alkyl基 또는 cyclopentyl, cyclohexyl 基를, R₂는 C₁₋₅의 alkyl 基를 意味한다.

몇 몇의 化合物에 對한 耐候性 試驗結果는 다음 表 4 와 같다.

表 4. Thio urea 의 耐候性 試驗配合(Natural Rubber 配合)

Compound	Dose	Natural Weathering		
		Days to initial cracking	Crack rating at 62 days	Number
Control	—	14	Severe	Numerous
Acetyl N,N'-di-i-propyl thiourea	2	14	Moderate	Few
Acetyl N,N'-di-i-butyl thiourea	2	14	Moderate	Few
Acetyl N,N-dicyclohexyl thiourea	2	31	Slight crack	No crack

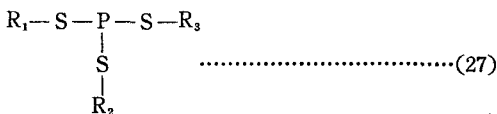
4. 其他 老化防止劑

지금까지 記述한 3 가지 이외의 것으로는 다음과 같은 化合物이 있다.

우선 有機磷化合物을 들 수 있는데 다음 式(26)으로 表示되는 化合物은 SBR 의 安定劑로 良好하다.



Phosphate 이외에 thio 亞磷酸이 有用하며 式(27)에 表示된 것은 빛과 酸化에 對하여 安定한 高分子 組成物 質을 부여하고 特히 高溫 및 低溫에서 獨特한 保護力을 가지고 있기 때문에 變色이 없다.



Peroxide 와 같은 無黃加黃 고무에 對하여서 酸化防止 能力을 發揮하는 것으로는 Zn-diisopropyl-dithiophosphate, Zn-di-t-butyl-dithio-phosphate, K-diisopropyl-dithio phosphate 등의 化合物이 있다.

有機磷 化合物 以外에 alcohol 誘導體도 優秀한 老化防止劑로 使用되는데 그 例로 다음과 같은 化合物을 polybutadiene 에 使用하면 酸化防止劑로서 우수한 效果를 가지지만 그 結果는 表 5 에서 보는 바와 같다.

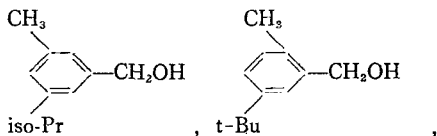
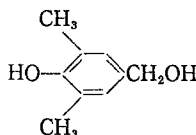
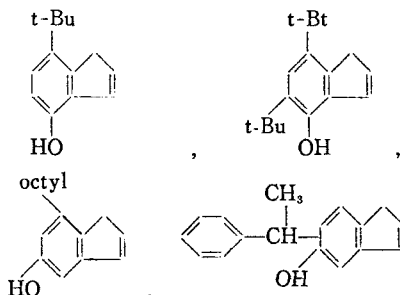


表 5

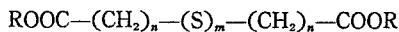
化 合 物	色		Mooney 粘度(110°C 에서 老化)			
	老 化 前	老 化 後	0 時 間	1 時 間	3 時 間	5 時 間
 CH ₃ HO-C ₆ H ₃ (CH ₂ OH)-CH ₂ OH, 1% 添加 iso-Pr	淡 黃	黃	100	95	86	74
antioxidant 2246	淡 褐 色	orange 狀 褐 色	100	93	77	66



Poly alcohol 과 化合物과의 併用도 熱老化 防止劑로서 效果的이라고 말하고 있다. 非汚染性, 無着色性으로 屈曲龜裂 및 耐熱性에 卓越한 效果가 있는것으로 다음과 같은 것이 있고



Olefin 重合體도 酸素 및 빛의 作用으로 安定化 될 수 있는 것으로 tetra-sulfite-dicarbon 酸이 있다. 이것은 特히 高溫에서의 老化 및 紫外線의 作用에 對한 老化를 防止할 수 있고 重合體의 變色이 極히 적다.



以上 近年의 特許와 文獻등에 나타난 非汚染性, 無着色性, 老化防止劑에 關하여 記述하였으나 여기에서 取扱하지 못한것 中에도 흥미있는 것들이 있으며 이들에 대한 文獻만을 紹介하는 것으로 끝이겠다.^{25~27)}

以上을 總括하면 amine 系 化合物의 훌륭한 熱老化 防

止性的 長點을 취하고 그의 缺點인 汚染性 着色性을 改善하기 위하여 分子中에 窒素原子를 amino 基 및 imino 基 기타의 形態로서 含有하는 phenol 誘導體의 開發이 行하여지고 있는 것으로 알고 있다. 또 立體障害 置換 基를 가지는 phenol 또는 bisphenol 誘導體의 研究도 계속 行하여지고 있으며 더욱 無着色 老化防止劑로 하여금 磷을 含有한 有機化合物을 使用하여 試驗하는 것도 注目할 만한 일이라고 생각된다.

V. 맺는 말

以上 고무에 對한 無着色 老化防止劑에 關하여 그 의 作用機構, 既存品の 性能, 新製品의 傾向 등에 對하여 紹介하였으나 아직 實用的으로 完全한 無着色 老化防止劑는 얻지 못하고 있는 實情이다. 그러나 特殊 用途에 對하여는 卓越한 效果가 있는 것도 있으며 고무 材料 및 用途에 따라 適切한 老化防止劑를 選擇하던 가 또는 각각의 長點만을 살려 多角的인 效果를 얻는 方法이 取해지고 있다. 周知하는 바와 같이 고무製品의 老化防止 效果는 充塡劑의 種類, 加黃促進劑와의 配合 등에 依하여 자기 性質이 다르게 되며 이러한 모든 점을 考慮하여 利用 한다면 老化防止劑는 有用하게 쓰여질 것이라 믿는다.

參 考 文 獻

- 1) H. Standinger, Chem. Ber., 58, 1088 (1952)
- 2) R. Criegee, Ann., 560, 131 (1948)
- 3) J. E. Leffler, Chem. Revs., 45, 399 (1949)
- 4) N. A. Mials, The Chem. of Petroleum Hydrocarbons, Vol. II, p. 369, Reinhold Publishing Corp., N. Y. (1955)
- 5) N. A. Mials, P. Davis & J. T. Nolan, Jr: J. Am. Chem. Soc., 77, 2536 (1955)
- 6) C. C. Schubert & R. N. Pease, J. Chem. Phys.,

- 24, 919 (1956)
- 7) C. C. Schubert & R. N. Pease, J. Chem. Soc., 78, 2044 (1956)
- 8) C. C. Schubert & R. N. Pease, J. Am. Chem. Soc., 78, 5553 (1956)
- 9) C. C. Schubert & R. N. Pease, J. Am. Chem. Soc., 78, 5553 (1956)
- 10) A. J. Haagen-Smit, et al, Ind. Eng. Chem., 45, 2086 (1953)
- 11) A. J. Haagen-Smit, et al, Ind. Eng. Chem., 48, 1484 (1956)
- 12) T. H. Newby, Rubber Age, 81, 623 (1957)
- 13) C. E. Boozer, G. S. Hammond, et al, J. Am. Chem. Soc., 77, 3233 (1955)
- 14) R. F. Moore & W. A. Waters, J. Chem. Soc., 76, 243 (1954)
- 15) C. D. Cook, J. Org. Chem., 18, 261 (1953)
- 16) L. G. Angert & Kuz'minskii, J. Polymer Sci., 32, 1 (1958)
- 17) G. S. Hammond, et al, J. Am. Chem. Soc., 77, 3238 (1955)
- 18) O. L. Harle & J. R. Thomas, J. Am. Chem. Soc., 79, 2973 (1957)
- 19) W. L. Hawkins & F. H. Winslow, Plastics Inst. Trans and J., 29, 82 (1961)
- 20) Universal Oil prod., USP. 2, 960, 487 (1960)
- 21) Eastman Chem., Rubber Digest, 15, No5, 131(1963)
- 22) " , " , No6, 126 "
- 23) " , " , No3, 135 "
- 24) " , " , No. 2, 127 1621 (1963)
- 25) USP., 3, 026, 297 (Good year T&R)
- 26) USP., 2, 979, 513 (Fire stone T&R)
- 27) USP., 2, 954, 356 (Monsanto Chem.)

〈業界消息〉

國產 V 벨트의 海外輸出

韓國製 工業用 V型고무벨트가 海外輸出을 始作하였 다.

安東市에 本社와 工場을 둔 韓國벨트工業株式會社 에서는 1969年 10月에 自動車用 FAN 벨트를 美極東司令部 (日本 오끼나와)에 輸出함을 契機로 Teheran

(Iran)의 Hushang and Cyrus Mavaddat Importer-Exporter 會社와 工業用 V型고무벨트의 輸出을 長期契約하였으니 앞으로 東南亞의 國際市場을 開拓確保함은 勿論 다른 國際市場에서의 品質競爭에도 勝利할 曙光이 보여 그 發展이 期待된다.