

고무용 反應性 老化防止劑

白 南 哲*

第 I 部 基礎編

고무加黃體를 만드는데 必要로 하는 配合藥品은 30 餘種에 이르며 그 中에서도 老化防止劑의 必要性과 需要가 漸增하고 있는 實情이다. 그런데 지금까지의 老化防止劑는 고무加黃體에 分散되어 存在하는 形態이며 때에 따라서 均一分散이 되지 못하고 編在하거나 易動性을 나타내는 일이 있어 完全한 老化防止效果를 나타내는데 不足한 點이 있었다고 생각할 수가 있다. 따라서 이러한 결함을 補完하는 方向의 一環으로 反應性老化防止劑가 出現하기에 이르렀다.

本稿에서는 (1) 反應性配合劑가 어떠한 생각밑에 研

究하게 되었는가 (2) 現在 使用되고 있거나 研究되고 있는 配合劑는 어떠한 것이 있는가 (3) 反應性老化防止劑를 中心으로 하는 研究는 어디까지 와 있는가, 의 세가지 方向에서 考察하고자 한다.

고무工業에 있어서 配合劑의 종류 및 量을 決定하는 段階는 대단히 重要하며 加工條件이나 加黃體의 物性 등은 配合表에 따라서 크게 影響을 받는다.

現在 고무用配合劑로 實用되고 있는 藥品은 加黃體用途의 多樣性으로 因하여 相當數가 알려져 있으며 約 30 種을 헤아릴 수 있다.

다음 表는 고무藥品을 用途別로 分類한 것이다.

CLASSIFICATION OF RUBBER CHEMICALS

Peptizers	Antioxidants
Vulcanizing agents	Peroxide decomposers
Vulcanization accelerators	Antiozonants
Activators	Ultra-violet light absorbers
Promoters	Flame retarders
Scorch retarders	Stiffeners
Softeners	Fungicides
Plasticizers	Orderants
Lubricants	Termite repellents
Dispergaters	Rat repellents
Reinforcing agents	Mold release agents
Fillers	Blowing agents
Tackifiers	Blowing promoters
Modifiers	Latex compounding ingredients
Resin Modifiers for adhesives	Dusting materials
Coloring agents	Solvents

* 慶熙大學校 工科大學

一般的으로 固體高分子中에 混合된 配合劑의 量이 溶解限度以上이면 高分子中에서 易動性을 나타내게 된다. 이것은 마치 時間의 經過에 따라 液體中에서 沈澱이 生成되는 것과 마찬가지로의 現象이며, 固體中에서 層分離現象이 일어나 마치 生體中의 拒否反應처럼 블리밍, 블리딩 또는 마이그레이션등의 原因이 되고 있는 것이다.

이 現象은 時間的要素를 考慮한 二次的인 物性和 關係가 있기 때문에 各各의 配合劑는 目的하는바 作用效果에 따라 加黃고무中에서 適當한 易動性을 나타내는 것이 理想的이라고 말할 수 있다.

極端的인 例를 들면, 고무製品의 表面老化的 原因은 防止하는 오존老防止劑 또는 곰팡이防止劑등은 고무中에서의 易動性을 促進시켜 항상 고무製品의 表面에 스며나와 保護膜을 形成하게 되는 것이다.

이에 比하여 着色劑는 色의 移行 때문에 商品價値가 低下되므로 오히려 易動性을 停止시키는 것이 바람직한 일이 된다. 이 目的으로 만들어진 것 中에서 플라스틱用 添加劑가 있어 이것을 使用하므로써 移行性을 防止시킨 例가 있고 또한 着色劑와 함께 移動하는 可塑劑에 特殊한 化合物을 使用하므로써 易動性을 停止시키고 있는 것이 있다.

加黃고무中에서의 配合劑의 易動性은 配合劑의 고무에 對한 性狀이 問題가 되고 있으나 加黃고무中에서의 藥劑의 舉動에 關한 研究는 거의 찾아볼 수 없다.

다음은 고무用老防止劑에 關하여 加黃고무中에서의 易動性에 對하여 發表된 例를 紹介하고자 한다.

고무에 對한 고무藥品の 溶解度는 다음 表 2와 같다.

고무에 對한 老防止劑의 溶解度는 表에서 보는 바와 같이 블리밍이 적은 것으로 알려져 있는 PA는 다른 것에 比하여 溶解도가 큰 것으로 나타나고 있다.

表 2 고무에 對한 고무藥品の 溶解度(%)

	NR	CR	온도
녹크락크 HP	0.75		28°C
녹크락크 PA		19.5	28°C
녹크락크 D	1.5	2.4	28°C
녹크락크 HP	0.75~1.0		60°C
녹크락크 PA		10.0~20.0	60°C
녹크락크 D		4.5~5.0	60°C

擴散速度에 對하여

고무中에서의 老防止劑의 擴散速度를 表 3에 나타내었다.

NS-6이나 #300과 같은 複核體구조를 갖은 것은 單核體구조인 #200에 比하여 相當히 擴散속도가 적은 것 같다. 그러나 D는 #200과 같은 程度의 擴散速度

를 가지고 있다.

表 3 고무에 對한 老防止劑의 擴散(cm²/s)

	SBR		NR		cis-PB	
	75°C	100°C	75°C	100°C	75°C	100°C
200	1.7	3.2	2.7	4.0	6.6	9.5
NS-6	0.6	1.1	1.2	2.6	2.6	4.0
300	0.6	1.1	1.3	2.7	2.4	3.9
D	1.5	5.2	2.2	6.4	4.9	11.4

揮發性에 對하여

恒溫에서의 老防止劑의 加熱減量은 表 4에서 나타낸 바와 같이 D, HP 등은 高溫時에 揮發性이 急激히 增大되고 있음을 알 수가 있다.

融點以下에 있어서도 #200은 全量昇華할 程度로 揮發性이 큰 化合物이다.

表 4 老防止劑의 加熱減量(重量%)

	50°C	70°C	100°C	융점 °C
C	0.1	0.6	0.2	140
224	0.2	1.6	3.0	70-100
PA	1.7	2.8	83.7	50
D	0	0.5	82.7	102
White	0	0.3	0.9	225
DP	0.1	0.2	0.1	140
810	0	0.2	6.7	115
810-NA	0.9	2.2	62.9	70
200	≥100	≥100	≥100	69
SP	2.0	2.6	21.3	液體
MB	0	0.2	0.1	280
HP	0	0.8	51.2	92

表 5 加黃物로부터의 加熱減量(%)

試料	基礎配合				카아본 配合 2
	4	6	8	10	
C	0	0	0	0	0.12
224	0	0	0	0	0.33
PA	3.0	4.2	5.8	6.0	0.82
D	2.0	2.8	4.4	4.6	0.67
White	0	0	0	0	0.22
DP	0	0	0	0	0.43
810	0.1	0.5	0.7	1.1	—
810-NA	1.7	3.1	4.3	5.3	0.83
200	3.9	4.0	7.0	7.1	0.88
SP	—	—	—	—	0.15
MB	0	0	0	0.01	0.26
HP	1.6	2.0	3.3	3.4	—

#224는 融點附近에서는 揮發性は 적으며, 同一한 重合性的 SP는 高溫에서 揮發성이 적은 것으로 보아 이들 重合性老化防止劑의 特異한 性質을 나타내는 것으로 생각된다.

이들의 老化防止劑는 配合한 加黃體試料中에서의 加熱減量은 表5에서 보는 바와 같이 老化防止劑自體의 加熱減量과 同一한 結果를 보이고 있다.

그러나 老化防止劑의 添加量의 增加에 따라 加熱減量은 增加되고 있으나 카아본 블랙의 配合에 의하면 一般적으로 카아본非配合試料에 比하여 적어지고 있다.

移行에 對하여

加黃고무中의 老防劑의 移行性, 즉, 易動性의 差를

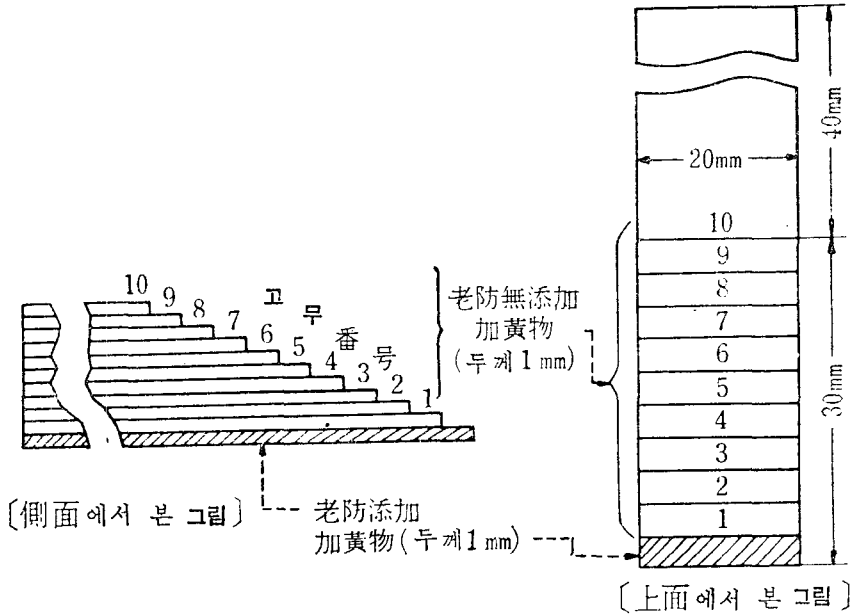


그림 1 고무試料

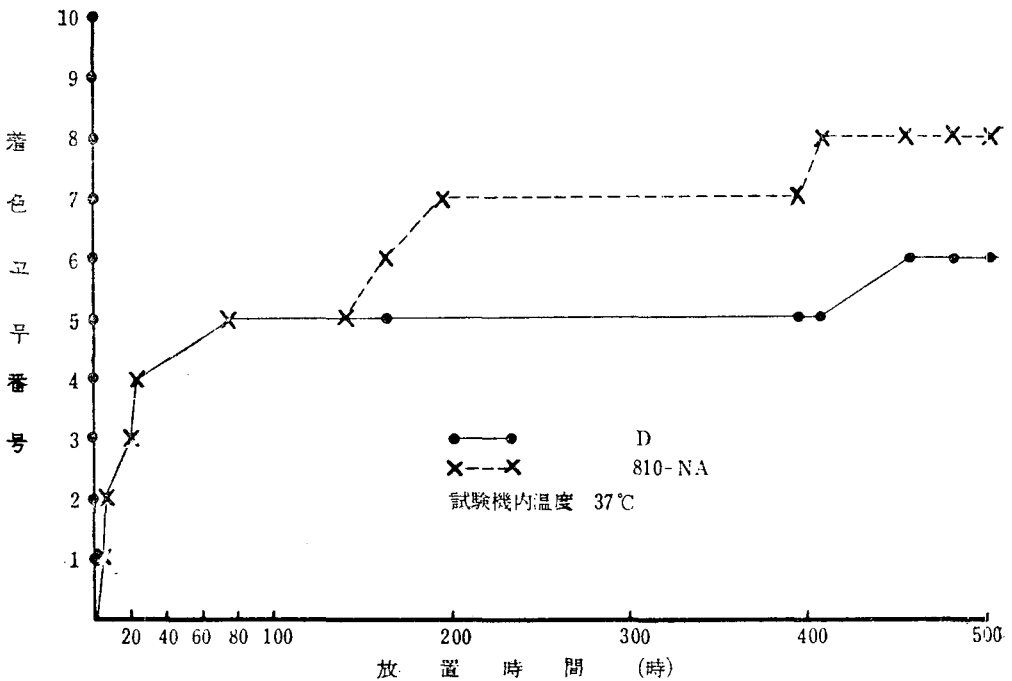


그림 2 放置時間과 着色과의 關係

測定하기 위하여 810-NA 를 함유하는 加黃體쉬이트 위에 老防劑를 함유하지 않는 白色쉬이트를 10매 겹치게 한 다음 고무폴로 接着시킨 試料을 만들었다. 이 試料을 항상 一定한 方向으로 空氣가 移動하도록 한 恒溫槽속을 一定 時間 放置한 后의 白色쉬이트의 着色상태로 관측하였다.

이와같이 하여 얻은 結果를 그림 2에 나타내었다.

約 150 時間后에 移行性的 差가 나타났으며 勿論 810-NA의 移行性이 크게 나타나고 있다.

그림 3은 加黃고무中의 老防劑의 移行에 基因되는 老防劑效果를 나타낸 것이다. 즉, 그림에서 1은 老防劑無添加試料의 老防劑試驗結果이며 다음에 1과 2, 1과 3, 1과 4 및 1과 5의 各各의 老防劑配合試料를 同時에 老化시킨 경우를 보여주고 있다. 揮發性項目에서 說明한 바와같이 加熱減量이 큰 D가 亦是 移行性이 크게 나타나고 있다.

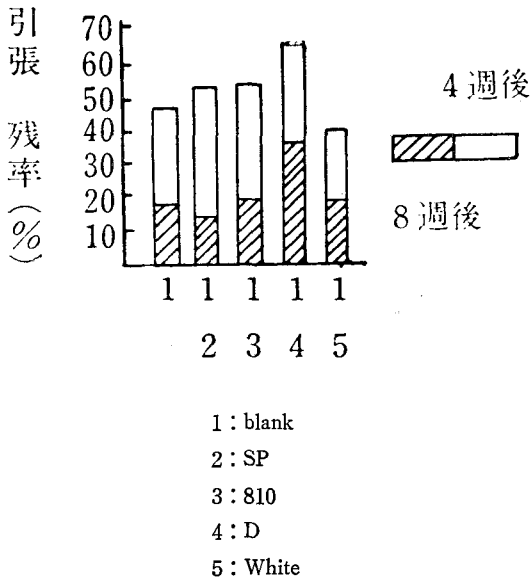


그림 3 舍酸化防止劑試料를 同時에 老化한 無添加試料(blank)의 老化確率

다음의 表 6은 DP에 對한 各種老防劑의 揮發性的 比較를 나타내었다.

表 6 DP와 기타 老防劑의 揮發性的 比較

	加熱減量法	蒸氣壓法
DP	1	1
NS-7	9.9	5.1
D	12.8	9.6
810-NA	16.6	21.1
2-브틸-6-벤조일-파라-크레졸 (BPC)	96.5	78.1
DA	579	453
200	3069	1856

즉, 보통의 方法에 따른 加熱減量의 比率과 증기압의 測定值의 比率과 對比시키면 比較絕對值는 勿論 다르나 그의 順位는 同一하며, 다시 말하면 加黃고무中의 加熱減量은 藥劑의 증기압에 比例한다고 생각된다.

또한 蒸氣壓, 揮發性이 가장 컸던 BHT(#200) 및 BPC(2-브틸-6-벤조일-p-크레졸)에 對하여 移行性을 檢討하는 試驗을 하였다. 즉, 그림中의 實線은 老防劑를 그대로 配合한 것, 破線은 #200을 配合한 加黃고무를 共存시킨 경우의 크리프試驗結果이다.

(그림 4 參照)

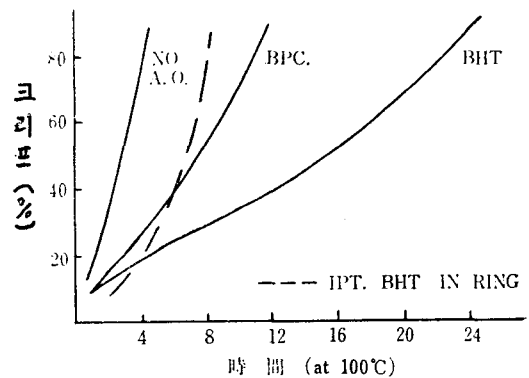


그림 4 老防劑의 크리프에 對한 影響

다음 表는 老防劑의 物理的性質과 블룸과의 關係를 나타낸 것이다.

酸化防止劑의 物理的性質과 블룸과의 關係

	쉽게 blooming	blooming 이 적다.
融 點 結 晶 性	中(30~150°C) 多少의 不純物이 있어도 容易하게 結晶하는 程度	低(30°C 以下), 高(200°C 以上) 不純物이 있으면 結晶하지 않는다 樹脂狀 또는 せ립狀
고무에 對한 溶解性	中	高 또는 아주 低
油에 對한 溶解性	中	高 또는 아주 低

代表的인 老化防止劑와 여러 物性과의 關係를 다음 表에 나타내었다.

代 表 的 인 例

	融 點 °C	結 晶 性	고무에 대한 溶 解 性	기름에 대한 溶 解 性	純 高 무 의 NB 最 大 許 溶 量 %	블르밍에 미 치는 기름의 향
알돌- α -나프틸아민	不明 NB	N B	高 NB	高 NB	5 以上	增
페닐- α -나프틸아민	60 B	低 NB	中 B	高 NB	3	減
페닐- β -나프틸아민	108 B	高 B	中 B	高 NB	1	減
N,N'- β -나프틸-p-페닐렌디아민	235 NB	高 NB	非低 NB	非低 NB	5 以上	無
디아미노디페닐아민	127~134 B	高 B	低 B	低 B	1	減

B : 블르밍하기 쉬운 傾向 NB : 블르밍하기 어려운 傾向

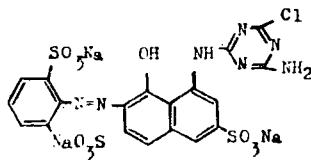
다음에는 反應性染料의 纖維에 對한 反應性과 老化防止劑의 그것을 比較하여 보기로 한다.

렌클로로히드린基 등의 反應基를 導入한 染料가 있다. 다음은 反應性染料 몇가지의 구조式으로서 反應性作用基를 읽을 수가 있다.

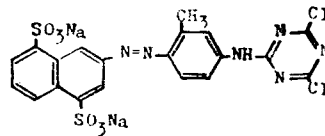
染料分子에 클로로트리아진基, 비닐술폰基, 프로필

反應性染料 몇가지

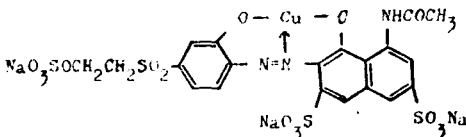
Examples of Reactive Dyes



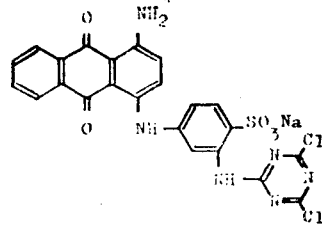
Cibacron Brilliant Red B
(Monochloro triazine ring)



Procion Yellow RS
(Dichloro triazine ring)



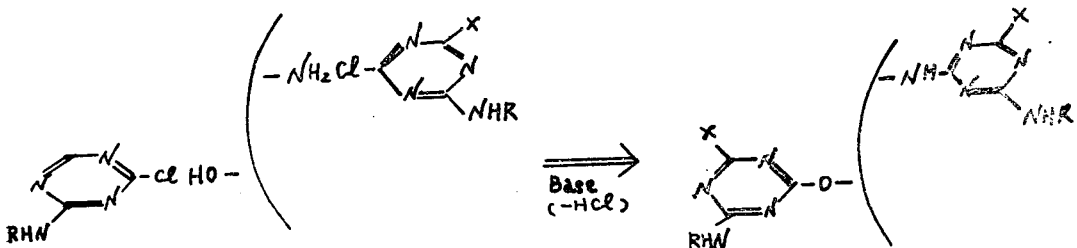
Remazol Brilliant Violet 5R
(Vinylsulfone derivative)



Procion Brilliant Blue RS
(Dichloro triazine ring)

이들 染料와 纖維中の OH 基 및 NH₂ 基와 反應시켜 섬유 사이에 에테르結合, 이미노結合 등의 共有結合을 形成시키므로서 耐세탁性, 耐日光堅牢度 등의 向上시키기 위한 染着을 目的으로 하는 染料의 一群을 反應性染料라고 말한다.

고무用反應性配合劑란 加黃工程에 어떠한 形態로든지 고무分子에 配合劑分子가 結合하여 고무試料中에서의 易動性을 停止시키므로서 有益한 效果를 이룩하는 添加劑를 말한다.



有機加黃劑中, 多官能基型 有機加黃劑는 고무分子와 加工工程에 結合하여 架橋구조를 形成시키는 機能을 가진 것이기 때문에 고무用反應性配合劑의 가장 기초적인 것이 될 것으로 생각된다.

- 바루녹크 GM
- 바루녹크 DGM
- 바루녹크 DNB

예를 들면 GM는 그림 2에서 나타낸 바와 같은反應에 의하여 2個의 올레핀의 α位置에 結合하여 架橋를 形成한다. 따라서 퀴논옥심의 反對측에 配合劑主成分이 結合되어 있는 것과 같은 化學구조의 것이 있으면 反應性配合劑의 一部로 볼 수가 있다고 생각된다.

다음의 그림 6은 GM의 反應機構를 나타낸 것이다.

反應基로서는 퀴논옥심外에 여러가지를 생각할 수 있으나 알릴基도 그의 하나이다.

프로필렌 옥사이드 고무의 경우, 이것의 單獨폴리머는 보통의 條件下에서는 黃에 의한 加黃이 이루어지지 않으나 알릴글리시딜 에테르와의 共重合體는 그 속에 含有되어 있는 알릴글리시딜 에테르의 量에 따라 表 7에서 보는 바와 같이 加黃體의 物性이 다른 點으로 보

아 알릴基가 黃-加黃에 分明히 寄與한다는 事實을 알 수가 있다.

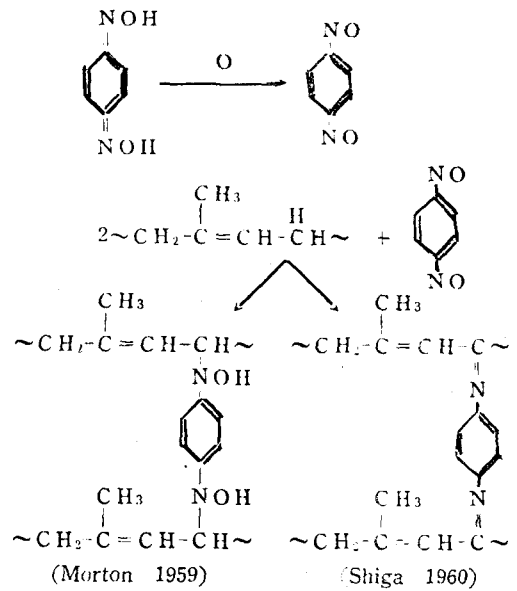


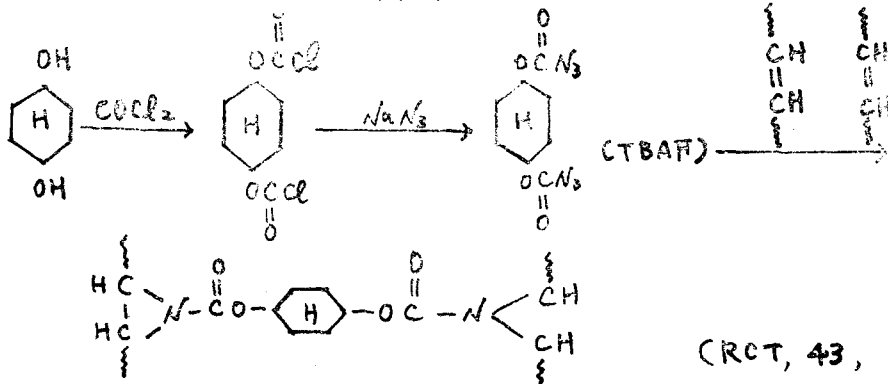
그림 6 바루녹크 GM의 反應機構

표 7 프로필렌옥사이드-알릴글리시딜에테르 共重合體에서의 알릴글리시딜에테르의 영향

CH ₃ CH-CH ₂ -O- O	CH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂ CH-CH ₂ -O- O				
↓		(-CH-CH ₂ -O-) _i	(-CH-CH ₂ -O-) _m	(-CH-CH ₂ -O-) _n	
A.G.E.	引張強度	伸長	硬度		
(%)	(P. S. I.)	(%)			
3	1150	465	79		
6	1980	560	70		
8	1270	360	72		

反應性基와 고무分子와의 反應을 생각할 때에 다음 式에서 보는 바와 같은 비스아지드 포오메이트(bisazide)

formate)에 의한 架橋方法이 紹介되고 있다.



(RCT, 43, 605 (1970))

NR 100 HAF Black 47.5 TBAF(HAF 50%) 5.0
T₁ 253 kg/cm² E_r 320%

加黃條件 155°C × 45 min.
M₃₀₀ 29 kg/cm²

아지드포오메이트는 加熱하므로서 窒素를 放出하게 되고 나이트렌을 生成한다.

나이트렌은 炭化水素의 挿入反應, 라디칼反應, 二重結合에의 付加反應을 간단하게 한다.

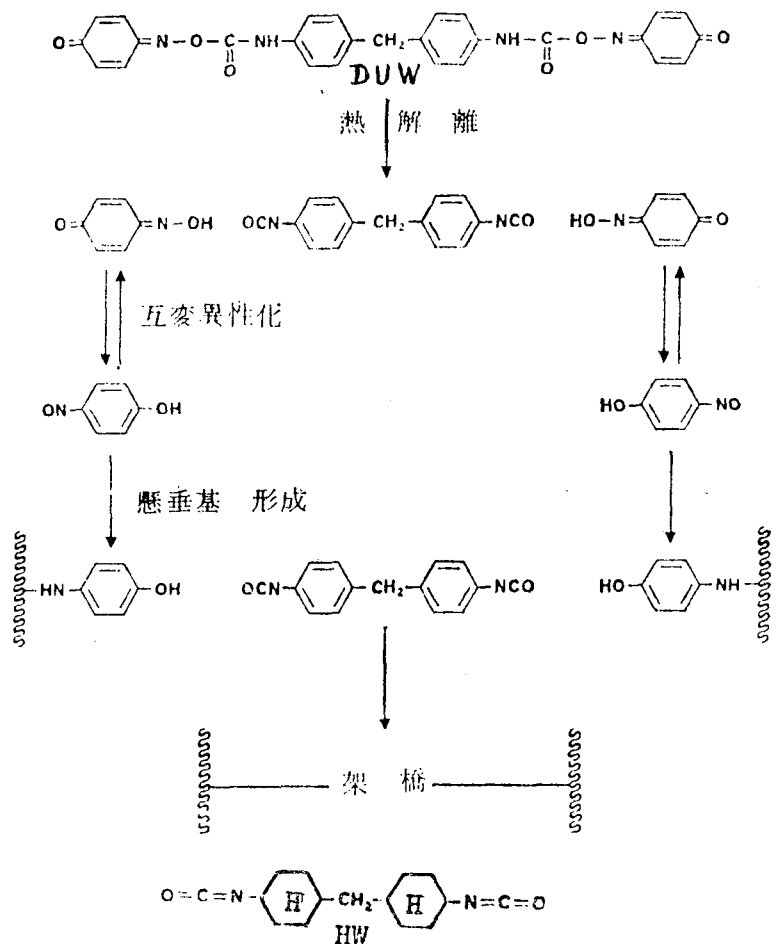
Breslow 는 tetramethylene azide formate(TBAF)를 合成하였는데 이것은 融點이 33°C의 固體이며 충격에 對하여 爆發하기 쉬우므로 카아본 블랙으로 50%까지 混合하여 使用한다. 앞서 記述한 試驗結果로부터 이 加

黃條件에서 架橋反應이 일어났다는 것을 알 수가 있다. 다음은 우레탄加黃法에 關하여 言及하기로 한다.

이 架橋方法은 黃-加黃이 아닌 새로운 加黃方法이며 架橋劑는 니트로소페놀와 디이소시아네이트로부터 合成된다.

加黃促進劑 PZ 는 熱解離促進때문에 HW 가 架橋形成의 助劑로 使用된다.

URETHANE VULCANIZATION (RCT., 43 501 (1970))



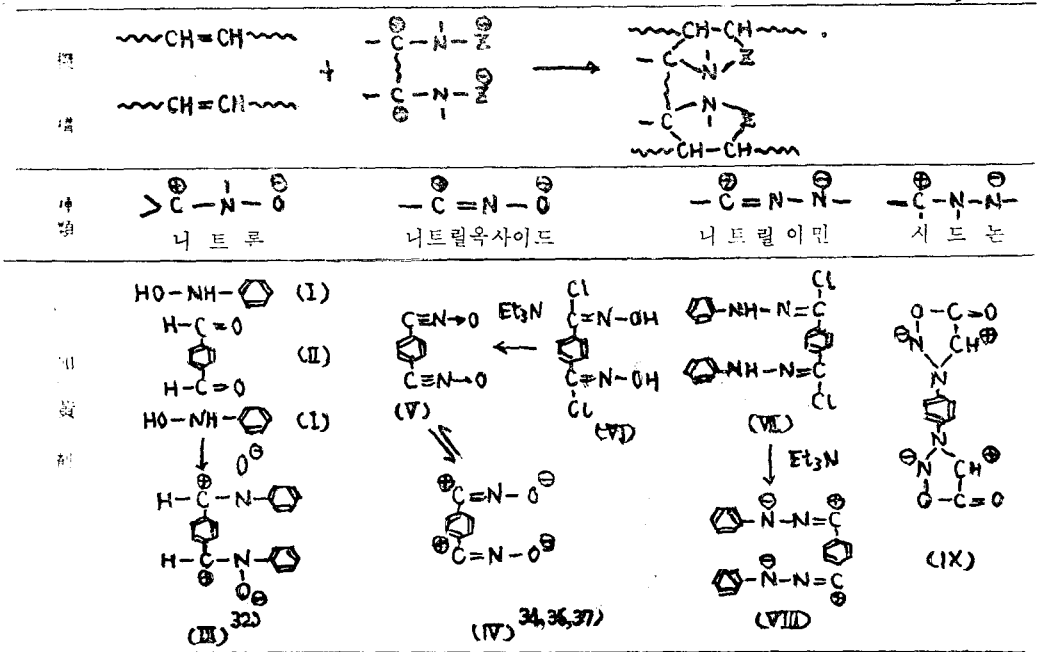
NR	100
SRF Black	50
Caloxol C-31	5
Acc. PZ	2
DUW	8
HW	2

	140°C X 60 min.
Ts	217 Kg/cm ²
Fg	370 %
M	35,5Kg/cm ²
100	

또한 1,3 雙極子付加反應에 의한 加黃方法이 있다.
이 方法은 1,3 雙極子化合物이 손쉽게 二配結合에 付
加한다는 것이 알려지므로서 이루어졌다.

다음表에서 反應機構, 종류, 架橋劑등에 對하여 나
타내었고 또한 이 反應으로 이루어진 加黃體의 物性등
에 對하여도 表示하였다.

1,3-雙極子付加反應에 의한 고무의 架橋機構



1,3-雙極子付加反應에 의한 加黃고무의 性質

加黃形	디니트론加黃	디니트릴옥사이드加黃	디니트릴아민加黃	디시드논加黃
加黃劑	PHA+TPA	TNO	THC	TPC+TEA
架橋效率	(150°C×30分)	(130°C×25分)		(140°C×40分)
		BR, 1.5		(180°C×20分)
		EPDM, 1.1		IR, 0.13
	SBR, 0.06~0.08	IR, 1.2		NR, 0.13
		NR, 0.7	—	EPDM, 0.01
		SBR, 0.9		(120°C×20分)
		NBR, 0.5		(180°C×25分)
		IIR, 0.2		SBR, 0.15
代表的配合例	SBR 100	EPDM 100	SBR 100	SBR 100
	HAF 30	HAF 40	HAF 10	HAF 40
	PHA 6.75	TNO 2	THC 1	TPC 3
	TPA 8.30			TEA 5
加黃條件	150°C×50分	130°C×25分	140°C×30分	120°C×25分
T_B (kg/cm ²)	172	160	198	260
M_{300} (kg/cm ²)	73	45	43	121
E_B (%)	470	240	670	520
耐熱性	黃加黃斗 同一	良 好	—	良 好

PHA: phenylhydroxyl amine
TPA: terephthal aldehyde
TNO: terephthalonitile oxide
THC: terephthalohydroxamilchloride

TPC: terephthal phenylhydrazidechloride
TEA: triethylamine
PDS: *p*-phenylene-3,3'-disidnone

第 I 部 應用 編

反應性添加劑

고무용配合劑에 反應基를 導入한 反應性配合劑를 添加하여 加黃하르로서 고무加黃試料中에서의 配合藥品の 易動性を 停止시킬 수가 있다.

反應性이어야 할 고무用配合劑는 多官能型有機加黃劑는 勿論이며 架橋點의 密度를 크게 하기 위하여 補強劑 또는 어떠한 종류의 粘着付與劑는 未加黃고무 슈이트뿐만 아니라 加黃後의 接着性도 要求되기 때문에 當然히 反應性이어야 한다. 기타 反應性置換基가 導入되면 機能的으로 有利하게 될 것으로 생각되는 配合劑에 可塑劑가 있다. 特히 射出成形用고무에 있어서의 反應性可塑劑의 研究는 이미 詳細하게 檢討된 바 있다. 또한 軟化劑로서 反應性軟化劑를 使用하르로서 加黃後의 物性を 低下시키지 않도록 하는 期待를 걸 수도 있다.

難燃劑에 있어서도 加黃고무中에서의 均一分散성이 要求되기 때문에 反應性인 難燃劑가 急激한 需要를 보이고 있다. 한편 着色劑에 있어서는 페이스트, 드라이, 潤性등의 各顏料에 處理하거나 마스터 배치 또는 칼라드 페이스트로 하여 分散을 改良하고 있으나 더욱 移行性を 改善하기 위하여 反應性着色劑가 必要로 된다. 기타 加黃促進劑, 助劑, 素練促進劑, 發泡劑 등은 汚染性防止를 위하여 反應基의 導入을 考慮하여야 한다.

고무用反應性配合劑로서 市販되고 있는 것은 別로 많지 못하나 플라스틱用 反應性添加劑는 많이 研究되었고 또한 相當數가 市販되고 있다.

反應性可塑劑

反應性可塑劑는 加工中에 可塑化效果를 나타내고 最終加工工程의 加熱溶解中에 이 可塑劑가 重合反應을 일으켜 可塑劑의 一部 또는 全部가 硬化하는 性質을 가지고 있다. 플라스틱줄加工에 있어서 硬化가 높은 製品을 만들 때에는 보통 加소제의 一部를 이 反應性可塑劑로 代置시키르로서 目的을 이룰 수가 있다.

現在 市販되고 있는 것으로는 디알릴프탈레이트가 있다. 비닐系樹脂, 셀룰로오스系樹脂와 相溶性이 있고 一般의 有機溶媒에 溶解된다. H形폴리에스테르의 모노머로 使用되며 또한 다른 비닐系모노머의 共重合用으로 接着劑나 成形品의 製造原料가 된다.

反應性難燃劑

보통 高分子의 燃燒現象은 空氣中에서 加熱된 경우 分解溫度에서 低分子로 分解되어 發火點에서 着火되고 酸素에 의하여 燃燒된다. 難燃劑를 使用하였을 때

의 難燃化機構에 對하여 明白히 究明되어 있지 않으나 難燃劑의 相乘效果에 對하여는 認定을 받고 있다. 例를 들면 三酸化안티몬은 單獨으로는 아무 效果가 없으나 할로겐化合物과 併行하면 難燃化效果가 向上되기 때문에 할로겐化合物의 量을 節減하고 樹脂本來의 物理的性質의 劣化를 最少限으로 하는 특징이 있다.

難燃劑를 大別하면 두가지型으로 나누어진다. 그 하나는 物理的으로 混合하는 添加型的 것이고 다른 하나는 化學的으로 反應하여 化學結合을 形成하는 反應型的 것이다. 兩型 모두 難燃效果를 發揮하는 化合物로는 分子中에 磷 또는 할로겐元素를 含有하는 것들이라는 것이 여러 實驗을 通하여 明白히 되었다.

反應性難燃劑에 屬하는 것은, 樹脂原料와 反應하여 樹脂의 成分의 하나가 되는 것이며, 難燃劑分子中에 炭素-炭素 二重結合과 같은 不飽和基를 가지고 있어, 樹脂와 共重合하는 것이거나 OH基, 카르보닐基 등의 反應性作用基를 가지고 있는 것이 있다. 現在 例를 들면 폴리에스테르樹脂에는 HET 酸, 테트라클로로프탈酸, 클로로엔도酸나알릴이나 不飽和磷酸化클로로페놀등이 使用되며 우레탄 폼에는 HET 酸, 磷含有多價알코올, 臭素含有多價알코올이나 磷含有鹽素化폴리머 등이 使用되고 있다. 또한 에폭시樹脂에는 테트라브로모프탈酸, 테트라브로모비스페놀, 또는 테트라클로로프탈酸이 使用되고 있다.

고무用反應性充填劑로서의 소르브酸活性化反應性炭酸칼슘

보통 炭酸칼슘은 粒子表面의 活性化가 작고 고무와 充填劑間의 化學結合의 生成은 期待할 수가 없다.

따라서 고무에 對한 補強性도 카아본블랙과 比較할 수 없을 程度로 떨어진다. 反應性炭酸칼슘, 즉, 不飽和脂肪酸으로 活性化시킨 反應性炭酸칼슘은 合成고무에 對하여 補強效果를 나타낸다는 事實을 發見하였다. 그중에서도 소르브酸으로 活性化시킨 反應性炭酸칼슘은 특히 各種 一般合成고무에 對하여 우수한 補強效果를 나타낸다. 소르브酸活性化 反應性炭酸칼슘, 즉, 水酸化칼슘의 懸濁液에 反應劑로 소르브酸을 添加하여 炭酸가스를 通하여 얻은 反應性炭酸칼슘을 使用하였을 때와, 無處理의 것을 使用하였을 때, 또는 로울러混練時에 添加하였을 때를 比較하면 補強性이 相當히 커졌음을 알 수가 있다.

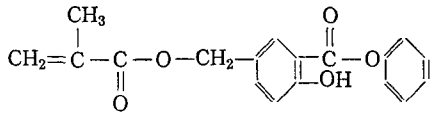
反應性紫外線 劣化防化劑

紫外線劣化防止劑는 UV 光量子를 吸收하르로서 基質 高分子를 紫外線으로부터 보호한다. 光量子를 吸收한 紫外線吸收劑는 키일레이트化등의 化學구조로 變하였다가 즉시 다른 에너지로 變換放出되어 元素의 化學구

조로 復元되기 때문에 一種의 觸媒作用으로 생각할 수 있다. 紫外線劣化防止劑를 反應性구조로 하여 高分子中에서의 易動性を 停止시키므로써 불투명이나 移行에 의한 損失을 피하는 것은 效力面에서 有利하다고 볼 수가 있다.

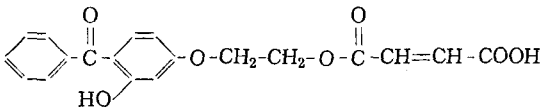
보통 高分子中에서의 易動性を 停止시키는 方法은 다음 表에서 보는 바와 같이 네가지가 있다.

各各의 例를 들면鹽化비닐이나 醋酸비닐등과



을 共重合시킨 重合體에 UV 照射試驗을 한 結果 디페닐싸리실릴이트添加試料보다 耐紫外線劣化的 性質을 갖는 共重合體試料를 얻을 수 있었다. 이것은 分明히 原料모노머와의 共重合에 의한 高分子中에서의 藥劑의 易動性を 停止시키는 方法이 되며 表에서의 A-1에 해당된다.

한편 폴리스피레에



을 處理하므로써 合成된 필름은 紫外線에 對하여 抵抗力을 增加시킨다. 이것은 表의 A-2에 해당하는 예이다.

表 1 劣化防止劑의 高分子中에서의 易動性的 停止

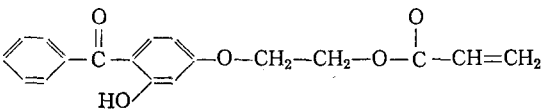
(A) 基質高分子와 劣化防止劑와의 化學結合

- (1) 原料모노머와의 共重合高分子
- (2) 加工反應性劣化防止劑

(B) 添加劑로서의 劣化防止劑의 高分子量化

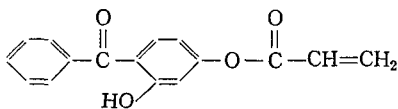
- (3) 劣化防止劑의 重合
- (4) 아다트高分子

또한



의 호모폴리머를 폴리스티렌, PVC 등에 로올러로 混練한 플라스틱도 또한 紫外線劣化防止效力을 가진다. 表의 B-3에 해당하는 예이다.

또한



를 폴리프로피렌에 處理하여 紫外線劣化防止劑로 使用

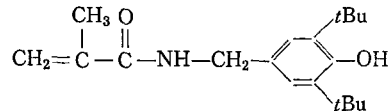
한다. B-4에 해당된다.

이들 외에도 여러 紫外線吸收用 反應性物質이 있으나 表의 어느 한 쪽에 屬하게 된다.

反應性酸化防止劑

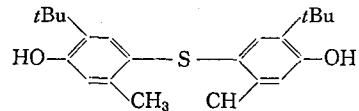
紫外線吸收劑가 觸媒的인 作用을 하는데 對하여 酸化防止劑의 作用은 오히려 化學量論的으로 라디칼連鎖禁止 또는 過酸化物分解를 한다. 따라서 酸化防止劑의 高分子中에서의 易動性的 停止는 原理的으로 紫外線吸收劑만큼 效果의인 것은 아니나 耐溶劑性, 持續性 또는 移行性등에서의 利點을 찾아낼 수가 있을 것이다. 플라스틱用 安定劑에 關하여 高分子中의 酸化防止劑의 易動性を 停止시킨 數 많은 研究가 行하여졌으나 紫外線吸收劑의 경우와 마찬가지로 前表의 分類의 어느 하나에 屬한다.

ABS 樹脂合成時에 第 4 成分으로서



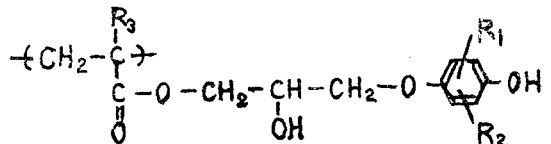
을 共重合하여 얻은 폴리머는 좋은 熱安定性を 갖는다는 것이 明白히 알려졌다. 表의 A-1에 屬한다.

한편 폴리프로필렌의 熱安定劑의 易動性を 停止시키기 위하여 過酸化物存在下에 폴리프로필렌에 말레酸無水物을 反應시키고 이어 熱安定劑로서의



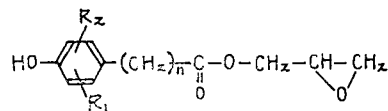
을 作用시켜 化學的으로 폴리프로필렌과 結合시킨 필름 및 纖維는 未變性的 것보다도 熱安定성이 좋아진다. A-2에 屬하는 예이다.

安定劑의 揮發性を 改良하기 위하여는 一般式



인 폴리머를 폴리올래핀에 混合하므로써 劣化現象을 防止하는 方法이 있다. B-3의 예이다.

또한 폴리올래핀에 대하여 먼저 카르복시기를 가지고 있는 모노머를 그라프트共重合시켜 얻은 그라프트 폴리올래핀에 다시 一般式



인 化合物을 反應시킨系에 다시 未變性폴리올레핀을 混合시키므로써 劣化現象을 防止하는 方法이 있다. B-4의 예이다.

이들의 研究外에 많은 例가 있으나 加工時의 揮發防止, 세탁, 클리닝등의 工程에서 耐水, 耐溶媒性的, 向上을 目的으로 여러가지 藥劑가 開發되어 있다.

고분용反應性老化防止劑

고분용老化防止劑는 一般的으로 移行성이 있는 것으로 알려져 있으며 이때문에 老化된 고분試料의 表面에 가까운 附近의 老化防止劑의 分布는 진하며 따라서 外部로부터 進入되어오는 酸素를 잘 막아낼 수 있게 된다. 그러나 反對로 加黃體의 内部에 存在하는 老化防止劑의 濃도가 적어지기 때문에 어떠한 形態로 内部로 進入된 酸素에 對하여 이미 效力은 없어져 버리게 된다. 때문에 理想的으로는 보통의 고분용老化防止劑와 反應性老化防止劑를 併用하므로써 速效性和 持續性을 併합한 效果가 期待된다.

反應性酸化防止劑를 고분에 適用시킨 例가 있다. 즉 分子量 700~2,800 程度의 폴리이소프렌을 THF 溶媒下에서 BF₃ 觸媒에 의하여 페놀誘導體와 反應시켜 과라置換폴리이소브테닐페놀을 合成하였다.

페놀含有量의 15~30 重量%이며 이 生成物加工時에 原料고분에 添加하므로써 耐熱性 加黃고분을 얻었다.

또한 마찬가지로 方法으로 디페닐아민, 기타 아닐린誘導體를 AlCl₃ 촉매下에 液狀고분과 反應시켜 얻은 아닥트고분, 페놀誘導體를 AlCl₃ 촉매에 의하여 液狀고분과 反應시켜 얻은 아닥트고분은 모두 老化防止效果를 갖는다. 또한 Kirpichev 등은 BR 을 벤조일히드로과옥사이드와 處理하여 不飽和基를 에폭사이드로 하고 β-나프틸아민과 反應시켜 高分子量化老化防止劑를 合成하였다.

이것은 네오존D와 DPPD 와의 併用配合와 同等한 效力을 나타낸다는 事實을 發見하였다.

이들은 表1의 分類에 따르면 모두 B-4의 處理方法에 屬하는 것이나 A-2의 處理方法에 屬하는 反應性老化防止劑의 例가 있다. 즉, Cain 등은, 다음表에 나타낸 여러 니트로소化合物을 天然고분配合藥品과 同時에 混練하여 얻은 加黃고분試料는 非反應性老化防止劑 N-페닐-N'-이소프로필-p-페닐렌 디아민, 폴리트리메틸디히드로퀴놀린 및 2,6-디-t-부틸-p-크레졸과 거의 같은 效果를 가지고 있다는 것을 보이고 있다.

즉, 다음表에서 酸素酸化에 의하여 試料의 1 重量% 增加하는데 要하는 時間은 거의 變하지 않는다. 그러나 加黃試料를 메타놀-클로로포름-아세톤共沸混合溶液으로 抽出한 다음 酸化하므로써, 市販老化防止劑配合加黃試料는 極端的으로 耐酸化效力이 적은데 對하여, 反應性老化防止劑配合加黃試料는 抽出前後에 있어서 거

表 2 黃吩벤아미드系促進劑加黃物의 酸素吸收

添 加 劑	1 wt. % 吸收까지의 時間	
	未 抽 出	共沸混合物抽出後
	39	30
	60	53
	31	30
	47	4
	53	5
	47	4

의 변화가 없다. 즉, 共沸混合溶劑에 의하여, 市販老
化防止劑는 加黃試料系밖으로 帶出되었는데 反應性老
化防止劑는 系外로 帶出됨이 없이 反應性配合劑로서의
특징을 나타내고 있다. 抽出加黃試料에 對하여 기타의
物性에 關한 比較檢討도 行하여지고 있다.

Cain 등은 最近 다시 *p*-니트로소디페닐아민에 對하여
合成고무와의 거동을 포함하여 詳細하게 檢討한 結果
를 報告하고 있다.

p-니트로소디페닐아민에 對하여 그의 對照老
化防止劑를 페닐-β-나프틸아민으로 하여 이것을 使用한 老
化試驗結果를 表3에 나타내었다.

表2에서의 結果와 마찬가지로 共沸混合溶劑抽出後
에 反應性老
化防止劑로서의 效果를 나타내고 있다. 이
것은 그림3에서 보는 바와 같이 고무매트릭스와 디페
닐아민이 이미노기를 통하여 結合한 結果라고 說明하
고 있다.

表 3 NDPA 變性팩티스를 含有하는 NR 트레드加黃物의 熱空氣老
化

팩티스	未老 化			100°C, 24h 老 化					
	TS*1	EB*2	M100*3	未 抽 出			共沸混合物抽出後		
				TS*1	EB*2	M100*3	TS*1	EB*2	M100*3
Unmodified	260	571	21.5	127	370	22	87	270	23
NDPA 變性	260	540	22	210	430	30.5	169	325	36.5
市販 PBN, 1 phr	248	565	19.5	159	430	23	80	275	22

- *1 引張強度
- *2 伸張
- *3 100% 引張應力

表 4 合成고무中에서의 NDPA와 常用老
化防止劑^a의 比較
125°C에서의 1% 酸素吸收까지의 時間 (h)

	SBR		BR		CR		NBR	
	IPPD	NDPA	IPPD	NDPA	PBN	NDPA	NA ^b	NDPA
未 抽 出	36	35	25	25	91	55	48	84
共沸混合物抽出物	16	36	11	30	23	50	15	39

- a: 2 phr
- b: 알돌-α-나프틸아민縮合物

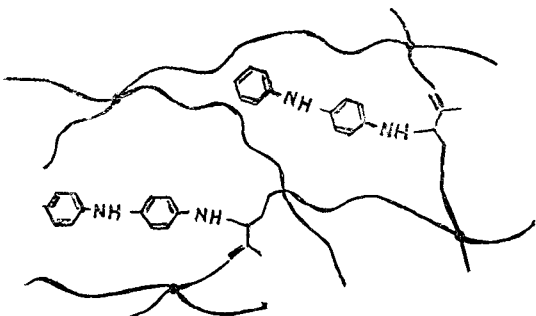


그림 3 고무에 結合한 *p*-phenylene diamine

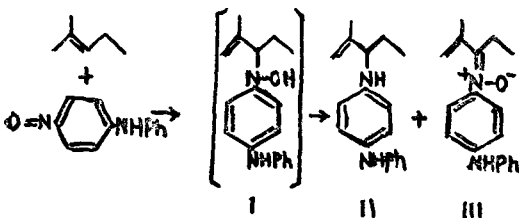


그림 4 *p*-니트로소디페닐아민과 NR의 反應機構

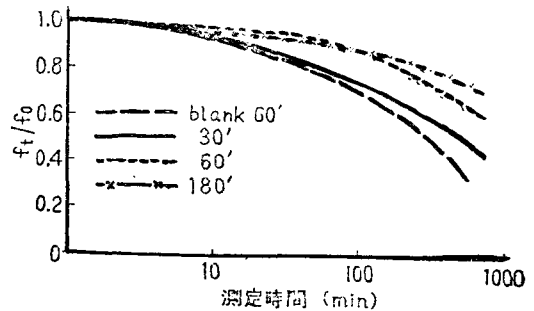


그림 5 APC 配合 IIR 아세톤抽出加黃試料의 應力緩和
加黃溫度 160°C 試驗溫度 110°C

表 5 프로필렌옥시드-알릴글리시딜에테르共重合物에서의 알릴글리시딜에테르의 영향

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{O} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{O} \end{array} \\
 \downarrow \\
 \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}- \end{array} \right)_i \left(\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}- \end{array} \right)_m \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}- \end{array} \right)_n
 \end{array}$$

A.G.E. (%)	引張強度 (P.S.I.)	伸張 (%)	2 硬度
3	1,150	465	79
6	1,980	560	70
8	1,270	360	72

이 反應過程은 그림 4에 나타낸 바와 같이 앞서 그림 2에서의 反應機構와는 다른 意見인 것이다. 如何間에 니트로소기가 이소프렌單位와 化學的으로 結合하는 것을 나타내고 있다. 이것은 天然고무 以外的 合成고무에 關하여 酸素吸收試驗을 한 表4의 結果로도 明白하며 表2에서의 結果로도 豫想할 수 있는 일이다.

同一한 目的으로 여러 알릴置換페놀에 對하여 檢討한 바 있다. 反應性配合劑의 反應基로서는 옥심이나 니트로소基外에 여러가지를 생각할 수 있으나 알릴基도 그의 하나가 된다. 프로필렌옥시드고무의 경우, 이 호모폴리머는 보통조건으로는 黃에 의한 加黃이 不可能하나 알릴글리시딜에테르와의 共重合體에서는 손쉽게 黃으로 加黃되며 또한 共重合體中에 含有된 알릴글리시딜에테르의 量에 따라 表5와 같이 加黃體의 物性이 다른 것으로 미루어 알릴基의 黃-加黃에 對한 寄與가 明白하게 나타낸다.

알릴基置換페놀誘導體는 모두 클라이젠轉移反應을 쓰는 合成이 容易하다. 2-알릴-4-메틸-6-프로필페놀을 實際로 IIR 加黃體에 配合하여 끓는 아세톤抽出加黃試料에 對한 應力緩和를 測定한바 그림 5에 나타낸 바와 같이 160°C, 60分加黃에서 비로서 耐抽出性의 效果를 나타내고 있다.

따라서 이 加黃條件이 있어서 여러 알릴置換페놀에

對하여 檢討한 結果를 그림 6에 나타내었다.

그림 6에서 非反應性老化防止劑의 모델인 DPC 配合加黃試料는 無添加試料의 曲線과 一致함에도 不拘하고 알릴置換페놀添加加黃試料는 應力の 持續이 보인다.

그림 7은 同一한 實驗을 天然고무에 對하여 行한 結果를 나타낸 것이다.

加黃條件은 150°C, 30分이다. 이것은 고무用反應性老化防止劑의 反應基로서 알릴基의 反應性이 그다지 좋지 못함을 말한다.

즉, 그림 6에서는 160°C, 60分 加黃, 그림 7에서는 150°C, 30分의 加黃條件이다. 이와 같은 比較的苛酷한 條件이 아니면 反應性配合劑로서의 作用을 하지 않는다. 여기서 만일 反應性의 程度와 老化防止效力을 同時에 나타내는 方法이 있으면 反應性老化防止劑로서의 適切한 評價를 할 수 있을 것으로 본다.

그림 5에서 나타낸 各曲線을 하나로 集約化할 수 있다면 적어도 反應性 및 老化防止效力의 尺度가 될 수 있다. 그래서 그림 5에서 800時間 經過한 應力, 즉, f_t/f_0 를 세로軸에, 加黃時間을 가로軸에 플롯한 曲線을 求하면 老化防止效力은 f_t/f_0 의 값이 클수록 커지며 加黃時間이 짧은 곳에서 最大値를 나타내는 것일수록 反應性이 큰 것이라고 생각된다. 이와같이 하여 表6 및 表7에 나타낸 알릴置換페놀誘導體를 IIR에 適用한 경우에 얻은 結果를 그림 8에 나타내었다.

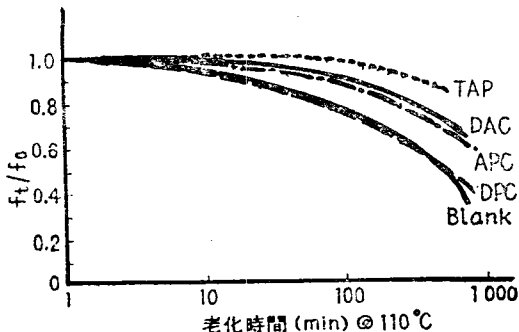


그림 6 IIR 加黃物(抽出後)의 應力緩和

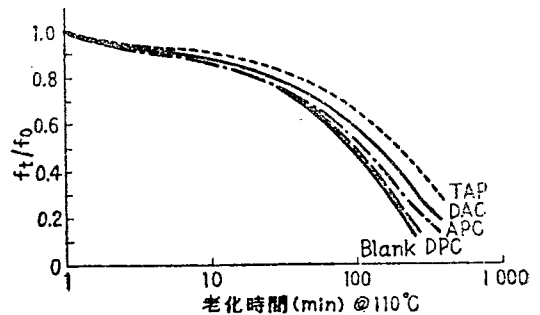
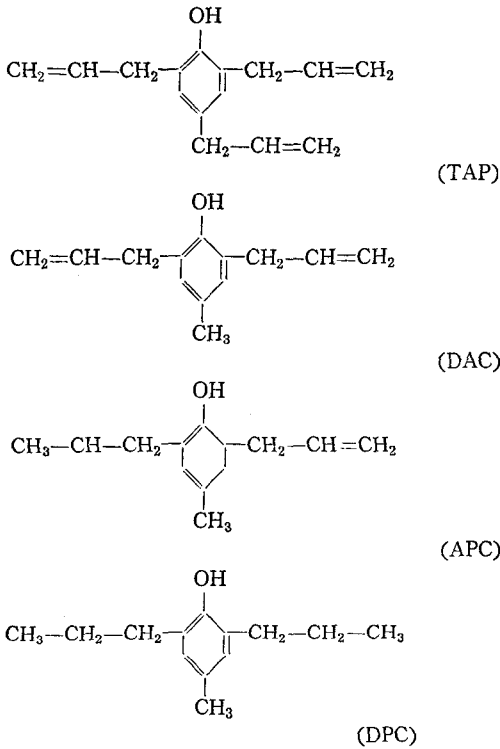


그림 7 NR 加黃物(抽出後)의 應力緩和

表 6



非反應性老化防止劑의 모델

그림 8은 市販되는 非反應性老化防止劑를 比較檢討한 것이다. DBC를 아세톤으로 抽出한 것은 無添加黃試料의 曲線과 거의 一致하고 있다. 이에 反하여 알릴基가 세 곳에 있는 TAP 및 TAMP는 反應性이 크며 또 老化防止效力도 큰 값을 나타내고 있다.

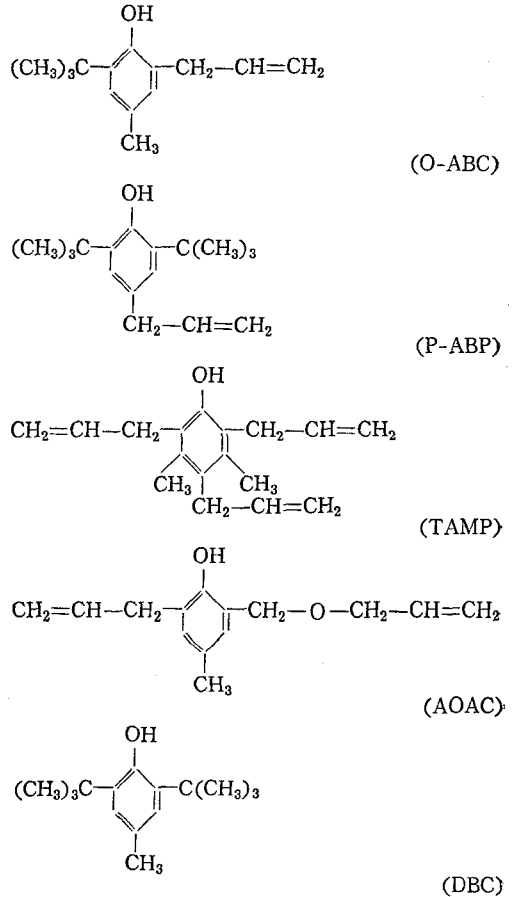
以上の 研究은 表 1의 A-2에 해당하는 것이며 加工反應性老化防止劑이다. 따라서 反應基의 反應性이 效力評價의 하나의 因子로 되어 있다. 이것을 피하기 위하여는 表 1에서의 B-3, 즉, 미리 重合시킨 分子量을 크게한 老化防止劑를 配合시키므로써 적어도 反應基의 反應性에 關한 因子는 없어지는 것으로 생각된다.

加工反應性老化防止劑의 모델로서 2-알릴-4-메틸-6-*t*-부틸페놀(A-MBP), 重合化反應性老化防止劑의 모델로는 A-MBP의 올리고머(O-MBP) 및 非反應性老化防止劑의 모델로서, 2-프로필-4-메틸-6-*t*-부틸페놀(P-MBP)의 反應性老化防止劑로서의 效果를 그림 9에 나타내었다.

그림에서 60分 以內的 短時間加黃에 있어서 O-MBP가 A-MBP에 比하여 效果가 크다는 것을 알 수가 있다. 이것은 알릴基가 亦是 160°C, 60分 以上の 加黃條件에서 反應性을 나타내고 있다는 것을 말하고 있다.

그러나 重合化反應性老化防止劑는 重合度와 分散性,

表 7



非反應性老化防止劑

分子量分布와 效力의 均質性등의 여러 難點이 豫想된다.

이와같은 分野에서의 發展을 期待한다면 加工反應性老化防止劑로서 알릴基보다 反應性이 크고 또한 老化防止效力이 큰, 즉 그림 8 및 9에서 短時間加黃으로 더욱이 f_t/f_0 가 1에 가까운 것이 그 效果를 發揮할 것으로 생각된다.

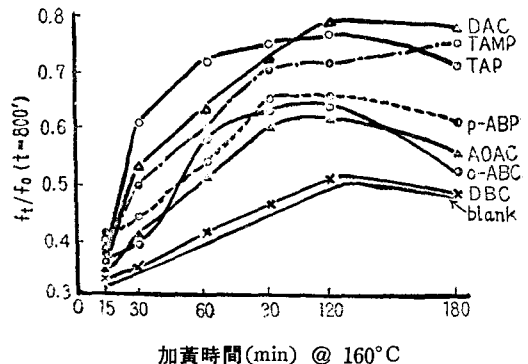


그림 8 IIR 加黃物(抽出後)의 應力緩和

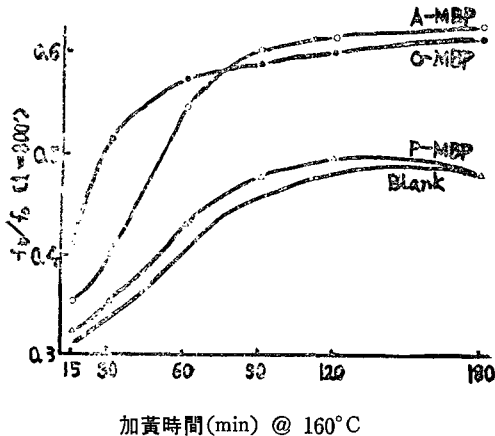


그림 9 IIR 應力緩和圖

맺는말

고무용反應性老化防止劑는 效力의 持續性的 改善外에 商品價値의 向上등의 目的이 있으나 最近公害防止 對策의 一環으로의 各種藥劑와 人體와의 接觸을 피하는 基本的인 性質, 즉, 耐抽出性을 가지는 것이 要求되고

있다. 만일 理想的인 各種 고무用反應性配合劑를 使用하면 이와같은 問題는 解決될 수 있다고 본다. 즉, 食器關係, 醫療關係등에는 그 目的이 達成된 것이다.

그러나 官能基에 關하여는 여러 問題點이 있어, 反應性이 큰 것을 選擇하면 그만큼 不安全하기 때문에 合成, 값 또는 保存性등은 不利하다. 예를들면 니트로소基는 고무의 二重結合과 매우 복잡한 反應을 나타내어 나쁜 영향을 끼친다. 알릴基의 경우도 反應性에 問題가 있다.

이와같은 고무用反應性配合劑의 研究는 앞으로 期待되는 分野이다.

文 獻

1. 山本隆造, 大原正樹, 關根達三, 七見達夫: 日本 고무協誌, 45, 1099(1972)
2. 山本隆造: 日本 고무協誌, 46, 44(1973)
3. Kirpichev, Yakubchik, Maglysh: *Rubber Chem. & Technol.*, 43, 1225(1970)
4. Cain: *Rubber Chem & Technol.*, 45, 204(1972)
5. 山下晋三: 日本 고무協誌, 45, (2) (1972)

<P175 이어서>

告案은 그대로 政府에 의해 채택될 전망이다.

- (1) 신발에 대한 一般稅率을 35%로 한다.
- (2) 現行 輸入쿼터制度를 77年 6月 30日까지 계속 한다.
- (3) 77年 7月 1日 이후 6年間 다음 品目을 除外한 모든 신발에 대해 Tariff 쿼터制度를 實施한다.
除外品目: 스키이靴, 오버슈즈, 고무 또는 플라스틱 製의 샌들長靴(끈으로 묶는 式으로 된 것), Wadding Boots, 專門인 스포츠用 신발, 潛水衣와 같이 使用되는 種類의 신발(고무로 된 오리발 같이 된 신발)
- (4) 쿼터를 넘는 輸入에 對해서는 75%의 附加稅를 賦課
- (5) 77年 7月 1日부터 그 以後 1年間의 쿼터限度는 現行 輸入쿼터制度下의 年間 割當數量的 100 限度로 한다. 다만 數量은 金額으로 換算하여 表示한다.
- (6) 78年 7月 1日 以後 5年間의 쿼터는 消費者物價指數의 變動에 따라 調整한 다음 前年度 水準에 다음 割増을 加算하여 割當을 한다.

甲皮가 革製로 된 신발 25%
其他 신발 15%

(7) 82年 6月 30日 以後에 對해서는 신발產業에 대한 援助政策을 再檢討한다.

以上과 같이 만약 勸告대로의 輸入쿼터가 金額배이프로 割當되게 되면 輸入業者는 制限된 輸入額으로 될 수 있는 한 큰 利潤을 올리기 위해서 보다 값싼 신발을 大量 輸入하게 될 것이다.

이는 低價格品보다 高價格品이 코스트 隔差가 작은 濠洲産 신발에 대해 有利한 結果를 미치게 될 것이다.

한편 輸入에 對해서는 發展途上國의 값싼 신발類의 輸入이 늘어날 것이다.

76年 11月 29日의 A\$ 17.5% 切下實施로 輸入品價格은 21% 上昇하게 되었다. 거기에 35%의 關稅를 포함하면 濠洲메이커는 都合 63%의 保護를 받게 된다. 거기에 또한 75%의 附加稅를 加算하면 거의 禁止的인 數字가 되어 쿼터를 넘는 輸入은 事實上 不可能하게 될 것이다.