

# 고무와 酸化防止劑

北島 孫 一

## 1. 序

고무제품의 大氣에 의한 劣化를 防止하는데 有機合成劣化防止劑를 고무配合에 添加하는 것이 一般의인方法이다.

고무 特히 디엔系고무는 未加硫物에서도 加硫物에서도 各種의要因에 依해서 例를들면 고무의 自動酸化에 依해서 빛이라든가 特殊金屬등에 依한 促進自動酸化에 依해서 使用中の疲勞 或은 오존에 依한 龜裂등에 依據 各種의 現象을 나타내어서 劣化를 일으킨다.

고무의 劣化는 工業的立場으로서는 極히 重要한問題 이어서 이들의 劣化를 極力防止하려고 하는 研究는 일찍 부터 始作되어있었다. 1870년에는 Phenol이나 Cresol 등을 使用하는 것이 特許로 되어있다.

活性도가 높은 芳香族아민이나 퀴놀린(quinoline) 其他의 化合物의 防止作用이 1908년에 發見되어 있다. Phenyl-β-Naphthylamine (PBNA)는 1930년에 特許로 되어있다.

또한 Phenylenediamine系가 疲勞와 오존에 依한 劣化를 防止하는 分野에서 큰 進歩를 주었다.

研究는 이어서 淡色 製品에 對하는 非汚染性劣化防止劑의 分野에 開發이 向해져서 그 效果를 表示하고 있다.

天然고무만의 時代에는 生고무속에 天然의 劣化防止劑가 包含되어 있어서 그들이 有效하게 動作하기 爲해서 劣化防止劑가 必要한 分野는 加硫고무의 長期에 亙한 壽命에 關係하는 場所 이었다.

合成고무時代가 오면 至今까지에 못지못했던 “安定劑”라고하는 말이 述語속에 往往 나타나기 始作했다.

前者 生고무의 酸化機構에 關해서 多少 言及했으나 디엔系의고무에 있어서는 生고무의 酸化로부터의 安定化라고하는 것이 于先 重要한問題이다.

## 2. 未加硫고무와 酸化防止劑

Dr. W. Hufenreuter, H. Schmidt (Plaste und Kautschuk heft 8/1974) 天然의 高分子化合物이든 合成物이든 大氣中에서 破壞作用을 받는다. 天然의 고무는 神이 準備한 劣化防止劑에 依해서 우리들이 깨닫지못하는 사이에 有效하게 保護되어있었다.

따라서 고무란 如斯한 것이라고 生覺하는것이 習慣化되어 왔었다.

디엔系의合成고무도 安定劑로 保護되어있으므로 大氣에 依한 劣化등에 對해서 何等의 考慮도 없이 使用되고있다.

然이나 디엔系의 포리머어는 安定劑없이는 그 不飽和構造 때문에 大氣에 對해서 極히 不安定한 物質이다. 디엔系合成고무는 安定劑를 不包含하는 狀態에선 乾燥過程 或은 加工過程 등에서 酸化作用으로 構造의 變化가 일어나고 軟化하고 또한 急速히 硬化해서 그 사이에 發生하는 反應熱에 依해서 容易하게 自然發火를 일으키는 수가 있다고 일컬어지고 있다. 따라서 天然고무를 除外하고서 모든 디엔系, 호모, 포리머어이든 코, 포리머어이든 乾燥되기 以前에 安定化되어 있음은 잘 알려져 있는바와 같다.

原料고무는 加工에 使用되기까지는 그品質이 保證되지않으면안된다. 原料고무의 貯藏은 相當히 長期에 亙하는것도 있으며 또 저장溫度가 높으며 어느때는 빛에 쬐여 지는 경우도 있다.

濕氣가 많아져서 오존에 接觸되는 條件에 있을때도 있다. 더우기 어느 고무製品의 경우 카아본등이 充填되는 黑色 고무에 있어서는 變色은 그다지 問題로는 안되나 淡色 製品에선 變色이라든가 汚染性이 無한것이 重要한 問題이다.

또한 非變色性의 安定劑는 그 保護作用의 속이좁다.

또 빛에 대한 안정劑도 必要할테지요.

原料고무의 生産으로 부터 그加工에 이르기까지의 品質을 保證하기 爲해서 添加되는 劣化防止劑가 普通 安定劑라고 呼稱되어 加工에 際해서 配合에 添加되는 酸化나 오존 防止劑와 區別해서 불리어지고 있으나 內容의으로는 꼭 다른것은 아니다. 하나의 벤졸核, 二核 및 複數核에 하나 또는 多數의 水酸基를 갖는 醜系非汚染性酸化防止劑, alkylarylphosphite의 耐光性安定劑 Naphthylamine, alkyl化 diphenylamine, 重合 타입의 Dihydroquinoline 및 P-phenylenediamine系 등의 汚染性安定劑가 있다. Diamine系는 同時에 우수한 오존 作用에 對한 防止劑이다. 添加된 安定劑에 依해서 抑制되는 劣化作用은 個個의 物質에 依해서 反應의 狀態는 달라져온다. 良好한 作用을 가진 安定劑에선 고무의 可塑性은 長期間에 걸친 變化가 別로 일어나지 않는다. 安定劑의 品質에 따라서는 保存期間과 함께 可塑性이 變化한다.

時間의 經過와 함께 硬化하기 시작하나 初期段階에서 軟化가 不認되는 것도 있다. 그에 反해서 例를 들면 부타디엔-스티렌(SBR)의 共重合物에 있어서는 軟化를 일으키나 이 軟化는 長期에 일으며 加工의 경우의 고무의 流動性으로 알 수가 있다.

고무의 安定劑는 乳化重合의 경우에는 라텍스의 狀態의 사이에 添加하는 것이 가장 効果的이다. 結晶性의 것은 懸濁物로 해서 加한다. 低熔融點의 것은 그것의 熔融溫度以上에서 適當한 媒質中에 適宜하게 分散하고서 加한다. 高熔融點의 것은 微粉碎해서 使用한다. 液狀 安定劑는 乳液으로서 라텍스속에 導入할 수가 있다. 모든 경우에 라텍스속에 加해진 安定劑는 微細하게 分散되어 分離하지 않도록 注意할 必要가 있다.

重量으로 1.0~1.5%의 安定劑含有量이 國際의 習慣이지만 고무속에 均一하게 含有되어 있을 것이 重要하다.

### 3. 熱安定性的의 試驗

安定劑가 고무의 劣化作用을 抑制하는 性質을 自然의 條件下에서 研究하는 데는 적어도 1年以上의 長期間이 必要하다.

當然히 促進老化시험을 할 必要가 있으나 이에는 Geer 오븐에 依한 高溫으로 短縮試驗을 採用할 수 있다.

Geer 오븐老化和 自然의 氣候條件下에 있어서의 Geer 老化和의 사이의 相關關係에 對해서는 일찍부터 많은 研究보고가 提出되어 있다. 이 試驗方法이 未加硫고무에 對해서도 利用可能한가 혹은 多少間相異한 關係로 되는 가는 充分히는 알고 있지 않은 것 같다.

原料고무의 경우에는 고무가 酸素의 攻撃을 받기 쉽게

끔 엷은 膜으로써 高溫의 Geer 오븐속에 있어서 32日間 70°C의 循環空氣에 曝露해서 Mooney粘度的 變化나 溶劑에 不溶解分의 變化가 求해진다.

NBR등에선 MEK에 不溶解한 部分의 上昇을 求해서 貯藏學動이 比較된다. 熱安定性에 對한 安定劑의 影響을 判定하는데 DTA(Differential Therm-O-Analysis-示差熱分析)가 使用되나 溫度를 一定한 速度로 上昇시킬 경우에 NBR(AN 34%)의 安定劑를 不包含하는 것으로 約90°C로 DTA曲線은 上昇했다. 이것은 酸化開始에 依한 發熱인 것으로 생각된다. 安定劑를 加한 試料로선 酸化開始는 約 170°C에서 始作되었다.

### 4. 貯藏安定性和 高溫安定性에 미치는 安定劑의 作用

AN 34%를 含有하는 NBR라텍스에 安定劑 1.25%量에 安定劑量을 懸濁液이든가 혹은 乳液으로써 添加해서 凝縮水洗 60°C로 24時間 空氣乾燥했다.

如斯히 해서 얻어진 고무試料는 Geer 오븐속에 있어서 貯藏學動이 검토되었다. Mooney 粘度(M<sub>L1+</sub>)의 變化 및 MEK에 不溶解分의 增加가 求해졌다. 고무試料는 모두 同等한 條件(單一의 라텍스로서, 安定劑의 添加量은 顯著하다)이며 Geer 오븐속에 短時間貯藏되어서 그學動이 相互間 比較할 수가 있어서 NBR에 對한 安定劑의 能力이 對比되었다.

圖1a에서 Bisphenol은 70°C, 32日의 貯藏中 거의 一定한 Mooney粘도를 表示했다. 몇個인가는 貯藏의 終了時頃에 僅少한 低下(約3~4度)를 表示했다. 立體干涉의 2,6-Di-tert-butyl-1,4-methylphenol은 最初에 強한 粘度上昇(6度)을 表示했으나 安定性은 극히 良好했었다. 그後는 32日까지 그粘도를 거의 維持했다. 이들의 性質은 文獻에 나타나있는 報文과 잘 一致하고 있다.

圖2a에 屬하는 것은 貯藏의 最初의 4日間은 Mooney 粘度가 相當히 上昇을 表示하여 그後 극히 僅少하나마 最終 試驗日까지 계속 上昇은 進行한다.

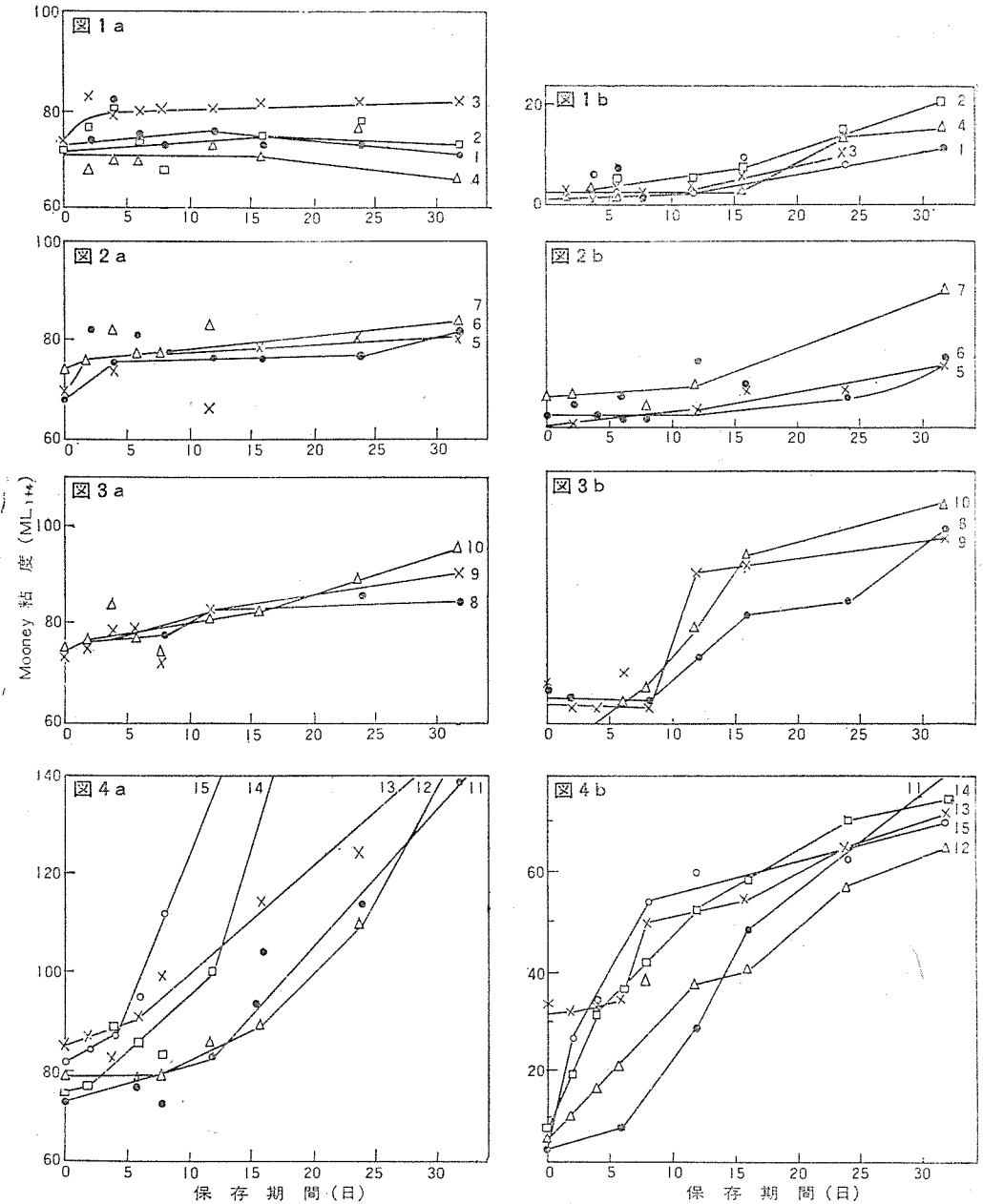
類似한 構造를 갖는 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol과 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol은 同様の Mooney 粘度經過를 表示함은 注意할 만하다.

(圖 1b와 2b에 있어서 MEK不溶分의 上昇經過를 參照할 것)

圖 3a의 試料는 連續的인 Mooney 粘度上昇의 貯藏性을 表示한다.

最後의 8日間에 비로소 相當히 큰 差를 表示했다. 最初의 10種類의 安定劑의 抑制作用을 比較하면 고무의 變色汚染의 原因인 Diphenylamines는 Bisphenol, 即 立體干涉 phenols에 비해 고무에 對한 作用은 못하다. 圖 4a에는 貯藏성이 가장 나쁜 것이 列學되어 있다.

圖 1a~4a NBR을 Geer 오븐中에서 70°C로 老化한 境遇의 安定劑의 Mooney 粘度에 對한 作用  
 圖 1b~4b NBR을 Geer 오븐中에서 70°C로 老化한 境遇의 安定劑의 MEK 不溶解고무, 질에 對한 作用



- 1: 2,2'-Methylene-bis-(4-tert-6-methylphenol)
- 2: 2,2'-Methylene-bis-(4-methyl-6α-methylcyclohexylphenol)
- 3: 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol
- 4: α-methylcyclohexylated cresol and xyleneol.
- 5: polymerized 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydroquinolin.
- 6: 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol.
- 7: Styrenated phenol derivative.

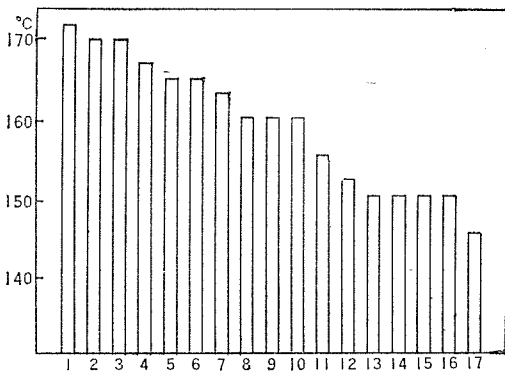
- 8: Cycloaliphatic substituted Diphenylamine
- 9: Octylated Diphenylamine.
- 10: Diphenylamine Derivative.
- 11: Alkylated arylphosphite.
- 12: Cresol and xyleneolmixture.
- 13: } Styrenated phenols.
- 14: }
- 15: Hydroquinonmono ethylether.

이 중에서 가장 良好한 alkyl化 arylphosphite에선 最初의 8日까지는 適當한 防止力이 認定되나 그後는 急速하게 硬化하는 것이 認定된다.

表 1 DTA測定の 安定劑

安定劑 No.	物 質
1.	2,2'-Methylene-bis-(4-tert-butyl-6-methylphenol)
2.	2,6'-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol.
3.	N-Phenyl-N'-isopropyl-p-Phenylenediamine.
4.	2,2'-Methylene-bis-(4-methyl-6 $\alpha$ -methyl cyclohexylphenol.)
5.	4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-z-methylphenol)
6.	Styrenated phenol.
7.	2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol.
8.	$\alpha$ -methyl cyclohexylated Kresole and Xylenole.
9.	2,4,6-Tri-tert-butylphenol.
10.	Phenyl- $\beta$ -naphthylamine.
11.	cycloaliphatic substituted Diphenylamine.
12.	Diphenylamine derivative.
13.	Dilaurylthio dipropionate.
14.	Polymerized 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydroquinone
15.	Alnylated styrenated phenol.
16.	2-Mercaptobenzimidazol.
17.	Octylated Diphenylamine.

圖 5 DTA測定の 酸化開始에 對한 安定劑의 影響



Cresol과 Xylenol의 混合物로부터 만들어진 安定劑는 當初의 8日間은 一定한 粘度를 保持했다. 그러나 그 抑止作用은 phosphite보다도 弱하며 따라서 그 고무의 初期粘度는 alkyl化 arylphosphite보다도 大體로 높다. 따라서 이들을 使用하던 保護效果는 그다지 좋지를 않다. styrene化 phenol(各種의 製品이 있음)을 使用해서 安定化된것의 貯藏性은 그다지 좋지를 않다. 圖 1b로부터 圖 4b는 老化中에 생기는 고무결의 含有量을 表示한다.

Mooney粘度 擧動에 依해서 表示되는 變化와 결含有量으로 表示되는 變化가 결含有量으로 表示된다.

粘度란 多少 位置가 相異한 것도있다. 表1에 安定劑를 添加한 NBR의 酸化開始를 DTA로 測定한 效果의

順序대로 安定劑를 配置했다. 이것은 圖5와 同一한 順序이나 이것으로 安定劑가 2個의 群으로 分類된다. 安定劑 10까지는 熱에 對해서 充分한 效果를 가짐이 認定된다. 이들에게는 縮合 알킬化 Phenols와 알킬化 P-Phenylenediamines 誘導體가 屬한다. 다음으로 高알킬化 Phenols, 特히 立體干涉의 基를 갖는 것은 Phenyl- $\beta$ -Naphthylamines와 同様の 效果를 表示했다.

第二에 屬하는 것에는 Diphenylamine誘導體 Dilaurylthiodipropionate, 알킬化 Styrenephenols, 2-mercaptobenzimidazol 및 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline 重合物이 屬해있다.

如斯한 方法으로 發見된 酸化作用은 몇 個人가의 安定劑를 짜맞추면 약간 緩慢하게 할수가 있다. 即 酸化開始를 어느 程度 높은 溫度로 올릴수가 있다.

## 5. 貯藏安定作用에 對한 安定劑의 짜맞춤의 影響

低級抑制劑를 二개, 또는 그以上 짜맞추면 相當한 可成的 效果보다도 더욱 강한 劣化防止가 얻어진다.

이것은 安定劑의 共動作用(synergismus)으로서 알려져 있는 現象이다.

共動作用은 고무의 酸化에 依해서 되는 過酸化물을 破壞하는 作用을 갖는 物質과 라디칼을 抑制하는 作用의 物質과를 짜맞추면 일어날수있다. 過酸化물을 破壞하는 것은 反應性的 강한 過酸化물을 不活性化化合物로 分解하여 活性인라디칼性分解物로 할 수 있는것과 라디칼에 依한 鎖의 分岐가 일어나는 것등을 抑制한다.

또 라디칼抑制劑에 依해서 하이드로 過酸化물의 生成이나 過酸化물을 파괴하는 物質이 急速하게 消費되는 것도 抑制된다.

共動作用은 같은 作用의 物質을 짜맞추어도 發見된다. 然이나 이 경우에는 實用的인 시험에 依해서 證明될뿐이다.

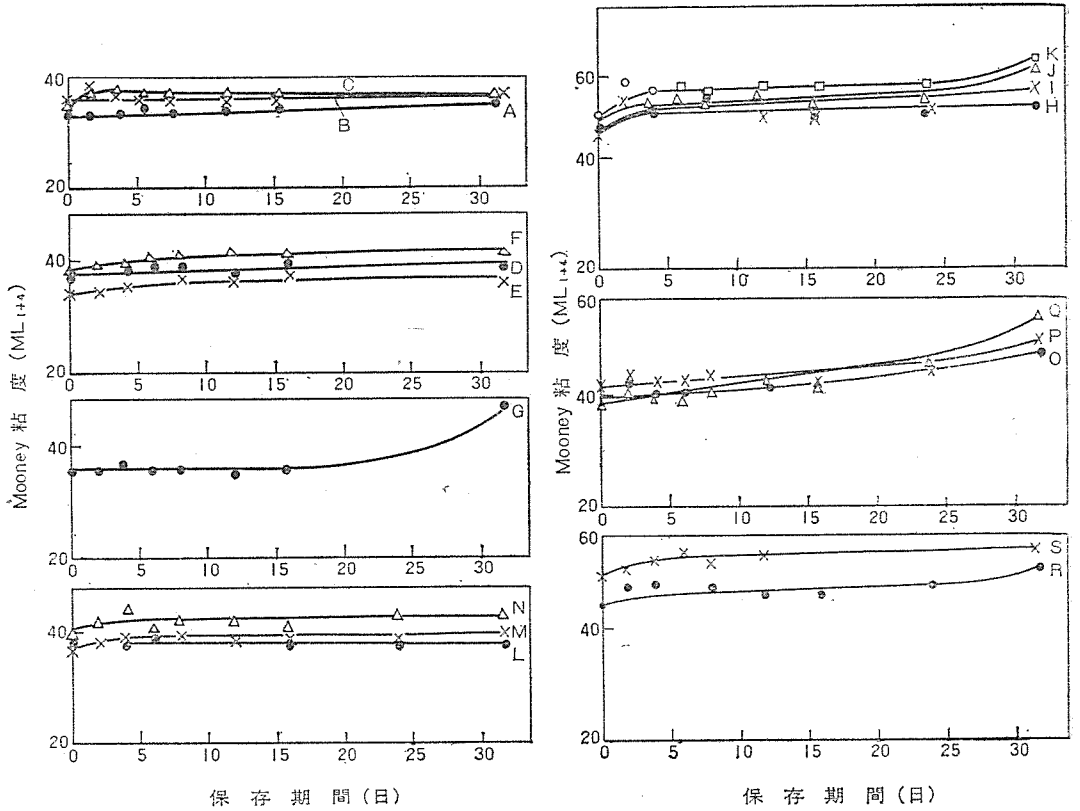
6부터 12까지의 圖로부터 明白한것처럼 NBR의 70°C에 있어서의 貯藏擧動은 安定劑를 짜맞추면 더욱 改善된다.

2,6-Di-tert-4-methylphenol과 하나, 또는 그以上の 共安定劑의 짜맞춤으로써 가장 좋은 結果가 얻어진다.

짜맞춤 A,B,C,D와E는 明白히 共動效果를 表示한다. 共動效果가 明白하게 적은 것은 F이다.

G는 16日까지는 극히 良好한 安定性을 表示했으나 그後가 되어서 硬化를 일으킨다. Thioester, phenol系 酸化防止劑 및 Phosphite의 三重짜맞춤의 경우에는 Tris-(nonylphenyl)-Phosphite의 쪽이 Alkyl化 Phenylphosphite보다도 優秀하며 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol의 쪽이 2,4,6-Tri-tert-butylphenol 보다도

圖 6~12 기어오브으로 (70°C에서) 保存期間에 安定劑의 配合이 무우니이 粘度에주는 影響



- A ; 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol+2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol.  
 B ; 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol+4,4'-bis-(6-tert-butyl-3-methylphenol)  
 C ; 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol+2,2'-methylene-bis-(4-methyl-6- $\alpha$  methyl cyclohexylphenol)  
 D ; 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol+polymerized 2,2,4-Trimethyl-1,2-dehydroquinolin.  
 E ; 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol+Styrenated phenol.  
 F ; 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol+Diphenylamine derivative.  
 G ; Dilaurylthiodipropionate+2,6-Di-4-tert-butyl-methylphenol.  
 H ; Dilaurylthiodipropionate+2,6-Di-4-tert-butyl-4-methylphenol+Tris-(nonylphenol)-phosphite.  
 I ; Dilauryl this dipropionate+2,6-Di-4-tert-butyl-4-methylphenol+Alkylated Arylphosphite.  
 J ; Dilauryl-thiodipropionate+2,4,6-Tri-tert-butylphenol+Tris-(nonylphenyl)-phosphite.  
 K ; Dilauryl thiopropionate+2,4,6-Tri-tert-butylphenol+alkylated arylphosphite.  
 L ; Dilauryl thispropionate+2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol+2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol.  
 M ; 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol+styrenatedphenol+diphenylamine derivative.  
 N ; 2,2'-Methylene-bis-(4-methyl-6 $\alpha$ -methylcyclohexylphenol)+Diphenylamine derivative)  
 O ; Dilaurylthiodiprop-i-onate+2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol.  
 P ; 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-3-methylphenol)+2,2'-methylene-bis-(4-methyl-6 $\alpha$ -methylcyclohexylphenol)  
 Q ; Dilauryl Thiopropionate+4,4'-Thio-bis-(4-methyl-3-methylphenol)  
 R ; Dilauryl thispropionate+4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-3-methylphenol)+2,2'-Di-tert-butyl-4-methylphenol.  
 S ; 2,2'-Methylene-bis-(4-methyl-6 $\alpha$ -methylcyclohexylphenol)+2,2'-methylene-bis-(4-tert-butyl-6-methylphenol)

우수함이 明白하다. 가장 良好한 짜맞춤은 H이다. 最低는K이다. 짜맞춤A와G가 表示한 結果를 基本으로 해서 三者짜맞춤L이 開發되었다. 이것은 過酸化物破壞者로서의 Thioester와 라디칼 抑制劑로서의 두개의 Phenol系 酸化防止劑로부터 이룩되어있다. 이로서 安定화된 NBR은 극히 良好한 저장安定性を 表示했다.

立體干涉 Phenol과 styrolphenol 및 Diphenyl 誘導體

의 짜맞춤M은 짜맞춤E및 F에 由來한다.

貯藏安定성은 同樣으로 극히 良好하나 共動効果의 伸長이 多少 떨어진다.

짜맞춤 N(Bisphenol+Diphenylamine誘導體)도 同樣으로 良好하고무의 劣化 防止作用을 한다. O(Thioester+立體干涉 phenol), P(Thioester+Bisphenol) 및 Q(Thioester+Thiobisphenol)은 何等共動效果를 表示하

지않았다.

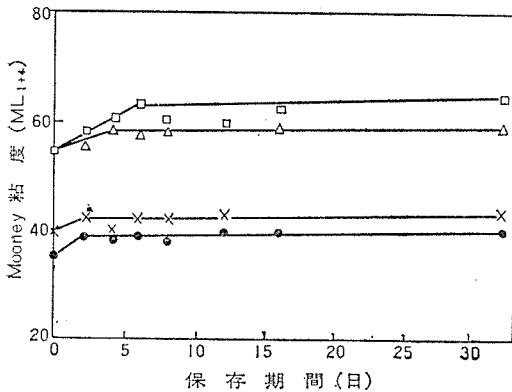
R(Thioester+Thiobisphenol + 立體干涉phenol) 및 S(Bisphenol+Bisphenol)은 Geer 오븐 安定性은 滿足이나 共動效果는 不認된다.

Mooney 粘度가 他의 고무보다도 높다.

## 6. 重合停止劑의 貯藏舉動에 미치는 影響

NBR의 重合度( $\geq 80\%$ )를 높이면 重合液의 單量體의 組成이 나빠지고 겔화도 일어나므로 生成된 고무는 粘도를 낮추며 加工性도 劣化한다. 따라서 收率이 그다지 높아지기 前에 重合停止劑로 重合을 停止할것이 所望된다. 이에 依해서 포리머어, 라디칼도 重合開始劑도 그作用이 停止된다. 適當한 停止劑란 고무의 性質에 惡影響을 끼치지 않은 것일것이 必要하다. 即 變色 毒性 고무의 加硫나 貯藏性에 나쁜 作用이 없을것. 또한 重合이 停止될때까지에 粘度의 變化가 일어난다 든가 安定劑가 添加될때까지에 中止劑에 依한 劣化作用이 일어나는 것을 防止할 必要가있다. 重合停止劑의 作用과 貯藏安定舉動에 對해서 30% AN의 NBR를 採取해서 研究가 行해졌다.

圖13 Geer 오븐(70°C)老化中에 重合停止劑의 Mooney粘度에 주는 影響



- 1: 停止劑를가하지않은것
- 2: NaHS 添加
- 3: Na-Thioglycolate 添加
- 4: Hydroquinon 添加

NBR의 라텍스가 各種의 物質로 重合이 停止되어 作用時間 24時後에 1%의 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol로 安定化되었다. 圖13에 依하면 停止劑를 加하지 않는 것과 NaHS로 停止한것은 安定劑를 加할때까지 反應이 進行해서 多少 架橋가 일어나서 粘度가 높아진다. 重合을 停止하고 있지 않은 것은 Geer 오븐中에도 粘度上昇이 계속한다. NaHS停止분은 이 變化가 적다.

Na-thioglycolate Hydroquinone에 依하는 것은 初期 粘度도 낮으며 老化間의 粘度 經過도 良好하다. 重合이 停止되어있지 않은것 및 不完全하게 停止된것으로서는 加해진 安定劑의 一部는 라텍스에 加해지면 即時로 라디칼 抑制에 消費되므로 貯藏安定性에 多少나쁜 影響이 있다.

## 7. 防止活用과 化學構造

Hermann Uwe Voigt, Anna Stefkova (K. und G.K. No. 4/1971) 老化防止劑의 特性부여와 評價를 하는데 防止劑의 構造와 그作用과의 사이의 關係를 보는 것은 科學的으로 또 實用的으로도 큰 意義가있다. 老化防止劑의 作用은 고무와 酸素와의 사이의 反應을 抑制하는 것임은 알고있으나 이것은 酸化反應의 自動觸媒의인 段階가 나타나는데 先行해서 많건 적건 나타나는 特色이있다.

導入期, 即 潛伏期으로한다. 이 잠복기의 길이를 測定하면 酸化反應에 對한 抑制劑의 化學的作用은 直接으로 把握할 수 있다. 따라서 老化防止劑의 作用의 特性부여나 評價에는 이方法은 가장 適當하여 있다.

Manometer로 酸化溫度線을 測定하면 潛在期가 正確하게 測定된다. 過去에는 엷은 포리머어, 필립의 酸素吸收의 抑制와 抑制劑濃度의 溫度와의 關係가 主로 報告되어 있었으나 H.U VOIGT등은 當論文에선 一連의 化合物의 構造가 酸化의 잠복기간에 어떠한關係를 갖는가를 報告하고있다. (K. und G.K. No. 4/1971)

酸化防止劑의 作用에 對해선 이미 多數의 보고가 있으나 VOIGT등은 防止劑의 作用을 特性지우는데 “安定化值”되는것을 導入했다. 이것은 潛伏期의 增加의 數值 및 重量%에 依한 濃度이다.

然이나 防止劑의 作用은 化學的構造에 依存하므로 그 比較研究에 對해서 單只 重量%의 濃도에선 無理하므로 그 代身에 Mole 濃도를 使用했다. 化合物의 分子量은 甚히 相異해 있는일이 많으므로 따라서 그 老化防止劑의 防止作用에 責任을 갖는 官能群의 濃도만이 潛伏期間과 濃度와의 사이의 바른 相關性을 決定한다.

一官能性(例, phenyl-2-naphthylamine)과 二官能性(例 N,N'-置換 P-phenylenediamine)防止劑를 比較할 必要가 있는 경우등에선 第一로 重要하게 된다.

一定濃度에서 一定한 防止劑濃도를 使用해서 나타나는 潛伏時間이 연구된 化合物의 防止作用의 基準으로서 所用되었다.

110°C에서 合成고무 IR을 使用해서 이測定이 往往行해져왔다. 防止劑의 濃도는 恒常 10<sup>-4</sup>Mol/100g- 고무의 量이었다. 벤졸에 녹여서 고무의 벤졸溶液에 混合

해서 減壓으로 溶劑를 蒸發시켜 얇은 ฟิล름(두께 0.02mm)를 만들었다. 防止劑는 均一로 分散해서 包含되어 있다. Warburg法으로 酸素의 吸收가 測定되어 潛伏시간이 決定되었다. 潛伏時間의 基準으로서 5ml O<sub>2</sub>/g 고무가 吸收되는 時間을 取했다. 그 防止劑의 抑制作用이 優秀하든가 또는 濃度가 높으면 그 時間이 그만큼 길어진다.

그외에 酸化의 自動觸媒의 狀態에 있어서의 酸素吸收速度에 依해서 防止劑의 作用이 研究되었다. 防止劑中에는 抑制時間이 긴 것이 있으며 또 自動觸媒期가 일어나는것. 酸素吸收의 最高速度時에 있어서의 그速度가 느린것이 있음을 알 수 있어서 자미가 있다. 酸素吸收의 最高속도는 吸收曲線으로 부터 얻어진다.

### 8. 試驗化合物의 分類

25의 Phenol系와 10의 amine系化合物을 同一한 實

#### 實驗化合物

化学的名称	化学的構造	潛伏 時間 (分)	濃度 高度 (ml O <sub>2</sub> /分)
<b>第一 群</b>			
1.4-Dihydroxy benzol (Hydrochinon)		24	7.6
1.4-Dihydroxy naphthalin		22	6.4
1.5-Dihydroxy naphthalin		250	6.0
1.6-Dihydroxy naphthalin		77	6.2
2.6-Dihydroxy naphthalin		96	6.5
<b>第二 群</b>			
2.4-Dimethyl phenol		13	6.6
2.6-Dimethyl phenol		10	6.8
3.5-Dimethyl phenol		14	5.9
2.4.6-Trimethyl phenol		15	6.5
<b>第三 群</b>			
2.6-Diisopropyl phenol		16	6.4
2.6-Di-tert-butyl phenol		12	6.4
2.4-Di-tert-butyl phenol		19	6.4
3.5-Di-tert-butyl phenol		13	6.7
2.6-Di-tert-butyl-p-cresol		76	6.2

化学的名称	化学的構造	潛伏 時間 (分)	濃度 高度 (ml O <sub>2</sub> /分)
<b>第四 群</b>			
2.5-Di-tert-butyl-hydrochinon		25	6.8
2.5-Di-tert-pentyl-hydrochinon		24	6.4
<b>第五 群</b>			
4.4-Dihydroxy-diphenyl (DOD)		42	6.5
Bis-(2-hydroxy phenyl)-methan.		16	6.5
Bis-(4-hydroxy phenyl)-methan		19	6.3
2.2-Bis-(4-hydroxy phenyl)-propan. (Bisphenol A)		19	6.4
<b>第六 群</b>			
2.2'-Methylen-bis-(4-Methyl-6-tert-butyl-phenol) (BKF)		339	5.3
2.2'-Methylen-bis-(4-tert-butyl-6-methyl-phenol)		54	6.1
4.4'-Methylen-bis-(2-methyl-6-tert-butylphenol)		187	5.7
2.2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-(α-methyl-cyclohexyl)-phenol)		255	2.6
2.2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-isopropylphenol)		215	6.2
<b>第七 群</b>			
Diphenylamin		36	6.5
Phenyl-1-naphthyl-amine (PAN)		93	6.7
Phenyl-2-naphthyl-amine (PBN)		56	5.9
Di-2-naphthylamine		66	5.5
<b>第八 群</b>			
N,N'-Diphenyl-p-phenylenediamine (nonox DPPD)		1930	3.9
N-Phenyl-N'-cyclohexyl-p-phenylenediamine (401C)		2930	5.0
N-Phenyl-N'-isopropyl-p-phenylenediamin (4010 NA)		1820	5.8

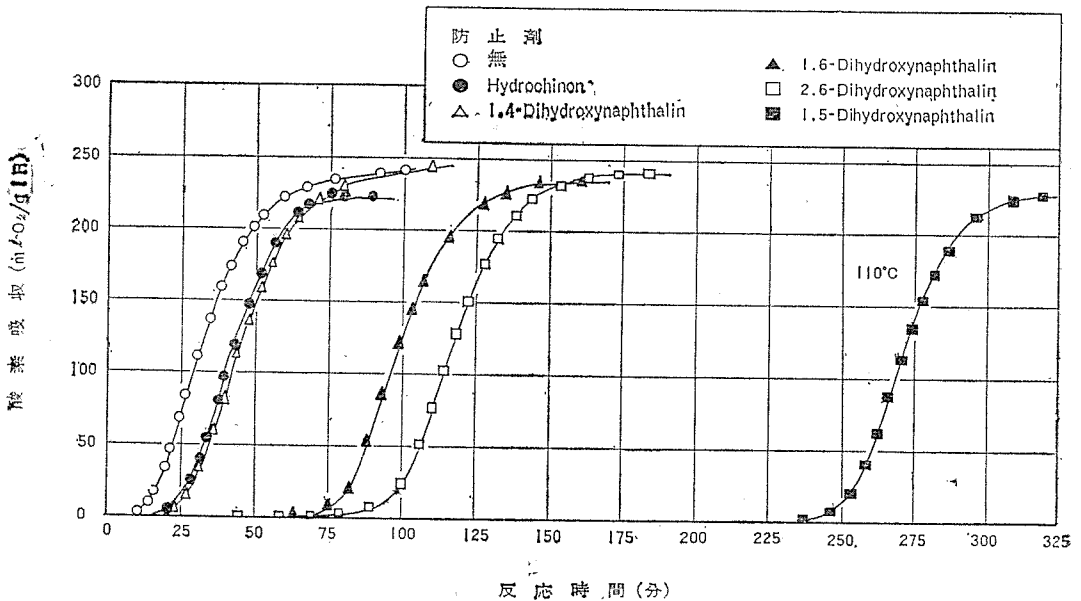
N,N'-Di- <i>sec</i> -butyl- <i>p</i> -phenyldiamin (Topanol M)		349	5.9
N,N'-Di-2-naphthyl- <i>p</i> -phenyldiamin (DNP)		3140	2.4
N,N'-Diphenyl-ethylen-diamin (Stabilite)		15	6.2

驗條件下에서 合成고무 IR의 酸化에 使用해서 그 過程에 對한 作用이 研究되었다. 兩種의 防止劑中에는 잘 알려진 技術의 由로 重要한 것도 포함되어 있으나 其外에 至今까지 老化防止劑로서는 使用된 일이 없는 化合物도 들어있다. 이것은 구조적인 特徵에 자미가 있으므로 使用되게 된 것이다.

概要를 把握하는데 便利하게 하기 爲해서 化學구조에 따라서 化合物이 小群으로 分劃되었다. 다음으로 이들의 기호로되는 實驗結果가 檢토된다. 研究된 全化合物은 表에 列擧되어 있다.

Phenol類는 6으로 小區分하고 Amine은 2로 小區分하는 것이 適當함을 알았다. I의 欄에는 化學名을 II의 欄에는 그의 구조식을, 第III의 欄에는 導入期間, 即 잠복기간이 기재되어 있으나 이것은 100g의 폴리머에 當에 5ml O<sub>2</sub>가 吸收되는데 要한 時間으로 規定한 것이다. 第IV欄에는 酸素 吸收의 最高速度值, V<sub>max</sub>를 表示한다.

圖 14 防止劑無 및 Hydrochinon, 1,4-1,6-2,6-1,5-Dihydroxynaphthalin의 存在에 있어서의 IR의 O<sub>2</sub>-吸收



## 9. 結果의 檢討

### 9-1 phenol系 防止劑

第一群에선 Hydrochinon과 各種의 Naphthalindiols가 比較되었다. 酸素吸收曲線이 圖14에 表示된다. 1,4-Di-hydroxybenzol(Hydrochinon)은 라디칼 重合의 停止劑로서 종종 使用되나 IR의 酸化는 극히 僅少하게 늦출뿐이다. 10<sup>-4</sup> Mol/100gIR의 Hydrochinon濃도에선 潛伏기간은 겨우 14분만이 길어졌다. 構造의 由로 Hydrochinon에 類似한 1,4-Naphthalindiol의 抑制作用은 Hydrochinon에 恰似하다. 이에反해서 1,6- 및 2,6-Di-hydroxynaphthalin에선 2個의 OH- 基가 同一環上에 없으나 그 잠복기간은 현저하게 遲을 알수있다. 이것은 90으로 부터 96분에 達한다.

1,5-Di-hydroxynaphthalin은 그 抑制時間은 250분에 達해서 良好한 老化防止劑라고 불수가 있다. PBN, DOD, 或은 PAN등의 既知의 老化防止劑보다도 훨씬 良好하다.

第二群에는 Methyl基數個를 結合한 Phenols를 列擧하고 있다.

酸素吸收曲線은 圖15에 表示된다.

實質的으로는 이들의 防止劑를 加해있지 않은 IR의 酸化曲線과 같아서 따라서 그 抑制作用에 對해서는 말 할 餘地가 없다.

Methyl基가 있는 場所에 Isopropyl- 或은 tert-Buty



圖 15 防止劑無 및 2,4-2,6-3,5 및 2,4,6-Trimethylphenol의 存在에 있어서의 IR의 酸素의 吸收

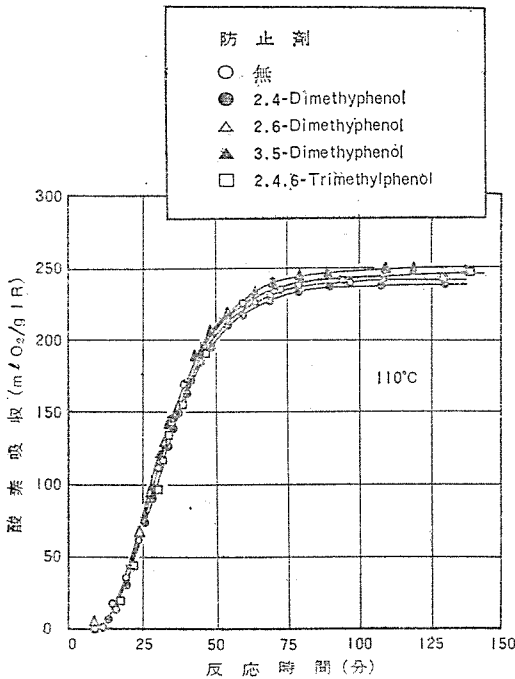


圖 16 防止劑無 및 2,6-Diisopropylphenol, 2,6-2,6-3,5-Di-tert-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol의 存在에 있어서의 IR의 酸素 吸收

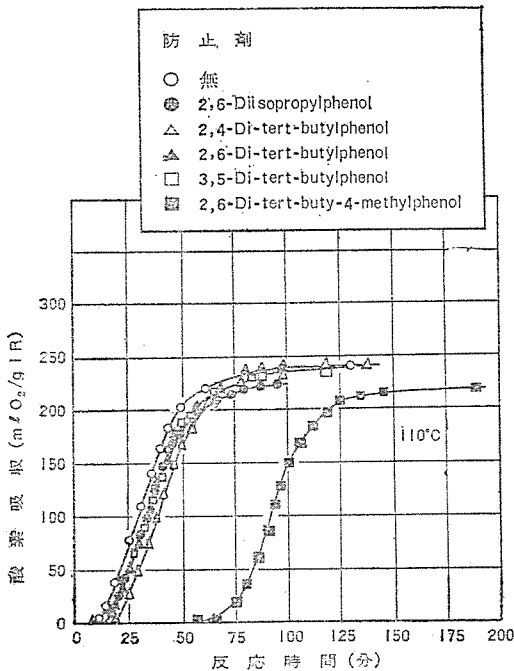
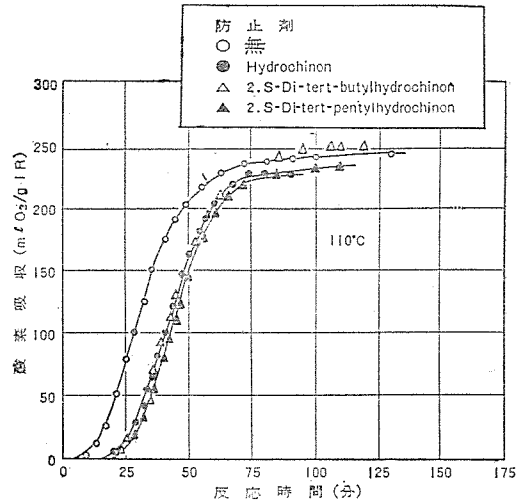


圖 17 防止劑無 및 Hydrochinon, 2,5-Di-tert-butyl hydrochinon, 2,5-Di-tert-pentyl hydrochinon, 2,5-Di-tert-pentyl-hydrochinon의 存在下에서의 IR의 酸素吸收에 對한 影響



-1基의 Alkyl 置換基를 導入하면 OH- 基에 對應하는 置換物의 位置에 應해서 多少 뛰어나게 抑制作用을 表示한다.

2,4-와 3,5-位置에 置換한 化合物은 何等 抑制作用을 表示하지 않는다. (圖 16). 水素轉移에 依해서 되는 中間體의 Aryloxy-라디칼의 立體干涉이 있을 筈하나 2,6-Diisopropyl- 同樣으로, 2,6-Di-tert-butylphenol에 對선 無可望이다.

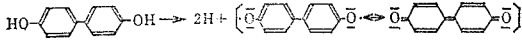
圖16으로부터 推測되는 바와 같이 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol은 明白하게 抑制效果를 表示한다. Para-位置의 methyl基의 作用으로 phenol系 OH-基의 H-原子는 相加的으로 活性化된다.

Hydroquinon은 2,5-位置에 置換基가 들어가도 抑制作用은 強化되지 않는다. (第四群) 第五群에는 置換基를 갖지 않는 Bisphenol類가 列擧되고있다. 汚染性이 無한 老防으로서 알려져 있고 있다. 4,4-Dihydroxydiphenyl(DOD)을 立體干涉을 받지 않은 OH- 基를 갖고 있는 methylene- 및 Alkyliden-bisphenol類와 比較한다.

4,4-Dihydroxydiphenyl은 이群中에서 置換體를 안 갖는 唯一한 bisphenol이나 確實히 抑制作用을 갖고 있다. (圖 18參照), 두個의 phenol核이 methylene, 또는 alkylden으로 揭示되어서 連結되면 潛伏期가 DOD의 42分으로부터 16分 및 19分으로 低下하는 것이보여진다. 雙方의 phenol核間에 methylene, 또는 alkylden 橋를 導入하면 Bisaryloxy-라디칼의 分子內의 不活性化가 일어난다. 橋를 導入해도 或은 橋에 對해서 OH-基의

位置가 變해도 抑制作用은 不變이다.

이에 比較해서 DOD의 抑制作用의 良好한 原因은 變方的 核에 있어서의 水素가 轉移해서 aryloxy-라디칼이 퀴노이드로 옮겨질 可能性이 있다고 하는 것에 求하는 것이 妥當하다고 할수가있다.



第六群에선 第五群과 同樣으로 두개의 核의 사이에 methylene의 橋가 놓여져있으나 OH-基는 容積이 큰 置換物로부터 側面壓迫을 받는다.

이群의 化合物의 良好한 抑制作用은 第一로 水素轉移에 依해서 된다.

Aryloxy-라디칼의 立體干涉에 依한 것으로 일컬어진다.

圖 18 防止劑無 및 Bis-(2-hydroxyphenyl)-methane, Bis-(4-hydroxyphenyl)-methane, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propane, 4,4-Dihydroxydiphenyl의 存在下에서의 IR의 酸素吸收에 對한 影響

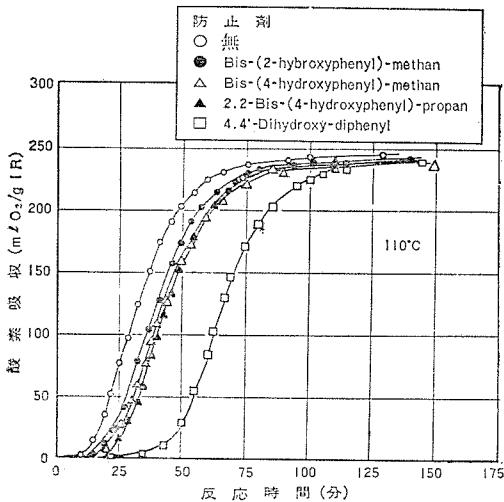
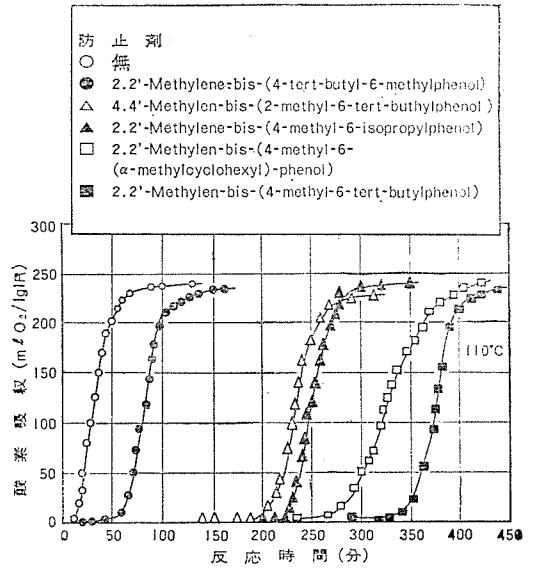


圖 19 防止劑無 및 2,2-Methylene-bis-(4-tert-butyl-6-methylphenol), 4,4-Methylene-bis(2-methyl-6-tert-butylphenol), 2,2-Methylene-bis-(4-methyl-6-isopropylphenol), 2,2-Methylene-bis-[4-methyl-6-(α-methylcyclohexyl)-phenol] 2,2-Methylene-bis-(4-methyl-6-tert-butylphenol)의 存在下에서의 IR의 酸素의 吸收에 對한 影響

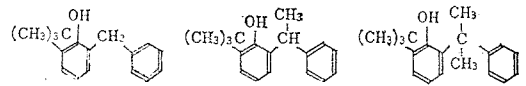


OH-基에 對해서 ortho의 位置에 있는 置換基 Methyl Isopropyl 및 tert-Butyl에 依한 立體干涉이 增大하면 그것과 一致해서 潛伏期도 上昇한다. 그러나 ortho에 다시 큰 置換基를 갖는 2,2'-methylene-bis-[4-methyl-6-(α-methyl cyclohexyl)-phenol]은 BKF보다도 抑制作用은 못하다.

이干涉定義의 矛盾은 “過剩干涉”(uberhinderung)이란 것으로서 說明되고 있다.

同樣한關係의 다음의 3個의 ortho-位置가 置換된 p-cresol로도 일어난다.

左로부터 右로 0-位置의 置換基의 容積의 增大로 抑制作用이 減少한다.



立體干涉의 Bisphenol類는 phenol核의 para-位置에 methyl基가 存在하면 酸化를 良好하게 抑制한다.

### 9-2 Amine系 抑制劑

Amine系 抑制劑도 構造의 觀點으로부터 두개의 群으로 分類했다.

第ⅤⅡ群에 單一皮能基의 Secondary aromatic amines의, Diphenylamine에 屬한것이 蒐集되었다. Diphenylamine (36分)으로부터 phenyl-2-naphthylamine(PB N56分) Di-2-Naphthylamine (66分)으로 抑制作用은 上昇한다.

그것은 單一의 엘렉트론의 轉位の 可能性이 增加해서 共鳴安定化 및 그것으로 條件부여되는 水素의 轉移도 또 良好한 酸化防止作用에 必要한 抑制劑-라디칼이

弱한 反應性도 好形便으로 影響을 받기 때문이다. phenyl-1-Naphthylamine-2-Naphthylamine보다도 酸化抑制性이 왜 強하냐고 하는 것에는 說明이 주어져 있지 않다.

Amine基의 位置에 依한 差가 있다고는 할 수가 없다. 第八群에는 二皮能基 Amine을 갖는 것이 列擧되어 있다. 하나의 例外的인 化合物(stabilite)이 들어 있으나 이것을 除外하고서 此種의 化合物은 現今에선 가장 効果的이며 主要한 抑制劑이다. 加硫고무에 強한 着色을 하는 傾向이 있으나 酸化抑制作用에선 着色하지 않는 phenol系보다도 確實히 뛰어나다.

同一濃度 同一溫度로 測定된 潛伏期間은 總體적으로 極히 같다. 酸素吸收曲線으로부터 보여지는 抑制作用의 順序는 다음과 같다.

- N,N-Diphenyl ethylenediamine (stabilite)
- N,N'-Di-sec-butyl-p-phenylenediamine(Topanol M)
- N-phenyl-N'-isopropyl-p-phenylenediamine (4010 NA)
- N,N'-Diphenyl-p-phenylene diamine (Nonox/DPP)

圖 20 防止劑無 및 Diphenylamine, phenyl-2-naphthylamine, Di-2-naphthylamine, phenyl-1-naphthylamine의 存在下에 있어서의 IR의 酸素吸收

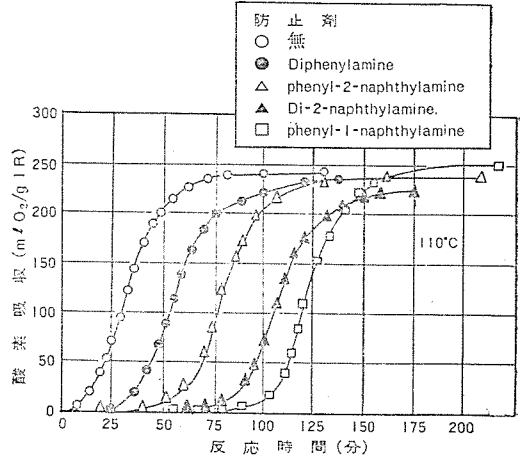
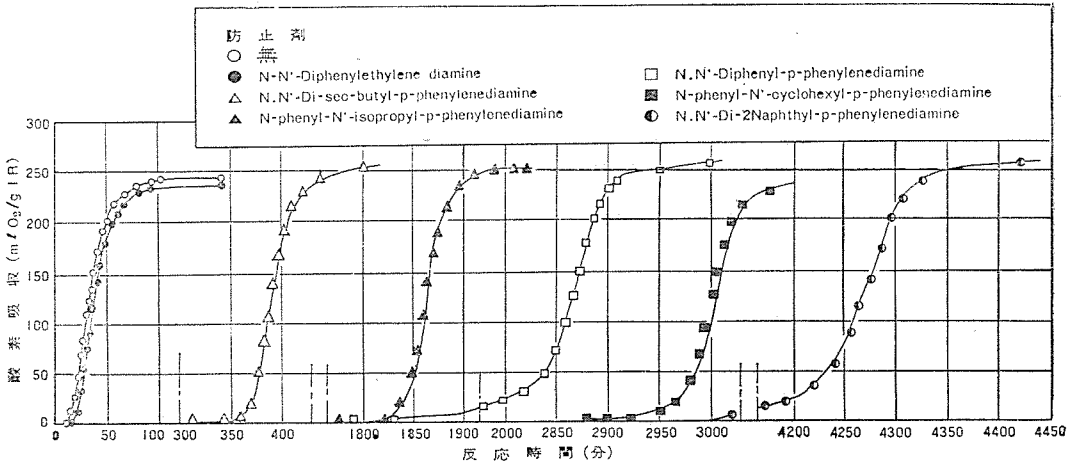


圖 21 防止劑無 및 N,N'-Diphenyl ethylenediamine, N,N'-Di-Sec-butyl-p-phenylene-diamine, N-phenyl-N'-isopropyl-p-phenylene-diamine, N,N'-Diphenyl-p-phenylene-diamine, N-phenyl-N'-cyclohexyl-p-phenylene-diamine, 및 N,N'-Di-2-naphthyl-p-phenylene-diamine의 存在下에 있어서의 IR의 酸素吸收



D)

- N-phenyl-N'-cyclohexyl-p-phenylenediamine(4010)
- N,N'-Di-2-Naphthyl-p-phenylenediamine (DNP)

### 10. 酸素吸收의 最高速度에 對한 防止劑의 影響

以前の 研究에 있어서 몇個人가 境遇에 防止劑가 酸化의 潛伏期間外에 酸化反應의 速度에 影響한다는

것이 記述 되었다. 酸化反應의 自動觸媒의 期間에 있어서의 酸素吸收速度는 抑制劑가 存在하면 그 存在하지 않는 경우 보다도 현저하게 작아지며 더욱 그 濃度에도 關係한다. 抑制劑의 濃度를 增加하면 最高速度  $V_{max}$ 는 于先 減少한다. 濃度를 더욱增加시켜도 最後로  $V_{max}$ 는 一定하게 된다. 今般의 研究에선 抑制劑의 濃度는 比較的 낮게 選擇되었으나 數個의 境遇에는 同樣으로 最高速度에 <35p 에 계속>

할 수 있겠다.

今後의 海外工場進出에 對해서도 BS의 石樽常務와 의 인터뷰에서 알 수 있는 바와같이 「더욱 더욱 어려운 것」 같다.

그것은 世界的 有力한 타이어 마켓트에 있어서 이미 大部分이라 해도 좋을 정도로 타이어 工場이 없는 地域은 없을 정도로 타이어 工場이 散在해 있기 때문이다.

至今까지 BS가 進出한 海外工場은 全部開途國에서 또한 先發타이어 工場이 적은 나라다. 如斯히 開途國에 進出한 큰 要因으로서 一種의 特惠가 있었음을 들 수 있다.

免稅措置와 같은 特惠의 後援이 있었으므로 例示하던 泰國 BS와 같은 것이 2年 앞서 進出한 FS社와 어깨를 겨룰 정도로 成長된 一因으로도 되었다고 할 수 있겠다.

然이나 이미 如斯한 恩惠를 입을 수가 있는 나라는 적어지고 「開途國에의 進出이라고 해도 점점 어려워질 것이다」라고 石樽常務는 말하는 셈이다.

한편 先進國에의 工場進出에 對해서는 「綜合力이 없으면 進출할 수 없다」고 인터뷰에서 말하고 있다. 이 경우 '綜合力' 中에서 가장 웨이트를 占하는 것은

#### <13p에서 계속>

對해서 抑制劑가 明白하게 影響을 끼침이 確認되었다. IR단의 酸化에 있어서의  $V_{max}$ 는  $6.5mlO_2/min$ 의 値가 測定되었다. 一定量의 抑制劑를 加하면 그 値는 顯著하게 低下한다. 例를 들면 DNP의 添加로  $V_{max}$ 는 2, 4, NO-nox DPPD에서 3, 9, Bisphenol nonox WSP였다.  $V_{max}$ 의 低下와 酸素吸收抑制作用의 延長과의 사이에는 關

#### <20p에서 계속>

引裂強度 (kg/cm)	20	63	71	76
摩耗量 ml/1,000回	25	0.68	0.58	0.17
反撥彈性 (%)	25	55	58	51

## 6. 끝

廢타이어 處理에 對해서는 環境整備上 極히 重要한 것이다. 從來와 같은 埋立소각은 長期的으로 보면 解決의 手段으로는 안된다. 이것을 資源問題와도 結付하여서 廢타이어를 資源으로서 再利用할 것을 생각했다. 再利用方法으로서 熱分解에 依한 生成物의 用途의 長期安定化를 꾀하기 爲해 고무業界에의 리사이클 하는 方式을 採擇했다. 然이나 如斯한 企劃은 回收問題 技術問題 經濟問題 其他에 많은 困難이 있다. 따라서 關聯業界의 理解와 協力없이 는 實施할 수 없다. 長期에 互한 今

'技術力'일 것이다 라고 推測된다.

밋슈란社가 歐洲를 席卷하고 美國에 손을 펼친 것도 一또한 이 4~5年의 사이에 캐나다에 2工場, 美國에는 計劃中인 것을 包含하면 4工場이나 스틸라디알 타이어라고 하는 "秘方"이 있었음에 不過하다.

日本의 타이어 메이커의 技術者는 「이미 우리의 스틸라디알타이어는 밋슈란에 안집니다」라고 自信하던 서 말하고 있지만 輸出擔當者의 見解는 여간 심각한 것이 아니다.

「밋슈란과 同程度의 性能일 것 같으면 外國에선 當然, 使用者의 많은 分은 밋슈란을 산다.」

技術적으로 밋슈란을 壓倒할 수가 있고서 비로소 外國에선 營業面에서도 밋슈란과 同等으로 競爭할 수가 있다고 생각하는 便이 좋다」고 아마도 밋슈란社처럼 技術인인 "秘方"이 있고서 비로소 積極적으로 先進國에의 進出이 이룩될 것 같다.

그때까지는 亦是 日本으로서는 製品輸出이 主力으로 되는 것은 아닌지.

假使 現在의 力量으로 先進國에 海外工場進出을 이룩한다 하더라도 落穂줍는 것 같은 그러한 工場進出에 끌리고마는 것은 아닐지?

(1976. 7 日本 月刊타이어誌)

係가 있음을 알 수 있다. 潛伏期가 넘으면 抑制劑는 消費되어 水素의 轉移도 이미 可能性이 없는 것으로 思料된다.  $V_{max}$ 의 低下의 原因으로서 는 抑制劑의 反應過程에서 생기는 生成物이 또한 어느 정도의 抑制作用을 끼치는 것으로 생각된다. (1976年 第18卷 第1號 日本合成 고무誌)

後의 指導편달을 바란다. (日本고무協會 關西支部 例會講演 1975年 7月)

## 參考文獻

- 1) 平田 好顯: 日고무協誌, 46, 973 (1973)
- 2) 中西 英治, 豊立 勝二: 粉砕, 18, 94(1973); 木村 峻泰: 環境創造, 5, 41(1974)
- 3) T. Okita: Full Text of International Rubber Conference p. 355(1975) 日本고무協會
- 4) R.H. Walk: Rubber Age (N.Y.) 106, No. 6, 27 (1974)  
荒木 富安: 有機合成化學, 33, 342(1975) 佐伯 康治: 高分子, 24, 775(1975)
- 5) F. Zepichal: Gummi Asbest Kunst., 7, 566(1973).

(1976. 7 日本고무協會誌에서)