

理想的인 老化防止劑의 選擇

編 輯 部

紹 介

고무配合에 있어서 耐老化性を 向上시키기 위한 方法으로서는 다음과 같은 3가지 事項에 注意하여야 한다.

- (1) 彈性體의 種類
- (2) 加黃系의 選擇
- (3) 老化防止劑의 選擇

一般的으로 말하자면, 飽和狀態가 많은 고무일 수록 耐老化性이 優秀하다. 例컨대 부틸고무나 EPDM고무는 天然고무 또는 SBR과 比較해 볼 때 老化性이 優秀한 것은 이미 잘 알려진 事實이다.

또 加黃系에 있어서 黃의 量이 少量이거나 無黃加黃일 수록 多量의 黃을 使用하였을 때 보다 耐老化性이 優秀함을 알 수 있다.

그러나 天然고무 또는 合成 Polyisoprene 고무等の 경우, 少量의 黃을 加黃劑로 使用하면 動的 被勞性等이 低下되는 要因이 되기 때문에 몇가지 點을 考慮하여야 한다¹⁾. 그러므로 一般的인 用途의 고무에 있어서 老化防止劑의 使用은 可能한 限 制限되어야 할 것이다

老化防止劑, 오존防止劑等은 고무配合時에 매우 重要한 役割을 하는 바, 이와 같은 理由로서는 上記藥品들이 生産製品의 使用壽命에 影響을 미치기 때문이다.

한편 老化防止劑의 老化防止役割은 大別하여 2가지로 區分되는 바, 이 중 한가지는 고무의 貯藏중 또는 配合途中 고무의 劣化를 防止함과 同時에 安定劑의 役割도 하며 加黃體의 老化防止劑 役割을 하기도 한다.

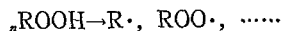
그러나 安定劑라고 하면 반드시 老化防止劑의 役割

이 必要치 않는데 이와 같은 理由는 고무의 加黃作用時 破壞되거나 他 方法等으로 沮害效果를 나타내기 때문이다. 例컨대, Alkyl Phosphite類는 이의 典型的인 老化防止劑라고 할 수 있다. 그러므로 安定劑를 原料고무에 添加할 때에는 通常 少量씩 加하는 것이 妥當하다. 即 最終 完製品을 만들 때에는 다시 老化防止劑를 加하여야 하기 때문이다.

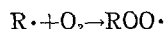
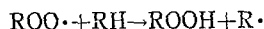
한편 고무가 劣化되는 外部的인 因子는 酸素, 熱, 疲勞, 金屬의 觸媒役割 및 그리고 오존等の 여러가지에 의해 左右된다. 이 중에서 酸素에 의한 劣化는 가장 심각한 結果를 가져다 준다.

고무의 酸化作用은 一種의 自動觸媒過程(Autocatalytic Process)인데 이것은 酸化에 의해 過酸化물이 1次 反應生成物²⁾로 形成되며 이 過酸化물이 分解되어 連鎖反應의 初期反應인 遊離라디칼이 生成된다. 더욱이 熱, 빛 그리고 어떤 金屬 이온의 存在下에서는 分解反應이 더 빨리 促進된다.

Initiation



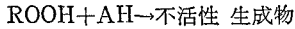
Propagation



上記 遊離라디칼이 不活性 生成物에서 適當히 結合하여 Termination(終結反應)을 일으킨다.

그러므로 고무의 劣化防止를 위하여서는 무엇보다도 initiation(初期反應)過程에서 生成되는 過酸化물의 發生抑制 또는 連鎖反應의 中斷이 絶對 必要하다. 이를 위하여서는 過酸化물이 無害한 生成物로 分解하던가 그렇지 않으면 遊離라디칼, 다시 말하면 R·과 ROO·의 反應을 中斷시켜야 한다.

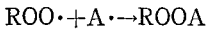
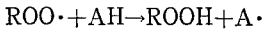
이를 위해 사용된 것이 바로 老化防止劑인 바, 이의 役割은 初期反應段階에서 過酸化물이 遊離라디칼로 分解되는 것을 防止하거나 遲延시키므로 흔히 酸化防止劑라고 불리우고 있는 것이다.



이와 같은 過酸化물의 分解役割을 하는 酸化防止劑의 種類를 보면 다음과 같은 誘導體를 들 수 있다.

即 芳香族 아민類, 金屬 디치오카아바메이트類, 티오디프로피오네이트類, 그리고 芳香族 磷酸化合物 等이다.

한편 ROO·라디칼과 反應하여 Propagation Cycle을 防害함과 同時에 이들을 除去하기 때문에 사슬절단체(Chain-stopper) 혹은 사슬파괴체(Chain-breaker)라는 別命을 가진 老化防止劑가 있다.



이 같은 메카니즘의 代表的인 老化防止劑는 Hindered phenol이며 그 밖에 N, N'-disubstituted-p-phenylenediamine과 같은 몇몇 아민劑는 過酸化물의 分解劑와 Chain-breaker의 役割을 하기도 한다.

酸素의 影響

고무의 劣化에 있어서 看過할 수 없는 重要な 因子는 少量의 酸素라 할지라도 劣化에 큰 影響을 미친다.

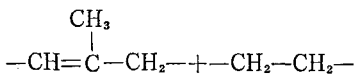
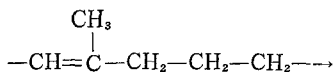
即 고무에 1%인 極少量의 酸素가 共存되어 있으면 同고무의 物理的 特性을 低下시킬 뿐만 아니라 使用壽命을 短縮시키기로 한다. 勿論 少量의 오존이 存在하면 酸素보다 더 甚한 타격을 끼치는 것이 當然하다.

고무중에서 EPDM, 부틸고무 등과 같은 低不飽和度 고무는 酸化作用에 强하므로 劣化에 對한 關心度가 他 고무에 比하여 낮음에 反해 大部分의 diene고무는 酸化作用에 銳敏할 뿐만 아니라 고무의 劣化를 防止하기 위하여 적당량의 老化防止劑가 要求된다.

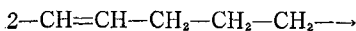
酸化 또는 劣化的 特性은 고무의 種類에 따라, 老化條件에 따라 各各 差異가 있으나 結局 物理的 特性에 影響을 미치는 것은 다음과 같은 2가지의 競爭的인 過程으로 集約된다.

即 사슬切斷과 架橋²⁾로 區分된다.

例컨대



사슬절단



架橋

引張強度가 低下되면서 사슬절단反應이 일어나는 고무類는 天然고무를 위시한 Polyisoprene고무, 부틸고무인데 反해 架橋가 일어나는 고무類는 부타디엔 고무(BR), SBR, NBR, Neoprene 고무等인 바, 이들 고무가 架橋가 일어났는지 않았는지의 判別方法은 다음과 같이 모듈러스의 增加, 硬度的 增加 또는 伸張率의 低下로 確認할 수 있다.

물론 SBR은 天然고무 혹은 Polyisoprene 고무보다 酸化作用이 多少 낮다.

한편 고무製品의 特徵은 使用目的에 따라 일정한 모듈러스 또는 硬도를 가지겠끔 配合을 한다. 例컨대, 機械部品用 고무製品은 耐疲勞性이 必要한 製品보다 높은 硬도로 가지고 있다. 그러나 使用途中 모듈러스가 變化하면 使用回數가 低減된다.

이 같은 現象은 다음 그림 1과 같이 매우 重要的 意味를 內包하고 있는 바, SBR 1500을 100°C에서 4日間 老化試驗을 하면 老化前의 모듈러스보다 約 倍程度 높은 것을 볼 수 있다³⁾.

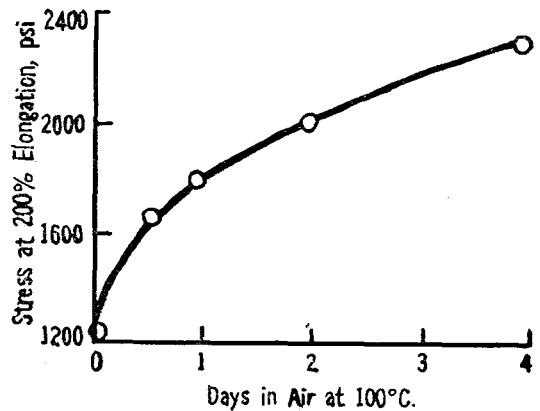


그림 1 老化時間에 따른 모듈러스의 影響

따라서 고무取扱者는 고무를 使用途中 혹은 放置하는 동안 이의 硬化防止가 큰 問題로 삼고 있다.

고무의 老化중 分子의 切斷이 일어나는 天然고무 혹은 Polyisoprene과는 달리 架橋 即 硬化가 일어나는 BR고무에 老化防止劑를 加하여도 硬化防止의 效果를 막을 수가 없다. 그러나 p-phenylenediamine類의 老化防止劑는 多少나마 效果를 주기도 한다⁴⁾.

그러므로 BR고무를 반드시 使用하여야 할 경우에는 黃의 含量이 적은 加黃劑가 效果의인 바, 다음 表 2는 이에 關하여 나타낸 것이다.

同表에 의하면 C-C型으로 架橋되는 dicumyl pero-

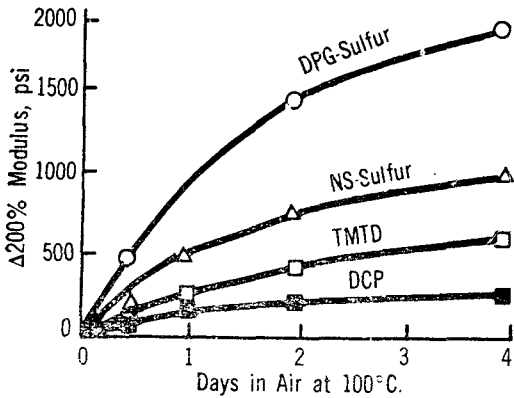


그림 2 各種 老化防止劑別 老化後의 모듈러스變化

xide(DCP)로 加黃된 고무를 100°C에서 4日間 연속 老化시킨後 모듈러스를 試驗하였는데 老化前과 큰 差異가 없었다.

한편 黃分子 하나만 架橋되는 Tetramethylthiuram disulfide(TMTD)를 加黃劑로 한 고무는 老化後 모듈러스가 多少 增加된데 비해 黃分子 1個, 2個 또는 多黃으로 架橋되는 sulfenamide-sulfur系의 경우는 老化後의 모듈러스가 相當히 增加되었다.

上記 加黃劑와는 달리 diphenyl guanidine(DPG) Sulfur系의 加黃體의 老化後의 모듈러스는 上記 加黃劑보다 越等히 높았다.

이와 같은 것으로 부터 알 수 있는 事實은 고무의 劣化를 어느程度 막기 위하여서 加黃劑의 選擇이 重要한 關鍵이라 하겠다. 이와 함께 고무의 酸化도 多黃系의 加黃劑일 수록 酸化作用이 빠르게 일어난다^{4,5)}.

加黃物의 劣化는 酸化速度에 따라 左右되며 또 網狀構造⁶⁾에 結合되어 있는 結合黃의 可否에 따라 決定된다.

例컨대, 黃의 量이 적은 加黃物 즉 無黃시스템은 多量의 黃으로 加黃된 것보다 耐老化性이 優秀하다⁷⁾. 具體的인 一例로써 無黃配合物인 TMTD를 加黃劑로 使用하였을 경우, 耐老化性이 매우 優秀한 바, 이와 같은 理由는 고무分子의 網狀構造에 있어서 安定한 單一黃으로 加橋되기 때문이다.

이러한 點을 勘案할때, 高濃度의 黃으로 加黃하는 配合物에 있어서, 無黃加黃體보다 多量의 老化防止劑가 必要로 한다.

熱에 한의 響影

고무配合에 있어서 老化防止劑의 代表的 役割은 高溫⁷⁾에서 고무의 酸化作用을 遲延시키는 것이다.

더욱이 最近에 이르러 終前보다 더욱 더 酷甚한 使用條件이 要求되는 時點에서 고무關係 技術者도 보다

向上된 技術이 必要로 한다. 例컨대 動的 條件, 耐發熱等이 要求되는 off-the-road 타이어나 같은 고무層이 두꺼운 製品에 있어서 고무의 老化性, 加黃系等을 等閑視하면 고무分子의 파괴, 架橋度의 低下 등으로 物理的 特性의 低下를 惹起케 된다.

그러나 實際고무를 配合할 경우, 熱이나 酸素에 의한 影響을 따로 分離시킬 수 없는데, 一般적으로 보면 고무에 熱을 加하면 고무의 酸化(劣化)速度가 增加됨이 必至의 事實이다.

通常 10°C씩 增加될때 마다 酸化速度는 倍로 促進되는 바, 例컨대 100°C에서의 酸化速度도 20°C의 경우보다 256回 빠른 速度를 나타낸다. 따라서 heavy-duty 타이어나의 走行時 타이어나의 溫度는 100°C 이상이므로 老化防止劑를 加하지 않으면 곧바로 고무의 劣化가 일어난다.

이와 같은 目的으로서 hindered phenol類의 老化防止劑가 性能上 不適合한데 이같은 理由는 이 老化防止劑가 고무중 加黃系의 alkylperoxy 라디칼을 除去시키기 때문이다⁸⁾. 그러나 dihydroquinoline類(케톤類와 아민類와의 反應生成物)와 acridane類는 高溫에서도 고무의 耐老化性을 付與하는 老化防止劑이다.

고무配合에 있어서 老化防止劑의 또 한가지 役割은 고무가 屈曲되는 동안 龜裂을 防止시키는 役割이다. 따라서 機械的 屈曲(mechanical flexing)은 고무의 使用壽命을 短縮시킨다.

彈性體의 代表的 疲勞型은 flex-cracking이라고 알려진 動的 疲勞性이다.

이리하여 flex-cracking은 彈性體의 機械的 疲勞에 影響을 미칠 뿐만 아니라 고무가 屈曲하는 동안 熱을 發生하여 고무의 酸化 即 劣化를 促進시킨다. 그러나 신발類, 低速이 要하는 타이어나 벨트類의 경우 그다지 動的 屈曲이 要하지 않기 때문에 屈曲性의 影響은 받지 않는다.

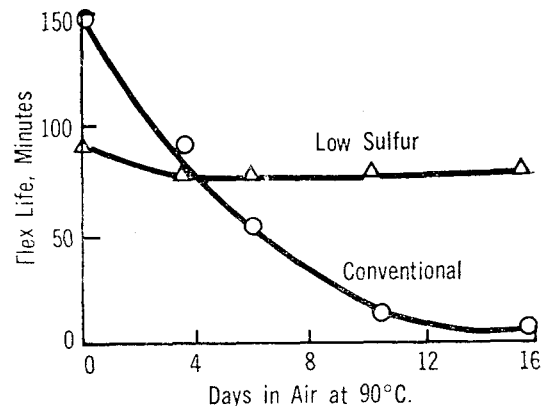


Fig. 3 Effect of aging on flex life of NR black stock.

한편 屈曲性的 比重이 커지면 클 수록 發熱도 增加되므로 耐熱에 適合한 老化防止劑가 必要한데 이의 代表的 老化防止劑는 N-alkyl-N'-phenyl-p-phenyl-endiamine⁹⁾類이다.

한편 天然고무에 있어서 黃의 使用量이 적은 製品은 많은 製品¹⁰⁾보다 老化前의 屈曲성이 劣等하지만 老化後에는 오히려 前者가 더 優秀하다(그림 3 참조). 그러므로 老化前의 고무를 屈曲試驗할 경우 가끔 誤判을 내릴 경우가 허다하다. 따라서 耐屈曲성을 좋게 하기 위하여 正加黃을 하거나 充填劑의 量을 줄이어야 한다

金屬의 影響

구리, 鐵 그리고 망간等과 같은 極少量의 遷移金屬 이온은 고무와 共存할 경우 過酸化物的 分解反應을 促進시켜 遊離라디칼¹¹⁾로 되어 고무의 劣化가 일어난다.

따라서 金屬은 고무의 酸化作用의 觸媒劑와 같이 活性을 띠우기 위하여 다음과 같은 條件이 갖추어져야 한다.

- ① 酸化-還元중 1個의 電子를 所有하여야 하며
- ② 이온形態로 있어야 하며
- ③ 고무에 溶解되어야 한다.

一般的으로 볼 때 고무의 汚染程度는 주로 配合藥品 또는 配合過程에서 發生된다. 따라서 고무가 金屬에 의한 自進酸化의 抑制를 막기 위하여 Chelating agent의 使用으로 解決할 수 있는 바, 이것을 흔히 金屬의 非活性化劑 즉 age resister¹²⁾라고도 한다.

金屬의 非活性化劑는 金屬이온에 의한 劣化作用을 防止하는 役割을 하지만, 實際의 配合에서는 使用되고 있지 않다.

그러나 老化防止劑로 널리 利用되고 있는 p-phenylenediamine類가 金屬에 對한 非活性化劑의 役割을 兼備하고 있다. 따라서 이것을 老化防止劑로 使用한 配合物의 경우, 加黃途中 金屬이 非溶解性 sulfide로 變化되므로 金屬에 의한 阻害作用을 막을 수 있다.

빛에 의한 影響

빛, 특히 紫外線은 고무의 自動酸化¹³⁾에 觸媒役割을 하는 바, 이는 고무製品의 表面을 阻害하는 要素이다. 특히 白色製品에서는 더욱 甚한 影響을 미친다.

다시 말하면 빛은 고무의 酸化作用을 促進시킴으로써 ① 彈性體를 非彈性體(硬化)로, ② 表面이 떨어져 나가거나, 고무表面에 變色을 가져다 주는 原因이된다. 이 表面의 龜裂은 一定하지 않고 亂동하게 일으키므로 흔히들 crazing(잔금이 가는 것)이라고 불리워 진

다.

이같은 Crazing의 豫防措置는 카아본 또는 紫外線 吸收劑等과 같은 充填劑의 添加로 어느 程度 防止할 수 있다.

그러나 紫外線吸收劑의 役割은 두꺼운 고무製品의 內面에서 作用하는 것이 아니라 고무의 表面에서만 劣化 即 Crazing을 防止한다.

紫外線吸收劑의 種類로서는 주로 dibutyldithiocarbamate의 니클염 그리고 Ohydroxy benzophenone의 誘導體¹⁴⁾를 들 수 있으나 이들이 多量 利用되는 것은 고무製品보다 오히려 플라스틱類에 使用되고 있다.

오존에 의한 劣化

大氣中の 오존濃度는 地域에 따라 差異가 있으나 一般的으로 볼 때 極少量(0~6ppm)이다. 그러나 오존은 고무중의 2重結合과 매우 빠르게 反應하여 고무의 劣化를 일으킨다.

뿐만 아니라 오존은 反應성이 빠르기 때문에 고무內에 擴散될 時間的인 餘裕가 없으므로 고무表面에서 反應(龜裂)을 일으킨다.

따라서 오존에 의한 龜裂防止를 위해서는 當然히 配合時 오존防止劑를 添加하여야 한다.

사실 오존과 2重結合 그리고 고무와의 反應메카니즘은 Criegee에 의해 提案되었는 바, 이의 核心은 오존과 2重結合과의 反應으로 活性인 ozonide¹⁵⁾가 形成되는 것이다.

이같은 ozonide는 變形下에서 쉽게 分解를 일으켜 고무分子의 사슬을 切斷한다. 이와 反對로 變形을 주지 않으면 ozonide의 分解物로부터 生成된 酸化物이 불르음과 비슷한 서리끼(frosting)가 생긴다. 이 서리끼는 高溫 또는 過한 氣候일 때 더욱 促進된다.

한편 配合고무, 配合藥品의 種類에 따라 龜裂의 臨界應力도 다르지만, 普通 5~10%의 範圍이다. 또 應力이 臨界點以上으로 增加되면 龜裂은 急速히 進前되거나 龜裂의 깊이는 얕다. 이에 反해 應力이 적을 경우 龜裂은 淺淺히 일어나지만 龜裂部位의 깊이와 크기는 前者보다 심하다.

後者の 경우 비록 龜裂의 數는 적을지 몰라도 고무 제품의 劣化¹⁶⁾를 일으키는 程度는 甚하다.

한편 龜裂의 類型은 應力 뿐만 아니라 고무의 種類에 따라 各其 다르다. 예컨대 天然고무의 경우 龜裂狀態는 잔잔할 뿐만 아니라 이의 數도 많은데 比하여 SBR은 오존防止劑에 의해 龜裂防止를 어느 程度 막을 수 있으나 그렇치 못할 경우에는 龜裂의 部位가 크다. 물론 클로로프렌고무는 SBR 또는 天然고무보다 耐오존성이 強하다.

사실 오존은 고무의 表面層을 攻擊하기 때문에 이를 保護하기 위해서는 고무의 表面層을 코오팅하는 方法이 있는데, 왁스類가 이에 사용되며 이의 機能을 고무의 表面層에 불르음을 일으켜 不活性層으로 된다. 그러나 表面의 코오팅이나 필름現象이 除去되면 오존은 고무층에 깊이 浸透되어 심한 龜裂을 일으킨다.

이 외에 靜인 條件下에서 고무가 오존의 侵入防止를 위해서 파라핀과 微細結晶形 왁스와의 混合物가 가끔 사용된다¹⁵⁾.

오존防止劑란 오존과의 反應을 일으켜 고무表層에 保護膜을 만들어 不安定한 ozonide 또는 中間生成物의 生成을 抑制하는 것이다.

即 耐오존防止劑의 가장 重要한 役割은 龜裂이 發生되는 臨界에너지의 增加로 인해 龜裂을 防止함과 同時에, 龜裂을 일으키는 成長速度^{17,18)}를 줄이는데 이의 目的이 있다.

한편 耐오존性を 向上시키기 위하여 여러가지 고무들을 混合하여 사용되고 있는 바, 例컨대 NBR고무에 PVC를 適當히 混合하여 사용하면 所期의 目的을 達成할 수 있다¹⁹⁾. 이 외에 天然고무, 또는 SBR에 20~30部の EPDM 고무를 混合하면 耐오존성이 向上된 고무製品²⁰⁾을 얻을 수 있다.

老化防止劑의 適當한 混合比率

앞서와 같이 用途別 各種 老化防止劑가 利用되고 있는 바, 2가지 또는 그 以上の 老化防止劑를 混用하면 한가지로 사용했을 때 보다 相乘效果를 나타낸다.

다시 말하자면 고무분자의 사슬切斷을 막는 arylamine 또는 hindered phenol型 老化防止劑와 過酸化物的 分解劑役割을 하는 老化防止劑와의 混合使用으로 인해 熱的 酸化作用을 막는데 相當한 도움을 준다. 또 過酸化物的 分解劑役割을 하는 老化防止劑는 分子사슬의 切斷能力을 줄임으로써 고무의 使用期間을 어느 程度 延長해 준다²¹⁾.

한편 耐酸化作用의 性能이 다른 老化防止劑이지만 同一한 反應메카니즘의 것을 사용하였을 경우 한가지만을 사용했을 때 보다 有利한 長點을 나타낸다.

例컨대 2가지의 hindered phenol類의 경우 劣化防止의 性能이 빠른 老化防止劑는 고무의 老化를 일찍 防止함에 反해 性能이 느린 것은 製品을 長期間 放置하였을 때까지 劣化를 防止하는 利點이 있다. 또 고무분자의 사슬을 抑制하거나 過酸化物的 分解劑, 또는 紫外線吸收劑等の 役割을 하는 age resister와 耐오존防止劑와를 混合使用하면 耐老化성이 向上된다. 그러나 어떤 경우 相乘作用이 아니라 酸化作用을 促進시키는 것도 있는데, 어떤 아민類의 老化防止劑는 햇빛에

照射하면 酸化作用에 의해 劣化를 促進시키기도 한다.

한편 고무는 配合할때에 自動相乘²¹⁾效果를 일으키는 老化防止劑가 있는데 이것은 한 藥品이 둘 또는 그 以上の 藥品을 混合한것과 同一한 性能을 나타낸다. 이 같은 老化防止劑의 種類로서는 고무分子의 사슬生成을 中止시키는 hindered phenol類, 水素의 供與體, 過酸化物的 分解劑, 金屬의 非活性化等の 役割을 하는 arylamine類가 있다.

그러나 代表的인 相乘效果를 일으키는 老化防止劑로서는 p-phenylenediamine類를 손꼽을 수 있다. 이들의 役割은 고무가 熱, 金屬에 依한 汚染, 疲勞, 그리고 오존에 의한 老化現象을 防止하는 目的으로 사용된다.

뿐만 아니라 한 分子內에 磷, 黃, hindered phenol이 同時에 含有되어 있는 老化防止劑 即 多機能을 發揮하는 老化防止劑가 要求되고 있다. 또 어떤 老化防止劑는 고무의 網狀構造속으로 침투되어 化學的인 結合을 하는 것, 所謂 말하는 built-in 老化防止劑가 가장 尖端的인 開發結果이다.

이와 같은 built-in 老化防止劑의 製造方法은 다음과 같은 2가지 方法이 있다.

(1) 老化防止劑속에 官能基가 包含되어 고무와의 反應을 일으키게 하는 것, 例컨대 고무에 p-nitrosodiphenylamine을 加하여 配合한 다음 加黃²²⁾ 또는 作業過程을 통하여 고무와 p-nitrosodiphenylamine과의 化學結合을 하는 老化防止劑,

(2) (1)項보다 더욱 效果的인 方法으로써, 老化防止劑自體가 SBR 또는 NBR 乳化系²³⁾에 共重合을 할 수 있는 單量體를 含有하고 있는 老化防止劑로 區分할 수 있다.

다음 그림 4는 在來의 老化防止劑와 built-in 老化防止劑間의 老化程度에 關하여 나타낸 것인 바, 同 그림에서 알 수 있는 事實은 1.25部の built-in 老化防止劑를

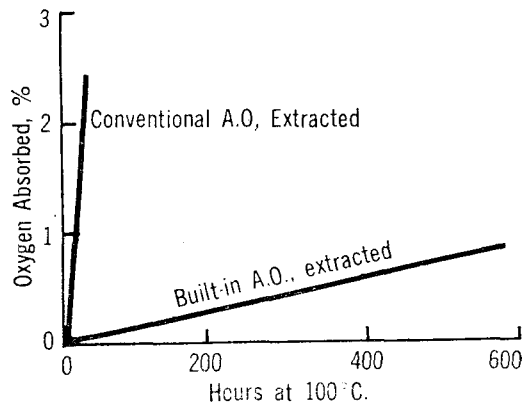


Fig. 4 Effect of extraction on oxygen absorption of NBR containing built-in antioxidant

使用한 NBR配合물을 메틸 알코올에 抽出하여 老化시켜도 別 다른 老化現象이 나타나지 않는데 비해 同量の 在來의 것을 사용한 것은 前者와 比較할 수 없는 急激한 老化現象을 나타내었다.

老化防止劑의 具備條件

가장 理想的인 老化防止劑의 選擇은 製品別, 使用目的에 따라 이에 副應하는 老化防止劑의 選擇이고 그 다음이 같은 條件下에서 性能을 發揮할 수 있는 低廉한 老化防止劑의 選擇이다.

이 외에 老化防止劑의 具備條件은 고무에 變色을 일으키게 하는 脫色, 汚染性, 揮發性, 溶解度, 化學的인 安定性, 物理的 狀態, 毒性等에 關하여 再考하여야 한다.

變色 및 汚染性

老化防止劑중에서 變色 및 汚染을 끼치게 하는 것은 이의 種類에 따라 差異가 있는데, 一般的으로 phenol誘導體의 老化防止劑 例컨대 styrenated phenol은 고무에 變色, 脫色을 일으키지 않는데 反하여 芳香族 아민誘導體, 例컨대 phenyl-p-naphthyl amine은 고무에 變色을 끼치게 한다.

한편 汚染性이란 老化防止劑가 고무分子에 移動하는 것으로 老化防止劑別 化學特性에 따라 差異가 있다. 一般的으로 보면 고무가 白色製品의 경우, 아민類의 老化防止劑는 汚染性이므로 使用할 수 없고 非汚染性인 phenol誘導體를 使用하여야 한다.

그러나 自動車用 타이어의 配合에 있어서 充填劑는 카아본 블랙을 使用하기 때문에 고무의 變色에 問題視

되지 않으므로 老化防止의 效果가 phenol類보다 좋은 아민類의 老化防止劑를 使用함이 바람직하다. 한편 가스켓, 창틀고무에는 老化防止劑의 移動에 의한 汚染性이 큰 問題이므로 高老化防止效果를 나타내는 phenol類, 또는 低揮發性 아민類의 老化防止劑를 使用하여야 한다.

揮發性

老化防止劑의 揮發性²⁴⁻²⁶⁾이란 이의 分子量과 分子構造에 따라 各其 相異한 바, 分子量이 클 수록 이의 揮發性は 적다.

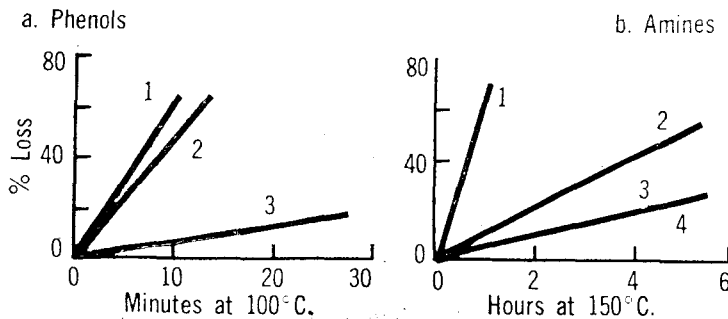
그러나 同一한 分子量이라도 分子構造에 따라 揮發性도 差異가 있는 바, 一般的으로 hindered phenol類의 老化防止劑는 아민類의 것과 比較해 보면, 顯著的한 揮發性을 나타낸다.

한 例로 2,6-di-t-butyl-4-methylphenol(分子量 220)의 揮發性は N, N'-diphenyl-p-phenylenediamine(分子量 260)보다 約 3000倍 程度 빠르다.

따라서 揮發性は 使用途中 老化防止劑의 損失에 큰 影響을 미치므로 고무의 使用條件, 例컨대 고무表面의 露出程度, 使用溫度, 空氣의 순화條件에 따라 劣化의 速度도 다르다. 더욱이 고무의 耐老化試驗에 있어서 老化試驗機의 型態가 空氣순환식인지 또는 密閉型인가에 따라 試驗差도 크게 左右된다.

이 외에 揮發성에 影響을 미치는 要因은 密閉式 配合機(Banbury), 틀, 壓出機 등에서 熱을 加하여 混合하면 휘발이 되어 老化防止劑의 含量損失을 가져다 준다.

이와 같은 老化防止劑의 揮發性測定方法은 여러가지의 定量的인 方法이 있는 바 이들의 基本的인 骨子는



- (1) 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol
- (2) 2,6-Di(1,6-dimethylbutyl)-4-methylphenol
- (3) Hindered polymeric phenol

- (1) Diphenylamine
- (2) N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine
- (3) N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine
- (4) N, N'-Diphenyl-p-phenylenediamine

그림 5 老化防止劑의 種類에 따른 揮發性關係

一定한 溫度下에서 空氣의 流速에 의해 이의 損失을 測定하는 方法이다.

다음 그림 5중 a의 揮發性 測定方法은 여과지方法에 의해 3가지의 hindered phenol²⁴⁾類를 測定한 것이다.

同 그림에서 보는 바와 같이 (1)의 2,6-di-t-butyl-4-methylphenol 老化防止劑는 가스린, 고무에 대하여 非變色성이 강한데 反해 揮發성은 매우 높음을 알 수 있다.

이와 反對로 (3)의 Hindered polymeric phenol은 揮發성이 적어, 다시 말하며 高溫에서도 安定하므로 필름, 포음라바, 라텍스製品에 널리 利用되고 있다.

한편 同그림의 b 아민類, 揮發性測定은 Aluminum dish法²²⁾에 의해 試驗하였는 바, diphenylamine 老化防止劑는 가장 利用率이 많은 것이지만 揮發성이 매우 높다.

한편 phenylenediamine의 誘導體들은 種類에 따라 揮發性도 各기 다른 바, 例컨대 (2)의 N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine은 (3)의 N-1,3-dimethyl類보다 揮發성이 높고 또 (2)와 (3) 두가지 共히 (4)의 N, N'-diphenyl-p-phenylenediamine 보다 높았다.

溶解度

老化防止劑의 또 한가지 特性은 고무와 他物質²⁷⁾에서 一定한 溶解性을 가져야 한다. 事實 理想的인 老化防止劑의 具備條件은 고무와의 高溶解度를 나타내어야 함에 反해 고무와 接觸하고 있는 溶劑, 水分과는 非溶解性이어야 한다. 그러나 實際적으로 이같은 條件을 具備하기에는 不可能하다.

고무에 對한 老化防止劑의 溶解度는 이의 化學構造, 고무種別, 溫度等에 따라 다르다. 고무에 대해 낮은 溶解度를 나타내는 老化防止劑는 다만 極少量의 老化防止劑만이 블르음을 發生치 않고 고무에 溶解된다는 것을 뜻한다. 이같은 代表的인 낮은 溶解度の 老化防止劑의 例는 N, N'-diphenyl-p-phenylene-diamine (DPPD)를 들 수 있는 바, 이러한 理由때문에 이것이 고무에 制限되어 使用되고 있다.

특히 天然고무의 加黃物에 0.30部の DPPD를 添加하면 블르움이 일어난다. 그러나 SBR 加黃物에 있어서 이 보다 많은 量의 DPPD를 加하여도 블르움이 일어나지 않는다. 또 N, N'-di-β-naphthyl-p-phenylenediamine은 DPPD보다 溶解도가 매우 낮다.

한편 phenol類와 phosphite類의 老化防止劑는 고무에 對해 높은 溶解度를 나타남과 同時에 블르움의 염려도 없다. 특히 耐오존防止劑의 溶解度는 고무에 至大한 影響을 미치는 바, 이와 같은 理由는 2~5部の

耐오존防止劑가 반드시 고무중에 溶解되어 고무表面에 移動되어야 하기 때문이다. 고무에 對한 移動速度는 그 약품의 分子量 뿐만 아니라 溶解程度에 따라 이의 速度도 다르다.

溶媒에 對한 老化防止劑의 溶解度는 溶媒가 물 일지라도 重要な 役割을 한다.

이와 같은 理由는 最近의 한 試驗에서 N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine이 含有된 타이어를 長時間 물에 담구었더니 이것이 檢出²⁸⁾되었다. 이러한 點을 勘案하여 블레 고무제품 特히 洗濯用 溶劑, 洗濯用의 가스켓, 탱크 라이닝 등에서 老化防止劑가 抽出되어 제품의 劣化를 促進시킨다. 그러므로 이에 使用되는 老化防止劑는 고무의 網狀構造와 分離되는 built-in 老化防止劑를 使用함이 바람직하다.

安定性

고무제품이 長時間 使用할 수 있을려면 우선 老化防止劑가 熱, 빛, 酸素, 물, 其他等에 매우 安定하여야 한다.

Hindered phenol類의 老化防止劑는 酸性下에서 加熱하면 좋지 못한 結果를 가져오는 바, 이같은 理由는 이의 分子內에 脫 Alkyl化 反應이 일어나 이의 老化防止效果가 減少되기 때문이다. 또 配合物에 不純한 異物質이 있거나 빛, 酸素의 存在下에서는 大部分의 老化防止劑가 化學反應을 일으켜 고무製品에 變色을 가져다 주는데 이 중에서도 아민類의 것이 가장 敏感하다.

특히 芳香族 아민類가 酸素에 의한 影響을 많이 받는데 比하여 alkylated diphenylamine類는 前者보다 심하지 않다. 그러므로 p-diphenylenediamine類중에서도 酸素에 의한 劣化程度는 種類에 따라 各各 다르다. 即 3部の 老化防止가 含有된 고무를 加黃²⁹⁾시켜 이들의 half life를 測定하였는데 이들은 다음과 같다

N, N'-dialkyl-p-phenylenediamine (UOP 288) : 11hr.

N-alkyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine (Wing-Stay 300) : 34hr.

N, N'-diaryl-p-phenylenediamine(Wing-Stay 100) : 134hr.

이와같은 試驗結果 dialkyl-p-phenylenediamine의 問題點이라는 것은 短時間內에 고무分子가 酸化에 의해 파괴된다는 것이다. 따라서 耐오존性을 向上시키기 위해서는 이 보다 耐오존에 강한 alkylphenol 또는 diaryl-p-phenylenediamine과 같은 老化防止劑의 使用이 바람직하다.

其他 特性

phosphite類의 老化防止劑는 商業的인 것으로 이들은 加水分解를 일으킨다.

한편 分子量이 많은 phosphite類는 加水分解速度를 보다 낮게 할 수 있지만 그 대신 乳化條件下에서는 各별한 取扱注意가 수반된다. 또한 phosphite類의 老化防止劑는 加黃途中 이의 活性이 減少되므로 고무工業에서는 별로 使用되고 있지 않다.

한편 老化防止劑의 物理的 性狀은 이를 選擇하는데 主要한 役割을 하는 바, 例컨대 合成고무 製造業界에서는 이들의 性狀이 고무에 쉽게 溶解될 수 있겠끔 液狀 또는 乳化狀態의 것을 願하는데 비해 고무加工業界에서는 오히려 固狀이거나 먼지가 나지 않는 것을 願한다. 이 외에도 粘度가 높은 液狀 또는 녹는 점이 낮은 樹脂는 貯藏중 取扱이 困難하므로 바람직하지 못한 性狀이 못된다.

한편 耐오존防止劑중 이들의 製品傾向은 dialkyl과 alkylphenyl-p-phenylene-diamine類의 複合性 液體로 만든 製品이 相當量에 達한다.

한편 老化防止劑가 人體에 毒性을 끼치는지의 與否도 沈思熟考하여야 하는 바^{30,31)} 이를 取扱할때의 留意事項은 可能한 限 이들과의 直接的인 接觸은 勿論를 作業 또는 加黃時에 發生하는 氣의 接觸도 避하는 것이 賢明한 方法이다.

그러나 이같은 要注意에 너무 우려할 必要가 없는 바, 이의 理由로서는 FDA(美國聯邦藥局廳)가 個個의 老化防止劑에 關한 取扱事項을 羅列해 놓았기 때문이다.

上記와 같은 여러가지 點을 參酌하여 어떠한 老化防止劑를 選擇하여야 할 것인가에 關해 어느 程度 着想이 떠 오를 것으로 알지만 이를 整理하여 보면 다음과 같다.

即 고무제품의 用途 및 使用條件, 購買者가 要求하는 老化條件, 老化防止劑의 價格等이 決定된 後 汚染性 또는 非汚染性, 脫色 또는 非脫色, 應力에 의한 龜裂, 耐熱性等을 考慮하여야 한다.

한편 配合時 老化防止劑 單獨보다 2個以上 混合하여 使用하는 것이 通例인 바, 個個의 老化防止劑의 特性을 보면 다음과 같이 표 1, 표 2, 표 3과 같으며 표 4에서는 이들의 商品名을 찾아 볼 수 있다.

표 1 老化防止劑의 特性과 쓰이는 곳

種 類	特 性	用 途
Monohydric phenols	Low cost Minimum discoloration and staining Selected ones F and DA approved High solubility in rubber No effect on cure rate	Polymer Stabilization Carcass and sidewalls Light colored mechanical goods
Bis-phenols	Some discoloration and staining Selected ones F and DA approved Low volatility No effect on cure rate	Latex stabilization Light colored mechanical goods Polymer stabilization
Polyphenols	Slight discoloration and staining Low volatility Very persistent Some are F and DA approved	Latex stabilization Latex compounding Rug backing White sidewalls
Dihydric phenols	Mostly hydroquinone derivatives Considerable discoloration	Stabilizers for stereo rubbers Nitrile rubbers
Phenolic sulfides	Some color problems Low volatility Low cost	Latex compounding Foam Rug backing
Phosphites	Excellent color	Polymer stabilization Suppress gel formation
Mixed phenolphosphites	Combined properties of each Autosynergistic	Polymer stabilization Latex compounding
Thiodipropionates	Synergistic with phenols Good for polyolefins Poor antioxidant by itself	Not recommended for compounded stocks

Alkylated diphenylamines	Slight discoloration and staining Negligible effect on cure Better than some phenols	NBR Stabilization Latex compounding Limited use in rubber compounding
Alkoxydiphenylamines	Discoloring and volatile Good antiflex cracking agents Slight antiozonant activity	Component in some antioxidant blends
Acetone diphenylamine reaction products	Active antioxidants Good flex cracking agents Partially volatile	Polymer stabilization Antioxidant for general compounding
Arylnaphthylamines	Active antioxidants Moderate volatility Negligible effect on cure Severe discoloration Toxicity questionable	Polymer stabilization Mechanical goods Tires
Polymeric dihydroquinolines	Very low volatility Good heat resistance Moderate discoloration	Heat resistant stocks of all types
N, N'-dialkyl-p-phenylenediamines	Low volatility Discoloring and staining Increase cure rates Toxicity varies with mol. wt. Easily oxidized (Continued)	Potent antiozonants Excellent for short term ozone resistance
N-alkyl-N'-phenyl-p-phenylene-diamines	Volatility and toxicity depend on size of alkyl groups Excellent antioxidants Excellent antiflex cracking agents Discoloring and staining Activate the cure	Antiflex cracking agents Metal deactivators Used in treads, side-walls and mechanical goods Polymer stabilization
N, N'-diaryl-p-phenylenediamines	Low volatility and toxicity Limited solubility Excellent antioxidants Excellent antiflex crack agents Discoloring Low staining	Polymer stabilization Used in treads, side-walls and mechanical goods
N, N'-di-β-naphthyl-p-phenylene-diamine	Negligible effect on cure Very low solubility and volatility High melting point Good antioxidant Metal deactivator Some discoloration Negligible staining Toxicity questionable	Used in antioxidant blends Foam Rug backing Heat resistant stocks

表 2 官能基別 老化防止劑의 特性

Class of Antioxidant	Antio-oxidant Activity	Flex-Cracking Activity	Antiozo-nant Activity	Discolo-ration	Staining	Volatility	Solubility	Chemical Stability	Cost/lb
Monohydric hindered phenols	Good to poor	Mod. to poor	none	Slight to mod.	Slight to mod.	Low to mod.	No bloom	Stable	\$.70-1.00
Bis-phenols	V good to Mod.	Mod. to poor	negligible	Moderate	Moderate	Vlow to low	No bloom	Slight oxidation	.65-2.50

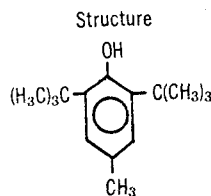
Polyphenols	V good to Mod.	Mod. to poor	negligible	Slight to mod	Slight	Very low	No bloom	Slight oxidation	\$ 1.50-5.50
Phenolic sulfides	Good to Mod.	Mod. to poor	negligible	Moderate	Moderate	V low to low	No bloom	Slight oxidation	\$ 2.00-2.50
Phosphites	Good to Mod.	Mod. to poor	none	Slight	Slight	V low to low	No bloom	Hydrolysis	\$.60-.70
Alkylated Diphenylamines	Good to Mod.	Moderate	negligible	Mod. to considerable	Moderate	V low to low	No bloom	Slight oxidation	\$.95-1.05
Arylnaphthylamines	Good	Good	negligible	Considerable	Moderate to considerable	V low to low	No bloom	Oxidation	\$ 1.75
Polymerized dihydroquinolines	Moderate	Moderate	Moderate	Moderate	Slight	Low	No bloom	Slight oxidation	\$ 1.05-1.25
Acetone-diphenylamine products	Good	V good to good	Moderate	Considerable	Considerable	Moderate	No bloom	Oxidation	\$ 1.05
Dialkyl-p-phenylenediamines	Good	Good to mod.	V good to good	Severe	Severe	V low to low	No bloom	Considerable oxidation	\$ 1.60-1.75
Aryl-alkyl-phenylenediamines	Very good	Very good	V good to good	Severe	Considerable to severe	V low to mod.	No bloom	Oxidation	\$ 1.25-2.00
Diaryl-phenylenediamines	Very good	Very good	Good to mod.	Severe	Considerable	V low to low	Possible bloom	Oxidation	\$ 1.35-2.25

表 3 老化防止劑의 種類와 이의 構造式

Class of Antioxidant

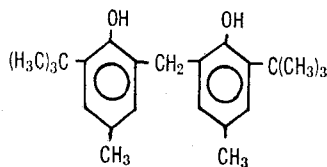
Chemical Name

Monohydric hindered phenols
2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol
(Ionol)



Bis phenols

2,2'-methylenebis(4-methyl-6-t-butylphenol)
(AO 2246)



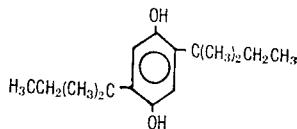
Polyphenols

Butylated reaction product of p-cresol and dicyclopentadiene
(Wing-Stay L)

Structure not disclosed

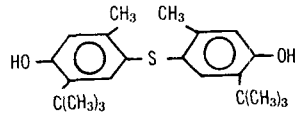
Dihydric phenols

2,5-Di-t-amyl hydroquinone
(Santovar A)



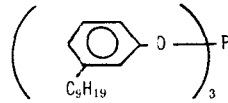
Phenolic sulfides

4,4'-Thiobis(6-t-butyl-3-methylphenol)
(Santowhite Crystals)



Phosphites

Tris(nonylphenyl) phosphite
(Polygard)

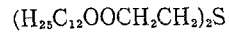


Mixed phenol phosphites
(Age Rite Geltrol)

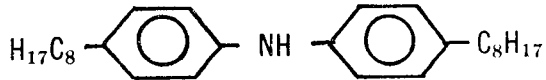
Structure not disclosed

Thiodipropionates

Dilauryl thiodipropionate
(DLTDP)

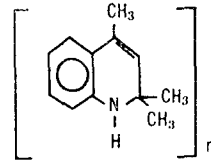


Alkylated diphenylamines
4,4'-Dioctyldiphenylamine
(Octamine)



Polymerized dihydroquinolines

Polymerized 1,2-dihydro-2,2,4-trimethylquinoline
(Age Rite Resin D)



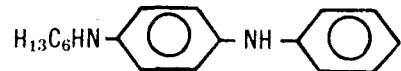
N, N'-Dialkyl-p-phenylenediamines

N,N'-Bis(1-methylheptyl)-p-phenylene diamine
(UOP-288)



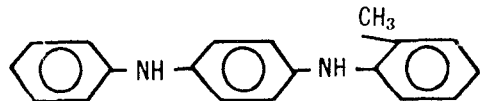
N-Alkyl-N'-phenyl-p-phenylenediamines

N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine
(UOP-588)



N, N'-Diaryl-p-phenylenediamines

N-Phenyl-N'-o-tolyl-p-phenylene-diamine
(one constituent)
(Wing-Stay 100)



N, N'-Di-β-naphthyl-p-phenylenediamine
(Age Rite White)

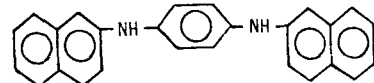


表 4 市販用 老化防止劑の 參考資料

- (1) "Materials and Compounding Ingredients for Rubber," Rubber World. Bill Communication s, New York, N.Y.(1975).
- (2) Antioxidants and Antiozonants, E. I. DuPont, Bulletin SDA-54456.
- (3) Vanderbilt's Rubber Handbook, p.272 (1968).
- (4) R.R. Barnhart and T.H. Newby in "Introduction to Rubber Technology," M. Morton, Ed., Van Nostrand Reinhold. New York, N.Y., p.144(1969).
- (5) G.C. Maason, R.J. Fawcett, and W.R. Connell, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 11, p.190 (1965).

濃度の影響

最終的인 問題로서는 老化防止劑의 最適量의 選擇이 라 하겠다. 이같은 決定은 相當히 어려운 것인 바, 이의 理由로서 고무의 種類, 使用條件, 價格, 溶解度, 揮發性, 加黃系等을 考慮하여야 하기 때문이다.

대개의 老化防止劑는 그림 6에서와 같이 이들 各各의 最適量이 있는데 이 以上 過量 添加하면 오히려 低下되어 마침내 劣化를 가져온다³²⁾.

老化防止劑의 最適量보다 過量을 넣었을 때는 고무와 酸化反應을 일으켜 老化防止劑의 量만 消費된다. 예컨대 bis-phenol과 polyphenol類는 0.5部 程度가 理想的이며 1部以上이면 老化防止劑로서 큰 效果가 없다 특히 p-phenylenediamine類의 老化防止劑는 濃도에

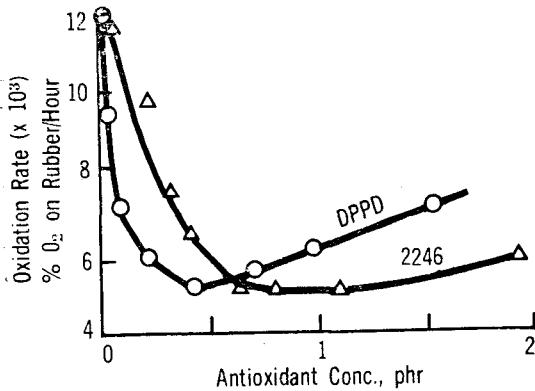


Fig. 6 Effect of antioxidant concentration on initial oxidation rate of NR gum vulcanizate.

따라 매우 敏感한 바, 耐酸素에 對한 老化防止效果의 適當量은 0.25~0.5部이다. 그러나 이같은 量이 理想的인 지는 모르지만 제품의 使用期間이 長時間일 때는 이 보다 더 많이 加하는 경우가 많다.

다시 말하자면 耐오존性を 좋게 하기 위하여 2~5部の p-phenylenediamine類의 老化防止劑를 加하는데 이것은 0.25~0.5部에 비해 몇 배나 많은 量이다. 그러나 이렇게 適正量보다 過量의 老化防止劑를 使用하여도 실제 고무의 老化特性에 뚜렷한 低下를 주지 않는다고 한다.

一般的으로 보면 使用條件이 酷甚한 고무제품일수록 老化防止劑의 量도 比例의으로 더 많이 넣어야 하는데 이와 같은 理由는 고무의 酸化反應을 지연시키기도 하지만 이의 根本的인 理由는 老化防止劑의 揮發, 溶解, 直接的인 酸化等과 같은 副反應에 의한 이의 損失을 막는 데에 있다.

溶解도가 큰 老化防止劑일 수록 불르움도 잘 일어나며, 또 高溫에 利用될 고무인 경우 非揮發性的인 것보다 揮發性的인 老化防止劑가 더 많이 添加하여야 한다 이 외에도 고무의 劣化를 可能한 限 줄이기 위해서는 고무의 選擇이 重要한 바, 不飽和도가 큰 고무일 수록 이의 劣化速度가 빠르므로 이 점에 留意하여야 한다.

더욱이 加黃系의 選擇도 고무의 種類못지 않게 重要한데 이를 위해서는 于先 少量의 黃을 添加함은 勿論 monosulfidic型的인 加黃系가 要求된다. 다시 말하면 架橋狀態가 polysulfidic일 경우는 monosulfidic의 경우보다 고무의 耐酸化作用이 弱을 뿐만 아니라 老化防止劑의 量도 더 많이 必要로 한다.

要約

耐老化性を 좋게 하기 위하여서는 高次的인 知識이 要求되는데, 이를 위해 다음과 같은 點을 熟考하여야 한다.

1. 사용하는 고무 또는 混合物의 種類
2. 고무의 使用條件
3. 用途別 老化防止劑의 選擇

참고문헌

1. Russell, R.M., Skinner, T.D., and Watson, A.A., *Rubber Chem. Technol.*, **42**, p.418(1969).
2. Shelton, J.R., *Rubber Chem. Technol.*, **45**, p.359 (1972).
3. Parks, C.R., Parker, D.K., Chapman, D.A., and Cox, W.L., *Rubber Chem. Technol.*, **43**, p.572 (1970).
4. Stubebaker, M.L. and Beatty, J.R., *Rubber Chem. Technol.*, **45**, p.450 (1972).
5. Bevilacqua, E.M. and Wenisch, W.J., *J. Appl. Pol. Sci.*, **9**, p.267 (1965).
6. Shelton, J.R., *Rubber Chem. Technol.*, **30**, p.1251 (1957).
7. Shelton, J.R. in *Polymer Stabilization*, p.29, Hawkins, W.L., Ed., John Wiley, New York, N.Y. (1972).
8. Scott, G., *Rubber Chem. Technol.*, **44**, p.1421 (1971).
9. Ambelang, J.C., et al, *Rubber Chem. Technol.*, **36**, p.1519 (1963).
10. Ambelang, J.C. in *Vulcanization of Elastomers*, p.140, Alliger, G. and Sjothun, I.J.,

- Eds., Reinhold, New York, N.Y. (1964).
11. Neyland, B.N. and Stafford, R.L., *Trans. IRI*, **35**, p.25 (1959).
 12. Scott, G., *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*, p.172, Elsevier, New York, N.Y. (1965).
 13. Dunn, J.R., *Rubber Chem. Technol.*, **34**, p.686 (1961).
 14. Scott, G., *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*, p.180, Elsevier, New York, N.Y. (1965).
 15. Loan, L.D., Murray, R.W., and Story, P.R., *J. IRI*, **2**, p.73 (1968).
 16. Veith, A.G., *Rubber Chem. Technol.*, **45**, p.293 (1972).
 17. Braden, M. and Gent, A.N., *J. Appl. Polymer Sci.*, **6**, p.449 (1962).
 18. Lake, G.J., *Rubber Chem. Technol.*, **43**, p.1230 (1970).
 19. Sharp, T.J. and Ross, J.A. *Rubber Chem. Technol.*, **35**, p.726 (1962).
 20. Ambelang, J.C., Wilson, F.H., Porter, L.E., and Turk, D.L., *Rubber Chem. Technol.*, **42**, p.1186 (1969).
 21. Shelton, J.R. in *Polymer Stabilization*, p.107, Hawkins, W.L., Ed., John Wiley, New York, N.Y. (1972).
 22. Cain, M.E., Gazeley, K.F., Gelling, I.R., and Lewis, P.M., *Rubber Chem. Technol.*, **45**, p.204 (1972).
 23. Meyer, G.E., Kavchok, R.W., and Naples, F.J., *Rubber Chem. Technol.*, **46**, p.106(1973).
 24. Spacht, R.B., Hollingshead, W.S., Bullard, H.L., and Wills, D.C., *Rubber Chem. Technol.*, **37**, p.210 (1964). *ibid.*, **38**, p.134 (1965).
 25. Plant, M.A. and Scott, G., *Eur. Polymer J.*, **7**, p.1173 (1971).
 26. Fel'dshtein, L.S. and Kuz'minskii, A.S., *Kauch, Rezina*, **30**, No. 11, p.15 (1971).
 27. Fel'dshtein, L.S. and Kuz'minskii, A.S., *Sov. Rubber Technol.*, **29**, No. 10, p.19 (1970).
 28. Lotes, E.J. and Sparks, A.K., *Rubber Chem. Technol.*, **42**, p.1471 (1969).
 29. Lorenz, O. and Parks, C.R., *Rubber Chem. Technol.*, **34**, p.816. (1961).
 30. *Antiozonant Toxicity Studies*. Technical Bulletin, Universal Oil Products Co.
 31. Stasenkova, K.P., *Sov. Rubber Technol.*, **29**, No.11, p.25 (1970).
 32. Lorenz, O., Parks, C.R., and Lichty, J.G., *Proceedings of the Fourth Rubber Technology Conference*, p.656, Messenger, T.H., Ed., London, England (1962).

<토막소식>

카아본블랙의 新包裝法

—고무에 溶解하는 폴리에틸렌 包裝材—

美國콘티넨탈카아본(株)에서는 고무混合物中에서 直接分散하는 새로운 카아본블랙包裝材料를 開發하였다.

이 新包裝材料는 低密度 폴리에틸렌을 素材로 하였으며, 카아본 블랙과 함께 고무 混合物中에 溶解하여 滑劑의 役割을 한다. 또한 從來 使用하던 紙袋처럼 開封할 必要가 없으므로 空氣中에 擴散하는 카아본블랙의 量을 減少시켜 環境汚染防止에도 어느程度 貢獻한다. 또한 紙袋를 使用하는 境遇에 紙袋 밑바닥에 카아본블랙이 殘留하는 弊端이 있었으나 새로운 包裝材를 使用하면 이것이 正되어 經濟的이다.

이 폴리에틸렌包裝材를 開發하기까지는 15년이란 歲月이 흘렀다고 하며, 여러가지 利點을 갖고있다. 예컨대 濕氣에 對한 強度도 코오팅한 紙袋보다 훨씬 優秀하고, 引張強度와 引裂에 있어서도 훨씬 上質이라고 한다. 다만 폴리에틸렌의 性質上 屋外에 貯藏하는 境遇에 太陽光線을 避하지 않으면 안된다.

Continex black는 現在 모두 50파운드 重量의 폴리에틸렌袋를 使用하여 市販하고 있다고 하며 作業環境의 衛生化나로스 低減에 도움이 된다고 한다.