Journal of the Korean Institute of Rubber Industry
Vol. 13. No. 2, 1978
Printed in Republic of Korea

오존에 依한 高分子의 解重合防止硏究

오존化防止劑의 各彈性體에 對한 效果(第Ⅰ報)

慶熙大學校 工科大學 化工科

崔 文 述·白 南 哲

(1978年 5月 2日 受理)

Studies on the Prevention of Polymer degradation by Ozone (part I, Effect of Reactive Antioxidant)

by

Moon-Sul Choi and Nam-Chul Paik

Chem. Engineering Dept., Kyung Hee University

Abstract

1. The effect of reactive type antioxidant, G-1 in comparism to ordinary antioxidant, SP, which are used for NR and SBR has been studied, and its recipes are equal. The effects against ozone have been shown that in ordinary antioxidant, SBR, no any particular effect both for NR and SBR was found, where as in reactive type, considerable influence was recogniged particulary in dynamic ozone test.
2. The influence of reactive antioxidants on velcanization has been studied by means of Mooney viscometer and Rheometer.
3. The ageing properties of vulcanizates containing reactive antioxidant have been studied in terms of tensile strength.

1. 緖 論

오늘날 化學工業의 急進的인 發展과 더불어 고무工業에 있어서도 많은 發達을 보여주고 있다.

고무加黃體를 만드는데 必要한 配合藥品은 30餘種에[1] 이르며 그중에서도 老化防止劑의 必要性과 需要가 漸增하고 있는 實情이다.

老化現象의 原因은 主로 外部로 부터 오는 要因으로 酸素, 酸化性物質, 오존, 熱, 光, 放射線, 機械的 疲勞등을 들 수 있으며 彈性體 內部로 부터 惹起되는 要因으로는 고무分子의 不飽和性, 加黃方法, 加黃度(架橋度), 架橋構造, 加黃劑一促進劑의 種類 其他 配合藥品의 種類, 加工工程中의 熱履歷등을 들 수가 있다.[2]

이中에서도 本稿에서 硏究하기로 한 고무에 對한 오존의 作用은 Criegie[3]가 처음으로 고무와 비슷한 Olefin 오존화의 mechanism을 밝혔다.

고무의 오존균열 發生機構는 크게 나누어 Newton[4]의 분자연쇄절단설(분자론파)과 Kearsley[5]의 강하지 않은 Ozonide 表層의 形成一破壞說(물성론파)로 나누인다.

Newton說의 特徵은 고무分子의 연쇄절단과 오존균열의 發生, 生長을 結付시키고 있으며 이 分子論派의 硏究는 계속되어 Grough 및 Smith[6] Gent[7]가 이론을 전개하고 있다.

이 분자연쇄절단설에 對立되는 Kearsley의 表面層

에 균열이 생기기 쉬운 表層이 形成된다고 하는 表面破壞說로서 Tucker[8] Zuew[9] 및 松田[10] 같은 사람이 이 理論을 계속 발전시켰다. 이밖에도 고무表面의 二重結合에 反應을 시작하여서 점차 안쪽 반응기까지 飽和시킨다는 Andrews[11]의 오존 沈透說등이 있다.

이상의 고무에 對한 오존의 作用보다 重要한 老化防止劑의 作用에 對해서는 Cox[12]가 大別한 오존의 접촉을 방해하는 物理的 皮膜形成說 오존과 먼저 反應하여 고무를 保護하는 排除作用說, 오존과 고무의 二重結合의 反應으로 Ozonide가 生成되어 Ozonide가 다시 反應하므로서 균열을 방해하는 保護膜說이 있다.

物理的障壁說은 Erickson[13]과 Kendall이 주축을 이루며, 排除作用說은 Cox[12] 및 Layer[13]의 硏究가 오늘날 많이 波及되어 있고 保護膜說은 分子論的說[15][16][17]과 物性論的說[18][19][20]이 있다.

本硏究에서는 以上의 理論을 前提로 하여 천연고무와 合成고무, SBR에 對한 耐오존性을 究明하였다. 老化防止劑로 [N-(-3-Methacryloyloxy-2-hydroxypropyl)-N' phenyl-p-phenylene diamine](G-1)을 쓸 때와 [Mono (ordiortri) (α-methylbenzyl) phenol](SP)을 사용했을 때의 차이 및 量을 다르게 하였을 때의 차이를 糾明하였으며 SP와 新開發品인 反應性老化防止劑 (G-1)의 알맞은 量을 定하였다.

2. 實 驗

1. 材 料

(1) SRF(Semi-Reinforcing Furnace Black)

補强劑로서 Carbon Black의 일종이다. Gas. Oil등을 不完全燃燒와 熱分解시켜서 微細粉末로 만든 것이며, 三成分은 炭素이나 其他 水素, 黃, 水分 等이 포함되어 있다. 고무의 補强效果는 크지 않으나 고무에 混合이 쉽고 多量配合해도 作業性이나 物性이 떨어지지 않으며 耐老化性이 좋고 Histerisis가 적고 加黃中의 變形이 적다. 强度, 伸張, 耐摩耗性이 良好하며 引裂이나 Chipping에 對한 抵抗이 좋고 착색성이 좋다.

Sp. Gr : 1.80, 平均粒徑 : 56~80mμ, 表面積 : 20~30m^2/gr, pH : 7~10, 吸油量 : 0.72~0.93cc/gr이며 한국콘티넨탈카아본 製品을 썼다.

(2) HAF(High Abrasion Furnace Black)

補强性이 良好하며 耐摩耗性, 引張强度伸張, 屈曲抵抗이 優秀하고 作業性은 SRF. ISAF 보다 훨씬 좋다. 또한 MPC 보다 Scorch가 빠르다.

전기전도성을 가지고 특히 SBR에 적합하며 현재 제일 많은 量이 生産되고 있다.

Sp. Gr : 1.80, 平均粒徑 : 25~45mμ, 表面積 : 75~103m^2/gr, pH : 7.0~9.1, 吸油量 : 0.78~1.65cc/gr. 한국콘티넨탈카아본 製品을 썼다.

(3) $CaCO_3$

無機充塡劑로 쓰이며 白色粉末로서 比重 : 1.7~1.8, 平均粒徑 : 1.0μ 成分은 CaO 175%, Al_2O_3, Fe_2O_3 0.4% 以下, CaO MgO 1.0% 以下, 表面積 : 25m$_2$/g, 强熱減量 : 2.5~2.6%, pH : 8.1, 美國 PPG. Ind 製品을 썼다.

(4) ZnO

加黃助劑, 加黃劑, 補强劑(耐熱性等 特殊用途) 착색제로 쓰이며 또한 接着性, 熱傳導性 向上을 위해 쓰인다. 特號아연화를 썼으며 白色으로 平均粒子徑 : 0.5~1.0μ, 比表面積 : 2.5~4.0m^2/gr, 比重 : 5.5, 吸油量 : 35, 屈折率 : 2.0, pH : 8.8, ZnO : 99.5%, pb : 0.03% Cd. Fe. Mn. Cu : 0.02%

(5) Stearic Acid

軟化劑로 고무에 軟粘性 및 可塑性을 주어 고무構造에 配合劑의 混入과 分散을 도우며 壓延, 押出의 作業性을 容易하게하고 未加黃 고무의 粘着性을 높여 成型性을 向上시킨다. LITHOS 製品을 썼다.

(6) A#2

Aromatic系 Process Oil로서 mill混合의 경우 强靭한 고무에 섞어 고무를 可塑化하고 고무 破碎에 있어서 熱과 時間을 절감하고 配合劑의 分散을 좋게하여 押出, 成形, 壓延等의 作業을 쉽게하는 윤활유 역활을 한다.

Sp. Gr : 1.037/15°c 粘度(50°c) : 100cs, Aniline 點 : +5°c, 流動點 : +17.5°c 日本 石油製品을 썼다.

(7) S.

黃~灰黃色의 粉末, 比重 : 2~2.1, 平均粒子徑 : 1~5μ

(8) DM

加黃促進劑로서 化學名은 Dibenzothiazyldisulfide 이며 淡黃白色粉末로 M.W : 332.49, 融點 : 170°c 以上, 灰分 : 0.3% 以下, 水分 : 0.3% 以下, 粉末度 : 149μm, 日本大內新興製品을 썼다.

(9) TT

加黃促進劑로 化學名은 Tetramethylthiuramdisulfide 또는 [Bis(dimethylthiocarbamoyl) disulfide] 이다. 白色粉末으로 M.W: 240.43, 融點 : 140°c 以上 灰分 : 0.3% 以下, 水分 : 0.3% 以下, 粉末度 : 149μm 日本大內新興製品,

(10) M

加黃促進劑로 化學名은 (Di-ortholylguanidine) 또는 (N,N'-orthotolylguanidine), 白色粉末로 M.M: 239.32, 融點 : 165°C以上, 灰分 : 0.3%以下, 水分 : 0.3%以下, 平均粒子徑 : 149mμ,, 日本 大內新興製品

(11) C Z

加黃促進劑로 化學名은 (N-cyclohexyl-2-ben-zothiazolylsulfenamide) 또는 (cyclohexyl-benzothazyl-sulfenamide) 이다.

M.W: 264.41, 融點 : 94°c 以上, 灰分 : 0.3% 以下, 水分 : 0.5% 以下, 粉末度 : 149μm. 日本大內新興製品을 썼다.

(12) G-1

反應性老化防止劑로서 Ozone에 特히 우수한 防止效果를 갖는다.

靑灰色粉末로 化學名은 [N-(3-Methacryloyloxy-2-hydroxypropyl)-N'-phenyl-p-phenylene diamine] 이다. M.W··360.40. 融點 : 115°c 以上. 灰分 : 0.5% 以下. 水分 : 0.5% 以下, 日本大內新興製品을 썼다.

(13) Sp

老化防止劑로 化學名은 [Mono (ordiortri) (α-methylbenzyl) phenol] 또는 [Styrensted phenol] 灰分 : 0.3% 以下. 加熱減量 : 1.0% 以下, 屈折率 : 1.59~1.603(25°c) 比重 : 1.07~1.09(25°c)

2. 配 合

ASTM 方式을 採擇하였으며 配合순서는 원료고무, Carbon Black, A#2 oil, s/A& $CaCO_3$, 老化防止劑 TT. M. DM.S의 순이다. 각기 配合은 Table 1, 2와 같이 NR과 SBR에 다른 配合은 같되 老化防止劑만 다르게 配合하였다.

3. 機 器

(1) Banbury Mixer: No. O type, Intensive Mixer
日本 東海機工製品

(2) Open Mill: 10''×20'' Lab Mill
美國 GETTY社 製品

(3) Ozone test Chamber: Model No. 700-1 950 lbs, N 美國 MAST製品

(4) Rheometer: Type Monsanto 100
Monsanto社 製品

(5) Durometer: Model No, 41—50

(6) SCOTT Testers: Model No, L

(7) Presseur: Type Ruckker PHI

4. 實驗方法

(1) Banbury mixer에서 Carbon masterbatch를 한다.

① 80°c, rpm 40의 상태를 유지하며 roter을 回轉시킨대로 原料고무를 投入시킨다. ……0分

② 半量의 Carbon Black과 Stearic Acid, $CaCO_3$을 加해 준다. ……1分

③ 나머지 Carbon Black에 Process Oil을 섞어 加해 준다. ……2分

④ 섞내림 時間이 合計로서 6分이 되면 Chamber內의 Stock을 排出시킨다.

이때의 溫度는 110°c±10°c가 되도록 한다.

⑤ 排出된 Stock의 溫度가 70°c가 되도록 Open roll에 여러번 내림하여 Carbon masterbatch을 完成한다.

(2) Open roll作業

Banbury作業에서 나온 Carbon masterbatch를 Open roll作業을 하여 Sheet을 完成한다.

① Roll 間隔을 조이고 엷은 두께로 2回 行한다.

이때 앞 Roll 온도 : 159°F±20°F
뒷 Roll 온도 : 155°F±10°F
앞回轉 : 뒷回轉=1 : 1.2

② ZnO, 老化防止劑, 促進劑를 加해 주고 3/4잘라 바꾸기를 左右 3回 行한다.

③ S를 最後에 加해 주어 섞내림을 잘라 바꾸기를 左右 5回 行한다.

④ Roll로 부터 配合고무를 잘라내고 둥글게 말아서 6回 行한다.

⑤ Sheet로 뽑아서 一晝夜 放置하여 熟成시킨다.

(3) 하루 지난 Sheet에서 各己 Green 상태로 Scorch Time과 Viscosity 測定用으로 시편을 만들어 測定하며 나머지 Sheet는 加黃用 시편을 만들어 293°F로 30分間 加黃시킨다. 加黃된 시편을 만들어 各種物性 測定과 Ozen Test에 임한다.

Ozen Test 후에 各種 物性測定을 한다.

3. 實驗結果 및 考察

(1) 硬 度(Hardness)

Fig 1, 2에서와 같이 SBR에 對한 G-1, SP의 效果는 거의 차이가 없으나 NR에 對한 效果는 G-1이 特히 우수하다, NG_1-2의 경우는 硬度 61을 나타내고 있다.

(2) Modulus 300%

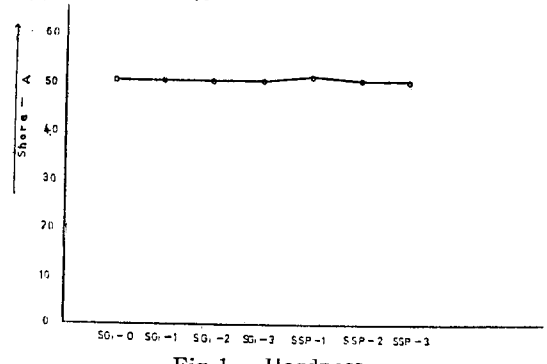

Fig 1. Hardness

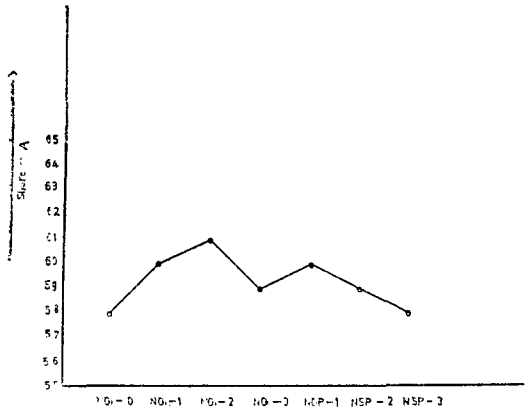

Fig. 2. Hardness

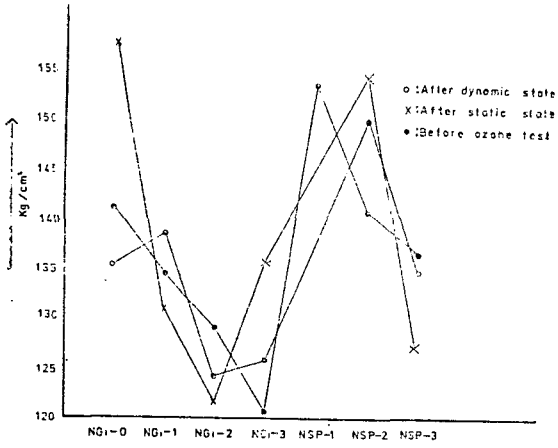

Fig. 3. Modulus 300%

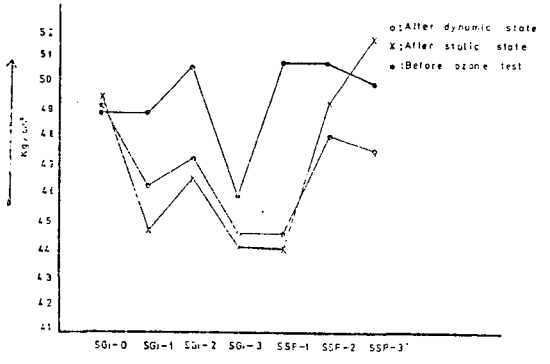

Fig. 4. Modulus 300%

예측했던 대로 NR이 월등히 좋았으며 老化防止劑를 加할수록 Modulus는 떨어지며 NR에 G-1을 3phr 加할 때 119까지 떨어졌다. Fig. 3, 4에 표시되어 있다.

(3) Tensile Strength

Fig. 5, 6에 나타내었으며 NR이 SBR 보다도 무려

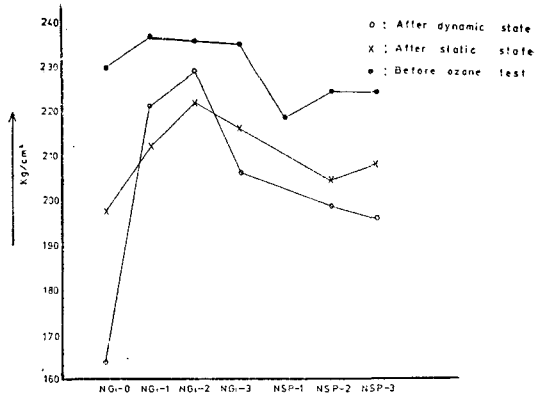

Fig. 5. Tensile Strength

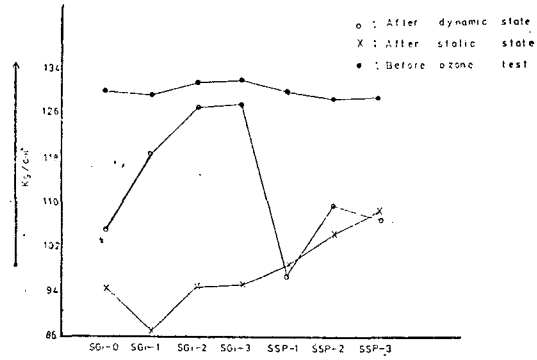

Fig. 6. Tensile Strength

100kg/cm²나 우수하였으며 反應性老化防止劑 G-1은 sp 보다도 뛰어난 효과를 나타냈다. 그러나 無添加時보다도 添加時에 좋지만 phr을 1을 넘기면 오히려 떨어짐을 알았다.

(4) Elongation

Fig. 7.8에 나타냈으며 SBR이 NR 보다 우수하고

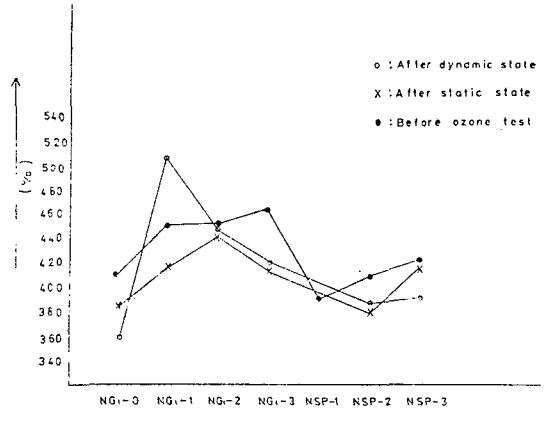

Fig 7. Elongation

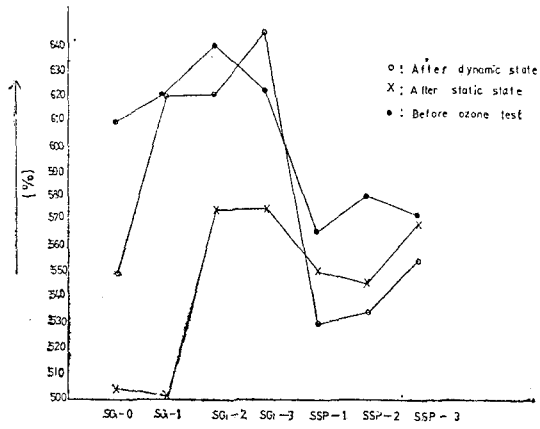

Fig. 8. Elongation

G-1이 sp 보다도 훨씬 우수한 효과를 보였으며 G-1을 3phr 가했을 경우가 제일 좋은 효과를 보여 주었다.

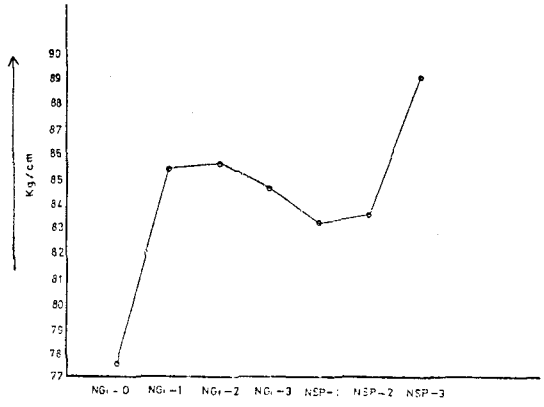

Fig. 9. Tear Resistance

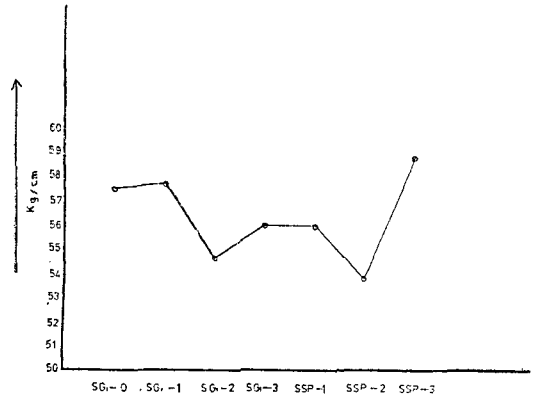

Fig. 10. Tear Resistance

(5) Tear Resistance

NR이 SBR 보다 우수하였다. Fig 9, 10과 같이 NR에 老化防止劑를 加했을 경우 특히 효과를 볼 수 있으며 Sp를 3phr 加했을 때 가장 높은 kg/cm을 기록하였다.

(6) Scorch Time

未加黃고무의 加黃고무에 미치는 영향을 Rheometer로 測定한 것으로 Fig 11, 12, 13, 14와 같이 Sp는 Scorch Time에 거의 영향이 없는데 G-1은 配合量이 많아질수록 Scorch Time이 빨라지는 結果를 나타내고 있으나 適正加黃時間은 거의 같은 값으로 나타나고 있다.

(7) Viscosity

Fig 11, 12, 13, 14에서와 같이 G-1은 Viscosity에 나쁜 영향을 끼치나 소량 첨가시엔 영향이 없다.

Sp 역시 2phr에서 좋고 2phr을 넘으면 나쁘다.

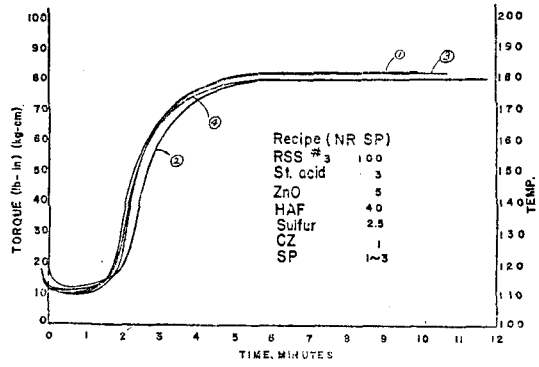

Fig. 11. Time, Minutes

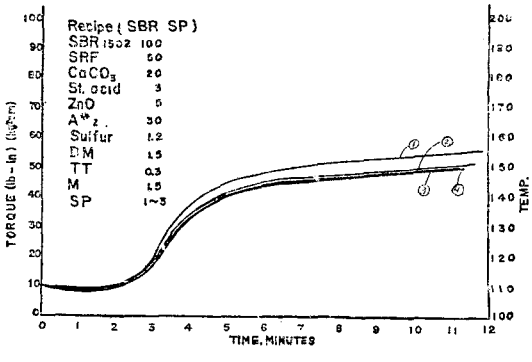

Fig. 12. Time, Minutes

Table 1

RECIPE NUMBER / RECIPE / MATERIAL	P.H.R	NG₁ − 0	NG₁ − 1	NG₁ − 2	NG₁ − 3	NSP − 1	NSP − 2	NSP − 3	MACHINE
NR #3	100	100	100	100	100	100	100	100	Banbury mixer TOKAIKIKO NO. 0 TYPE INTENSIVE MIXER
St/AC	3	3	3	3	3	3	3	3	
ZnO #3	3	3	3	3	3	3	3	3	
HAF	40	40	40	40	40	40	40	40	
S	2.5	S	S	S	S	S	S	S	OPEN MILL GELLY 10×20 LBS MILL
Cz	1	Cz	Cz	Cz	Cz	Cz	Cz	Cz	
G-1	0	G-1	G-1	G-1	G-1	SP-S	SP-S	SP-S	
			1	2	3	1	2	3	
TOTAL P.H.R		149.5	150.5	151.5	152.5	150.5	151.5	152.5	

OZONE TEST		DYNAMIC	STATIC	DYNAMIC	STATIC	DYNAMIC	STATIC	DYNAMIC	STATIC	DYNAMIC	STATIC	DYNAMIC	STATIC	DYNAMIC	STATIC	
50±5 PPhm 40°C 50 hrs	First crack time	2	2	12	2	14	3	14	3	2	2	3	2	6	2	OZONE TEST CHAMBER MAST MODEL No. 700-1 950 LBS NET
	State of zoh.	B-3	B-2	A-1	B-2	A-1	A-2	A-1	A-2	B-2	B-2	B-2	A-2	A-2	B-2	
	" 40h.	C-3	C-3	C-2	C-2	B-2	C-2	B-2	B-2	C-3	C-3	C-3	C-2	C-2	C-3	
	" 50h	C-3	C-4	C-3	C-3	C-2	C-3	C-2	C-2	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	D-3	
Rheometer 140°C 60min	10% Time	9.2′		6.5′		4		4		8.8′	9.7′	8.6′		8.5′		RHEOMETER TYPE MONSANTO 100
	80% Time	16		12.5′		9.8′		9.8′		15.4′	16.6′	15.3′		15		
	90% Time	19.2′		15.8′		13		13		18.5′	19.6′	18.5′		18.5′		
A.S.T.M at 293°F 30min	Hs A/JIS	58/64		60/66		61/67		59/65		60/66		59/66		58/64		DUROMOTOR MODEL NO. N-50 SCOTT TESTERS CC TWO SPEED DRIVE MODEL NO. L
	M 300% (kg/cm²)	141.2		134.8		129.2		119.0		153.3		140.8		136.7		
	Ts (kg/cm²)	229.1		236.4		235.0		234.3		217.9		223.9		223.3		
	E (%)	413		463		464		475		387		408		421		
	TR (kg/cm)	77.5		85.3		85.5		84.6		83.1		83.5		88.8		
Before O₃ Test — Mooney Viscosity	Vis. (ML-1+4 135°C)	38.0		37.2		33.0		39.8		34.5		39.3		32.0		MOONEY VISCOMETER MONSANTO
	Scorch Vmin	37.3		36.4		32.8		34.8		32.4		39.0		31.8		
	Scorch Vmax	50.3		48.2		40.3		41.5		54.9		51.3		42.7		
	Time Ts	18′30″		14′50″		9′28″		8′41″		19′00″		17′20″		16′25″		
	T35	21′28″		15′50″		10′10″		9′20″		22′40″		21′05″		20′32″		
	ΔT	2′58″		1′00″		0′42″		0′39″		3′40″		3′45″		4′10″		

After O₃ Test		AFTER AGING																								
		D	S	D	S	D	S	D	S	D	S	D	S	D	S	D	S	D	S	D	S	D	S	D	S	DUROMOTOR MODEL NO. N-50 SCOTT TESTERS CC TWO SPEED DRIVE
	Hs A/JIS																									
	M 300% (kg/cm²)	125.6	158.3	11	-12	130.5	131	-3	3	124.2	121.9	4	6	125.9	135.8	-6	-14					149.9	164.0	-6.5	-9	134.5	129.4	1.5	7
	Ts (kg/cm²)	163.6	199.5	20	14	220.4	211.5	6.8	11	228.5	220.9	3	6	206.0	215.4	12	8					198.4	204.2	11″	9	185.4	209.5	12	7
	E (%)	350	380	15	8	430	420	-14	9	455	455	2	3	425	415	11	13					380	370	7	8	325	415	6	1.4
																										PRESSEUR TYPE RUBBER PHI

Table 2

RECIPE NUMBER / RECIPE (MATERIAL \ P.H.R)	SG₁-0	SG₁-1	SG₁-2	SG₁-3	SSP-1	SSP-2	SSP-3	MACHINE
SBR 1502	100	100	100	100	100	100	100	BAUBURY MIXER TOKAI KIKO NO. 0 TYPE INTENSIVE MIXER
SRF	50	50	50	50	50	50	50	
$CaCO_3$	20	20	20	20	20	20	20	
ZnO #5	5	5	5	5	5	5	5	
St/AC	3	3	3	3	3	3	3	
A#2	30	30	30	30	30	30	30	
S	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	OPEN MILL GERRY 10x20 LAB. MILL
DM	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
TT	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
M	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
G-1 (SG₁) / SP-S (SSP)	G-1 0	G-1 1	G-1 2	G-1 3	SP-S 1	SP-S 2	SP-S 3	

OZONE TEST (50 pphm, 40°C, 20% ext.)	SG₁-0 DYNAMIC	SG₁-0 STATIC	SG₁-1 DYNAMIC	SG₁-1 STATIC	SG₁-2 DYNAMIC	SG₁-2 STATIC	SG₁-3 DYNAMIC	SG₁-3 STATIC	SSP-1 DYNAMIC	SSP-1 STATIC	SSP-2 DYNAMIC	SSP-2 STATIC	SSP-3 DYNAMIC	SSP-3 STATIC	MACHINE
O_3 TEST First crack time	4	4	15	4	25	4	17	14	4	4	4	4	4	4	OZONE TEST CHAMBER MAST MODEL. 700-1 950 LBS NET
State of 20h.	B-1	B-2	A-1	B-3	0	B-3	B-1	B-3	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	
" 40h.	C-2	C-4	A-2	C-4	A-2	C-3	B-1	C-3	C-2	C-3	C-2	B-3	C-2	C-4	
" 50h.	C-2	C-4	B-2	C-4	A-2	C-3	B-1	C-3	C-2	C-4	C-2	C-4	C-2	C-4	

	SG₁-0	SG₁-1	SG₁-2	SG₁-3	SSP-1	SSP-2	SSP-3	MACHINE
Rheo. 140°C 60min 10% TIME	13	12.2'	10.7'	9.8'	13.5'	13.5'	13	RHEO METER TYPE MONSANTO 100
80% TIME	25.5'	27	30.2'	30	26.6'	26.3'	25.8'	
90% TIME	34.5'	34	40.5'	39.3'	36.6'	35.5'	34.3'	
A.S.T.M. at 293°F 30min Hs A/JIS	51/57	51/57	51/57	51/57	52/58	51/58	51/57	DUROMOTOR MODEL NO. N-50 SCOTT TESTERS CC TWO SPEED DRIVE MODEL NO. L
M 300% (kg/cm²)	49.9	49.8	42.0	46.0	52.1	52.1	51.2	
Ts (kg/cm²)	129.9	129.4	131.5	131.7	130.0	128.7	128.9	
E (%)	680	620	640	621	566	580	591	
TR (kg/cm)	57.5	54.6	54.7	56.1	56.1	53.9	58.9	
Mooney Vis. ML1+4 130°C	26.0	26.0	25.0	23.7	25.7	26.0	24.6	MOONER VISCOMETER MONSANTO
Vmin	24.0	24.1	23.8	22.8	24.0	24.5	23.0	
Vmax	39.3	39.8	37.9	35.6	44.4	38.7	37.8	
SCORCH TIME T5	24' 35"	26' 00"	22' 15"	20' 10"	24' 00"	23' 00"	22' 50"	
T35	34' 48"	30' 55"	25' 50"	23' 10"	31' 52"	30' 55"	37' 00"	
ΔT	10' 13"	4' 5"	3' 35"	3' 00"	7' 52"	7' 55"	14' 10"	

Before O_3 Test / After O_3 Test

After O_3 Test	SG₁-0 DYNAMIC	SG₁-0 STATIC	SG₁-0 D	SG₁-0 S	SG₁-1 DYNAMIC	SG₁-1 STATIC	SG₁-1 D	SG₁-1 S	SG₁-2 DYNAMIC	SG₁-2 STATIC	SG₁-2 D	SG₁-2 S	SG₁-3 DYNAMIC	SG₁-3 STATIC	SG₁-3 D	SG₁-3 S
Hs A/JIS	49/55	51/57	5.8/2.5	%	48/55	51/57	5.8/13.5	%	48/55	51/57	5.8/7.5	%	46/55	51/57	5.9/7.5	%
M 300% (kg/cm²)	50.3	50.6	-0.8	-1.4	46.5	44.1	6.12	10.4	47.7	49.0	-14	-12	44.1	43.8	4.1	4.8
Ts (kg/cm²)	105.0	94.3	19.1	27.4	88.9	86.5	8.44	33.2	123.6	94.9	3.12	27.8	127.6	95.2	3.1	29.4
E (%)	550	505	9.8	17.2	620	500	0	19.4	620	575	3.1	10.2	645	575	-3.8	7.4

After O_3 Test	SSP-1 DYNAMIC	SSP-1 STATIC	SSP-1 D	SSP-1 S	SSP-2 DYNAMIC	SSP-2 STATIC	SSP-2 D	SSP-2 S	SSP-3 DYNAMIC	SSP-3 STATIC	SSP-3 D	SSP-3 S	MACHINE
Hs A/JIS	50/56	50/56	3.3/15.2	3.8/18.2	50/56	50/56	1.95/3.4	1.46/3.0	50/56	52/58	5/11.8	5/11.8	DUROMOTOR MODEL NO. 50 SCOTT TESTERS CC TWO SPEED DRIVE
M 300% (kg/cm²)	44.4	43.7		16	48.9	50.3	6.1	3.43	48.2	53.2	58	3.4	
Ts (kg/cm²)	97.8	99.0	27.8	23.8	109.8	104.7	14.7	19.6	107.1	109.3	15.9	14.8	
E (%)	530	550	6.4	28	535	545	7.8	6	555	570	28	0.1	
													WESSEUR TYPE RUCKER PHI

Table 3.

Sample \ Hours	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	35	40	45	50
Static NSP-1	○	○	A-1	A-1	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	B-2	B-2	B-2	B-3	B-3	B-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3
Static NSP-2	○	○	A-1	A-1	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	B-2	B-2	B-2	B-2	B-3	B-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3
Static NSP-3	○	○	A-1	A-1	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	B-2	B-2	B-2	B-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3
Static NSP-4	○	○	A-1	A-1	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	B-2	B-2	B-2	B-2	B-2	B-2	B-2	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3
Dynamic NSP-1	○	○	A-1	A-1	A-1	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	B-2	B-2	B-3	B-3	B-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3
Dynamic NSP-2	○	○	○	A-1	A-1	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	B-2	B-3	B-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3
Dynamic NSP-3	○	○	○	A-1	A-1	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	B-2	B-2	B-2	B-2	B-2	C-2	C-2	C-3	C-3	C-3
Dynamic NSP-4	○	○	○	○	○	A-1	A-1	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	B-2	B-2	B-2	B-2	C-2	C-2	C-3	C-3	C-3
Static NG_1-1	○	○	A-1	A-1	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	B-2	B-2	B-2	B-2	B-3	B-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3
Static NG_1-2	○	○	A-1	A-1	A-1	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	B-2	B-2	B-2	B-2	B-2	B-2	B-3	B-3	B-3	B-3	C-3
Static NG_1-3	○	○	○	A-1	A-1	A-1	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	B-2	B-2	B-3	B-3	C-3
Static NG_1-4	○	○	○	A-1	A-1	A-1	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	B-2	B-2	B-2	B-2	B-2	B-2	C-3
Dynamic NG_1-1	○	○	A-1	A-1	A-1	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	B-2	B-2	B-3	B-3	B-3	B-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3
Dynamic NG_1-2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-2	B-2	B-2	B-2	B-2	C-3
Dynamic NG_1-3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-2	A-2	B-2	C-2
Dynamic NG_1-4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-2	A-2	B-2	C-2

In the Oz test table the letters and number mean as follow;

O: no carck
A:f ew carck
B: many carck
C: numerous carck

1. Fine carcks unvisible by naked eye, but reconizable through or magnifying glass of ten-magnification.
2. Fine carcks visible by naked eye
3. Fair deep and large cracks (less lmm)
4. Deep and large cracks (over lmm less 3mm)
5. Servere cracks over 3mm easy to cause rubber cuting out

Table 4

Sample \ Hours	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	35	40	45	50
Static SSP-1	○	○	○	A-1	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	B-2	B-2	B-2	B-2	B-2	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-4	C-4	C-4
Static SSP-2	○	○	○	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	B-1	B-1	B-3	B-3	B-3	B-3	C-3	C-3	C-3	C-4
Static SSP-3	○	○	○	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	B-1	B-1	B-2	B-2	B-2	B-2	B-3	B-3	C-3	C-4
Static SSP-4	○	○	○	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	B-1	B-1	B-2	B-2	B-2	B-2	B-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-3	C-4	C-4	C-4
Dynamic SSP-1	○	○	○	A	A	A	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-2	C-2	C-2	C-2	C-2
Dynamic SSP-2	○	○	○	A	A	A	A	A	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	C-2	C-2	C-2
Dynamic SSP-3	○	○	○	A	A	A	A	A	A	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	C-2	C-2	C-2
Dynamic SSP-4	○	○	○	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	C-2	C-2	C-2	C-2
Static SG-1	○	○	○	A-1	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	B-2	B-2	B-2	B-2	B-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-3	C-3	C-4	C-4	C-4
Static SG-2	○	○	○	A-1	A-2	A-2	A-2	A-2	B-2	B-2	B-2	B-3	B-3	B-3	B-3	C-2	C-2	C-2	C-3	C-3	C-3	C-4	C-4	C-4
Static SG-3	○	○	○	A-1	A-2	B-2	B-2	B-2	B-2	B-2	B-2	B-2	B-3	B-3	B-3	B-3	B-3	B-3	B-3	B-3	B-3	C-3	C-3	C-3
Static SG-4	○	○	○	A-1	A-2	A-2	A-2	B-2	B-2	B-2	B-2	B-2	B-2	B-2	B-3	B-3	B-3	B-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3
Dynamic SG-1	○	○	○	A	A	A	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	C-2	C-2	C-2	C-2
Dynamic SG-2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	B-2	B-2
Dynamic SG-3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-2	A-2	A-2
Dynamic SG-4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	A-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1

In the oz test table the letters and number mean as follow;

O: no cracks
A: few crack
B: many crack
C: numerous crack

1. Fine carcks unvisible by naked eye, but reconizable through a magnifying-glass of ten-magnification.
2. Fine carcks visible by naked eye.
3. Fair deep and large cracks (less 1mm)
4. Deep and large cracks (over 1mm, less 3mm)
5. Servere cracks over 3mm easy to cause rubber cuting out.

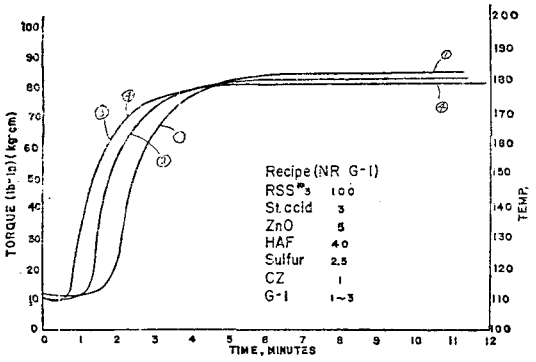

Fig. 13. Time, Minutes

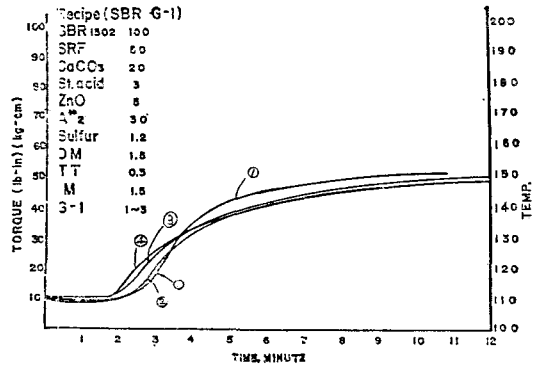

Fig. 14. Time, Minute

(8) **Ozone Test**

이 論文에서 가장 중요한 부분으로 table 3, 4와 같이 動的狀態와 靜的狀態로 나누어 50時間을 實驗하였다.

動的狀態에서 G-1의 效果는 매우 우수하였으며 table 3에서 보는바와 같이 G-1을 2phr 加한 SBR에서는 첫 균열이 25時間이 지나서야 微細한 크기로 생겼다.

靜的實驗에서는 Sp와 G-1의 차이가 거의 없으나 動的實驗에서는 Sp는 G-1을 따를 수가 없었다.

그리고 特異한 사항은 G-1이 反應性老化防止劑인 때문에 G-1을 配合한 고무는 심한 Blooming現象이 있었다. 이는 G-1의 表面放出인 것으로 G-1 配合고무의 耐 Ozone性은 우수하지만 外觀上 깨끗함을 要하는 製品에서는 적당하지 못함을 알 수 있었다.

4. 結　論

反應性 老化防止劑, G-1의 效果를 보통의 老化防止劑 SP와 比較檢討한 結果 G-1을 配合한 SBR과 NR의 모든 物性이 Sp를 配合한 SBR 과 NR의 모든 物性보다도 우수하였으며 耐 Ozone 實驗에서도 G-1이 顯著하게 좋은 結果를 보여주었다.

G-1은 2와 3phr 사이에서 가장 좋음을 알았고 加黃에 미치는 영향은 Sp에서는 거의 찾아볼 수가 없으나 G-1은 NR 및 SBR 共히 p.h.r이 증가 할수록 Scorch Time이 빨라진다는 것을 알았다.

本稿에서는 NR과 SBR에 그쳤으나 다음에는 配合順序도 바꿔보며 NBR, CR, IR 및 BR 등에도 適用시키고자 한다.

參 考 文 獻

1) 白 南哲 : 고무工學會誌, 11—2, 136(1977)
2) 白 南哲 : 고무工學會誌, 12—1, 3(1977)
3) R. Crige, G. Blust & HoZinke: *Chem. Ber.*, **87**, 766 (1945)
4) G. G. Newton: *Rubber Chem & Technol.*, **18**, 504(1945)
5) E. P. W. Kearsly: *ibid*, **4**, 13(1931)
6) D.M. Smith & V.E. Gough: *Rubber Chem & Technol.*, **27**, 175(1954)
7) A.N. Gent & J.E. McGrath: *ibid.*, **39**, 643(1966)
8) Tucker, H: *ibid*, **4**, 13(1931)
9) Zuew, Yu. S. & Kugminskii, A.S.: *ibid.*, **29**, 568(1956)
10) 松田, 田中 : 日本ゴム協誌, **24**, 332(1951) **25**, 308 (1952) **29**, 568(1956)
11) Andrews, E.H. Braden, M,: *Proc. 4th J. polymer sci.*, **55**, 787(1991)
12) W.L. Cox: *ibid.*, **32**, 364(1959)
13) E.R. Erickson, R.A. Bernsten, E.L. Hill & p. Kusy: *ibid.*, **32**, 1062(1959)
14) R.W. Cayer: *ibid.*, **39**, 1584 (1966)
15) M. Braden & A.N. Gent: *Rubber Chem. & Technol.*, **35**, 200(1962)
16) E. H. Andrews M. Braden: *J. Appl. polimer Sci.*, **7**, 1003(1963)
17) R.W. Murray & Story: *Rubber Age*, **89**, 115 (1961)
18) Braden, M. Gent, A.N.: *J. Appl. Polimer Sci.* **6**, 449(1962)
19) Salomon, G. & Bloois, F.: Proc. 4th Rubber Technol. Conf., London p. 722(1963)
20) Delman, A.D. Simms, B.B.: *Anal, Chem.*, **26**, 1589(1954)