

持續性에 關한 最近의 動向과 安全衛生에 對하여 소개하고 問題點을 整理하여 將來 老化防止劑의 開發에 對한 展望에 對하여 記述하기로 한다.

II. 加黃促進劑의 分散性과 相溶性

加黃促進劑는 別도로 하더라도 加黃促進劑는 어느 것이나 고무속에 分散 또는 溶解하여 反應하여 가는 것은 틀림이 없으며 實用試驗에 있어서도 分散性이 먼저 문제가 된다.

配合劑의 分散에 對하여는 카아본블랙, 白色系充填劑, 黃, thiazole系 加黃促進劑의 分散度 測定方法에 關한 報告를 비롯하여 이소프렌고무의 充填劑 無添加配合處方으로 黃, Santocure加黃系를 사용했을 때의 配合例(黃, 酸化亞鉛, 加黃促進劑等)의 粒度와 物性의 關係가 발표되어 있으며 加黃系의 分散이 나뉠수록 架橋網目的 生成이 늦어진다고 한다.

相溶性에 對하여는 加黃促進劑 자신의 고무에의 相溶性과 동시에 실제로 고무에 配合했을 때 다른 配合劑와의 反應, 例컨대 共融混合物이나 Complex의 生成등을 생각할 수 있다. 黃의 고무에 對한 溶解도에 對하여는 이미 발표된 바 있으며 加黃促進劑의 고무에 對한 溶解도에 對하여는 다음 表 1에서 表 4의 Du pont社의 자료를 들 수 있다. 그리고 加黃物中의 加黃促進劑의 限界濃도와 고무에의 溶解도에 對한 보고를 들면 다음 表 5 및 表 6과 같다. 이들 結果만으로는 없으나 加黃促進劑의 溶解도는 天然고무나 이소프렌고무에서는 비교적 적고 合成고무에서는 比較的 크며 合成고무 가운데에서는 EPDM이 比較的 적다. 또 NBR의 Acrylonitrile 含有量이 많아지면 加黃促進劑의 NBR에의 溶解도가 커지고 酸化亞鉛을 配合하면

表 1. Pale Crepe에 對한 加黃促進劑의 溶解度 (% 28°C)

種 類	roll 法	溶解法	結晶化에 要하는 日數	溶解度
Acc. No. 8	3.0	10.0+	5	3.0
Acc. 552 (PPDC 相當)		0.9	3	0.9
DOTG	1.9	1.0	30	1.0
DPG	1.3	2.0	7	1.3
Tetrone A (DPPD 相當)		0.1-	3	0.15
THIONEX (TMTM 相當)		0.4	2	0.4
Vulcanex	3.0	3.0	1	3.0
Zenite (Zn MBT 混合物 相當)	0.5		1	0.5
Zenite A (TMTM/Zn MBT 混合物 相當 (3/97))	0.2		1	0.2
Zenite B	0.3		1	0.3
2-MT		0.9	2	0.9

溶解도가 낮아지는 것을 알 수 있다. 물론 加黃促進劑의 種類나 架橋密度의 大小에 따라 서로 變化할 수 있으며 Dibbo가 말한 바와 같이 Zn^{++} 의 存在가 架橋密度를 上昇시킨다고 하면 bloom性 등 종합적으로 考慮할 必要가 있다.

고무에 對한 加黃促進劑의 溶解도는 특히 blend고무를 加黃할 때에 문제가 된다. blend고무 각각에 對한 溶解도비가 1에 가까워지면 共加黃에 有利하게 된다. 거기에서 各成分고무에 相當하는 SP值의 溶解劑에 加黃促進劑를 溶解시켰을 때 그 溶解도비가 1에 가까워질 수 있는 長鎖 alkyl基를 가진 sulfene amide, 長鎖

表 2. Neoprene에 對한 加黃促進劑의 溶解度

種 類 (% 28°C)	roll 法
Acc. 552 (PPDC 相當)	2.0
DOTG	10.0+
Permalux	0.3

表 3. Pale Crepe과 Neoprene (各 60°C)에 對한 加黃促進劑의 溶解度 (%)

種 類	Pale Crepe	Neoprene
Accelerator No.8	3.0~3.5	
Acc. 552 (PPDC 相當)	2.5-	2.5~4.0
DOTG	2.0~2.1	10.0-
DPG	2.4~2.5	
Tetrone A (DPTT 相當)	1.0~2.5	
Thionex (TMTM 相當)	1.0~2.5	
Vulcanex	3.0~3.25	
Zenite (Zn MBT 混合物 相當)	0.5~0.6	
Zenite A (TMTM/Zn MBT 混合物 相當 (3/97))	0.5~0.7	
Zenite B	0.3~0.5	
2-MT	0.9~1.0	

表 4. 溶解도의 測定條件 (表 1~3의 測定條件)

고무의 種類: Pale crepe, Neoprene GN
 roll 法: 混練後 配合 고무를 顯微鏡의 slide glass 위 에 놓에 oven에서 5分間 140°C로 加熱하여 完全히 溶解시킨後 28°C 또는 60°C로 放置하여 結晶化의 狀態를 본다.
 表中의 溶解도라함은 結晶이 析出하지 않는 最大量이다.
 溶解法: 試料와 Pale crepe을 一定比率로 benzene에 完全히 溶解시킨 後, 顯微鏡의 slide glass에 2~3방울 떨어뜨려 50°C의 oven에서 benzene을 증발시킨다. 다음에 이를 28°C 또는 60°C로 放置하여 結晶의 析出狀態를 觀察한다.

表 5. 加黃物中の 加黃促進의 限界濃度

加黃促進劑	고 무 의 種 類			
	SKI-3 High cis Stereo 規則性 Polyisoprene	SKMS-10 Butadiene-Methyl Styrene고무 (90 : 10)	SKN-18 Butadiene-acrylonitrile Copolymer (Acrylonitrile 17~20%)	SKN-26 Butadiene-acrylonitrile Copolymer (Acrylonitrile 27~30%)
1 TMTD	0.2	>5.0	>5.0	>5.0
2*TMTD	0.2	0.5	1.4	3.0
3*MBT	1.0	1.5	>4.5	>5.0
4*Sulfen amide BT (N,N-diethyl-2-benzo thiazol sulfen amide)	1.5	>5.0	>5.0	>5.0
5*DPG	2.0	4.0	>5.0	>5.0

加黃物의 加黃條件 : 150°C × 20min

限界濃度는 加黃後 20°C에서 24, 72, 240hrs後 測定

* 黃 0.5phr, 亞鉛華 5phr 配合

表 6. 고무에의 溶解度(phr 153°C)

種 類	SBR 1502 (shell)	EPDM (Vistalon 6505 Esso 8% ENB)	BR 1220 (Sheel)
Sulfur	17.3	10.7	16.8
MBT	5.2	1.1	2.4
TMTD	14.3	5	4.9

alkyl基의 thiuram이나 dithio carbamate를 사용하는 方法이 發表된 것을 보면 다음 表 7과 같다. 한편 dithiocarbamate의 金屬鹽의 경우 그 金屬이 種類에 따라 溶解度가 달라져서 表 8에서 보는 바와 같이 TETD의 鉛鹽은 溶劑에 대한 溶解度가 매우 적어서

表 7. 加黃促進劑의 溶解度比

種 類	室溫에서의 溶解度比 chlorobenzene
	methyl cyclohexane
Zn MDC	六
TMTD	15.5
Zn BDC	4.0
CBS	1.6
Octadecyl isopropyl dithiocarbamine 酸亞鉛	1.2

表 8. 黃粉 加黃促進劑의 溶解度

種 類	溶解度 : g/溶劑 100g		比
	methyl ethyl retone	methyl cyclohexane	
黃	0.22	0.79	0.28
TETD	74	1.2	62
Zn EDC	2.25	0.053	42
TETD의 鉛鹽	0.01	0.00	—

NBR과 EPDM을 blend 할 때 使用하면 物性이 良好한 加黃物을 얻을 수 있다고 한다.

加黃促進劑를 混合하였을 때에는 그림 1에서 보는 바와 같이 MBT(融點 173°C 以上)와 TMTD(融點 140°C 以上)의 共融曲線을 나타낸다고 하며 MBT : TMTD = 43 : 57 比率의 混合物이 最低融點을 갖는다고 한다.

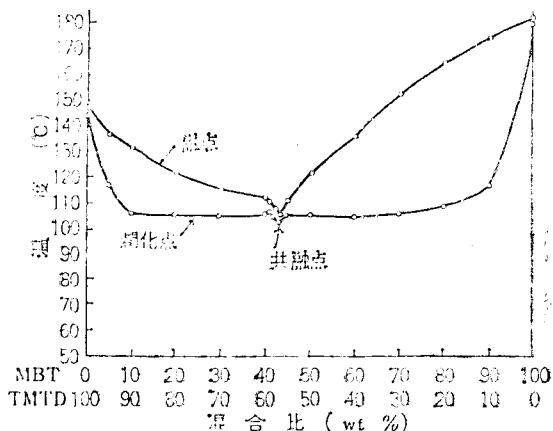


그림 1. MBT, TMTD의 共融曲線圖(電管法)

한편 최근에 이르러 Guillaumond도 EPDM과 SBR, EPDM과 BR을 blend할 때 각각의 成分고무에 대하여 동일한 溶解度를 갖는 共融混合物(加黃促進劑의 組合이 依함)에 대한 검토결과를 제안하였으며 I.A. Landa 등은 加黃促進劑가 加黃物中에서 溶解度 以上의 量에 達하면 結晶化가 일어나 그 部分에 應力이 集中하여 龜裂에서 破壞로 進行하는데 SKI-3(High cis stereo 規則性 Polyisoprene), SKMS-10(butadiene-methyl styrene고무), SKN-18(butadiene-acrylonitrilcopolymer)의 加黃物中에서는 TMTD 또는 MBT에 amine 또는 Sulfenamido系 加黃促進劑를 併用하면 그 限界濃度는 增大한다고 한다. nitrile 고무(加黃物)中的

acrylonitrile%와 TMTD의 限界濃度の 關係를 들면 그림 2와 같으며 TMTD와 DPG를 併用했을 때의 限界濃度を 들면 다음 그림 3과 같다. Landa等에 의하면 이와 같은 加黃促進劑의 組合에 따라 加黃物의 物性이 만족스럽게 될 수 있다고 한다.

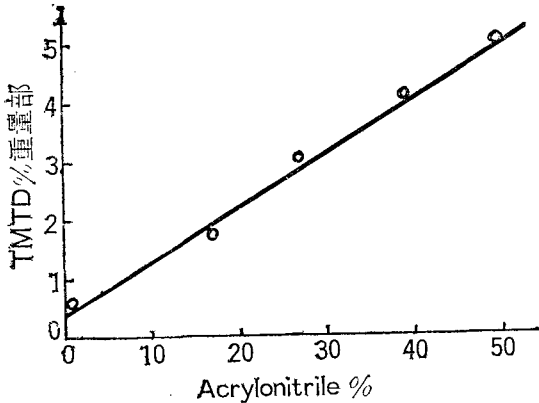


그림 2. Nitrile고무中의 TMTD의 限界濃度

또 폴리머속의 加黃促進劑의 溶解度를 높이기 위한 方法으로서는 界面活性劑의 使用을 들수 있다. Landa等은 TMTD의 SKI-3中의 溶解度는 25°C에서 0.2%이지만 다시 SKI-3과 SKN-18(NBR-18% acrylonitrile 含有)에 Cation界面活性劑 Alkamon OS-2(methyl diethyl amino methyl 誘導體와 benzene sulfonate, 高級脂肪酸의 diethylene glycol ester의 混合物)과 anion界面活性劑 NP-1(alkyl allyl sulfonate)을 添加하여 TMTD 및 Zn MDC의 이들 polymer의 加黃物中의 溶解에 미치는 影響을 검토한 結果 SKI-3에

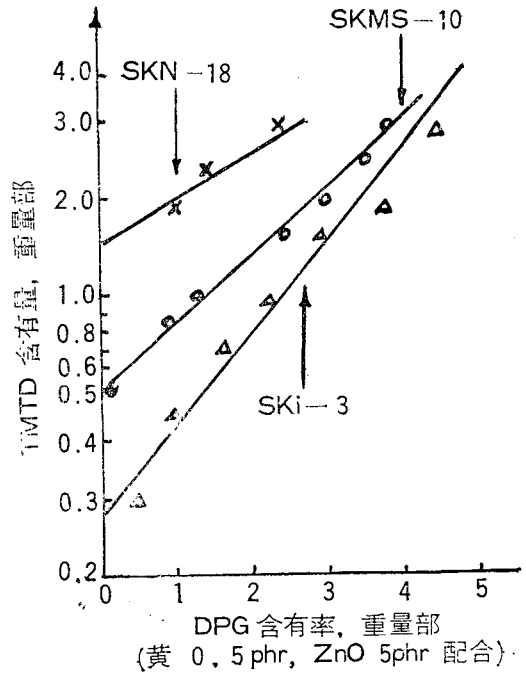


그림 3. SKI-3, SKMS-10, SKN-18中의 TMTD, DPG 併用時의 限界濃度

대하여는 Alkamon OS-2가 溶解度를 增加시키고 NP-1은 增大시키지 않으며 NBR과 같은 極性고무에 대하여는 이와 같은 添加劑로는 溶解度를 向上시킬수 없으므로 보다 極性を 增大시킬수 있는 添加劑가 必要하다고 한다. 그 結果를 보면 다음 表 9와 같다.

表 9. SKI-3의 TMTD加黃物中의 界面活性劑의 效果

種	類	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SKI-3(合成 天然 고무)		100	100	100	100	100	100	100	100	100
黃		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
TMTD		0.2	1.6	0.2	1.6	0.9	1.6	0.2	0.9	0.9
亞鉛華		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
OS-2		0.2	0.2	2.0	2.0	1.1	1.1	1.1	2.0	0.2
加黃物의 特性	引張強度(kg/cm ²)	10	154	36	176	117	170	12	103	90
	伸張率(%)	950	910	1,330	840	990	860	950	980	1,070
	永久伸張率(%)	12	2	12	2	4	2	12	4	5
	引裂強度(kg/cm)	0.9	19	2	27	16	26	1	17	15
	加黃促進劑의 結晶의 有無	無	有	無	有	有	有	無	無	有

以上の 例에서도 볼수 있는 바와 같이 加黃系의 分散性이나 相溶性을 어떤 種類의 添加劑등으로 變化시켜서 今까지의 생각과 全혀 다른 使用方法이 開發될 可能性도 나오고 있다.

다음에는 併用의 一例로서 高溫短時間 加黃系에 대하여 記述한다.

Ⅲ. 高溫短時間 加黃

高溫短時間 加黃에 대하여는 특히 配合物의 加工性, 耐 scorch性, 加黃物의 物性등이 問題로서 이미 여러 가지 發表된 바가 있다. 이들 발표에 따르면 一般用고

무의 高溫短時間 加黃系에는 2-(4'-morpholino dithio) benzothiazole(MDB), 또는 4,4'-dithio dimorpholine과 Sulfen amide系 加黃促進劑의 두가지 併用에 TMTM 또는 TMTD를 사용해도 좋다고 한다.

Polymer別 最高加黃溫度에 對하여 表 10과 같이 發表되어 있으나 일반적으로는 高溫이 되면 加黃促進劑의 性能의 差異가 적어진다고 한다.

表 10. 고무의 最高加黃溫度

NR, IR 및 blend	230°C
SBR, CR, NBR, EPDM	300°C
OESBR	250°C

Skinner等은 MDB나 bis-(diisopropyl thiophosphoril) disulfide (DPDS) 등도 포함하여 有効加黃에 대하여 檢討하고

- (1) 加黃促進劑를 2種類 以上 併用하여 그 相乘作用을 利用한다.
 - (2) 高促進劑, 低黃 配合으로 한다.
 - (3) 黃 대신에 黃供給體를 사용한다.
- 는 것을 列舉하고 있다.

D.S. Campbell도 天然고무의 充填劑 無添加配合, 低黃, CBS, TMTD의 有効加黃 加黃系에서 加黃時間을 변화시킨 添加物의 架橋黃을 type別로 分布를 檢討하여 CBS 單獨으로의 有効加黃은 有利하지 못하다고

表 11. 射出成形用 配合

Cis-1,4-Polyisoprene(Natsyn 2200)	100
亞鉛華	5.0
스테아르酸	2.0
Polyethylene(A/C PE 617A)	0.5
Wing-stay 100	0.75
Aminox(Uniroyal社 老化防止劑)	0.75
FEF black	60
Process oil	7.5
Reogen	2.0
1次加黃促進劑*1	1.0~1.25 (MBD는 1.5까지)
2次加黃促進劑*2	0.1~0.35
黃	1.75~0.75

*1 1次加黃促進劑: CBS, DBS (OBS 상당) MBD (MDB 상당)

*2 2次加黃促進劑: TMTD, TMTM

하였다.

O'Mahoney도 表 11에서 보는 바와 같은 cis-1,4-polyisoprene의 Carbonblack—低黃—Sulfenamide 加黃系에서 100톤의 Lewis 射出成形機를 사용하여 193°C~216°C의 加黃溫度로 실시한 實驗結果를 발표하여 다음과 같이 結論 지우고 있다. 즉 Sulfen amide를 多量으로 配合하여 一定하게 하고 2次加黃促進의 量을 증가시키고 黃量을 減少시킨 결과 硬度나 引張應

表 12. 射出成形用 配合實驗 結果

	A	B	C	D	A'	B'	C'	D'		
Cis-1,4-Polyisoprene	100	100	100	100	100	100	100	100		
亞鉛華	5	5	5	5	5	5	5	5		
스테아르酸	2	2	2	2	2	2	2	2		
FEF Carbon black	50	50	50	50	50	50	50	50		
混合 dially-p-phenylene diamine	1	1	1	1	1	1	1	1		
솔론酸 Paraffin oil	5	5	5	5	5	5	5	5		
Process oil	5	5	5	5	5	5	5	5		
黃	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75		
CBS	0.75	0.75	0.75	0.75	—	—	—	—		
OBS	—	—	—	—	0.75	0.75	0.75	0.75		
Zn MDC	0.5	—	—	—	0.5	—	—	—		
TMTM	—	0.5	—	—	—	0.5	—	—		
dimethyl dithio carbamine 酸鉛	—	—	0.4	—	—	—	0.4	—		
dimethyl dithio carbamine 酸 bismuth	—	—	—	0.4	—	—	—	0.4		
MT carbon black	50	50	50	50	50	50	50	50		
216°C 加黃物 M ₁₀₀ (kg/cm ²)	加黃時間	20초	27	29	27	30	34	33	26	31
		30"	30	27	27	29	30	33	29	34
		45"	31	28	21	27	29	32	27	32
		60"	25	22	21	25	28	30	25	31

루이스 100톤 射出成形機使用, 射出壓 140.6kg/cm², 射出時間 6초, 실린더溫度 71°C,

力이 加黃條件을 變化시키도 거의 變化하지 않고 加工安定性이나 加黃速度에도 영향이 없으며 加黃회복에 대한 抵抗性도 현저하게 改良되었다고 한다.

또한 O'Mahoney는 表 12에서 보는 바와 같은 配合와 條件으로 實驗을 실시한 바 있으며 그 結果에서 보면 CBS 보다 OBS 쪽이 加黃에 의한 引張應力의 低下경향이 적다.

한편 Lawrence의 발표에 따르면 SBR-carbon black 配合(MDB를 사용한 加黃系)이나 IIR-carbon black 重合(TMTD, MDB無黃加黃系) 어느 것이나 加黃系를 MBTS, N-(morpholino thio) phthal imide, 無黃

加黃系로 變化시키면 表 13 및 表 14에서 보는 바와 같이 耐熱性이 현저하게 向上된다.

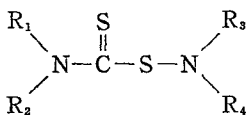
또한 併用과는 直接 關係는 없으나 Taylor는 다음과 같은 一般式의 thiocarbamyl sulfenamide의 置換基를 바꾸어 實驗하여 그 N原子의 立體障害는 scorch time을 느리게 하고 N原子에 대하여 β 位の 炭素原子의 分岐構造는 α 位の 炭素原子의 分岐構造 보다도 scorch time에 미치는 영향이 크고 또 이와 같은 構造를 가진 thiocarbamyl sulfen amide는 相當하는 benzothiazol sulfen amide보다도 加黃도 빠르고 curometer에 의한 torque값도 크다고 한다. 이와 같

表 13. MBTS와 2-(morpholino thio) phthal imide의 併用效果(SBR配合)

		1	2	3	4
SBR 1712		137.5	137.5	137.5	137.5
ISAF black		68	68	68	68
亞鉛華		5	5	5	5
스테아르酸		2	2	2	2
Amine系 老化防止劑		2	2	2	2
黃		0.5	0.5	—	—
TMTD		0.5	0.5	—	—
2-(morpholino dithio) benzothiazole		2.0	—	3.0	—
MBTS		—	1.2	—	1.8
N-(morpholino thio) phthalimide		—	1.9	—	2.8
Monsanto Rheometer (150°C)	Δ torque, N·m	5.93	6.04	3.67	3.06
	t_4 (min)	8.2	11.9	17.1	24.3
	t_{90} (min)	19.0	25.1	36.3	45.3
	$t_{90}-t_4$ (min)	10.8	13.2	19.2	21.0
Mooney Scorch (132°C) t_5 (min)		11.0	16.5	24.1	>30
壓縮 영구 늘음을 (%)		12.5	13.0	21.4	26.4
物性* (老化前)	T_B (MPa)	20.5	17.6	15.0	15.8
	E_B (%)	510	445	455	700
	M_{300} (MPa)	10.7	10.6	6.1	4.5
物性* (100°C, 144hr, Oven 老化後)	T_B 殘留率	62.9	92.0	75.3	95.6
	E_B 殘留率	50.0	68.5	76.9	85.0

* 150°C의 t_{90} 加黃物

은 생각도 高溫短時間 加黃에 應用이 될것으로 여겨진다.



그외에도 EPDM의 高速加黃 低압축영구늘음性, 耐스크오치性, SBR/BR의 170°C, 205°C 加黃用, SBR天然고무의 有効加黃, 準有効加黃, 天然고무의 170°C 加黃系등 많은 발표가 되어 있다.

IV. 老化防止劑의 持續性

1. 老化防止劑의 揮發性

고무에 物理的으로 배합된 노화방지제는 高溫에서 昇華, 揮發하여 性能低下를 일으킨다.

노화방지제의 揮發性에 대하여 化合物의 分子量과 관계가 있어 分子量이 증가함에 따라 揮發性은 적어진다는 것이 발표되어 있다.

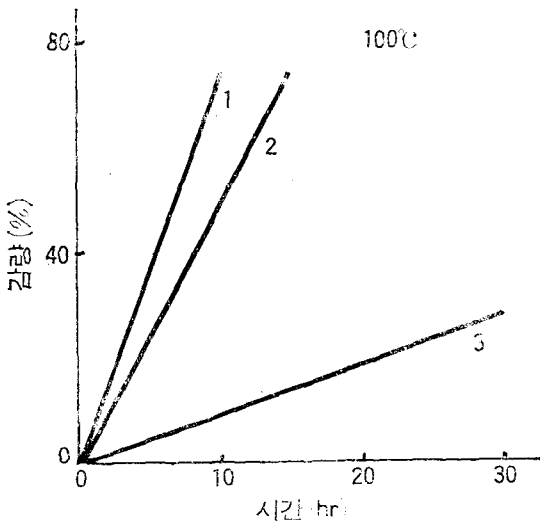
그림 4 및 그림 5에서 分子量이 증가하면 揮發性이

表 14. MBTS와 2-(morpholino thio) phthalimide의 併用効果(IIR配合)

		1	2
IIR		100	100
FEF black		25	25
MT black		25	25
亞鉛華		5	5
스테아르酸		1	1
Amine系 老化防止劑		1	1
Paraffin		1	1
TMTD		2	2
2-(morpholino dithio) benzothiazole		2	—
MBTS		—	1.2
N-(morpholino thio) phthal imide		—	1.9
Monsanto Rheometer (160°C)	Δ torque, N.m	3.33	3.15
	t_4 (min)	11.8	12.7
	t_{90} (min)	19.7	20.2
	$t_{90}-t_4$ (min)	7.9	7.5
Mooney scorch (132°C) t_5 (min)		21.2	24.2
압축 영구 늘음율 (%)		16.6	16.8
物性* (老化前)	T_B (MPa)	9.8	9.8
	E_B (%)	760	780
	M_{300} (MPa)	4.2	4.3
物性* (100°C, 144hr Oven 老化後)	T_B 殘留率	35.7	80.6
	E_B 殘留率	67.8	90.4

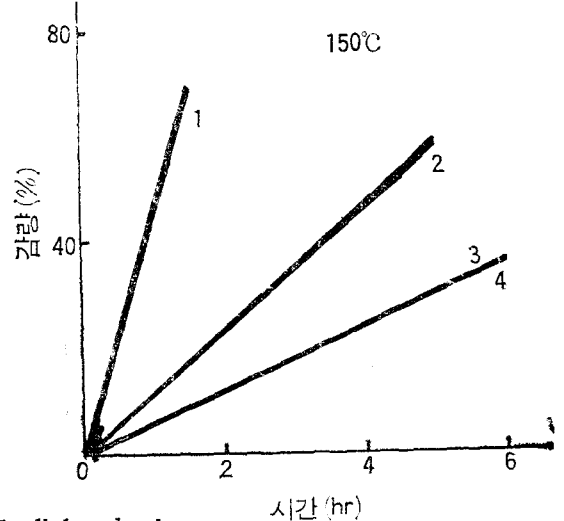
현저하게 低下되는 것이 나타나 있다. 또 BHT(分子量 220)와 DPPD(分子量 260)을 比較하면 DPPD가 約 3,000배나 揮發하기 어려운 것을 알수 있으며 分子

의 形態에 따라서도 다르다는 것을 알수 있다.



1. BHT
2. 2,6-di-(1,6-dimethylbutyl)-4-methylphenol
3. 高分子量 hindered phenol

그림 4. 페놀誘導體의 揮發性



1. diphenylamine
2. N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine (IPPD)
3. N-1,3-dimethylbutyl-N'-phenyl-p-phenylene diamine
4. N,N'-diphenyl-p-phenylene diamine(DPPD)

그림 5. 아민誘導體의 揮發性

따라서 노화방지제의 持續性을 향상시키는 方法의 하나로서 分子量을 增大시키는 것과 分子의 形態를 變化시키는 것을 생각할 수 있다.

2. 老化防止劑의 表面移行性(Bloom性)

고무에 配合된 老化防止劑의 表面移行性은 老化防止劑의 고무에 대한 擴散, 溶解, 浸透性등에 관계되므로 고무를 溶媒로 老化防止劑를 溶質로 생각하면 일반적인 化合物의 溶媒에 대한 溶解성과 마찬가지로 取扱할 수 있을 것으로 본다.

G.A. Amerongen이 天然고무 加黃物中的 paraffin 類의 擴散性에 대하여 報告한 것을 들면 paraffin 類의 擴散係數는 paraffin의 炭素數(分子量)가 증가하면 減少하고 같은 炭素數라도 가지가 있는 分子쪽이 작아지는 경향을 나타내며 測定溫度에 따라 서로 달라지는 것을 알 수 있다.

沖野等이 고무用 오존龜裂防止 wax類에 관한 연구 결과와 고무用 오존龜裂防止 wax組成物에 관하여 報告된 것과 같은 傾向을 나타내고 있다.

各種고무에 대한 老化防止劑의 溶解度를 測定한 結果를 들면 表 15와 같다. 한편 고무의 種類, 老化防止劑의 溶解性定數(SP值)를 附記하였다.

表 15. 老化防止劑의 고무에의 溶解度(g/100g고무)

고무종류	고무의 SP 值	溫度 (°C)	PBN	IPPD	13
			11.10	11.14	9.74
BR	8.40	22	1.19	1.61	6.8
		70	7.34		
IR	8.13	22	0.78	0.98	4.1
		70	4.85		
SBR-30	8.52	22	1.56	1.91	8.1
		70	8.75		
EPM	7.95	22	0.43	0.56	1.91
CR	8.85	22	3.12	5.45	19.8
NBR-26	9.31	22	22.1	26.8	

表 15에서 밝힌바와 같이 고무의 種類나 老化防止劑에 대해서도 溫度나 SP值등에 의하여 溶解度는 달라지므로 실제로 사용할 때에도 사용하는 고무나 조건등에 따라서 目的에 合致되는 老化防止劑를 선택하지 않으면 안되는 것을 나타내고 있다. 예컨대 天然고무에 대하여 DPPD는 0.3phr 以上 添加하면 bloom되지만 SBR에서는 0.3phr 以上 添加하여도 bloom現象은 나타나지 않는 것으로 미루어 보아도 알 수 있는 일이다.

3. 反應性 老化防止劑

일반적인 老化防止劑는 고무에 物理적으로 混合되어 있기 때문에 물이나 溶媒와 접촉되었을 때 抽出되어 그 結果 고무의 耐熱老化性은 현저하게 低下한다. 또한

위에서 記述한 바와 같은 表面移行이나 高溫時의 老化防止劑의 昇華等의 物理的 要因에 의하여 老化防止劑의 고무에 대한 老化防止能을 低下시키는 것이 지적되고 있다. 이와 같은 點에서 老化防止劑를 고무에 化學적으로 結合시켜서 耐抽出性이나 揮發損失特性을 부여하기 위한 反應性 老化防止劑의 開發을 위하여 많은 연구가 이루어지고 있다.

例컨대 4-nitrosodiphenylamine類와 diene系 고무의 反應物이 물이나 溶媒에 의한 抽出에 견디고 表16에서 보는 바와 같은 老化防止能을 가진 反應性 老化防止劑로서 有効하다는 것이 보고되어 있다.

表 16. NDPA*1과 Diene系 고무의 反應物의 老防効果*2

고 무	老化防止劑	抽出前	抽出後
NR	NDPA	48	59
	IPPD	57	4
SBR	NDPA	35	36
	IPPD	36	16
CR	NDPA	51	50
	PBN	91	23

*1: 4-nitroso diphenyl amine

*2: 100°C에서 W/W%의 酸素를 吸收할때까지의 時間으로 老化防止性能을 比較한것.

또 epoxy化 butadiene polymer 및 그 共重合體를 芳香族 amine(β -naphthyl amine, 또는 p-amino diphenyl amine)으로 化學變性시켜 얻어지는 高分子 酸化防止劑가 SBR 이나 IR 등과의 相溶性이 좋고 polymer의 加工時, 貯藏時 및 使用時에 揮發 bloom. 또는 물이나 溶媒에 의한 抽出등에 따른 損失도 없으며 PBN, DPPD, IPPD 등에 비하여 우수한 老化防止劑라고 보고되어 있다.

한편 1-chloro butadiene-butadiene共重合고무(CB-BR)와 第3 아미노기를 가진 酸化防止劑를 反應시켜 第4 級鹽을 형성한 反應性 老化防止劑가 溶媒抽出後에도 우수한 耐熱老化性을 나타낸다고 보고되어 있다.

또 N-vinyl phenyl aniline이나 N-acryloyl amino phenyl aniline등의 酸化防止官能基를 가진 radical 重合性 單量體를 단독 또는 다른 共重合性 單量體와 radical 重合시켜서 老化防止能을 가진 高分子重合體를 얻어 相溶性이 좋고 加熱이나 溶媒에 의한 揮發이나 抽出등에 따른 손실이 없는 우수한 老化防止劑를 찾아내고 있다.

V. 老化防止劑의 組成에 대한 검토

合成고무와 같은 polymer maker나 타이어 벨트와 같은 工業用 고무製品 제조회사와 各需要者들이 安定

劑나 老化防止劑의 安定化 코스트의 低減과 한편으로 安全衛生思想의 向上에 따라 지금까지 사용되어 오던 組成이 비교적 명확하지 못한 老化防止劑(예컨대, 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline 重合物(RD), 또는 아세톤과 diphenyl amine의 高溫反應物(BA)에 대하여 組成의 明確化和 老化防止劑로서 有効한 成分의 확인이 요망되고 있어 最近의 分析技術의 진보와 더불어 비교적 해명되어 지고 있다.

예컨대 아세톤과 아니린을 縮合하므로써 생기는 acetone anil(2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline 重合物)의 最適性能은 重合度 2~4, 融點 70~85°C의 것으로 얻어지고 또 IPPD와 併用하면 NR, IR, SBR 등에 대하여 우수한 老老防止性能을 發揮하고 熱老化性에 있어서도 併用效果가 있다고 報告되어 있다.

沖野등이 실험한 RD의 組成과 老化防止能의 관계에 대한 결과에서도 重合度分布의 폭을 좁게하고 dihydroquinoline 重合物 이외의 불순물을 적정한 化合物이 熱老化性은 물론이고 耐屈曲龜裂防止能도 向上되고 더구나 고무에 대한 分散性도 현저하게 改善되는 것을 확인 보고 한바 있다.

VI. 老化防止劑의 安全衛生性

고무製品에 관한 위생상의 문제에 대하여는 여러가지 발표된 것들이 많으므로 여기에서는 老化防止劑에 의한 환경오염 및 노동위생면에서 몇가지 상황을 記述하고자 한다.

1. 毒性의 評價에 대하여

毒性에는 一般毒性和 特殊毒性的 두가지로 나누어지고 一般毒性은 다시 急性毒性和 惡性毒性和 慢性毒性的으로 분류되고 있다. 急性毒性的의 強度는 LD₅₀(實驗動物의 50%가 死亡하는 投與量)으로 나타내며 一般化學物質과 醫藥品 그리고 試藥의 毒性을 分類하면 다음 表 17 및 表 18과 같다.

惡性毒性的은 約 3個月의 短期慢性毒性的으로 慢性毒性的

表 17. 一般化學物質의 毒性分類

毒性的의 程度	LD ₅₀ (rat 經口) mg/kg 體重	사람의 推定 致死量
極히 強	<1	約 65mg
強	1~50	約 3g
中程度	50~500	約 30g
弱	500~5,000	約 30~250g
極히 弱	5,000~15,000	約 250~500g
거의 無害	>15,000	>500g

表 18. 醫藥品과 試藥의 毒性分類

		LD ₅₀ (Mouse 皮下) mg/kg 體重
毒劇普	藥藥藥	<20
		20~200
		>200

의 豫備實驗으로서 실시한다.

慢性毒性的은 平均壽命에 가까운期間 經口投與하여 體重의 變化와 食物의 攝取量 및 體內의 各器官의 變化를 관찰하여 평가하고 있다.

特殊毒性的은 皮膚刺激性, 催奇形性, 繁殖性 및 發암성으로 나눌수 있다.

皮膚刺激性이라 함은 化學物質이 皮膚같은데에 附着하였을때 가려움과 동시에 發疹이 생기는 生태를 말하고 이와 같은 原理는 잘 알수는 없으나 化學物質은 많거나 적거나 이와 같은 性質을 가지고 있는것 같다. 또 個人의 差異도 매우 커서 體質의으로 發疹이 생기기 쉬운 사람은 皮膚를 바꾸는등의 처치가 필요하다. 이와 같은 여러가지 이유에서 老化防止劑를 여러가지 方法으로 塊狀이나 pellet狀 혹은 粒狀등으로 成形하여 飛散防止를 도모하여 作業者로 하여금 老化防止劑의 接觸을 최대한 억제토록하는 대책도 실시되고 있다.

催奇形性은 化學物質을 母體에 投與했을때 胎兒에 異常이 생기는 것을 말하며 thalidomide 사건으로 대표된다. 催奇形性試驗에 대하여는 아직 方法論的으로 문제가 있으며 특히 生後障害와 潛在性障害에 대하여는 아직도 未知의 문제가 남아 있다고 한다.

繁殖性이라 함은 催奇形性과도 연관은 있으나 그 이외에 生殖器에의 영향에 의한 繁殖不能, 다음 世代에의 發癌 및 數世代만에 絶손되는등의 影響을 말한다.

발암성은 최근 漸次스럽게 社會문제가 되고 있으며 신문이나 TV등의 매스컴에서도 자주 크게 보도되고 있다.

老化防止劑에 있어서도 우선 PBN이 문제화 되었던 것은 周知하고 있는 바와 같다.

化學物質의 영향에 의하여 體內 또는 皮膚에 腫양이 생기는데 이 가운데 惡性腫양을 암이라 말하고 있다. 이 발암성시험은 충분히 관리된 조건하에서 mouse나 rat와 같은 동물에 化學물질을 반복하여 投與하여 암의 發生을 조사하는 方法이다. 동물실험에 의한 발암성시험은 長期間을 要하며 또 費用도 많이 들고 현재 사용되고 있는 化學物質을 모두 시험하는것은 곤란한 일이다. 그래서 Salmonella菌을 사용한 突然變異性試驗등의 簡便法도 이루어지고 있으나 발암성과의 관련성에 대하여는 研究段階에 있는 실정이라 하겠다.

2. Naphthyl amine系 老化防止劑의 現況

PBN을 필두로 하는 naphthyl amine系 老化防止劑는 옛날 부터 사용되어 왔으며 耐熱性이나 耐屈曲性이 우수하고 또 비교적 값이 低廉하기 때문에 널리 使用되어 合成고무의 安定劑나 加工고무의 老化防止劑로서의 PBN은 年間 數천톤씩 생산되어 왔었다.

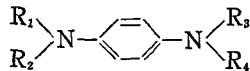
그러나 이들 老化防止劑 가운데는 不純物로서 naphthyl amine이 함유되어 β-naphthyl amine은 방광암을 발생시키는 것으로 알려져 꽤 오래전에 β-naphthyl amine을 原料로하는 PBN의 生産은 中止하고 β-naphthol을 原料로하는 PBN을 生産하여 PBN中の β-naphthyl amine은 거의 分析되지 않을 정도로 微量이 되어 일단 문제는 해결된 것으로 보였으나 R.







Kummer 등의 發表나 미국의 NIOSH의 자료에 의하면 PBN이 生體內에서의 代謝에 의하여 微量이나 β-naphthyl amine으로 變化하는것을 알게되어 先進國에서는 거의 生産을 中斷한 상태이며 이것과 代替品으로서 diallyl-p-phenylene diamine系의 老化防止劑를 추구하고 있는 실정이다.



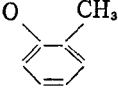
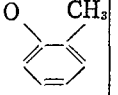








3. P-Phenylene diamine系 老化防止劑의 現況

N-alkyl-N'-phenyl-p-phenylene diamine系의 老化防止劑는 耐오존性이 우수하기 때문에 널리 사용되고 있으나(예컨대 IPPD) 皮膚刺激性이 強하기 때문에 生産에 중사하는 작업자나 使用하는 作業者 共히 어려움을 겪어온 실정이고 皮膚刺激性에 미치는 영향을 비교한 자료를 보면 表 19와 같다.

表 19. p-phenylene diamine系 化合物의 有害性



R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	化合物名	皮膚刺激性評價指數*				
H	H	H	H	p-phenylene diamine		經口	쥐	LDL ₀	100
							고양이	"	100
							토끼	"	250
						腹腔內	쥐	"	50
						靜脈內	개	"	17
						皮下投與	쥐	"	170
							토끼	"	250
H	H	CH ₃	CH ₃			經口	쥐	"	50
							고양이	"	20
							토끼	"	150
						靜脈內	개	"	51
						皮下投與	쥐	"	50
							토끼	"	2.4
						皮膚	개	"	4
						흡入	토끼	"	500ppb
						흡入	생쥐	"	500mg/m ³
H	CH ₃	CH ₃	H			不明	생쥐	LD ₅₀	35
H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H			흡入	생쥐	LDL ₀	1,170mg/m ³
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃			흡入	생쥐	"	1,030mg/m ³
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃			흡入	생쥐	"	3,460mg/m ³
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅			흡入	생쥐	"	3,460mg/m ³
H	H	H				經口	쥐	LD ₅₀	464mg/kg
						經口	생쥐	"	464
H		H			60	經口	쥐	"	3,150
H	isopropyl	H			56	經口	쥐	"	555
H		H				腹腔內	생쥐	LDL ₀	300
						經口	쥐	LD ₅₀	2,370

H		H			腹腔內	취	"	4,500
					經口	생 취	"	1,800
H		H			腹腔內	생 취	LDL ₀	300
H	Sec-butyl	H		54				
H	methyl-n-propyl	H		76				
H	methyylisopropyl	H		66				
H	ethyl-n-propyl	H		60				
H	n-hexyl	H		36				
H	Sec-hexyl	H		94				
H	Sec-heptyl	H		88				
H	Sec-octyl	H		74				

※ 皮膚障害가 없는 化合物을 100으로 한다.

이 表에서 化學物質의 SP值(極性, 溶解性定數)와 皮膚刺激性이 어느정도 相關關係가 있는것으로 나타나 있으며 耐오존性能, 持續性 및 물이나 溶媒에 대한 抽出性등도 고려하여 N-(1,3-dimethyl butyl)-N'-phenyl-p-phenylene diamine 등으로 代替되어 가고 있다. 또 作業者와의 접촉을 될수 있는대로 억제하기 위하여 Wax등과 混合하여 粒狀으로 成形하는등의 조치가 이루어지고 있다.

4. 老化防止劑의 粉塵 飛散防止에 對하여

고무用 老化防止劑의 配合工程의 連續化나 自動化에 수반하여 連續의으로 또 一定量씩 고무에 供給하는 것이 바람직하며 또 藥品の 粉塵 飛散防止를 目的으로 融點이 높은 粉狀 고무老化防止劑를 造粒하여 成形하는 일이 이루어지고 있다.

예컨대 amine系 老化防止劑(PBN, IPPD, DPPD)를 溶融하여 親水性 高分子化合物을 함유한 水溶液中에 떨어뜨려 冷却하여 造粒하는 方法, 溶融物을 粉霧 冷却하여 球形이나 半球形으로 造粒하는 方法, 한편 고무用 wax와 混合하여 造粒하는 方法등이 報告되어 있다.

Ⅶ. 結 言

이상에서 제제적인것은 되지 못하였으나 최근의 加黃促進劑와 老化防止劑에 대하여 記述하였다. 종래에는 加黃促進劑의 檢討라하면 化學構造에 구애되는 경

향이 있다. 實用的으로는 고무에는 等重量配合이 一般的인데 예를 들면 mol配合에 의한 加黃性能이나 加黃物의 物性的 檢討와 分散性, 相溶性을 組合하여 다른 藥劑와의 併用效果등의 基礎的 檢討도 고려되는 바 要約하면 다음과 같다.

1. 최근 여러가지 規制의 強化도 있으나 새로운 化學構造의 加黃促進劑 보다는 이미 발표되었거나 또는 그에 類似한 加黃促進劑의 새로운 使用방법 특히 加工性的 向上이 문제시 되어지고 있다.

2. 生産性的 向上에서 耐스크치性, 速加黃性的 高溫短時間 加黃의 傾向을 지향한다. 특히 加黃物의 物性的 改良이 문제가 되고 있다.

3. 새로운 기술의 노하우가 많아지므로 특히나 문헌 등에 발표되는 것은 적어진다.

4. 취급이나 위생상의 면에서 飛散이 잘 되지 않고 秤量하기 쉬운 형태의 것 그리고 기타면에서 위생성이나 公害防止에 重點을 두게 되었다.

결국 과거의 高度成長形의 새로운 것에 의한 방향에서 새로운 使用方法으로 重點이 옮겨지고 있기 때문에 지금 까지의 정보를 잘 정리검토하여 새로운 使用방법을 생각해 내는것이 必要하게 되어 가는것 같다.

最近의 老化防止劑의 동향에 대하여는 持續性, 安全衛生性등에 착안하여 기술하였으나 PBN의 藥害性的 문제를 포함하여 노화방지제의 사용에 대하여는 현재 전환기에 있으며 메이커측에서는 PBN 代替品の 개발이나 生産設備의 가동율의 維持등에 힘을 기울이고 있으며 한편 使用者측에서는 安定化코스트의 低減과 品

質向上을 목표로 노화방지제를 재검토하고 있는 실정이라 하겠다.

결론으로 우리나라에서도 날로 눈에 뜨이게 成長하여 가는 고무工業에 힘을 얻고 石油化學工業의 發展에 힘입어 加黃促進劑와 老化防止劑의 生産工場이 늘어나고 또 차츰 大形化하고 있는 實情인바 우리나라에서도 위에서 記述한 廉價이고 加工物이 우수하고 公害가 적은 配合藥品이 生産되기를 期待하는 바이다.

文 獻

1) 櫻本裕助: 日本ゴム協會誌, 50, 636 (1977)

2) 沖野泰治等: 日本ゴム協會誌, 50, 645 (1977)

3) 寒天誠二: 日本ゴム協會誌, 48, 558 (1975)

4) 黃慶雲: 日本ゴム協會誌, 38, 422 (1965)

5) 山田準吉: 日本ゴム協會誌, 48, 426 (1975)

6) 高橋明: 日本ゴム協會誌, 48, 543 (1975)

7) M.E. Wood et al: *Rubber Chem. and Tech.*, 49, 112 (1976)

8) R.D. Taylor et al: *Rubber Chem. & Tech.*, 47, 906 (1974)

<토막소식>

Elastomirice 110 (12) ('78)

向後 5年間 이소시아네이트의 消費展望

이소시아네이트의 使用擴大는 폴리우레탄폼과 함께 自動車工業, 建設業界, 冷蔵庫産業 등이 輕量化와 에너지節約化라는 觀點때문에 더욱 高潮될 것이라 하는데 國際 이소시아네이트協會인 International Isocyanate Institute (III)의 1983년까지 이의 年平均增加率의 推定率을 8%로 잡고 있음. 同協會의 加盟國은 北·南美, 西유럽 및 日本으로 構成되어 있음.

1977年度 폴리우레탄의 原料인 폴리올類와 이소시아네이트類의 世界 消費量은 250만톤으로 推定되며, 이중 約 100만톤이 이소시아네이트類라고 함. 이소시아네이트에서도 85%인 約 60만톤이 Toluene diisocyanate (TDI)이며 이의 主 消費處는 家具用 軟質쿠션, 매트레스 등임. III가 向後 5年間 推定한 TDI의 年平均 消費增加率은 5~7%로 豫想하고 있음.

Diphenylmethane diisocyanate (MDI)의 1977年度 消費量은 40만톤이었는데 이의 主 使用處는 建物, 트레일러, 기차 등의 硬質 요레탄폼에 使用되었음. 最近 에너지節約案을 各國에서 試圖하는 現在, 住居用의 斷熱材의 需要가 增大될 것으로 豫想되는데, 同需要의 折半이 이에 所要될 것으로 III가 展望하고 있으며, 1982年 까지의 增加勢를 10~12%로 잡고 있음. 이 외에 MDI의 主要 消費市場은 신발의 밀창과 같은 mi-

crocellular 및 케인트, 코오팅, 接着劑, 시일런트 등의 noncellular폼 등이다. 에너지節約面에서 볼때, 우레탄을 基材로 한 케인트 및 코오팅의 使用增大가 豫想되는 바, 이러한 理由는 물 또는 溶劑를 基材로 한 코오팅의 加黃溫度 보다 約 1/2이 所要되기 때문임.

우레탄폼의 主要 市場은 全體消費의 約 40%를 占有하는 家具와 매트레스이며, 自動車가 約 20%, 建物 및 冷蔵庫가 16%, 신발과 纖維가 約 8%, 코오팅用이 8%이고 나머지 11%는 其他가 차지하고 있음. 우레탄폼은 앞으로 몇年內에 包裝業界에서도 相當量 消費가 豫想되며 이에 따른 새로운 自動化된 裝備와 施設이 要求됨. 事實, 包裝用의 硬質 폼의 豫想 伸張率은 每年 10~12%로 期待하고 있음.

Modern Plastics International, Oct (1978)

Goodyear, Akron의 타이어工場 廢鎖

Goodyear社는 Akron에 있는 고무製品工場의 타이어部門을 廢鎖하였는데 그 結果 1400名이 職場을 잃게 되었음. 同 工場의 廢鎖理由는 生産單價가 높아질 뿐만 아니라 Crossplies 타이어의 需要가 減退하기 때문이라고 하는 바, Crossplies 타이어의 生産은 全體生産의 2/3를 차지하고 있음. 그러나 이 工場에서는 工業用 고무部品生産과 scrap에서의 再生고무生産을 계속할 것이며, 實驗用 및 競走用 타이어도 生産할 것이라 함.