

# 天然고무의 可塑劑 및 老化防止劑로 서의 에폭시化 亞麻仁油

金 敏 弘\*

## 1. 紹 介

亞麻仁油(linseed oil)를 에폭시化하고 이를 芳香族 아민類와 反應시킨 反應物은 고무加黃體에 對하여 優秀한 老化防止劑의 役割 뿐만 아니라 配合加工時 무이니粘度에 顯著한 效果를 준다.

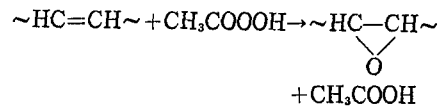
다시 말하면 이 새로운 化合物은 天然고무配合物에 對하여 2가지 役割(老化防止劑와 可塑劑)을 하는데 本稿에서는 이의 關聯內容<sup>1)</sup>을 紹介하기로 한다.

芳香族 아민誘導體, 페놀化合物, 黃과 燐이 含有된 化合物 등의 單純한 有機化合物들은 有效한 老化防止劑로 使用되고 있다.

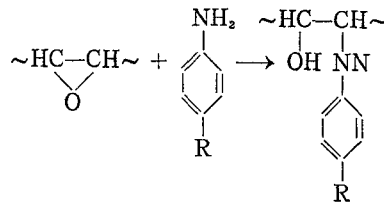
그러나 이들의 分子量은 相對的으로 낮기 때문에 揮發하기 쉽고 고무表面에 블르음을 일으키기도 하며, 고무와의 配合時, 均一하게 分散할 수 없는 缺點을 지니고 있다. 따라서 上記 缺點을 補完하기 위하여, 重合體形 또는 高分子量의 老化防止劑<sup>2-4)</sup>가 이들의 代替品目으로 널리 使用하고 있다.

따라서 重合體사슬에 있는 官能基의 反應性은 實際 單純한 有機物의 分子量과 同一하기 때문에 이와 關聯된 各種 研究가 遂行되었다. 例컨대 피마자油를 脫水素化하고 에폭시化<sup>5)</sup>, 亞麻仁油와 芳香族 아민類를 에폭시化한 이들의 反應메카니즘<sup>6)</sup>의 究明(SN<sub>2</sub> 메카니즘) 등이다.

本稿에서는 亞麻仁油를 다음과 같이 過아세트酸(peracetic acid)으로 에폭시化하여

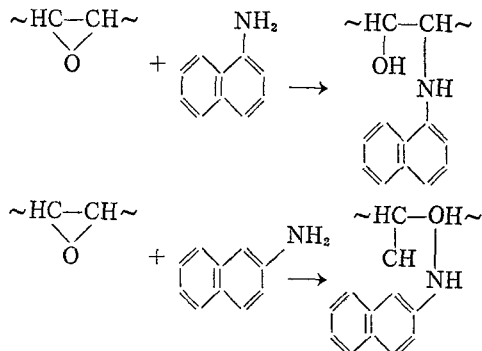


로 하고 이 에폭시化 亞麻仁油와 p-置換 아닐린類<sup>7)</sup>와 反應하여 다음과 같은 化合物을 生成한다.



여기서 R=水素, 메틸 또는 메톡시基임

한편 α- 또는 β-나프틸아민과 反應하여 다음과 같은 化合物을 生成한다.



實際的으로 보건대 個個의 1次 아미노基는 2個의 에폭시基와 反應할 能力을 가지고 있다. 그러나 正常的인 條件下의 3차 아민의 形成은 쉽지 않는 바, 이는

\* 아너가나有限會社

Steric hinderance<sup>7)</sup> 때문이다.

結果적으로 個個의 1次 아미노기는 1個의 에폭시기에만 反應을 한다. 卽 이 反應은 2次 아미노기가 形成될 段階에서 停止시키기 때문이다. 그러므로 反應性인 官能基 -NH-기가 긴 사슬인 脂肪의 사슬, 卽 기름사슬에 붙어 있다가 典型的인 아미노形 老化防止劑의 機能 뿐만 아니라 可塑效果를 發揮하는 것이다.

## 2. 實 驗

### 2.1 實驗藥品

#### a. 亞麻仁油

에집트產 알칼리로 精製된 亞麻仁油로서 요오드價가 173임.

#### b. 觸 媒

숯화 폴리스티렌디비닐 벤젠(商品名 Zeo-Karb 225)으로서 黃含量이 17%, 숯포닐기의 含量이 43%임.

#### c. 아민類

使用된 모든 芳香族 아민은 化學적으로 純粹한 等級으로서 使用前 再結晶化한 것임.

#### d. 溶媒와 其他 藥品

모든 溶媒와 藥品은 純粹한 것으로 必要하다면 使用前 精製하여 使用하였음.

#### e. 고무

使用된 고무는 天然고무로서 一等級品인 RSS 井1임.

#### f. 고무藥品

이들 藥品은 實際 現場에서 使用되는 것임.

### 2.2 合成方法

亞麻仁油와 芳香族 아민의 에폭시화는 Zeo-Karb 225 觸媒存在下<sup>8)</sup> 亞麻仁油, 過酸化水素 및 아세트酸으로 에폭시化하였다.

에폭시化 기름의 oxirane 含量測定은 Durbetaki 方法<sup>9,10)</sup>으로 行하였는데 5.5%이었다.

에폭시化 亞麻仁油와 아민類(1M의 아민/에폭시基)의 反應은 不活性 雰圍氣下 130°C에서 2時間 密封狀態下 反應시켰다<sup>9)</sup>.

### 2.3 實驗器具 및 條件

고무의 混練 및 加黃에 있어서 모든 고무는 直徑이 470mm인 2本 롤러에서 混合하였는 바, 이의 轉 速度가 4rev./min이며 gear比가 1.4이었다. 混合 中の 밀의 溫度는 可能한 限 50°C를 維持하였다. 配合이 完了된 配合物은 加黃前 하룻 밤 放置시켰으며

加黃프레스의 溫度는 142±1°C, 壓力은 約 140kg/cm<sup>2</sup> 이었다.

配合物과 加黃物의 實驗은 다음과 같은 標準方法으로 行하였다.

a. 무오니 粘度를 測定하기 위하여 Mooney plastometer로 100°C<sup>11)</sup>에서 하였다.

b. 加黃體의 物理的·機械的 特性을 調査하기 위하여 引張試驗機<sup>12)</sup>를 使用하였다.

c. 加黃體의 老化試驗溫度는 90°C에서 行하였는 바, 이들 引張強度(C<sub>t</sub>)와 伸張率(C<sub>e</sub>)의 變化를 計算하였다.

## 3. 結果 및 考察

### 3.1 老化防止劑로서의 에폭시化

#### 亞麻仁油와 아민反應物의 效果

亞麻仁油를 먼저 에폭시化 한 다음, 아닐린 p-아니지딘, p-톨루이딘, α-나프틸아민 및 β-나프틸아민 등의 5가지 芳香族 아민類와 反應시켰다. 얻어진 이들 5가지 生成物의 一般構造와 式은 그림 1과 表 1에 나타내었다.

表 1. 에폭시化 亞麻仁油와 아민 反應生成物의 參考表

Ar	索 引	아민含量 (%)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	Ep-NH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	22.0
p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Ep-p-NH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub>	26.8
p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Ep-p-NH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	24.4
α-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -	Ep-α-NH-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	30.0
β-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -	Ep-β-NH-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	30.0

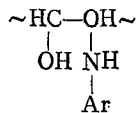


그림 1 에폭시化 亞麻仁油

反應生成物을 同量으로 取하여 고무에 混合하였으며 이의 配合表(다만 Ep-β-NH-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>는 除外)와 物理的 特性을 表 2에 나타내었다.

表 2에 의하면, 에폭시化 亞麻仁油인 新 老化防止劑가 含有된 加黃體가 物理的 特性에 別다른 影響을 미치지 못함을 알 수 있다. 20分 동안 加黃한 加黃體의 老化試驗에 있어서 引張強度의 變化와 伸張率의 變化를 測定하였으며 이들 값을 要約하면 表 3과 같다.

表 3의 結果를 土槲로 判斷할 수 있는 것은 Ep-α-NH-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>(配合 IV)이 含有된 加黃體가 耐老化性에 있어서 다른 Ep-NH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Ep-p-NH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub> 및 Ep-p-NH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> 보다 優秀하였다. 이같은 事實은

表 2. 고무配合과 物理的 特性

配 合 藥 品	配 合 番 號					
	I	II	III	IV	V	VI
天然고무	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
스테아르산	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
카아본블랙 (HAF)	50.0	50.0	50.5	50.5	50.5	50.5
프로세스 油	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Santocure MOR	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
黃	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
酸化 亞鉛	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
PBN	—	1.0	—	—	—	—
Ep-NH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	—	3.0	—	—	—
Ep-p-NH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub>	—	—	—	3.0	—	—
Ep-p-NH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	—	—	—	—	3.0	—
Ep-α-NH-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	—	—	—	—	—	3.0
物理的 特性						
加黃時間(分)	20	20	20	20	20	20
300% 모듈러스(kg/cm <sup>2</sup> )	147	151	123	141	133	113
引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )	239	237	225	237	234	231
伸 張 率(%)	450	500	475	450	500	525

表 3. 天然고무加黃體의 老化試驗

配合 番號	老化時間 (時間)	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	引張強度 低 下 率 (%)	伸張率 (%)	伸張率의 低 下 率 (%)
I	0	239	100	450	100
	48	195	81	360	80
	96	120	50	235	52
	144	83	34	175	39
II	0	257	100	500	100
	48	214	83	400	80
	96	157	61	275	55
	144	109	42	212	42
III	0	225	100	415	100
	48	160	71	360	87
	96	87	39	250	60
	144	67	30	188	45
IV	0	237	100	450	100
	48	160	68	350	78
	96	97	41	250	56
	144	71	30	175	39
V	0	234	100	500	100
	48	174	74	360	72
	96	100	42	275	55
	144	59	25	175	35
VI	0	231	100	525	100
	48	190	82	415	79

96	127	55	300	57
144	89	38	216	41

-NH-의 水素原子의 不安定性이 增加하는 한편 自動 酸化의 抑制을 通하여 自由라디칼이 安定化된다고 思料되기 때문인데 이는 라디칼사슬의 切斷메카니즘(radical chain breaking mechanism)<sup>13)</sup>에 根據를 두고 있다. -NH-基에 붙어 있는 나프틸基의 存在는 -NH-基의 水素原子를 더욱 不安定하게 促進시키기 때문에 아미노形의 老化防止劑效果를 더욱 增進시킨다<sup>14)</sup>. 한편 生成된 自由 라디칼의 安定化는 增加된다. 그러나 이의 效力은 페닐-β-나프틸아민(PBN)과 比較해 볼 때 아직도 低效力을 나타내었다고 하는 바. 이같은 理由는 Ep-α-NH-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>에 包含되어 있는 總 아민量이 PBN보다 낮기 때문으로 說明할 수 있다.

### 3.2 Ep-α-NH-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> 과 Ep-β-NH-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> 의 比較檢討

Ep-α-NH-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>과 Ep-β-NH-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>를 各各 고무配合에 添加하였는데 이의 目的은 老化防止劑의 役割과 함께 可塑劑의 效果에 關하여 究明하기 爲함이다. 技術的인 面에서 이같은 實驗은 매우 興味로운 事項으로서 고무配合藥品을 低減시킬 수 있다. 따라서 10가지의 配合表를 作成하고 이들에 對한 物理的 特性을 表 4와 같이 나타내었다.

表 4의 實驗値에 따르면, 이들이 含有된 配合物의

表 4. 加黃體에 미치는  $Ep-\alpha-NH-C_{10}H_7$ 과  $Ep-\beta-NH-C_{10}H_7$ 의 效果

配 合 藥 品	配 合 番 號							
	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
天然 고무	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
스테아르 酸	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
카아본 블랙 (HAF)	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
프로세스 油	3.0	3.0	—	—	—	—	—	—
MBTS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
黃	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
酸化 亞鉛	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
$Ep-\alpha-NH-C_{10}H_7$	—	2.75	2.75	5.50	7.40	—	—	—
$Ep-\beta-NH-C_{10}H_7$	—	—	—	—	—	2.75	5.50	7.40
物理的 特性								
무으니 粘度(100°C)	32.0	35.0	41.0	16.0	13.5	52.0	24.0	20.0
加黃時間(分)	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
300%모듈러스(kg/cm <sup>2</sup> )	150	118	125	120	105	155	110	105
引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )	210	200	203	210	205	220	205	210
伸 張 率(%)	430	450	450	450	505	445	480	530

무으니粘度는 프로세스 오일을 添加한 配合物보다 急速度로 낮았다. 即 이들의 添加가 增加할수록 무으니粘度는 反比例의으로 減少되었는 바, 이는 可塑劑效果를 나타낸다고 推定된다. 反面 이들이 어떠한 量이던 지 間에 添加된 配合物의 物理的 性質變化에는 뚜렷한 沮害를 끼치지 않았다. 한편 老化試驗은 90°C에서 주어진 時間에 行하였다. 引張強度變化와 伸張率의 變化는 이들의 添加量 뿐만 아니라 種類에 따라 差異가 있었다.

그림 2와 그림 3은 老化試驗時  $Ep-\alpha-NH-C_{10}H_7$ 와  $Ep-\beta-NH-C_{10}H_7$ 의 添加濃도에 따른 耐老化效果를 나

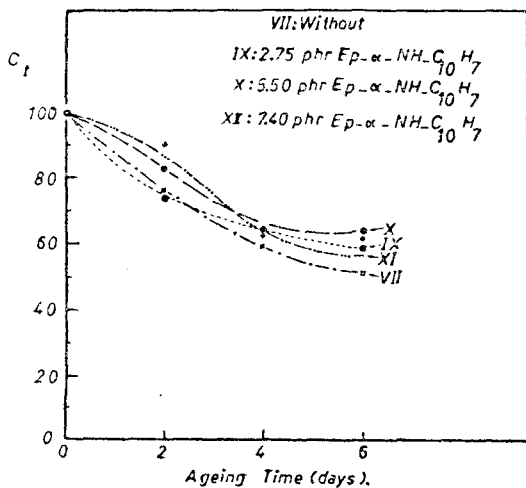


그림 2.  $Ep-\alpha-NH-C_{10}H_7$  사용時, 老化時間에 따른 引張強度 變化(90°C)

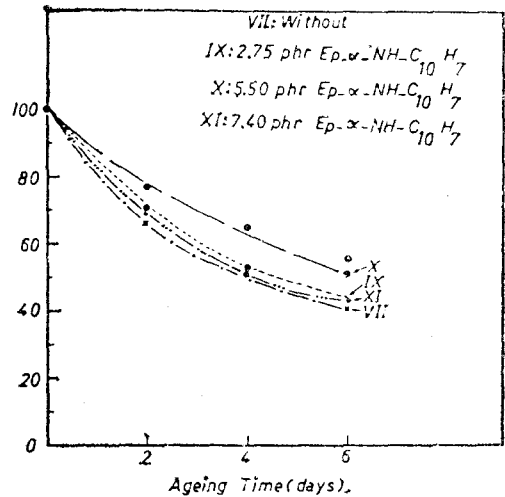


그림 3.  $Ep-\alpha-NH-C_{10}H_7$  사용時, 老化時間에 따른 伸張率의 變化(90°C)

타낸 것이다. 同 그림에서 알 수 있는 것은 加黃體의 特性을 損傷시키지 않고 耐老化性을 維持할 수 있는 最適量은 5.5phr, 아민含量으로 換算 1.65phr 일때이다. 그러나 이들의 含量이 이 以上일때는 加黃體의 特性을 低下시켰다.

그림 4와 그림 5도 그림 2 및 3에서와 같이 同一條件下  $Ep-\beta-NH-C_{10}H_7$ 의 濃度別 耐老化效果를 나타낸 것인데 上記物의 老化效果와 비슷하였다.

이의 最適 添加量도 上記와 같이 5.5phr(아민含量 基準 1.65phr)이었다.

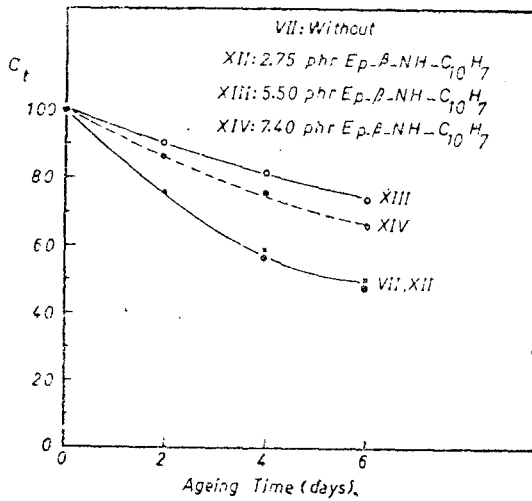


그림 4.  $\text{Ep}-\beta\text{-NH}-\text{C}_{10}\text{H}_7$  사용時, 老化時間에 따른 引張強度의 變化( $90^\circ\text{C}$ )

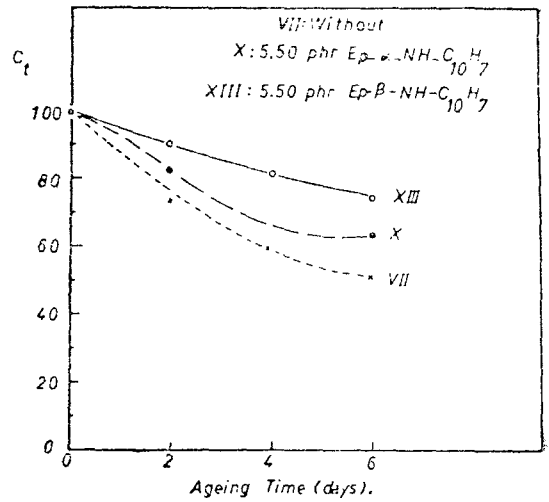


그림 6. 5.50phr의  $\text{Ep}-\alpha\text{-NH}-\text{C}_{10}\text{H}_7$  및  $\text{Ep}-\beta\text{-NH}-\text{C}_{10}\text{H}_7$  사용時, 老化時間에 따른 引張強度 變化( $90^\circ\text{C}$ )

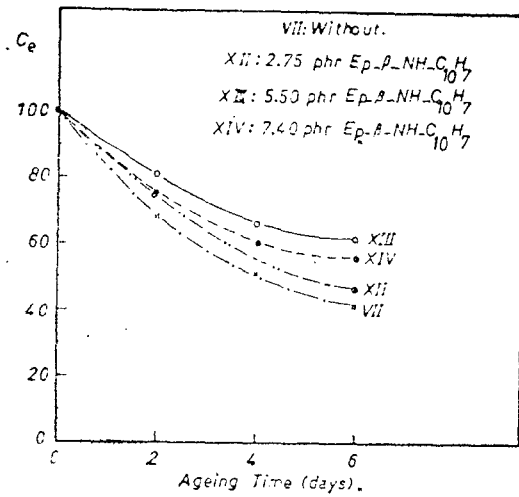


그림 5.  $\text{Ep}-\beta\text{-NH}-\text{C}_{10}\text{H}_7$  사용時, 老化時間에 따른 伸張率의 變化( $90^\circ\text{C}$ )

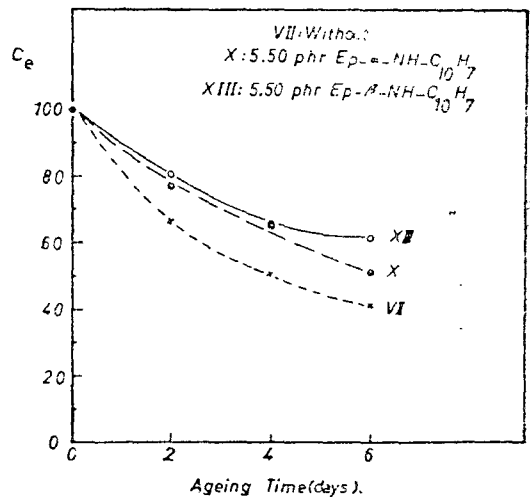


그림 7. 5.50phr의  $\text{Ep}-\alpha\text{-NH}-\text{C}_{10}\text{H}_7$  및  $\text{Ep}-\beta\text{-NH}-\text{C}_{10}\text{H}_7$  사용時, 老化時間에 따른 伸張率의 變化( $90^\circ\text{C}$ )

$\text{Ep}-\beta\text{-NH}-\text{C}_{10}\text{H}_7$ 과  $\text{Ep}-\alpha\text{-NH}-\text{C}_{10}\text{H}_7$  2個의 老化防止劑 중 耐老化性을 比較하면 그림 6와 그림 7에서와 같이  $\text{Ep}-\beta\text{-NH}-\text{C}_{10}\text{H}_7$ 가 보다 優秀하였는 바, 이같은 理由는  $\beta$ -位置의 나프틸기가  $\alpha$ -位置의 나프틸기 보다 立體效果(Steric effect)가 적기 때문이라고 思料된다.

한편 2가지 모두 最適 濃度(添加量)만 使用한다면 2가지 效果, 다시 말하면 加黃體<sup>13)</sup>에 對한 老化防止效果는 물론 고무配合에 있어서 可塑性도 增加시켜 준다.

#### 4. 結 論

에폭시化한 亞麻仁油와  $\alpha$ -나프틸아민 또는  $\beta$ -나프틸아민의 反應生成物은 天然고무用 老化防止劑 뿐만 아니라 可塑劑의 役割을 同時에 할 수 있다.

이들의 最適 添加量은 5.50phr(아민含量 基準 1.65 phr)을 넘지않는 範圍이며 揮發性이 낮고 고무表面에 불트음이 일어나지 않으며 高分子量이기 때문에 天然고무와의 混合時 分散性이 좋다.

끝으로 -NH-기중의 水素原子가 不安定하기 때문에 效果的인 老化防止劑로 結論지을 수 있다.

## 5. 參 考 文 獻

- 1) E.M. Abdel-Bary, B.M. Badran, W.M. Khalifa & A.A. Yehia, *Elastomerics*, **103** 38 (1978)
- 2) V.A. Kargin, *Ageing and Stabilization of Polymers*. Izd. Nauka, 5 (1964)
- 3) K.B. Piolrovskii, *J.V. Kh.O.*, **11**, 245 (1966)
- 4) E.M. Abdel-Bary, B.M. Badran & N.A. Ghanem, *Europ., Polymer Jour.*, **11**, 399 (1975)
- 5) R.I. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Chap. 3, Cornell Univ. Press (1953)
- 6) B.M. Badran, A.A. Yehia & E.M. Abdel-Bary, *Europ., Polymer Jour.*, **13**, 155 (1977)
- 7) H. Lee & K. Neville, *Epoxy resins*, p.41, McGraw-Hill, New York (1957)
- 8) B.M. Badran, F.M. El-Mehelmy & N.A. Ghanem, *J.O.C.C.A.*, **59**, 291 (1976)
- 9) A.J. Durbetaki, *Anal. Chem.*, **28**, 2000 (1956)
- 10) *Am. Oil Chem. Soc., Tentative Methods 2nd Ed.*, (1957)
- 11) ASTM D 1646-63T (1967)
- 12) ASTM D412-66T (1967)
- 13) G. Scott, *Atomospheric Oxidation and Antioxidants*, p.115, Elsevier, London (1965)
- 14) E.M. Abdel-Bary & T. Zimaity, *Europ., Polymer Jour.*, **9**, 795 (1973)
- 15) F.F. Koshelev & N.C. Klimov, *Text Book of Rubber Technology, Part VI, Plasticizers* p.148, State Scientific-Technical Chemical Publisher (1958)

마 음 마 다 과 학 심 고 손 끝 마 다 기 술 심 자