

高分子 彈性體의 老化防止劑 効果에 關한 研究

崔世永 · 白南哲

慶熙大學校 大學院 化學工學科

1982年 1月 15日 接受

A Study on the Effect of Rubber-Bound Antioxidant and Ordinary Antioxidant in Elastomer.

Sei Young Choi · Nam Chul Piak

Dept. of Chemical Engineering,

Graduate School of Kyung Hee University, Seoul, Korea.

(Received Jan. 15, 1982)

ABSTRACT

The purpose of this dissertation is to compare bound antioxidant, MHPPD with the ordinary one, IPPD, when high polymers are used like NR and SBR.

The effect of rubber bound antioxidant and ordinary antioxidant on the Mooney scorch time has been studied by means of the Mooney viscometer.

The ageing properties of vulcanizates containing rubber-bound antioxidant and ordinary antioxidant have been studied in terms of hardness, tensile strength and elongation.

The results of the Mooney scorch time and ageing properties are as follows:

When MHPPD was mixed with NR or SBR compounds, the Mooney scorch time was faster than the IPPD compounds. Also the ageing properties of the vulcanizates containing MHPPD were much superior to the IPPD compounds. Furthermore, the vulcanizates comprised of MHPPD have taken advantage of and resistance in the ozone test.

I. 緒 論

天然고무는 勿論 合成고무도 반드시 老化現象을 일으키는 性質을 갖고 있다. 보통 老化에 따라서 생기는 고무의 狀態變化는 고무의 種類 및 老化條件에 따라 여러가지가 있고, 또 同種의 고무라도 加黃狀態에 따라서 그 結果는 상당히 다르다.

이러한 老化를 일으키는 原因으로는 다음의 2개의 因子가 있다고 생각된다. 즉, 外部因子와 内部因子이

다. 外部因子는 酸素, 酸化性物質, 오존, 熱, 빛, 放射線, 機械의 疲勞等이 있고 内部의 因子는 고무의 種類, 加黃法 및 加黃度, 加黃劑의 種類, 配合劑의 種類, 加工工程中的 因子, 老化防止劑등이다.¹⁾

고무의 老化作用과 그의 反應機構는 처음으로 Moureu와 Dufraisse²⁾에 의하여 究明된바 있으며, 올레핀의 오존화는 Criege가³⁾ 그 機構를 提示하였고, 고무와 오존이 急激히 反應한다는 것이 Thomson⁴⁾에 의하여 밝혀졌다.

그후 오존龜裂에 대해서는 Newton,⁵⁾ Grough 및

Smith,⁶⁾ Gent,⁷⁾ Kearsley⁸⁾ 등에 의하여 理論이 展開되었으며 Tucker,⁹⁾ Zuew,¹⁰⁾ 松田¹¹⁾ 는 이 理論을 계속 發展시켰다.

老化防止劑의 作用에 대해서는 Cox¹²⁾의 오존接觸을 妨害하는 物理的 皮膜形成說과 오존과 먼저 反應하는 排除作用說이 있다.

오존과 고무의 二重 結給이 反應하여 오조나이드가 生成되어 오조나이드가 다시 反應하므로써 龜裂을 妨害하는 保護膜說이 있고 이 說에는 分子論的說^{13,14,15)}과 物性論的說이^{16,17,18)} 있다. 또 老化防止劑의 移行性에 對해서는 黃海,¹⁹⁾ 溶解性 및 揮發性에 對하여는 田中,²⁰⁾ 溶劑에 의한 抽出性에 對하여는 Dunn²¹⁾의 報告가 있다.

從來의 老化防止劑는 고무에 添加하여 어느 程度 揮發性, 移行性, 溶解性을 가지고 있기 때문에 그 表面에서 物理的 또는 化學的으로 保護하는 것으로 그 機能을 나타내었다.

이 揮發性, 溶解性, 移行性 또는 油에 의한 抽出性 등을 改良하기 위한 解決策의 一環으로 고무의 配合 및 加工工程에서 原料高分子과 化學結合이 이루어질 것으로 생각되는 作用基를 含有하는 反應性 老化防止劑를 添加하는 方法이 近來에 와서 研究되고 있다^{22,23,24)}.

本 研究에서는 最近 市販되고 있는 反應性 老化防止劑 N-(3-Methacryloyloxy-2-hydroxy propyl)-N-phenyl-P-phenylene diamine(以下 MHPPD라함)과 從來 老化防止劑 N-phenyl-N'-isopropyl-P-phenylene diamine(以下 IPPD라함)이 加黃工程의 性에 影響을 미치는 스크오치時間과, 이들 加黃物의 物理的 性質을 比較檢討하였다.

첫째는 무으니 粘度計을 써서 反應性 老化防止劑 MHPPD와 從來 老化防止劑 IPPD와의 스크오치時間 등을 NR 및 SBR 고무에서 比較 檢討하였다.

둘째는 引張試驗機, 硬度計, 오존試驗器을 써서 MHPPD와 IPPD와의 物理的性質 즉 耐老化性, 耐油性, 耐오존性등을 NR 및 SBR 고무로 比較檢討하였다.

II. 實 驗

1. 試藥 및 材料

1) NR(天然고무)

말레이시아 產, RSS#3, 무으니 粘度: 68, 比重: 0.92

2) SBR (Styrene Butadiene Rubber)

韓國合成고무, KOSYN#1502, 무으니 粘產:

48, 比重: 0.93

3) SRF (Semi-Reinforcing Furnace Black)

럭키콘티넨탈카본 製品, 比重: 1.80, 平均分子徑: 56—80m μ , pH: 7—10 吸油量: 0.72—0.92cc/gr, 表面積: 20—m²/gr

4) 酸化亞鉛 (Zinc Oxide)

國際化學 製品, 特號亞鉛華, 粒子徑: 0.5—1.0 μ 比重: 5.5, pH: 8.8

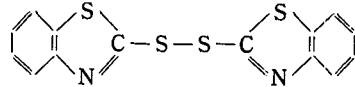
5) 黃(Sulfur)

신도產業, 고무用 1種, 黃灰色粉末, 比重: 2—2.1, 水分: 0.21% 以下

6) 스테아르酸

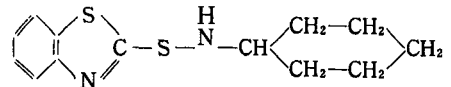
天光油脂 製品, 融點: 56—60°C, 水分: 0.5% 以下, 中和값: 193—203

7) DM (Dibenzothiazol disulfide)



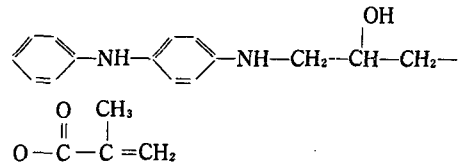
日本 大內新興 製品, 淡黃白色粉末, MW: 332.49 比重: 1.48, 融點: 170°C以上, 粉末度: 149 μ

8) CZ (N-cyclohexyl-2-benzothiazol sulfenamide)



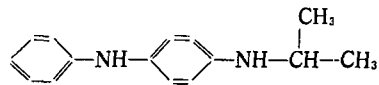
日本 大內新興 製品, 淡黃色粉末, MW: 264.41 融點: 94°C以上, 粉末度: 149 μ

9) MHPPD [N-(3-Methacryloyloxy-2-hydroxypropyl) N'-phenyl-p-phenylenediamine]



日本 大內新興 製品, G-1, 靑灰色粉末, MW: 360.4 融點: 115°C以上

10) IPPD (N-phenyl-N'-isopropyl-p-phenylene diamine)



日本 大內新興 製品, 810-NA, 紫褐色片狀, MW: 226.32 融點: 70°C以上

11) Process oil

美昌石油 製品, 파라핀 系 1號 比重: 0.58—0.90, 引火點: 140°C以上

Table 1. Standard recipes

Unit ; phr

Recipe No.	N-0	NG 1-1	NG 1-2	NG 1-3	N3 C-1	N3 C-2	N3 C-3
Compd. Ing.							
RSS#3	100	100	100	100	100	100	100
SRF	60	60	60	60	60	60	60
ZnO	5	5	5	5	5	5	5
Stearic acid	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Sulfur	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
DM	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
CZ	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Process oil	10	10	10	10	10	10	10
Antioxidants	0	1.0(MHPPD)	2.0(MHPPD)	3.0(MHPPD)	1.0(IPP)	2.0(IPP)	3.0(IPP)

Recipe No.	SB-0	SBG 1-1	SBG 1-2	SBG 1-3	SB3 C-1	SB3 C-2	SB3 C-3
Compd. Ing.							
SBR#1502	100	100	100	100	100	100	100
SRF	60	60	60	60	60	60	60
ZnO	5	5	5	5	5	5	5
Stearic acid	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Sulfur	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
DM	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
CZ	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Process oil	10	10	10	10	10	10	10
Antioxidants	0	1.0(MHPPD)	2.0(MHPPD)	3.0(MHPPD)	1.0(IPP)	2.0(IPP)	3.0(IPP)

아닐린 點 : 70°C以上, 流動點 : -10°C以下

2. 實驗機器

- 1) 오픈 밀 : 回轉比 1 : 2.0, 8"×16"
Roll社製(日本)
- 2) 무오니 粘度計 : Model SMY-200
Shinadzu Seisakusho 社製(日本)
- 3) 오존 試驗器 :
東洋理化學社製(韓國)
오존濃度 모니터 : Model 727-2A
Mast Development 社製(美)
- 4) 硬度計 : Shore A
Teclock 社製(日)
- 5) 引張試驗機 :
30kg, Shin Peong Work's 社製(韓國)

3. 實驗方法

- 1) 配合表
本實驗에서의 고무 配合은 다음 Table 1. 과 같다.
- 2) 混練 및 加黃
混練은 지름 8", 길이 16", 回轉比 1 : 2.0의 오픈물을 使用하였다.

물간격은 2.5mm로 조정하고 물溫度는 65-70°C로 하여 고무와 카아본, 亞鉛華, 스테아르산, Process oil을 混練한 다음 黃과 促進劑의 順으로 配合하여 마스터배치를 만들고 이것을 고무량 1kg되게 分割한 다음 老化防止劑를 配合하였다.

이 配合物을 시이트로 뽑아서 24시간 熟成시킨다. 熟成시킨 고무를 무오니粘度和 스크오치時間測定用으로 試驗片을 만들어 使用하고 나머지 시이트를 電氣加熱式 프레스로 온도 150°C에서 NR은 12분간, SBR은 15분간 加黃시켜 物理試驗을 하였다.

3) 試驗方法

(1) 硬度試驗

KSM 6518²⁹⁾(加黃고무 物理試驗方法)에 따라 스프링식 Shore A 硬度計로 測定하였다.

(2) 引張強度試驗

KSM 6518에 따라 3號型 試驗片, 引張速度 500±25mm/min, 표선거리 20mm로 하여 引張強度, 伸張率, 300% 모듈러스를 測定하였다.

(3) 老化試驗

KSM 6518에 따라 空氣加熱老化 試驗機로 試驗溫度 70°C, 100°C에서 70時間 老化試驗을 行하여 引張強度 變化率, 伸張率 變化率, 硬度 變化를 測定하였다.

또 아세톤 溶液중에 浸漬하여 常溫에서 7日 間 抽出後 攪어내어 24時間 乾燥시킨 후 다시 100°C에서 70時間 老化試驗을 行하여 引張強度 變化率, 伸張率 變化, 硬度 變化를 測定하였다.

(4) 耐油性試驗

KSB 9213²⁶⁾(自動車用 방일기 호오스)에 따라 試驗液으로 蒸溜수와 에틸렌 글리콜의 體積比(50 : 50)혼합액에 沸點에서 70時間 浸漬시킨 후 알코올로 깨끗이 닦아서 KSM 6518에 따라 引張強度 變化率, 伸張率 變化率, 硬度 變化 등을 測定하였다.

(5) 오존龜裂試驗

KSM 6518에 따라 試驗溫度 40±1°C, 오존 濃度 50±3pphm에서 試驗片을 20% 伸張한 다음 chamber에서 靜의 試驗을 10時間 동안하여 오존龜裂狀態를 比較試驗하였다.

(6) 무으니 粘度試驗

KSM 6605²⁷⁾(未加黃 고무 物理試驗方法)에 따라 로우터 L型 豫熱時間 1min, rotor 作動時間 4min으로 하여 試驗溫度 120±1°C에서 t5, t35, tΔ30, ML (1+4), ML max, ML min를 測定하였다.

Ⅲ. 結果 및 考察

本 研究에서는 天然고무(NR) 및 合成고무 SBR에 反應性 老化防止劑 MHPPD와 從來의 老化防止劑 IPPD를 配合하여 加黃工程에 影響을 미치는 무으니 粘度와 스코오치時間 및 物理的 性質을 究明하였다.

1. 무으니 스코오치 시간

未加黃 고무가 加黃工程에 미치는 影響을 무으니 粘度計로 測定한 무으니 스코오치 曲線값을 Fig. 1. 및 2.와 Table 2.에 나타낸바와 같은데 NR 配合에서는 老化防止劑 MHPPD를 使用했을 때 스코오치時間은 配合量이 증가할 수록 빨라지며 老化防止劑 IPPD를 使用했을 때는 스코오치時間이 MHPPD에서의 경우보다

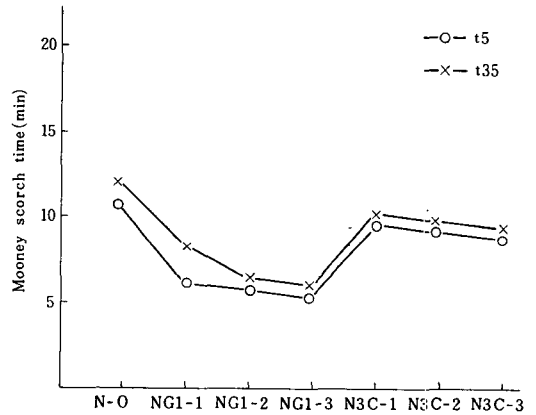


Fig. 1. Comparison of the Mooney scorch time at 120±1°C

Table 2. the Mooney viscosity cure curve values for comparison of dependence on the vulcanization of MHPPD and IPPD antioxidants in NR and SBR compounds.

Recipe No.	N-0	NG 1-1	NG 1-2	NG 1-3	N 3C-1	N 3C-2	N3 C-3
t 5	10' 30"	7' 12"	6' 6"	5' 36"	9' 00"	8' 36"	8' 18"
t 35	11' 54"	8' 6"	6' 54"	6' 24"	10' 18"	9' 48"	9' 30"
t Δ30	1' 24"	54"	48"	48"	1' 18"	1' 12"	1' 12"
Vmin	38.6	37.7	37.0	36.2	36.4	35.5	33.8
Vmax	73.2	72.2	71.5	70.5	70.9	69.8	68.4

Recipe No.	SB-0	SBG 1-1	SBG 1-2	SBG 1-3	SB 3C-1	SB 3C-2	SB 3C-3
t 5	19' 24"	11' 36"	9' 6"	8' 30"	17' 42"	15' 48"	13' 36"
t 35	25' 42"	14' 12"	11' 48"	10' 24"	20' 36"	18' 24"	15' 54"
t Δ30	6' 18"	2' 36"	2' 42"	1' 54"	2' 54"	2' 36"	2' 18"
Vmin	35.6	35.1	33.6	33.2	32.5	32.0	29.2
Vmax	73.2	69.8	68.1	68.7	67.1	66.9	63.9

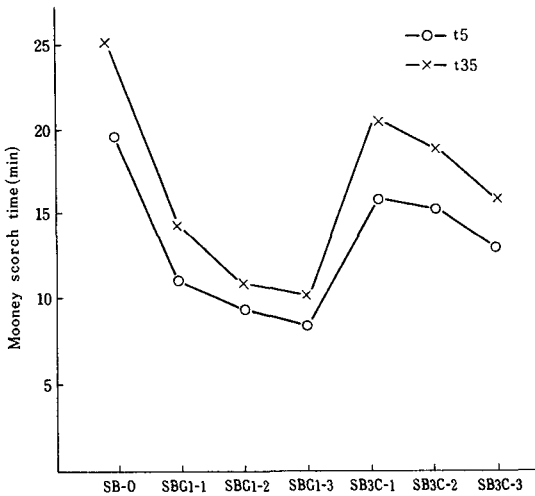


Fig. 2. Comparison of the Mooney scorch time at $120 \pm 1^\circ\text{C}$.

는 느려지만 配合量이 많아 질수록 약간씩 빨라진다.

또 SBR 配合에서는 전반적으로 NR配合에서 보다 스코오치 시간이 늦으며 IPPD를 사용했을 때 보다는 MHPPD를 사용했을 때의 스코오치 시간이 顯著히 빠르며 각기 配合量이 많아 질수록 빨라지는 現象을 보인다.

SBR 配合에 있어서 N-置換알킬基의 크기에 따른 影響을 보면 IPPD는 이소프로필基를 가지고 있고

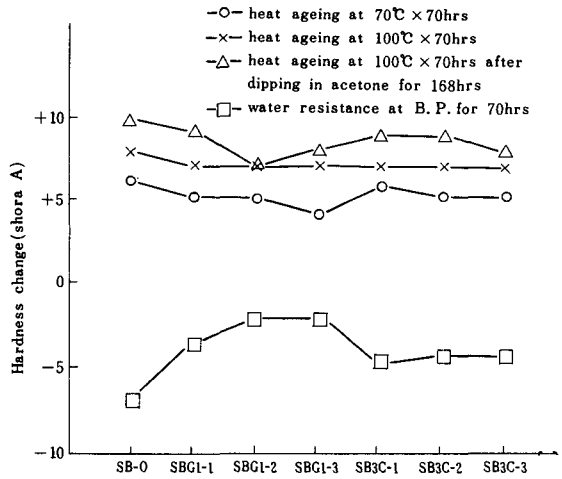


Fig. 4. Comparison of hardness change.

MHPPD는 N-置換基가 末端에 二重結合을 가진 메타크릴酸에스테르의 形態이고 基를 含有하고 있는 가장 큰 置換基인데도 不拘하고 스코오치 시간이 빠른점으로 보아 이는 스코오치 시간은 置換基의 크기와는 關係가 없고 基의 反應性과 關係가 되는 것이 確實視된다.

2. 硬度

NR配合에 있어서 熱老化後와 아세톤 浸漬後 熱老化 및 耐液性 試驗에서의 硬度 變化는 Fig.3. 및 Table 3. 과 같은데 70°C , 100°C 에서 70시간 熱老化後 硬度變

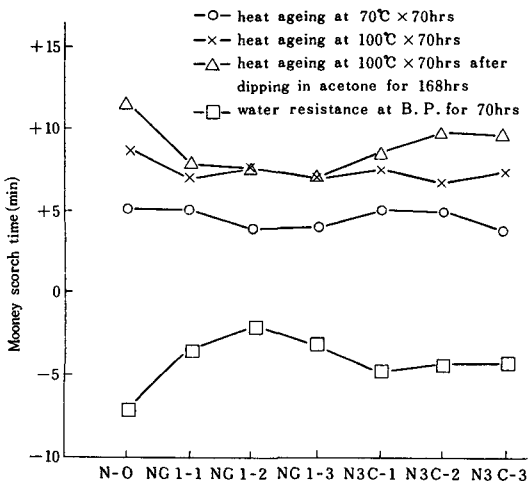


Fig. 3. Comparison of hardness change.

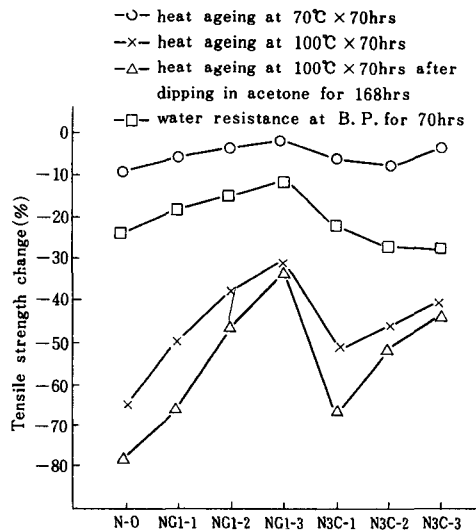


Fig. 5. Comparison of tensile strength change.

Table 3. Physical properties of vulcanizates.

Test condition	Test item	Recipe No								
		N-0	NG I-1	NG I-2	NG I-3	N3 C-2	N3 C-2	N3 C-3		
Basic state	Hardness (Hs)	63	63	63	63	63	63	63	63	
	Tensile strength (kg/cm ²)	194	202	200	195	209	205	202		
	Ultimate elongation (%)	460	470	470	490	450	480	500		
Heat ageing at 70°C×70hrs	Hardness change (Hs)	+ 5	+ 5	+ 4	+ 4	+ 5	+ 5	+ 4		
	Tensile strength change (%)	- 9	- 6	- 4	- 2	- 6	- 8	- 3		
	Elongation change (%)	-20	-19	-18	-16	-14	-11	-16		
Heat ageing at 100°C×70hrs	Hardness change (Hs)	+ 9	+ 7	+ 8	+ 7	+ 8	+ 7	+ 8		
	Tensile strength change (%)	-64	-49	-38	-30	-52	-46	-39		
	Elongation change (%)	-73	-62	-47	-35	-70	-55	-46		
Heat ageing at 100°C×70hrs after dipping in acetone for 168hrs	Hardness change (Hs)	+12	+ 8	+ 8	+ 7	+ 9	+10	+10		
	Tensile strength change (%)	-78	-65	-46	-32	-69	-51	-41		
	Elongation change (%)	-81	-62	-44	-36	-68	-56	-44		
Water resistance at B. P. for 70 hrs	Hardness change (Hs)	- 7	- 3	- 2	- 3	- 5	- 4	- 4		
	Tensile strength change (%)	-24	-18	-15	-11	-22	-17	-17		
	Elongation change (%)	-26	-21	-17	- 8	-24	-21	-19		

Table 4. Physical properties of vulcanizates.

Test condition	Test item	Recipe No.								
		SB-0	SBG I-1	SBG I-2	SBG I-3	CB3 C-1	SB3 C-2	SB3 C-3		
Basic state	Hardness (Hs)	64	64	64	64	64	64	64		
	Tensile strength (kg/cm ²)	115	121	120	117	122	120	117		
	Ultimate elongation (%)	270	320	320	320	310	310	300		
Heat ageing at 70°C×70hrs	Hardness change (Hs)	+ 6	+ 5	+ 5	+ 4	+ 6	+ 5	+ 5		
	Tensile strength change (%)	-13	- 9	- 7	-13	-15	- 8	- 7		
	Elongation change (%)	-25	-23	-19	-17	-24	-16	-21		
Heat ageing at 100°C×70hrs	Hardness change (Hs)	+ 8	+ 7	+ 7	+ 7	+ 7	+ 7	+ 7		
	Tensile strength change (%)	-59	-52	-43	-39	-51	-49	-42		
	Elongation change (%)	-70	-55	-49	-46	-62	-53	-45		
Heat ageing at 100°C×70hrs after dipping in acetone for 168hrs	Hardness change (Hs)	+10	+ 9	+ 7	+ 8	+ 9	+ 9	+ 8		
	Tensile strength change (%)	-69	-63	-41	-35	-72	-64	-43		
	Elongation change (%)	-75	-67	-53	-37	-66	-58	-46		
Water resistance at B. P. for 70hrs	Hardness change (Hs)	- 7	- 3	- 2	- 2	- 5	- 4	- 4		
	Tensile strength change (%)	-22	-15	-12	-13	-18	-19	-17		
	Elongation change (%)	-19	-16	-16	-12	-23	-17	-21		

化는 MHPPD의 配合量이 增加할 수록 좋아지며 IPPD도 약간씩 좋아진다. 또 아세톤에 168時間 浸漬後 100°C에서 70時間 熱老化後의 硬度 變化는 MHPPD의 配合量이 많아질 수록 다소 向上되나 IPPD는 오히려 나빠진다.

耐液性 試驗 結果는 MHPPD, IPPD 모두 配合量이 增加할 수록 좋아지는 現象이 보인다.

SBR 配合에서의 硬度變化는 Fig. 4와 Table 4.에 나타난 바와 같은데 全般的으로 老化防止劑의 量이 增加함에 따라 차츰 좋아지는 傾向을 보이고 있으며 100°C에서 70時間 熱老化後의 結果만이 MHPPD, IPPD의 配合量에는 影響이 없이 거의 一定하게 나타난다.

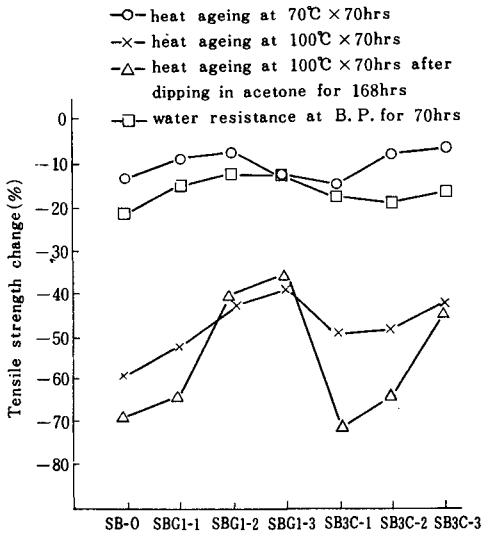


Fig. 6. Comparison of tensile strength change.

3. 引張強度

NR 配合에 있어서 熱老化後와 아세톤 浸漬後 熱老化 및 耐液性試驗에서의 引張強度 變化率은 Fig. 5. 와 Table 3. 과 같은데 70°C에서 70時間 熱老化後와 耐液性試驗의 結果는 老化防止劑 MHPPD 配合量이 增加함에 따라 좋은 結果를 보여준다 IPPD는 오히려 나빠지는 結果를 보여준다. 그러나 100°C에서 70時間 熱老化後와 168時間 아세톤 浸漬後 100°C에서 70時間 熱老化後의 試驗結果는 老化防止劑 MHPPD, IPPD의 配合量이 增加함에 따라 顯著히 좋아지는 現象을 보인다.

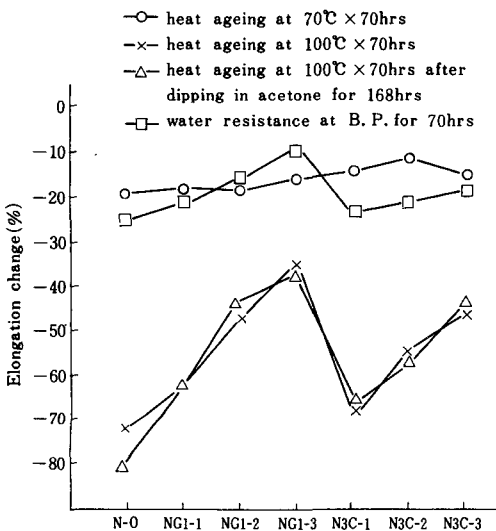


Fig. 7. Comparison of elongation change.

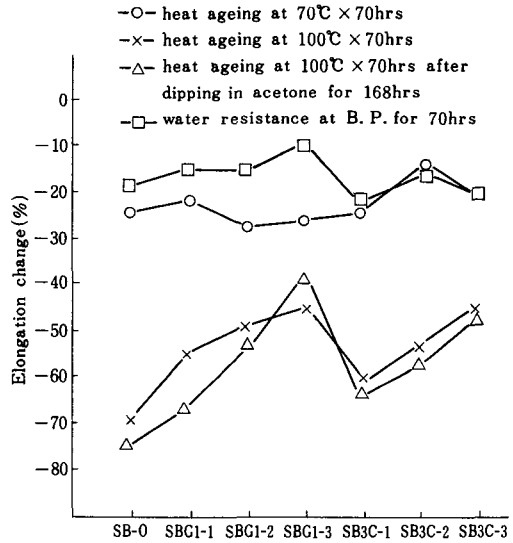


Fig. 8. Comparison of elongation change.

다.

SBR 配合에 있어서는 Fig. 6. 과 Table 4. 과 같은데 70°C에서 70時間 熱老化後와 耐液性試驗 結果는 老化防止劑의 量이 增加함에 따라 차츰 좋아지며 100°C에서 70時間 熱老化後와 168時間 아세톤 浸漬後 100°C에서 70時間 熱老化後의 試驗結果는 NR 配合에서와 마찬가지로 老化防止劑의 配合量이 增加함에 따라 顯著히 좋아지는 現象이다.

4. 伸張率

NR 配合에 있어서 熱老化後와 아세톤 浸漬後 熱老化 및 耐液性試驗에서의 伸張率 變化率은 Fig. 7. 과 Table 3. 과 같은데 70°C에서 70時間 熱老化後의 結果는 老化防止劑 MHPPD를 使用했을 때 配合量이 增加함에 따라 점점 좋은 結果를 보이나 老化防止劑 IPPD를 使用했을 때는 配合量이 增加함에 따라 좋은 結果를 보이다가 3phr을 配合한 境遇에서는 오히려 나빠지는 結果를 보이는데 이는 老化防止劑의 量이 너무 많아 고무상에 分散이 더이상 되지 않고 블루움 現象이 일어나기 때문으로 생각되어 진다.

100°C에서 70時間 熱老化後와 아세톤 浸漬後 熱老化 및 耐液性試驗結果는 MHPPD, IPPD配合 모두 顯著히 좋아지는 結果를 나타낸다.

SBR 配合에 있어서는 Fig. 8. 과 Table 4. 과 같은데 NR 配合에서와 마찬가지로 70°C, 70時間 熱老化와 耐液性試驗 結果에서 IPPD를 3phr 配合한 경우는 오히려 나빠지는 結果를 보이며 100°C에서 70時間 熱老化

Table 5. Ozone cracking for the influence on the vulcanization of MHPPD and IPPD antioxidants in NR compounds.

Recipe No. Time (min)	N-0	NG	NG	NG	N3	N3	N3
	1-1	1-2	1-3	C-1	C-2	C-3	
30	A-1	O	O	O	O	O	O
60	A-2	O-1	O	O	O-1	O	O
90	B-2	A-1	O-1	O	A-1	O-1	O
120	B-3	A-1	A-1	O-1	A-1	A-1	O-1
150	B-4	A-2	A-1	A-1	A-3	A-1	A-1
180	C-4	A-2	A-2	A-2	A-3	A-2	A-1
210	C-5	A-4	A-3	A-3	A-4	A-3	A-2
240	C-5	B-3	A-3	A-4	B-3	B-3	B-3
270	C-5	B-4	B-3	B-3	B-4	B-3	B-4
300	C-5	C-4	B-4	B-3	C-4	B-4	B-4
600	C-5	C-5	C-4	B-4	C-5	C-4	C-4

*In the ozone test table the letters and numbers mean as follows.

O : no Crack

A : few cracks

B : many cracks

C : numerous cracks

1. Fine cracks invisible by naked eye, but recognizable through a magnify in-glass of ten-magnification.
2. Fine cracks visible by naked eye.
3. Fair deep and large cracks, (less 1mm)
4. Deep and large cracks, (over 1mm, less 3mm)
5. Severe cracks over 3mm easy to cause rubber cutting out.

혀와 아세톤 浸漬後 熱老化 試驗結果는 MHPPD IPPD 配合 모두 顯著히 좋아지는 結果를 보이고 있다.

5. 오존龜裂試驗

NR 配合에 있어서의 오존龜裂試驗結果는 Table 5. 와 같은데 MHPPD가 IPPD보다 좋은 結果를 나타내고 있다.

SBR 배합에 있어서의 結果는 Table 6. 과 같은데 MHPPD가 IPPD 모두 비슷한 結果를 보이며 MHPPD IPPD 모두 配合量이 增加할 수록 약간씩 좋아지는 結果를 나타낸다.

IV. 結 論

本 研究에 있어서의 NR 및 SBR에 反應性老化防止劑 MHPPD과 從來의 老化防止劑 IPPD의 차이점을

코오치時間을 比較 檢討하였고 또 이들 加黃고무의 物理的 性質을 比較表를 만들어 考察하였으며 이들로 부터 얻은 結果는 다음과 같다.

Table 6. Ozone cracking for the influence on the vulcanization of MHPPD and IPPD antioxidants in SBR compounds.

Recipe No. Time (min)	SB-0	SBG	SBG	SBG	SB3	SB3	SB3
	1-1	1-2	1-3	C-1	C-2	C-3	
30	A-1	O	O	O	O	O	O
60	A-2	O-1	O	O	O-1	O	O
90	B-2	A-1	O-1	O	A-1	O-1	O
120	B-4	A-2	A-1	O-1	A-2	A-1	O-1
150	C-4	A-3	A-2	A-1	A-3	A-2	A-1
180	C-5	A-4	A-2	A-1	A-4	A-3	A-2
210	C-5	B-3	A-4	A-2	B-3	A-4	A-3
240	C-5	B-4	B-3	A-3	B-4	B-3	A-4
270	C-5	C-4	B-4	B-3	C-4	B-3	B-3
300	C-5	C-5	C-4	B-4	C-4	B-4	B-4
600	C-5	C-5	C-5	C-4	C-5	C-4	C-4

1. 老化防止劑 MHPPD가 IPPD보다 스코오치時間이 빨라진다는 事實을 알았으며 이 현상은 SBR 배합에서 두드러지게 나타났다.
2. 硬度變化에는 老化防止劑 MHPPD IPPD 어느 경우나 비슷한 效果를 나타내고 配合量의 增加에도 별다른 效果가 없었다.
3. 引張強度, 伸張率은 NR, SBR 모두가 MHPPD가 IPPD보다 좋은 結果를 얻었다.
4. NR 配合에서는 MHPPD가 IPPD보다 耐오존性이 優秀하고 SBR 配合에서는 별다른 差異가 없다는 것을 確認하였다.
5. 反應性老化防止劑 MHPPD를 SBR 및 NR에 使用하면 老化防止效果가 向上되어 産業用고무製品, 예로서 오링 오일시일, 연료호오스, 팩킹等に 適用하면 品質이 좋은 高級의 고무製品生産을 기대할 수 있다고 본다.

이 論文은 韓國科學財團 研究獎學金에 依하여 이루어진 것입니다.

參 考 文 獻

- 1) 神戸ゴム教室 : ゴムの基礎知識と生産技術, p. 263 (1979)
- 2) Ch. Moureu, Ch. Dufraisse : *Compt Rend*, 175,

- 127 (1922)
- 3) R. Criege, G. Blust & H. Zinke, *Chem. Ber.*, **87**, 766 (1954)
- 4) W. Thomson : *J. Soc. Chem. Ind.*, **4**, 710(1885)
- 5) G.G. Newton : *Rubber Chem. & Technol.*, **18**, 504 (1954)
- 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) E.P.W. Kearsly : *ibid.*, **4**, 13 (1931)
- 9) Tucker, H : *ibid.*, **4**, 13 (1931)
- 10) Zuew, Yu. S. & Kugminskii, A.S : *ibid.*, **29**, 568 (1956)
- 11) 松田, 田中 : 日本ゴム協誌, **24**, 332 (1951), **25**, 308 (1952), **29**, 568 (1956)
- 12) W.L. Cox : *Rubber Chem. & Technol.*, **32**, 364 (1956)
- 13) M. Braden & A.N. Gent : *Rubber Chem. & Technol.*, **35**, 200 (1963)
- 14) E.H. Andrews M. Braden : *J. API. Polymer Sci.*, **7**, 1003 (1963)
- 15) R.W. Murray & Story : *Rubber Age*, **89**, 115 (1961)
- 16) Braden, M. Gent. A.N : *J. Appl. Polymer Sci.*, **6**, 449 (1962)
- 17) Salomon, G & Bloois, F. : Proc. 4th Rubber Technol. Conf, London, p.722 (1963)
- 18) Delman, A.D. Simms, B.B. : *Anal. Chem.*, **26**, 1589 (1954)
- 19) 黃海, 樓本 : NOC誌, **39**, 3(1967)
- 20) 田中瑞穂, 瀧田豐衛 : 日本ゴム協誌, **39**, No. 2, 107(1966)
- 21) J.R. Dunn : *Rubber Chem. & Technol.*, **47**, No. 4, 960 (1974)
- 22) Standard Oil Co., *Neth. Appl.* 6, 612, 301, March 3, (1967)
- 23) Goodrich Co., *Ger.* 1, 234, 030, Feb. 9, (1967)
- 24) Goodrich Co., *Brit.* 949, 549, Feb. 5, (1964)
- 25) 韓國工業規格 : KSM 6518
- 26) 韓國工業規格 : KSB 9213
- 27) 韓國工業規格 : KSBM 6605