

# Diene 고무의 酸化反應

許 東 夔\*

## 1. 서 론

高分子物質은 時間이 경과함에 따라, 特히 溫度上昇下에서는 그 性質이 變하고 飽和高무보다는 diene 고무(不飽和高무)에서 더 甚하다. 即 사슬절단, 架橋結合의 절단과 형성, 極性基의 증가(電氣絶緣性에 영향), 發色基증가에 의한 發色 등이 그 一例이다.

放射線架橋結合과 같은 몇몇 반응은 산소의 존재없이도 일어나지만 酸化反應은 산소(分子 또는 오존 형태포함)의 존재하에서 뚜렷하게 나타난다. 이러한 산화반응은 願하지 않은 반응으로서 본고에서는 이러한 산화반응을 제어할 수 있는 방법과 이론을 살펴보기로 한다. 특히 내림공정(素練, mastication)은 산화반응과 깊은 관계가 있으므로 함께 論하고져 한다.

Diene 고무의 加黃理論의 발전은 加黃과 酸化에 關한 메커니즘을 함께 연구함으로써 그 眞價가 평가되었던 것이다. 1939년 이래 MRPRA (Malaysian Rubber Producers Research Association)와 그 先行研究에서 그 過程을 이해하고져 다음 단계별로 연구한 것은 주목된다(Barmard 등, 1963).<sup>1)</sup>

- ① 단순한 올레핀의 산화메카니즘
- ② 폴리이소프렌의 산화메카니즘
- ③ 加黃體의 黃含構造에 대한 정보를 얻고

져 천연고무의 黃加黃에 대한 병행연구

- ④ 綱目構造와 연관되는 有機黃化物의 산화특성
- ⑤ 유기황화물과 폴리이소프렌의 共酸化特性
- ⑥ ③과 ④에서 일어나는 사슬절단 특성
- ⑦ 加黃體의 綱目구조에 대한 酸化劣化메커니즘
- ⑧ ①, ②, ④, ⑥ 및 ⑦에서 촉매작용과 억제작용
- ⑨ 산화과정에서 카이본블랙등 배합제의 작용.

1970년대까지만 해도 산화과정에 대한 지식은 상당히 발전했지만 불완전했고, 공업인들은 실제적인 문제해결 없이는 그러한 지식을 기대하지도 않았으면서 고무의 산화방지기술을 잠재적인 반경험하에서 성공적으로 발전시켜 왔다. 산화방지기술은 가황과정에서 처럼 이제는 훨씬더 과학적인 기반위에 이르렀고 따라서 고무배합물의 노화방지도 상당한 개선이 이룩될 수 있음이 기대된다.

## 2. 포화탄화수소와 불포화탄화수소의 산화

폴리에틸렌과 같은 고분자 포화탄화수소, 천연고무와 같은 diene 고무류, squalene과 같은 저분자량물질등 탄화수소의 산화에는 유사점이 많

\* 國立工業試驗院 高分子化學科 理學博士

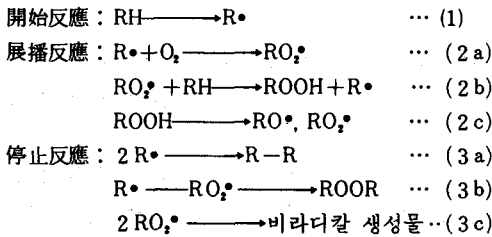
다. 이들 산화 반응에서 공통되는 기본특징은 다음과 같다.

① 酸化는 자유라디칼에 의한 連鎖反應이다. (이 반응은 기존 라디칼 생성물질에 의하여 촉진되고 자유라디칼 금지제로 억제된다).

② 반응은 自己觸媒反應 (autocatalytic reaction)이다.

③ 주생성물은 과산화물이고 이것이 自己觸媒 現象의 주역이 된다.

과산화물로 인하여 다음 형태의 연쇄반응이 가능하다. 여기서 RH는 탄화수소 분자이다.



여기서의 중요 특성들을 살펴보면

① 과정은 연쇄반응이고

② 전파반응 주기마다 과산화물 분자가 형성되고 (2c) 반응으로 자유라디칼 생성 원천이 된다.

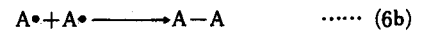
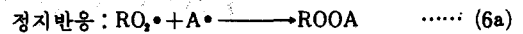
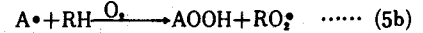
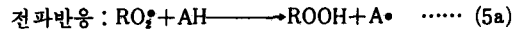
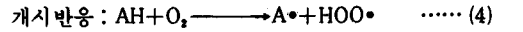
③ 정지반응에서는 가교결합 (예, 반응 (3a)) 이나 사슬분리 (예, 반응 3c) 를 일으킬 수 있다. 자동산화를 최소화하는 것은 耐老化性을 改善하려는 일반 요구사항으로 그 기본은 원리적으로 화학적 방법으로서 해결하는 2가지 주요 방법이 있다.

① 사슬과정의 중지: 이 방법에서 주역의 물질은 사슬절단 산화방지제 (chain breaking antioxidant) 이다.

② 자유라디칼의 초기형성을 예방: 이 방법의 主役物質은 여러가지가 있으며 防止形酸化防止劑 (preventive antioxidant) 로 알려져 있다 (과산화물 분해물질, 킬레이트 시약, 자외선을 차단, 흡수, 또는 quenching 하는 물질).

사슬절단산화방지제 (AH로 표시됨)는 여러가지 방법에서 자동산화과정에 속하여 왔다.

즉,



반응 (4)에서 AH는 실제적으로 pro-oxidant로 작용하였다. 만일 반응 (5a)가 반응 (2b)보다 더욱 용이하고 (5b)의 반응속도가 느다면 AH는 산화지연제로 작용된다. (6a)와 (6b)처럼 사슬반응을 정지시키는 물질은 사슬절단 산화방지제로 작용한다. 또 산화방지제는 환경에 따라 산화방지제로도 작용되고 pro-oxidant로서도 작용되는바 산화방지제 單獨사용은 거의 모든 환경에서 다소 비슷한 작용을 할 수 있다. Shelton과 Cox (1954)<sup>2)</sup>는 phenyl-β-naphthylamine (PBN)을 천연고무에 임계농도 이상으로 사용하면 산화속도는 오히려 증가한다 (Fig. 1)는 것을 지적했지만 중요한 사슬절단산화방지제는 아민류와 페놀류임은 틀림없다 (5. 참조).

예방형 산화방지제 중에서 과산화물분해제는 적어도 포화고분자 물질에는 가장 중요한 것으로 그 대표적인 것은 dilauryl-β-thio-dipropionate (DLTP)와 trisonyl phenyl phosphite (TNP)이며 그 작용 메커니즘은 다음 반응으로 믿어진다. 여기서 X는 과산화물분해제이다.

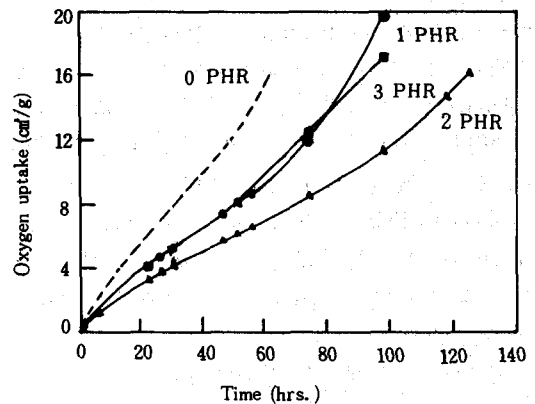
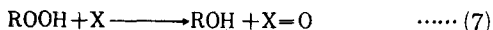


Fig. 1. Phenyl-2-naphthylamine과 carbon black을 배합한 천연고무 배합물의 산소흡수량, 90°C, 760mm O<sub>2</sub><sup>2)</sup>



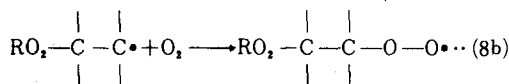
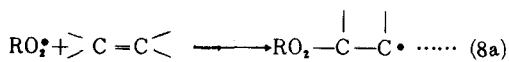
반응 (7) 이 반응 (2c) 보다 우선적으로 일어날 때는 그 계는 자유라디칼의 主源泉이 없어지는 것이다.

구리, 망간, 코발트, 니켈, 철과 같은 금속 이온은 탄화수소를 파괴시켜 자유라디칼 생성을 촉진시키는데 이들 금속이온이 어떤 환경에서는 첨가된 금속킬레이트시약과 配位錯化合物로 결합되어 毒을 미치지 않게 할 수도 있다. 그러나 한 금속에 효과적인 킬레이트시약이 다른 금속에게는 산화촉매능력을 촉진시킬 수도 있다. 이들 모든 금속이온에 유효한 킬레이트시약으로는 *N, N', N'', N'''*-tetra salicylidene tetra (amino methyl) methane 이 있다 (Pederson, 1949)<sup>3)</sup>

자외선광방사와 같은 방사는 반응 (1) 을 촉진시킬 수 있으므로 자외선흡수제, 光screen (자외선을 반사), quenching 시약 (자외선으로 흥분된 분자와 반응하여 불활성 물질을 생성) 을 사용하여 방지할 수 있다.

산화방지제의 混合사용은 가끔 相乘效果를 일으키는데 이것은 成分 산화방지제 각각이 다른 메커니즘으로 작용할 때에 특히 효력이 나타난다. 물론 경우에 따라서는 위와 반대적인 경우도 있다. 많은 고분자 물질에 배합되는 카본블랙은 산화방지제와의 혼합 사용으로 때로는 상승효과를, 때로는 그 반대효과를 나타내는 복잡한 배합제이다.

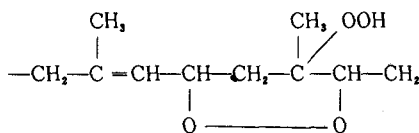
Diene 고무와 같은 올레핀은 개질할 필요가 있다. 한 예로서 구조 RH에서 수소원자 특히  $\alpha$ -methylene 수소의 활동이 감소되면 그 반응성도 역시 개선된다는 것은 주목할 일로서 불안정한 수소원자의 추출 (반응 (2b)) 로 인하여 간단히 진행되는 사슬전파 대신에 과산화라디칼이 이중결합에 부가되고 이것이 반복되므로서 가교결합이 형성된다.



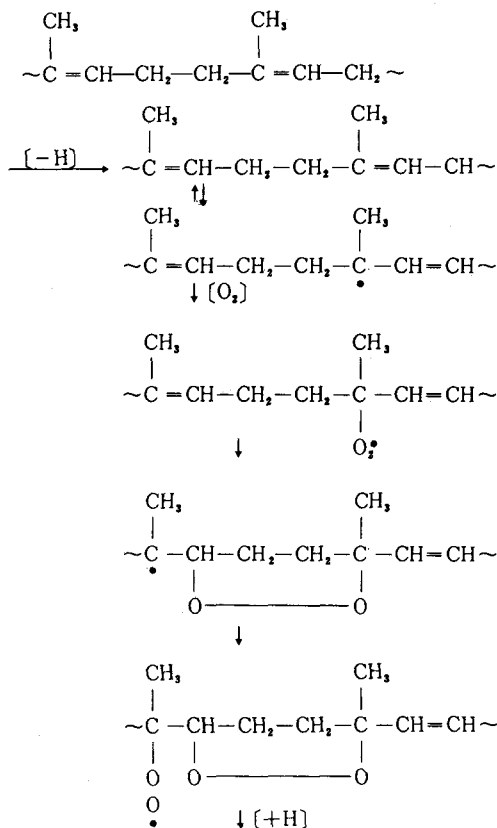
( $\equiv RO_2^+$ )

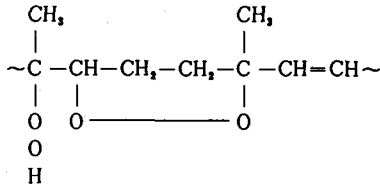
이러한 반응은 폴리부타디엔과 부타디엔 공중합체의 노화에는 중요한 것이다.

Squalene과 같은 저분자량이나 천연고무나 gutta percha와 같은 고분자량의 이소프렌 중합체는 간단한 올레핀과는 달리 이중결합간의 短거리와 不飽和의 多數로 分子内反應이 일어날 수 있으며 그 메커니즘은 diperoxide-hyperoxide 구조가 다음과 같이 형성된다고 했고 (Bolland와 Hughes, 1949)<sup>4)</sup>

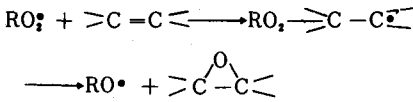


한편 다음과 같은 반응으로 또 다른 생성물이 생성된다는 제안도 있다 (Bevilacqua, 1955<sup>5)</sup> 와 Barnard, 1963<sup>11)</sup>).





모형 올레핀을 이용한 연구로 반응 (8 a)는 다음과 같이 에폭시이드가 형성된다고 지적하였다 (Brill과 Barone, 1964).<sup>9)</sup>



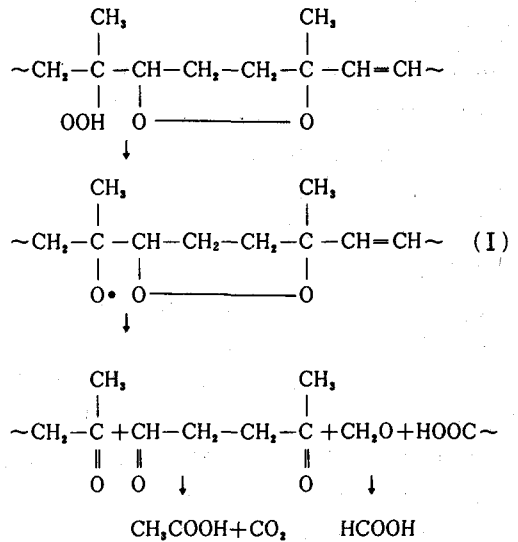
Golub (1975)<sup>7)</sup>는 H<sup>1</sup> NMR과 C<sup>13</sup> NMR을 이용하여 산화된 천연고무에 존재하는 에폭시이드를 확인하였다. 에폭시이드의 존재는 천연고무의 성질에 큰 영향을 끼친다고 믿어지지 않으나 에폭시 수지의 경화제로 잘 알려진 아민이나 酸無水物과 같은 물질이 함유한다면 結合시작점을 제공하게 된다는 것은 주목할 수 있다. 현재는 위의 반응에서는 퍼옥시 라디칼이 알콕시 라디칼로 변환되는 근본이 되고 자동산화로 사슬이 절단되는 중요한 역할을 한다는 점은 더 큰 관심이 된다.

### 2.1 폴리이소프렌의 자동산화와 사슬절단

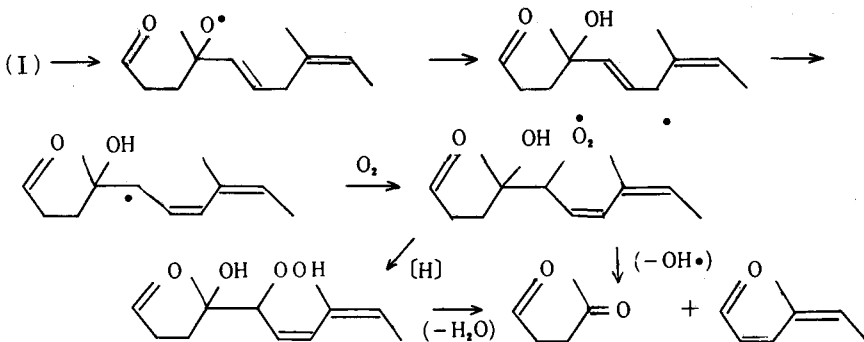
Hydroperoxide, diperoxy, hydroperoxide-diperoxy의 형성은 본질적으로는 고분자량의 폴리이소프렌의 물리적 성질에는 매우 큰 영향을 미친다고 기대되지는 않지만 약간의 산소가 고분자 구조에 흡수되었을때 그로 인해 급격한 성질

변화가 일어난다는 것은 관찰된 사실이다. 예로서 천연고무는 무게당 1 wt% 정도의 적은 산소가 흡수되면 탄성은 거의 없어진다. 이것은 확실한 사슬절단으로 평균 분자량의 실질적인 변화에 기인된다.

천연고무의 경우 확인된 산화생성물은 이산화탄소, 포름산, 포름알데히드, 아세트산, levulin aldehyde, levulin 산 등으로서 peroxy-alkoxy 라디칼(I)의 형성을 거쳐 diperoxide-hydroperoxide 화합물의 절단을 거쳐 이러한 생성물이 나타난다고 제안하고 있다 (Bevilacqua, 1955~57).<sup>8)</sup>

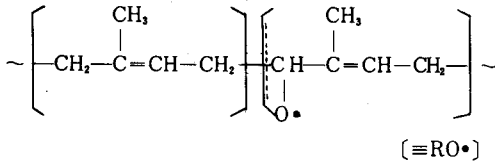


결합 알데히드와 결합 케톤기를 측정하는 방사화학적 방법으로 사슬절단의 주생성물이 levulin aldehyde임을 지적했고 사슬절단 대신에 다음 메커니즘도 제안했다 (Barnard, 1972).<sup>9)</sup>

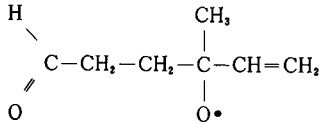


최근 가스크로마토그래피法에 의한 절단 생성물의 확인연구(Morand, 1977)<sup>10)</sup>에서 無水상태의 조건에서만 몇몇 구성물이 검출될 수 있다는 발견으로 인하여 더 나아가 절단생성물의 확인에 이르게 됐고 Mme Morand는 더욱 확장된 다음의 반응순서를 제안하였다.

즉 그 첫단계는 alkoxy 라디칼의 β-절단:



그리고 7炭素라디칼의 중간생성물:



이 생성된다는 것이다.

사슬절단이 peroxy라디칼보다는 alkoxy 라디칼을 더 자극했다는것은 사실 前者가 后者로 변환되고 더욱 반응성이 크다는 것을 주장한 Mayo (1960)<sup>11)</sup>에 의해 일찌기 제안되었던 것이고 올레핀과 peroxy라디칼의 반응으로 alkoxy라디칼과 에폭사이드가 생성되는 반응에 의하여 이것이 일어나는 한 방법은 2.1에서 설명하였다.

### 3. 黃化物類 및 올레핀—黃化物系의 酸化反應

黃—加黃된 고무의 老化거동은 원료고무나 과산화물 架橋고무와는 아주 다를 수 있다는 것은 쉽게 이해된다. 또 老化거동은 사용된 促進系에 따라 달라진다. 이와같은 차이를 이해하기 위해선 有機黃化物의 산화와 黃化物—올레핀 共存系의 산화과정을 연구하는 것이 필요하다. 결국 老化거동은 加黃體 속에 존재하는 다른 구조에 관련됨이 틀림없다.

1950년까지만해도 이 분야의 체계적인 연구는 거의 없었으나 현재까지 많은 자료가 축적되어

왔다. 그러나 기술적으로 유용한 결론에 이르기에는 아직 難題가 많으며 그 이유로는 다음과 같다.

① 促進—黃加黃系로 가황된 천연고무는 가황 시간에 따라 달라질 수 있는 구조가 광범위하다는 사실.

② 자동산화조건 하에서 황화물의 반응성은 황화물의 미세구조에 크게 의존된다.

많은 황화물의 산화는 특별한 주의를 요한다. 산화반응 초기에는 산소의 흡수가 아주 빠르지만 곧 감소되며, 자동억제반응은 산소흡수가 매우 작은 반응이 있는 후에 실제적으로 그치게 되는것을 관찰할 수 있고 탄화수소의 산화반응과 같이 자유라디칼이 작용하는 과정으로서 자유라디칼 촉진제와 억제제(그러나 놀랍게도 과산화물에서 생성된 것이아님)에 민감하다. 올레핀의 산화반응에서 단순한 一次生成物(hydroperoxide 또는 diperoxide 또는 hydroperoxide-diperoxide)이 생성되는 것과는 본질적으로 달리 황화물자동산화에서는 반응 초기 단계에서 복합생성물의 혼합체가 생성된다.

Squalene을 NR의 산화 연구용 모형 화합물로 사용할 때 酸化反應 以前에 황화물을 첨가한 반응은 다음의 두 형태중 하나에 영향을 미치는 경향이 있다.

① 산화에 별 영향이 없거나

② 뚜렷한 산화억제작용이 있다는 것이다.

위의 두 엇갈리는 반응 중 어떤 반응이 일어날 것인가를 결정하는 구조적 특성에 따른 영향은 아래와 같이 요약된다(Barnard, 1963).<sup>1)</sup>

① 대부분의 mono-황화물에서는 평가할 수 있을 정도의 영향이 없지만 치환체의 하나가 t-알킬이고 다른 하나가 t-알킬 또는 1-과 3-위치에서 알킬화된 알킬기중 하나일 때는 영향이 나타난다. 또 페닐기는 보통 단순한 알킬치환체와 비슷하다.

② 알킬의 결사슬 하나가 케토 치환체로 된 mono-황화물은 산화억제능이 없다. 다만 CO기가 S 원자의 r-위치에 있을 때 즉 SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO로 형성된 것은 활성이고 또 결사슬이 더 많은 알킬치환체는 더욱 활성이 크다.

③ 단순한 알킬황화물은 mono- 황화물에 비해 상당한 억제능을 나타내는데 비해 복잡한 아릴 또는 알킬 유도체로 될 수록 산화억제능은 감소한다.

4에서 설명되었지만 非促進-黃 加黃體에서 치환된 allyl t-alkyl황화물이 포함된 것으로 알려져 왔는데 황화물은 대부분의 促進-黃 加黃體에서 不活性인 반면 뚜렷한 산화방지능이 나타난다는 것이다. 活性黃化物이라 하더라도 적은 量의 산소가 흡수되어지지 않는한 산화억제능력을 나타내지 않는다는 것은 주목할 일로서 그 능력은 산화억제제인 황화물 자체의 능력이 아니라 sulphoxide류(R. SO. R), thiosulphinate류(RO. SO. S. R)는 효과적인 산화억제제임을 알 수 있다.

#### 4. Diene고무 網目構造의 酸化

가교결합된 고무는 통상적인 화학방법으로는 분석이 어렵다. 이것은 고무의 溶解性不足이 크게 기인된다. 그러므로 가교결합된 고무 내에서 화학결합을 측정하는 특별한 물리적방법이 필요하게 되었고 따라서 가교결합의 연구방법으로 網目(平衡)팽윤과 평형모듈러스 측정이 있다. 후자의 高彈性이론은 다양한 형태의 모듈러스, 예를 들면 伸張下의 평형모듈러스와 관련되는 가교결합간의 평균분자량 예측이 가능하게 된다.

망목구조의 酸化의老化에 관한 연구는 특히 다음 4方法이 사용되어 왔다.

- ① 應力緩和 측정(stress-relaxation)
- ② 老化로 인한 용해성 gel 分率 측정.
- ③ Mullins式 사용  $[C_1 = (\frac{1}{2} \rho RT M_c^{-1} + 0.78 \times 10^6) (1 - 2.3 M_c \bar{M}_n^{-1}) \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}]$
- ④ 放射化學 技術

應力緩和 측정방법은 평형모듈러스를 측정하여 stress-bearing chain 농도를 측정하는데 확장시킨 방법으로 가교결합된 고무시료가 일정한 伸張을 유지하는데 필요한 應力의 계속 관찰이다. 만약 사슬의 절단이 일어나면 일정한 伸張을 유지하는데 요하는 應力은 감소될 것이다.

시료 고무는 인장되어 힘이 가해지면 應力f는 반경험적인 Mooney-Rivlin式에 따라 신장비 λ와

관련된다.

$$f = 2(C_1 + C_2/\lambda) (\lambda - 1/\lambda^2) \quad \text{단, } \lambda < \lambda^* \dots \dots \dots (3.44)$$

여기서 λ\*는 방정식에서의 값보다 더 큰 임계 신장율(critical extension ratio)이 된다.

만약 N가 단위체적당 應力을 지지하는 網目鎖의 수라면  $C_1 = NkT/2$ 와 같다.

따라서

$$f = 2 \left( \frac{NkT}{2} - \frac{C_2}{\lambda} \right) (\lambda - \frac{1}{\lambda^2}) \dots \dots \dots (9.1)$$

만일 초기의 應力지지 網目鎖의 농도가  $N_0$ 이고 신장율 λ때의 초기應력이  $f_0$ 일때 산화되어( $N_0 - N$ ) 사슬이 절단된다면 초기應력에 대한 노화 후의 應力 f의 比는 다음과 같다.

$$\frac{f}{f_0} = \frac{NkT/2 + C_2/\lambda}{N_0 kT/2 + C_2/\lambda} \dots \dots \dots (9.2)$$

$C_2/\lambda$ 항이 무시된다면 다음과 같이 간단해 진다.

$$\frac{f}{f_0} = \frac{N}{N_0} \dots \dots \dots (9.3)$$

노화되는 동안 일정伸張下에서의 應力감소 측정은 彈性網目的 劣化를 직접 측정하는 것과 같다.

應力緩和 측정은 다음 2가지로 구별된다.

- ① 연속 應力완화 측정
- ② 斷續 應力완화 측정

연속 應力완화 실험에서는 실험 중에는 신장이 계속 유지된다. 만약 사슬절단반응과 더불어 가교결합이 일어난다면 원래의 망목사슬은 應力下에 있게 될지라도 새로운 가교결합으로 형성된 망목사슬은 應力下에 있지 않을 것이며 따라서 應力支持網目鎖가 될 수 없다. 그러므로 그것은 應力f의 크기에 관여되지 않을 것이다.

한편 단속 應力완화 실험에서는 應力측정시에는 시료가 잡아당겨져서 應力을 받게되지만 대부분의 시간에는 應力을 받지 않게 되므로써 새로 형성된 가교결합의 대부분은 시료가 應力을 받지 않고 있을 때 형성될 것이고 따라서 망목구조는 應力支持網目에 관여될 것이다. 따라서 연속 應力완화와 단속 應力완화에서 얻어진 결과의 차이는 산화동안에 일어난 결합의 정도를

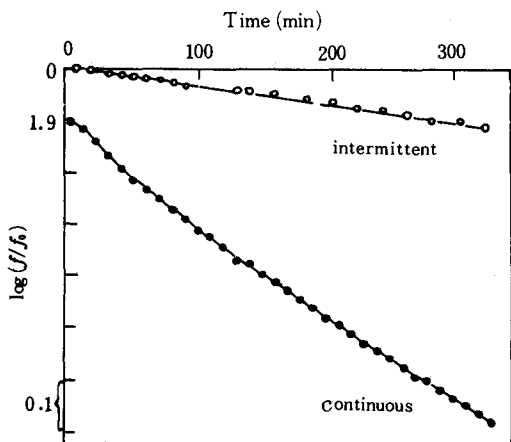


Fig. 2. CBS 촉진 - NR (smoked sheet)가 황체의 연속 및 단속 응력완화시험, 100°C 공기중<sup>12)</sup>

측정하는 것이다 (Fig. 2).

응력완화측정에 관한 수학은 광범하게 발전되고 문헌으로 재검토되어왔다 (Dunn과 Scanlan, 1963)<sup>12)</sup>. 따라서 여기서는 간략하겠지만 사슬끝과 물리적얽킴 (entanglement)을 무시한 망목에서 만약 1개의 교차식 가교결합이 절단된다면 응력지망목의 수는 2로 줄어들고 가교결합 간의 사슬 1개가 절단되면 응력지망목의 사슬 1개로 줄어드는 것은 주목되는 일이다 (Fig. 3).

이것은 어떤 환경에서 1개의 가교결합형성은 2개의 사슬절단과 맞먹는다는 결론은 자유사슬 말단이 크게 관련될 때는 수정되어야 할 필요가 있다.

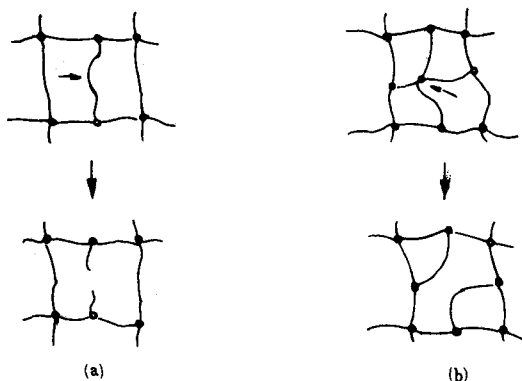


Fig. 3. 사슬절단 (a) 과 망목절단 (b) 의 비교

응력완화 방법은 高彈性에 관한 통계적이론을 적용할 수 있음을 가정한 것이다. 자유사슬말단, 물리적 얽킴 (이것은 적절한 망목사슬의 절단으로 얽킴이 풀어질 수 있음)에 관련된 불확실성과 망목과 망목 간의 사슬길이 분포로 일어나는 어떤 불확실성을 고탄성이론의 정량적 해석의 타당성에 관련있음을 뜻한다.

망목절단 연구는 또 노화되는 동안에 생성된 용해성 망목gel의 分率을 측정하는 방법이다 (Horikx, 1956)<sup>13)</sup> (Bevilacqua, 1958)<sup>14)</sup> 이 방법도 역시 고탄성이론에 의존하기 때문에 논란이 되고 있다 (Curren, 1968)<sup>15)</sup>

세번째 방법 (Bell과 Tiller, 1967)<sup>16)</sup> 은 Mullins 방정식을 이용한 것이다.

$$C_1 = (\frac{1}{2} \rho RT M_c^{-1} + 0.78 \times 10^6) (1 - 2.3 M_c \bar{M}_n^{-1}) \text{ dyne, cm}^{-2} \dots \dots \dots \text{Mullins식}$$

$\bar{M}_n$ 은 加黃前,  $C_1$ 은 加黃后의 측정값이다. 시료는 사슬절단(가교결합의 절단이 아닌것으로 가정)이 일어나는 시간 동안 노화되어  $M_c$ 는 일정하게 된다. 노화된 시료의  $C_1$ 값이 측정되고, 아무런 가교결합도 일어나지 않는다면 노화된 시료의 확실한 수평균분자량인  $\bar{M}_n$ 은 Mullins식으로 계산된다. 매분자당 사슬절단 수 ( $n$ )는 다음으로 계산된다.

$$\bar{M}_n = \bar{M}_n / (n + 1) \dots \dots \dots (9.4)$$

적절한 사슬절단반응으로 약간의 얽킴 가교결합 (entanglement cross-links)은 풀릴것으로 예상하는 것은 이치에 맞지만 이 방법은 노화과정도중에 물리적 얽킴수는 변하지 않는다고 가정했기 때문에 비판을 받기도 한다.

방사화학적 방법 (Percy, 1964)<sup>17)</sup> (Houseman, 1970)<sup>18)</sup> (Barnard, 1972)<sup>19)</sup>은 사슬절단반응 연구 중에서 가장 적은 비판을 받는 방법으로써 非架橋結合고무에서 매사슬절단마다 1개의 결합케톤기가 형성됨을 발견하였다. 이 숫자는  $C^{14}$ -dinitrophenyl hydrazine을 사용하여 측정할 결합 (알데히드+케톤)과  $C^{14}$ -dimedone을 사용하여 측정할 결합알데히드의 차이로 얻어진 값이다. 여기서 유용한 파라미터는 절단효율  $e$  (고분자사슬에서 매 절단마다 흡수된 산소분자의 수로 정의됨)로서 그 값들을 Fig. 4에 모았다.

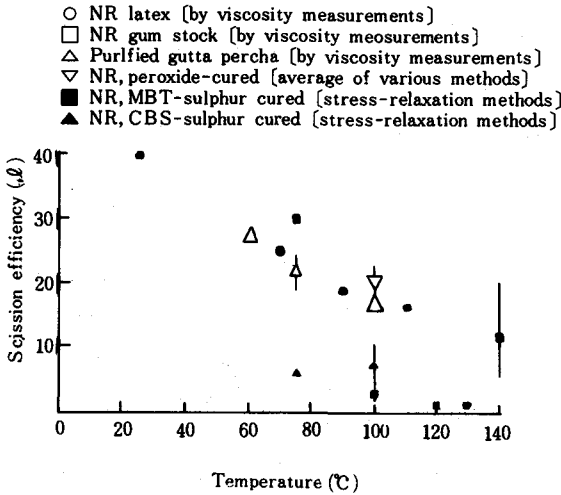


Fig. 4. 사슬절단 효율에 대한 온도와 배합의 영향

사슬절단을 측정하고 여러가지 방법에 대한 異見에도 불구하고 천연고무 라텍스, 非架橋천연고무 (gutta percha 포함), 과산화물 가교加黃體 등에서 여러가지 측정방법으로 얻어진 절단효율 값 사이에는 1:1의 관계가 발견된 반면 황-가황물의 응력완화 측정방법으로는 다양한 결과가 얻어진다.

천연고무 가황물의 자동산화에 대한 여러가지 실험결과를 요약하면 다음과 같다.

#### a) 과산화물 가교系

고무 속에서 자연적으로 발생하는 산화방지제는 산화를 지연시킨다. 따라서 실험의 變數를 근원적으로 제거하기 위해 사용할 고무를 가교결합 시키기 전에 정제할 필요가 있다. 응력완화 측정에서 정제된 고무가황체는 자동촉진적으로 산화되고, 통상적인 노화방지제나 dithiocarbamate류의 첨가로는 공기 중에서는 산화억제 능력이 강하지만 진공상태에서는 아주 약한 산화반응이 일어남을 알 수 있다. 또 사슬의 절단은 가교결합에서 보다 주사슬에서 일어난다는 것이 일반적인 추정이다. 또 연속 및 단속 응력완화 실험결과와 비교로도 노화되는 동안에는 가교결합이 거의 일어나지 않는다는 것을 가리킨다.

#### b) TMTD를 사용한 고무가황체

TMTD(tetramethyl thiuram disulphide)로 가황한 即 無黃加黃體는 耐熱老化性이 좋다고 알려져 있다. 즉 노화중 응력완화 속도가 낮다. 그러나 만약 노화되기 전에 가교반응중 형성되는 zinc dimethyl dithiocarbamate와 같은 생성물을 아세톤으로 추출해 낸다면 결과적으로 生成加黃體는 일반 촉진-황 가황체보다 우수한 耐熱老化性을 나타내지 못한다. 따라서 TMTD로 가황한 고무가황체의 좋은 耐熱老化性은 가교결합이나 pendent group의 특성이라기보다 잉여망목 (extra-network)의 특성에 기인된다.

과산화물 가교고무는 산화가 자동촉진적으로 노화도중에 가교결합이 거의 없고 진공상태에서 사슬절단도 거의 없으며 dithiocarbamate 뿐만 아니라 통상적인 노화방지제와도 잘 반응한다.

#### c) CBS-황系 및 비촉진-황系 고무가황체

응력완화연구에서 산화는 비자동촉진적이고 노화중에 가교결합이 일어나며 진공상태에서도 실질적인 사슬절단이 일어나므로 일반적인 노화방지제와 그렇게 잘 반응하지 않는다는 것을 가리킨다. dithiocarbamate류는 실제 劣化를 촉진시킨다.

각종 형태의 가황체 사이에 노화현상의 차이는 실질적인 설명이 필요하며 이러한 차이가 발생하는 특별한 구조적 성질을 결정하기 위한 실험이 수행되었다.

한 실험에서 모델화합물  $A_1SSSA_1$  (trisulphide가교)을 ① 정제된 고무와 ② smoked sheet (RSS#1)에 각각 배합하여 과산화물로 가교결합시킨 경우 산소 흡수량으로 산화과정을 연구한 바 (Fig. 5) trisulphide도 정제고무의 경우에는 산화를 지연시켰으나 RSS#1 (천연적으로 존재하는 노화방지제 때문에 낮게 산화된)의 경우에는 pro-oxidant의 기능이 있다. 이와비슷한 pro-oxidant 효과는 정제된 천연고무의 과산화물가황체에서도 나타나지만 이것은 trisulphide와 통상적인 아민노화방지제 (N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylene diamine - 실제로는 antiozonant로서



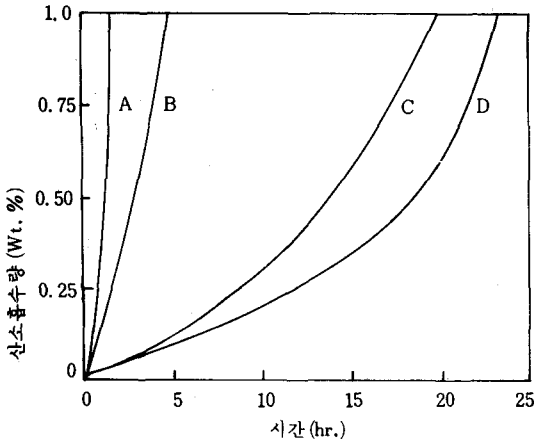


Fig. 5. 과산화물로 가교시킨 정제된 천연고무와 RSS #1의 자동산화에 미치는 A, SSSA<sub>1</sub> (0.25M)의 영향, 100°C, 760mm O<sub>2</sub>.<sup>18)</sup>

A: 정제 NR, 無첨가 C: RSS#1, A<sub>1</sub>, S<sub>1</sub>, A<sub>1</sub> 첨가  
 B: 정제 NR, A<sub>1</sub>, S<sub>1</sub>, A<sub>1</sub> 첨가 D: RSS#1, 無첨가

더 잘 알려진 것임)를 포함하였다. Monosulphide류(A<sub>1</sub>SA<sub>1</sub>)는 그러한 효과는 적었다.

Polysulphide결합은 통상적인 노화방지제의 효과를 감소시킨다는 증거는 RSS#1 smoked sheet NR의 CBS-촉진 黃加黃物의 산화연구로 얻어졌다.<sup>15)</sup>

위의 가황체는 disulphide와 polysulphide결합이 포함되어었지만 triphenyl phosphine으로 加黃體를 처리하면 이들 결합은 monosulphide가교로 변화하고 따라서 산화율도 낮아짐을 관찰하였다.

과산화물 가교 및 TMTD 가교 천연고무 가황체에서 노화현상은 아주 유사하고 산화억제능은 과산화물 가교 가황체가 더 컸다. Bell과 Cunn-  
 een(1967)<sup>19)</sup>은 모델황화물 A<sub>1</sub>SSSA<sub>1</sub>이 정제된 고무배합물에 첨가되면 그 산화속도는 처음 가황체의 값과 비슷하게 증가된다. TMTD를 촉진제로 사용했을 때는 가황반응 중에 생성된 共役三重結合(그리고 보다 적은 양의 共役二重結合)의 존재에 기인하는 것이라고 주장했다. 또 Campbell(1969)<sup>20)</sup>은 모형 triene화합물을 정제고무에 배합하고 dicumyl peroxide로 가교시킨 가황체의 산화반응 실험으로 triene의 존재는 산화속도를 증가시키지만 산화방지제를 포함한 系에서는 그 효과가 뚜렷하지 못하다고 주장했다. 위에서 자동산화반응 중 주로 주사슬 절단의 발

생을 중심으로 살펴보았으나 가교결합절단의 발생 정도를 확립하는 것도 역시 흥미롭다.

과산화물 가교고무의 경우 사슬절단 과정이 훨씬 지배적이라는 4가지 이유는

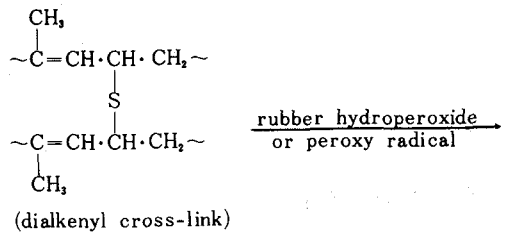
① 응력완화속도는 사슬절단에서 제기된 動的分析和 일치한다.

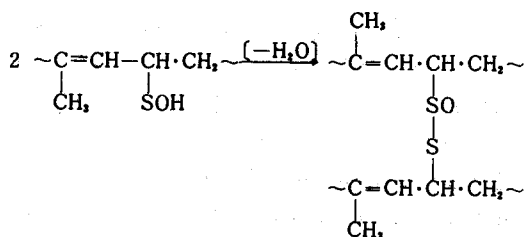
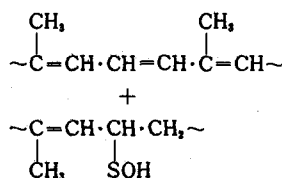
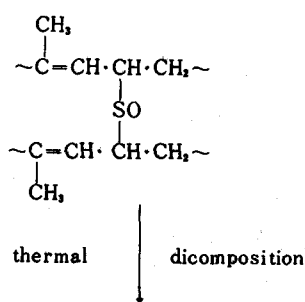
② λ\*의 임계값은 Mooney-Rivlin式에서는 유지되지 않고 Mullins式의 가교결합 농도에만 오직 의존한다는 것이며 따라서 C<sub>1</sub>과 N는 변하나 노화과정에서는 변화하지 않는다.

③ 불포화기가 존재하지 않기 때문에 활동성이 감소한다는 예상대로 에폭시화 시료는 실제로 응력완화 속도가 낮다.

④ 과산화물 가교 고무에서 가교결합의 성질은 주사슬의 절단반응에서 선택적으로 반응할 것이라는 것을 믿음만한 이유가 없다는 것을 제안했다.

촉진-황 가황고무에 있어서 위와는 다른 방법으로 얻은 절단효율의 응력완화는 가교결합의 절단반응이 작용된다고 제시했다. 이것은 λ\*가 노화됨에 따라 감소하였다는 것, 即 가교결합 농도의 증가를 가리키는데 이것이 관찰되었을 때(Dunn와 Scanlan, 1961)<sup>21)</sup>한때는 그 가치가 떨어졌지만 그 후 thiol-amine시약의 촉진-황 가황고무의 가교결합 절단에서 비록 가교결합농도의 변화를 이미 예측할 수 있었을 수도 있었다하더라도 C<sub>1</sub>은 강하되지만 λ\*는 아무 변화가 없었다는 것을 발견하였다(Colclough, 1968).<sup>22)</sup> 황화물 단독 및 황화물-squalene혼합물의 자동산화에 대한 연구로 가교결합과 가교결합 절단이 다음 메커니즘으로 일어난다고 했다.





위의 반응으로 3가지 중요한 결과가 예측된다.

- ① Monosulphide가교결합은 disulphide가교결합으로 대체된다.
- ② 절단된 부분 2개가 1개의 새로운 가교결합을 형성한다.
- ③ 구조 속에 콘쥬게이트구조(diene류, triene류)가 도입된다.

Colclough의 연구는 거의가 monosulphidic dialkenyl가교결합으로 구성된 천연고무 가황물의 자동산화 중에서는 위의 사실들이 사실상 일어난다는 것을 가리켰다.<sup>22)</sup>

## 5. 산화방지법

2에서 산화방지제의 작용방법에 대한 개요를

살펴보았고 3절에서는 촉진-황 가황 디엔고무 가황체에서의 산화방지제의 거동이 petrol, PE 또는 과산화물로 가교된 천연고무와 같은 간단한 탄화수소 속에서의 거동과는 매우 다를수 있다는 것을 널리 설명하였다. 혼합 산화방지제는 어떤 환경에서는 相乘효과일지라도 다른 환경에서는 相反효과도 될 수 있다. Fig. 1에서 설명된대로 산화방지제의 첨가량 과다는 산화방지능을 감소시킬 수 있다. 가황과정을 변화시키는 것은 가황물의 구조를 변화시킴으로써 耐酸化性에 큰 변화를 일으킬 수도 있다는 것은 또한 명백하다.

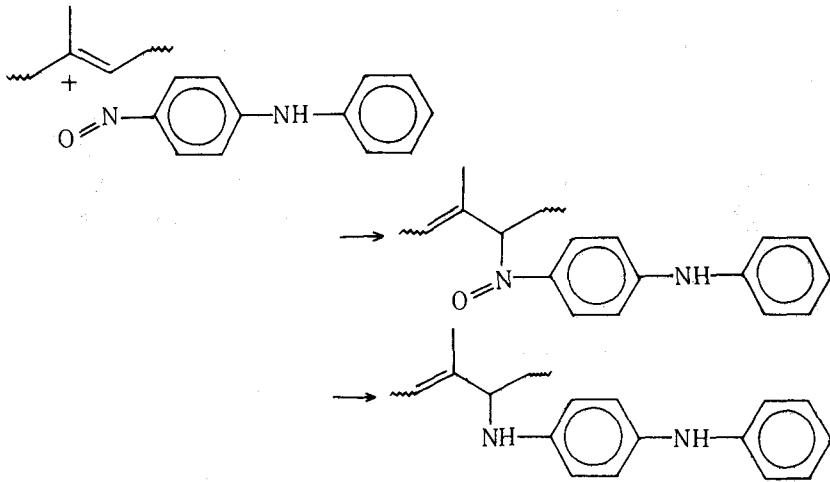
고무기술자는 제조할 고무제품에서 예상되는 미세분자구조를 고려한 후에 산화방지제를 선택하여야 함에도 불구하고 응력완화실험이나 다른 유사한 고무배합물에서의 경험으로 정하지 않고 관습적으로 사용하는 것은 아주 어리석다. 한편 제조자의 연구결과로 구체화된 PE나 PP용 산화방지제의 선택은 과거 고무배합물의 경우와는 달리 거의 완벽한 조사후에야 이루어 졌던 것은 확실한 사실이다.

산화방지제는 무독성과 내구성(휘발성, 耐溶出性 등)이어야 한다. 오늘날에는 특히 독성을 고려하고 있다.  $\beta$ -naphthylamine의 방광암 유발가능說로 동물학적 완전조사를 자극시켰고 그 첫 예방법으로 사슬과피 산화방지제가 아민계에서 페놀계로 변화됐고, 휘발성을 감소시키고 또 耐溶出性을 증가시키기 위해 하나 이상의 벤젠고리를 가진 페놀을 사용하는 경향이 있어 왔다.

만약 산화방지제가 휘발성이거나 가황물로부터 쉽게 용출(또는 bloom)된다면 고무속에서는 제한된 기간만 유효할 것이다. 이들 산화방지제는 비록 일반적인 망목형성 없이 고무분자에 결합되었을지라도 망목결합 산화방지제로 간주된다.

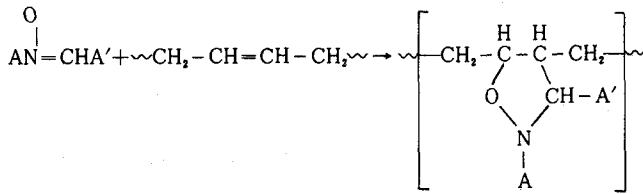
망목결합 산화방지제의 생산방법 중 한 예를 들면 다음과 같다.

- ① Nitrosoamine이 디엔고무와 반응되어 본질적으로 sec-alkylamino diphenylamine의 구조처럼 결합구조를 형성하는 "Ene반응"(Cain, 1968)<sup>23-24)</sup>:



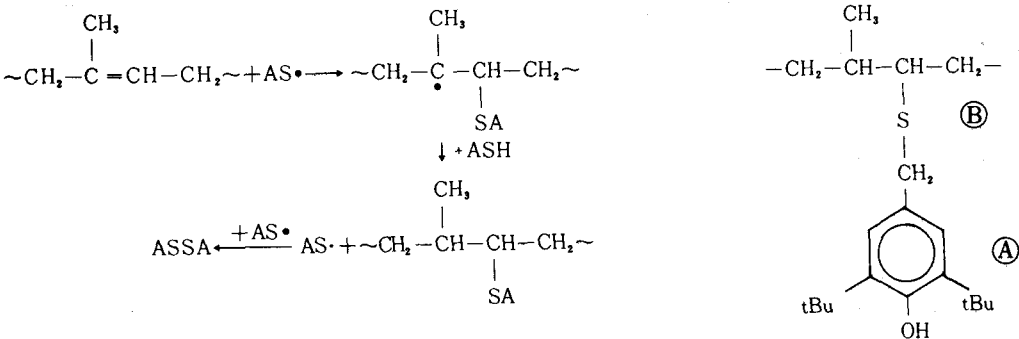
② Nitron류의 1, 3-cyclo첨가 (Smith, 1976)<sup>25)</sup>  
 (Scott, 1977)<sup>26)</sup>: 산화방지제의 활성성분은 A또

는 A'에서 일어나고 amino 또는 phenol 성분은 어느 것이나 그 특성을 유지한다.



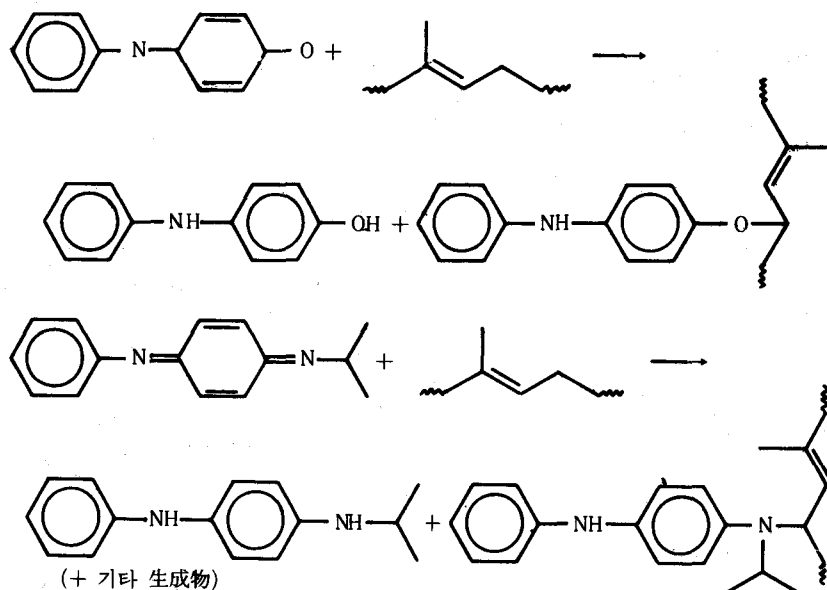
③ 자유라디칼의 첨가: 고무의 이중결합에 황이 결합된 페놀(SA)이 추가되는 메카니즘으로

설명된다 (Scott, 1977).<sup>26)</sup>



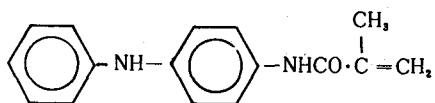
위 방법으로 合成된 생성물 중 몇몇은 자동협동효과 (autsynergistic effect)로 생각된다. 一 例로 사슬절단 산화방지제의 기능(A부분)과 과산화물 분해제의 기능(B부분)을 함께 가진 것이다.

고무결합 산화방지제의 또 다른 도입 방법은 N-치환 quinone imine류 또는 N, N'-2 치환 quinone dimine류가 고무의 모델화합물인 2-methyl pent-2-ene의  $\alpha$ -methylene 위치에 추가되는 것이 발견되었다 (Gelling과 Knight, 1977).<sup>27)</sup>



이들 생성물은 산화방지제 및 前加黃억제제로  
 共히 작용하는 것이 밝혀졌다.

④ 고무제조용 단량체와 비닐기를 함유한 산  
 화방지제와의 공중합 (Horvath, 1974).<sup>29)</sup>:



이것은 방향족아민과 아크릴로니트릴 또는 부  
 타디엔을 공중합시킨 것으로 이와같은 系는 어  
 느 정도 비유연성이며 천연고무에는 적용될 수  
 없다.

### 6. 내림, 산화 및 기계적화학반응

고무기술은 100년 이상이나 주로 내림공정과  
 가황공정연구에만 맴돌았다.

내림작업의 필요성은 NR가 고분자량이므로  
 그대로는 금형, 압출, 칼렌더링으로 성형되기  
 어렵다는 사실 때문이었다. 1820년대에 Hanco-  
 ck가 내림작업에서 기계적 전단력이 작용되어  
 내림고무의 성형이 용이해진다는 것을 발견했다.

약 50년전에 Busse (1932)<sup>29)</sup> 와 Cotton (1931)<sup>30)</sup>  
 은 각각 可塑化과정에는 산소가 필요하고 내림  
 작업으로 분자량이 적어진다는 것을 발견하였다.

Fig. 6에서 사슬절단속도는 2 반응곡선에서  
 낮은 온도에서는 온도 의존성이 없고 높은 온도  
 에서는 화학반응이 예상되는 온도 의존성이 우  
 세한 것으로 나타난다.

1931년 Staudinger와 Bondy<sup>31)</sup>는 저온 내림에  
 는 전단력에 의하여 분자가 절단된다는 선견지  
 명적 제안이 있는 후 1940년에 Kauzman과 Eyr-  
 ing<sup>32)</sup>은 저온 내림에는 사슬의 C-C 결합이 자

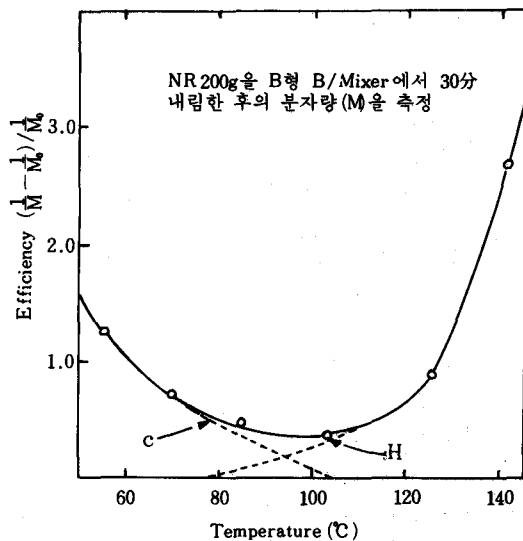


Fig. 6. 내림작업에 대한 온도의 영향<sup>33)</sup>

유라디칼적 직접 분리가 일어난다는 가설을 표현했다.



그후 1952년에 Pike와 Watson<sup>33)</sup>이 기계화학적 메커니즘의 실험증거를 제공했다.

그 증거는 다음과 같이 요약될 수 있다.

① 내림공정의 온도의존성 陰數는 사슬절단시 점도의 감소로 剪斷應力(일정 전단속도에서)을 감소시킨다는 사실과 일치한다.

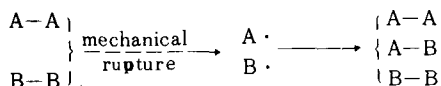
② NR의 경우 평균분자량을 약 70,000 이하로 감소시키는 것은 어렵다. 즉 ①과 같은 이유로, 저분자량을 더 낮은 점도로 한다는 것은 적절한 전단응력의 작용을 방해하기 때문이다.

③ 산소가 없을 때는 라디칼이 사슬전이 반응으로 재결합이 예상되므로 분자량의 큰 변화는 없다. 반면에 산소의 존재하에서는 라디칼 R·은 산소와 반응하여 재결합할 수 없는 RO· 또는 ROO·를 형성하게 될 것이고 따라서 분자량의 감소가 일어난다. 이것은 천연고무에서 발견되었다.

④ 산소가 없을 경우 thiophenol과 같은 라디칼 수용체를 첨가한 내림작업은 분자량 한계값 약 70,000보다 더 감소시킬 수 있음은 산소의 영향과 유사효과를 갖는다.

⑤ 생성라디칼은 실제 절단된 고분자사슬이라는 최종 확신은 매우 감도 높은 라디칼 수용체를 사용함으로써 증명되었다. 즉 사용된 라디칼 수용체는 방사성황 S<sup>35</sup>를 label한 1, 1'-dinaphthyl disulphide와 1, 1'-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH)이었다(Agrey, 1956)<sup>34)</sup>

저온내림이 분자 절단으로 개시된 화학반응이라는 설명은 곧 "mechanochemistry of polymer" 학문의 발전을 촉진시켰다. 기계적 절단이라는 한 예측으로는 만약 두 고분자 A-A와 B-B가 함께 내림되었다면 라디칼 A·와 B·가 형성될 것이고 그중 일부는 재결합되어 block interpolymer를 형성할 것이다.



내림이 진행될 수록 형성되는 블록 공중합체는 증가될 것이고 블록의 길이는 형성된 block interpolymer역시 기계적절단에 증속될수록 감소할 것으로 기대된다.

기계적 내림작업 중에 발생된 고분자 라디칼은 새로운 고분자화의 개시지점으로 될 수 있고 단량체로 존재할 수도 있다. 또 단량체는 직접 기계적으로 발생된 라디칼 또는 既生成 라디칼이 고분자사슬에서 수소원자를 추출하므로써 생성된 라디칼에 부가되게 된다. 따라서 사슬중의 어떤 지점에서 자유라디칼을 발생하게하거나 발생할 수도 있을 것이다. 이 개시점에서의 고분자成長은 결국 分枝 polymer를 형성할 것이다.

폴리부타디엔 및 관련 공중합체들은 폴리이소프렌과 같은 분해는 일어나지 않는다. 다시말하면 보다 고분자량인 고무나 S-B-S형 triblock공중합체에서는 사슬의 절단은 의심할바 없이 일어나지만 순(net)변화는 관찰되지 않는다. 이것은 라디칼이 재결합하거나 사슬전이에 의한 고분자 반응이 폴리이소프렌에서와 같이 라디칼이 산소와 반응하는 것보다 반응성이 낮기 때문이다.

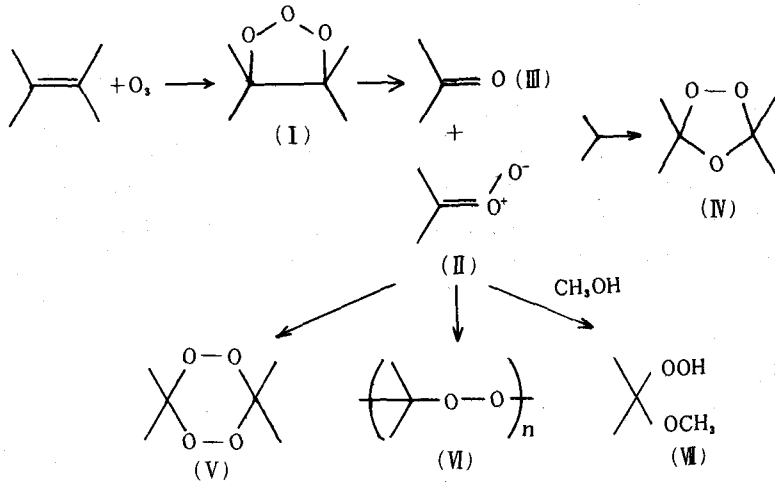
고온내림에서는 단순한 산화과정이라고 한때 고려되었지만 mechanochemical적 반응에도 영향을 받는다는 것이 현재 신임되고 있다(Kuzminskii, 1966)<sup>35)</sup>. Mechanochemical적으로 발생된 비교적 적은 수의 자유라디칼은 자동산화과정의 개시단계를 제공한다. 100°C에서 내림된 NR의 산화는 150°C에서 기계적 작용없이 산화된 고무보다 더 빨리 산화되었다(carbonyl group의 발전으로 증명됨).

고무 가황물은 노화 중에도 mechanochemical 과정이 일어난다는 증거가 있다.<sup>35)</sup>

## 7. Diene고무와 오존과의 반응

오존은 실제 모든 유기화합물과 반응하며 반응속도는 파라핀계보다는 올레핀계에서 더욱 빠르다.

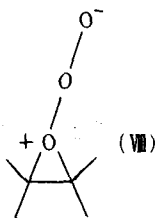
올레핀과 오존과의 반응메커니즘은 아래와 같이 요약된다. (Criegee, 1951, 1954~5)<sup>36-38)</sup>



Criegee의 제안에서 초기생성물은 molozonide 구조로도 알려진 1,2,3-trioxolane 구조 (I)로 되고 이것은 다시 분해되어 兩性이온 (zwitterion) (II)과 카르보닐화합물 (III)로 된다. 분해생성물 (II)와 (III)은 대부분의 경우 재결합되어 안정한 ozonide (IV)가 된다. 반응성용매인 methyl alcohol의 존재하에서 methoxy-hydroperoxide (VII)가 생성될 수 있고 또 다른 가능한 반응으로 zwitter ion의 二量反應으로 diperoxide (V), peroxide (VI)가 생성된다.

오존-올레핀 반응에서 Criegee 제안을 설명할 수 있는 증거들 중에서 다음을 예측할 수 있다.

① NMR에서 어떤 경우에는 초기 생성물이 소위  $\alpha$ -구조 (VIII)로 나타나지만 초기 內轉物 (adduct附加生成物)이 trioxolane 구조 (I)를 갖는다는 것을 명시 한다.

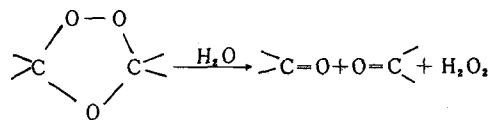


② 만약 外來 알데히드가 반응계에 도입된다면 外來 알데히드와 合體되는 형태의 ozonide (IV)가 생성된다. 이것은 zwitter ion (II)의 존재하에서 예측될 수 있는 점이다.

③ Criegee 메카니즘에 의하면 비대칭성 올레핀은 2개의 다른 zwitter ion과 2개의 다른 카르보닐화합물을 생성할 수 있음이 틀림없다. 이들이 구조적으로 3가지 다른 형태 (IV)의 ozonide를 형성할 수 있음은 이론적으로도 가능하며 또 몇가지는 적절한 반응조건하에서는 3가지 ozonide가 생성되어 현재 발견되어 왔다.

또 criegee 메카니즘은 어떤 실험적 결과를 나타내지 못했다. 예로서 cis- 및 trans-올레핀은 cis/trans비가 다른 ozonide를 생산한다. 또 criegee 메카니즘은 一群의 반응경로를 마련했지만 유일하지 않고 다른 메카니즘도 작용할 수 있다 (예로서  $\sigma$ 內轉物 (VIII)이 포함)는 제안에 이르렀고 이와 관련하여 外來의  $\text{O}^{18}$ 로 label된 알데히드를 반응에 도입한 것은 때로는 혼란되더라도 흥미있는 자료를 제공해왔다. (Murray, 1972)<sup>39)</sup>

Ozonide는 NR을 오존에 노출시켰을 때 ozonide 형태로는 잘 관찰되지 않는다. 이것은 계속되는 가수분해와 환원에 의한 분리반응 때문이다.



이 반응은 Harries의 ozonolysis 실험 때부터 알

려져 왔지만 아주 뒤에 Newton (1945)<sup>40)</sup> 이 대기 중의 오존(농도 0~100pphm에서만 정상적으로 일어날 수 있는데)이 고무의 응력균열(stress cracking)에 活性요인임을 밝혔다. 이것은 고무가 伸張應力하에서 응력방향의 수직방향으로 형성된 균열로 특정지워진다. 이와 관련하여 오존에 노출된 無應力고무나 연속응력을 받고 있을 때는 균열이 발생되지 않는다는 것은 주목할 일이었다.

오존균열은 표면에 금이 나고 따라서 새로운 고무면이 오존공격에 노출되는 비탄성 ozonide의 형성으로 비롯된다는 것이 널리 제안된다.應力은 균열부에 집중되므로 높은 응력에서는 많은 수의 균열이 형성되고 그들간의 상호간섭으로 균열끝에의 응력집중이 감소된다. 따라서 균열깊이는 얕다. 낮은응력(약 5%)에서는 적은 수의 균열로 인하여 균열끝에 높은 응력의 집중으로 깊이가 깊은 균열이 형성된다. 따라서 변형이 적은 고무에서 균열절단은 甚하다.

오존균열의 물리학도 폭넓게 연구되었다. (Braden과 Gent, 1960, 1962)<sup>41)</sup>

디엔고무의 균열성장 속도는 미세구조 보다 Tg나 분자운동성에 더 의존된다. 그러므로 부틸고무는 실온에서 내오존성이 좋지만 비교적 높은 Tg를 가지고 있으므로 NR배합물의 20°C 때의 균열성장속도와 상당하는 값이 50°C 때에 나타난다. 고분자의 사슬 유동성을 부여하는 가소제, 연화제의 사용은 곧 균열성장 속도를 증가시킨다. 가교된 guttapercha는 실온에서는 내균열성장성이 아주 우수하지만(결정화도에 관련될) 높은 용점 이상의 온도에서는 NR와 필적하는 속도로 진행되며 CR의 균열성장속도는 일반적으로 매우 낮다. 따라서 할로젠 함유 diene고무는 분자구조상으로 내오존성이 좋은 것이다.

### 7.1 오존열화방지제

왁스의 사용은 사실상 약 1881년으로 되돌아간다. 천연 고무에서 파라핀 왁스는 아주 빨리 bloom되며 flake狀으로 떨어지는 경향이 있는 반면에 미세 결정 왁스는 bloom속도가 아주 늦다는 것이 발견되었다. bloom확산 속도는 고무마

다 어느정도 다르기 때문에 왁스 blend가 발전되어 왔으며 왁스의 주 기능이 고무에 물리적으로 보호막을 제공하고 따라서 오존 공격을 막는다는 것은 거의 의심의 여지가 없는 것처럼 보인다. 그러나 그 보호막이 靜的에서는 아주 효과적이거나 動的에서는 보호막이 파괴되므로 고무는 오존의 공격을 받기 쉬워진다.

왁스가 다년간 사용되다가 어떤 치환된  $\gamma$ -phenylene diamine과 그리고 특별한 가지달린 alkylaryl- $\alpha$ -phenylene diamine은 어떤 경우 동적응용에서도 매우 효과적이었다는 것이 발견되었고 (Taley, 1939)<sup>42)</sup> (Shaw, 1954)<sup>43)</sup> 이 물질들은 고무와 화학적으로 반응하여 오존공격을 방지함이 알려졌을 때 오존열화방지제(antiozonant)로 명명되었다. 수많은 물질들이 antiozonant 활동성을 보인다고 보고되어져 왔지만 치환된  $\alpha$ -phenylene diamine이 탁월한 위치를 차지해 왔다. 왁스와 이들 diamine계 antiozonant의 혼합은 협동적 효과를 나타낸다.

현재로서는 믿을만한 antiozonant들의 작용 메커니즘은 없고 노화방지제가 고무의 표면 또는 그 가까이에서 작용한다는 것은 역시 의심이 없는 것으로 나타나며 그 지지를 받아온 4가지 주요 이론은 다음과 같다.

① antiozonant가 표면으로 확산되어서 화학적 반응에 의하여 존재하는 ozone을 어느 정도 중성화하거나 捕捉한다는 捕捉說.

② antiozonant가 표면에 확산되므로 고무위에 보호막을 형성한다는 보호막說: 이 설의 개선은 antiozonant-ozone반응 생성물이 바로 효과적인 매개물일 수도 있다는 것을 제안한다.

③ 절단된 사슬 말단이 antiozonant를 통해서 서로 합쳐진다는 재 결합 과정

④ antiozonant가 초기 반응 생성물과 반응하여 높은 응력과 깨지기 쉬운 ozonide의 생성을 방해하는 견제설.

또 捕捉이론에 대한 주된 반대 이론은 다음과 같다.

① 오존에 대한 dialcyl selenide와 같은 시약은 반응성이 매우 큰 효과적인 antiozonant가 못된다.

② antiozonant로 표면 보호된 고무는 보호되지 않는 고무보다 오존 흡수 속도가 초기에는 훨씬 빠르나 순차적으로 훨씬 늦어진다. (Erickson, 1959)<sup>40</sup> 捕捉說에서는 antiozonant로 표면보호된 고무와 표면보호되지 않은 고무의 오존흡수율이 같을 것으로 예상할 수 있다.

③ antiozonant의 첨가 양을 증가시킨다고 해서 언제나 오존열화방지효과가 증가되지는 않는다.

보호막설에 대한 반대의견은 다소 명백하지 않다. Murray (1972)<sup>39</sup>는 만약 막이 antiozonant 또는 오존화된 antiozonant로만 구성된다면 그것이 관찰되는 기간 내에 그러한 막을 형성하기 위해서 어느 정도 비현실적인 확산의 속도가 가정되어야 한다고 기술하였고 한편 Andries(1975)<sup>45</sup> 등은 attenuated total reflectance spectroscopy로 오존화된 천연고무 배합물의 표면을 연구한 바 본이론 (捕捉 이론을 문제삼는것 때문에)과는 일치하지만 재결합 과정과 견제설과는 일치하지 않는 결과를 얻었다.

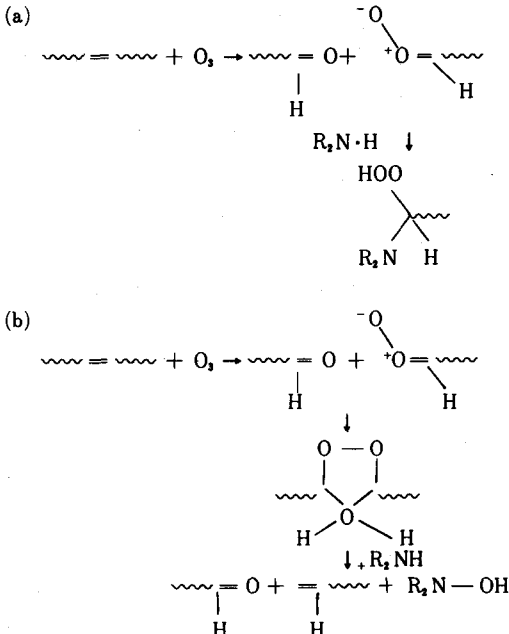
견제설 (Loan 등, 1968)<sup>46</sup> 등은 매력적인 점이 많다. 아민은 오존반응 생성물로 zwitter ion 또는 ozonide가 생성되자마자 곧 그것과 반응할 것이

고 따라서 표면에 비탄성적인 modulus층의 형성을 방지하거나 균열끝에 층을 형성한다는 것을 제안하였다.

또 어떤 연구자는 몰도 아민과 비슷하게 생성된 ozonide를 분해 제거시켜 오존열화방지작용을 한다는 추론을 제안하고 있는가 하면 또 어떤 연구자는 Moist ozone을 사용하면 가황물의 표면에 보호막이 형성된다고 주장하기도 한다.

## 참고 문헌

- 1) Barnard, D., Bateman, L., Cunneen, J. I. and Smith, J. F., Contribution to *The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances* (Ed. L. Bateman), *Applied Science*. London (1963)
- 2) Shelton, J. R. and Cox, W. L., *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 816 (1954) ; *Rubber Chem. Technol.*, **27**, 671 (1954)
- 3) Pederson, C. J., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 924 (1949)
- 4) Bolland, J. L. and Hughes, H., *J. Chem. Soc.*, 492 (1949)
- 5) Bevilacqua, E. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5394 (1955) ; *J. Org. Chem.*, **21**, 369 (1956)
- 6) Brill, W. F. and Barone, B. J., *J. Org. Chem.*, **29**, 140 (1964)
- 7) Golub, M. A., Hsu, M. S. and Wilson, L. A., *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 953 (1975)
- 8) Bevilacqua, E. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2915 (1957)
- 9) Barnard, D., Cain, M. E., Cunneen, J. I. and Housman, T. H., *Edurard M. Bevilacqua Memorial Issue of Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 45, No.2 (April 1972).
- 10) Morand, J. L., *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 373 (1977)
- 11) Mayo, F. R., *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 614 (1960)
- 12) Dunn, J. R. and Scalan, J., Chapter 18 of *The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances* (Ed. L. Bateman), *Applied Science*, London (1963)
- 13) Horikx, M. M., *J. Polymer Sci.*, **19**, 445 (1956)





- 14) Bevilacqua, E. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5364 (1958)
- 15) Cunneen, J. I., *Rubber Chem. Technol.*, **41**, 182 (1968)
- 16) Bell, C. L. and Tiller, R. F., *J. Appl. Polymer Sci.*, **11**, 1289 (1967)
- 17) Percy, E. J., *University of London*, Ph. D Thesis, (1964)
- 18) Houseman, T. H., "
- 19) Bell, C. L. M. and Cunneen, J. I., *J. Appl. Polymer Sci.*, **11**, 2201 (1967)
- 20) Campbell, D. S., *J. Appl. Polymer Sci.*, **13**, 1013 (1969)
- 21) Dunn, J. R. and Scanlan, J., *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 160 (1961)
- 22) Colclough, T., Cunneen, J. I. and Higgins, G. M. C., *J. Appl. Polymer Sci.*, **12**, 295 (1968)
- 23) Cain, M. E., Knight, G. T., Lewis, P. M. and Saville, B., *Rubber J.*, **150**, 10 (1968)
- 24) 허동섭, 고무학회지, **21**(2), 144 (1986)
- 25) Smith, K. V., *University of Aston*, Ph. D Thesis (1976)
- 26) Scott, G., International Rubber Conference, Brighton, England. (May 1977). (Preprints by Plastics and Rubber Institute, London.)
- 27) Gelling, I. R. and Knight, G. T., *ibid*
- 28) Horvath, J. W., Burdon, J. R., Mayor, G. E. and Naples, E. J., *Appl. Polymer Symp.*, **25**, 393 (1974)
- 29) Busse, W. F., *Ind. Eng. Chem.*, **24**, 140 (1932)
- 30) Cotton, F. H., *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **6**, 487 (1931)
- 31) Staudinger, H. and Bondy, H. F., *Rubber, Chem. Technol.*, **5**, 278 (1932)
- 32) Kauzman, W. and Eyring, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 3113 (1940)
- 33) Pike, M. and Watson, W. F., *J. Polymer Sci.*, **9**, 229 (1952)
- 34) Ayrey, G., Moore, C. G. and Watson, W. F., *J. Polymer Sci.*, **19**, 1 (1956)
- 35) Kuzminskii, A. S., Chapter 3 of *The Ageing and Stabilization of Polymers*, (English Translation Elsevier Amsterdam—London—New York (1971).)
- 36) Criegee, R., Paper Present at 120th meeting *Am. Chem. Soc.*, Sept. 1951
- 37) Criegee, R., Blust, G. and Zinke, H., *Ber.*, **87**, 766 (1954)
- 38) Criegee, R., Kerckow, A. and Zinke, H., *Ber.*, **88**, 1878 (1955)
- 39) Murray, R. W., Chapter 5 of *Polymer Stabilization* (Ed. W. L. Hawkins), Interscience, New York (1972)
- 40) Newton, R. G., *J. Rubber Res.*, **14**, 27, 41 (1945)
- 41) Braden, M. and Gent, A. N., *J. Appl. Polymer Sci.*, **3**, 90, 100 (1960) : **6**, 449 (1962).
- 42) Tuley, W. F., *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 714 (1939)
- 43) Shaw, R. F., Ossefort, Z. T. and Touhey, W. J., *Rubber World*, **130**, 636 (1954).
- 44) Erickson, E. R., Berntsen, R. A., Hill, E. L. and Kusy, P., *Amer. Soc. Testing Mater.*, Spec. Publ. No. 229, 11 (1959)
- 45) Andries, J. C., Ross, D. B., and Diem, H. E., *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 41 (1975)
- 46) Loan, L. D., Murray, R. W. and Story P. R., *J. Inst. Rubber Ind.*, **2**, 73 (1968)