

Triazine Thiol 誘導體에 의한 1-Chlorobutadiene-Butadiene Copolymer 의 安定化效果에 관한 研究

柳徐善* · 山下晋三** · 白南哲***

*慶熙大學校 化學工學科

**日本 京都工藝纖維大學

***慶熙大學校 化學工學科

(1987年 2月 26日 接受)

A Study on the Stabilization Effects of 1-Chlorobutadiene- Butadiene Copolymer by Triazine Thiol Derivative

Chong-Sun YOO, S·YAMASHITA and Nam-Chul PAIK

*Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University

**Department of Chemistry, Kyoto Institute of Technology

***Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University

(Received on February 26, 1987)

ABSTRACT

In this study, as one of the developing ways of the functional elastomer, improvement of the functionality of CB-BR was attempted through stabilization.

At first the stabilization effect of CB-BR and the concentration dependency in CB-BR were determined. Then, triazine thiol derivative(BPTT) was synthesized by reacting p-aminodiphenylamine with cyanuric chloride. Further the functional mechanism and the effects of the antioxidants were investigated using BPTT together with other various antioxidants in liquid and solid states.

The results obtained are as follows:

1) The aging of CB-BR depended on the concentration and temperature. Thus, at a low temperature of 50°C, the aging proceeded with gel formation; at high temperature above 100°C and in above 4wt% concentration, the aging occurred by the formation of gel. And in concentrations below that, the aging proceeds with a decomposition caused

by oxygen attacked to elastomer molecules.

2) The effect of antioxidation of CB-BR in the liquid state was at it's best when the MBIZ and BPTT were used at 110°C, 4hrs after the oxidation.

3) The effect of antioxidation of CB-BR in the solid state was the best choice the simultaneous use of NDBC and BPTT at 50°C, 30days after the oxidation.

I. 緒 論

高分子材料는 광범위하게 이용되고 있으며人間生活과도 不可分의 關係에 놓여 있다. 그리고 새로이 要求되는 다양한 性質을 가진 高分子材料에 대한 研究가 활발히 이루어지고 있으며 그중 하나인 고무에 대하여도 많은 研究開發이 進行되어 最近 數10年 동안에 耐油性이 優秀한 nitrile系 고무와 耐熱耐寒性이 優秀한 silicone고무等 特殊彈性體의 合成이 이루어 졌다.

그리고 polybutadiene과 styrene-butadiene 共重合 고무等의 범용 고무는 그 用途의 擴大와 더불어 改質이 要求되어 왔는데 그 解決策으로서 合成폴리머에 活性 作用基를 導入하고 이 作用基를 利用하므로써 改質 또는 새로운 機能性을 附與하는 方法이 크게 注目되어 왔다.

山下等¹⁾이 乳化重合으로 얻은 1-chlorobutadiene-butadiene copolymer (이하 CB-BR 이라 함)는 allyl位에 活性鹽素를 갖고 또한 그 活性鹽素가 重合中이거나 保存中 加水分解되어 生成한 水酸基를 가진 反應性이 豊富한 폴리머이다.

CB-BR은 二重結合, allyl位의 活性鹽素, 3, 4結合의 鹽素, 그리고 水酸基를 作用基로서 가지고 있는 多機能性 폴리머이기 때문에 이들 作用基를 利用한 여러가지 機能化가 이루어져 왔다^{2~8)}.

山下等⁷⁾은 CB-BR 中の 1-chlorobutadiene 單位의 約 60%를 차지하고 있는 鹽素가 活性鹽素에 해당하고 그 鹽素를 diethylthiocarbamate 基로서 置換함으로써 熱安定性이 向上된다는 사실과, 180°C 以上에서 diethylthiocarbamate 基가 脫離하는 CB-BR의 改質에 對하여 報告하였다.

한편 또 다른 報告에서는 2-mercaptoimidazole에 의한 架橋⁹⁾, 各種 amine에 의한 架橋¹⁰⁾, bisepoxy 化合物 - 酸無水物에 의한 架橋¹¹⁾ 등과 그 밖에도 水酸基를 利用한 thiolignin의 補強 등이 이루어져 反應性이 豊富한 새로운 폴리머라는 것이 밝혀졌으며 이에 關한 많은 研究報告가 있다^{12~16)}.

그러나 이러한 CB-BR은 反應性이 豊富한 反面 室溫保存에 있어서도 酸化가 일어나 주로 三次元架橋點의 生成에 의한 不溶化 및 加工性의 低下로 말미암아 CB-BR을 機能化하는데 있어 커다란 問題點이 되고 있다.

따라서 CB-BR을 材料로써 利用하려면 폴리머의 初期特性을 유지시키는 것, 즉 폴리머의 安定化를 도모하는 것이 重要한 課題로 된다^{17~18)}. 한편 폴리머를 加工해서 製品化시키는데 여러가지 安定劑와 더불어 酸化防止劑를 配合함으로써 製品의 酸化老化를 防止하고 있다. 예를 들면 汎用 플라스틱의 하나인 polypropylene은 빛에 의해서 顯著하게 分解型酸化反應을 일으키지만 各種 安定劑를 加하므로써 初期性質을 繼續維持할 수 있다¹⁹⁾.

또 彈性體의 경우도 熱, 빛, 오존 등에 의해서 顯著하게 物性이 低下되며 이를 防止하기 위하여 여러가지 酸化防止劑가 使用되고 있으며²⁰⁾ 一般的으로 未加黃物의 老化現象은 그 原因이 酸化에 의한 것이라 생각되어 加黃物과 같은 形態의 酸化防止劑가 添加되고 있다.

그러나 CB-BR에 있어서는 活性鹽素에 起因해서 酸化가 일어난다는 報告도 있으며¹⁾ 또한 最近 CB-BR의 安定劑로써 triazine thiol 誘導體가 CB-BR의 酸化防止에 有効하다고 報告되어 있다²¹⁾.

本 研究에서는 機能性 彈性體 開發의 一環으

로서 먼저 一般彈性體와는 酸化의 形態 및 程度가 다른 CB-BR의 安定化를 企劃하여 CB-BR의 酸化에 있어서의 濃度依存性을 檢討하고 triazine thiol 誘導體인 2,4-bis(N'-phenyl-p-phenylenediamino)-6-thiol-1,3,5-triazine (以下 BPTT라 略함)을 合成하여 各 酸化防止劑와의 併用系에 대하여 溶液系, 固體系에서의 酸化促進試驗을 하여 그 作用機構를 檢討하였다. 酸化防止劑로서는 amine系, phenol系 등의 라디칼 受容形 酸化防止劑 7種과 黃系, 磷系 등의 過酸化物不活性化形 酸化防止劑 6種을 利用하였다.

2. 實 驗

2.1. 實驗材料

1) 試料 및 試藥

本 實驗에 使用한 試料 및 試藥은 다음과 같다.

○ CB-BR Latex

CB-BR latex은 東洋曹達(株)製를 使用하였으며 CB-BR은 CB의 1,4-構造에 起因한 活性鹽素(Cl*)와 또 이것이 重合하거나 保存할 때 加水分解해서 생긴 水酸基를 가지고 있다. CB-BR latex의 特性을 Table 1에 나타냈고 構造는 1과 같다.

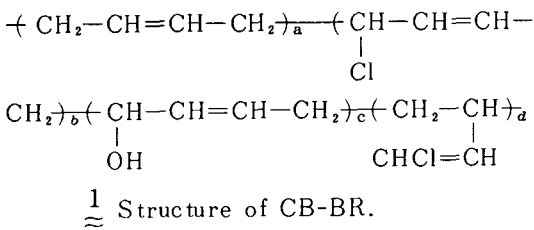


Table 1. Properties of CB-BR Latex

Total solid content(wt%)	19.2
PH	9
[OH] × 10 ⁴ (mol/g)	2.32
[Cl] _{active} × 10 ⁴ (mol/g)	0.80
[Cl] _{total} × 10 ⁴ (mol/g)	2.88

○ Butadiene rubber (BR)

CB-BR에 대한 control試料로서 旭化成(株)製의 DIENE NF 35R을 利用했다.

○ 2,4-Bis(N'-phenyl-p-phenylenediamino)-6-thiol-1,3,5-triazine (BPTT)

BPTT는 2)에 記述한 合成方法에 따라 cyanuric chloride와 p-aminodiphenylamine 등으로 合成하였다.

○ BPTT 合成用 試藥

BPTT 合成用의 cyanuric chloride, p-aminodiphenylamine 및 水黃化 나트륨(NaSH · xH₂O)은 和光純藥工業(株)製 特級 試藥을 使用하였다.

○ 酸化防止劑

BPTT와의 併用酸化防止劑로서는 大內新興化學(株)製의 各種 酸化防止劑를 利用하였는데 化學名 및 構造를 Table 2에 나타내었다.

○ 기타 試藥類

Toluene(市販特級試藥), o-Dichlorobenzene(市販特級試藥), Ethanol(GC用 特級試藥), Tetrahydrofuran(市販特級試藥)은 일반적인 方法에 따라 蒸溜精製하여 使用하였다.

2) 2,4-Bis(N'-phenyl-p-phenylenediamino)-6-thiol-1,3,5-triazine의 合成

BPTT의 合成은 Thurston²²⁾ 및 中村²³⁾의 方法에 따라서 다음과 같이 하였다. 먼저 攪拌裝置를 갖추고 있는 褐色 3口 플라스크에 THF 70ml를 넣고 cyanuric chloride 24.6g을 加하여 실온에서 溶解시켰다. 다음 플라스크를 얼음 / NaCl bath에 담그어 -2℃를 維持시켜 24.6g(0.133mol)의 p-aminodiphenylamine을 含有한 THF溶液 100ml를 約 50분에 걸쳐서 攪拌하면서 뷰렛을 통해 서서히 添加하였다. 添加가 끝나면 플라스크를 30℃의 bath에 옮겨담고 同一한 方法으로 24.6g(0.133mol) ADA·THF溶液 100ml를 添加한다. 所定時間 後 플라스크를 10℃로 冷却해서 30% NaOH 水溶液 27.9ml(NaOH 11.16g, 0.279mol)를 15분에 걸쳐서 다시 가한 후 PH test에 의해 中和되어 있는 것을 確認하였다. 그후 再次 30℃의 water bath에 담가 15分間 攪拌을 繼續하여 反應을 完結시키고 이 反應液을 濾過하여 固形物(NaCl)을 除去하였다. 濾液의 THF相을 分別깔때기에서 分離하고 蒸發器에서 濃縮하여 多量의 물속에 投入하였다.

Table 2. Antioxidants Used For CB-BR

Antioxidant	Code	Structure
1 2-Mercaptobenzimidazole	MBIL	
2 Zinc 2-mercaptobenzimidazole	MBIZ	
3 Nickel dibutyldithiocarbamate	NDBC	
4 Tributyl thiourea	TBTU	
5 Tris(nonylated phenyl)-phosphite	TNPP	
6 Dilauryl thiodipropionate	DLTP	
<u>Radical acceptor type</u>		
1 Poly 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline	PTDQ	
2 6-Ethoxy-1,2-dihydro-2,2,4-trimethylquinoline	EDTQ	
3 N, N'-Diphenyl-p-phenylenediamine	DPPD	
4 N-Phenyl-N'-isopropyl-p phenylenediamine	PIPD	
5 N-Phenyl-N'-(3-methacryloyloxy-2-hydroxypropyl)-p phenylenediamine	PMPD	
6 4,4'-Buthylidene bis(3-methyl-6-tert-butylphenol)	BMBP	
7 4,4'-Thio bis (3-methyl-6-tert-butylphenol)	TMBP	

水中에 分散한 THF를 充分한 攪拌에 의해 除去하고 固形物을 濾別하였다. 生成物을 減壓乾燥시켜 2置換 triazine (2, 4-bis (N'-phenyl-p-phenylenediamino)-chloro-1, 3, 5-triazine, B-PCT)을 얻었다. 이 BPCT 20g(0.045mol)을 前述한 反應器内에서 100ml의 dimethylformamide(DMF)에 溶解하고 이에 2倍量의 NaSH·H₂O 7.21g(NaSH 5.05g, 0.09mol)을 20ml의 蒸溜水에 溶解한 것을 加했다. 그리고 플라스크를 60℃의 water bath에 옮기고 3時間동안 攪拌하면서 反應을 完結시켰다. 所定時間이 지난 후 反應液을 濾過하여 固形分을 除去한 다음 多量의 물속에 投入하였다. 이 懸濁液을 10% 鹽酸으로 PH 4~5가 되게 調節한 후 析出物을 濾別水洗하고 室溫에서 眞空乾燥하여 BPTT를 얻었다.

2.2. 實驗裝置 및 實驗方法

1) 酸素吸收 實驗

精製CB-BR 5g을 75ml의 o-dichlorobenzene에 溶解하여 플라스크(容量 200ml)에 콘덴서, 6mm유리관, 20ml의 눈금 유리관 및 壓調節用 cock를 接속한 裝置를 利用하여 測定하였다. 壓調節用 液體는 n-amylalcohol을 利用하였으며 恒溫槽의 溫度는 110℃±0.1℃로 設定했다. 또 한 플라스크내의 壓은 液의 調整에 의하여 最初 또는 常時 一氣壓을 유지하였다.

2) CB-BR共重合體의 酸化에 있어서의 濃度 依存性 檢討

精製CB-BR을 Table 3의 각기 다른 상을 갖는 濃度로 調製한 다음 容量 100ml의 試驗管中

Table 3. Preparation of Sample

No.	CB-BR (g)	o-dichlorobenzene (ml)	Concentration (wt%)	State
1	3	0	100	Solid
2	5	5	43.4	Swelling
3	3.33	6.66	27.7	Swelling
4	2.5	7.5	20.3	Swelling
5	1	9	7.8	Swelling
6	0.5	9.5	4.0	Solution
7	0.1	9.9	0.8	Solution

에 공기분위기하에서 對入하였다. 다음 試料를 110℃의 恒溫槽中에서 보존하여 所定時間동안 酸化시킨 試料의 gel分率을 測定하였다. gel分率 測定은 所定量의 試料를 所定量의 톨루엔에 48時間 攪拌溶解한 후 #100mesh체로 濾過하여 #100mesh 不通過分의 乾燥重量을 溶解하기 前의 試料重量으로 나눈 값으로 式1에 따라 計算하였다.

$$\text{Gel fraction (\%)} = \frac{W_{\text{gel}}}{W_0} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

3) CB-BR의 安定劑 配合 效果

a) 溶液系에 의의 反應

i) 配合方法

BPTT 및 各種酸化防止劑 併用系를 Table

Table 4. Compound Recipe

(phr)

Code	Rubber	BPTT	Antioxidant
C1	CB-BR ^{a)}	100	none
C2	BR extracted stabilizer ^{b)}	100	none
C3	BR unextracted stabilizer ^{c)}	100	none
A1	CB-BR	100	3.82 ^{d)}
A2	CB-BR	100	1.91 ^{e)}
			Radical Acceptor type
A3		100	1.91 PTDQ 0.69 ^{f)}
A4			EDTQ 0.87 ^{f)}
A5			DPPD 1.04 ^{f)}
A6			P1PD 0.91 ^{f)}
A7			PMPD 1.31 ^{f)}
A8			BMBP 1.53 ^{f)}
A9			TMBP 1.43 ^{f)}
			Peroxide decomposer type
B1			MBIL 0.60 ^{f)}
B2			MBIZ 1.46 ^{f)}
B3			NDBC 1.87 ^{f)}
B4			TBTU 0.98 ^{f)}
B5			TNPP 2.76 ^{f)}
B6			DLTP 2.06 ^{f)}

a) [Cl*]=0.80×10⁻⁴ (mol/g)

b) Poly butadiene extracted stabilizer by toluene

c) DIENE NF-35R

d) [BPTT]/[Cl*]=1.0

e) [BPTT]/[Cl*]=0.5

f) [BPTT]/[Cl*]=0.5 and [Antioxidant]/[Cl*]=0.5

4에 따라 CB-BR에配合하였다.配合은 *o*-dichlorobenzene에酸化防止劑 또는 BPTT를 완전히溶解한 후 CB-BR을溶解시켜試料로하였다.

b) 固體系에서의反應

i) 配合方法

BPTT 및 名種酸化防止劑의 併用系를 Table 4에 따라 CB-BR에配合하였다.配合은 two roll open mill에서 회전비 1:1.4, 溫度 20~25°C로 유지하고 회전속도는 24rpm이 되도록 하여 혼합하였다.

c) Gel分率測定

各種酸化防止劑를配合한 CR-BR 0.5g을容量 30ml의 褐色試料管에 넣어서 밀봉하였다.이것을 50°C의 기름 중탕에 浸漬하고 所定時間後 꺼내 酸化促進試料로써 使用하였다. 이酸化試料를容量 100ml의 試料管에 100ml의 벤젠과 함께 넣어 48시간 교반한 후 #100mesh 체를 利用하여 濾過 乾燥한 후 gel分率을 구해 各種酸化防止劑의 安定化 效果를 檢討하였다.

3. 結果 및 考察

1. CB-BR의 酸化 特性

活性鹽素의 濃度가 다른 2種의 CB-BR 및 BR의 *o*-dichlorobenzene 溶液을 酸素吸收裝置를 利用하여 110°C 酸素雰圍氣下에서 測定한

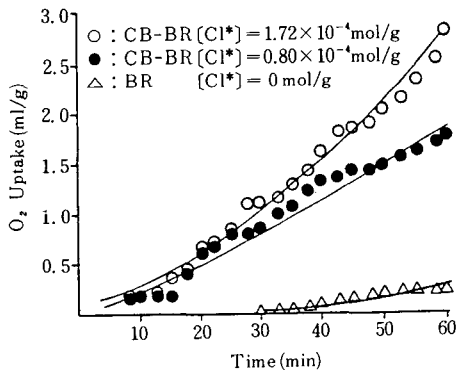


Fig. 1. O_2 absorption of rubber/*o*-dichlorobenzene solution (4.86wt %) at 110°C under O_2 .

酸素吸收速度를 Fig. 1에 나타내었다. BR에對하여는 最初 30분까지는 거의 酸素吸收은 일어나지 않았지만 CB-BR에 대하여는 顯著한 吸收現象이 나타났으며 活性鹽素의 濃度가 클수록 酸素의 吸收速度는 크게되었다. 또 最初 15분까지는 溶液의 蒸氣壓 때문에 酸素吸收速度의 測定이 不可能하여 各試料의 溶積補正 曲線으로 부터 推測되었다.

Fig. 2에는 活性鹽素의 濃度와 初期酸素吸收速度와의 關係를 나타내었다. 酸素吸收量은 活性鹽素濃度의 증가와 더불어 거의 直線적으로 증가하지만 같은 實驗을 窒素雰圍氣에서하였을 경우에는 전혀 吸收現象은 나타나지않았다. 그리고 酸素吸收速度가 BR에 비하여 CB-BR쪽이 현저히 빠른것은 酸素存在下에서는 CB-BR 中에 peroxide radical 또는 hydroperoxide가 多量으로 生成되기 때문이라 생각된다.

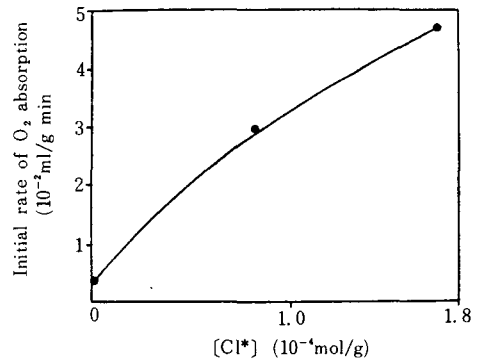


Fig. 2. Effect of concentration of active Cl in CB-BR on initial rate of O_2 absorption.

Fig. 3에 같은 條件下에서 CB-BR 및 BR의 *o*-dichlorobenzene/toluene 溶液中에서 시간에 따른 粘度變化에 대해서 나타내었다. CB-BR과 BR은 모두 粘度가 시간이 흐름에 따라 低下되지만 BR의 경우는 最初 30분까지는 큰 粘度의 低下는 보이지 않다가 그 이후 급격하게 低下하였다. 이와 같은 現象은 다음과 같이 그 原因을 해석할 수가 있을 것이다. 즉, BR의 特性으로서 酸化로 인한 架橋反應이 일어나 彈

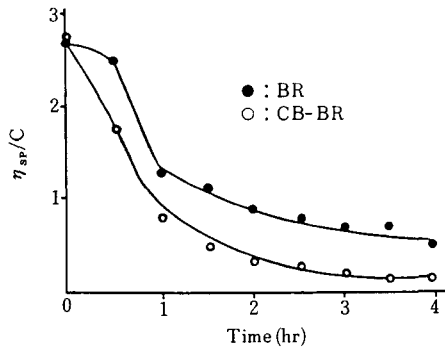


Fig. 3. Viscosity lowering of rubber-o-dichlorobenzene solution (2.97wt %) at 110°C under O₂

性體의 表面에 딱딱한 樹脂層이 생기고 樹脂層은 더 이상 酸素의 공격이나 分解生成物의 脫出을 방해하게 되어 熱分解反應을 지연시키게 되며 한편 이 樹脂層은 臨界點을 지나면 급속히 分解하게 된다^{24,25}). 또한 BR의 sheet 狀態, 70°C에서의 酸素吸收速度는 최초 5時間까지는 吸收가 거의 없으나 그 이후 급격히 증가하며 130時間 程度에서 吸收量 極大가 되며 그 이후부터는 다시 吸收速度가 급격히 감소하여 200時間 이상이 되면 거의 吸收가 일어나지 않으며 같은 實驗을 90°C에서 行했을 경우는 吸收速度와 吸收量의 極大만 빨라질뿐 같은 양상을 갖는다는 보고도 있다²⁶).

CB-BR의 경우는 多作用成 彈性體이기 때문에 初期酸素吸收速度가 BR보다 월등히 크나 시간이 經過할수록 일정치를 가리키게 되어 결국 BR과 같은 양상의 吸收速度를 나타

Table 5. The characteristics of CB-BR solution after aging

		T0	T120	T240
η _{sp} /C	CB-BR	2.72	0.32	0.16
	B R	2.64	0.88	0.48
[η]	CB-BR	2.47	0.32	0.14
	B R	2.50	0.72	0.26
M _v × 10 ⁻⁵	CB-BR	4.24	0.045	0.007
	B R	4.36	0.27	0.03
Huggins constant(K)	CB-BR	0.52	0.12	12.75
	B R	0.28	3.86	40.68

낼 것이라 생각되어진다.

Table 5에 時間變化에 따른 粘度와 酸化後 彈性體의 特性을 나타내었다. 여기에서 M_v, k는 다음 式을 利用하여 算出하였다.²⁷⁾

$$[\eta] = kM_v^a \dots\dots\dots (2)$$

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + ac \dots\dots\dots (3)$$

$$K = \frac{a}{[\eta]} \dots\dots\dots (4)$$

이 系에서 CB-BR의 경우 k와 a值가 없기 때문에 BR의 值를 利用하였다.²⁸⁾ Huggins 定數는 polymer의 分岐度와 關係가 있다고 報告되어 있지만²⁹⁾ 여기서는 데이터가 一定하지 않아서 좋은 結果를 얻지 못하였다. 그러나 [η] M_v은 酸化時間과 더불어 減少하였다. 以上の 結果로부터 BR보다 CB-BR이 酸素의 공격을 받기 쉽고 또한 活性鹽素의 濃度가 큰쪽이 酸素에 보다 민감한 것을 알았다.

이와같이 一般彈性體와는 酸化特性이 현저하게 다른 CR-BR의 酸化特性을 檢討하는 데는 促進酸化의 條件이 重要한 因子라 생각되어진다. Table 6에는 CB-BR을 促進酸化시킬 경우의 濃度依存性을 Table 3에 따른 配合으로 各種 濃度로 調製한 CB-BR을 110°C 空氣中에서 3時間 促進酸化시켜 얻은 結果를 나타내었다.

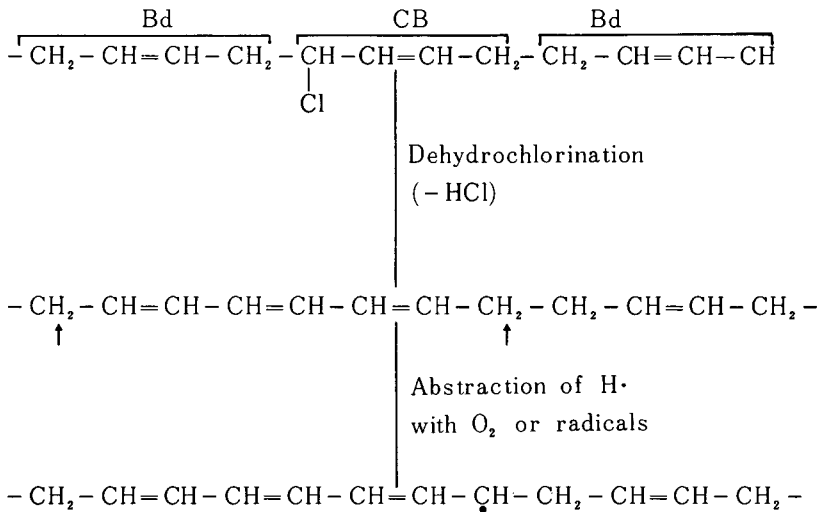
Table 6로부터 알 수 있듯이 高濃度에서 酸化시킨 것은 gel粉의 形成率이 높고 濃度 4% 以下の 溶液狀態에서는 gel粉率이 낮았다. 그러나 膨潤狀態에서는 濃度가 클수록 gel粉의 形成率이 높게 되었다. 이는 110°C 程度의 高温 低濃度에 있어서 CB-BR을 酸化시킨 경우 고무分子의 分解에 의해 酸素가 浸透하고 酸素

Table 6. Data of Gel-fraction

No.	Concentration(%)	Sample Weight(g)	Gel Weight(g)	Gel(%)
1	100	1	0.7321	73.21
2	43.4	1	0.3551	35.51
3	27.7	1	0.3648	36.48
4	20.3	1	0.2785	27.85
5	7.8	0.5	0.0092	18.4
6	4.0	0.2	0.0023	1.15
7	0.8	0.0064	0.0005	0.78

의 浸透程度 즉 酸化도를 粘度測定에 의해 評價할 수 있으나 이 경우 溶媒와 彈性體분자와의 濃度依存性때문에 濃도가 크면 gel이 生成된다 생각된다. 한편 CB-BR은 butadiene rubber와 같이 硬化型 劣化를 일으키고 butadiene rubber보다 용이하게 酸化하며 CB-unit의 存在가 酸化의 開始點으로 되고 있다.¹⁾

CB-BR中 CB unit의 濃도는 約 5mol% 以下の 낮은 濃度이기 때문에 CB를 包含하는 triad의 大部分이 Bd-CB-Bd로 될 것이라 豫想되며 이 Bd-CB-Bd triad의 劣化機構를 다음과 같이 나타낼 수 있다.



먼저 Bd-CB構造에 있어서 allyl位의 活性鹽素가 脫離하고 共軛 triene이 형성된다. 이 共軛 triene의 兩側 allyl位에 있는 proton은 極히 活性를 띠며 酸素나 過酸化物로 容易하게 떨어져나와 主鎖에 radical을 生成한다. 이와 같은 共軛 triene의 形成이 butadiene rubber보다도 현저하게 나타나는 CB-BR의 酸化의 원인이라 생각된다.

따라서 CB-BR의 酸化는 濃度條件에 따라 다음의 두가지로 나눌 수 있다고 생각된다. 첫째, gel生成에 의한 劣化, 둘째, CB-BR分子의 分解에 起因한 劣化이다. 低温에서 酸化시킬 경우는 주로 gel生成에 의해서 CB-BR이 劣化되며 高温에서 酸化시킬 경우라도 濃도

가 크면 gel이 生成되므로서 粘度測定과 같은 濃도를 變數로 한 測定方法은 適當하지 않다고 생각되며, 또 低濃度 高温에서 酸化시키는 경우는 고무 分子의 分解에 起因한 粘度의 저하가 일어나기 때문에 粘度測定에 의한 劣化도의 評價가 可能하다는 사실을 알게 되었다.

따라서 CB-BR의 酸化劣화에 있어서는 濃도의 依存性이 있으며 CB-BR의 酸化劣化度 評價는 50℃ 程度의 低温에서 酸化시킬 경우는 gel粉의 測定, 100℃ 程度의 高温 低濃度에서 酸化시킬 경우는 粘度測定에 의해 酸化도를 評價할 수 있다고 생각된다.

2. 安定劑配合에 따른 CB-BR의 安定化 效果

1) 溶液系에서의 反應

Fig.4에는 radical acceptor type antioxidant와 BPTT 併用試料의 粘度의 保持率을, Fig.5에는 peroxide decomposer type antioxidant와 BPTT 併用試料의 粘度의 保持率을 各各 나타내었다. Fig.4로 부터 BPTT와 各種 radical acceptor type 酸化防止劑와의 併用系는 一部를 除外하고 BPTT單獨 配合系보다 併用系쪽이 低下率이 낮게 되었지만 큰 차이는 없었다. 즉, N, N'-diphenyl-phenylenediamine (DPPD), N-phenyl-N'-isopropyl-p-

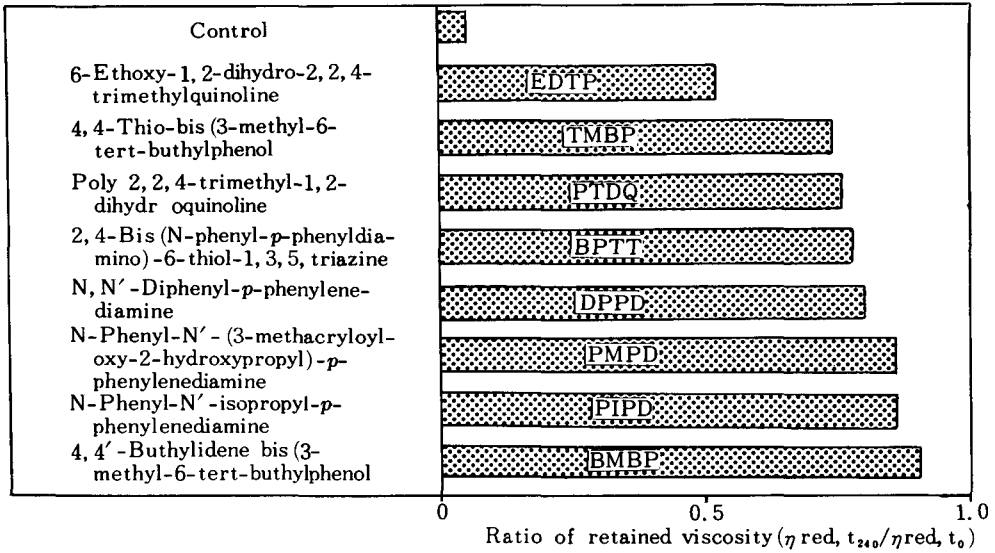


Fig. 4. Effect of radical acceptor type antioxidant on CB-BR.

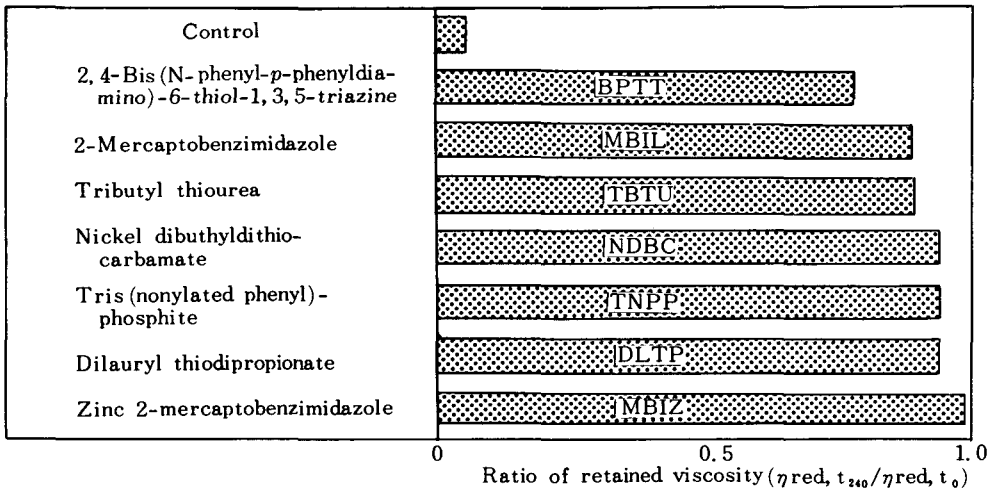


Fig. 5. Effect of peroxide decomposer type antioxidant on CB-BR.

phenylenediamine (PIPD), N-phenyl-N'-(3-methacryloyloxy-2-hydroxypropyl)-p-phenylenediamine (PMPD), 4,4'-butylidene bis(3-methyl-6-tert-butylphenol) (BMBP)와 BPTT의 併用系는 酸化禁止劑의 舉動을 나타냈으며 Fig.5의 peroxide decomposer type 酸化防止劑와의 併用系에 있어서는 BPTT 單獨配合 때 보다 併用系가 모두 좋은 效果를 나타내었다. 特히 zinc 2-mercaptobenzimidazole (MBIZ), nickel dibutylthiocarbamate (NDBC), tris

(nonylated phenyl)-phosphite (TNPP), dilauryl thiodipropionate (DLTP)는 粘度의 低下率이 各各 3%, 6%로 良好한 값을 나타내 뛰어난 安定化效果가 있음이 判明되었다.

2) 固體系에서의 反應

CB-BR 固體系에서의 酸化反應을 檢討하기 위해 BPTT와 各種酸化防止劑와의 併用系를 配合한 CB-BR을 空氣中 50°C에서 促進酸化시켜 gel生成率을 求했다. Table 7에는 BPTT와 radical acceptor type 酸化防止劑와의 併

Table 7. Increase of Gel-fraction in CB-BR with or without BPTT and radical acceptor type antioxidant

Code	Antioxidant	Gel-fraction (%)						
		Aging time (days)						
		0	2	5	10	15	20	30
C1	none	0	61.7	73.3	78.1	77.6	76.6	77.3
C2	none	0	0	53.6	74.2	79.5	76.0	73.8
C3	none	0	0	0	0	0	0	0
A1	BPTT	0	0	34.8	50.4	54.0	55.1	57.3
A3	BPTT+PTDQ	0	0	43.2	47.6	55.7	57.7	68.1
A4	BPTT+EDTQ	0	0	0	0	50.0	51.0	51.4
A5	BPTT+DPPD	0	0	0	46.2	54.0	56.2	58.1
A6	BPTT+PIPD	0	0	0	50.1	53.0	59.9	61.5
A7	BPTT+PMPD	0	0	0	9.4	18.1	28.1	54.8
A8	BPTT+BMBP	0	0	0	43.1	55.9	60.1	72.7
A9	BPTT+TMBP	0	0	44.7	56.6	68.2	71.0	75.1

Table 8. Increase of gel-fraction in CB-BR with BPTT and peroxide decomposer type antioxidant

Code	Antioxidant	Gel-fraction (%)						
		Aging time (days)						
		0	2	5	10	15	20	30
B1	BPTT+MBIL	0	0	0	0	24.5	43.2	46.8
B2	BPTT+MBIZ	0	0	0	35.8	61.9	64.0	75.7
B3	BPTT+NDBC	0	0	0	0	23.0	30.4	35.2
B4	BPTT+TBTU	0	0	0	13.3	29.6	35.1	42.1
B5	BPTT+TNPP	0	0	0	38.9	49.0	51.8	54.0
B6	BPTT+DLTP	0	0	0	7.7	21.8	29.2	37.3

用系에 대한 결과를 나타내었다. 또한 Table 8에는 peroxide decomposer type 酸化防止劑와의 併用係에 대한 결과를 나타내었다.

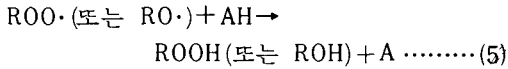
Table 7에서 확실히 알 수 있듯이 CB-BR 固體系에 있어서도 酸化防止劑를 함유하지 않은 試料는 促進酸化 2日後에는 60% 이상의 높은 gel이 生成되었다.

그러나 BPTT 配合 CB-BR은 促進酸化 5日以後에 gel이 急激하게 生成하기 시작하여 30日 後에는 생성율이 57.3%가 되었다. BPTT와 各種 radical acceptor type 酸化防止劑와의 併用系는 BPTT單獨系와 類似的한 傾向을 나타내며 결국 誘導期(induction period)를 거쳐서 gel이 急激하게 增大하는 傾向을 보였다.

또 모든 試料에서 gel의 生成率에는 큰 差異 없이 粘度低下率에서와 마찬가지로 全般的으로 inhibitor로서의 舉動을 나타내었다. 그렇지만 誘導期는 各各의 酸化防止劑에 따라서 달라 짧은 것은 2日, 긴것은 10日間으로 되었으며 N-phenyl-N'-(3-methacryloxy-2-hydropropyl)-p-phenylenediamine(PMPD)은 禁止劑가 아닌 점차적으로 gel生成率이 增加하는 遲延劑(retarder)로서 舉動함을 보여주고 있다.

그리고 本 研究에서 利用한 BPTT는 置換基로서 芳香族 2차 아민을 가지고 있으므로 radical acceptor type 酸化防止劑로써 作用한다고 생각되며 이런 種類의 酸化防止劑는 活性을 갖는 高分子 라디칼 즉 $[ROO\cdot]$ 나 $[RO\cdot]$

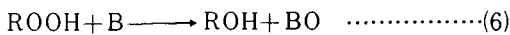
의 移動停止에 따라 다음 式과 같이 反應한다.



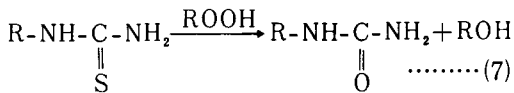
여기서 AH는 radical acceptor type 酸化防止劑이며 生成한 A·은 어떤 形態론가 安定化되며 그 自身이 自動酸化의 開始劑로는 되지 않는다. 그러나 本 研究에서는 radical acceptor type 酸化防止劑의 效果가 좋지 않은 점으로 보아 CB-BR의 radical 生成反應은 극히 빠를 것으로 예상되었다.

한편 peroxide decomposer type 酸化防止劑와 BPTT의 併用系에서는 거의 BPTT單獨配合系보다 뛰어난 gel化 抑制效果를 나타내었다. 특히 nickel dibutyldithiocarbamate (NDBC)와 dialuryl thiodipropionate (DLTP)를 利用한 경우는 誘導期 및 gel 生成率 모두 良好한 값을 나타내어 뛰어난 安定化 效果를 갖는 것이 判明되었다.

Peroxide decomposer type 酸化防止劑는 生成한 hydroperoxide를 不活性化하고 一般적으로 다음 式과 같이 作用하며³⁰⁾



또한 thiourea誘導體는 過酸化物과 다음과 같이 反應한다고 報告되어 있다³⁰⁾

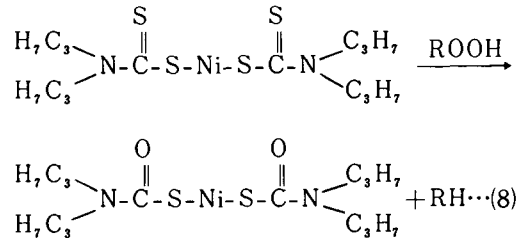


한편 酸素存在下에서 CB-BR로부터 peroxide 또는 hydroperoxide가 多量으로 生成될 것이 예상되므로 CB-BR中에 解離하여 radical이 되기 前에 이것을 不活性化하는 것이 酸化防止에 必要하다.

BPTT와 peroxide decomposer type 酸化防止劑와의 併用系가 뛰어난 酸化防止效果를 나타내는 까닭은 radical受容型의 BPTT에서 peroxide radical로부터 radical을 補充받아 radical을 받을 수 없는 hydroperoxide로 되어 peroxide decomposer type 酸化防止劑에서 不活性化 시키는 反應이 進行되기 때문이라 생각된다.

그리고 이들 安定劑 中에서 溶液系 및 固體

系의 CB-BR에 가장 좋은 安定化效果를 나타낸 것은 nickel dibutyldithiocarbamate (NDBC)인데 NDBC는 다음과 같이 作用한다고 생각된다.



그리고 NDBC와 같이 易動性 水素를 含有하지 않은 化合物과 radical 受容型 酸化防止劑와의 併用系에서는 酸化防止效果가 顯著하게 向上되며 이와 같은 作用은 radical 受容型으로 된 것이 다른 化合物에 의해 再生되기 때문이라고 생각된다.

이와같이 CB-BR의 安定化에는 BPTT와 peroxide decomposer type 酸化防止劑 NDBC와의 併用系가 뛰어난 效果를 나타낸다는 사실이 判明되었으며 더우기 BPTT는 SH基를 가지고 있기 때문에 가열에 의해 CB-BR의 活性鹽素와 置換이 可能하며 置換된 CB-BR에 結合한 BPTT는 溶媒에 不溶出되어 加해진 活性鹽素의 감소로 CB-BR의 安定性を 더욱 증가시킬 것으로 예상된다.

IV. 結 論

本 研究은 機能性 elastomer 開發의 一環으로서 1-chlorobutadiene-butadiene copolymer (CB-BR)의 安定化에 그 目的을 두었다.

CB-BR의 安定化를 위하여 CB-BR의 酸化에 있어서의 濃度依存性を 檢討하고 triazine thiol 誘導體인 2,4-bis(N'-phenyl-p-phenyl-p-phenylenediamino)-6-thiol-1,3,5-triazine (BPTT)를 合成하여 各種 酸化防止劑와의 併用系에 對하여 溶液系, 固體系에서의 酸化促進試驗을 하여 酸化防止劑의 作用機構와 效果에 對하여 檢討하므로써 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. CB-BR의劣化는濃度 및溫度에 따라劣化의形態를 달리 한다. 즉 50°C 程度の低溫에서는 gel化에 의해서劣化하며 100°C 以上の高溫일 경우라도, 4wt% 以上の濃度에서는 gel이 形成되므로서劣化하며 그 以下の濃度에서는 彈性體分子에 酸素가 浸透함으로서分解에 의해劣化가 일어난다는 사실을 알았다.

2. CB-BR의 酸化防止效果는 溶液系일 경우, zinc-2-mercaptobenzoimidazol(MBIZ)와 BPTT의 併用系가 110°C에서 促進酸化 4時間後일때 粘度保持率 97.2%로서 가장 좋은效果를 나타내었다.

3. CB-BR의 酸化防止效果는 固體系일 경우, 50°C에서 促進酸化 30日後일때 gel生成率이 35.2%인 nickel dibuthyldithiocarbamate (NDBC)와 BPTT의 併用系가 가장 좋은效果를 나타냈다. 따라서 以上の 경우를 綜合해보면 NDBC+BPTT 併用系가 粘度保持率 94.4%, gel生成率 35.2%로 가장 優秀한 酸化防止系임을 알았다.

參 考 文 獻

1. S. Yamashita, S. Atomori, S. Kohjiya, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 3049(1973)
2. S. Kohjiya *et al*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **6**, 209-215(1981)
3. S. Yamashita *et al*, *Macromolecular Chemie*, **56**, 65(1976)
4. S. Yamashita *et al*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1617(1975)
5. S. Yamashita *et al*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 1951(1979)
6. S. Kohjiya, Hideo Takeuchi, Kohshi Kawamoto and S. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 3245(1981)
7. 山下晋三, 糴谷信三, 田村正之, *日本ゴム協會誌*, **49**, 6(1967)
8. 山下晋三, 糴谷信三, 三道克己, *日化*, **11**, 1755(1976) 寺田次郎, 修士論文, 京都工藝纖維大學, 日本(1977)
9. 後守誠一, *日本ゴム協會誌*, **49**, 848(1976)
10. 三道克己, 山下晋三, *日化*, 1755(1976)
11. 山下晋三, 糴谷信三, 田村正之, 三道克己, *日本ゴム協會誌*, **49**, 506(1976)
12. A. Winston and P. Whichacheewa, *Macromolecules*, **6**, No 2, 200(1973)
13. 山下晋三, 糴谷信三, 中村壽男, *日本高分子*, **33**, No 6, 317(1976)
14. Miloslav Sufcak, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2547(1971)
15. S. Kohjiya, K. Iwata, S. Yamashita, *Polymer J.*, **15**, 869(1984)
16. 山田陽, 川北辛男, *日本ゴム協會誌*, **40**, 12, 409(1976)
17. 稻葉彌之助, 飯山比呂美「高分子の劣化」産業圖書, 東京, p. 5(1966)
18. 山下晋三, 「天然ゴム」東京化學同人, p. 405(1981)
19. 猿渡健市, 西野堯, 田端豊, 「酸化防止劑 Hand Book」大成社, 東京 p. 32(1976)
20. 占部誠亮, 「ゴム技術の基礎」日本ゴム協會, p. 28, 39, 233(1983)
21. 榎本裕之, 修士論文, 京都工藝纖維大學, 日本(1979)
22. T. Thurston, J. R. Dudley, D. W. Kaiser, I. Hechenbleikner, F. C. Schaefer, D. Holm-Hanson, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2981(1951)
23. 中村儀限, Private Communication, 岩手大, 工, 日本(1985)
24. 田中端穂, 澤田豊衛, *日本ゴム協會誌*, **41**, 675(1968)
25. 田中端穂, 澤田豊衛, 高梨見辛, *日本ゴム協會誌*, **42**, 841(1969)
26. R. G. Bauman and S. H. Marson, *J. Poly. Sci.*, **12**, 1(1956)
27. 岡村誠三, 中鳥章夫, 小野棟治, 「高分子化學序論」, p. 51, 化學同人, 東京(1984)
28. J. Brandrup, E. H. Immergut, 「Polymer Hand Book」2nd ed, A wiley-inter science publication, New York-London Sydney, V-4(1975)
29. H. W. Melville, P. R. Sewell, *Macromol. Chem.*, **32**, 139(1959)
30. 松井宣世, 山下晋三, 「近代工業化學」21天然物工業化學 I, 朝倉書店, 東京 405(1974)