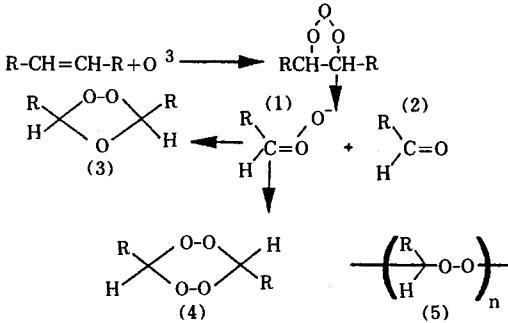


한다. 이 구조는 분해되어 zwitterion(1)과 carbonyl compound를 만들고 이것은 일반적인 ozonide(3)를 재형성할 수 있다. zwitterion(1)은 또한 diperoxide 나 또는 높은 peroxide로 나뉘질 수 있다.

Criegee proposed ozonolysis



Ozonolysis에 의해 명백해진 노화는 stress의 방향에 수직으로 형성되는 표면 crack의 발전을 의미한다.

많은 이론들이 오존의 영향으로부터 오존 방지제가 어떻게 고무 제품을 보호할 수 있는가에 대한 구조의 설명들이 제안 되어지고 있다. 아직까지 어떠한 이론도 입증되거나 부정되어진 것은 없다. 그러나 J. C. Andries(B. F. Goodrich)는 가황된 천연고무 표면실험에서 attenuated total reflectance spectroscopy(ATR)을 사용하여 단지 고무 콤파운드의 오존처리된 오존 방지제의 필립이 오존 방지제와 함께 보호한다는 것을 발견하였다. 이러한 관찰들이 "scavenger" 모델을 강력히 뒷받침 하여주고 이상적이 오존 방지제는 표면의 오존화된 오존 방지제의 형성에 의해 콤파운드의 오존방지제 농도의 평형이 바뀔 때라도 고무 사슬 속에서 표면으로 이동할 수 있어야 하나 아직 자유로이 표면으로 이동하지 못하고 먼저 오존과의 반응 없이 고무 밖으로 발산하지 못한다. 한편론 오존 방지제는 고무 사슬을 통한 이동이 너무 느려 고무 표면이 오존과 반응한 후에 표면에 도착하여서는 안된다. 오존노방제는 탄성체의 분자 사슬중의 이중 결합보다

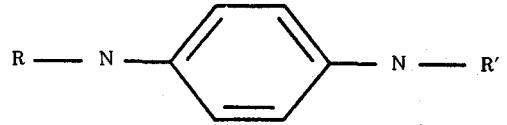


Fig. 1. structure of P-phenylene diamine.

거의 200배 더 오존과 반응한다고 거론되어지고 있다. 가황 고무의 사슬 구조는 화학적 체제에 위에 서 언급한 설명은 단지 평형의 화학 체제에 의해 만들어진 측정으로부터 유추된 기본적 화학법칙의 재언급에 불과하다.

3. 화학적 오존방지제

화학적 오존방지제의 가장 중요한 그룹은 P-phenylenediamine의 유기 그룹이다. P-phenylenediamine은 그림 1의 P-phenylenediamine분자의 질소 분자에 붙는 치환물, R과 R'의 성질에 따라 3가지 종류로 나뉜다. 한 종류로서 R이 phenyl(aryl) 치환물이고 R'이 alkyl그룹인 경우이다. 두번째 종류는 R R' 모두 alkyl그룹인 경우이고 세번째는 R과 R' 모두 aryl그룹인 경우이다. R R'이 aryl그룹인 콤파운드는 가장 강한 산화 방지제 이지만 그러나 약한 오존 방지제이다.

이 세가지 P-phenylenediamine은 제품의 사용 및 환경의 조건에 따라 오존 노화에 대하여 고무제품을 보호하는 능력에 차이가 있다. N-aryl-N-alkyl P-phenylenediamine은 지속적이고 단속적인 하중을 받는 고무제품을 오존으로부터 가장 잘 보호하여주고 N, N-dialkyl-P-phenylenediamine은 간헐적 하중 또는 정적인 고무 제품에 최상의 오존 방지 효과를 나타낸다. 그리고 N, N-diaryl-P-phenylenediamine은 동적하중의 고무제품에는 적절히 좋은 보호성을 나타내나 정적 하중에 사용되는 제품에는 약한 보호성을 나타낸다. 그러

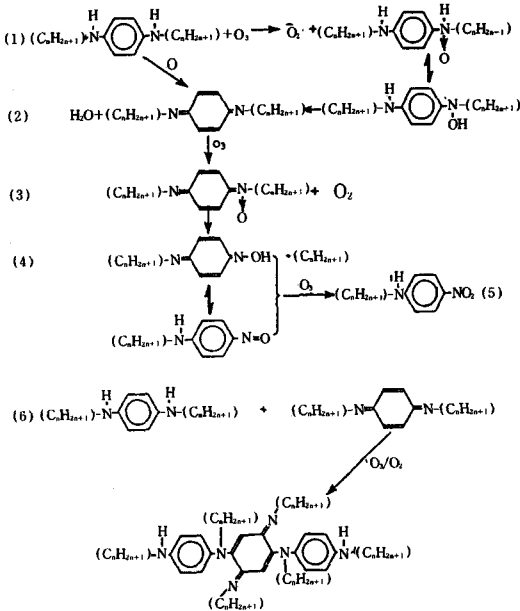


Fig. 5. Ozonation mechanism for dialkyl-*p*-phenylene diamines.

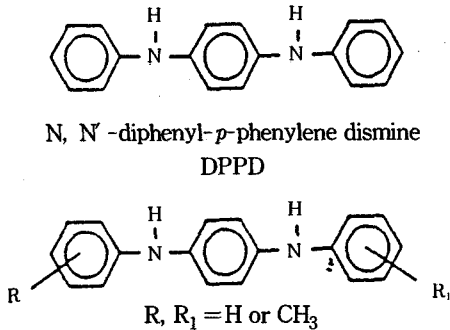


Fig. 6. Diaryl-*p*-phenylene diamines examples.

반응하는 단계까지 alkyl-aryl-*p*-phenylenediamine의 보고와 비슷하며 nitron을 생성하여 그것이 alkyl그룹을 제거하여 4-nitroso 유도체를 형성한다. (4)단계. 이 컴파운드는 비활성이나 더 많은 오존과 반응하여 nitros 컴파운드를 생성할 수 있다. (5)단계.

dialkyl-*p*-phenylenediamine 오존 방지제의 오존화 구조에 있어서 가장 주된 차이점은 그들은 quinone diimide와 더 반응하여 (6)의 식에서 보여지

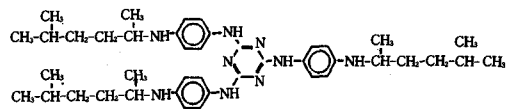
는 dimeric과 trimeric 구조를 형성할 수 있다는 것이다.

p-Phenylenediamines로 치환된 diaryl은 일반적으로 낮은 폴리머 용해도로 인하여 낮은 농도(2phr 이하)로만 사용 될 수 있다. 그들은 오존방지제로 적당한 활성만을 갖고 실제로는 이차 산화 방지제로서 더 쓰여진다. 그들은 가장 낮은 정도의 오염성을 갖고 최소의 스크리치성을 갖는다.

이 논문 서두에서 말했듯이 N, N'-diaryl-*p*-phenylenediamine 오존방지제의 오존화 구조는 alkyl-aryl-*p*-phenylenediamine 오존방지제의 오존화 구조와 비슷하며 (3)단계 구조로 종료하게 된다.

4. 비 오염, Triazine계 오존방지제

최근까지 효과적, 비 오염성 화학 오존 방지제는 없었다. 그 이유는 대부분의 오존노방제는 고무 컴파운드에 치명적인 오염을 시키는 *p*-phenylene diamine을 기초로 하고 있기 때문이다. 그러나 최근의 고무 화학 산업의 발전이 비 오염성이고 거의 변색을 일으키지 않는 triazine 기초의 오존방지제를 생산하게 되었다. 이 오존방지제의 분자 구조는 아래에서 보여준다.



2, 4, 6-Tris-(N-1, 4-dimethylpentyl-*p*-phenylenediamino)-1, 3, 5-triazine(TAPDT)

TAPDT는 천연이나 합성고무의 노화 방지제로 최근에 개발된 혁명적인 새로운 오존방지제이다. 만약 오염없는 뛰어난 오존 방지제를 원한다면 TAPDT가 유일하다. TAPDT는 뛰어난 정적 오존 방지효과를 제공하며 유효기간을 증가시킨다.

TAPDT는 또한 훌륭한 산화 방지제이다.

Triazine 기초의 오존방지제는 alkyl-aryl-*p*-phenylenediamine 오존방지제와 비슷한 움직임을 갖고 오존방지제의 이 그룹의 오존화 구조는 alkyl-aryl-*p*-phenylenediamine계의 오존방지제와 동일하다. triazine 기초의 오존방지제의 특징은 오존과 매우 잘 반응하나 그들의 커다란 분자 크기가 그들의 기능성을 제한한다. 그러므로 그들은 뛰어난 장기간의 노방 효과를 나타낸다.

5. 왁스와 폴리머 오존방지제

고무 컴파운드의 오존방지를 얻을 수 있는 또다른 방법은 왁스를 이용하거나 EPDM과 같은 오존저항성 폴리머를 사용하여 오존에 약한 폴리머와 함께 오존 저항성 폴리머를 블렌드하는 방법이 있다.

천연고무와 EPDM의 블렌드는 천연 고무의 오존저항을 증가시킨다. 그러나 40phr 정도의 많은 양의 EPDM과 NR 블렌드의 가황은 점착성과 인장 그리고 modulus의 감소와 같은 기대하지 않은 물성저하를 나타낸다. EPDM고무와 천연고무의 블렌드에 저분자량 액상 EPDM을 사용하는 것이 그 블렌드를 적합하게 하고 정적 오존 저항을 증가시키며 최상의 인장력과 천연고무의 본질적인 물성을 보존시켜 준다.

그러나 EPDM과 천연고무의 블렌드는 지금 수년간 non-black 오존저항 컴파운드에 사용되어 왔다. 앞에서도 말했듯이 이 블렌드는 점착성, 인장강도, 신장율 등이 부족하다. 앞에서 말했듯이 EPDM 고무의 비율을 액상 EPDM 혼합으로 대체하면 적용에 필요한 높은 율의 물성 유지를 하면서 같은 오존 저항을 유지할 수 있다. 이 블렌드에 소량의 산화방지제의 첨가는 뛰어난 산화 방지/오존방지의 물성을 나타낸다. EPDM과 왁스에 의한 오존 크랙의 방지는 화학적 현상보다는 물리적인 현상이고

이 논문에서는 거론되지 않을 것이다.

6. 산화에 의한 노화

모든 유기물질처럼 탄성체는 적절한 온도에서 환경적인 산화를 받게 된다. 노화에 대한 민감성은 넓은 범위에서 구조 및 외부에의 노출에 기인한다. 일례로, 포화된 폴리머는 산소와 반응성이 작기 때문에 불포화 폴리머보다 근본적으로 더욱 안정하다. 그러므로 EPDM과 BUTYL고무는 산화 노화에 대하여 SBR 또는 NR에 비하여 더욱 안정하다.

산화는 다음과 같은 조건에 의해 영향받는 많은 반응을 포함한 복잡한 과정이다.

| | |
|---------|----|
| Singlet | 빛 |
| 오존 | 금속 |
| 기계적 전단 | 피로 |
| 열 | |

7. 산소, 오존, 절단의 효과

대부분의 탄성체는 산화되며 1-2%의 산소의 첨가는 고무제품을 쓸모없게 만든다, 두가지 메카니즘에 의한 산화 현상

1. 사슬절단: 고분자의 주사슬을 공격하여 연화 또는 약화시키는 현상

이러한 일차 과정은 천연 고무, 부틸 고무 산화 현상에서 관찰된다.

2. 가교: 라디칼 반응 때문에 새로운 가교반응이 형성되어 딱딱한 재료가 된다.

이러한 반응은 SBR, CR, NBR, EPDM에서 볼 수 있다.

대부분의 경우 두가지 현상이 발생하나 이중 하나가 우세하여 컴파운드의 특성을 결정한다. 신율의 저하는 메카니즘을 무시하고라도 노화 측정의 기준이 된다. 그리고 인장 강도의 저하도 마찬가지로

이다. 또한 가교 방식의 선택도 내 노화성을 선택하는데 중요한 역할을 한다. 유황 가교의 영향과 어떻게 변화 하는지를 고려해야 하겠지만 이 자료에서는 논하지 않겠다.

8. 열 효과

예상하는데로 열 또한 산화 현상을 촉진시킨다. 그러므로 앞에서 언급되었던 영향이 더욱 빨리 관찰되며 온도가 올라갈수록 더욱 심하게 나타난다. 산화 현상중에 열의 영향을 구별하기 위해서는 불활성 대기중에서 노화 시험을 해야한다. 시험을 하여보면 천연고무에서는 처음에는 가교가 일어나지만 역반응 즉 가교와 고분자 사슬이 끊어지는 반응이 들다 일어난다. 예를들면 60°C 1.2%의 산소와 반응시키면 기존의 가교된 천연고무의 인장 강도가 절반으로 떨어지게 된다. 그러나 110°C에서는 0.65%의 산소가 요구된다. 110°C에서 산소가 없는 조건에서 비슷한 노화 시험을 해보면 인장 강도의 저하가 없다.

9. 빛과 기후의 효과

자외선은 자유 라디칼 산화현상을 촉진시켜 고무 표면에 산화된 고무막을 형성 한다. 열과 습기가 심한 균열, 각질화 그리고 백화 현상같은 산화된 층은 문질이면 없어진다. 흑색 배합물은 밝은색의 칼라 배합보다 자외선에 대한 저항성이 강하다. 밝은 배합물은 많은양의 비 오염성 산화 방지제를 첨가하여 고무 표면에서 사용하도록 하여야 한다. 즉 산화 방지제의 저장이 필요하다.

이러한 문제는 제품의 기능이 진행되는 동안 얇은 부분에서 더욱 심하다.

10. 금속의 효과

중금속(원칙적으로 코발트, 구리, 마그네슘, 철)

이온은 산소의 공격을 촉진 시키는 방향으로 과산화물을 분해시켜 고무의 산화 현상을 촉진시킨다고 믿고 있다. 첫번째 시도는 모든 유독성 금속의 제거이다. 구리와 마그네슘은 중금속 이온을 직접 제공하기 때문에 고무에 직접 용해되는 구리, 마그네슘 배합물은 부분적으로 활성적이다. 비록 어떤 산화 방지제가 촉진된 고무 산화에 활성적이지만 일반적으로 표준 산화 방지제는 중금속 이온에 대해서는 보호받지 못한다. 금속의 활성도는 존재하는 이온 형태에 좌우되기 때문에 안정한 착물을 만드는 금속 이온을 포함하고 있는 물질과 혼합되어야 컴파운드를 보호할 수 있다.

11. 피로 노화 효과

고무에서 불량률의 주요한 원인중의 하나는 표면에 균열이 발생하는 것이다. 계속적인 변형 또는 피로 조건에서 이러한 균열은 계속 진행되어 파열까지 된다. 변형이 크게 작용하는 피로균열이 수분만에 시작되며 이러한 점에 기계적인 균열을 가하면 균열이 계속해서 진행된다. 오존의 공격에 의하여 표면에 균열이 발생하는 속도도 오존의 농도에 좌우된다.

물리적, 화학적 여러 요소를 포함하여 지나친 변형 농도를 최소화 하기 위하여 재 배합 및 재 컴파운딩을 한다. 다른 종류의 산화방지제는 다른 효과를 나타낸다. 실제 경험에서 이러한 것을 경험할 수 있다. 즉 내 굴곡성 균열 방지제를 보통 의미의 산화방지제로 사용하였다면 균열 진행 속도를 줄일 수 있다.

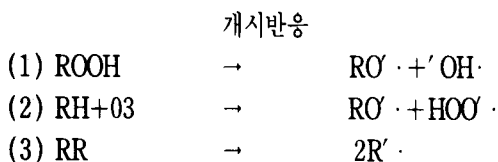
황의 농도는 굴곡성에 영향을 주는 또하나의 요소이다. 황의 양은 산화속도에 비례하며 황의 양이 적으면 내열성이 좋다. 그러나 천연고무에서는 저항 가황은 피로 노화성이 약하나 내열에서 피로 노화 저항율은 작다. SBR은 반대로 저 황 가황이 좋은 내열 내 피로성을 나타낸다.

일반적으로 피로 노화 특성을 개선하기 위해서는 다음과 같다.

1. 폴리머의 선택: 천연고무는 고 압축에서 우수하며 SBR은 압축된 상태에서 굴곡성이 좋다.
2. 분산성이 좋게 입자가 고와야 한다.
3. 기존 또는 SEMI-EV 가교 시스템에서 과 가황 또는 미 가황을 피해야 한다.
4. p-phenylenediamine 같은 적절한 산화방지제를 사용한다.
5. 높은 열에서 build-up을 방지하며 strain을 최소화 한다.
6. 고무 표면에 미 가황에 의한 bloom 또는 stress 를 발생하는 물질 사용을 피한다.

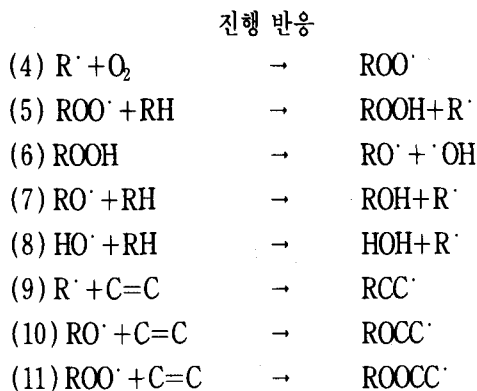
12. 폴리머 노화

폴리머 노화는 전형적으로 자유 라디칼 반응에 의해서 발생한다. 폴리머의 주 사슬 또는 가지 사슬에 있는 화학 결합이 열, 기계적 전단, 방사 등에 의하여 자유 라디칼 R'으로 분해될 수 있다. R'형성은 폴리머의 사용중에서는 여러가지 형태로 발생할 수 있다. 개시 반응은 (1)-(3)에서 보여주는 과정에서 진행된다.

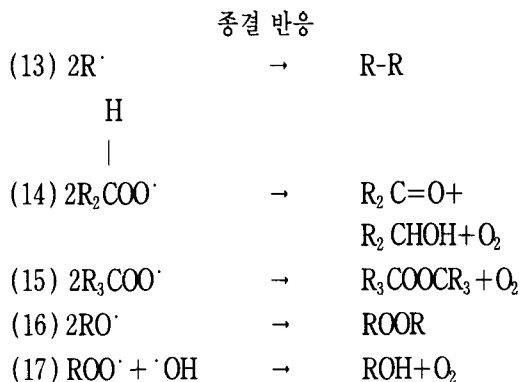


진행 반응은 (4)에서 처럼 대기중의 산소와 R'이 결합하여 진행된다. 진행 반응은 개시 반응보다 매우 빠른 속도로 진행된다. 과산화물 라디칼은 폴리머의 수소와 반응하여 불안정한 hydroperoxide를 만든다. 이렇게 생성된 hydroperoxide는 alkoxy와 hydroxy 라디칼로 분해되어 폴리머의 hydrogen과 반응하여 폴리머에 더 많은 라디칼을 생성하는데

이 반응은 자동적으로 계속 반복된다. 이는 (5)-(12)에서 보여진다.



산화 현상은 안정된 화합물을 형성하는 종료 반응까지 진행된다. 결국 진행 라디칼이 결합하거나 비 대칭 결합하여 불활성 화합물을 만들면 이 반응은 종료된다. 이 반응은 아래와 같다.



위 반응에서 (13) (15) (16)은 (9)-(11)의 진행 반응에서 분자량을 증가 시키는 가교 반응이다. 이러한 형태의 분해 반응은 경화, 겔화, 신율 저하

Table 1. Degradation of elastomers

| | |
|-----------------|--|
| Natural rubber | Scission(softens) |
| Polyisoprene | Scission(softens) |
| Polychloroprene | Crosslinking and scission (hardens) |
| SBR | Crosslinking and scission (hardens) |
| NBR | Crosslinking(hardens) |
| BR | Crosslinking(hardens) |
| IIR | Scission(softens) |
| ÈPM | Crosslinking and scission (hardens) |
| EPDM | Crosslinking and scission (hardnes) |

가 발생한다. (14), (17)은 사슬 절단 반응이고 진행반응 (12)에서 분자량을 줄여 용융 흐름성은 개선되고 인장 강도를 저하시킨다.

범용 탄성체의 분해현상은 table 1과 같다.

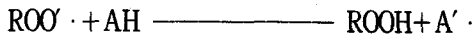
13. 노화 억제

산화 방지제는 산화 분해 작용을 완전히 제거하지는 못하고 단지 라디칼 진행반응을 방해 하므로 산화 현상을 상당히 억제한다. 폴리머를 사용하는 동안 폴리머의 적절한 보호를 위해서는 사용 종류와 사용 비율에 영향을 받는다.

산화방지제는 두가지 종류로 구별하는데 1차 산화방지제(chain termination)과 2차 산화방지제(peroxide decomposing)이다.

14. 1차 산화 방지제

입체적으로 큰 phenol과 2차 arylamine은 반응성 수소(N-H, O-H)를 방출하여 과산화물 라디칼 같은 자유 라디칼과 반응한다.

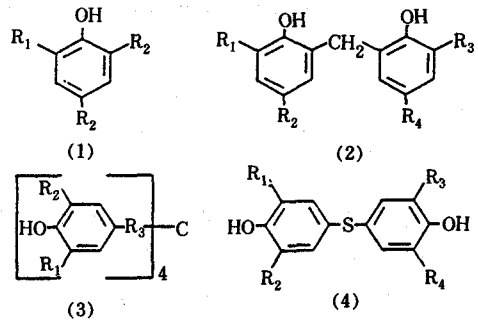


충분한 산화 반응을 종료하기 위해서는 산화 라디

칼(A'·)은 계속해서 새로운 라디칼이 생성하지 못하도록 안정하게 만들어야 한다. 대부분 이러한 라디칼은 전자 비 편재에 의하여 안정된다.

15. 페놀계 산화방지제

비 오염성인 입체장애 페놀은 신발같은 밝은 색의 제품의 1차 산화방지제로 더욱 좋다. 이러한 그룹은 다음과 같이 분류한다. simple phenolics(1), bisphenolics(2), polyphenolics(3), thiobisphenolics(4)

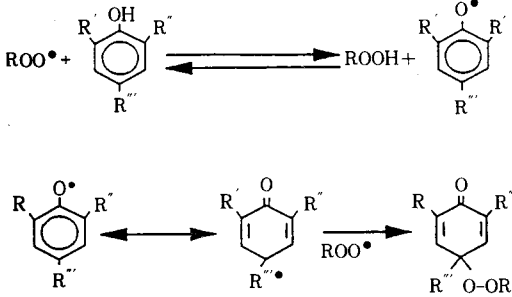


Simple phenolic은 저 가격의 보통 보호 효과가 있다. 이들은 다른 phenolic보다 휘발성이 다소 높으며 색깔 제품을 만들 수 있고 높은 온도에서는 사용하지 않는다.

Bisphenolic과 thiobisphenolic은 비 오염성 산화방지제 중 가격이 비싸며 가장 잠재력과 지속성이 있다. Thiobisphenolic은 이차 산화 방지제로도 작용한다. 이러한 분류의 산화방지제의 사슬 종료 반응은 다음과 같이 설명 된다.

Secondary aryl amine은 phenol과 비슷하게 수소를 방출할 수 있으며 또한 높은 온도에 peroxide를 분해할 수 있는 능력이 있다. 한가지 특징은 phenol계 산화방지제에서 필요한 2차 산화 방지제가 amine계 산화 방지제에서는 필요하지 않다는 것이다. 그러나 amine계 산화 방지제도 과산화 가황을

Chain termination by phenols

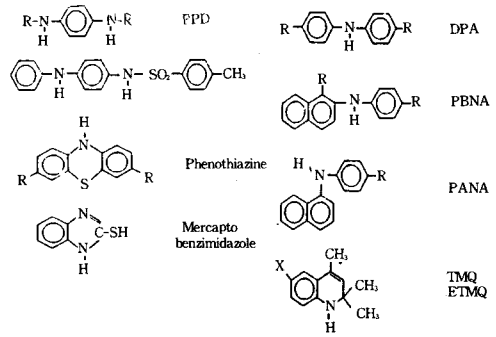


Amine산화 방지제

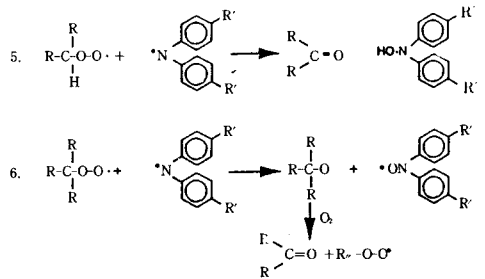
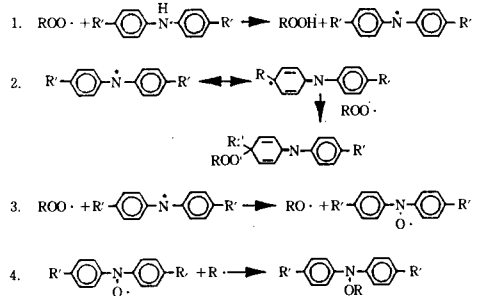
심하게 지연 시키며 대부분 사용하는 amine은 오염성이다. 비록 1차 산화 방지제로 구별되는 amine은 phenol보다 효과는 좋으나 사슬 종료 반응과 과산화물 분해제의 기능 때문에 변색이나 오염되는 분야에 사용하는데는 제한이 있다. Amine은 carbon black을 포함하고 있는 불포화 폴리머에 대부분 사용한다. 가장 대표적인 amine계 산화 방지제는 diphenyldiamine과 *p*-phenylenediamine의 유도체들이다. 약간의 alkylated diphenylamine들은 phenylenediamine보다 변색이 덜하여 플라스틱에도 사용할 수 있다. 예를들면 4, 4-bis-(ala-dimethylbenzyl) diphenylamine은 polyurethane foam, polyamide, hot melt접착제 등에 광범위하게 사용한다. 주목할것은 *p*-phenylenediamine은 내 오존제로 널리 인식되어 있다. Phenylinaphthylamine은 가장 오래된 산화 방지제이며 얼마전까지도 많이 사용하였다. 사용량이 줄어든 것은 기술적으로 우수한 제품으로 대체된 것이 아니라 유독성 문제 때문이다. 이 계통의 약품들은 내열, 내산화, 내굴곡 피로성에 우수하다. Polymerized dihydroquinoline(TMQ)은 일반적인 목적의 산화방지제로 널리 사용되고 있는 것 중 하나이다. 중합도에 따라서 분자량이 변화된다. 결국 높은 분자량의 TMQ는 높은 연화점과 오염성, 기능성, 낮은 이행성 등이 우수하다. Acetone-diphenylamine 축합제는 alkyled phenylamine보다

좋으나 변색과 오염성에서 나쁘다. Amine계 산화 방지제의 종료 반응은 다음과 같다.

Types of amine antioxidants



Chain termination by aromatic amines



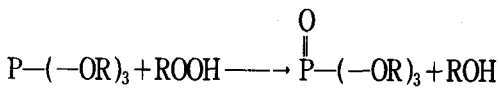
16. 산화방지제

이차 산화방지제는 trivalent phosphorus, divalent sulfur를 포함한 화합물이며 가장 대표적인

organo phosphite와 thioester가 있다. 이차 산화방지제는 예비 안정제라고도 한다. 왜냐하면 hydroperoxide가 분해 되면서 alkoxy, hydroxy 라디칼로 생성되는 것을 방지하기 때문이다.

17. Phosphite 산화방지제

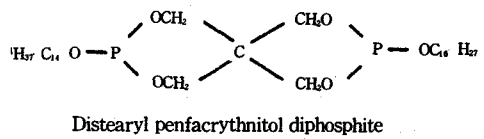
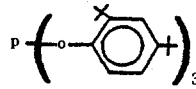
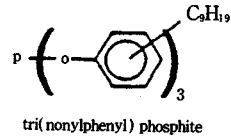
Phosphite는 hydroperoxide을 alcohol로 변화시켜 phosphate로 변화된다.



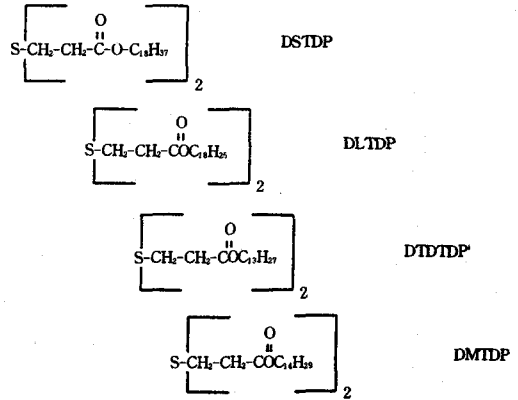
Phosphite은 비 변색이며 색 안정제이므로 앞에서 언급하였던 phenolic 산화방지제가 변색의 quinoidal 구조를 형성하는 것을 방지한다.

가장 대표적인 안정제는 tri(nonylphenyl) phosphite(TNPP)이다. 비 변색 고무안정제로 TNPP를 소개하는 것은 혁신적인 것이다. Phosphite의 중대한 결점은 가수분해에 약하다는 것이다. 상업적으로 사용하는 phosphite는 상당한 내 가수분해성을 가지고 있다. 여러가지 첨가제를 사용하여 내 가수분해성을 향상 시킨 여러 종류의 phosphite가 있다. Phosphite의 가수분해는 결국 phosphorusacid을 형성한다. Phosphite는 합성고무, 특히 SBR에서는 비 오염성 안정제로 사용되며 공장 가공 조건 또는 보관중에 젤화 되는 것을 방지한다. 젤화는 무늬점도를 증가시켜 가공을 어렵게 하며 인장 강도 및 굴곡성에 영향을 준다. 가격과 기능에 대한 기본적인 선택을 할 때 비 변색 산화방지제가 변색 산화방지제보다 우선적으로 선택된다. 변색 산화방지제는 비 변색 산화방지제보다 가격은 싸고 효과는 강하다. 비 변색 산화방지제는 변색 오염이 문제되는 분야에 제한적으로 사용한다. Phosphite안정제는 hindered phenolic과 함께 사용하면 상승 효과가 있으며 가공 안정성 U, V안정성을 증가 시킨다. 황

Phosphite antioxidants



Thioesters



가황을 하면 phosphite 산화방지제는 thiophosphate로 변화된다. Thiophosphate은 높은 온도에서 과산화물 분해제(이차 산화방지제)역할을 한다. Phenolic 산화방지제와 병행하면 황 가황을 장시간 보호해 준다.

18. Thioester 산화방지제

thiodipropionic 중에 Aliphatic ester는 phenolic과 함께 사용하면 장시간 열에 노출되어 사용하는 부분에 매우 강력한 과산화물 분해제가 된다. 이리

한 제품들은 황이 가황에 관여하지 않는 열 가소성 [lastic에 널리 사용한다. 가장 중요한 thioester 안정제 dilaurylthiodipropionate(DLTDT), distearylthiodipropionate(DSTDTP)이다.

19. 산화방지제를 사용한 배합 적용

적절한 안정제를 선택하는 것은 어려운 일이다. 이 논문 앞에서 언급한 것처럼 여러가지 종류 여러가지 배합, 농도 등을 고려하여 선택해야 한다. 선택하는데 도움이 되는 기준은 다음과 같다.

- 색깔 -독성
- 기능 -추출성
- 가격 -형태
- 휘발성 -상용성 -냄새

20. 변색과 오염

만약 노화방지제가 원래 색깔이 진하면 변색 폴리머에 첨가하는 것이 좋다. 이러한 현상은 물에 잉크를 붓는 것과 같다. 물용기 전체는 잉크로 착색되고 변색된다. 많은 노화방지제가 원래부터 착색시키지 않는다. 처음에 첨가하여 혼합할 때는 폴리머를 변색시키지 않으나 가공 가황 사용중에 화학 반응에 의하여 착색 되는 것 같다. 변색은 표면의 분해에 의해서 발생하기도 한다. U, V 변색은 분해성 변색이다. 원인을 근거로 한 다른 해결안을 요구하는 개선 대책에서는 변색 원인을 결정하는 것이 매우 중요하다. 오염은 다른 색깔과 연관된 문제이다. 기본적으로 오염은 색의 이동이라고 생각할 수 있다. 만약 약품이 색깔이 있고 이동성이 있다면 이것은 고무 배합물로부터 인접한 배합물 또는 그것과 접촉한 상대물로 이동할 것이다. 이러한 형태의 오염이 접촉성 오염이라고 구별할 수 있다. 다른 형태의 오염은 이행성이라고 한다. 이행성 오염은 내 노화

방지제나 다른 오염 약품은 이동해도 접촉 면에서 제거할 수 있다. 이동성 오염은 단지 유관 변색으로 오염 배합이 제거되었을 때 관찰된다. (즉 접촉면은 절대 오염되지 않는다) 그러나 일반적으로 접촉한 면은 빛, 공기에 짧은 기간 노출되어도 오염될 수 있다.

21. 고무 컴파운드

비록 고무 배합에 적절한 산화 방지제/내오존제를 선택하기 전에 여러개의 다른 기준으로 최적의 내 노화성을 얻기 위한 최고의 조건을 생각하여야 한다. 제품에 영향을 주는 변수로는 적절한 폴리머의 선택, 미싱, 가황시간, 온도 등이 있다. 이러한 변수의 적절한 선택은 노화성 있는 배합의 기본 내구성을 결정하고 사용되는 산화방지제와 내오존제와 연관이 있던 없던 불필요한 효과를 최소화 해야 한다. 예를 들어 IR은 균일한 색상과 가공 열에 의하여 크게 변색되지 않는다. 안정제를 갖고 있는 SMR, SIR, 천연고무는 노화되어 핑크색으로 변색된다. 미싱에서 적은 양의 약품은 고무 마스터 배치나 액상 농축 형태로 첨가하면 분산이 쉽다. 가황할 때 같은 배합에서 가황 시간은 변해서는 안된다. 물딩제품에서 같은 배합으로 3분, 2분, 1분으로 가황 시간을 주면 색깔의 차이가 있다. Outsole제품은 변색문제 때문에 냉각되기 전에 적층시키면 안된다. 앞에서 언급한 주의사항을 주의하면 산화방지제, 내오존제가 최적의 기능을 할 수 있는 조건과 매체를 제공한다라는 것에는 의심할 여지가 없다.

결론

고무 배합을 위한 적절한 내 노화제의 선택을 위해서 사용된 탄성체의 종류 배합의 사용조건, 배합의 사용되는 환경을 주의깊게 평가해야 한다. 그러면 이상적인 산화 방지제/내오존제의 배합을 선택

할 수 있다. 여러가지 메카니즘에 의한 고무 노화의 진행은 제품의 사용중에 발생 되어지는 노화 메카니즘을 억제할 수 있도록 사용 선택하여야 한다.

Acknowledgements

저자는 Uniroyal Chemical Company 경영진과 이 논문의 제출을 승낙해준 145회 Meeting of Rubber Division, American Chemical Society에 감사를 표한다. 특히 분자구조의 그림에 Rebecca F. Seibert와 논문의 작성 및 typing한 Jacqueline Mala에 감사한다.

References

1. Barnhart, R. R., *Antioxidant and Antiozonants*, Uniroyal Chemical Company, Inc. (1966).
2. Cesare, F. C., *Natsyn Polyisoprene Rubber/EPDM TRILENE Blends*, Uniroyal Chemical Company, Inc., September 1, (1989).
3. Hong, S. W., *Tire Components Protected with Antiozonants/Antioxidants*, Automotive Engineering Litigation, Volume No. 5, Chapter No. 7, John Wiley and Sons, Inc., New York, (1993).
4. Lattimer, R. P., et. al., *Mechanisms of Ozonation of N-(1-3-Dimethylbutyl)-N'-Phenyl-p-Phenylenediamine*, The B. F. Goodrich Research and Development Center, Presented at the Rubber Division, A. C. S. Meeting in Chicago, October 5-8, (1982).
5. Lattimer, R. P., et. al., *Mechanisms of Ozonation of N, N'-Di-(1-Methylheptyl)-p-phenylenediamine*, The B. F. Goodrich Research and Development Center, Presented at the Rubber Division, A. C. S. Meeting in Las Vegas, May 20-23, (1980).
6. Lattimer, R. P., et. al., *Mechanisms of Antiozonant Protection: Antiozonant Rubber Reactions During Ozone Exposure*, The B. F. Goodrich Research and Development Center, Presented at the Rubber Division, A. C. S. Meeting in Indianapolis, May 8-11, (1984).
7. Mazzeo, R. A., *Non-Staining, Non-Discoloring Antidegradants*, Uniroyal Chemical Company, Inc., Presented at the 143rd Rubber Division, A. C. S. Meeting in Denver, May 18-21, Paper E (1993).
8. Paolino, P. R., *Antidegradants*, Uniroyal Chemical Company, Inc. April 24, 1989, Presented at the 26th Annual Akron Rubber Group Lecture Series.
9. Paolino, P. R., *Antioxidants*, Uniroyal Chemical Company, Inc., (1980).
10. Pospisil, Jan and Klemchuk, Pater P., *Oxidation Inhibition in Organic Materials*, Volume 1, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, (1990).