

## 고무에 있어서 老防劑의

## 耐久성에 미치는 因子

〈韓國貿易振興株式會社 技術部〉

차

례

- |  |   |
|--|---|
| <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 概要</li> <li>2. 序論</li> <li>3. 促進老化的 效果</li> <li>4. 老化後의 疲勞抵抗性的 變化</li> <li>5. 揮發에 依한 損失</li> <li>6. 물에 露出시켰을 때의 效果</li> <li>7. 表面濃度の 變化</li> </ol> | <ol style="list-style-type: none"> <li>8. 疲勞抵抗에 미치는 Leaching의 效果</li> <li>9. 오존抵抗성에 미치는 Leaching의 效果</li> <li>10. 고무의 影響</li> <li>11. 結言</li> </ol> |
|--|---|

### 1. 概 要

最近에 나온 p-Phenylene-diamine type의 化學的 耐오존性 老防劑는 酸素, 熱, 疲勞, 屈曲 및 오존의 作用에 對하여 抵抗性을 고무에 賦與하며 完全히 劣化防止劑作用을 한다.

揮發性 및 特히 水分에 依한 Leaching과 같은 使用中 일어나는 여러 環境因子의 效果가 오래동안 評價되어 왔다. 이것으로 말미암아 N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylene diamine 水分과 接觸하고 있는 天然고무 加黃體의 表面으로 急激히 抽出하는 方法이 考察되었다. 이 때문에 廣範圍하게 使用되고 있는 老防劑로부터 正常的으로 나오는 劣化防止機能이 減少되고 疲勞 및 오존抵抗性的의 試驗室 試驗에서도 Leaching 後에 이 機能이 相當히 떨어져 있고 있음을 나타내고 있다.

反面에 N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylene-diamine은 Leaching에 對하여 抵抗성이 훨씬 더 強하고 따라서 適合한 代用劑로 使用된다.

N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylene diamine 이 耐오존性 老防劑로 널리 쓰이고 있는 SBR 및 OE SBR에서는 Leaching에 依한 損失速度는 天然고무에서 보다 훨씬 낮다.

타이어를 包含한 많은 고무製品들이 濕, 乾條件을 經曆해서 받으므로 이와같은 研究結果는 實務應用面에서 重要的 意義를 가지고 있다.

### 2. 序 論

大部分의 重要的 活性, 耐오존性 老防劑는 yAlkylaryl 및 Dialkyl-p-phenylene-diamine으로 부터 誘導된 것이다. 몇가지 老防劑들은 이 두가지 老防劑中の 하나이며 特殊한 用途를 爲해서 이 老防劑의 使用을 決定하는데 困難을 當할 때가 가끔 있다. 一般적으로 試驗室 試驗結果 및 生産費 등을 考慮해서 使用老防劑를 決定하는 것이므로 이 試驗은 使用條件에 適合하지 않으면 안된다. 그러므로 初期의 活性度 및 使用中 適當한 活性도가 維持되어야 한다는 條件下에서 그 性能을 考慮評價하여야 한다.

本論稿에서는 最近에 나온 耐오존性 老防劑의 效果에 미치는 몇가지 環境條件의 影響에 對하여 說明한다.

<表 1>

#### 配合藥品

- PBN: N-phenyl-β-naphthylamine  
 DPPD: N-N'-diphenyl-p-phenylene-diamine  
 DPA: Aceto-diphenylamine reaction product  
 IPPD: N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylene-diamine  
 13DP: N(1,3-dimethyl-butyl)-N'-phenyl-p-phenylene-diamine (Santoflex 13)  
 CPD: N-cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylene-diamine  
 77PD: N, N'-di-1,4-dimethylphenyl-p-phenylene-diamine (Santoflex 77)

이를 配合한 것은 오존 侵攻뿐만 아니라 熱 및 機械的인 酸化에 對하여 高度의 活性을 가지고 있으며 따라서 이와같은 性質도 耐久性 評價에 있어 考慮에 넣어야 한다.

本論稿에서 例示된 配合劑를 使用한 略語와 함께 <表 1>에 나타내었다.

### 3. 促進老化的 効 果

大部分의 試驗計劃에서 耐久性은 高溫의 酸素 또는 空氣 Bomb에서 行한 促進老化에 對한 抵抗性和 비스한 結果를 나타낸다. 熱에 露出시키면 揮發 및 促進酸化作用에 依한 添加劑의 損失速度를 增加시킨다.

老化後의 加黃體의 性質은 殘留하고 있는 活性 耐久性老防劑의 含量 및 加黃體構造의 變化에 따라 달라진다.

### 4. 老化後의 疲勞抵抗性의 効 果

天然고무에 있어서는 一般的으로 引張強力の 保持率에 依해서, 그리고 SBR에서는 破壞時의 伸張率의 保持率로 各各 老化效果를 測定한다. 그러나 이들 媒介變數에서 나타나는 變化는 가끔 切傷成長速度 또는 疲勞壽命에서 일어나는 該當 變化量 보다 적다. 이 두가지 중 後者의 性質은 添加劑含量 및 加黃體의 性質에 對하여 特히 敏感하다.

Monsanto社에서 開發한 이 試驗用 試驗器는 英國 National Rubber Producers' Research Association에서 實行하고 있는 고무의 切傷에 關하여 廣範圍한 研究에 基礎를 둔 것이다.

亞鈴型 試料는 이 試料가 破壞되어 破壞回數가 記錄될 때까지 反復해서 伸張시켰다. 여기서 나온 結果值를 스트레인 또는 對數 스트레인 에너지에 對하여 對數疲勞壽命의 그림으로 나타내었다. 이러한 關係上 스트레인 에너지는 特殊한 範圍까지 고무를 伸張시키는데 所要된 일(Work)이 된다.

老化時 疲勞 및 引張強力の 性質에 일어나는 變化는 <表 2>에 說明되어 있다.

이 表는 IPPD 및 DPA가 舍有되어 있는 天然고무 Tread 配合에 對해서 實驗된 것이다.

老化試驗은 90°C에서 行하여 졌고 疲勞壽命은 115%로 伸張하였을 때 記錄된 것인데 115% 伸張時의 未化

IPPD配合고무의 値는 100Kcs였다.

<表 2> 疲勞壽命과 引張強力에 미치는 老化的 效果 (天然고무 Tread)

添加劑	phr	疲勞壽命 kcs		
		初期	90°C에서 3日間	90°C에서 6日間
IPPD	2	100	73	57
		(100)※	(88)	(75)
DPA	2	69	33	22
		(100)	(78)	(55)
無	—	27	13.5	4
		(100)	(65)	(42)

※: 初期의 引張強力(%로 表示)

이 表는 老化時 配合고무의 疲勞性質이 引張強力 보다 더 빠른 速度로 떨어지고 있음을 說明해주고 있으며 이와같은 特性은 SBR이나 다른 고무와 混合했을 때도 觀察할 수 있다. 또 이 表에서 IPPD는 DPA 보다 切傷成長을 防止하는데 優秀한 性能을 가지고 있음을 알 수 있다. DPA는 耐熱性이 優秀하기는 하지만 IPPD 만큼 活性이 없다.

### 5. 揮發에 依한 損 失

Spacht氏는 Phenol系 老防劑가 混入되어 있는 고무 試料의 重量損失을 老防劑 自體의 蒸氣壓 測定值에 關係시켜 高溫에서 老化시켰을 때 揮發性이 添加劑에 影響을 준다는 事實을 알아내었다.

<表 3>은 140°C에서 2時間半동안 加熱했을 때 일어나는 重量損失으로서 몇가지 Amine系 老防劑에 對하여 同氏가 實驗한 蒸氣壓值를 比較한 것이다.

<表 3> 140°C에서의 고무重量損失과 蒸氣壓의 比較

添加劑(1.5 phr)	蒸氣壓(mm)	重量損失 (%)
DPPD	0.017	0.07
PBN	0.16	0.26
IPPD	0.36	0.32
13 PD		0.17
CP		0.16
77 PD		0.32

이 表에 나타난 重量損失值는 老防劑 不投入 配合고무에서 얻은 것 보다 적은 全體重量損失이다.

蒸氣壓值가 有効한 添加劑에 있어서는 重量損失值가 蒸氣壓이 增加함에 따라 커진다. 다른 配合고무는 一連의 Alkyl aryl p-phenylene diamine을 IPPD와 함께

形成하는데 이때 重量損失値는 Akyl鎖의 길이가 增加함에 따라 減少한다. Dialkyl p-phenylene diamine인 77 PD는 IPPD에 匹敵한다.

이와같은 結果로 볼 때 苛酷한 溫度나 長期間 使用時의 揮發性을 檢討해 볼 必要가 있다. 이러한 點에서 볼 때 보다 긴 Akyl鎖를 가지고 있는 Phenylene diamine은 보다 優秀한 耐久力을 가지고 있다.

오존侵攻에 對한 抵抗性을 가지는 고무製品의 能力은 存在하고 있는 添加劑가 消費되어 老化防止機能이 減少됨으로 老化에 依해서 亦是 減少될 것이다.

이 外的 特性으로서 龜裂成長은 老化로 말미암아 Modulus가 增加되기 때문에 같은 스트레인에 對해서 增加한다.

6. 물에 露出시켰을 때의 效果

Miller는 加黃體의 오존抵抗性은 農化學溶液에 露出시키므로써 減少된다고 하였으나 蒸留水는 거의 그 效果를 미치지 못한다. 그러나 타이어 Tread의 磨耗 및 切傷成長에 미치는 PBN 및 IPPD의 影響을 研究하는 過程에서 IPPD에 있어서는 性能의 初期에 生成되는 큰 差異點이 오랜 使用期間中에는 훨씬 줄어들고 있음이 發見되었다.

타이어表面의 濃度는 大端히 낮고 實際에 있어서는 雨水가 고무表面으로 부터 나온 老防劑를 瀝過시킬 수 있다고 한다. 이와같은 添加劑의 損失 때문에 主로 表面에서 가장 必要로하는 타이어의 實部分에서 有效 老化防止力이 減少된다.

물에 露出시켰을 때의 效果를 評價하기 爲하여 고무表面에서의 添加劑 濃度의 變化, 疲勞에 對한 抵抗性 및 물에 露出시킨 後에 일어난 添加劑의 損失에 미치는 고무種類의 影響에 對하여 各各 測定을 行하였다.

7. 表面濃度의 變化

(그림 11과 같이 流出되고 있는 물속에 非磨耗性 드럼을 건 고무圓板을 돌려서 濕路에서 타이어를 露出시키는 것과 비슷하게 試驗하였다.

圓板(1.3/4" 直徑)은 回轉날을 갖춘 4mm 簿板으로 切斷하여 두 개의 金屬板 사이에 支持해 두고 5mm의 고리(Annulus)를 露出시켰다. 이 圓板을 Beam에 끼

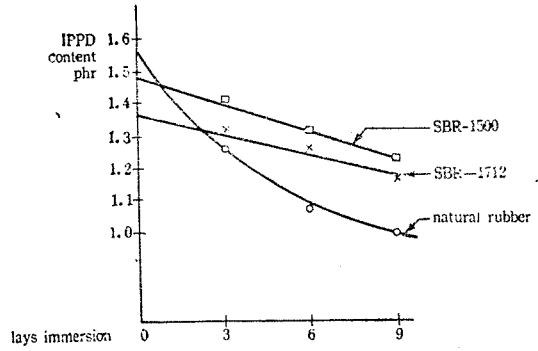


그림 3. Comparison of IPPD Loss from different Stocks.

그림 1

워서 알루미늄드럼上에서 100 rpm 速度로 回轉시켰을 때 自由로이 回轉하도록 하였다. 流出되어 나오는 깨끗한 물은 고무-드럼內側으로 흘러 들어간다.

添加劑의 濃度는 添加劑가 最大 吸收力을 갖는 波長에서 添加劑가 混入되어 있는 것과 되어 있지 아니한 試料間에 測定된 吸收力의 差異點으로 부터 計算한다. 여기서 나온 値는 氣體 色層分析法를 利用하여 나온 것과 一致되고 酸의 添加로 Alkyl-aryl 및 Dialkyl p-phenylene diamine의 分光에서 일어난는 變化를 測定함으로서 더 精密한 値를 얻을 수 있다.

<表 3>은 (그림 2)에 天然고무 Tread 및 2 phr의 添加劑를 含有하고 있는 配合고무에 對한 値를 나타내었다.

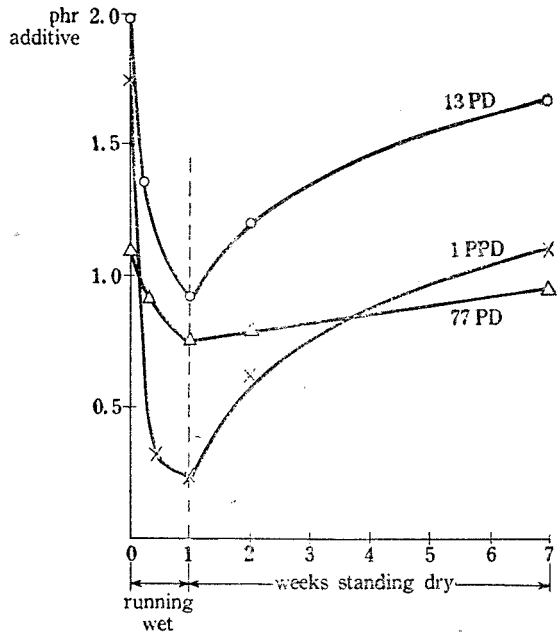


그림 2. changes in Surface Concentration on Leaching

그림 2

이 結果値는 물에 露出시켰을 때 이들 添加劑의 表面濃度는 減少하고 있음을 나타내고 있으나 이 變化는

<表 4> Leaching 時 添加劑의 表面濃度의 變化

	phr	phr	phr
露出時間	IPPD	13PD	77PD
豫備露出	1.75	1.97	1.12
2日(濕)	0.34	1.34	0.9
7日(濕)	0.24	0.92	0.75
1週日(回復乾燥)	0.62	1.21	0.79
6週日(回復乾燥)	1.1	1.67	0.95

PPD에서는 가장 顯著하다. 乾燥狀態에서 豫備露出中 일어나는 損失은 無視할 程度다. 물에 露出시킨 고무의 가장 危險한 期間은 表面에 對한 擴散으로 다시 濃度가 上昇하기 直前 및 露出直後가 될 것이다.

8. 疲勞低抗에 미치는 Leaching의 效果

疲勞抵抗의 變化를 (그림 1)의 裝置를 利用하여 물에 浸漬前後를 通해서 測定하였다. 6個의 見本을 10日間 繼續해서 水中에 浸漬시켜 試驗하기 前에 一週日 동안 乾燥시켰다. <表 5>에 이 結果를 나타내었으며 p-Phenylene diamine을 含有하고 있는 未露出고무의 疲勞抵抗性은 一般的으로 쓰이는 다른 添加劑混入의 고무보다 더 크다는 것을 이 表에서 알 수 있다. Leaching 때문에 疲勞抵抗壽命이 全般的으로 들어든다.

<表 5> 疲勞壽命에 미치는 水中浸漬의 效果

添加劑 (1.5phr)	109%伸張時에서의 劣化에 對한 Kcs(a)	
	Unleached	Leached
無	50	34
PBN	133	94
DPPD	131	116
DPA	153	74
IPPD	195	124
13PD	183	176
77PD	160	140

a)  $0.5A + 0.3B + 0.1$ 을 取해서 算出한 疲勞壽命

13PD 配合은 Leaching 하기 前에는 IPPD 보다 若干 活性이 낮지만 露出後에는 活性度를 相當히 큰 範圍까지 그 活性을 維持하고 있다.

9. 오존抵抗性에 미치는 Leaching 效果

<表 6>에 IPPD 및 13PD에 왁스를 混入한 것과 混

入하지 아니한 두가지 天然고무配合의 오존抵抗性을 比較하였다.

이 試驗에서는 試驗片 中央部를 最大 20%까지 伸張하였다. Leaching 10日 前後에 測定을 行하였다.

이 測定值에서 13PD는 IPPD가 顯著한 減少를 나타내는 Leaching 後의 耐오존性 活性을 維持하고 있는 것을 알 수 있다.

왁스가 存在하였을 때는 Leaching 速度가 줄어들지만 IPPD와의 共存時는 反對現象이 일어난다. 왁스混入時 動的 試驗을 繼續하였을 때는 그 效率이 相當히 떨어진다.

<表 6> Leaching 및 오존抵抗性의 效果

	NR Tread			
Phr IPPD	3	3	—	—
Phr 13PD	—	—	3	3
Phr Wax	—	1.5	—	1.5

120時間 18pphm 오존에 露出시켰을 때의 龜裂比

Unleached	3	5	5	7
10日間 Leached	7	9	5	7

龜裂比 0 → 10龜裂增加

10. 고무의 影 響

50phr의 카아본 블랙을 混入한 SBR 加黃體는 添加劑의 損失速度가 낮은 것 以外는 天然고무에 나타난 것과 비슷한 結果를 나타낸다.

이것을 (그림 3)에 例示하였으며 殘留하고 있는 IPPD의 量을 SBR 및 OE SBR에 對하여 比較하였다. IPPD의 損失速度는 天然고무에서 보다 SBR의 境遇가 훨씬 낮으며 SBR에 油入한 것은 添加前의 速度를 보다 더 줄인다.

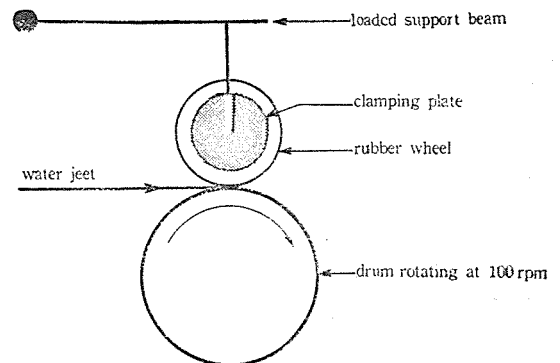


그림 1. Apparatus used to study Surface Leaching

# 11. 結 言

p-Phenylene diamine은 잘 알려져 있는 耐오존性 老防劑의 活性度는 別問題로 하더라도 다른 種類의 老防劑 보다 熱酸化 및 疲勞에 對하여 그 抵抗性이 훨씬 더 優秀하다. p-Phenyl diamine을 使用할 때 일어나는 性能의 差異點은 周圍環境과 使用條件에 依해서 생긴다. 그러므로 特殊한 使用目的을 爲해서 老化防止劑를 選擇할 때는 主要한 環境因子를 考慮해야 한다. 예를 들면 트럭 타이어의 Tread는 熱老化, Leaching, 오존老化 및 疲勞老화를 받기 쉽다. 그러므로 使用 老防劑는 이와같은 모든 因子에 對하여 最大抵抗性을 가져야 하며 이 때문에 13PD를 選擇하게 되는 것이다. 이 外 Sidewall에서는 靜的 오존侵攻에 對하여 保護力이 크게 必要하므로 13PD와같이 77PD를 併用하게 된다.

여러가지 因子에 주어진 것을 秤量한 것은 最終 使用目的에 따라 다르고 Leaching 및 揮發性에 對하여 나타난 Data는 配合技師가 適切한 性能을 가지고 있는 老防劑를 選擇하는데 큰 도움이 된다.

### 〈參 考 文 獻〉

1. Lloyd, D.G., and Nicholls, E. W., to be published.
2. Cent, A.N., Lindley, P.B., and Thomas, A.G., J. Appl. Polymer Sci., 8, 455 (1964)
3. Spacht, R.B., Hollingshead, W.S., Bullard, H. L.,

and Wills, D. C., Rubber Chem. and Technol., 37, 210, (1964); 38, 134, (1965)

4. Dibbo, A., Trans. I. R. I. 40, 203, (1964)
5. Miller, S.B., Rubber Age, 98. No. 5. 60, (1966).

### 使用 配合 表

1. 天然고무 Tread 配合		
RSS # 1		100.0
HAF		50.0
亞鉛華		4.0
스테아린酸		2.0
Proccss oil		8.0
硫黃		2.5
CBS		0.5
2. SBR Tread 配合		
SBR 1606		162
亞鉛華		4.0
스테아린酸		2.0
Santocure NS		1.0
硫黃		1.75
3. OE SBR Tread 配合		
OE SBR 1712		137.5
ISAF		68.5
亞鉛華		3.0
스테아린酸		2.0
Santocure NS		1.2
硫黃		2.0

## 國際短信

### — 이 란 —

#### 日本業界, 類例없는 低價格으로 덤핑試圖

이란經濟省이 타이어링사이즈 20以上되는 各種 規格의 輸入을 全面 開放하자 各國에서는 5月中 맹렬한 타이어오퍼戰을 展開하고 있는 바 特別히 日本에서는 從前까지 類例가 없었던 價格으로 덤핑하여 毘음으로써 이 市場의 獨占을 破하고 있는 듯이 보인다. 日本 타이어業界의 오퍼가 大體적으로 韓國 產타이어오퍼價格 보다 低廉한 現象을 보이고 있으며, 一部 規格 即, 大型타이어 等에서는 韓國產타이어 오퍼價格이 競爭의인 것도 있기는 하나 日本에서는 通常 그들의 오퍼價格에 5%의 کمپ손을 包

숨시키고 있을 뿐만 아니라 每年末마다 總賣上高의 3~5%를 보너스로 追加支拂할 것을 約束하고 있으므로 韓國으로서의 競爭이 매우 힘들어 보인다.

勿論 아직까지도 經濟省의 事前承認을 要하는 大型타이어 等 이란經濟省에서 日本 等 極甚한 入超現象을 示顯한 國家의 製品에 對하여서는 여러 國家의 오퍼價格에 큰 差異만 없으면 이를 許可하는 方針을 繼續維持하고 있어 韓國으로서의 좋은 機會이나 이것도 또한 약간의 價格調整이 必要할 것으로 보인다.

이곳 輸入業者들의 意見으로는 韓國에서 競爭의인 價格으로 오퍼할 수 있다면 비록 經濟省에 事前承認을 받는 規格에 對하여서도 輸入許可取得이 그다지 힘들지 않을 것이라고 樂觀한다.