

<技術編>

老化防止劑의 고무에 있어서의 溶解性的의 測定

北 島 孫 一

1. 序

前號(合成고무 No. 80, No. 1, '76, Vol. 18=編譯者註:타이어, 고무誌 76年10月號)에서 酸化防止劑에 의한 고무의 酸化抵抗性에 對하여서 既述한바있다.

디엔系고무의 空氣속에서 貯藏性은 本來 良好하지는 않다.

天然고무속에는 天然의 數種의 酸化防止劑가 採取前에 이미 包含되어있으므로 貯藏性은 大體로 良好하다.

合成고무에선 적어도 原料고무가 貯藏되어 加工되기까지는 劣化를 防止하고 또 剝化가 일어나서 加工性, 物性을 阻害안하게끔 安定化 될것이 必要하다. 有機安定劑의 效能에 對해서의 檢討結果를 前號에 表示했으나 高溫促進 試驗에 의한 Mooney 粘度的 變化, 溶劑에 不溶解物의 生成, 고무의 酸化速度의 試驗에 一般의 所以 使用되는 酸素 吸收法을 IR에 適用한 結果 다시금 安定劑의 차맞춤에 의한 共力作用(Synergistic Action)等 各種의 有機安定劑에 의한 酸化防止性을 檢討했다.

고무가 加硫될 境遇에는 老防劑가 追加되는것이 普通이지만 이때에 위의 試驗結果는 重要한 參考資料로 될것이다. 고무의 老化를 促進하는 要因으로서 熱, 酸素, 오존, 窒素의 酸化物 NO_x, 太陽光線, 特히 그중의 紫外線部, 其他 機械的 作用등이 알려져있다. 이들의 劣化作用을 防止하기 爲해서 各種의 有機化合物이 開發되어왔으나 그것들을 化學的構造로부터 보면 Phenols, Amines, Phosphites 및 其他가 있다. 非汚染性的의 酸化防止劑로서 Hindered Phenols, bis-Phenols 가 가장 重要하다.

Amines로서는 diphenylamines, naphthylamines, quinolines 및 p-Phenylenediamines의 各種의 N, N'-誘導體가 있으나 p-Phenylenediamine의 N,N'-誘導體

는 特히 오존防止劑로서 重要한 作用을 하고있다.

Phosphites에는 Alkyl, Alkyl-Aryl-phosphites가 있다. 其他에는 Zn-mercaptobenzothiazol, Zn 또는 Ni-dimethyl-dithiocarbamates 등이 잘 알려져있다.

고무劣化의 原因이 各種 있으면 고무에 必要한 劣化抵抗作用도 多様 하다.

例示하던 고무의 種類間의 Solubility Parameter에도 差가 있으며 또 老防과 고무와의 사이의 相溶性도 顯著하게 相異해 있으므로 老防의 고무에 對한 溶解性도 重要한 問題이다.

溶解度가 良好한것은 고무의 内部에 良好하게 保持되어 불투음의 傾向도 적으며 酸化防止能力도 良好할것이다. 팔라메에터의 差가 큰 境遇에는 불투음의 傾向이크다. 酸素分子의 고무의 内部에 滲透하기 때문에 고무의 外面에서도 勿論이지만 内部에 있어서도 酸化가 일어난다.

고무의 内部에 溶在 또는 다시 고무와 反應해서 移動性이 抑制된 老防이 良好한 酸化 防止作用을 表示함이 報告되어 있다. 오존은 接觸한 固體의 表面에서 反應을 일으킨다고 일컬어지며 고무의 表面의 不飽和 部分과 反應해서 오존化合物을 만들며 内部에는 侵入하는 일이 없는것 같다.

表面에 Diamines의 膜이 存在하면 오존은 于先 이것과 反應해서 고무를 損傷시키는 일은 늦어진다. 왁스는 불투음 해서 表面에 膜을 만들며 오존을 遮斷해서 고무를 保護한다.

Diamines의 誘導體는 그 構造에 依해서 活性도가 相異해지며 오존과의 反應速度에 큰 差가있다. 또 加硫促進劑의 種類, 含有量, 硫黃의 量등에 依해서 加硫속에 固定되어 溶劑로 抽出되는 量에 顯著하게 差가 일어난다. 抽出量이 적은것은 表面오존防止能도 減少한다.

카아본블랙의 酸素含有量이 많은것은 (찬넬블랙과 같은) 抽出量을 減少하는것도 周知되어있다. 移動성이 크며 早期에 불투음을 일으키는것은 불투음膜이 屈曲

作用 其他의 機械的 作用에 依해서 表面으로부터 剝離해서 保護作用이 일찍이 減退한다. 고무에 溶解性을 갖고있어서 徐徐히 오래 表面에 移行할것이 바람직하다.

2. 老化防止劑의 고무에 對한 溶解性

配合고무가 高温으로 加工되어 또는 加硫될 境遇에 老化防止劑의 고무에 對한 溶解度는 一般的으로 커지나 温度가 내려가면 溶解度를 넘은 部分은 過飽和의 狀態로 되어 分離해서 고무의 表面에 불투윤하는 傾向으로된다. 그 溶解度를 아는것은 고무의 安定化를 爲해서 必要한 防止劑의 適量을 選擇하는데 實用的인 價値가있다.

防止劑의 고무에 對한 溶解度에 關해서 發表된 資料도 적으나 資料에 矛盾하고 있는수도있다. 이것은 防止劑의 擴散速度가 늦어서 平衡에 達하는데 相當히 長期를 要하기때문일 것이라고 일컬어지고 있다.

L.& Feld'stein과 A.S. Knz'minskii(Soviet Rubber Technology, No. 10, Oct. 1970)는 圓形의 防止劑를 生고무에 吸收시켜서, 平衡溶解度를 求하는 方法을 工夫 하고있다. 얻어진 數值가 平衡值 일수가 있으나 없느냐는 알수없으므로 所謂 平衡值라고 生覺되는 數值에 達하는 期間의 2배나 3배나 되는 時間이 걸여서 測定되어있으므로 期間的으로는 問題는 없을 것으로 생각 된다.

試料에는 널리 쓰여지고있는 酸化防止劑, 오존防止劑속으로부터 7種을 採用하고있다.

Neozone A. (N-Phenyl- α -naphthylamine) Neozone D. (N-Phenyl- β -Naphthylamine) ParaOksineozone (N-Hydroxy- β -naphthylamine) 4010 NA. (N-Phenyl-N-isopropyl-p-Phenylenediamine) Santoflex 13 (N-Phenyl-N'-(1,3-dimethylbutyl)-p-Phenylenediamine).

Ionol(4-methyl-2,6-di-tert-butylphenol) 2,2,4,6-[2,2'-Methylene-bis-(4-methyl-6-tert-butylphenol)]

使用고무에는 :

SKD(BR), SKI(IR), SKMS-30ARK(SBR) SKEPT (EPDM), Nairit A(CR).

SKN-18 (NBR-18%AN), 3KN-26(NBR-26%AN) SKN-40(NBR-40%AN)

測定温度 :

室温($22 \pm 0.5^\circ\text{C}$), 70°C , 80°C 및 90°C , 老防劑는 眞空中, 또는 不活性 가스中에서 蒸發시켜 再結晶, 精製했다.

BR, IR, SBR은 벤졸 溶液으로부터 메타놀을 써서 沈澱시켰다.

15%油展 SBR(SKMS-30-ARKM-15)는 미리 아세톤으로 抽出精製했다. 其他의고무는 豫備加硫한 필립(CR은 熱加硫, 其他는 過酸化물加硫)를 아세톤과 벤졸로 抽出精製했다. 豫備加硫條件은 필립이 溶劑로 最高1,000~1,200%의 容積膨潤하는 程度를 選擇했다.

高温에 있어서의 BR, IR 및 SBR에 對한 各 老防의 溶解度 測定에는 圖 1의 金屬製小容器를 使用했다.

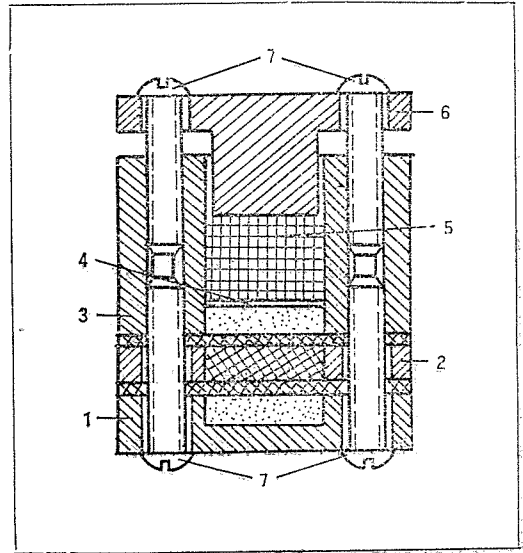


圖1—高温에 있어서의 고무에 對한 酸化防止劑의 溶解度測定容器, 1—접시, 2—링, 3—圓筒, 4—平圓箱, 5—고무栓, 6—두껍, 7—나사

접시-1(容器的 低部), 이 접시에 微紛碎한 老防을 채워넣는다. 접시위에 높이 3mm의 링-2가 놓여진다. 그중에서 고무試料($\sim 0.25\text{g}$)가 채워져서 링-2의 上下面은 過酸化물로 加硫된 IR의 필립($\sim 0.1\text{mm}$ 두께)으로 덮혀진다. 이 링의위에 圓筒-3이 얹혀져서 그속에 老防이 薄層으로 채워진다. 이 老防은 알루미늄箔-4로 덮혀진다.

이위에 $8 \times 10\text{mm}$ 의 고무栓-5(老防을 不含有하는 NR의 TT加硫物)을 놓고 두껍-6으로 누른다. 고무栓의 壓力으로 老防과 고무, 필립 및 고무試料間이 良好하게 接觸한다. 이 組立된 小容器는 알콜을 充滿시킨 암플에 넣어져서 水槽에 넣어진다. 水槽의 温度는 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 正確하게 保持되었다.

7個以上の 試料가 同時에 水槽에 넣어졌으나 一定時間의 間隔으로 容器는 차례로 꺼내어져서 試料中의 老防의 含有量이 測定되었다.

老防의 室温에 있어서의 고무에의 溶解度의 測定에는 圖 2에 表示되는 構造의 小容器가 使用되었다.

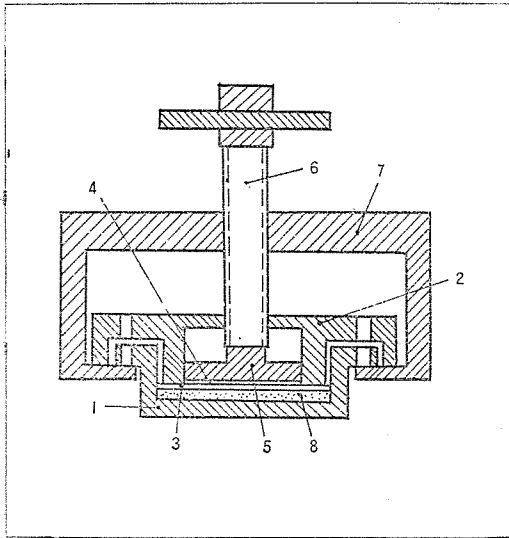


圖 2—固體相으로부터 吸收시키는 方法으로써 加硫 고무에 對한 酸化防止劑의 溶解度를 測定하는 容器. 1—容器, 2—링, 3—隔膜, 4—供試品, 5—조는 金具板, 6—나사, 7—가로데, 8—酸化防止劑

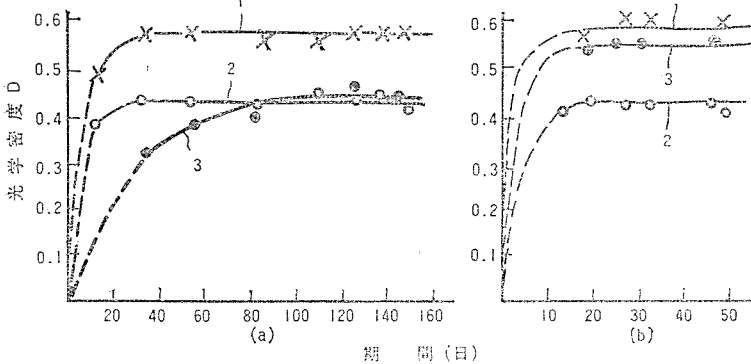


圖 3—(a) 22°C와 (b) 70°C에 있어서 Cis-BR에 의한 酸化防止의 吸收經過 1—Ionol, 2—Neezone D, 3—2246

金屬 容器의 底皿-1의 바닥이 안보일 程度로 老防을 부어넣는다.

0.3mm 두께의 加硫 고무膜-3을 下面에 貼付한 金屬 링-2를 나사를 使用해서 위에서부터 누른다.

膜-3의 위에 두께 2.5mm, 直徑 40mm(3.0g 重量)에 프레스된 고무圓板의 試料고무-4를 얹고서 부라켓트-7을 통해 나사-6에 依해서 金屬 圓板-5를 누른다. 隔膜을 使用해서 老防 粒子가 試料表面에 固着 하는 것이 防止되었다. 隔膜은 試料와 同一한 配合고무로 만들어졌다. 試料를 넣은 小容器는 고무 引布의 자루에 넣어져서 물을 채운 Dewar Vessel에 넣어지게 된다.

水温은 22±0.5°C로 維持 되었다.

一定 間隔을 두고서 小容器를 열어서 고무 試料를 採取한다.

老化防止劑의 고무溶解도에 應해서 0.02g로 부터 0.1g量의 試料를 25cc容量의 피크노메터에 採取하여 溶劑를 充滿시켰다.

paraoksineozone의 경우에는 벤졸을 使用했다. 其他의 경우는 BR과 IR에선 n-Heptane, SBR에선 Cyclohexane을 使用했다. 老防의 濃度는 SF-4 Spectrophotometer를 使用해서 測定 되었다.

圖 3에 BR의 22°C와 70°C에 있어서의 老防吸收 經過를 例示한다.

曲線의 形은 溶解度가 平衡狀態를 向하고 있음을 表示하고있다.

또 圖 3a는 例示하던 2246 처럼 老防의 分子量이 커지면 擴散速度가 低下하므로 平衡에 達하는 時間이 顯著하게 길어진다는 것을 表示하고 있다.

極性고무로 되면 平衡에 達하는 時間이 顯著하게 길어질 것으로 생각되었으므로 그 實驗時間을 短縮하기 爲해서 豫備 加硫 한 고무, 필름을 使用했다. ~0.5mm 두께의 고무, 필름으로부터 20mm 直徑의 試料를 切取하여 老防을 이 豫備 加硫 고무의 兩面에 붙여서 이것을 겹쳐서 小容器中에 넣어서 壓力을 加했다.

어느 間隔을 두고서 試料를 容器로부터 꺼내서 필름의 表面의 老防을 濕布로 注意깊게 닦아서 除去하고 이어서 液體 窒素에 넣어서 凍結해서 冷 아세톤(-78°C) 또는 冷에테르(-110°C)로 씻었다.

이로써 試料表面으로부터 老防을 除去 할수가 있을 뿐 아니라 洗去되는 可能性을 낮게 할수가 있었다.

저울로 달아낸 試料는 피크노메터에 넣어서 벤졸을 充滿시켜서 24時間後에 스펙트럼·포도메터로 老防 濃度가 測定되었다. IR에 對한 Ionol과 4010NA의 溶解度를 위의 2個의 方法으로 測定한 結果 公差는 5%를 넘지않았다.

豫備 加硫한 필름을 使用하면 急速(48-72 hrs)히 平衡點에 達했으므로 NBR-18, NBR-26, NBR-40, CR 및 EPDM의 22°C에 있어서의 老防의 溶解度의 測定에는 그後는 이 改善法을 採用했다.

고무에 對한 老防의 相異한 溫度에 있어서의 溶解度를 表 1에 表示한다.

고무에 對한 老防의 溶解性의 溫度依存性은 다음의 式에 따른다.

$$\text{Log } N = A - Q/RT \quad N = \text{溶解度 g/100g 고무}$$

Q=溶解熱 cal/mol
R=가스恒數 cal/mol, °C
T=溫度 °C

表 2에 Neozone D, Paraoksineozone 및 2246의 BR
IR 및 SBR에 있어서의 溶解熱의 計算值를 表示한다.
老防의 溶解熱은 고무의 타일에 依存함이 없이 大部

表 1 相異한 溫度에 있어서의 老防의 고무에 對한 溶解度 g/100g 고무

고무	溫度 °C	老			防			
		Neozone D	Neozone A	Paraoksi- Neozone	2246	Ionol	4010 NA	Santoflex 13
BR	22	1.19	7.71	0.06	1.84	17.8	1.61	6.8
	70	7.34	—	0.52	7.70	—	—	—
	80	11.00	—	0.79	10.8	—	—	—
	90	—	—	1.13	—	—	—	—
IR	22	0.78	4.5	0.05	1.21	15.6	0.98	4.1
	70	4.85	—	0.37	6.50	—	—	—
	80	7.15	—	0.50	8.70	—	—	—
	90	—	—	0.77	—	—	—	—
SBR	22	1.56	9.15	0.076	1.62	16.5	1.91	8.1
	70	8.75	—	0.675	7.95	—	—	—
	80	13.0	—	0.88	10.8	—	—	—
	90	—	—	1.44	—	—	—	—
EPDM	22	0.43	2.14	—	0.93	10.9	0.56	1.91
CR	22	3.12	16.7	0.43	2.28	11.3	5.45	19.8
NBR-18	22	12.1	46.1	9.81	12.7	24.8	15.4	—
NBR-26	22	22.1	76.5	23.0	14.4	20.1	26.8	—
NBR-40	22	23.9	70.2	29.6	10.9	13.1	33.6	—

表 2 고무에 있어서의 老防의 溶解熱 Cal/mol

老防	고무		
	BR	IR	SBR
Neozone D	7,800	7,800	7,500
Paraoksineozone	9,800	9,100	9,300
2246	6,900	6,300	6,100

表示된다.

위의 3種의 고무는 어느 것이나 類似한 組成이며(強力한 極性基가 없으며 2重結合을 갖고있는等), 分子의 相互作用力은 類似한 值(凝集 에너지는 거의같다)를 갖고 있으므로 이 事實은 說明可能이다.

老防의 比溶解能에 對해서 고무는 다음의 順位를 갖는다.

分子 老防의 性質에 依해서 決定된다는 것이 이資料로

EPDM<IR<BR<SBR<CR<NBR-18<NBR-26

表 3 相異한 溶劑에서 녹은 老防의 赤外스펙트럼 속에서 NH와 OH基가 最高로 吸收하는 波長 cm⁻¹

老防	溶劑					와세린油
	C ₇ H ₁₀	CCl ₄	IR	NBR-26	CR	
Neozone D	3,439	3,437	3,410	3,370	3,410	3,392
Neozone A	3,430	—	3,415	3,375	3,410	3,385
4010 NA	3,432	—	3,410	3,380	3,410	4,410
Santoflex 13	3,435	—	3,415	3,385	3,412	—
Paraoksineozone	—	3,615	—	3,380	3,560	3,400
2246	—	3,630	3,630	3,400	3,590	3,610
Ionol	3,650	3,645	3,645	3,640	3,643	3,650

<NBR-40, 主된 例外는 Ionol이다.

CR 및 NBR에선 極성이 增加하여 老防의 極性 과의 사이에 相互作用이 強化되기 때문에 溶解性이 增大한다. 溶解性 現象에 있어서 水素結合이 van der Waals의 一般的인 分子相互作用과 同様으로 一定한 役割을 갖고 있다.

老防分子內에서 水素原子가 移動될수있다고 하는事實로부터 研究에 使用된 物質에 있어서 水素結合이 되는 可能性이 推測된다.

포리머어와 酸化防止劑와의 사이에 水素結合이 存在함을 確認 할수있는 것은 興味가 있는 일이다.

即 酸化되고 있는 中인 고무와 老防과의 사이에 水素結合이 되는 것은 老防의 効果를 減少하게 된다.

赤外스펙털에 있어서 OH 或은 NH基의 最高 吸收波長이 긴 波長의쪽에 $\Delta\nu$ 만큼 轉移하는 것이 水素結合의 存在를 斷定하는 基準으로 보인다.

表 3은 n-Heptane, CCl_4 , IR, NBR-26, CR 및 와세린 油속에 녹인 酸化防止劑 및 오존 防止劑의 OH基과 NH基가 最高吸收度를 부여하는 波長이다.

n-Heptane과 CCl_4 는 遊離의 OH基과 NH基에 相當하는 最高 吸收의 位置를 測定하기 爲해서 使用되었다.

와세린油는 酸化防止劑 結晶中에 水素結合의 存在를 確認하기 爲해서 使用되었다. 이 結果는 다음의 事實을 表示하고 있다.

① 試驗된 老防은 Ionol을 除去하면 모두 結晶에 水素結合이 存在한다.

($\Delta\nu_{OH}=40-50cm^{-1}$, $\Delta\nu_{OH}=220cm^{-1}$)

이것은 NR, EPDM, IR, BR 및 SBR에 對해서 老防의 溶解度가 比較의으로 낮은 理由의 하나이다.

위에 使用된 老防은 포리머어와 全然 水素結合을 만들지 않든 (例: 2246)가, 또는 NH-基가 포리머어의 2重結合의 π 電子와 相互作用을 일으켜, 그結果 比較的으로 弱한 水素結合($\Delta\nu=20-30cm^{-1}$)을 만들기 때문이다.

② NBR의 -CN基과 老防의 -NH 및 -OH基과의 사이에 있어서 相互作用을 일으켜 IR에 있어서보다도 強한 水素結合이 된다. ($\Delta\nu_{NH}=50-60cm^{-1}$ 및 $\Delta\nu_{OH}=240cm^{-1}$) NBR에선 -CN基의 濃도가 높으므로 高温(130°C)에선 絶對로 水素結合이 되는 方向으로 平衡은 옮겨진다.

2官能基를 가진 老防의 경우에 赤外스펙털에 단지 하나의 最高吸收值가 얻어지는것은 兩官能基 共히 水素結合을 만들기 때문이다. 即 如斯한 老防은 포리머어 사이에 架橋를 일으킨다든가, 或은 環狀 構造의 生成을 推進하는것 같다.

③ CR에 있어서는 老防은 比較的으로 弱한 水素結合을 만드는(Paraoksinezone의 경우 $\Delta\nu_{NH}=20-30cm^{-1}$ $\Delta\nu_{OH}=55-25cm^{-1}$) 2個의 最高吸收值를 만드는

것은 OH-基의 一部가 Cl-原子와 相互 作用하며 또 一部는 2重結合의 π 電子와 相互作用을 하기 때문이다.

結 論

위에서 말한 方法으로 老防의 고무에 對한 溶解度를 相當히 正確하게 測定할 수가 있다. 그 溶解性은 그들의 化學的 性質 및 고무의 타입에 依存하는 일이다.

數個의 系에 있어서 고무와 老防의 分子와의 사이에 水素結合이 된다는 것이 確認되었다.

3. 加硫고무에 對한 老防의 溶解性

加硫고무는 複雜한 多成分系이다.

그위에 加硫의 過程에서 고무自體도 變化(架橋極性基의 形成 등)하므로 加硫고무속에 있어서의 老防의 溶解度는 포리머어만의 경우때와는 內容이 顯著하게 相異해있음이 틀림없다.

于先第一로 配合에 加해진 老防의 一部는 加硫 過程에 있어서 고무나 充塡劑와 化學的으로 結合한다. 第2로는 充塡劑의 表面에 吸着될지도 모른다. 이로부터 볼것같으면 實際的으로는 老化防止劑의 配合속의 고무成分에 對한 溶解度란것은 아니고서, 平衡狀態의 溶液을 만들어서 過飽和로 되지않고서 加硫고무 속에 混入되는 老防의 量이란 것으로 된다.

加硫고무에 對한 老防의 溶解도와 充塡劑上에 可逆的으로 吸着된것 더우기 充塡劑나 포리머어와 化學的으로 結合된 量으로 부터 되어 있다.

Neozone D(PBN), p-Oksinezone (p-Hydroxyphenyl- β -Naphthylamine), 4010NA. H. T-2246, Dinaphthyl-p-phenylenediamine(DNPDA), Diphenyl-p-phenylenediamine(DPDA) 및 Nickel-diethylthiocarbamate(Ni DEDTC)의 各種의 고무-NR, SBR-15% 油展, CR, NBR-26AN의 加硫物에 있어서의 溶解度가 測定되었다.

고무配合은 다음과 같다.

NR(스모오크) 100; 스테아린酸 1.0; MBT 0.8; S3.0; 加硫 143°C-40分;

SBR-15% 油展 100; 스테아린酸 1.0; DPG 0.3; MBTS 1.5; S2.0, 加硫-151°C, 20分

NBR-26 AN 100; 스테아린酸 1.5; MBT 0.8; S 1.5, 加硫 143°C, 30分

CR100; 스테아린酸 1.0; MgO 7.0; ZnO 5; 加硫 151°C, 30分

充塡劑의 종류나 量은 適宜하게 變更되었다. 老防은

眞空 蒸溜와 結晶化에 依해서 精製되었다. 加硫고무속의 老防의 溶解度測定에는 2個의 方法이 使用되었다.

블루우밍 法과 固相으로부터의 吸收法, 第1의 方法에서는 加硫고무속의 老防의 溶解度는 블루우밍을 안일시키는 最高濃도로 測定되었다.

充填 配合고무및 純고무 加硫物의 兩者共히 溶解物質의 結晶化는 主로 고무의 表面에서 일어나며 不溶解인 體로 녹은 物質의 粒子나 結晶粒子는 고무의 内部에는 存在하지 않았다.

블루우밍의 檢出, 블루우밍 物質의 確認에는 紫外線렌프를 照射해서 그 螢光作用을 利用했다.

H.T-2246라든가, Ni-DEDTC 처럼 紫外線照射로 螢光을 내지않을 경우에는 光學 顯微鏡을 使用해서 檢査했다.

試料는 다음과같이 製作되었다.

1kg의 고무配合物을 10部로 等分하여 그 中의 9個에는 老防의 量이 變更되어서 添加되었다. 어느것에든 5g의 酸化亞鉛이 混合되었다.

對照 配合物에는 5g의 亞鉛華만이 添加되었다. 老防의 量은 約 10%까지, 順次로 量을 늘여서 加해졌다.

이 配合物은 셀판에 싸서 直徑 50mm, 두께 5mm의 圓板에 加硫되어 試料의 한쪽의 셀판은 떨어졌다.

이것은 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 와 $0 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 의 溫度로 一年間 保存되었다.

試料의 過飽和의 程度에 應해서 普通으로는 最初의 7~90日間에 結晶이 析出한다. 特別한 경우에는 더욱 長期의貯藏(5個月)後에도 블루우밍이 일어났다.

然이나 7個月 以上の 貯藏에선 지금까지에 블루우밍을 일으키지 않았든 試料에선 블루우밍을 確認할 수는 없었다.

比較的 僅少한 過飽和系에 있어서도 5個月로서 結晶의 析出은 充分 했었다. 이것은 加硫고무에 固形 老防을 吸收시키는 實驗試料로 부터도 確認되었다.

固相의 老防吸收에 依한 溶解度의 測定은 圖 2의 容器를 使用하는 既述의 方法으로 行해졌다.

小容器는 順次로 恒溫槽로부터 꺼내어져서 試料의 重量增加로부터 고무에 溶解된 老防의 量이 測定되었다.

加硫의 過程에서 配合된 老防은 고무와 結合을 일으킨다는것을 考慮해서 平衡 溶解度에 가까와졌을때의 試料를 꺼내서 이것을 두장의 金屬 薄板의 사이에 두어 그 고무가 加硫된 溫度로 加熱했다. 이어서 試料는 小容器에 되돌려서 再次平衡值에 達할때까지 實驗이 계속되었다.

圖 4는 위의 加硫에 依한 老防의 고무와의 結合을 考慮한 平衡溶解度이다.

試料고무는 大部分의 濕氣를 吸收하기 때문에 試料고무의 重量은 試驗場所의 空氣의 濕度에 依해서 變化

할것이다.

濕氣에 依한 試料의 重量變化를 考慮하기 때문에 老防의 代身에 화이팅을 使用한 參照試料를 使用해서 平行的으로 시험을 行했다.

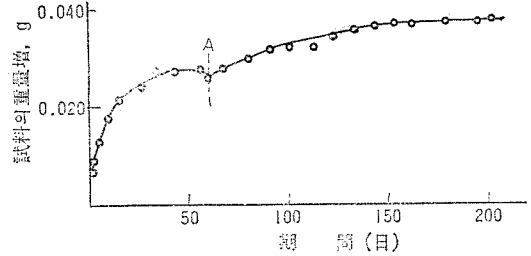


圖 4-DG-100(찬닐블랙) 50phr로 補強된 NR 加硫고무가 PBN을 吸收하는 過程(A-140°C에서 40分 加熱)

表 4에 實質的인 充填劑를 不包含하는 (2重疊部의 DG-100찬닐블랙, 比表面積約 $100\text{Sq M}^2/\text{g}$ 를 包含함)것과 DG-100 50部를 包含하는 고무에 對한 老防의 溶解度를 表示한다. 이 試料는 블루우밍法으로 얻어진것이다 (平行的으로 行하여진 3개 以上の 試驗成績) 고무에 카아본블랙을 添加하면 老防의 溶解度는 1.5~3倍로 增加한다. (但, 老防이 고무속에 固定되는 量은 카아본의 種類에 依해서 相違한다) 表 5에 溶解度는 充填劑의 타입과 量이 雙方의 作用을 顯著히 받음을 表示하고있다. 平衡溶解度에 達한 成績이 어느程度 接近하고있는가를 試驗하는데 興味가 있게되었다.

이에 是于先 고무에 固相의 老防을 吸收시켜서 溶解度를 測定하는 方法을 取했다. 表 6에 블루우밍法으로부터 얻은結果가 위의 溶解度의 平衡值과 極히 接近하고 있음을 表示하고있다. (結果의 差는 10%를 안넘는다)

同系統의 老防(p-Phenylenediamine의 誘導體類)의 고무에의 溶解度의 比較가 表示하는바로서는 老防의 融點이 낮아지면 고무에의 溶解度는 顯著하게 上昇한다(M. p. DNPDA 235°C . DPPDA 151°C , 4010 NA 80°C).

이것은 잘 알려져있는 溶解度法則에 相當한다.

위의 老防의 고무에 對한 溶解度는 고무의 極性이 增加함과 同時에 上昇한다.

NR < SBR 15% 油展 < CR < NBR-26

DNPDA는 NR加硫物에의 溶解度는 極히 낮다 (고무 100g當 0.2g以下이다). NR加硫고무속에 DNPDA가 約 1%量 들어있어도 블루우밍을 안일으킨다.

따라서 DNPDA는 初期에는 1%或은 그以上 加해서 配合되었으나 그 加硫物에선 DNPDA의 블루우밍은 일어나지않았다. 따라서 이것은 NR加硫物에 良好한 溶解性을 가진것이 아닌가하는 感이 든다. DPPDA는 DNPDA보다도 훨씬 낮은 融點이기 때문에 溶解度는 DNPDA보다도 相當히 높을 터이나 NR加硫物에 있어서의

表 4 各種의 고무 加硫物에 있어서의 老防의 溶解度 고무 100g當의 g數*

고무品種	DG-100 불 량 部	酸 化 防 止 劑											
		PBN		Paraoksineozone		4010 NA		DPPDA		DNPDA		HT-2246	NIDE-DTC
		溫 度 °C											
		23	0	23	0	23	0	23	0	23	0	23	23
NR	2	1.4~1.5	0.9~1.0	0.6~0.7	0.2~0.25	1.75~1.90	0.9~1.0	0.10~0.15	0.05~0.1	0.01~0.02	3.25~3.5	2.75~3.0	> 0.03
	50	2.2~2.3	1.5~1.65	2.25~2.5	1.60~1.75	3.6~3.8	2.2~2.4	0.35~0.4	0.2~0.25	0.3~0.35	—	—	—
SBR— 15% 油 展	2	2.5~2.7	2.0~2.2	1.25~1.4	0.8~0.9	4.0~4.2	3.0~3.3	0.3~0.35	—	0.05~0.10	—	—	—
	50	—	—	2.7~3.0	1.5~1.65	5.5~6.0	4.5~5.0	0.35~0.4	—	0.1~0.15	—	—	—
NBR— 26	2	20.3~22.3	—	>18	—	>25	—	5.5~6.5	—	0.75~0.85	—	—	0.55~0.65
	50	—	—	—	—	—	—	—	—	1.45~1.60	—	—	0.55~0.65
CR	2	4.5~5.0	3.65~3.9	2.5~2.75	1.5~1.6	7.5~8.5	5.0~5.5	—	—	0.15~0.20	—	—	0.15~0.2
	50	—	—	4.0~4.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* 第1行의 數字는 表面에 結晶化가 안 나 타났을때의 老防의 最大溶解度, 第2行의 數字는 불루음이 나타났을 경우의 最低量
 ** 加硫 고무속의 全含有量을 表示한다(고무에 위에 添加된 것과 原料 고무에 從屬부터 들어간 것), 原料 고무속의 PBN含有量; SBR-15% 油展 1.3%; NBR-26 2.3%; CR 1.65%.

表 5 NR加硫物에 對한 Paraoksineozone과 4010NA의 溶解度에 미치는 充塡劑의 作用, 고무 100g當의 g

불량량 重量部	酸 化 防 止 劑			
	Paraoksineozone		4010NA	
	溫 度 °C			
	23	0	23	0
2	0.6~0.7	0.2~0.25	1.75~1.9	0.9~1.0
25	1.3~1.45	0.8~0.9	2.4~2.6	1.5~1.65
50	2.25~2.5	1.6~1.75	3.6~3.8	2.2~2.4
60	0.8~0.9	0.2~0.25	1.75~1.9	1.05~1.15
75	0.9~1.0	0.2~0.25	1.60~1.75	0.9~1.0
50	1.7~1.9	1.4~1.5	2.0~2.25	1.3~1.4

表 6 異種 加工고무에 있어서의 老防의 溶解度 23±2°C에 있어서의 고무 100g當의 g

酸化防止劑	DG-100 불량 重量部	溶解度, 고무 100g當의 g	
		불루우법	固相吸收法
NR 加硫 고무			
PBN	2	1.4~1.5	1.47
PBN	50	2.1~2.3	2.35
2246	2	3.25~3.5	3.30
Paraoksineozone	50	2.25~2.5	2.38

SBR-15% 油展 · 加硫고무

4010NA	50	5.5~6.0	5.4
--------	----	---------	-----

불루음 法에 선 溶解度는 極히 낮은 數值가 얻어졌다. 他方, CR이나 NBR-26등의 極性고무 加硫物에 선 溶解度는 顯著하게 높아야 할 것이므로 DNPDA는 1% 程度의 濃度로서도 顯著하게 불루음하는 것을 볼 수 있었다.

DNPDA의 推測 溶解度와는 矛盾을 보였다. DNPDA는 約 1%의 濃度로 고무 内部에 있어서 結晶하며 고무 表面에는 移動을 일으키지 않음을 알 수 있었다.

螢光 顯微鏡으로 NR加硫物의 斷面을 觀察하면 DNPDA의 結晶이 보였다.

Neozone D, 4010NA, DPPDA의 境遇에는 加硫고무 속에 그들의 溶解度를 1.2~1.5倍나 超過하는量이 包含되어 있어도 加硫고무의 内部에서 結晶을 檢出하는 일은 없었다. DNPDA는 加硫고무속에서 結晶을 일으키는 데 適合한 條件을 갖고 있다. 即 DNPDA의 融點이 極히 높다는 것, 溶解度가 甚히 낮다는 것 때문에 添加된 DNPDA의 結晶의 相當部分(NR의 경우 0.5%를 超過하는部分, SBR-15%油展 고무에 선 1.5~2.0%를 넘는部分)이 加工이나 加硫속에서 녹지도 않으며 또 溶解도 않고서 不變化인체로 남는다.

殘留結晶이 加硫後에 結晶成長의 核으로서 作用하여 過飽和分을 集合해서 結晶을 增大한다.

前에 表示한바와 같이 Neozone D, 其他에선 고무内部에 새로이 結晶核이 이룩 되는일은 實際적으로 일어나지 않았으나 核으로 되는것이 存在하면 内部에서 結晶이 成長하는데는 妨害는 없을터이다, 如斯히해서 老防을 相當히多量 고무에 配合한 境遇에 불투명이 일어나거나 어느 一定量을 添加했을時에 内部에서 結晶도안되고 또 불투명도 안일어날 경우에는 그 一定量은 溶解한것으로 認定이된다. 高融點을가지며 Solubility Parameter의 높은 老防이 NR이나 其他의 低 Parameter 고무속에서 結晶化해서 작은 隆起物을 一面에 生成하는일이있다.

*

다음에 老防의 加硫 고무내에 있어서의 固定에 對해서 多少 言及해 보코자한다. 老防의 水素結合 및 π 結合과의 相互作用에 對해서는 既述했으나 오존防止劑의 하나의 重要한 作用으로서 고무의 表面에 移動해서 物理的인 障壁을 만들어서 고무表面에 作用해서 고무의 不飽和點과 反應하는것을 防止하는것을 들수있게된다. 오존防止劑가 이 作用을 하기爲해서는 고무에 對한 溶解度와 그 擴散도가 問題이다.

이들의 問題를 支配하는것에도 여러가지의 原因이 關係하고있다.

고무가 갖고 있는 不飽和度나 極性, 分子構造등 老防의 溶解度나 擴散과 關係가 있으나 其他에 配合劑로서의 카아본블랙의 質과量, 그위에 加硫系로서의 促進劑나 硫黃이 老防의 固定에 關係한다. 固定된 老防은 溶劑에 不溶解로되나 고무表面에 移動해서 保護膜을 形成하는 作用을 상실하는 것으로 생각된다.

表 7 카아본블랙의 타일과 오존防止劑의 効果 SBR 1502, CB, 50phr, UOP88, 3phr

카아본블랙	表面積 m ² /g	pH	블랙 中の 酸素	加硫고무로부터 抽出 가능한 UOP 88	加硫고무에 龜裂이 發生할때 까지의 時間(hr) 38°C ~ 50 ppm ~ 오존		
					伸 長 度		
					25%	20%	15%
無	—	—	—	97.1%	>336	>336	>336
MT	7	7.4	—	92.2	>336	>336	>336
FT	18	7.2	—	91.6	>336	>336	>336
SRF	20	9.4	0.37	89.9	>336	>336	>336
HAF	70	9.2	0.71	88.6	>336	>336	>336
FEF	40	9.3	0.97	87.9	>336	>336	>336
ISAF	100	9.1	—	80.6	>336	>336	>336
SAF	~140	—	2.21	74.5	>336	>336	>336
HPC	~160	4.0	3.25	64.8	3	6	16
EPC	110	4.3	3.71	61.9	2	2	6

카아본블랙의 타일, 粒度, 構造등에는 그다지 關係는 없을것 같으나 表 7 처럼 카아본 블랙에 結合되어서 包含되

따라서 溶劑에 依한 不抽出分이 增加하는만큼의 오존龜裂의 發生은 빨라진다.

實際의 配合에 있어서 加硫時에 老防을 不溶性化 하는 要因으로서 報告되어 있는것에는

- ① 오존防止劑의 活性度
- ② 고무의 2重結合의數 및 그活性度
- ③ 配合劑, 特히 카아본블랙 속의 酸素의 含有量
- ④ 加硫系의 質과量과의 關係

등을 들수있다. 老化防止劑의 種類, 活性度 등은 促

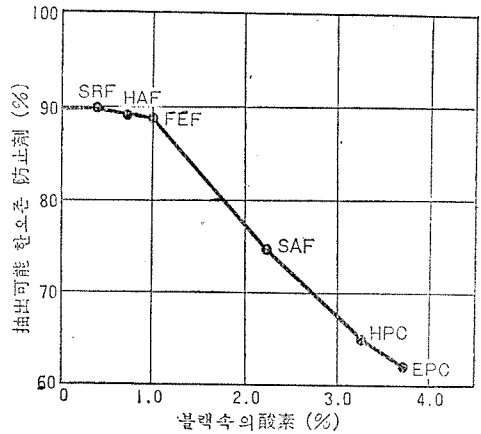


圖 5 카아본블랙의 酸素含有量과 抽出 가능한 오존 防止劑와의 關係

進劑와의 冾맞춤으로 加硫고무의 物理性質이 變한다는 것이 알려져 있으나 反對로 如何한 타일의 加硫系에 있어서도 促進劑와 硫黃의 量이 抽出 가능한 老防의 値에 關係한다는것도 報告되어 있으며 加硫物의 오존抵抗性에도 影響이크다.

어있는 酸素의 含有量에 關係하는 것 같이 보인다. 炭黑 블랙에는 酸素含有量이 많다는 것은 알려져있 <53p>

<10p에서>

으나 해해진 오존防止劑를 不溶化하는 量이 많아서 따라서 오존龜裂發生에 至하는 時間은 極히 짧은것 같다. 또 크랙크도 極히 크다. (表 7 圖 5)

動的오존 試驗에 있어서의 龜裂發生의 順序도 大體로 EPC, HPC, SAF, ISAF, HAF, SRF, FT, MT의 順을 보였다.

*

다음으로 加硫系와의 關係인데 Thiazole 促進의 硫黃加硫物에 오존防止劑를 添加한 것은 치우람 無硫黃加硫物 或은 DPG-硫黃加硫物에 오존防止劑를 含有하는것보다도 오존 抵抗性이 훨씬 크다. 이 境遇에도 카아본의 경우와 同樣으로 加硫後의 抽出 可能한 오존防止劑의 量과 오존抵抗性과의 關係가 있다. 表 8에 促進劑의 타입 및 濃度 또 硫黃의 量의 作用을 表示한다.

促進劑 或은 硫黃의 濃度가 增加하면 老防의 抽出量을 減少한다.

위의 몇 個人가 關係로부터 다음의 事實을 말할수 가 있다.

適當한 오존防止劑와 고무와의 冢맞춤, 酸素 含有量이 적은 補強性 카아본을 使用할 것, Thiazole系 促進

劑와 硫黃加硫가 바람직하다.

오존防止劑의 使用量은 製品의 伸長度, 오존濃度, 溫度, 使用되는 條件(靜的 또는 動的) 등에 依할 것이다.

表 8 加硫系의 SBR配合에 있어서의 加硫後의 오존防止劑 捕捉에 對한 作用 40phr 카아본 3.0phr UOP88

促 進 劑	硫 黃 phr	抽出可能한 오존防止劑 %
2.0phr MBTS	2.0	66.4
1.0phr MBTS	2.0	79.6
0phr MBTS	2.0	~100
1.0phr MBTS	3.0	74.6
1.0phr MBTS	2.0	79.6
1.0phr MBTS	1.0	88.6
1.0phr MBTS	2.0	79.6
1.0phr Santocuse	2.0	81.6
1.0phr DPG	2.0	~18.0
2.0phr TMTD	—	35.0
4.0phr TMTD	—	12.9

(日本 合成 고무誌 1976. 8. 31發行 第18卷 第2號)

<43p에서>

1. 우리는 새마을運動 6年の 敎訓을 바탕으로 80年代 福祉社會를 앞당겨 이룩한다.
1. 우리는 내마을, 내祖國을 내힘으로 지키고 榮光

된 民族의 大行進에 앞장선다.

1976年 12月 10日

새마을 指導者 一同

編 集 後 記

- 技術編에선 日本 合成고무誌의 칼럼니스트 北島氏의 “老防劑의 고무에 對한 溶解性,” “加硫고무에 對한 老防의 溶解性” 등에 對한 試驗 結果와 人間革命 아니고선 안된다고 結論짓고 있는 '75 東京 國際고무技術會議에서의 “環境과 고무工業”에 對한 神原 博士의 名講演을 실기로 하였다. 果는 값있는 두編이라고 自負하고실다.
- 리포트編에선 美國 더버널드誌 編集部가 業界專門家의 協力下에 作成한 “'76 美國 타이어工業의 展望”과 日本勞動省이 發表한 “'74 日本 타이어産業의 勞動生産性 統計調查 報告”를 읽어 보기로 하였다. 무개있는 두編이 아닌가 한다.
- 紀行文에선 日本 自動車 타이어協會의 贊助下에 發行되고 있는 日本 月刊 타이어誌 五十川 主幹의 歐洲 6個國 타이어 市場 見聞錄을 轉載해 보았다. 中東産油國들의 輸入規制가 늘어날 兆狀이 있는 現下 歐洲에의 關心 또한 더 높여 볼지도 하다.
- 뉴스編의 “'75 世界타이어 메이커 베스트 10의 營業實績,” “타이어 生産 世界 第二位인 日本의 타이어 企業 成長史” “節用愛人” 등에 關한 各記事 또한 必讀에 주었으면 한다.
- 始作이 卅이라고 한다. 끝이 좋으면 全部가 좋다 (세익스피어)고도 한다. 아롱든 龍頭龍尾어야 되겠다. “'76 타이어 고무誌 總次例를 훑어보며 360面 메뉴中 파리는 안타깝나 檢討해 본다. 메뉴에 파리가 빠졌을 때 英國人은 이 메뉴를 갈아 주세요. 獨逸人은 파리를 건져내고 신 먹는다. 佛蘭西人은 메뉴를 廢棄處分해 버린다. 露西亞人은 그냥 먹어 치운다고 한다. 讀者 中에도 여러 類型이 있을 수 있겠다. 何如間 發刊에 마다 60面中 어느 것이 좋은가는 比較 評價가 필것임에 取材, 翻譯 또 校正에는 張張이 ㅁ르케 된다. 發刊物에 무슨 行政과 같은 公定力은 없을 터이니간.
- 그리고 本誌 끝 p의 “原稿募集”要領에 依한 훌륭한 創作物은 ㅁㅁ手로 歡迎하는바 많은 呼應을 期待코자 한다.
- 如何든 한때동안 協助해 주신 國內外諸賢의 厚意에 謝念 表하오며 新年에는 더욱 迅速, 正確, 公正, 安價, 良質을 뜻토오로 타이어人을 爲한 타이어知識 提供에 精進해야 되겠다. 그것은 바로 不條理除去의 庶政刷新施策에 協調하는 길이기도하매.

謹賀新年
本會任職員一同

西紀 1976年 12月 29日 發行
西紀 1973年 1月 31日 登錄(바-461號)
타이어·고무 12月號 (非賣品) <隔月刊>
發行兼 理事長 金 甫 炫
編輯人
發行處 社團 法人 大韓 타이어工業協會
서울特別市中區會賢洞2街10-1
(韓國貿易會館 1904號)
電話 ☎ 4136, 4137 郵番 100
交 ☎ 8251, 9272 構內 558
印刷人 朴 潤 根
組版 및 印刷處 時事文化社

勞使協調 잘된곳에
자랑있고 不平없다