

反應性老化防止劑의 加黃特性에 關한 研究

慶熙大學校 工科大學 化工科

白 南 哲

(1979年 月 日 受理)

Studies on the Vulcanization Characteristics of Rubber-Bound Antioxidants

by

Nam-Chul Paik

Chem. Engineering Dept., Kyung Hee University

ABSTRACT

The purpose of this dissertation is to study some of the vulcanization characteristics of rubber-bound antioxidants such as G-1, [N-(3-methacryloyloxy-2-hydroxypropyl)-N'-phenyl-*p*-phenylene diamine] and acryl, acrylamide & acrylester substituted hindered phenols.

The influence of these antioxidants upon vulcanization characteristics in NR and SBR compounds in the presence of vulcanizing accelerators such as MSA, TT, DM, M & D was evaluated by means of Oscillation Disk Cure Meter.

The comparison was also made between the influence of rubber-bound antioxidants and that of conventional non-reactive antioxidants such as N-alkyl substituted PADA series.

Regarding the influence of reactive type antioxidant G-1 mixed with accelerator TT upon vulcanization characteristics, rapid onset of vulcanization and higher degree of cross-linking were discovered, whereas in the case of accelerator M and DM, the result was slow onset of vulcanization and lesser degree of cross-linking.

The comparison of vulcanizing characteristics among acrylic substituted hindered phenols as antioxidants was made under several vulcanization accelerator systems. Under such systems, MSA-S combined accelerator caused the onset of vulcanization to slow down and lowered the degree of cross-linking.

Finally in the case of hindered phenol derivatives containing longer substituent, the delayed onset of vulcanization and the lowered degree of cross-linking could be discerned.

I. 緒 論

고무加黃體를 만드는데 必要로 하는 配合藥品은 30餘種에 이르며 品質의 高級化에 따라 老化防止劑의 必要性和 需要가 漸增하고 있다. 그러나 지금까지의 老化防止劑는 고무加黃體에 分散된 상태로 存在하며 그의 化學構造가 比較的 單純하여 配合添加時에 均一하게 分散되지 못하거나, 揮發性 移行性 또는 溶解性 때문에 加黃體를 物理的 및 化學的으로 保護할 뿐 完全한 老化防止效果를 發揮하지 못하고 있었다.

近來에 와서 老化防止劑의 構造改善 등으로 그의 作用 및 效果를 極大化시켜 用途上的 加黃體의 使用條件이 苛酷할 때에도 이에 適應할 수 있도록 하는 對策이 講究되고 있다.^{1)~6)} 즉 앞서 말한 揮發性, 溶解性, 移行性 또는 油類에 對한 抽出性 등을 改良하기 위한 解決策의 一環으로 고무의 配合 및 加工工程에서 原料高分子과 化學結合이 이루어질 것으로 생각되는 作用基를 含有하는 反應性 老化防止劑를 添加하는 方法이 研究되고 있다.^{7)~9)}

고무에 反應性 老化防止劑를 附加시키는 試圖는 Cain¹⁰⁾ 등에 의하여 처음으로 이루어졌다. 즉 고무와 反應하는 作用基로서 니트로소基를 선택하여 *p*-니트로소아닐린類 또는 니트로소페놀類를 配合한 슬펜아미드-黃系 고무加黃體에 對하여 1%의 酸素를 吸收하기까지의 時間을 溶劑抽出前後의 對比로 고무와의 附加如否를 判斷하였다.

또한 山本 등은^{11)~12)} 고무用反應性老化防止劑로서 알릴置換페놀誘導體를 合成하여 天然고무 또는 부틸고무에 配合하여 그의 加黃體의 溶劑抽出後의 應力緩和曲線에서 페놀誘導體의 化學構造上 알릴基가 많은 것일수록 保持率이 높고 이들의 알릴置換페놀誘導體가 고무와 反應하여 耐酸化性能을 나타내는 것을 明白하게 하였다.

渡邊 등은¹³⁾ *t*-Butyl基로 立體障得를 받는 힌더드페놀의 OH基를 含有하는 아크릴型 反應性 老化防止劑를 써서 스티렌모노머와 共重合시켰을 때에 不飽和基가 알릴基일 때에는 共重合이 이루어지지 않았으며 아크릴基일 때에만 共重合體中에 페놀性 OH基가 들어가 있음을 赤外線分光分析法으로 찾아내었다.

이 附加反應을 確認하기 위하여 이소프렌고무(IR)의 디큐밀파옥사이드(DCP) 架橋體를 만들어 앞서와 마찬가지로 溶劑抽出後의 加黃體에 아크릴基를 含有하는 페놀性OH基를 赤外線分光分析法에 의하여 檢出하였다.

本研究에 있어서는 最近市販되고 있는 反應性老化防止劑, N-(3-Methacryloyloxy-2-hydroxypropyl)-N'-phenyl-*p*-phenylene diamine(以下 G-1이라 함)이 加黃工程에서 加黃時間 또는 架橋密度 등에 미치는 영향, 즉, 加黃特性에 關하여 檢討하였다. 本研究에서의 實驗은 크게 세가지로 大別하였다.

첫째는 ODR(Oscillating Disk Rheometer)을 써서 反應性老化防止劑인 G-1과 反應성이 아닌

老化防止劑인 N-알킬置換 *p*-aminodiphenylamine(PADA)系 老化防止劑와의 加黃速度, 架橋密度 등을 NR 및 SBR에서 比較檢討하였으며, 이 때에 促進劑는 MSA를 使用하였다.

둘째는 反應性인 G-1과 非反應性인 老化防止劑, N-phenyl-N'-isopropyl-*p*-phenylenediamine(N-810-NA)의 加黃特性이 加黃促進劑로, TT, DM, D 및 M을 使用하였을 때에 NR인 경우 어떻게 影響을 받는가를 ODR로 究明하였다.

세째는 ODR에 의한 加黃曲線으로 非誘導體¹³⁾인 아크릴型反應性老化防止劑의 天然고무에 있어서의 加黃特性이 加黃促進劑, MSA 및 S(併用), TT, MDB, DM 및 D(併用)의 使用으로 어떻게 影響을 받는가를 究明한 것이다.

II. 實 驗

1) 試藥 및 材料

i) 고무 및 配合藥品

NR : RSS #1

SBR : JSR 1500

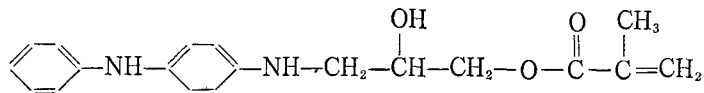
수테아르酸 : 工業用암착스테아르酸, 녹는點 52~57°C, 中和값 204~208, 요오드값 4 以下
黃 : 고무用 1種

酸化亞鉛 : 고무用亞鉛華(프랑스법 1號)

ii) 老化防止劑

a) G-1 : 反應性老化防止劑, 大內新興化學製(日本)

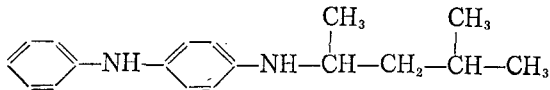
化學名, N-(3-Methacryloyloxy-2-hydroxypropyl)-N'-phenyl-*p*-phenylenediamine



M.W. 326, m.p. 115°C 以上, 靑灰色粉末

b) S-13 : Monsanto chem. 社製(USA)

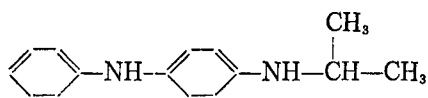
化學名, N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-*p*-phenylenediamine



M.W. 268, m.p. 42°C 以上, 紫褐色 片狀

c) N-810-NA : 大內新興化學製(日本)

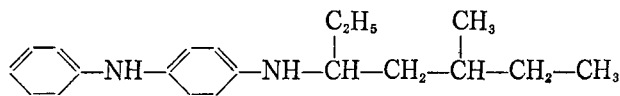
化學名, N-phenyl-N'-isopropyl-*p*-phenylenediamine



M.W. 226, m.p. 70°C 以上, 紫褐色片狀

d) N-880 : 大內新興化學製(日本)

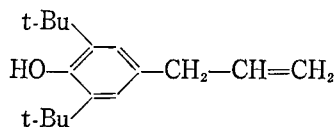
化學名, N-phenyl-N'-1-ethyl-3-methyl pentyl-*p*-phenylenediamine



M.W. 236

以下の 페놀系老化防止劑는 大內新興化學의 合成品임.

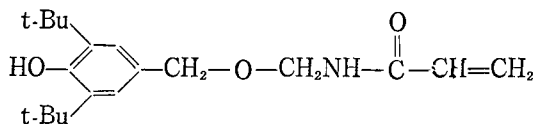
e) ALL : 1-allyl-3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxy benzene



M.W. 246

m.p. (liq.)

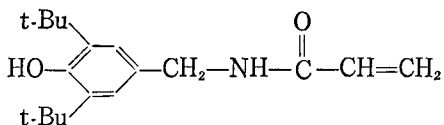
f) AAOM : 3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxybenzyl acrylaminoethyl ether



M.W. 319

m.p. 110.5~111.5°C

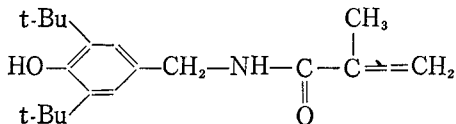
g) AAM : 3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxybenzyl acrylamide



M.W. 289

m.p. 110.5~112.5°C

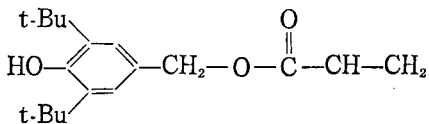
h) MAM : 3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxybenzyl methacrylamide



M.W. 303

m.p. 116.5~119.5°C

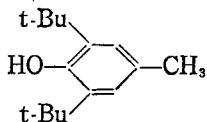
i) AEM : 3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxybenzylacrylate



M.W. 290

m.p. 68.4~69.2°C

j) BHT : 2,6-di-*t*-butyl cresol



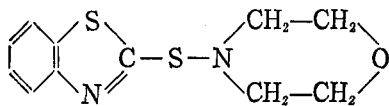
M.W. 220

m.p. >69

iii) 加黃促進劑

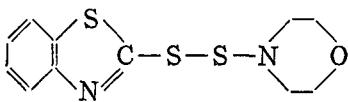
以下の加黃促進劑는 大內新興化學製(日本)임.

a) MSA : N-Oxydiethylene-2-benzothiazolylsulfenamide



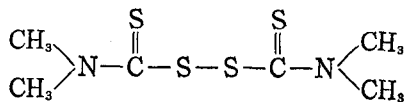
M.W. 252.36
m.p. 80°C 以上
黃白色片狀

b) MDB : 2-(4'-Morpholinodithio) benzothiazole



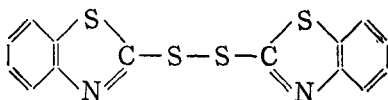
M.W. 284.42
m.p. 123°C
淡黃色粉末

c) TT : Tetramethyl thiuram disulfide



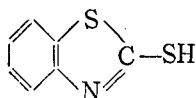
M.W. 240
m.p. 140°C 以上
白色粉末

d) DM : Benzothiazolyl disulfide



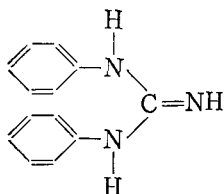
M.W. 332.5
m.p. 170°C 以上
淡黃白色粉末

e) M : 2-Mercaptobenzothiazole



M.W. 167.25
m.p. 173°C 以上
淡黃色粉末

f) D : 1,3-Diphenyl guanidine



M.W. 211.27
m.p. 144°C 以上
白色粉末

2) 實驗機器

i) 實驗室用라바밀

8'' 로울러, 回轉速度 24±0.5rpm

로울러回轉比 1 : 1.4

ii) Cure meter (Rheometer)

東洋精機製(日本) ODR Model 1

디스크 徑 30mmφ×5.8mm

다이스 徑 40mmφ×8.0mm

振動數 6 cpm, 振幅角度 3°(±1.5°)

測定溫度範圍 100~200°C

3) 實驗方法

i) 配合表

本實驗에서의 고무配合은 다음과 같다.

Recipe 1 (NR compound)

	<u>phr</u>		<u>phr</u>
RSS #1	100	Sulfur	2.5
Stearic acid	1	MSA	1
Zinc oxide	5	antioxidant*	1/100 mol./100g of rubber

* antioxidant: G-1, S-13, N-810-NA and N-880

Recipe 2 (SBR compound)

	<u>phr</u>		<u>phr</u>
JSR 1500	100	sulfur	2
Stearic acid	1	MSA	1
Zinc oxide	5	antioxidant*	1/100 mol./100g of rubber

* antioxidant: Recipe 1과 같음.

Recipe 3

	<u>phr</u>		<u>phr</u>
RSS #1	100	sulfur	2.5
Stearic acid	1	Accelerator*	1.0
Zinc oxide	5	antioxidant**	1/100 mol./100g of rubber

* accelerator: TT, DM, M & D

** antioxidant: G-1 and N-810-NA

Recipe 4

	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F) (unit. phr)
RSS #1	100	"	"	"	"	"
Stearic acid	1	"	"	"	"	"
Zinc oxide	5	"	"	"	"	"
Curatives	MSA	TT	MSA	MSA	MDB	DM
	1.0	4.0	3.55	3.55	4.0	2.3
	S		S	S		D
	2.5		2.5	0.45		1.7

antioxidant* 1/100 mol./100g of rubber

* antioxidant: ALL, AAOM, AAM, MAM, AEM and BHT

ii) 混練條件

天然고무 約 700g을〔配合(phr), RSS #1 100, ZnO 35, 스테아르酸 7, 黃 17.5, MSA 7〕를溫度 約 40°C의 8" 로울러에서, 롤사이를 5mm가 되도록 하고 고무를 5分間 素練시킨 다음, 亞鉛華, 스테아르酸, 黃, 促進劑의 順으로 配合하여 마스터벤티를 만들고 이것을 고무量 約 100g이 되게 分割한 다음 맨끝으로 老化防止劑 1/100 mol./100g of rubber를 混合한다.

SBR일 때에는 素練하지 않는다.

iii) Cure meter 動作

Disk를 試驗溫度까지 올리고 記錄計의 펜을 차아트의 Zero 토르크線에 맞춘다. 다이스를 열고 試料(고무配合物)를 다스크 위에 놓은 다음 5초이내에 다이스를 닫는다. Disk의 振動은 다이스가 닫힌 즉시 또는 적어도 1分 이내에 시작하여야 한다. 이 때에 注意하여야 할 것은 캐비티內에 空氣의 빈칸이 없도록 주의하여야 한다. 이 操作은 ASTM D2084—71T¹⁵⁾ 또는 日本고무協會標準規格, SRIS 3102—1977¹⁶⁾에 따른다.

III. 結果 및 考察

本研究의 첫째 實驗은 天然고무(NR) 및 合成고무(SBR)의 Recipe 1 및 2와 같은 配合에 있어서 反應性老化防止劑인 G-1과 非反應性인 N-알킬置換파라페닐렌디아민系 老化防止劑의 加黃特性, 即 加黃速度, 架橋密度 등을 Oscillating Disk Cure Meter (Rheometer)를 써서 究明한 것이다. 여기서는 또한 알킬置換基의 差異에 따르는 加黃特性的 變化도 同時에 檢討할 수가 있었다.

Recipe 1에 따라 NR(RSS #1) 스테아르酸, 酸化亞鉛, 黃, MSA 및 antioxidant를 配合하여 이들 配合物의 溫度에 따른 加黃特性을 檢討하기 위하여 130°C 및 150°C에서 測定한 加黃曲線(cure curve)을 Fig. 1 및 2에 나타낸다. 加黃溫度 130°C에서는 架橋密度面에 있어서 약간의 差異를 보이고 있으나 150°C에서는 거의 같은 結果를 나타내고 있으며 어느 경우에서나 反應性인 G-1은 非反應性인 810-NA 및 880에 比하여 加黃開始가 빠르게 나타났으며 最高토르크는 거의 같다.

SBR 配合에 있어서 150 및 170°C에서의 溫度變化에 따른 加黃特性을 檢討한 結果를 Fig. 3 및 4에 나타낸다. 이 경우는 加黃溫度 170°C일 때 150°C에 比해서 加黃開始가 빠를 따름이고 M_{HF} 에서의 架橋密度는 大體으로 같은 경향을 나타내고 있다. 또한 이 경우 역시 G-1의 加黃開始가 다른 老化防止劑에 比하여 월등히 빠름을 알 수 있다. 老化防止劑無添加(blank)일 때와 比較하면 N-알킬置換 PADA系를 添加하였을 때가 더 빠르며 이보다도 G-1을 添加하였을 때가 더 빠름을 나타내고 있다.

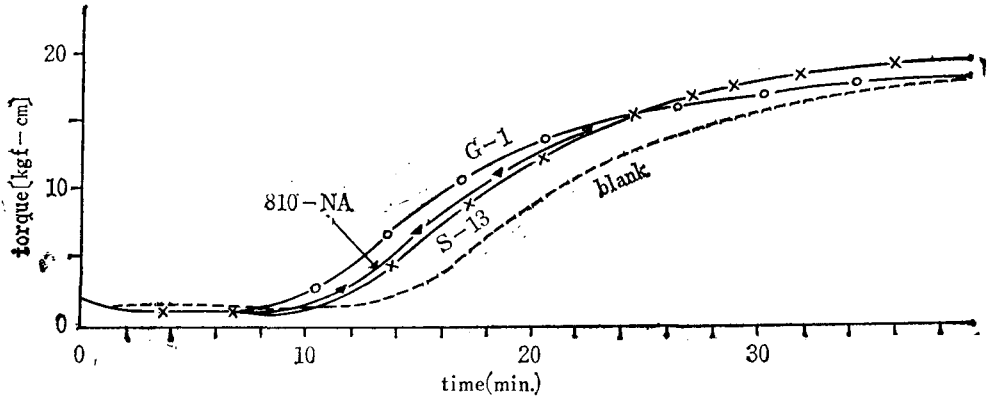


Fig. 1. Cure curve for the comparison of dependence on vulcanization of G-1 and N-alkyl substituted PADA series antioxidants in NR, accelerator MSA, curing temp. 130°C.

Recipe: RSS #1 100, stearic acid 1,
 ZnO 5, Sulfur 2.5,
 MSA 0.5, antioxidant 1/100 mol./100g of rubber

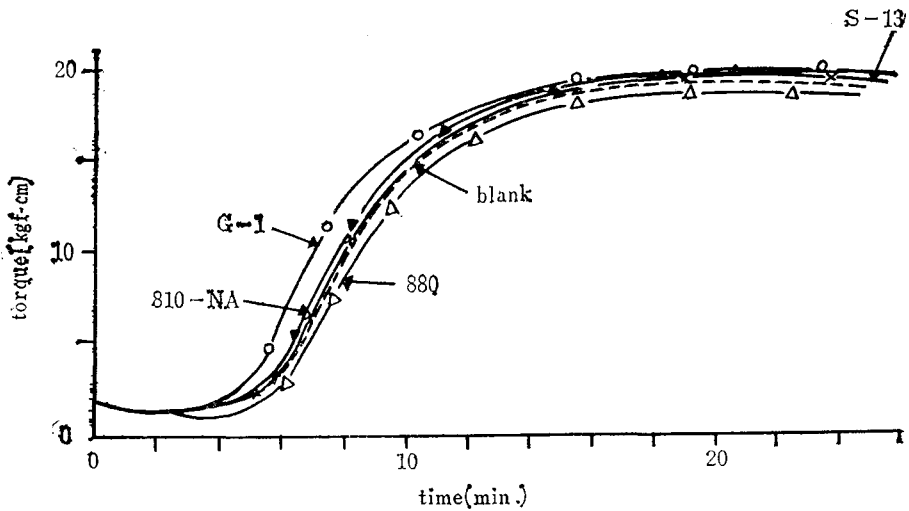


Fig. 2. Cure curve for the comparison of dependence on vulcanization of G-1 and N-alkyl substituted PADA series antioxidants in NR, accelerator MSA, curing temp. 150°C.

Recipe: RSS #1 100, stearic acid 1,
 ZnO 5, Sulfur 2.5,
 MSA 0.5, antioxidant 1/100 mol./100g of rubber

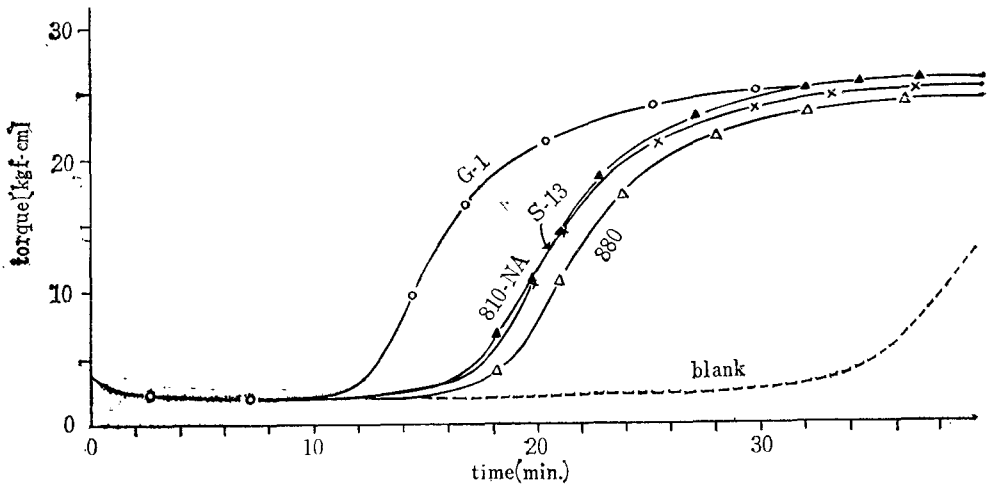


Fig. 3. Cure curve for the comparison of dependence on vulcanization of G-1 and N-alkyl substituted PADA series antioxidants in SBR, accelerator MSA, curing temp. 150°C.

Recipe: JSR	100,	stearic acid	1,
ZnO	5,	sulfur	2,
MSA	1,	antioxidant	1/100 mol./100g of rubber

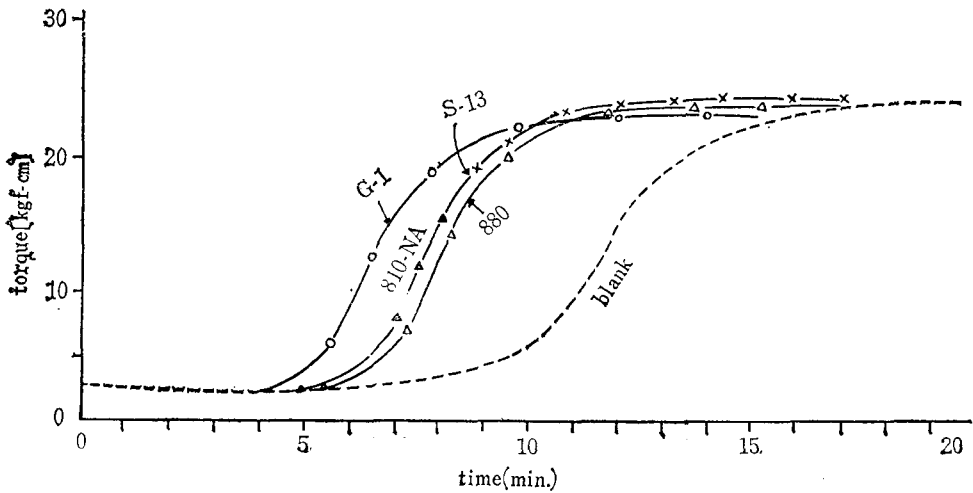


Fig. 4. Cure curve for the comparison of dependence on vulcanization of G-1 and N-alkyl substituted PADA series antioxidants in SBR, accelerator MSA, curing temp. 170°C.

Recipe: JSR	100,	stearic acid	1,
ZnO	5,	sulfur	2,
MSA	1,	antioxidant	1/100 mol./100g of rubber

이들 cure curve를 가지고 ASTM D2084—71T¹⁵⁾ 또는 SRIS 3102—1977¹⁴⁾에 따라 求한 값
을 Table 1에 나타낸다.

여기서 M_L 은 min. torque, M_{HF} 는 max. torque이며 單位는 [kg·f·cm]이다.

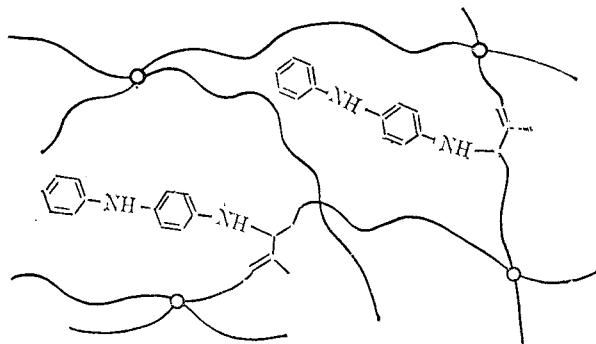
Table 1. Cure curve values for the comparison of dependence on vulcanization of G-1
and N-alkyl substituted PADA series antioxidants in NR and SBR compounds:

polymer	temp.	cure value	No. antioxi- dant amount(g)	1	2	3	4	t
				G-1	S-13	810-NA	N-880	blank
				3.26	2.68	2.26	2.96	—
NR	130°C	t_{10}		10'40''	12'30''	11'50''		15'00''
		t_{90}		30'00''	35'00''	36'00''		39'40''
		$t_{\Delta 80}$		19'20''	22'30''	24'10''		24'40''
		M_L		1.2	1.2	1.1		1.3
		M_{HF}		19.0	21.9	21.6		20.6
NR	150°C	t_{10}		5'10''	5'50''	5'30''	5'50''	5'50''
		t_{90}		12'00''	13'10''	12'50''	13'20''	13'40''
		$t_{\Delta 80}$		6'50''	7'20''	7'20''	7'30''	7'50''
		M_L		1.4	1.5	1.0	1.3	1.5
		M_{HF}		19.6	20.0	20.1	19.4	19.9
SBR	150°C	t_{10}		12'50''	17'50''	17'30''	18'30''	34'20''
		t_{90}		23'20''	28'20''	28'00''	29'20''	50'20''
		$t_{\Delta 80}$		10'30''	10'30''	10'30''	10'50''	16'00''
		M_L		2.2	2.3	2.3	2.1	2.2
		M_{HF}		25.2	25.9	25.1	24.6	25.0
SBR	170°C	t_{10}		5'10''	6'20''	6'20''	6'30''	9'20''
		t_{90}		8'50''	9'50''	10'10''	10'20''	14'20''
		$t_{\Delta 80}$		3'40''	3'30''	3'50''	3'50''	5'00''
		M_L		2.3	2.3	2.2	2.1	2.5
		M_{HF}		23.5	24.5	24.9	24.3	24.5

SBR 配合에 있어서 N-置換알킬基의 크기에 따른 영향을 보면 810-NA에는 isopropyl基,
S-13에는 1,3-dimethyl butyl基, 그리고 N-880에는 1-ethyl-3-methyl pentyl基를 가지고 있
으나 加黃開始는 810-NA와 S-13이 거의 같고 N-880이 보다 느리며 G-1은 N-置換基가 末端에
二重結合을 가진 메타크릴酸에스테르의 형태이고 OH基를 含有하고 있는 가장 큰 置換基인데도
不拘하고 가장 加黃開始가 빠른 點으로 보아 加黃特性에는 단순히 置換基의 크기와는 關係가
없고 基의 反應性和 關係되는 것이 確實視된다.

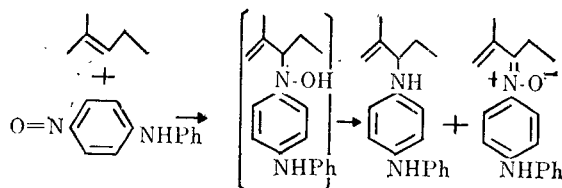
이와같은 事實을 뒷받침하는 研究로서는 Cain¹⁶⁾ 등이 發表한 天然고무分子와 p-페닐렌디아

핀 유도체와의 다음과 같은 결합에서 찾아 볼 수 있고



Rubbre-bound *p*-phenylene diamine

또한 反應性作用基를 가진 4-nitrosoanilines¹⁶⁾의 올래핀類와의 結合에서도 알 수 있다.



이와같은 事實로 비추어 볼 때에 反應性老化防止劑를 使用하였을 경우는 加黃이 促進劑에 의해서 開始되기 前에 老化防止劑와 高分子가 먼저 結合하는 것으로 생각된다.

둘째 實驗은 天然고무配合에서 加黃促進劑, TT, DM, D 및 M을 使用하였을 때에 이들이 反應性老化防止劑 G-1과 보통의 老化防止劑 N-810-NA의 加黃特性에 미치는 影響을 Cure Meter (Rheometer)로 살펴보았다.

Recipe 3에 의하여 130°C 및 150°C에서 測定한 加黃曲線을 Fig. 5 및 6에 나타내었는데 Fig. 6에서의 加黃開始는 모든 促進劑에서 Fig. 5 보다 거의 倍에 가까운 빠른 速度를 보이고 있고 最大토크는 비슷함을 나타내고 있다. TT 配合時의 加黃開始速度는 G-1>810-NA>blank의 順이며, M, DM에 있어서도 그 順序는 同一하다. 그러나 D에 있어서는 完全히 反對되는 順으로 나타났다. 또한 特徴인 것은 架橋密度에 있어서 M, DM 및 D는 TT에 비해 적고 그중에서도 D使用時 가장 적다. 이 現象에 對한 作用機構는 밝힐 수 없으나 다음의 加黃促進劑의 作用基와 黃 및 老化防止劑와의 사이에 反應이 일어나는 것으로 생각되며 加黃促進劑

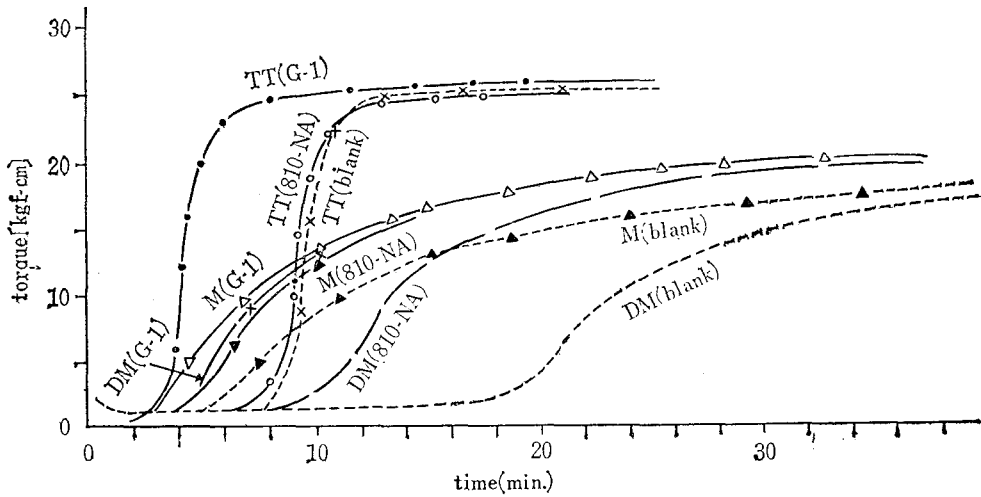


Fig. 5. Cure curve for the influence of accelerators on NR compounds containing antioxidants G-1 and N-810-NA, curing temp. 130°C.

Recipe: RSS #1 100, stearic acid 1, ZnO 5, S 1, accel. 1, antioxidants 1/100 mol./100g of rubber

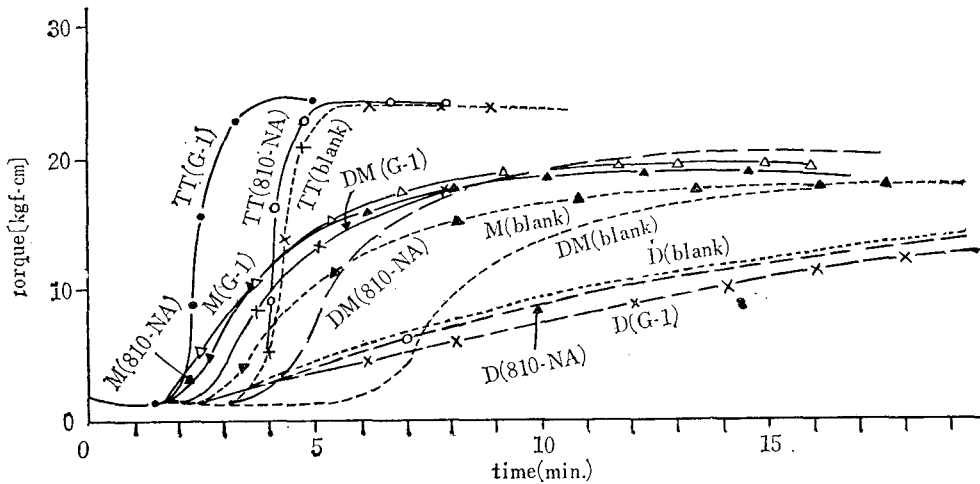
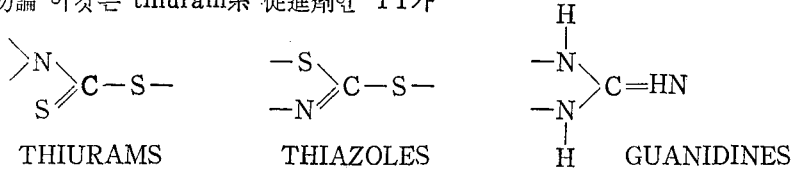


Fig. 6. Cure curve for the influence of accelerators on NR compounds containing antioxidants G-1 and N-810-NA, curing temp. 150°C.

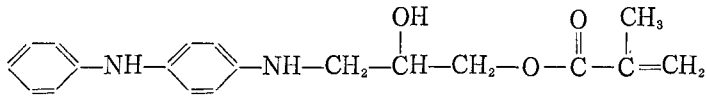
Recipe: RSS #1 100, stearic acid 1, ZnO 5, sulfur 1, accel. 1, antioxidants 1/100 mol./100g of rubber

TT가 가장 特性的인 現象을 나타내는 것으로 보아 thiuram 作用基가 크게 反應하는 것으로 判斷된다. 勿論 이것은 thiuram系 促進劑인 TT가



加黃促進劑中에서도 가장 活性的이라는 一般的인 事實을 뒷받침하여 준다.

이것은 고무加黃時에 트리에타놀아민 等の 아미노알코올이 보통의 加黃促進劑—黃加黃系에 있어서 加黃促進活性能力을 가진다고 하는 報告¹⁷⁾로 보아 G-1의 構造에 있어서의



β -位置換 —OH基에 의한 活性化의 效果라고 推測하였다.

따라서 이 實驗에 있어서의 加黃促進劑들에 의한 加黃特性的 差異는 TT가 지니고 있는 活性과 아울러 G-1이 가지고 있는 獨特한 構造自體에 基因하는 活性 및 遲延效果의 탓이라고 생각된다.

Fig. 5 및 6의 cure curve로 求한 값을 Table 2에 나타내었다. cure curve value를 求하는 方法은 Table 1에서와 같다.

셋째 實驗은 Recipe 4와 같은 天然고무配合에서 加黃促進劑 MSA 및 S(併用), TT, MDB, DM 및 D(併用) 등을 使用하였을 때의 아크릴기를 含有하는 페놀誘導體인 反應性老化防止劑의 加黃特性을 Fig. 7에서 Fig. 12까지의 cure curve로 檢討한 것이다.

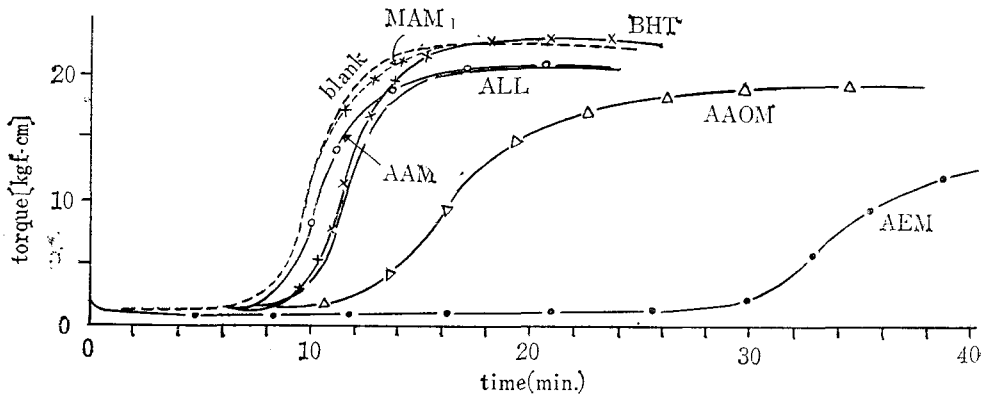


Fig. 7. Cure curve for the comparison of vulcanization effect against phenols as antioxidants with MSA-S accelerator system in NR, curing temp. 150°C.
Recipe 4(A): RSS #1 100, stearic acid 1, ZnO 5, S 2.5, MSA 1, antioxidants 1/100 mol./100g of rubber

Table 2. Cure curve values for the influence of accelerators TT, DM, M & D in the NR compounds containing antioxidants G-i and N-810-NA

No.	1	2	3	4	5	6
Accel.	TT (1.0)			DM (1.0)		
Antioxidant Amount	G-1 3.26	N-810-NA 2.26	blank —	G-1 3.26	N-810-NA 2.26	blank —
130°C t ₁₀	3'50"	8'40"	8'20"	5'00"	10'40"	19'00"
t ₉₀	6'10"	10'50"	11'20"	9'40"	26'30"	42'00"
t _{Δ80}	2'50"	2'10"	3'00"	14'40"	15'50"	25'00"
M _L	1.5	1.3	1.4	1.4	1.6	1.5
M _{HF}	25.4	25.1	25.7	20.0	20.3	19.0
150°C t ₁₀	2'00"	3'50"	3'50"	2'50"	4'20"	6'30"
t ₉₀	3'00"	4'40"	5'00"	8'00"	9'00"	13'10"
t _{Δ80}	1'00"	50"	1'10"	5'10"	4'40"	6'40"
M _L	1.5	1.4	1.3	1.5	1.6	1.3
M _{HF}	24.1	24.5	24.1	19.3	20.4	18.1
No.	7	8	9	10	11	12
Accel.	M (1.0)			D (1.0)		
Antioxidant Amount	G-1 3.26	N-810-NA 2.26	blank —	G-1 3.26	N-810-NA 2.26	blank —
130°C t ₁₀	4'00"	5'20"	6'30"			
t ₉₀	19'30"	23'10"	27'50"			
t _{Δ80}	15'30"	17'50"	21'20"	—	—	—
M _L	1.6	1.5	1.1			
M _{HF}	19.7	20.3	18.3			
150°C t ₁₀	2'10"	2'20"	3'10"	4'00"	4'00"	3'30"
t ₉₀	7'20"	7'20"	9'10"	32'20"	31'30"	30'00"
t _{Δ80}	5'10"	5'00"	6'00"	28'20"	27'30"	26'30"
M _F	1.5	1.5	1.5	1.3	1.3	1.2
M _{HF}	18.8	19.4	17.5	17.2	19.0	18.3

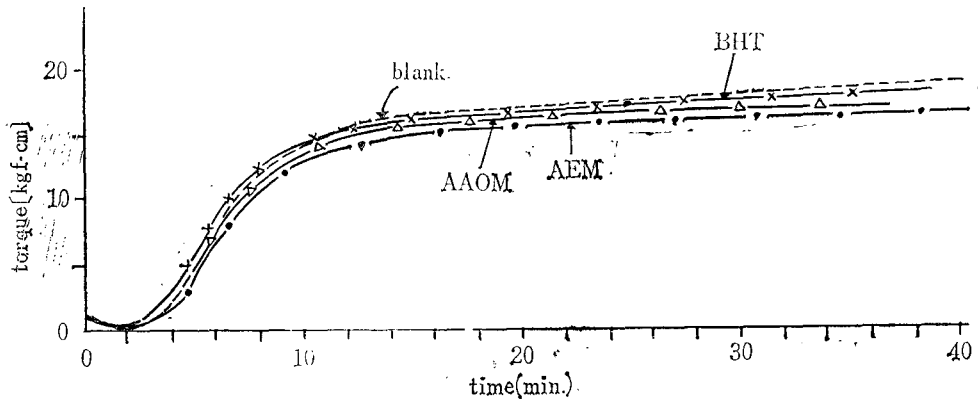


Fig. 8. Cure curve for the comparison of vulcanization effect against phenols as antioxidants with TT accelerator in NR, curing temp. 150°C.

Recipe 4(B): RSS #1, 100, stearic acid 1, ZnO 5, accel. TT 4, antioxidants, 1/100 mol./100g of rubber

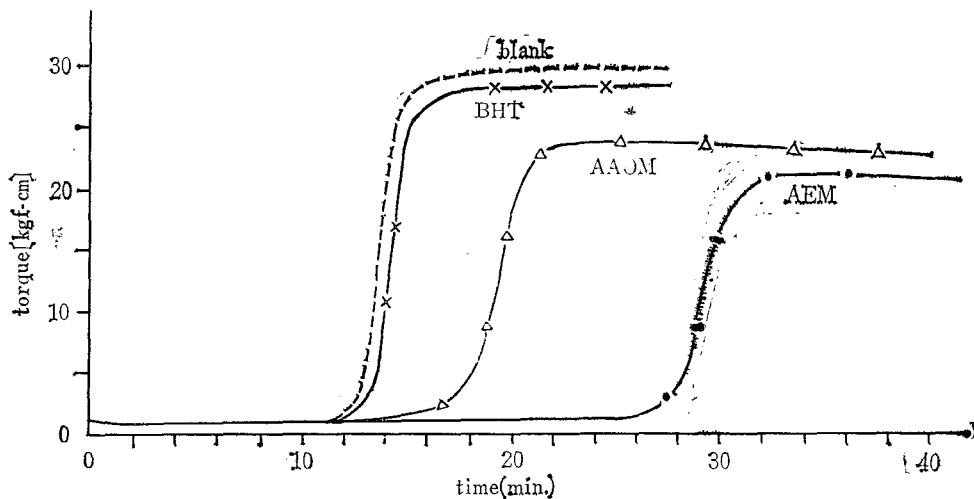


Fig. 9. Cure curve for the comparison of vulcanization effect against phenols as antioxidants with high MSA-S accelerator system in NR, curing temp. 150°C.

Recipe 4(C): RSS #1 100, stearic acid 1, ZnO 5, MSA 3.55, S 2.5, antioxidants 1/100 mol./100g of rubber

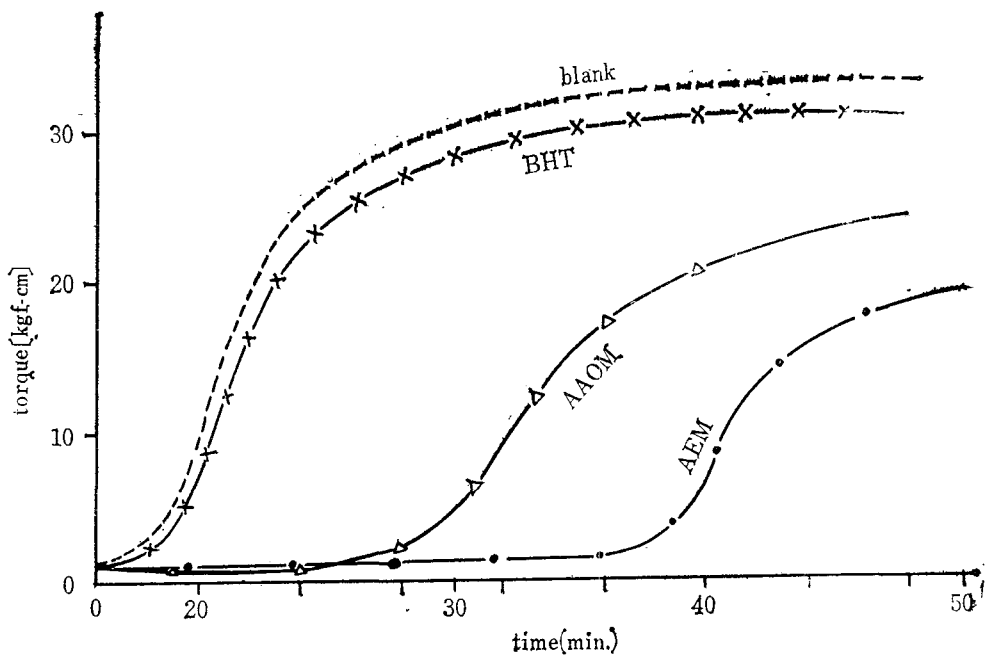


Fig. 10. Cure curve for the comparison of vulcanization effect against phenols as antioxidants with MSA-low S accelerator system in NR, curing temp. 150°C.

Recipe 4(D): RSS #1 100, stearic acid 1, ZnO 5, MSA 3.55, S 0.45, antioxidants 1/100 mol./100g of rubber.

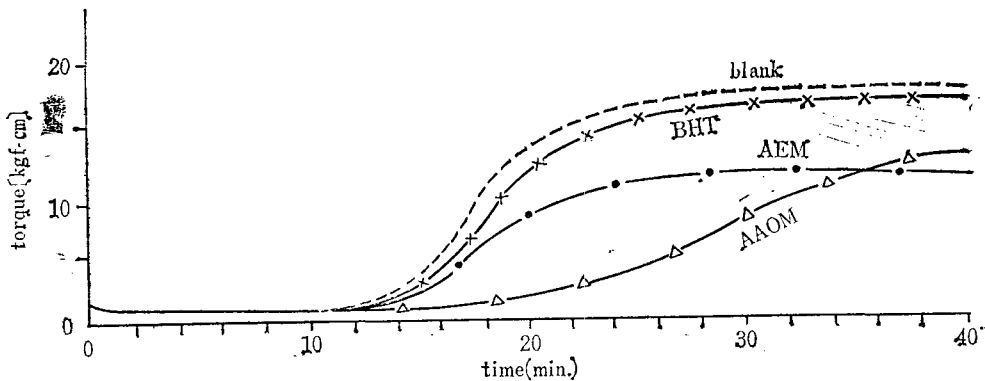


Fig. 11. Cure curve for the comparison of vulcanization effect against phenols as antioxidants with MDB accelerator system in NR, curing temp. 150°C.

Recipe 4(E): RSS #1 100, stearic acid 1, ZnO 5, accelerator MDB 4, antioxidants 1/100 mol./100g of rubber

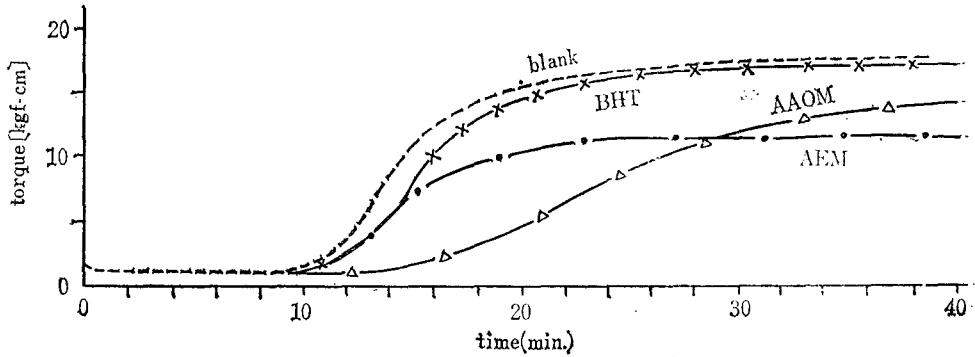


Fig. 12. Cure curve for the comparison of vulcanization effect against phenols as antioxidants with DM-D accelerator system in NR, curing temp. 150°C.
 Recipe 4(F): RSS #1 100, stearic acid 1, ZnO 5, DM 2.3, D 1.7, antioxidants 1/100 mol./100 of rubber

Fig. 7에서 Fig. 12까지의 cure curve value를 Table 1에서의 같은 방법으로 求한 것을 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Cure curve values for the influence of antioxidant phenols containing allyl, ester and amide groups in NR compounds with various accelerators

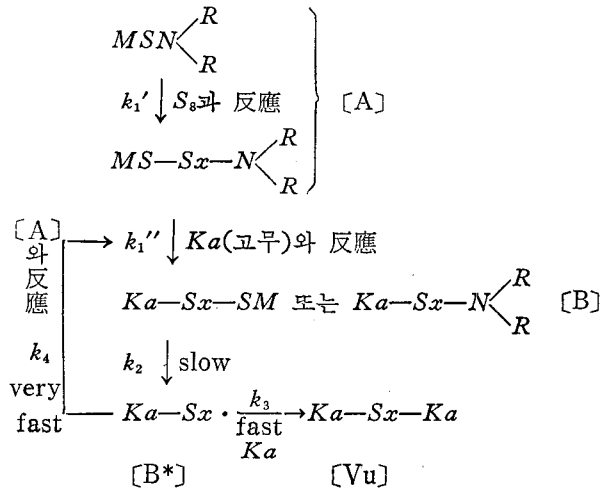
No.	Sample	(A) MSA(1.0)+S(2.5)					(B) TT(4.0)				
		t ₁₀	t ₉₀	t _{Δ80}	M _L	M _{HF}	t ₁₀	t ₉₀	t _{Δ80}	M _L	M _{HF}
1	ALL	9'10"	14'00"	4'50"	0.7	20.9	3'50"	14'50"	11'00"	0.6	17.8
2	AAOM	12'40"	22'20"	9'40"	1.1	18.4	3'40"	13'50"	10'10"	0.7	17.8
3	AAM	8'00"	13'30"	5'30"	1.1	20.5	3'40"	14'50"	11'10"	0.8	17.9
4	MAM	8'10"	12'40"	5'30"	1.1	22.3	3'50"	14'30"	10'40"	0.6	17.5
5	AEM	30'00"	41'30"	11'30"	0.8	14.4	4'20"	14'10"	9'50"	0.7	16.4
6	BHT	9'40"	14'10"	4'30"	1.1	22.5	3'40"	15'40"	12'00"	0.7	18.2
7	blank	8'10"	12'40"	4'30"	1.1	22.3	4'00"	14'20"	10'20"	0.7	18.5
		(C) MSA(3.55)+S(2.5)					(D) MSA(3.55)+S(0.45)				
6	BHT	13'30"	15'30"	2'00"	0.7	28.5	19'10"	28'00"	9'30"	0.5	15.7
5	AEM	27'30"	30'50"	3'20"	0.7	21.4	38'20"	47'20"	9'00"	0.5	9.8
2	AAOM	17'10"	20'50"	3'40"	0.6	23.7	29'10"	43'20"	4'10"	0.6	12.8
7	blank	13'00"	15'00"	2'00"	0.7	29.6	18'30"	29'40"	11'10"	0.6	16.7
		(E) MDB(4.0)					(F) DM(2.3)+D(1.7)				
6	BHT	14'50"	26'40"	11'50"	0.8	17.7	11'40"	23'10"	11'30"	0.5	17.4
5	AEM	14'40"	25'00"	10'20"	0.5	11.6	10'50"	20'10"	9'20"	0.6	11.6
2	AAOM	21'10"	42'30"	21'20"	0.6	14.5	15'30"	32'40"	17'10"	0.6	14.3
7	blank	14'00"	25'30"	11'30"	0.7	18.2	10'50"	21'00"	10'10"	0.5	17.3

Curing measurement, 150°C, frequency 6 cpm, arc ±1.5

Fig. 7, Fig. 9 및 Fig. 10은 MSA-S(併用) 加黃促進系를 使用하였을 때의 경우이다. Fig. 7은 MSA 1, high S 2.5, Fig. 9는 high MSA 3.55, high S 2.5일 때이며, Fig. 10은 high MSA 3.55, low S 0.45의 경우이다.

이 세가지 加黃曲線을 比較하여 보면 high MSA, high S일 때에, 즉 Fig. 9에서 빠른 時間 內에 最高의 架橋密度에 到達하나 加黃開始는 Fig. 7의 MSA 1, S 2.5系 보다는 약간 뒤진다. 또한 high MSA, low S系에서는 加黃開始는 늦으나 높은 架橋密度를 나타내고 있다. 이 現象은 架橋密度面에서 blank와 BHT 使用時와 同一하다. AEM 및 AAOM는 加黃遲延效果가 두드러지게 나타났으며 架橋密度의 低下를 이르고 있다. 이 事實은 加黃促進劑 MSA가 遲効性促進劑임을 證明하는 것이다.¹⁸⁾

MSA와 같은 sulfenamide系 促進劑의 加黃遲延機構이 對하여는 Morita¹⁹⁾, Coran²⁰⁾, Dibbo²¹⁾ 등에 의하여 解析되고 있으며 Coran은 다음과 같이 說明하고 있다.



여기서

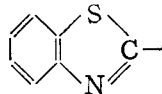
[A] 促進劑, 促進劑+S₀

[B] 架橋前中間體

[B*] 活性化된 B

[Vu] 架橋體

M : benzothiazyl基,



위의 反應에 있어서

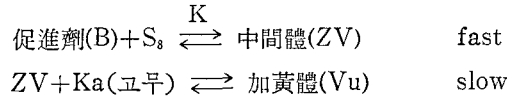
(1) $k_4 \gg k_3$ 인 경우 [A]가 完全히 消費될 때까지 架橋는 잘 일어나지 않는다.

(2) $k_4, k_3 \gg k_2$ 인 경우, k_2 는 [A]의 消費後의 速度決定段階가 된다.

(3) k_4/k_3 의 比가 커지면 [A]가 [B*]를 受容하는 能力이 커지기 때문에 遲延期間은 길어지

나 加黃速度는 커진다.

또 Scheele²²⁾는 sulfenamide系 加黃促進劑의 遲延作用에 對하여 다음과 같은 促進劑와 黃과의 中間體를 생각하였다.



上記한 바와같이 슬펜아미드가 黃과 中間體(ZV)를 生成하고 中間體가 고무에 黃을 次々히 供給하는 것이라고 생각하면 이 促進劑의 遲延效果뿐 만 아니라 促進劑의 濃도를 增加함에 따라 遲延效果가 커진다는 것도 說明할 수가 있다.

$$K = \frac{[\text{中間體}]}{[\text{S}_8][\text{促進劑}]}$$

以上の 基礎的 理論을 土臺로 하여 考察할 때에 Fig. 7 및 Fig. 9에 있어서 AEM 및 AAOM을 除外하고는 low MSA(1)일 때가 high MSA(3.55)일 때보다 加黃開始가 약간이나마 빠르다는 것을 理解할 수 있으며 Fig. 9 및 Fig. 10에 있어서는 同量의 MSA(3.55)에서 high S와 low S일 때에는 high S일 때가 加黃開始도 빠르며 架橋密度도 큰 것으로 나타났다.

結果의 所以 反應性基를 含有하는 老化防止劑인 페놀誘導體는 一般의 所以 MSA-S 促進系에서는 加黃速度를 遲延시키며 架橋密度의 低下를 招來한다는 事實을 알 수가 있다.

Fig. 8의 TT加黃系에 있어서는 加黃開始 및 架橋密度가 거의 同一하게 나타났으며 MSA+S加黃系와는 別다른 現象을 보이고 있다. 이것은 促進劑 TT의 活性이 가장 強力하기 때문에 老化防止劑인 페놀誘導體 各各의 化學構造에 따른 特性이 나타나지 못하는 것으로 풀이된다.

Fig. 11 및 Fig. 12에 있어서는 모두 thiazole作用基를 가지고 있는 促進劑(MDB, DM)들이기 때문에 거의 비슷한 現狀을 나타내었고 特히 AAOM의 加黃開始가 늦으며 架橋密度도 低下되고 있다.

IV. 結 論

本研究에 있어서는 고무加黃工程에서 고무分子와 化學結合을 하는 反應性老化防止劑, G-1의 加黃特性을 非反應性인 N-알킬置換 *p*-aminodiphenylamine系 老化防止劑의 效果와 比較하였고 促進劑 TT, DM, M 및 D를 配合하였을 때에 G-1과 보통의 老化防止劑 810-NA의 加黃에 미치는 影響 또한 아르릴作用基를 含有하는 페놀誘導體인 反應性老化防止劑의 加黃特性을 天然고무, MSA-S, TT, MDB, DM-D 加黃促進劑配合物로 比較檢討하였다. 試驗方法은 Oscillating Disk Cure Meter에 의하여 Cure curve를 만들어 解析하였으며 다음과 같은 結果를 얻었다.

1. 反應性老化防止劑 G-1과 N-알킬置換 PADA系 老化防止劑와의 加黃特性의 比較는 前者添加時 현저하게 加黃速度가 促進되는 事實을 밝혔고 이 現象은 NR보다 SBR使用時 더욱 뚜

렸함을 確認하였다.

2. 加黃促進劑 TT配合時 老化防止劑 G-1은 810-NA보다 加黃開始 및 加黃速度가 매우 빠르다는 事實을 밝혔다.
3. 아크릴기를 가지고 있는 페닐誘導體老化防止劑는 MSA-S 加黃促進系下에서는 加黃速度를 遲延시키며 架橋密度를 低下시키는 效果가 있음을 確認하였다.
4. 힌더드케놀誘導體 老化防止劑는 置換基의 구조가 복잡할수록 오히려 加黃速度를 遲延시키며 架橋密度도 低下시키는 事實을 究明하였다.

V. 參 考 文 獻

- 1) 丹羽宏, 古川淳二, 山下晋三, 日ゴム協誌, **40**, 375 (1967).
- 2) Fertig, *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 903 (1965).
- 3) Goldberg & Fertig, *Chem. Abstr.*, **67**, 64069 (1967).
- 4) Horton & Broobs Jr., *Chem. Abstr.*, **67**, 12143 (1967).
- 5) Ozawa, *J. Macro. Mol. Sci.*, A-1, 581 (1967).
- 6) Bayer A.G., *Neth. Appl.* 6,515,965 June 9, (1966).
- 7) Standard Oil Co., *Neth. Appl.* 6,612,301, March 3, (1967).
- 8) Goodrich Co., *Ger.* 1,234,030, Feb. 9, (1967).
- 9) Goodrich Co., *Brit.* 948,549, Feb. 5, (1964).
- 10) Cain, Knight, Lewis, Seville, *Rubber J.*, **105**, No. 11, (1968).
- 11) 山本隆造, 關根達二, 七見達夫, 黃海升美, 日ゴム協誌, **43**, 300(1970).
- 12) 山本隆造, 大原正樹 外, 日ゴム協誌 **45**, 1099 (1972).
- 13) 渡邊, 池田 外, 日ゴム協誌 **46**, 225 (1973).
- 14) 日本ゴム協會標準規格 "Measurement of curing characteristics with cura meters." SRIS-3102-1977.
- 15) ASTM D 2084-71T, "Tentative Method for Measurement of curing characteristics with the Oscillating Disk Cure Meter."
- 16) Cain, Gazeley, Gelling, Lewis, *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 204 (1972).
- 17) David R. et al, *J.C.S. Perkin I*, **6**, 666 (1977).
- 18) NOC 技術ノート, No. 100, p.251, 大内新興化學工業(株) 發行(1978).
- 19) E. Mcrita, E.J. Young, *Rubber Chem. Technol.*, **36**, 844 (1963).
- 20) Y.Y. Coran, *Rubber Chem. Technol.*, **37**, 579, **37**, 689, **38**, 1 (1965).
- 21) A. Dibbo, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **42**, 154 (1966).
- 22) Scheele, *Rubber Chem Technol.*, **34**, 1306(1961).