

NR 및 SBR의 老化防止劑 併用效果에 依한 加黃特性 研究

崔 在 煥, 李 基 鍾*

平和 産業 株式 會社

*全州 又石 大學 化學科

1982年 5月 14日 接受

A study on the vulcanization characteristic of combined antioxidants in NR and SBR compounds

Jae Woon Choi and Ki Jong Lee*

Pyung Hwa Industry Company LTD.

**Department of Chemistry, Chon Ju Woosuk College*

(Received May 14, 1982)

ABSTRACT

The purpose of this study is to get comparative results on the combined antioxidant systems comprised of MHPPD with IPPD, MHPPD with PBN and MHPPD with MB when they are individually added to NR and SBR compound.

Vulcanization characteristics and physical properties of the combined antioxidants have been studied by means of the Mooney viscometer, the Monsanto disc rheometer and so on.

According to the test results, MHPPD with IPPD system has shown faster cure rate, better optimum cure time and shorter scorch time than other systems.

The vulcanizate comprised of the MHPPD with IPPD antioxidant system has taken advantage of heat resistance, fluid resistance and antiozone resistance.

I. 序 論

天然고무의 老化에 關해서는 옛날부터 많은 研究者에 의해서 究明되었고 또 그의 防止法도 研究되었으나 充分히 完成시키지 못하였고 合成고무가 實用化 됨에 따라 많은 合成高分子의 老化防止法도 發展하게 되어 今일까지 왔다고 생각된다.

고무의 老化現象은 고무分子的 酸化에 의한 崩壞와 架橋 등의 化學反應에 의한 것으로 알려져 지게 되었다.

이러한 老化를 일으키는 原因으로는 다음 두가지의 因子가 있다고 생각된다. 즉 外部因子와 內部因子이다. 外部因子는 酸素, 酸化物質, 오존, 熱, 빛, 放射線, 機械的 疲勞 등이 있고 內部因子는 고무의 種類, 加黃法 및 加黃度, 加黃劑의 種類, 配合劑의 種類, 加工工程 中的 因子, 老化防止劑 등이다¹⁾.

고무의 老化作用과 그의 反應메커니즘은 1922年 Mo ureu와 Dufraisse²⁾에 의해서 究明된바 있으며 오존의 老化理論은 Creegie³⁾ Bailey⁴⁾, Allison⁵⁾, Erickson⁶⁾에 의해서 올레핀系 化合物에 對한 作用메커니즘을 提示

하였고 고무와 오존이 급속히 反應한다는 것을 Thompson⁷⁾에 의해서 밝혀졌다.

오존龜裂에 대해서는 Newton⁸⁾, Grough, Smith⁹⁾, Gent¹⁰⁾, Kearsley¹¹⁾ 등에 의해서 理論이 展開되었으며 Tucker¹²⁾, Zueu¹³⁾, 松田¹⁴⁾는 이 理論을 계속 發展시켰다.

老化防止劑中 酸化防止劑의 作用은 Bolland¹⁵⁾의 自動酸化를 停止하는 理論과 化學構造와 連鎖成長 防止能에 關하여 Morawelz¹⁶⁾, Pederson¹⁷⁾, Rosenwald¹⁸⁾의 研究가 있다.

오존의 作用은 Cox¹⁹⁾의 오존接觸을 妨害하는 物理的 皮膜形成說과 오존과 먼저 反應하는 排除作用說이 있다. 오존과 고무의 二重結合이 反應하여 오존나이드가 生成되고 오존나이드가 다시 反應하므로서 龜裂을 妨害하는 保護膜說이 있다. 이 說에는 分子論의說과^{20), 21), 22)} 物性論의說^{23), 24), 25)}이 있다.

또 오존化 防止劑의 作用메커니즘에 대해서는 Biggs²⁶⁾, Sullivan²⁷⁾, England²⁸⁾, Lorenz²⁹⁾, Michaelis³⁰⁾, Furukawa³¹⁾, Loan³²⁾ 등의 研究가 있으며, 老化防止劑의 移行性³³⁾, 溶解性 및 揮發性³⁴⁾, 溶劑抽出性³⁵⁾ 등의 報告가 있다.

本 研究에서는 老化防止劑中 벤즈이미다졸계인 2-머크랍토벤즈이미다졸(2-mercapto benzimidazole) (이하 MB이라함), 나프틸아민계인 페닐-β-나프틸아민(phenyl-β-naphthylamine)(이하 PBN이라함), 芳香族 第二級아민계인 N-페닐-N'-이소프로필 -p- 페닐렌디아민(N-phenyl-N'-isopropyl-p-phenylenediamine) (이하 IPPD이라함)과 芳香族 第二級아민계인 N-(3-메타아크릴옥시 -2-하이드록시프로필)-N-페닐-p-페닐렌디아민(N-(3-methacryloyloxy-2-hydroxy propyl)-N-phenyl-p-phenylene diamine)(이하 MHPPD이라함)등을 NR 및 SBR에 單獨 또는 併用 使用하였을때 加黃工程에 影響을 미치는 스크오치 시간과 적정가황시간, 加黃速度 등을 檢討하였고 이들 加黃物의 物理的性質을 比較 檢討하였다.

II. 實 驗

1. 實驗材料

1) NR(天然고무)

말레이시아産, RSS #3, 무오니粘度 : 52 ML₁₊₄(100°C), 比重 : 0.92

2) SBR (Styrene Butadiene Rubber)

韓國合成고무製品, KOSYN #1502, 무오니粘度 : 48 ML₁₊₄(100°C), 比重 : 0.93

3) SRF (Semi Reinforcing Furance black)

럭키콘티넨탈카본 製品, 粉子지름 : 29mg/g, PH : 8, 고비중 : 480kg/m³, DBP吸油數 : 70cm³/100g, 加熱減量 : 1.0%

4) 酸化亞鉛(Zinc oxide)

國際化成 製品, 亞鉛華 特號

平均粒子지름 : 0.5~1.0μ, 比重 : 5.5, PH : 8.8, 吸油量 : 35cc/gr

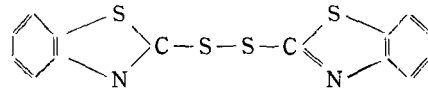
5) 黃(Sulfur)

고무用 1種, 黃~灰黃色粉末, 比重 : 2~2.1, 水分 : 0.21%以下

6) 스테아르酸

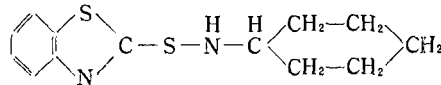
天光油脂 製品, 比重 : 0.84, 녹는점 : 56~60°C, 水分 : 0.5%以下, 中和價 : 193~203,

7) 가황촉진제 MBTS(Dibenzothiazyl disulfide)



川口化學(日本) 製品, ACCEL-DM, 淡黃白色粉末, M, W : 332.49, 比重 : 1.48, 녹는점 : 170°C 以下, 粉末度 : 149μ,

8) 가황촉진제 CBS(N-cyclohexyl-2-benzothiazol sulfenamide)

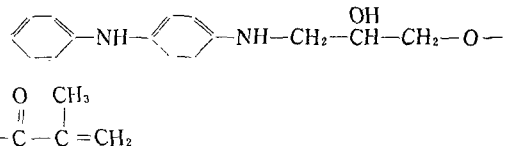


大內新興(日本) 製品, NOCCER-CZ, M, W : 264.41, 녹는점 : 94°C 以上, 粉末度 : 14.9μ

9) 프록세스 오일

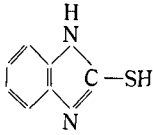
美昌石油 製品, 파라핀계 1호, 比重 : 0.58~0.90, 引火點 : 140°C 以上, 아닐린點 : 70°C 以上, 流動點 : -10°C 以下,

10) 老化防止劑 MHPPD(N-(3-메타아크릴로일옥시 -2-하이드록시프로필)-N-페닐-p-페닐렌디아민)



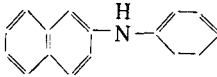
大內新興(日本) 製品, NOCRAC G-1, 靑灰色粉末, M, W : 360.4, 녹는점 : 115°C, 灰分 : 0.5%以下,

11) 노화방지제 MB(2-머크랍토벤즈이미다졸)



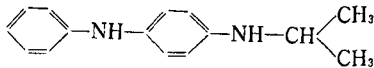
大內新興(日本)製品, NOCRAC-MB, 淡黃色粉末
M.W : 150.20, 比重 : 1.42, 녹는점 : 280°C 以上.

12) 노화방지제 PBN(페닐-β-나프틸아민)



大內新興(日本)製品, NOCRAC-D, 淡紫紅色粉末, 녹는점 : 105°C 以上, 比重 : 1.2,

13) 노화방지제 IPPD(N-페닐-N'-이소프로필-p-페닐렌디아민)



錦湖化學 製品, KUMANOX-3C, 紫褐色片狀, M.W : 226.32, 比重 : 1.14, 녹는점 : 70°C 以上,

2. 實驗機器

- 1) 로올러 : 203.2mm×406.4mm(8"×6")
- 2) 무으니粘度計, Toyoseiki社製(日本)
- 3) 페오메다 : Monsanto社製(美國), Model 100
- 4) 오존試驗機 : MAST Development 社製(美國), Model 700-1
- 5) 引張試驗機 : 東光精密社製, 300kg
- 6) 硬度計 : JIS shore A, Tectock社製(日本)
- 7) 投射器 : 光學工業社製(日本), V-16(100倍率)

3. 實驗方法

1) 配合表

本實驗에 適用한 고무配合은 다음 Table. 1 및 2와

Table 1. Recipes for NR compound

Material	Recie No	N-0	NG-3	NGM ₋₁	NGM ₋₂	NM-3	NGD ₋₁	NGD ₋₂	ND-3	NGC ₋₁	NGC ₋₂	NC-3
Ras #3		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
SRF Clack		60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Zinc oxide		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Stearic acid Sulfur		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Accelerator MBTS		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Accelerator CBS		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Process oil		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Antioxidant MHPPD		—	3.0	2.0	1.0	—	2.0	1.0	—	2.0	1.0	—
Antioxidand MB		—	—	1.0	2.0	3.0	—	—	—	—	—	—
Antioxidant PBN		—	—	—	—	—	1.0	2.0	3.0	—	—	—
Antioxidant IPPD		—	—	—	—	—	—	—	—	1.0	2.0	3.0

Table 2. Recipes for SBR compound.

Material	Recipe No	S-0	SG-3	SGM ₋₁	SGM ₋₂	SM-3	SGD ₋₁	SGD ₋₂	SD-3	SGC ₋₁	SGC ₋₂	SC-3
SBR # 1502		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
SRF black		60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Zinc oxide		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Stearic aid		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Sulfur		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Accelerator MBTS		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Accelerator CBS		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Process oil		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Antioxidant MHPPD		—	3.0	2.0	1.0	—	2.0	1.0	—	2.0	1.0	—
Antioxidant MB		—	—	1.0	2.0	3.0	—	—	—	—	—	—
Antioxidant PBN		—	—	—	—	—	1.0	2.0	3.0	—	—	—
Antioxidant IPPD		—	—	—	—	—	—	—	—	1.0	2.0	3.0

같다.

2) 混練 및 加黃

混練은 지름 203.2mm, 길이 406.4mm, 회전비 1 : 1.20의 오픈 로울러를 사용하여 원료고무를 5분간 내림하였다. 로울러 간격을 2.5mm로 조정하고 로울러溫度를 65±5°C로 하여 내림한 고무를 로울러에 감아 5번 짜르고 카본블랙과 프로세스 오일을 넣어 混練시킨다음 카본블랙, 스테아르산, 산화아연을 넣어 混練하고 황과 가황촉진제를 넣어 배합하였다. 이 配合고무를 1kg씩 分割하고 여기에 老化防止제를 배합하였다.

위 配合고무를 두께 5mm板으로 뽑아서 24時間 熟成시킨 다음 스크오치 시간과 適正加黃時間을 測定하고 加黃하였다.

加黃은 150°C의 電氣加熱式 프레스에서 NR은 12分, SBR은 15分間 加黃시켜 物理 試驗用에 사용하였다.

3) 試驗方法

(1) 硬度試驗

KSM 6518³⁶⁾(加黃고무 物理試驗方法)의 6. 硬度試驗에 따라 스프링식(shore A) 硬度計로 測定하였다.

(2) 引張試驗

KSM 6518의 4.에 따라 3호형 試驗片으로 잘라 引張速度 500±25mm/min으로 하고 표선거리 20mm로 하여 引張試驗機로 引張強度, 伸張率, 300% 引張應力을 測定하였다.

(3) 老化試驗

KSM 6518의 7.에 따라 空氣加熱老化試驗器로 試驗溫度 70°C, 100°C에서 각각 70時間 老化시킨 후 硬度變化, 引張強度變化率, 伸張率變化率을 測定하였다.

또 아세톤 溶液中에 浸漬하여 常溫에서 7日間 抽出後 24時間 乾燥시킨후 다시 試驗溫度 100°C에서 70時間 老化시킨 후 引張強度變化率, 伸張率變化率, 硬度變化를 測定하였다.

(4) 耐液性試驗

KSR 2013³⁷⁾(自動車用 워터호오스)에 따라 試驗片을 蒸溜水와 에틸렌글리콜 混合液(體積比 50 : 50)의 沸點에서 70時間 浸漬시킨 후 알코올로 세척시킨 다음 KS M 6518의 7.에 따라 硬度變化, 引張強度變化率, 伸張率變化率을 測定하였다.

(5) 오존龜裂試驗

KSM 6518의 15.에 따라 試驗溫度 40±1°C, 오존濃度 50±3 ppm中에서 試驗片을 20% 伸張시켜 240時間 폭로시킨 후 오존龜裂狀態를 比較試驗하였다.

(6) 무오니粘度試驗

KSM 6604³⁸⁾(未加黃고무物理試驗方法)에 따라 L型 로우터를 사용하여 豫熱時間 1分, 로우터 作動時間 4分으로 하여 試驗溫度 120±1°C에서 ML 1+4, ML (min), ML(max), t5, t35를 測定하고 t△30을 계산하였다.

(7) 加黃特性試驗

ASTM D2084-71T³⁹⁾(Measurement of curing characteristics with the Oscillating Disk Cure meter)에 따

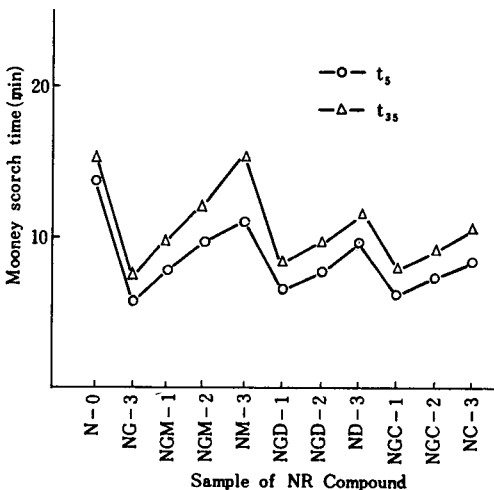


Fig. 1. Comparison of the mooney scorch time at 120±1°C

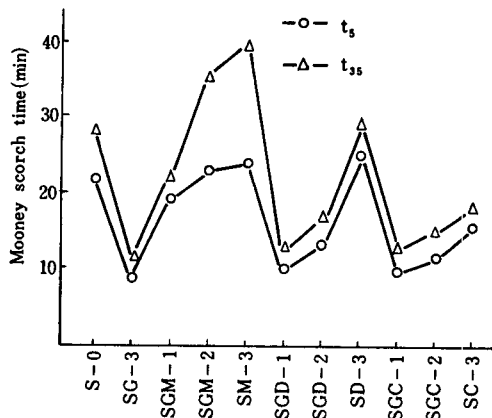


Fig. 2. Comparison of the mooney scorch time at 120±1°C

Table 3. Cure curve values for the comparison of dependence on combined vulcanization of MHPPD with MB, PBN, and IPPD antioxidants in NR compounds.

Recipe No	N-0	NG-3	NGM-1	NGM-2	NM-3	NGD-1	NGD-2	ND-3	NGC-1	NGC-2	NC-3
ML ₁₊₄ (120°C)	35.4	33.1	35.9	39.8	42.3	29.5	30.8	31.7	27.1	28.4	29.1
ML(Min)	39.9	32.4	35.4	39.3	41.2	29.0	29.9	30.5	27.1	27.9	28.4
ML(Max)	70.2	67.5	71.3	74.5	76.7	65.1	66.2	67.2	61.7	62.9	63.5
t5	11' 48"	5' 54"	8' 06"	9' 54"	11' 24"	7' 06"	8' 24"	10' 18"	6' 24"	7' 42"	8' 42"
t35	13' 00"	6' 42"	9' 36"	12' 36"	15' 18"	8' 00"	9' 24"	11' 42"	7' 30"	8' 54"	10' 06"
tΔ30	1' 12"	48"	1' 30"	2' 32"	3' 54"	54"	1' 00"	1' 24"	1' 06"	1' 12"	1' 24"

라 170°C에서 12分으로 하여 tm+2, tm+4, t50, t90, Tmax(maximum torque), Tmin (minium torque)等を測定하였다.

Ⅲ. 結果 및 老察

本 研究에서는 NR와 SBR에 老化防止劑 MHPPD MB, PBN 및 IPPD를 單獨 또는 併用使用하였을때 스크오치 시간, 適正加黃時間, 加黃特性 및 物理的性質을 究明한 것이다.

1. 무오니 스크오치 시간

未加黃고무가 加黃工程에 미치는 영향을 무오니粘度計로 測定한 결과를 Fig. 1 및 2와 Table. 3 및 4에 나타내었다.

NR 및 SBR 配合에 있어서 무오니 스크오치 시간은 單獨 使用하였을 때는 MHPPD>IPPD>PBN>MB의 順으로 빨라지고 있으며 併用하였을 때는 MHPPD+IPPD>MHPPD+PBN>MHPPD+MB의 順으로 빨라지고 있으며 MHPPD의 配合量이 增加할 수록 빨라지고 併用時에는 MHPPD+MB가 가장 늦어지는 현상을 나타낸다.

2. 加黃特性

未加黃고무가 加黃工程에 미치는 영향을 레오메타로 측정 한 결과를 Fig. 3, 4, 5, 6, 7 및 8과 Table 5 및 6에 나타낸 바와같이 NR配合에서 適正加黃時間 (t90)은 單獨使用하였을 때는 MHPPD>PBN>IPPD>MB의 順으로 빨라지고 있으며 併用하였을 때는 MHPPD+PBN>MHPPD+IPPD>MHPPD+MB의 順으로 빨라지고 있어 MHPPD의 配合量이 增加할 수록 빨라지는 現象을 보이고 있다. 또 加黃速度는 單獨일때 PBN>MHPPD>IPPD>MB의 順으로 빨라지고 있으며 併用일때는 MHPPD+PBN>MHPPD+IPPD>MHPPD+MB의 順으로 빨라지고 있다.

SBR配合에서 單獨使用하였을 때 IPPD>MHPPD>PBN>MB의 順으로 빨라지고 있으며 併用하였을 때는 MHPPD+IPPD>MHPPD+PBN>MHPPD+MB의 順으로 빨라지고 있다. 또 加黃速度는 單獨일때 IPPD>MHPPD>PBN>MB의 順으로 빨라지고 있다.

즉 NR 및 SBR配合에서 MHPPD의 配合量이 增加할 수록 適正加黃時間 및 加黃速度가 빨라지는 現象을 나타내고 있다.

Table 4. Cure curve values for the comparison of dependence on combined vulcanization of MHPPD with MB, PBN and IPPD antioxidants in SBR compounds.

Recepe No	S-0	SG-3	SGM-1	SGM-2	SM-3	SGD-1	SGD-2	SD-3	SGC-1	SGC-2	SC-3
ML ₁₊₄ (120°C)	40.2	36.2	38.0	40.6	41.4	34.6	34.9	35.7	34.8	35.2	36.4
ML(Min)	38.4	34.6	35.2	38.5	39.7	33.1	33.5	33.8	33.1	33.4	34.7
ML(Max)	73.9	69.8	71.5	73.5	74.6	68.2	69.5	70.2	68.4	69.9	71.2
t5	21' 42"	8' 42"	17' 18"	23' 42"	24' 30"	10' 18"	12' 18"	24' 06"	9' 48"	10' 32"	14' 30"
t35	28' 24"	10' 18"	20' 30"	34' 42"	38' 54"	12' 12"	14' 30"	27' 36"	11' 06"	12' 24"	16' 42"
tΔ30	6' 42"	1' 36"	3' 12"	10' 30"	14' 24"	1' 54"	2' 12"	3' 30"	1' 18"	1' 48"	2' 24"

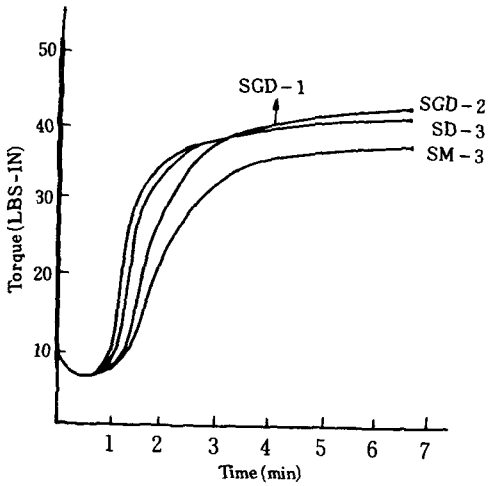


Fig. 3. Cure curve for the comparison of dependence on vulcanization of MHPPD with MB, PBN and IPPD antioxidants in NR, curing temp. 170°C

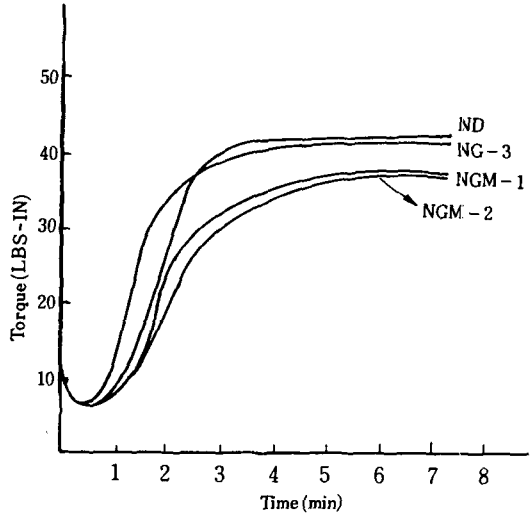


Fig. 4. Cure curve for the comparison of dependence on vulcanization of MHPPD with MB, PBN and IPPD antioxidants in NR, curing temp. 170°C

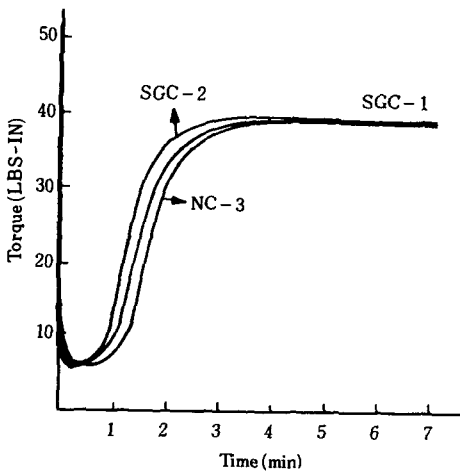


Fig. 5. Cure curve for the comparison of dependence on vulcanization of MHPPD with MB, PBN and IPPD antioxidants in NR, curing temp. 170°C

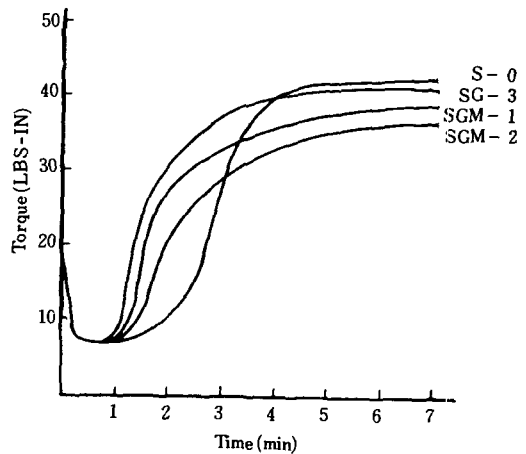


Fig. 6. Cure curve for the comparison of dependence on vulcanization of MHPPD with MB, PBN and IPPD antioxidants in SBR, curing temp. 170°C

Table 5. Cure curve values for the comparison of dependence on combined vulcanization of MHPPD with MB, PBN and IPPD antioxidants in NR compounds.

Recipe No	N-0	NG-3	NGM-1	NGM-2	NM-3	NGD-1	NGD-2	ND-3	NGC-1	NGC-2	NC-3
tm+2	1' 12"	0' 58"	1' 03"	1' 12"	1' 09"	1' 02"	1' 05"	1' 12"	1' 07"	1' 03"	1' 17"
tm+4	1' 20"	1' 02"	1' 14"	1' 22"	1' 21"	1' 06"	1' 10"	1' 19"	1' 12"	1' 07"	1' 21"
t50	1' 40"	1' 19"	1' 36"	1' 50"	1' 52"	1' 23"	1' 26"	1' 36"	1' 28"	1' 23"	1' 37"
t 90	2' 36"	2' 09"	2' 40"	3' 30"	3' 10"	2' 15"	2' 15"	2' 20"	2' 24"	2' 15"	2' 24"
CR	1' 16"	1' 07"	1' 26"	2' 08"	1' 49"	1' 09"	1' 05"	1' 01"	1' 12"	1' 08"	1' 07"
Tmin	42	41	39	38	37	41	41	41	41	41	41
Tmax	6.5	6	6.5	7	6.5	6.5	6.5	6.5	7	7	7

Tmin : Minimum torque,

Tmax : Maxium torque

Table 6. Cure curve values for the comparison of dependence on combined vulcanization of MHPPD with MB, PBN, and IPPD antioxidants in SBR compounds.

Recipe No	S-0	SG-3	SGM-1	SGM-2	SM-3	SGD-1	SGD-2	SD-3	SGC-1	SGC-2	SC-3
tm+2	1' 58"	1' 03"	1' 14"	1' 27"	1' 36"	1' 07"	1' 20"	1' 45"	1' 10"	1' 16"	1' 20"
tm+4	2' 10"	1' 10"	1' 22"	1' 37"	1' 48"	1' 14"	1' 28"	1' 54"	1' 18"	1' 24"	1' 27"
t 50	2' 39"	1' 39"	1' 45"	2' 06"	2' 31"	1' 38"	1' 58"	2' 27"	1' 48"	1' 51"	1' 54"
t 90	3' 57"	3' 02"	3' 30"	4' 00"	4' 24"	3' 06"	3' 30"	3' 54"	3' 12"	3' 12"	3' 10"
CR	1' 47"	1' 52"	2' 08"	2' 23"	2' 36"	1' 52"	2' 02"	2' 00"	1' 54"	1' 48"	1' 43"
Tmin	8	7.5	7.5	7.5	8	8	8	7.5	8	8	8
Tmax	42	41	39	38	37	41	42	42	42	42	43

Tmin : Minimum torque,

Tmax : Maxium torque

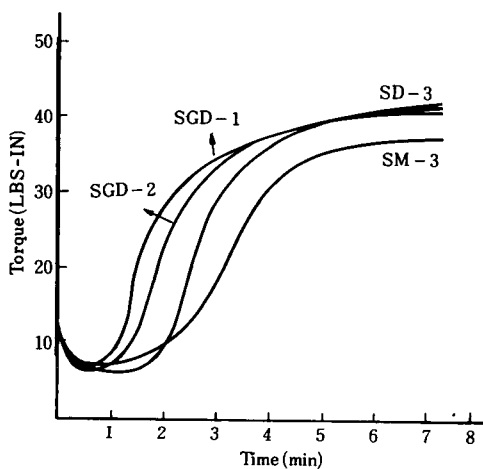


Fig. 7. Cure curve for the comparison of dependence on vulcanization of MHPPD with MB, PBN and IPPD antioxidants in SBR, curing temp. 170°C

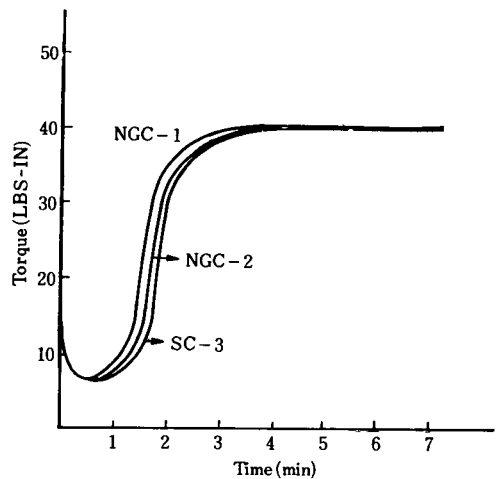


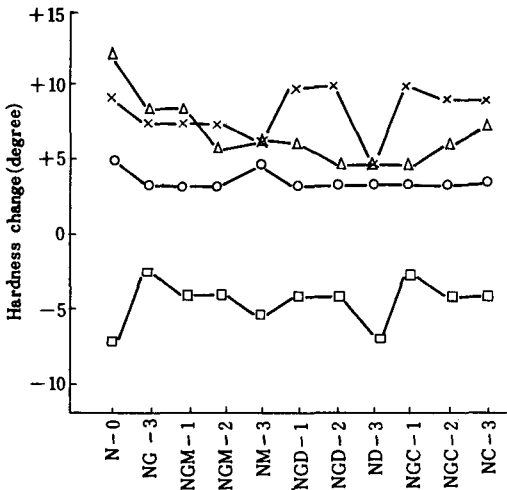
Fig. 8. Cure curve for the comparison of dependence of vulcanization of MHPPD with MB, PBN and IPPD antioxidants in SBR, curing temp. 170°C

3. 硬度

NR配合에 있어서는 MHPPD와 MB, PBN, IPPD를 單獨 및 併用使用하였을때 熱老化, 아세톤溶液 浸漬後의 熱老化 및 耐液性에서 硬度變化를 Fig. 9과 Table. 7에 나타내었다. 70°C에서 70時間 熱老化後는 MB 單獨일때만 나쁘며 併用하였을 때는 좋은 現象을 보이고 있다. 또 100°C에서 70時間 熱老化後는 單獨일때 PBN > MB > MHPPD > IPPD의 順을 보이고 併用일때는 M HPPD + MB > MHPPD + IPPD > MHPPD + PBN의 順을 보이고 있다.

아세톤에 168時間 浸漬後 100°C에서 70時間 熱老化後는 單獨일때 PBN > MB > MHPPD > IPPD의 順을 보이고 있으며 併用일때는 MHPPD + PBN > MHPPD + MB > M HPPD + IPPD의 順을 보이고 있고 耐液性에서는 單獨일때 MHPPD > IPP > MB > PBN의 順을 보이고 있으며 併用일때는 MHPPD + MB > MHPPD + IPPD > MHPPD + PBN의 順을 보이고 있다.

SBR配合에 있어서는 Fig. 10과 Table 8에 나타낸 바와 같은데 70°C에서 70時間 熱老化後의 硬度變化는 單獨 및 併用에서 같으며 100°C에서 70時間 熱老化는 M B 單獨일때 좋은 現象을 보이고 있고 併用일때는 같은



○-heat aging at 70°C×70 hrs
 △-heat aging at 100°C×70 hrs after dipping in acetone for 168 hrs
 ×-heat aging at 100°C×70 hrs
 □-water resistance at B.P for 70 hrs

Fig. 9. Comparison of hardness change, degree

現象을 보이고 있다.

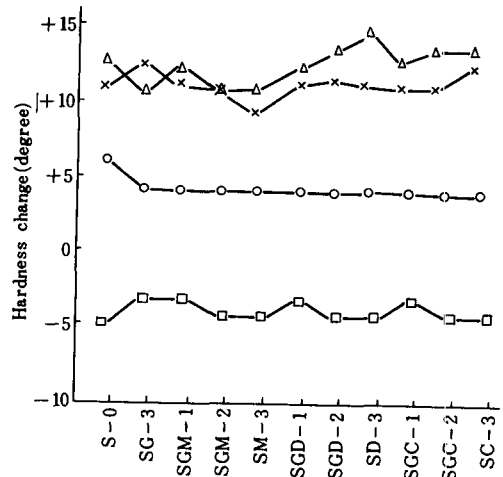
아세톤 浸漬後는 單獨일때 MHPPD > MB > IPPD > PBN의 順을 보이고 있으며 併用일때는 MHPPD + MB > MHPPD + IPPD > MHPPD + PBN의 順을 보이고 있다.

耐液性은 單獨일때 MHPPD > IPPD = MB = PBN의 順을 보이고 있으며 併用일때는 MHPPD + IPPD > MHPPD + MB = MHPPD + PBN의 順을 보이고 있다.

4. 引張強度

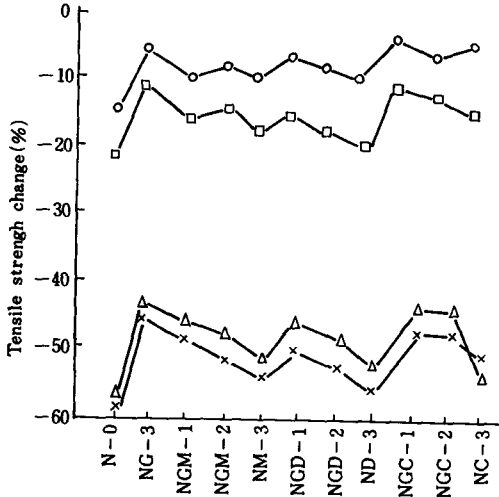
NR配合에 있어서는 熱老化, 아세톤 浸漬後의 熱老化 및 耐液性的 引張強度變化率은 Fig. 11 및 Table. 7와 같은데 70°C에서 70時間 熱老化後는 單獨일때는 MHPPD > IPPD > MB > PBN의 順을 보이고 있으며 併用일때는 MHPPD + IPPD > MHPPD + MB > MHPPD + PBN의 順을 보이고 있고 100°C에서 70時間 熱老化後는 單獨일때 MHPPD > IPPD > MB > PBN의 順을 보이고 있으며 併用일때는 MHPPD + IPPD > MHPPD + MB > MHPPD + PBN의 順을 보이고 있다.

아세톤에 168時間 浸漬後 100°C에서 70時間 熱老化後의 試驗結果는 單獨일때 MHPPD > MB > PBN > IPPD의 順을 보이고 있으며 併用일때는 MHPPD + IPPD > MHPPD + MB > MHPPD + PBN의 順을 보이고 있다.



○-heat aging at 70°C×70 hrs
 △-heat aging at 100°C×70 hrs after dipping in acetone for 168 hrs
 ×-heat aging at 100°C×70 hrs
 □-water resistance at B.P for 70 hrs

Fig. 10. Comparison of hardness change, degree



○—heat aging at 70°C×70 hrs
 ×—heat aging at 100°C×70 hrs
 △—heat aging at 100°C×70 hrs after dipping in acetone for 168 hrs
 □—water resistance at B.P for 70hrs

Fig. 11. Comparison of tensile strength change.

耐液性は單獨일때 MHPPD>IPPD>MB>PBN의 順을 보이고 있으며 併用일때는 MHPPD+IPPD>MHPPD>MB>MHPPD+PBN의 順을 보이고 있다.

SBR配合에 있어서는 Fig. 12 및 Table. 8과 같은데 70°C에서 70時間 熱老化는 單獨일때 MHPPD>MB>IPPD>PBN의 順을 보이고 있으며 併用일때는 MHPPD+IPPD>MHPPD+MB>MHPPD+PBN의 順을 보이고 있으며 100°C에서 70時間 熱老化後는 單獨일때 MHPPD>MB>IPPD>PBN의 順을 보이고 있다.

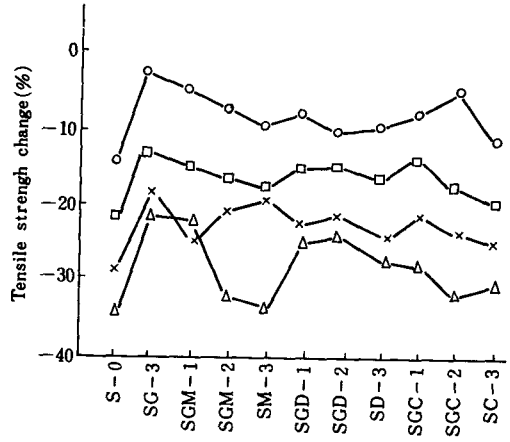
아세톤에 168時間 浸漬後 100°C에서 70時間 熱老化는 單獨일때 MHPPD>PBN>IPPD>MB의 順을 보이고 있으며 併用일때는 MHPPD+PBN>MHPPD+IPPD>MHPPD+MB의 順을 보이고 있다.

耐液性は 單獨일때 MHPPD>PBN>MB>IPPD의 順을 보이고 있으며 併用일때는 MHPPD+PBN>MHPPD+IPPD>MHPPD+MB의 順을 보이고 있다.

NR 및 SBR配合에서 引張強度變化率이 熱老化, 耐液性等이 MHPPD의 配合量이 增加할 수록 物理的性質이 좋은 現象을 보이고 있다.

5. 伸張率

NR配合에 있어서는 熱老化後와 아세톤浸漬後 熱老化 및 耐液性試驗의 伸張率變化率은 Fig. 13 및 Table.



○—heat aging at 70°C×70 hrs
 ×—heat aging at 100°C×70 hrs
 △—heat aging at 100°C×70 hrs after dipping in acetone for 168 hrs
 □—water resistance at B.P for 70 hrs

Fig. 12. Comparison of tensile strength change.

7와 같은데 70°C에서 70時間 熱老化後는 單獨일때 MHPPD>PBN>MB>IPPD의 順을 보이고 있으며 併用일때는 MHPPD+PBN>MHPPD+IPPD>MHPPD+MB의 順을 보이고 100°C에서 70時間 熱老化後는 單獨일때 MHPPD>MB>IPPD>PBN의 順을 보이고 있으며 併用일때는 MHPPD+MB>MHPPD+IPPD>MHPPD+PBN의 順을 보이고 있다.

아세톤에 168時間 浸漬後 100°C에서 70時間 熱老化後는 單獨일때 MHPPD>MB>IPPD>PBN의 順을 보이고 있으며 併用일때는 MHPPD+MB>MHPPD+IPPD>MHPPD+PBN의 順을 보이고 있다.

耐液性は 單獨일때 MHPPD>IPPD>PBN>MB의 順을 보이고 있으며 併用일때는 MHPPD+IPPD>MHPPD+MB>MHPPD+PBN의 順을 보이고 있다.

SBR配合에 있어서는 Fig. 14과 Table. 8과 같은데 70°C에서 70時間 熱老化後는 單獨일때 MHPPD>IPPD>MB>PBN의 順을 보이고 있으며 併用일때는 MHPPD+MB>MHPPD+PBN>MHPPD+IPPD의 順을 보이고 100°C에서 70時間 熱老化後는 單獨일때 IPPD>MHPPD>MB>PBN의 順을 보이고 있으며 併用일때는 MHPPD+IPPD>MHPPD+PBN>MHPPD+MB의 順을 보이고 있다.

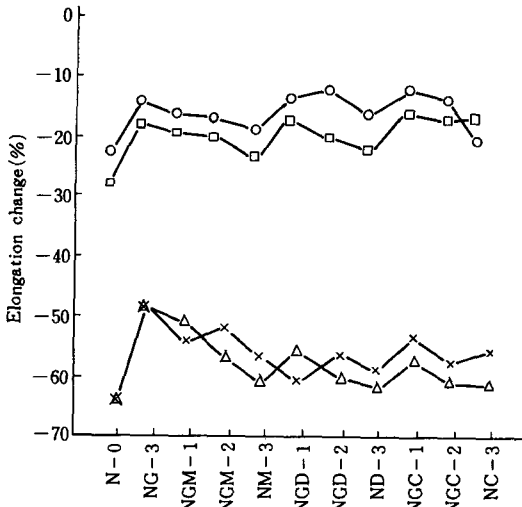


Fig. 13. Comparison of elongation change.

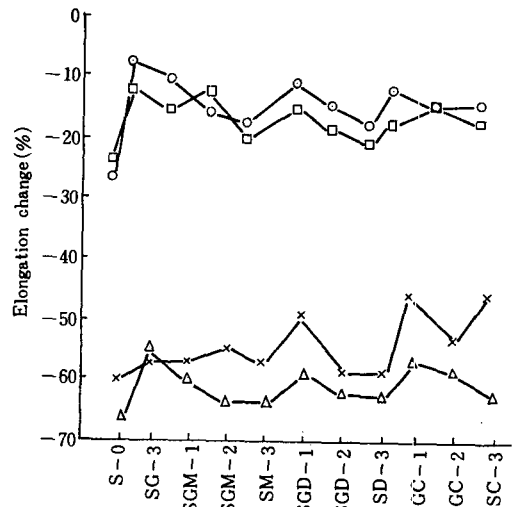


Fig. 14. Comparison of elongation change.

Table 7. Physical properties of vulcanizates.

Test condition	Test item	Recipe No											
		N-0	NG-3	NGM-1	NGM-2	NM-3	NGD-1	NGD-2	ND-3	NGC-1	NGC-2	NC-3	
Basic state	Hardness(Hs)	63	64	64	64	64	63	63	63	63	63	63	63
	Tensile strength(Kg/cm ²)	197	190	192	202	208	206	210	207	212	208	206	206
	Ultimate elongation (%)	470	460	480	500	520	470	480	490	460	490	510	510
	300% modulus	64	63	63	62	61	59	57	56	57	55	56	56
Heat aging at 70°C x 70hrs	Hardness change (degree)	+5	+4	+4	+4	+5	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4
	Tensile strength change (%)	-15	-6	-12	-10	-13	-9	-11	-13	-7	-10	-9	-9
	Elongation change (%)	-22	-15	-17	-18	-20	-15	-14	-18	-16	-17	-21	-21
Heat aging at 100°C x 70hrs	Hardness change (degree)	+9	+7	+7	+7	+6	+9	+9	+5	+9	+8	+8	+8
	Tensile strength change (%)	-59	-45	-48	-51	-54	-49	-53	-58	-47	-47	-52	-52
	Elongation change (%)	-64	-48	-53	-51	-57	-61	-57	-60	-54	-58	-56	-56
Heat aging at 100°C x 70hrs after dipping in acetone for 168hrs	Hardness change (degree)	+12	+7	+7	+6	+6	+6	+5	+5	+5	+6	+7	+7
	Tensile strength change (%)	-59	-43	-46	-48	-53	-45	-48	-53	-44	-45	-54	-54
	Elongation change (%)	-64	-48	-51	-55	-57	-56	-57	-61	-55	-58	-60	-60
Water resistance at B.P for 70hrs	Hardness change (degree)	-7	-3	-4	-4	-5	-4	-4	-6	-3	-4	-4	-4
	Tensile strength change (%)	-21	-12	-17	-16	-18	-17	-19	-22	-14	-16	-19	-19
	Elongation change (%)	-24	-14	-17	-20	-23	-18	-21	-22	-17	-18	-18	-18

아세톤에 168시간·浸漬後 100°C에서 70時間 熱老化後는 單獨일때 MHPPD>PBN>MB>IPPD의 順을 보이고 있으며 併用일때는 MHPPD+MB>MHPPD+PB

N>MHPPD+IPPD의 順을 보이고 있다.

耐液性試驗은 單獨일때 MHPPD>IPPD>MB>PBN의 順을 보이고 있으며 併用일때는 MHPPD+MB>M

Table 8. Physical properties of vulcanizates.

Test condition	Test item	Recipe No											
		S-0	S G-3	S G M-1	S G M-2	S M-3	S G D-1	S G D-2	S D-3	S G C-1	S G C-2	S C-3	
Basic state	Hardnes(Hs)	64	65	64	64	64	64	64	64	63	63	63	
	Tensile strength (Kg/cm ²)	125	120	121	129	134	123	115	111	124	122	116	
	Ultimate elongation (%)	270	310	350	380	400	310	290	270	310	300	290	
	300% modulus	62	63	59	58	56	61	58	56	61	59	62	
Heat aging at 70°C ×70hrs	Hardness change (degree)	+6	+3	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4	
	Tensile strength change (%)	-14	-3	-7	-9	-12	-9	-12	-11	-10	-8	-13	
	Elongation change (%)	-24	-9	-12	-18	-19	-13	-17	-21	-16	-18	-18	
Heat aging at 100°C ×70hrs	Hardness change (degree)	+11	+12	+11	+11	+9	+11	+11	+11	+11	+11	+12	
	Tensile strength change (%)	-29	-18	-25	-21	-20	-24	-23	-27	-19	-22	-23	
	Elongation change (%)	-60	-56	-56	-55	-57	-49	-59	-59	-47	-55	-47	
Heat aging at 100°C ×70hrs after dipping in acetone for 168hrs	Hardness change (degree)	+13	+11	+12	+11	+11	+12	+13	+14	+12	+13	+13	
	Tensile strength Change (%)	-34	-20	-24	-31	-35	-25	-24	-29	-30	-34	-33	
	Elongation change (%)	-66	-55	-57	-62	-62	-57	-59	-61	-56	-58	-63	
Water resistance at B. P for 70hrs	Hardness change (degree)	-5	-3	-3	-4	-4	-3	-4	-4	-3	-3	-4	
	Tensile strength change (%)	-22	-13	-15	-17	-19	-16	-16	-18	-15	-18	-20	
	Elongation change (%)	-23	-15	-17	-16	-21	-18	-21	-23	-20	-18	-21	

Table 9. Ozone cracking for the influence on combined vulcanization of MHPPD with MB, PBN and IPPD antioxidants in NR compounds.

Time(hrs)	Recipe No											
	N-0	NG-3	NGM-1	NGM-2	NM-3	NGD-1	NGD-2	ND-3	NGC-1	NGC-2	NC-3	
1	A-1	0	0	0	A-1	0	0	A-1	0	0	0	
2	A-2	0	0-1	A-1	A-2	0-1	A-1	A-2	0	0	0	
3	A-3	A-1	A-1	A-2	A-3	A-2	A-2	A-3	0	0	0	
4	B-3	A-1	A-2	A-2	A-3	A-2	B-2	B-3	A-1	0-1	0-1	
5	C-3	A-2	A-2	B-2	B-3	B-2	B-3	B-4	A-2	A-1	A-1	
10	C-3	A-2	B-2	B-3	C-3	B-3	B-3	C-4	A-3	A-2	A-2	
24	C-4	A-3	B-3	B-3	C-4	B-3	B-4	C-4	A-3	A-2	A-2	
48	C-4	B-3	B-3	B-4	C-4	B-4	B-4	C-4	A-3	A-3	A-2	
72	C-5	B-3	B-4	B-4	C-4	B-4	B-4	C-5	A-4	A-3	B-2	
96	C-5	B-4	B-4	C-4	C-5	B-4	C-4	C-5	B-4	B-3	B-3	
120	C-5	B-4	C-4	C-5	C-5	C-4	C-5	C-5	B-4	B-4	B-3	
240	C-5	C-5	C-5	C-5	C-5	C-5	C-5	C-5	C-4	C-4	B-4	

** In the ozone test table the letters and number means as follow.

- 0 : no cracks
- A : few cracks
- B : numerous cracks
- C : numerous cracks
- 1. Fine cracks invisible by naked eye, but recognizable through a magnify in-glass of ten-magnification.
- 2. Fine cracks visible by naked eye,
- 3. Fair deep and large cracks (less 1mm)
- 4. Deep and large cracks (over 1mm, less 3mm)
- 5. Severe cracks over 3mm easy to cause rubber cutting out.

HPPD+IPPD>MHPPD+PBN의 順을 보이고 있다.

은데 정적시험에서 單獨일때 IPPD>MHPPD>MB>PBN의 順을 보이고 있으며 併用일때는 MHPPD+IPPD>MHPPD+MB>MHPPD+PBN의 順을 보이고 있다

6. 오존龜裂試驗

NR配合에 있어서는 오존龜裂試驗은 Table. 9와 같

다.

증류수—에틸렌글리콜용액에서 48時間 浸漬後 정적 오존균열시험은 Table. 11와 같은데 單獨일때 IPPD > MHPPD > MB > PBN의 順을 보이고 있으며 併用일때 MHPPD+IPPD > MHPPD+MB > MHPPD+PBN의 順을 보이고 있다.

SBR配合에 있어서는 Table 10와 같은데 單獨일때 MHPPD=IPPD > MB > PBN의 順을 보이고 있으며 併

用일때는 MHPPD+IPPD > MHPPD+MB > MHPPD+PBN의 順을 보이고 있다.

증류수—에틸렌글리콜용액에서 48時間 浸漬後 정적 오존균열시험은 Table 12와 같은데 單獨일때 MHPPD > IPPD > MB > PBN의 順을 보이고 있으며 併用일때는 MHPPD+IPPD > MHPPD+MB > MHPPD+PBN의 順을 보이고 있다. 오존균열에서 MHPPD의 配合量이 增加할수록 아주 좋은 現象을 보이고 있다.

Table 10. Ozone cracking for the influence on combined vulcanization of MHPPD with MB, PBN and IPPD antioxidants in SBR compounds.

Time(hrs)	Recipe No	S-0	SG-3	SGM-1	SGM-2	SM-3	SGD-1	SGD-2	SD-3	SGC-1	SGC-2	SC-3
1	A-1	0	0	0	0	0	0	0	0-1	0	0	0
2	A-1	0	0	0-1	A-1	0	0	A-1	0	0	0	0
3	A-2	0	0-1	A-1	A-2	0-1	A-1	A-2	0	0	0	0
4	B-2	A-1	A-1	A-2	A-3	A-1	A-2	A-3	A-1	0-1	0-1	0-1
5	B-3	A-2	A-2	A-3	B-3	A-2	A-2	B-4	A-2	A-1	A-1	A-1
10	C-4	A-2	A-2	A-3	B-3	A-3	A-3	B-4	A-2	A-2	A-2	A-1
24	C-4	A-3	A-3	B-3	B-4	A-3	B-3	C-4	A-2	A-2	A-2	A-2
48	C-4	A-3	B-3	B-3	C-4	B-3	B-3	C-4	A-3	A-2	A-2	A-2
72	C-5	B-3	B-3	B-3	C-4	B-3	B-4	C-4	B-3	A-3	A-3	A-3
96	C-5	B-3	B-4	B-4	C-4	B-4	C-4	C-5	B-3	B-3	A-3	A-3
120	C-5	B-4	B-4	C-4	C-5	B-4	C-4	C-5	B-4	B-3	B-3	B-3
240	C-5	B-4	C-4	C-5	C-5	B-4	C-5	C-5	C-4	B-4	B-4	B-4

Table 11. Ozone cracking for the influence on combined vulcanization of MHPPD with MB, PBN and IPPD antioxidants in NR compounds after dipping in water-ethylene glycol (50 : 50) for 48hrs.

Time(hrs)	Recipe No	N-0	NG-3	NGM-1	NGM-2	NM-3	NGD-1	NGD-2	ND-3	NGC-1	NGC-2	NC-3
1	A-2	0	0	0-1	A-1	0	0-1	A-2	0	0	0	0
5	C-3	A-2	A-2	B-2	C-3	A-2	B-3	C-3	A-2	A-1	A-1	A-1
10	C-4	A-3	A-3	B-4	C-4	A-3	B-4	C-4	A-2	A-2	A-2	A-3
24	C-4	B-4	B-4	C-4	C-4	A-4	C-4	C-4	A-3	A-3	A-3	A-3
72	C-5	B-4	B-4	C-4	C-5	B-4	C-4	C-5	B-3	B-3	B-3	B-4
120	C-5	B-4	C-4	C-5	C-5	C-4	C-4	C-5	B-4	B-4	B-4	C-4

Table 12. Ozone cracking for the influence on combined vulcanization of MHPPD with MB, PBN and IPPD antioxidants in SBR compounds after dipping in water-ethylene glycol (50 : 50) for 48hrs.

Time(hrs)	Recipe No	S-0	SG-3	SGM-1	SGM-2	SM-3	SGD-1	SGD-2	SD-3	SGC-1	SGC-2	SC-3
1	A-2	0	0-1	A-1	A-2	0	0	A-2	0	0	0	0
5	C-3	A-2	A-2	B-3	B-3	B-2	B-3	B-4	A-2	A-1	A-1	A-1
10	C-4	A-2	B-3	B-3	C-3	B-3	B-3	C-4	A-2	A-2	A-2	A-2
24	C-4	A-3	B-4	B-4	C-4	B-3	B-4	C-4	A-4	B-3	B-3	B-2
72	C-5	B-4	B-4	B-4	C-4	B-4	C-4	C-5	B-3	B-3	B-3	B-4
120	C-5	B-4	C-4	C-5	C-5	C-4	C-5	C-5	C-3	C-3	C-3	C-4

VI. 結 論

NR과 SBR配合에 있어서 MHPPD와 MB, PBN, IP

PD를 單獨 및 併用 使用하였을때 스코오치 시간, 적정가황 시간 및 이들 加黃고무의 物理的 性質을 비교 研究한 結果는 다음과 같다.

구분	N		S B R		
	단	독	단	독	
무오니 스코오치 시간	MHPPD > IPPD > PBN > MB	MHPPD + IPPD > MHPPD + PBN > MHPPD + MB	左	同	
적정 가황 시간	MHPPD > PBN > IPPD > MB	MHPPD + PBN > MHPPD + IPPD > MHPPD + MB	IPPD > MHPPD > PBN > MB	MHPPD + IPPD > MHPPD + PBN > MHPPD + MB	
노화 후 인장강도	MHPPD > IPPD > MB > PBN	MHPPD + IPPD > MHPPD + MB > MHPPD + PBN	MHPPD > IPPD > MB > PBN	MHPPD + IPPD > MHPPD + MB > MHPPD + PBN	
노화 후 신장율	MHPPD > PBN > MB > IPPD	MHPPD + PBN > MHPPD + IPPD > MHPPD + MB	MHPPD > IPPD > MB > PBN	MHPPD + MB > MHPPD + PBN > MHPPD + IPPD	
아세톤 추출 후 노화	인장강도	MHPPD > PBN > IPPD > MB	MHPPD + PBN > MHPPD + IPPD > MHPPD + MB	左	同
	신장율	MHPPD > MB > IPPD > PBN	MHPPD + MB > MHPPD + IPPD > MHPPD + PBN	MHPPD > IPPD > MB > PBN	MHPPD + MB > MHPPD + PBN > MHPPD + IPPD
오존 균열	추출전	IPPD > MHPPD > MB > PBN	MHPPD + IPPD > MHPPD + MB > MHPPD + PBN	MHPPD = IPPD > MB > PBN	MHPPD + IPPD > MHPPD + MB > MHPPD + PBN
	추출후	IPPD > MHPPD > MB > PBN	MHPPD + IPPD > MHPPD + MB > MHPPD + PBN	MHPPD > IPPD > MB > PBN	MHPPD + IPPD > MHPPD + MB > MHPPD + PBN

參 考 文 獻

- 1) 白南哲 : 고무學會誌, 12-1, 3(1977)
- 2) Ch. Moureu, ch. Dufraisse: *Compt.Rend*, **175**, 125(1922)
- 3) R. Creegie, G. Blust, et al: *Chem. Ber.*, **87**, 766 (1954)
- 4) P.S. Bailey, S.B. Bath: *J.Am. Chem. Soc.*, **79**, 3120(1957)
- 5) A.R. Allison, I.T. stanley: *J. Anal. Chem.*, **24**, 630 (1952) : G. Salomon, A.C. Vander Schee, *J.Polym. Sci.*, **14**, 181(1954)
- 6) E.R. Erickson et al: ASTM Specil Tech. Publ., No. **229**, 11 (1954)
- 7) W. Thopmson: *J. Soc. Chem. Ind.*, **4**, 710 (1885)
- 8) G.G. Newton: *Rubber Chem & Technol.*, **18**, 504 (1954)
- 9) D.M. Smith & V.E. Gough: *Rubber Chem & Technol.*, **27**, 175 (1954)
- 10) A.N. Gent & J.E. Mc Grath: *ibid.*, **39**, 643 (1966)
- 11) E.P.W. Kearsley: *ibid.*, **4**, 13 (1931)

- 12) Tucker, H: *ibid.*, **4**, 13 (1931)
- 13) Zew. Yu. S & Kugminskii, A.S: *ibid.*, **29**, 568 (1952)
- 14) 松田, 田中 : 日本ゴム協誌, **24**, 332 (1951) **25**, 308 (1952) **29**, 568 (1956)
- 15) J.L. Bolland, P.Ten Haare: *Trans, Faraday Soc.*, **43**, 201 (1947)
- 16) H. Morawetz: *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1446(1949)
- 17) C.J. Peterson: *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 924 (1949)
- 18) R.H. Rosenwald, J.R. Hoatson et al: *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 162 (1950)
- 19) W.L. Cox: *Rubber Chem & Technol.*, **32**, 364 (1956)
- 20) M. Braden & A.N. Gent: *Rubber Chem & Technol.*, **35**, 200 (1963)
- 21) E.H. Andrews, M. Braden: *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 1003 (1963)
- 22) R.W. Murray & Story: *Rubber Age.*, **89**, 115 (1961)
- 23) Braden, M. Gent, A.N: *J. Appl. Polymer Sci.*, **6**, 449 (1962)

- 24) Salomon G. & Bloois. E: Proc. 4th Rubber Technol. Conf, London, p. 722 (1963)
- 25) DeIman. A.P. Simms. B.B: *Anal. Chem.*, **26**, 1589 (1954)
- 26) B. S. Biggs, *Rubber Chem. Technol.*, **31**, 1015 (1958)
- 27) F. A. V. Sullivan and A. R. Davis, *Rubber World* **141**, 240 (1959)
- 28) W. D. England, J. A. Krimian and R. H. Heinrich, *Rubber Chem. Technol.*, **32**, 899 (1960)
- 29) O. Lorenz and C. R. Parks, *Rubber Chem. Technol.*, **36**, 201 (1963)
- 30) L. Michaelis, Trans. 3rd conf. Biol. Antioxidants, 11 (1948) : *Chem. Abstr.*, **44**, 4053d (1950)
- 31) J. Furukawa, S. Yamashita and T. Kotani, in R. F. Gould, Ed., Stabilization of Polymers and Stabilizer Process, *Advan. Chem Ser.*, **85**, American Chemical Society, Washinton, D. C., p. 110 (1968)
- 32) L. P. Loan, P. R. Story, and R. W. Marray. Unpublished results: R. W. Murray and H. Messler unpublished results.
- 33) 黃海 ; 樓本 : *NOC* **39**, 3 (1967)
- 34) 田中瑞穂, 澤田豐衛 : *日本ゴム協誌*, **39**, No. 2 107 (1966)
- 35) J. R. Dunn: *Rubber Chem. Technol.*, **47**, No. 4, 960 (1974)
- 36) 韓國工業規格 : KSM 6518
- 37) " : KSR 2013
- 38) " : KSM 6604
- 39) ASTM D 2084-71T: Tentative Method for Measurement of Curing Characteristics with the Oscillating Disk Cure Meter.