

加黃促進劑와 加黃促進理論(II)

白 奉 基 編

<表 8>

	溫度(°F)	計算時間 (k=2)	Time Found	比 F/C
1. 促進劑의 開發歷史	280	1	1	1
2. 促進劑의 化學構造	262	2	2	1
3. 加黃 및 促進劑의 活性	244	4	4	1
4. 溫度係數	226	8	8	1
5. 다른 配合劑의 影響	208	16	16	4
6. 促進機構	158	110	420	4
	100	1024	53760	52

4. 溫度係數

(前號에서 繼續)

反面에 萬一 溫度가 18°F 로 내려가면 時間은 2—30 因子까지 增加할 것이고 溫度係數가 2인 때 보다도 時間은 더 길어질 것이다.

前述한 바와 같이 溫度係數 2는 溫度範圍가 約 200 乃至 400°F 인 때 Scorch 時間 및 加黃 時間에 應用할 수 있다. 이 範圍에서도 多數 變量이 있고 決定方法도 正確하지 않다. 200 또는 250°F 및 室溫間의 어떤 溫度에서는 많은 促進劑 및 配合고무의 Scorch의 溫度係數에는 變化가 일어난다. 이것을 <表 8>의 Data에서 나타내었으며 하나의 特定配合고무에 對한 平衡 Scorch time(分)을 나타낸 것이다. $k=2.0$ 으로 한 計算値와 208 乃至 280°F 에서의 値는 一致하고 있다. 그러나 158°F 에서는 計算値의 4배나 되며 100°F 에서는 52배가 된다. 208°F 以下의 溫度에서는 溫度係數가 다르다. 萬一 이 것이 事實이 아니었다라면 Bin cure(貯藏中の Scorch) 問題는 實際보다 더 深刻했을 것이다.

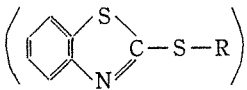
5. 다른 配合劑의 影響

豫測한 바와 같이 配合고무中에 存在하고 있는 다른 配合劑도 促進劑의 性質에 크게 影響을 준다. Carbon black의 性質 및 混入量은 Scorch 特性에 큰 影響을 준다. 遲延劑에 屬하는 有機酸 및 Nitroso 化合物은 Scorch 遲延性이 크다. 亞鉛華 및 스테아린酸의 混合物로 活性化된 配合고무는 加黃고무의 性質이 優秀하다. Scorch 遲延性이 優秀해도 加黃速度를 느리게하는 促進劑는 이른바 二次促進劑라고 일컬어지는 Scorch가 빠른 促進劑를 少量 混用함으로써 必要로하는 加黃速度를 調節할 수 있다. 老化防止劑도 그 化學構造에 따라 Scorch에 여러가지 影響을 준다.

<表 9> Sulfenamide 對 遲延劑의 效果

配合: Smoked sheet	100.0
HAF black	50.0
亞鉛華	5.0
스테아린酸	3.0
PBN	1.5
Para-Flux	3.0
硫 黃	2.5
促進劑	0.5

Nitrosodiphenylamine(遲延劑) 1.0



Mooney scorch time

R基 $\frac{135^{\circ}\text{C}$ 에서 10-pt rise
遲延劑投入 · 遲延劑不投入 差

<chem>CN(C)C</chem>	17.7	14.0	3.7
---------------------	------	------	-----

<chem>CN1CCCC1</chem>	15.9	12.9	3.0
-----------------------	------	------	-----

<chem>CN1C=CC=C1</chem>	21.3	12.0	9.3
-------------------------	------	------	-----

<chem>CN1C=CC=CO1</chem>	24.2	16.0	8.2
--------------------------	------	------	-----

<chem>CN(C)C(C)C</chem>	26.8	16.7	10.1
-------------------------	------	------	------

加黃促進遲延劑

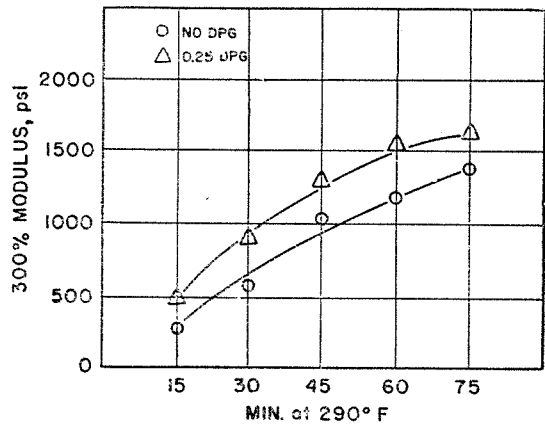
配合고무의 Scorch는 遲延劑의 混入으로 減少시킬 수 있다. 一般的으로 酸性物質은 Scorch時間을 增加시키는 機能을 가지고 있다. 이들 酸性 配合劑中 代表的인 것은 Salicylic acid, 安息香酸 및 無水 Phthalic acid 등이 있다. Nitroso化合物도 비록 酸은 아니지만 亦是 Scorch를 減少시킨다. <表 9>는 遲延劑 混入時 및 不混入時에 있어서의 Sulfenamide系 促進劑의 Mooney scorch 特性을 比較한 것이다. 一次 Amine으로 만든 Sulfenamide의 加黃特性은 N-nitrosodiphenylamine을 添加해도 큰 影響을 받지 아니한다. 遲延劑不投入時와 投入時에 있어서의 Mooney scorch 時間의 差異로 알 수 있다시피 二次 Amine으로부터 製造된 Sulfenamide는 그 Scorch 特性이 顯著하다.

活性劑

促進劑의 効果는 活性劑인 亞鉛華 및 스테아린酸의 使用으로 크게 改良된다. 이들 配合劑는

加黃速度를 빠르게하는 것 以外(스테아린酸에 依해서 처음에는 加黃이 若干 늦어지지만) 加黃物의 物理的 性質을 크게 改良시킨다. 이 때문에 亞鉛華 및 스테아린酸 등이 모든 고무配合에 實用되고 있다. 加黃이 빠른 促進劑는 少量의 早期 加黃促進劑를 混用함으로써 더욱 活性化(빠르게)시킬 수 있다.

(그림 4)는 少量의 Diphenylguanidine을 使用했을 때의 加黃促進效果를 나타낸 것이다.



(그림 4) 二次促進劑

Base stock: SBR 1609 145; 亞鉛華 3.0; 스테아린酸 2.0; Reogen 0.6, Santoflex AW 1.2. 1.75; Santocure NS 1.0; DPG-none 0 -0.25 △

이 그림에서 2,2'-Dithiobis(Benzothiazole)는 Diphenylguanidine에 依해서 크게 活性化되고 있음을 알 수 있으며 이 Diphenylguanidine은 천연고무보다 加黃速度가 느린 SBR의 活性劑(二次促進劑)로 가끔 使用된다.

6. 促進機構

고무가 120年間 硫黃으로 加黃되어 왔음에도 不拘하고 硫黃, 促進劑 및 活性劑를 含有하고 있는 고무를 加熱하였을 때 일어나는 反應 및 置換機構에 關하여 아직도 確實히 알려지지 않고 있다. 이것은 비록 여기에 關한 文獻은

많지만一體系의인 研究의 缺如로 因하여 밝혀지지 않고 있는 것이 아니라 反應自體의 複雜性 및 고무의 分析의 難點等에서 基因되는 것이다. 相互 架橋를 이루고 있는 三次元的인 網狀構造의 不溶性때문에 化學的인 研究가 大端히 어렵다. 硫黃도 分子內의 環式反應에 消費되어 그 結果 環式硫化物을 形成하기 때문에 上述한 反應機構의 說明이 더욱 어려워지게 된다.

硫黃加黃機構가 R-Sx-R 型的 重合物間의 架橋라는 것은 이미 알려져 있는 事實이며 여기서 R은 고무炭化水素이고 1 또는 그 以上の 值를 가진 整數 x는 架橋中에 있는 硫黃原子의 數를 나타낸다. x의 平均値는 使用促進劑의 種類 및 量에 따라 달라진다.

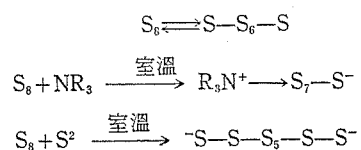
1946년에 Farmer는 그 當時의 加黃作用에 關한 報告를 檢討하여 加黃은 고무分子中의 α -methylene hydrogen atom(水素分子)에 硫黃基가 作用해서 하나의 遊離基의 鎖反應을 일으키는 것이라고 結論을 내렸다.

即, 그는 다음과 같이 說明하였다. "Polyolefin에 대한 硫黃의 作用, 加黃中의 促進劑의 舉動 및 이들 硫黃과 促進劑에 미치는 亞鉛華의 影響에 關해서 現在 알려져 있는 事實은 너무 稀少하여 硫黃加黃의 正確한 化學的인 機構에 關하여 最終 結論을 내릴 수 없다. 그러나 어떤 믿을 수 있는 報告에 의하면 硫黃은 Mono 및 Diolefin을 같이 結合시키는 役割을 한다고 하며 이와 같은 硫黃의 作用으로 보다 큰 Polyolefin分子를 形成한다고 하였다. 또 低硫黃고무加黃體를 形成할 때 Olefin 不飽和度의 損失이 아주 적기 때문에 많은 連鎖가 α -methylene carbon atom(炭素原子) 位置에서 形成된다고 하는 것은 充分히 믿을만한 理由가 될 수 있다. 이 連鎖는 多分히 몇個의 炭素結合을 가진 硫化物 및 二硫化物 連鎖들인 것이다. 適當한 加黃性質을 나타내는데 必要한 隣接한 巨大分子間에 存在하

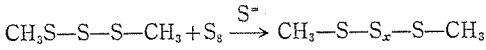
고 있는 第1의 架橋數는 아직 알려지지 않고 있지만 그렇게 많지는 않으리라 豫想된다. 有機促進劑는 一次的으로는 加黃條件下에서의 熱分解 때문에 그리고 二次的으로는 그 促進劑中의 窒素 또는 窒素 및 硫黃原子를 調整하는 能力이 있기 때문에 使用되는 것이다. 이와같은 性質中 가장 重要한 것은 고무分子로부터 水素原子를 分離시킨 遊離基를 生成시키는 作用일 것이며, 이때문에 Polyolefin 및 硫黃間에 鎖反應이 일어나게 된다. 둘째로 重要한 것은 Polyolefin을 破壞할 수 있는 活性硫黃의 生成能力이다. 亞鉛華는 有機促進劑의 作用機構와 비슷한 效果의인 役割을한다. 加黃體의 適正加黃, 過加黃 및 加黃可逆現象은 架橋의 數, 種類 및 相互遷移의 物理的인 表現이라는 것은 疑心할 餘地가 없다.

1950년에 Bateman 및 그의 研究陣들은 代表的인 配合物을 硫黃反應의 研究 基本으로 해서 고무炭化水素와 硫黃間의 反應에 對한 이온性 鎖機構를 發表하였던 것이다. 實驗 Data에 의하면 反應의 初期生成物은 Alkyl alkenyl polysulfide였음이 判明되었다. 모든 反應生成物은 이온機構를 基本으로하여 考察될 수 있으나 遊離基反應의 見地에서는 이를 생각할 수 없다. 硫黃反應의 速度는 有機酸 및 鹽基의 添加로 促進된다는 것이 證明되었으며 또한 溶媒의 誘電 恒數의 增加에 의해서도 促進된다. 遊離基를 가진 Inhibitor는 아무런 影響을 주지 못한다.

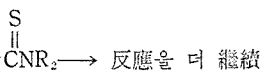
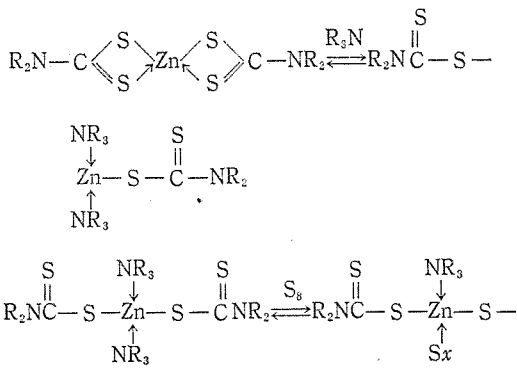
Krebs氏는 Amine 및 硫化物이온과 硫黃間의 反應에 關하여 研究하였다. 相當히 높은 溫度에서의 熱劈開(Thermal cleavage)에 附加하여 硫黃(S₈環)은 Amine 또는 硫化物 이온의 存在下에 低溫에서 急速한 이온劈開를 받는다.



Alkyl化 二硫化物은 二硫化物의 沸點에서도 硫黃과 反應치 않는다. 그러나 Dimethyldisulfide는 一滴의 Amine 및 極少量의 H₂S를 加하면 室溫에서 急速히 反應한다.



Krebs는 硫黃의 開環을 通하여 Amine이 加黃反應을 促進시킨다고 하였으며 이 促進作用은 Amine의 鹽基性強度에 따라 增加한다는 것을 알았다. Krebs는 酸化亞鉛이 錯化合物을 生成시키는 役割을 한다고 說明하였다. Zinc dithiocarbamate는 錯鹽의 하나라고 알려져 있다. 錯鹽의 한가지 特性은 有機溶媒에서의 溶解도가 一般적으로 크다는 것이다. 原料고무도 하나의 有機溶媒라고 생각할 수 있다. Krebs는 Zinc dithiocarbamate가 다음과 같은 方法으로 Amine 및 硫黃과 反應한다고 하였다.



天然고무 및 다른 고무의 硫黃 및 促進劑의 反應을 運動學的인 見地에서 研究한 Scheele는 中間化合物은 硫黃과 促進劑의 反應에 의해서 形成되고 더우기 中間體는 硫黃을 고무鎖에 傳達한다.

<表 10>은 天然고무, 硫黃 및 여러가지 促進劑의 反應에 있어서 主要反應期間中 硫黃의 消費速度를 比較한 것이다.

<表 10>

140°C에서의 硫黃 10 m moles 및 促進劑 10 m moles와 天然고무와의 反應

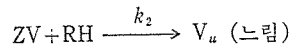
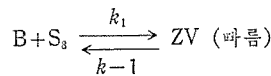
加黃系	速度常數(k×10 ³), 時間
硫黃	次數n _t —0.6~0.8
硫黃, 2-2'-Dithiobenzothiazole	5.5
硫黃, DPG	45.5
硫黃, DPG, 150 m moles 亞鉛華	96.0
硫黃, N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide	87.0 ^a 117.3 ^b

a : 反應溫度 140.6°C

b : 反應溫度 139.6°C

Scheele는 促進劑가 添加된 硫黃加黃의 動力은 中間生成物에 의해서 觸媒作用을 받는 酵素反應에서 자주 볼 수 있는 動力學에 類似하다는 結論을 내렸다.

中間體를 通하여 反應이 일어난다고 假定하면 다음과 같은 反應式을 나타낼 수 있다.



여기서 B는 促進劑, ZV는 中間生成物, RH는 고무이며 V_u는 加黃體를 말한다. 따라서 다음과 같은 動力學的 關係가 事實로 判明된다.

$$-\frac{d[\text{ZV}]}{dt} = -\frac{d[\text{S}_8]}{dt} = k_2[\text{ZV}][\text{RH}]$$

$$k = \frac{[\text{ZV}]}{[\text{S}_8][\text{B}]}$$

이 式으로부터 過量의 促進劑가 存在하는 境遇 및 硫黃이 過量 存在하는 境遇에 대해서도 關係式을 誘導할 수 있다.

$$\left[\frac{d(\text{S}_8)}{dt} \right]_0 = k_2 K (\text{B})_0 (\text{RH}) - K \left[\frac{d(\text{S}_8)}{dt} \right]_0$$

(Constant initial accelerator concentration)

$$\left[\frac{1}{\frac{d(\text{S}_8)}{dt}} \right]_0 = \frac{1}{k_2 (\text{S}_8)_0 (\text{B})_0 (\text{RH})} + \frac{1}{k_2 (\text{S}_8)_0 (\text{RH})}$$

(Constant initial sulfur concentration)

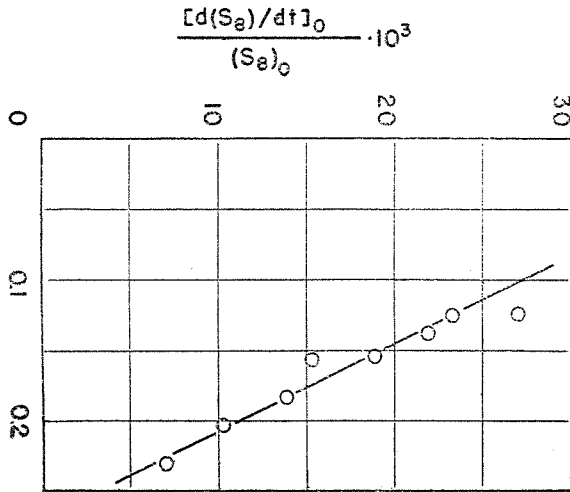
$$\left[\frac{d(\text{S}_8)}{dt} \right]_0 \text{ (促進劑 恒數)에 대한 } \frac{\left[\frac{d(\text{S}_8)}{dt} \right]_0}{(\text{S}_8)_0}$$

$$\text{및 } \frac{1}{(\text{B})_0} \text{ (硫黃常數)에 대한 } \left[\frac{d(\text{S}_8)}{dt} \right]_0 \text{의 圖}$$

表는 中間 錯化合物에 關한 假定이 正確하다고

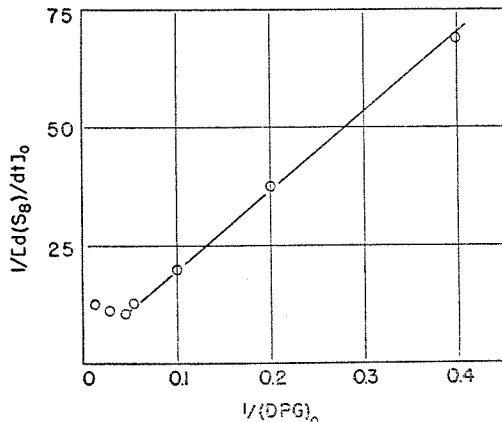
하면 直線을 그어야 할 것이다.

硫黃 및 N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide(促進劑는 常數, 硫黃은 變數)의 存在下에서의 Butadiene-acrylonitrile(BD/AN) 共重合物의 加黃特性을 上述한 方程式에 依하여 (그림 5)에 圖示하였다.



(그림 5) 過量의 促進劑使用의 加黃

(그림 6)에 BD/AN 과 硫黃 Diphenylguanidine 의 反應에 관한 Data 를 나타내었으며(亦是 上述한 方程式에 依據) 直線을 그리고 있다.



(그림 6) 過量의 硫黃使用의 加黃

實際 實驗과 理論間에는 合理的인 一致性을 發見할 수 있다 하더라도 硫黃, 促進劑 및 고무間의 反應이 仔細하게 알려지지 않고 있는 限이 와같은 中間體生成에 대한 論據는 盲目的으로 받아들일 수 없다고 Scheele 는 警告하였다.

Farmer 는 硫黃加黃을 一種의 基에 依한 作用이라고 說明하였다. 그러나 그의 理論을 發表한 後부터 硫黃加黃에 있어서는 이온反應이 同伴된다고 하는 많은 實驗的인 Data 가 發表되었다. 예를들면 天然고무의 過酸化物에 依한 加黃은 遊離基에 依해서 進行된다. 한편으로 Diamine 에 依한 Polychloroprene 의 加黃은 하나의 이온反應이라고 看做되고 있다. Shelton 및 McDonel 의 研究가 이를 뒷받침하고 있다.

配合例

다음은 여러가지 種類의 Sulfenamide系 促進劑로 配合한 一般고무製品用 配合例로서 促進劑 種類에 依한 効果, Scorch 抵抗性 및 Stress-strain 特性을 相異한 加黃의 溫度에서 各各 나타낸 것이다.

1. 天然고무—HAF 配合

	1	2	3
RSS	100.0	100.0	100.0
HAF	50.0	50.0	50.0
亞鉛華	5.0	5.0	5.0
스테아린酸	3.0	3.0	3.0
Necton	3.0	3.0	3.0
硫黃	2.5	2.5	2.5
PBN	1.0	1.0	1.0
促進劑 A	0.5		
" B		0.5	
" C			0.5

275° F 에서의 Mooney scorch

(min. to 10-pt rise)	11.1	12.9	11.7
----------------------	------	------	------

加黃: 30分 × 291° F

	2160	2530	2360
300% Modulus (psi)			
500% "	4000	4450	
引張力 (psi)	4110	4550	4000
伸張率 (%)	550	520	490

加黃: 40分 × 291° F

	2480	2560	2420
300% Modulus (psi)			
500% "	4200		4250
引張力 (psi)	4200	4210	4250
伸張率 (%)	500	480	500

促進劑 A=2-(Morpholinothio) benzothiazole

促進劑 B=N-tert-butylbenzothiazole-2-sulfenamide	300% Modulus(psi)	1930	2110	1930
500% "	引張力(psi)	3550	4010	3650
促進劑 C=N-Cyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide	伸張率(%)	3900	4100	3900
	45分×291° F	550	510	550

2. 天然고무—HAF 遲延性配合

RSS	100.0	100.0	100.0
HAF	50.0	50.0	50.0
亞鉛華	5.0	5.0	5.0
스테아린酸	3.0	3.0	3.0
Necton	3.0	3.0	3.0
硫黃	2.5	2.5	2.5
PBN	1.0	1.0	1.0
N-nitrosodiphenylamine	1.0	1.0	1.0
促進劑 A	0.5		
" B		0.5	
" C			0.5

300% Modulus(psi)	2260	2350	2150
500% "	4050	4250	3950
引張力(psi)	4360	4400	4100
伸張率(%)	540	530	550

3. 50 PHR HAF 配合에서의 促進劑 變量

Shell isoprene 고무 305			100.0
亞鉛華			3.0
스테아린酸			3.0
老防劑			1.0
HAF			50.0
Wax			1.5
硫黃			2.75
促進劑			變量

275° F 에서의 Mooney scorch
(min. to 10-pt rise) 22.2 15.7 15.1

加黃: 30分×219° F

Stress-strain	加黃時間 (292° F)	phr N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide			phr N-oxydiethylene benzothiazole-2-sulfenamide		
		0.4	0.6	0.8	0.3	0.5	0.7
300% Modulus(psi)	15	1,075	1,525	1,850	775	1,200	1,500
	20	1,225	1,650	1,850	975	1,360	1,750
	30	1,450	1,850	2,100	1,150	1,550	1,900
	45	1,500	1,775	2,050	1,275	1,650	1,850
	60	1,350	1,800	1,625	1,275	1,600	1,700
引張力 (psi)	15	2,775	3,350	2,700	2,100	3,100	3,475
	20	3,050	3,400	2,675	2,350	3,150	3,625
	30	3,325	3,250	2,725	2,300	3,300	3,550
	45	3,200	2,950	2,275	2,400	3,250	3,425
	60	2,750	2,975	2,475	2,300	2,825	3,150
伸張率 (%)	15	580	540	420	590	600	590
	20	570	520	400	560	570	560
	30	550	460	380	490	550	520
	45	520	440	360	490	530	510
	60	500	440	360	490	480	490

— 參考文獻 —

1. "Introduction to Rubber Technology", Maurice Morton(1961)
2. "Vulcanization of Elastomers", G. Alliger and I. J. Sjothun(1963)

3. "Mechanism of the Action of Accelerators of Vulcanization", G. A. Blokh, Rubher chem & Technol. 27, 974—6(1954)
4. "The Theory of Vulcanization and the Action of Accelerators", Colloid J.
筆者: 本會技術課長