

技術資料

Butyl, Chlorobutyl Rubber 의 加黃

李 星 天

(I) 一般的 加黃理論

고무가 120年동안 硫黃으로 加黃되어 왔다는 事實에도 不拘하고 硫黃과 促進劑와 活性劑를 含有하여 配合고무를 加熱할 때 생기는 仔細한 反應과 過程은 아직 널리 알려져 있지 않다.

知識의 缺乏은 研究體制의 缺乏으로부터 생기는 것이 아니라 分析의 觀點에서 볼 때 폴리마의 確固한 性質과 反應의 複雜性때문이다. 아주 廣 窄어 結合된 三次元網狀構造의 難溶解性이 化學的 研究를 아주 困難하게 했다.

一般的으로 硫黃과의 加黃은 $R-S_x-R$ 型的 폴리머鎖 사이에 架橋를 만든다.

여기서 R는 고무炭化水素이고 x 는 1 혹은 그 以上の 定數이고 架橋에 있어서 硫黃原子的 數를 表示한다.

豫測되는 바와같이 x 의 平均値는 使用된 促進劑의 型과 量에 左右된다.

Farmer 氏는 1946年 加黃過程에 關한 現在의 知識狀態를 再檢討했고 加黃은 고무分子的 α -Methylene hydrogen atom 에 硫黃基의 攻擊을 包含하는 遊離基鎖反應의 結果라고 結論지었다. 同氏는 Polyolefin 에서 硫黃의 자세한 化學반응 知識과 加黃하는 동안 促進劑의 役割에 關한 知識과 ZnO의 影響에 關한 우리의 最近 知識은 硫黃加黃의 正確한 化學反應機構를 說明함에 있어서 最終的인 結論으로 決定하기에는 貧弱하였다.

硫黃은 簡單한 Monolefin 과 Diolefin 을 連結

하고 더 나아가서는 커다란 Polyolefin 分子들을 連結시켜준다.

加黃反應에 있어 Olefin 은 不飽和基의 損失이 거의없기 때문에 많은 數의 카아본과 카아본을 連結하는 것이 Sulfide 나 Disulfide 의 架橋인 것으로 믿어진다.

適切한 加黃性質을 주기 爲하여 必要되는 鄰近한 大分子들 사이에 있어서 많은 數의 初期 架橋는 알려져 있지 않다. 有機化學促進劑의 利用度는 아마 첫째로 加黃條件下에서 熱分解에 基因하는 것 같고 둘째로 촉진제속에 있는 窒素 원자 或은 窒素와 硫黃原子들의 配位力에 基因하는 것 같다. 첫째로 이들 特性은 고무分子에서 水素分子를 分離시켜 반응할 수 있는 基片을 주며 Polyolefin 과 硫黃사이의 初期 鎖反應을 誘發시킨다.

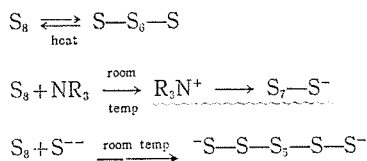
둘째로 Polyolefin 을 攻擊할 수 있는 活性化된 硫黃을 준다.

ZnO는 反應機構에 있어 有機促進劑의 役割과 同一한 效果的인 役割을 한다. 加黃物의 適正加黃, 過加黃, 老化的 現狀은 架橋의 數와 種類와 相互轉換의 物性表示임에 틀림없다.

1958年 Bateman 과 그의 協助者들은 基本配合과 硫黃反應에 根據해서 고무炭化水素와 硫黃과의 反應에 對한 이온성鎖反應機構를 提起하였다. 實驗데이터에 依하면 反應初期의 生成物은 Alkyl alkenyl polysulfide 이었다. 얻어진 全反應物質은 이온性 反應機構에 根據해서 說明할 수 있으나 遊離基反應에 依해서는 說明할 수 없

다. 硫黃의 反應速度는 有機酸과 有機鹽基의 添加에 依해 促進되며 溶媒의 誘電恒數의 增加에 따른다.

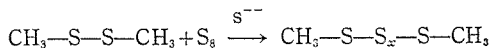
Krebs 氏는 Amine ion 및 Sulfide ion과 硫黃 과의 反應을 研究하였으며 比較的 高溫에서 同族의 熱分解(Homolytic thermal cleavage)는 勿論이고 硫黃은 (S₈ Ring) Amine 或은 Sulfide ion의 存在下에 低溫에서 迅速한 Ionic cleavage(Ionic 分解)를 겪는다.



Alkyl disulfide 는 Disulfide 의 沸點에서는 硫黃과 反應을 하지 않는다.

Dimethyl disulfide 는 만일 Amine 1 방울과 H₂S 몇 방울의 거품이 加해진다면 室溫에서 迅速하게 反應한다.

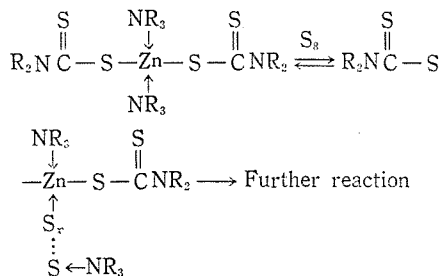
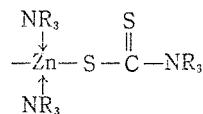
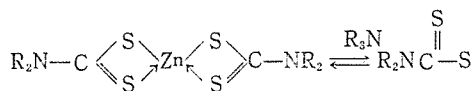
Krebs 氏는 Amine 은 硫黃의 環切開를 通해 加黃反應을 促進시키고 促進作用은 Amine 의 鹽基의 強度에 따라 增加한다고 하였다.



Krebs 氏는 錯化物形成體의 役割을 함께 있어 ZnO 를 表示하였다.

Zinc dithiocarbamate 는 錯鹽으로 알려져 있다. 錯鹽은 一般的으로 有機溶媒에 있어서 溶解度가 아주 크다.

Krebs 氏는 Zinc dithiocarbamate 는 아래의 方法으로 Amine 과 硫黃과 反應한다고 暗示하였다.



天然고무와 다른 합성고무와 硫黃과 促進劑의 反應에 關한 Kinetic study 에 基礎해서 Schools 氏는 中間物質이 硫黃과 促進劑의 反應에 依해서 形成되고 이 中間物質은 硫黃에서 고무分子 鎖르 轉換된다고 하였다.

天然고무, 硫黃, 여러가지 促進劑의 反應에서 主要反應時期동안에 硫黃의 消費率이 <表 1>에 比較되어 있다.

Rate 는 促進劑와 硫黃의 量과 그 比率에 따라 變한다.

<表 1> 140°C 에서 硫黃 10m mole 과 促進劑 10m mole 과의 天然고무의 反應

加黃條件	Rate constant (k × 10 ³), Time order n _t = 0.6 ~ 0.8
硫黃	5.5
硫黃 + 2.2' -Dithiobisbenzothiazole	45.5
硫黃 + Diphenylguanidine	96
硫黃 + Diphenylguanidine + 150m mole ZnO	87②
硫黃 + N-cyclohexylbenzothiazole-sulfenamide	117.3⑥

② 반응온도=140.6°C

⑥ 반응온도=139.6°C

(II) Butyl Rubber (Isobutylene 와 isoprene 의 Copolymer)

1) 硫黃加黃

a) Disulfide: 架橋劑

Butyl polymer 에 對해 基本的인 架橋劑는 다른 一般의인 目的의 彈性體와 같이 硫黃이다. 다

큰 Polymer 와 比較해서 단지 天然고무의 0.6~4 mole %인 낮은 不包化基에 基因해서 促進劑는 Ultrafast(초촉진제)이어야 한다. 거의 例外없이 Thiuram 이나 Dithiocarbamate 는 꼭 存在해야 한다. 다른 彈性體에서는 一次促進劑로서 使用될 수 있는 Thiazol, Guanidine 이나 Aldehyde amine 과 같은 것은 二次促進劑로서 加黃物의 性質을 向上시키기 위해 加해진다.

硫黃加黃의 反應機構는 完全히 理解되지는 않았다. 加黃反應은 重合物鎖에서 二重結合에 對해 Methyl group alpha로부터 水素抽出을 통해

서 進行된다.

이것은 若干의 Alkyl-alkenyl 架橋의 可能性과 함께 Dialkenyl polysulfide 架橋의 形成을 可能하게 한다.

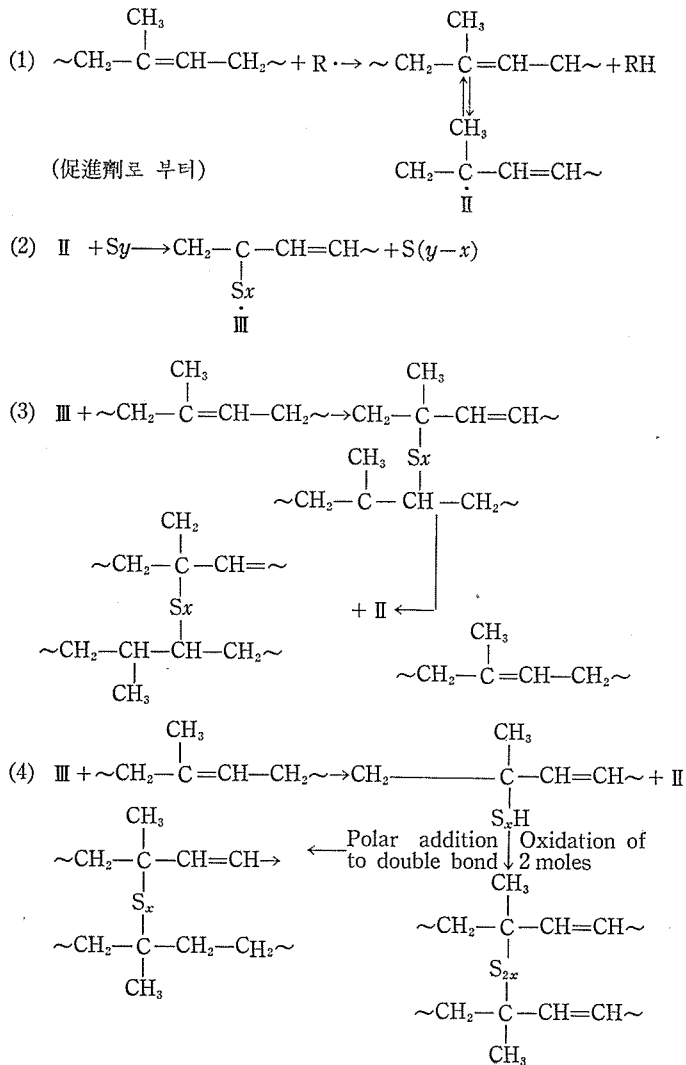
Farmer 와 Shipley 氏는 Flory 氏와 같이 <表 1>에서 보는 바와같이 遊離基反應機構를 說明하였다.

Butyl 에서는 反應(4)가 아주 類似하다.

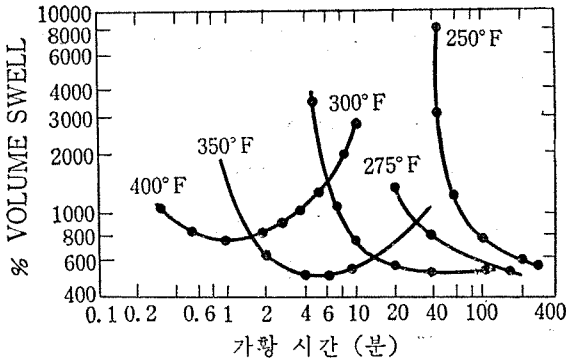
아주 最近 Bateman, Moore, Porter 氏는 加黃反應은 天然의 으로 Ion 結合이라는 相當한 分析 데이타에 依한 證據를 提示하였다.

<表 2>

硫黃加黃의 架橋反應機構



(그림 1)은 0.4% 結合硫黃을 갖고 있고 未促進加黃物은 6.3의 架橋指數를 가지며 Thiazole에 의한 促進은 18로 增加하고 Thiuram은 26이다.



(그림 1) 여러 硫黃量 比에 따라 促進劑 影響에 의한 Cross-linking의 程度

Zapp氏は 후에 說明하는 바와같이 充分한 加黃에 對해 使用된 ZnO로부터 誘導된 硫化亞鉛의 모양으로 結合된 硫黃이 어느 程度 存在함을 考慮해서 純粹한 고무加黃物로부터 抽出한 硫黃에 根據하여 其次에 依해 Combined sulfur(결합된 硫黃)를 測定한다.

이 점을 더 明確하게 하기 爲해 Zapp氏は 架橋速度에 影響을 주는 能力이 다른 두가지 形態의 促進劑를 選擇하였다. Tetramethyl thiuram disulfide와 Tellurium diethyldithiocarbamate가 加黃하는 동안에 硫黃附加의 Stoichiometric study로 使用되었다. 여기 Maximum cross-linking이나 最·少容積膨潤(Volume swell)에서 各 架橋가 平均 두개의 硫黃原子로 構成되어 있다는 事實이 平均 分子當 架橋의 數와 Vulcanized network의 分子特性化(Molecular characterization)로부터 計算되었다.

그 範圍은 1.7—2 原子/架橋이다.

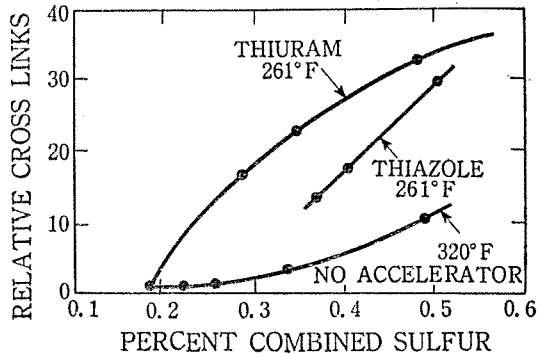
특히 Thiuram 加黃에서 400°F의 加黃時間에 따른 最少值를 주기 爲해 容積膨潤曲線의 傾向은 架橋가 두개의 衝突反應의 結果임을 表示해

주고 있다.

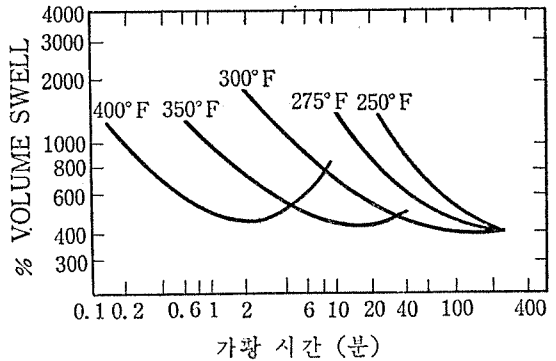
即, 하나는 Cross-linking이고 다른 하나는 加橋分裂 或은 Reversion이다.

이러한 硫黃은 安定된 架橋를 形成할 수 없다고 생각하게 된다.

(그림 2)의 Thiuram disulfide에 關한 知識의 그림은 溶解度에 接近한 狀態에 到達할 때까지 400°F에서 Reversion의 度가 繼續됨을 보인다.



(그림 2) 加黃溫度와 時間에 따른 TMTDS 配合의 Cross-linking과 Reversion



(그림 3) 加黃溫度와 時間에 따른 TDED 配合의 Cross-linking과 Reversion

Tellurium diethyl dithiocarbamate cure의 相對的 速度, 加黃狀態와 安定度를 (그림 3)에 보여준다.

加黃物의 比較는

④ Thiuram disulfide

⑤ Thiuram monosulfide

③ Dithiocarbamic acid의 Zinc, Selenium, Tellurium鹽의 當量比로 이루어 진다.

가장 적은 Reversion 傾向을 주며 速度가 빠르고 좋은 加黃狀態를 부여함에 있어 Tellurium salt 가 가장 效果的임을 上記의 데이터가 보여주고 있다.

주로 Bond 로서 Disulfide cross-link 를 假定하면 이 結合手에서의 切斷은 Carbon polymer chain 에서의 것과 아주 恰似하여 그것은 Reversion 이 Disulfide links 의 切斷으로부터 基因하는 것으로 생각된다. 그것은 有機多硫化物은 140°C 以上の溫度에서 S-S 結合手が 갈라지는 것으로 알고 있는 것이다.

그들은 Thiols 를 形成하기 爲해 水素를 끌어당긴다. 또한 硫化水素는 加黃이 進行되는 동안에 形成되며 網狀構造의 破壞에 影響을 줄 수 있는 것이다.

分析結果도 Reversion 은 Thiol group 에 對해 Disulfide links 가 破壞된다는 說을 支持하고 있다. <表 3>의 데이터는 最高容積膨潤을 보이고 있는 Reverted sample 이 Mercaptan sulfur 를 많이 含有하고 있음을 確實히 表示하고 있다. 이것은 또한 300°F 의 H₂S 存在下에서 Butyl vulcanizate 를 加熱하면 溶融狀態로 되는 것이다.

이것은 Reversion 이 酸化劑에 依해 遲延됨을 알 수 있는 것이다. 有機過酸化物과 無機酸化劑는 Polymer chain 의 分解를 強力히 阻止하고 있다. 그러나 275~570°C 範圍에서 分解하는 4 개의 金屬過酸化物이 效果的이었다. 이들은 CaO₂, PbO₂, MnO₂, SnO₂ 이었다.

<表 4>는 加黃時間에 따라 容積膨潤이 增加하는 項에 있어서 Reversion 과 Thiol 形成이 過酸化物을 使用함에 따라 減少되었다.

<表 3> Butyl 加黃物에서 Reversion 과 Mercaptan 의 量

加 黃	促 進 劑	容積膨潤 (%)	Mercaptan sulfur (%)
80分, 300°F 에서	TMTDS	360	0.23

80分, 300°F 에서와			
40分, 400°F 에서	TMTDS	1560	0.7
80分, 300°F 에서	TDEDC	310	0.07
80分, 300°F 에서와			
40分, 400°F 에서	TDEDC	480	0.11

ZnO 는 Butyl 고무의 加黃을 活性化시키고 ZnS 生成을 通해서 H₂S 의 蓄積에 對한 緩衝劑로서 作用한다. 金屬過酸化物이 同一한 모양으로 作用할 수 있음이 可能하다 할지라도 加黃狀態에서의 效果를 參考해서 對應하는 一價酸化物과의 比較는 三硫化架橋의 酸化的 再生說을 支持하였다. 아주 迅速하게 分散되는 PbO₂ 가 加黃溫度에서 긴 壽命을 要求하는 타이어에 對한 Curing bag 과 Bladder 의 配合에 使用된다.

<表 4> CaO₂ 로 因한 Mercaptan 生成의 遲延

加 黃	促 進 劑	容積膨潤 (%)	Mercaptan sulfur (%)
10分, 350°F 에서	TMTDS	520	0.16
80分, 350°F 에서	TMTDS	1440	0.54
10分, 350°F 에서	TMTDS + CaO ₂	490	0.06
80分, 350°F 에서	TMTDS + CaO ₂	740	0.20

結果의으로 Dinitroso 에 依한 加黃과 最近에 는 Dimethylol phenol 에 依한 加黃이 實際로 Reversion 과 一般의인 老化效果에 低抗力이 크고 이것의 應用이 오늘날 널리 使用된다.

實際的으로 熱에 對한 抵抗이 要求되는 곳에서는 二硫化架橋(~S-S~)가 250~275°F 의 範圍에서 實際的인 制限이 있음을 알게 되었다.

Butyl 타이어는 物理的 強度가 좋고 合理的인 價格과 Cure reversion 에 抵抗을 要求하여 이 性質은 Tellurium diethyl dithiocarbamate(TDEDC) 促進劑와 硫黃에서 얻어진다. TDEDC 單獨은 Scorch 되는 傾向이 있으므로 Benzothiazyl disulfide 와 같이 使用한다. MBTS 는 物理的 性質을 害치지 않고 Scorch 를 줄인다.

Tire carcass stocks 에서는 2 phr 의 硫黃이 높

은 架橋密度와 最大動的 安定性의 效果를 <表 5> 얻기 爲해 使用된다.

Amberol pentalyn resin 은 Tire building 에 附著性を 준다.

Zapp 氏는 破裂에너지에 對한 Dynamic modulus 의 比로 고무의 摩耗를 比較하였다. 이렇 게하여 만일 破裂에 對한 抵抗에 있어서 損失이 없이 動的으로 軟하고 Conformable 한 것이 만들어 진다면 優秀한 Tire tread 가 얻어 질 것이다.

<表 5> Tire carcass 配合

Enjoy butyl 325	100 phr	Process oil	8 phr
HAF black	30"	Amberol ST-137X	7"
MT black	15"	Pertalyn X	3"
Elastopar	0.8"	Sulfur	2"
ZnO	5"	TDEDC(80% active)	1.62"
		MBTS	1"

物理的 性質, 307°F 에서 40 分間 加黃

引張力(kg/cm ²)	113
300% Modulus(kg/cm ²)	95
Elongation(%)	370
硬度(Shore A)	56
Goodrich flexometer, 212°F, $\frac{1}{4}$ in, Stroke, 35 lb load	
△T°F	54
Dynamic drift(%)	12
Permanent set(%)	24

이것은 단지 Polymer 와 加黃의 見地에서 생 각할 때 充鎖劑와 可塑劑를 무시하면 高分子量 의 重合體를 使用하여 高引張強力, 伸張 或은 高 破裂에너지가 實際적으로 얻게 된다. Tellurium diethyldithiocarbamate 와 같이 좋은 促進劑의 比較的 微量을 使用한 加黃과 低硫黃量은 이러 한 性質을 增進시키며 低 Dynamic modulus 를 만든다.

Scorch 를 줄이는 MBTS 를 使用해서 Tire tread stock 에 對한 配合를 <表 6>에 보인다.

<表 6> Tire unit tread 나 Tread cap

Enjoy butyl 218	100 phr	ZnO	5 phr
Elastopar	0.5 "	TDEDC(80% active)	1.25"
SAF black	40 "	MBTS	1"
Process oil	10 "	Sulfur	0.75"
Stearic acid	1		

物理的 性質, 307°F 에서 40 分間 加黃

引張強度(kg/cm ²)	200
300% Modulus(kg/cm ²)	53
伸張(%)	630
硬度(Shore A)	53
Goodrich flexometer, 212°F, $\frac{1}{4}$ in.	
△T°F	48
Dynamic drift(%)	8
Permanent set(%)	12

타이어에 對한 Butyl inner tube 는 一次促進劑로써 Tetramethyl thiuram disulfide(TMTDS) 와 架橋의 Degree 를 높이는 Benzothiazol disulfide(MBTS)나 Mercapto benzothiazol(MBT)이 <表 7>에서 보는 바와 같이 再來的인 硫黃量의 Low-cost combination 에 依해 얻어진다.

Butyl inner tube 의 重要한 價値는 그의 Air holding 과 優秀한 耐老化性이며 이 兩者가 Polymer 에서 本來 타고난 性質이다.

<表 7> Inner tube 配合

Butyl(Enjoy butyl 218)	100
Polyac	0.15
ZnO	5
SRF black	30
FEF black	20
EPC black	10
Process oil	20
TMTDS	1.25
MBTS	0.5
Sulfur	2

Adams, Buckley 와 Wanless 또는 Canada 의 추운 地方에서 彈性에 關係된 Inner tube 와 關聯된 問題들을 討議하였다. "Polyac" 즉, Diluted P-dinitrosobenzene 이 Stock(配合고무)를 高溫

에서 혼합하는 동안에 添加된다. 이것은 加工工程에 있어 Raw stock flow를 줄이기 爲해서 Partial prevulcanizing agent 로써 作用하여 Inner tube 에서 彈性을 줄이기 爲해 必要한 高油含量的 軟化作用을 克服한다.

成分의 濃度나 配合에 依해 여러가지 目的에 適合하게 된다.

즉, Thiocarbamic acid 의 Tellurium salt 는 빠르고 Reversion-resistant cures 에 있어서 特別한 長點을 나타내고 있다. 그러나 그것은 加工工程溫度에서 架橋를 始作하는 傾向을 갖는 즉 Scorch 性이 있다.

銅鹽은 놀랍게도 Scorching 性이 없다는 것이 最近에 밝혀졌으며 加黃溫度에서도 Scorch 없이 充分한 加黃을 얻게 된다.

이것은

① High back pressure 가 押出機에서 熱을 올릴 때 Thin-wall tube 로 押出되어야 하는 곳에 價値가 있으며,

② Heat building massive extrusion 이 使用되는 곳에서, 或은

③ High calendering temperature 가 使用되어야 하는 곳에 有效하다.

Tellurium 鹽과 銅鹽을 比較할 때 後者は MBTS 活性化의 利點을 갖고 있다.

이 效果는 Copper ion 에 關係된 것 같다. 예 나하면 SRF black stock 에 赤酸化銅 2 phr 을 添加하면 가장 낮은 粘度에서 3 pt 上昇하는데 270 °F 에서 11 分에서 15 分으로 떨어졌다.

이미 Tellurium salt (TDED) 와 MBTS 를 含有하고 있는 Stock 의 Copper dimethyl dithiocarbamate (CuDMD) 의 添加는 高溫에서 加黃을 해침이 없이 더욱 Scorch 를 遲延시킨다.

Thiocarbamic acid 의 Zinc salt 는 毒性이 적은 것은 勿論 非汚染性, 非變色性이기 때문에 널리

使用되고 있다.

그들은 Scorch 性이 거의 없는 早期加黃을 준다. Fischer, Neu 와 Zapp 氏는 Metal dithiocarbamate 의 Higher alkyl 이나 Aryl 誘導體는 Hydrophobic 이며 이것들은 蒸氣加黃에서 加水分解에는 比較的 關係가 없다고 하였다. 이것은 좋은 오존抵抗力을 갖는 보다 充分히 加黃된 表面을 준다. 비록 Diphenyl 과 Alkyl aryl dithiocarbamate 가 外國에서는 널리 使用되고 있지만 이 系列의 Zinc dibenzyl dithiocarbamate 의 가장 適合한 用途는 硫黃으로서 滿足하게 될 수 있고 좋은 耐熱性, 動的 性質과 Compression set 를 크게 줄이는데 對해서는 Mono-sulfide cross-linked system 이 考慮되어야 한다.

— 參 考 文 獻 —

- 1) Farmer, E. H., in Mark, H., and Verwey, E. J. D., eds., "Advances in Colloid Science." Vol II, p. 299, New York, Interscience Publishers, Inc., 1950
- 2) Bateman, L., Glazebrook, R.W., Moore, C. G., Porter, M., Ross, G.W., and Saville, R. W., J. Chem. Soc., 1958, 2838; Rubber Chem. Tech., 31, 1055 (1958)
- 3) Ross, G.W., J. Chem. Soc., 1958, 2856—66; Rubber Chem. Tech., 31, 1077 (1958)
- 4) Bateman, L., Glazebrook, R.W., and Moore, C.G., J. Appl. Polymer Sci., 1, 257 (1959)
- 5) Krebs, H., Gummi Asbest., 8, 68 (1955)
- 6) Krebs, H., et al., Anorg. Allgem. Chem., 276, 128 (1954)
- 7) Scheele, W., Rubber Chem. Tech., 34, 1306 (1961)
- 8) Farmer, E.H., and Shipley, F.W., J. Polymer Sci., 1, 293 (1946)
- 9) Flory, P.J., "Principles of Polymer Chem." Cornell University Press, 1953
- 10) Zapp, R. L., Ind. Eng. Chem., 40, 1508 (1948)
- 11) Zapp, R. L., Ford, F.P., J. Polymer Sci., 9, 97 (1952)
- 12) Bloomfield, G.F., J. Soc. Chem. Ind., 67, 14 (1948)
- 13) Technical Information Sheet B-43-A, Enjay Chem. Co.
- 14) Fischer, W. F., Neu, R. F., Zapp, R.L., Ind. Eng. Chem., 51, 205 (1958)
- 15) Jankowski, C. J. Powers, K. W., Zapp, R.L., Rubber Age, 87, 833 (1960)
- 16) Saville, R. W., et al., J. Chem. Soc., 2082 (1954)