技術篇

Benzothiazole Sulfenamide系 促進劑의 安定性

J.J. Luecken & A.B. Sullivan*
協會 李 源 善 譯

世界的으로 가장 많이 使用하고 있는 Benzothiazole Sulfenamide系 促進劑가 貯藏中 또는 混合使用中에 分解되어 性能이 低下되므로 安定性이 가장 큰 問題로 대두되고 있다. 따라서 Benzothiazole Sulfenamide系 促進劑의 品質 체크 및 方法에 對하여 說明하고자 한다.

1. 序 論

Sulfenamide系 促進劑는 고무工業에서 廣範圍하게 많이 使用하고 있는 促進劑 中의 하나이다. 잘알고 있는 바와 같이 1980年度에 고무工業에서 使用한 Sulfenamide系 促進劑의 全世界 使用量은 1億파운드(45,630톤)가 넘었다. 이 Sulfenamide系 促進劑는 配合고무의 加黃速度를 빠르게 할 뿐만 아니라 適正모듈러스가 되게 하며 또한 스코치가 되지 않게 하기 때문에 고무製品 配合고무에 많이 使用되고 있다. 이 Sulfenamide系 促進劑의 큰 問題點의 하나는 만약 이 促進劑를 잘못 만들었거나 또는 貯藏狀態가 좋지 않은 경우에는 천천히 分解되어 性能이 低下되는 性質을 갖고 있다는 것이다. 이러한 分解로 인한 性能低下는 促進劑 本來의 物理的 性質뿐만 아니라 配合고무의 物理的 性質에도 影響을 주게 된다.

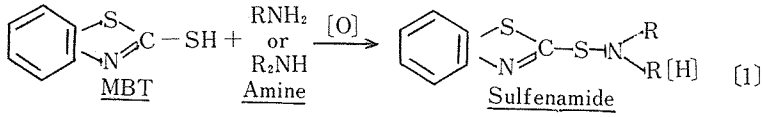
2. Sulfenamide系 促進劑의 種類

1934年에 Zaucker와 Bogemann[1]이 Sulfenamide系 促進劑는 遲效性 促進劑라고 發表하였고, 1937年 Harman[2]은 CBS(N-cyclohexylbenzothiazole-2-Sulfenamide)使用에 對한 特許를 얻었다. 이러한 새로운 種類의 促進劑를 使用하게 됨으로써 現在 使用하고 있는 促進劑들의 開發이 急速히 이루어질 수가 있었다. 現在 많이 使用하고 있는 Sulfenamide系의 促進劑는 MBT(Mereapto Benzothiazole)나 有機 Amine을 酸化 coupling한 것이다. (式〔1〕참조)

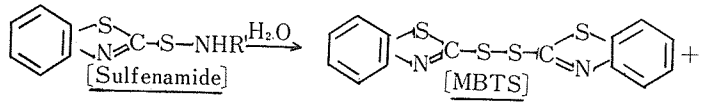
表 1에서 알 수 있는 것과 같이 많은 種類의 Amine으로부터 여러가지 種類의 Sulfenamide系 促進劑를 만들 수 있다.

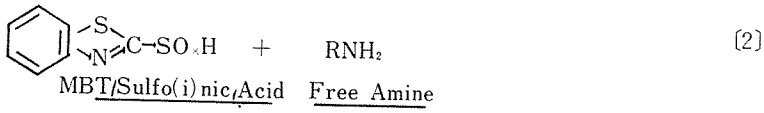
모든 Sulfenamide系 促進劑는 一般的으로 分解되어 性能이 低下되므로 이 分解原因, 過程, 影響 등에 대하여 說明함으로써 모든 Sulf-

* Monsanto Rubber chemicals Division, Akron, Ohio 44313.



〔1〕





〔2〕

$$\text{Sulfenamide} + H_2O \xrightarrow[\text{[Fast]}]{\text{MBT or MBTS}} \text{MBTS} + \text{Amine} + \text{MBT} - SO_3H \quad [3]$$

〈表 1〉 Sulfenamide系 促進劑의 影響

使用Amine의 種類	一般的으로使用하는略字	主要會社製品의 商品名
Cyclohexylamine	CBS	Cydac Delac S Durax Santocure® Vulkacit CZ
t-Butylamine	TBBS	Delac NS Santocure NS TBBS Vanax NS Vulkacit NZ
Morpholine	MBS	Amax Delac MOR NOBS Special Santocure MOR Vulkacit MOR
Diisopropylamine	DIBS	DIBS
Dicyclohexylamine	DCBS	Vulkacit DZ

註 : Santocure® 은 Monsanto 會社의 工業所有權이 登錄된 商標이다. 기타 商標는 다음과 같다.

American cyanamid — Cydac. NOBS special
Mobay (Bayer) — Vulkacit
R. T. Vanderbilt — Durax. Amax
Uniroyal chemical — Delac

enamide系 促進劑에 대해서도 同一하게 適用할 수가 있다. 단, 이 Sulfenamide系 促進劑를 어떤 配合에 어떻게 應用하여 使用할 것인가에 대하여는 說明하지 않기로 한다.

3. Sulfenamide系 促進劑의 分解 原因 및 過程

Sulfenamide系 促進劑의 分解過程은 다음과 같이 2段階로 되어 있다.

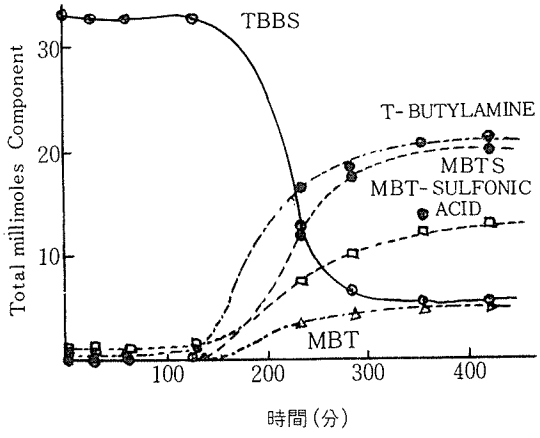
첫째 段階는 Amine이나 Ammonia 냄새가 나는 Free Amine이 生成된다. 두번째 段階는 이 Free Amine이 多量 生成되고 이 Free Amine은 Alcohol이나 Ether에 녹지 않는다. 化學分析技術의 發達에 따라 Sulfenamide系促進劑 分解에 따른 性質低下는 硫黃과 窒素(S-N)의 結合이 加水分解되어 일어난다는 것을 알게 되었다. 式〔2〕에 이러한 反應式을 簡單하게 나타냈다. 式〔2〕에서 RNH_2는 原來의 Sulfenamide系 促進劑에서 生成된 Amine을 나타낸 것이다. MBTS는 Sulfenamide系 促進劑 分解時에 生成되는 促進劑로서 Alcohol이나 Ether에는 녹지 않는 物質이다. MBTS는 時間에 比例하여 生成되는 것이 아니고 初期에는 生成速度가 늦으나 貯藏期間이 길어질수록 빨라진다. 一般的으로 化學反應時에는 觸媒가 있어야 어떤 物

質이 生成되는데 反하여 이 反應은 典型的인 自己觸媒反應(Autocatalytic reaction)이다. 이 경우 Sulfenamide系 促進劑 分解로 生成되는 MBT 또는 MBTS는 Sulfenamide系 促進劑의 加水分解率이 많을수록 많이 生成된다(式〔3〕參照). 이와같이 Sulfenamide系 促進劑의 安定性은 不純物에 가장 큰 影響을 받는다는 것을 알 수 있다. 實際에 있어서 現在 많이 使用하고 있는 Sulfenamide系 促進劑의 不純物만을 考慮하여 品質等級 (A級, B級)을 정하는 경우가 흔히 있는데 本質的으로 安定性의 差異가 있는 것은 아니다. 따라서 促進劑 製造內容이나 不純物關係를 考慮하지 않고 단지 A級 Sulfenamide系 促進劑가 B級보다 安定性이 良好하다든가, 또는 不良하다고 말할 수는 없는 것이다.

4. 化學反應 및 反應速度

氣體相이나 固體相에서 일어나는 化學反應은 정밀하게 測定할 수 있는 어떠한 特徵을 찾아내기가 어렵기 때문에 이러한 問題點을 解決하기 위하여 아직도 硏究를 繼續하고 있다. 溶媒中에서 Sulfenamide系 促進劑를 加水分解시킬 경우에는 溫度를 올려줄 必要가 있다. 本質的으로 어떤 媒質에서도 同一한 化學反應이 일어난다는 것이 아주 좋은 例(證據)이다. 이와 같은 事實을 應用하여 試驗室에서 Isopropanol : H_2O : TBBS = 90 : 10 : 重量比 3 %의 混合物에서 純粹한 TBBS를 얻을 수 있다(80℃). 加水分解中에 混合物의 分析結果를 그림 1에 表示하였다(그림 1 참조).

그림 1에서 알 수 있는 것은 自己 觸媒性質을 갖고 있는 促進劑의 反應은 明白히 다르다는 것을 알 수 있다. MBT-SO_3H(MBT Solfonic Acid)보다도 t-Butylamine이 더 많이 生成된다는 것에 注意깊게 觀察할 必要가 있다. 이와 같이 加水分解反應에서는 溶液이 重要한 役割을 한다. 이것은 氣體反應에서 일어나는 것과 一致한다(加水分解가 進行되면서 Free Amine 濃度는 增加한다). 또한 그림 1에서 同一한 溶液에서 Sulfenamide系 促進劑가 加水分解될 때



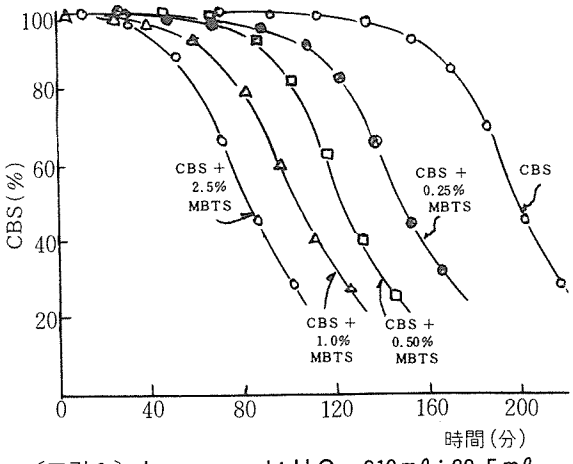
〔그림 1〕 Isopropanol : H_2O = 280 mℓ : 30 mℓ (80℃)에서 TBBS가 8 g 再結晶 生成되는 加水分解 曲線.

서로 다른 促進劑의 相對的인 加水分解速度를 알 수 있는 便利한 方法이라는 것을 알 수 있다. 또한 1次 Amine으로 製造한 純粹한 Sulfenamide系 促進劑인 CBS, TBBS가 2次 Amine으로 製造한 MBS, DIBS, DCBS 보다도 加水分解가 잘된다는 것도 알 수 있다. 따라서 高純度의 Sulfenamide系 促進劑를 製造하기 위해서는 2次 Amine으로 製造하여야 된다는 것이 重要한 事實이다. 現在 使用하고 있는 Sulfenamide系 促進劑는 不純物이 促進劑의 自己觸媒性質 때문에 安定性에 큰 影響을 미치게 되는 것이다.

5. 水分과 不純物의 影響

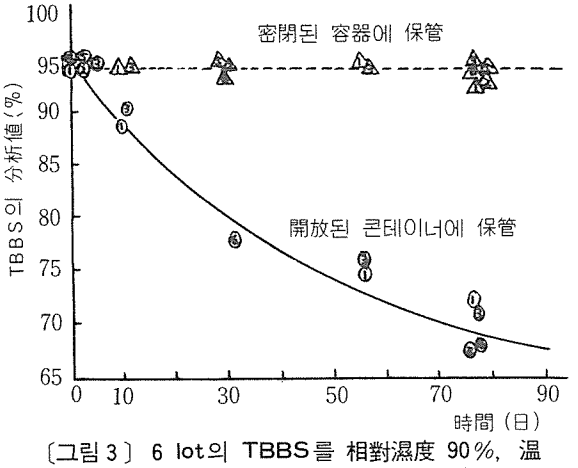
水分과 不純物의 影響을 알려면 高純度의 CBS에 MBTS를 서로 다른 比率로 添加한 試驗結果를 보면 잘 알 수 있다. (그림 2 참조)

CBS에 MBT를 添加한 類似한 試驗을 해보아도 MBT를 添加함으로써 自己觸媒性能이 强하게 된다는 것도 알 수 있다. 硫黃이나 Free Amine과 같은 不純物이 加水分解는 促進시키지만 MBT, MBTS 보다는 약하다. Sulfenamide系 促進劑를 分解시켜 品度를 低下시키는 가장 큰 原因은 加水分解이기 때문에 水分의 根源이 되는 것을 除去함으로써 Sulfenamide系



〔그림 2〕 Isopropanol : H_2O = 210 mℓ : 22.5 mℓ (80℃) 溶媒中에서 6.0 g의 CBS가 再結晶生成되는 加水分解에서 MBTS의 影響

促進劑의 安定性을 維持할 수 있다. 이것을 그림 3에 나타내었다.



〔그림 3〕 6 lot의 TBBS를 相對濕度 90%, 温度 25~30℃ 空氣中에 그대로露出 (Bulk狀態)貯藏時, 貯藏條件에 따른 TBBS의 品質變化

이 그림에는 高品度의 TBBS 見本을 空氣中에 露出시킬 때 極端的인 2種類의 水分條件下(密閉條件, 開放條件)에서 貯藏한 試驗結果를 表示하고 있다. 密閉된 容器에 貯藏한 ~경우에는 25~30℃에서 3個月이 지나도 分解가 일어나지 않았으나, 同一한 見本을 25~30℃, 相對濕度 90%에서 開放된 콘테이너에 貯藏한 경우에는 分解가 急速히 일어났다. 폴리에치렌 필름으로 內部를 防濕한 백(bag)속에 들어있는 Sulfenamide系 促進劑의 (50 lbs) 安定性은 促進劑의 品度와 不純物에 따라 다르다. 그러나 그림 3에 表示된 2種類의 極端的인 水分條件(密閉, 開放)에서 促進劑 安定性低下(促進劑 成分이 95~70% 떨어져 安定性 低下) 範圍內로 떨어진다. Monsanto에서 西 Virginia 倉庫에서 顆粒狀의 TBBS 促進劑 50 lbs 백 4 lot를 倉庫施設이 좋은 곳에서 1年間 貯藏한 후 TBBS 成分을 分析한 結果 平均的으로 1.2% 밖에 減少하지 않았다. (TBBS의 成分이 96.8~95.6%). 低品度의 Sulfenamide系 促進劑를 거의 同一한 條件下에서 貯藏한 후 分析試驗結果에서는 促進劑成分이 8%나 減少되었다. 促進劑를 폴리에치렌 백이나 또는 폴리에치렌으로 라이닝한 백에 넣어서 貯藏時 防濕效果가 없다는 것을 알아두어야 한다. Sulfenamide系 促進劑의 相對的인 分子量과 水分을 考慮할 때 微量의 水分이 促進劑를 分解시켜 品質을 低下시킨다는 것이 明白한 事實이다. 促進劑 製造時 殘溜水分이 없도록 製造하는 것도 必要하지만 貯藏時 水分이 없는 倉庫施設이 잘되어 있는 곳에 貯藏하여야 된다는 것이 더욱 重要한 事項이다.

6. Sulfenamide系 促進劑 貯藏時 注意事項

Sulfenamide系 促進劑의 安定性에 影響을 미치는 것은 促進劑 製造會社에서 購入時의 促進劑 原料의 品質보다도 購入後 貯藏時의 水分이다. Sulfenamide系 促進劑는 35℃ 以下의 冷暗所의 倉庫나 또는 密閉된 콘테이너에 貯藏保管되어야 한다. 또한 使用時에도 入庫順대로 使用하여야 하며, 貯藏時, 運搬時에도 直射光線, 비, 濕度가 높은 條件에 露出시켜서는 안된다. Sulfenamide系 促進劑는 冷房施設이 되어 있는 倉庫에 貯藏保管하여야 한다. Sulfenamide系 促進劑 分解로 因하여 生成되는 微量의 Amine이 不溶性 硫黃을 硫黃으로 變化하게 하는 可逆反應이 急速히 일어나게 하는 原因이 되므로 不溶性 硫黃과도 격리시켜 貯藏保管하여야 된다.

7. Sulfenamide系 促進劑의 分析方法

Sulfenamide系 促進劑의 品質評價와 貯藏保管이 잘 되어 있는지를 알기 위하여 여러가지의 試驗分析方法을 活用하는 것은 重要한 일이다. 우리들이 많이 活用하고 있는 分析方法은 다음과 같은 3가지 方法이 있다.

① Sulfenamide系 促進劑의 化學的 分析方法
② Free Amine 成分 分析方法
③ Alcohol 不溶分 分析方法

이 方法은 全部 濕式化學分析方法으로서 試驗施設이 되어 있는 試驗室에서는 다 할 수 있다. 단지 特殊한 藥品인 黃化水素가스(Hydrogen Sulfide gas)가 必要하다.

(1) Sulfenamide系 促進劑의 化學的인 分析方法

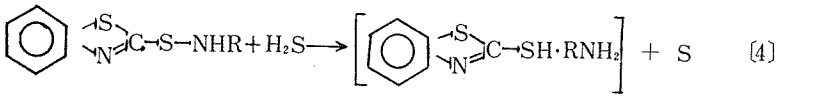
이 分析方法은 Sulfenamide系 促進劑의 品質評價方法中 가장 簡單하면서도 重要한 方法中의 하나이다. 이 分析試驗에 대한 試驗順序에 대해서는 1963年 Lichty[3] 外 몇사람이 쓴 著書에 잘 說明되어 있다. 이 分析試驗의 原理는 Sulfenamide系 促進劑를 還元시켜 Amine을 滴定하여 分離시키는 것이다. (式〔4〕 참조)

Monsanto 試驗室에서는 還元劑로 使用하는 H_2S 가스가 有毒하기 때문에 이 H_2S 가스의 取扱方法을 簡單히 하여 이 分析方法을 補完하였다. Sulfenamide系 促進劑를 Toluene : Isopropanol=5 : 3으로 混合한 溶液에 溶解시킨다. 처음에 生成되는 Free Amine은 滴定하고 다음에 H_2S 가스를 通한 후 反應이 完了되면 標準 HCl을 加함으로써 Amine의 MBT塩이 生成된다. 還元劑로서 H_2S 가스를 使用하여 Amine의 MBT塩이 生成되는데 所要된 酸의 量으로 Sulfenamide系 促進劑의 成分을 測定할 수 있다. H_2S 가스를 還元劑로 使用하여 塩을 生成시키는데 있어서는 Sulfoxides, MBT의 Sulfones 같은 것이 生成되어 反應에 妨害가 되고 있다. 그러나 機器分析方法으로 (HLPC) 大部分의 Sulfenamide系 促進劑의 微量의 不純物은 測定할 수 있다. 還元溶液(H_2S in Toluene / Isopropanol)은 Sulfenamide系 促進劑 全量을 還元시킬 수 있도록 H_2S로 (10g/l, 25℃) 完全히 飽和되어 있어야 한다는 것이 重要한 일이다. 특히 2次 Amine으로 製造한 Sulfenamide系 促進劑를 分析하는 경우에는 더욱 重要하다. 또한 還元液은 使用直前에 만들어 使用하여야 되며 使用하고 남은 還元液은 安全하게 버려야 된다. DCBS나 DIBS와 같은 Sulfenamide系 促進劑의 2次 Amine 分析時에는 다른 分析方法을 追加하여야 된다. 즉 試驗完了(end point)를 알기 위해서는 H_2S로 完全히 還元된 후에(40~45℃) 過量의 酸(0.5N HCl)을 加하여야 되며 다음에 色이 反對로 變할 때까지 標準 NaOH로 滴定하여야 된다.

이와 같은 分析試驗을 할 경우에는 分析試驗順序를 잘 안다음 하여야 되며 安全에 注意를 하여야 한다. 具體的인 試驗分析方法에 대해서는 Monsanto 會社나 또는 Sulfenamide系 促進劑를 製造하는 會社로부터 入手하여 活用할 수 있다.

(2) Free Amine成分 分析方法

앞에서도 說明한 바와 같이 Sulfenamide系 促進劑가 分解되어 Free Amine과 Sulfonic Acid가 生成되면서 Amine도 生成되는 것이 一般的인 化學反應의 原理이다. Amine의 弱酸塩과 同時에 生成되는 이 Amine은 強酸으로 滴定할 수 있으며 이 分析試驗方法으로 貯藏中에 分解되는 分解程度도 알아낼 수 있다. 물론 最初



에 製造된 促進劑 品質을 基準으로 하여 分析 測定할 수 있다.

이 試驗方法은 Isopropanol/Toluene에 一定量의 促進劑試料를 秤量해 넣고 溶解시킨 후 標準 HCl을 加하고 Bromophenol로 終點(end point)을 滴定하는 것이다.

促進劑 TBBS의 t-butylamine, CBS의 Cyclohexylamine, MBS의 Morpholine 등의 Amine만 分析測定한다면 標準試驗分析方法으로서도 分析할 수 있다. 그러나 이 分析方法에서는 塩이 同時에 滴定되기 때문에 正確하게 分析할 수 없으며 단지 促進劑 試料條件에 대한 分析値만 알 수 있다. Free Amine은 揮發性이 있어 貯藏中 容器에서 揮發되기 때문에 Free Amine 成分含量만 考慮하여 Sulfenamide系 促進劑의 分解程度를 評價한다는 것은 不合理 하다는 것을 알아야 한다. 따라서 Free Amine 成分含量이 적다고 하여 Sulfenamide系 促進劑의 品質이 良好한 것은 아니다. 不溶性 成分分析과 化學的인 成分分析方法은 더욱 特殊한 分析方法이다.

(3) 알코올 不溶成分 分析方法

이 分析方法은 Benzothiazole Sulfenamide系 促進劑의 品度를 測定하는 方法 중에서 古典的인 方法 중의 하나이다. 이 試驗分析方法은 促進劑 分解時 生成되는 MBTS가 促進劑 品度와 關聯이 있고 또 試驗分析하여 測定할 수 있으며 알코올에도 溶解되지 않는다는 原理에 따른 것이다. 이 試驗分析方法은 아주 간단하고 短時間에 할 수 있지만 試驗結果를 分析하는데 있어서는 過大 評價하는 傾向이 있다. 試驗分析 順序는 우선 Sulfenamide系 促進劑를 加溫된 알코올에 溶解시킨 후 不溶分을 定量的으로 濾過하여 分離시킨다. 다음에 乾燥된후 秤量하고 秤量한 알코올 不溶分은 總試料에 대한 百分比로 表示한다. Ethyl ether를 溶媒로 使用할 수는 있지만 MBTS나 어떤 塩에 대한 溶解性이 너무 크고 火災의 危險이 있기 때문에 Methyl alcohol을 使用하는 것이 바람직하다. Methanol (methyl alcohol)이나 Ethyl ether에 대한 MBTS의 溶解度(methanol:0.01g/100m 25℃, ethyl ether : 0.037g/100m*l*, 25℃)가 있기 때문에 MBTS가 溶解될 수 있는 限界가 있다. 標準으로서는 Methanol 30m*l*에 試料 1.0g Ethyl ether 50m*l*에 試料 2.5g을 각각 溶解시킬 수 있어야 한다. 그러면 적어도 Methanol에 대해서는 0.3%, Ethyl ether에 대해서는 0.7% 溶解度가 修正되어야 된다. 결과적으로 이들 數値보다 작을 수는 있으나 큰 數値로는 測定될 수 없는 것이다.

또한 試料에는 不溶性 物質이 包含되어 있다. 만일 이러한 不溶性 物質이 methanol에 녹지 않는다면 試驗分析에 妨害가 될 뿐 아니라 이러한 不溶性 物質은 試料를 部分的으로 分解시키게 된다. 위에서 說明한 바와 같이 加水分解에 影響을 미치는 것을 考慮할 때 알코올 不溶成分 分析試驗을 할 때는 Dry 溶媒를 使用하는 것이 좋다. Sulfenamide系 促進劑가 溶媒中에서 물과 反應하기 때문에 MBTS가 試驗分析中에 生成된다고 생각할 수 있다. 이렇게 MBTS가 生成되므로 試料가 不安定하게 되며 또한 溶解時間이 길어지며 温度가 上昇된다. 이러한 要因들을 考慮할 때 methanol 不溶成分 分析試驗方法에서는 MBTS 成分이 上限値로 나오게 된다. 따라서 分析結果를 評價할 때는 위와 같은 事實을 考慮하여야 한다.

8. Sulfenamide系 促進劑分解가 고무 加工工程 및 고무製品性能에 미치는 影響

Sulfenamide系 促進劑가 分解되어 品質이 低下된 것을 使用하여 가끔 加工工業이나 고무製品性能에 問題點이 發生되는 경우를 보게 되는데 이것은 우리들이 促進劑를 使用하면서 經驗한 일이다. 그러나 促進劑分解가 甚한 경우에는 다음과 같은 影響을 미친다.

- 加工安定性 : 分解가 많이 될수록 加工安定性이 不良하다.
- 加黃速度 : 分解가 되었을 경우 加黃速度가 늦어진다.

• 모듈러스(modulus) : 약간 떨어진다.

위와같은 加工安定性, 加黃速度, 모듈러스의 變化는 우리가 바라는 일이 아니다.

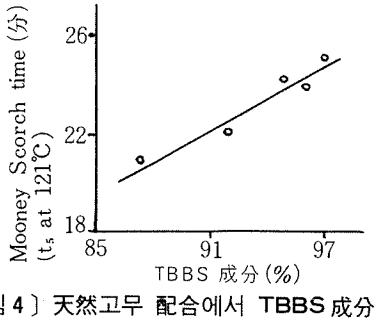
MBTS는 Sulfenamide 系 促進劑의 分解生成物이기때문에 分解過程은 Thiazole促進劑의 加黃持性에 따른다. 分解된 Sulfenamide 系 促進劑는 고무를 加黃 시키지 못하는 것은 아니고 스코치 타임이 짧아지기 때문에 길어지도록 調整하여야 된다. 그러나 分解된 Sulfenamide 系 促進劑를 使用하는 경우에는 加工工程 중에 Free Amine 이 나오기 때문에 사람에게 不快感을 주거나 危險하게 된다. 공교롭게도 不溶分 成分分析値와 加工性, 加黃性 사이에는 絶對的인 相關關係가 없다. 加工性, 加黃性은 매우 變化가 많으며 Sulfenamide 系 促進劑의 製造原料, 貯藏保管條件, 使用條件에 따라 다르다.

그림 4 에서 7 까지는 天然고무에 Sulfenamide 系 促進劑를 配合하여 Mooney Scorch time, 加黃速度, 모듈러스, 引張強度 등을 試驗한 典型的인 結果를 나타낸 것이다.

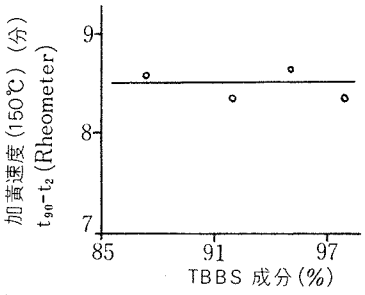
配 合 表

配合劑	phr
天然고무	100.0
HAF	45.0
ZnO	5.0
Stearic acid	3.0
Process oil	5.0
Antidegradant	1.5
硫 黃	2.5
TBBS	0.7
計	162.7

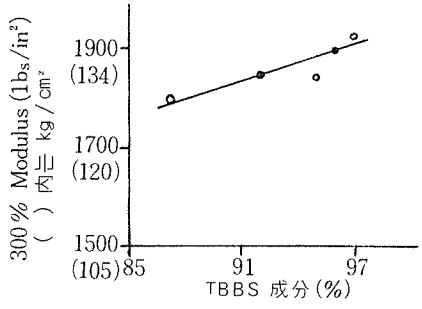
※phr: per hundred rubber



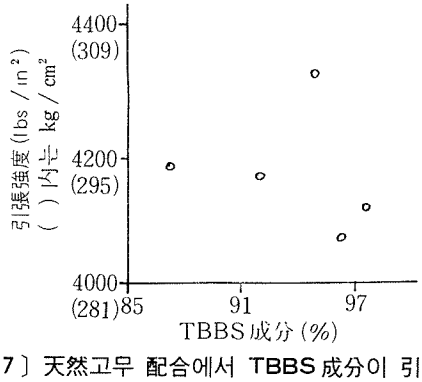
〔그림 4〕 天然고무 配合에서 TBBS 成分이 Mooney scorch time에 미치는 影響



〔그림 5〕 天然고무 配合에서 TBBS 成分이 加黃速度에 미치는 影響



〔그림 6〕 天然고무 配合에서 TBBS 成分이 300% 모듈러스에 미치는 影響

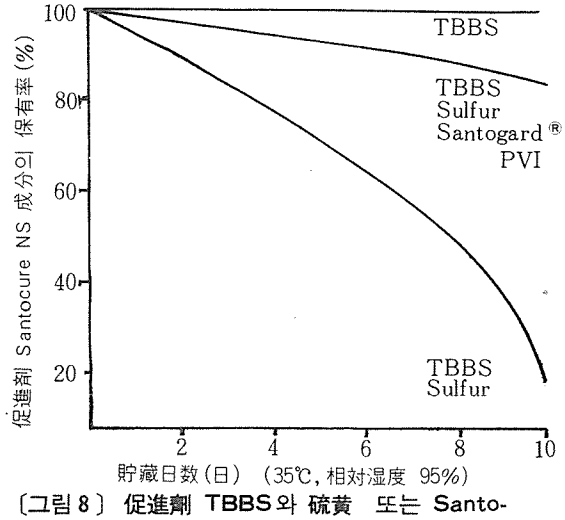


〔그림 7〕 天然고무 配合에서 TBBS 成分이 引張強度에 미치는 影響

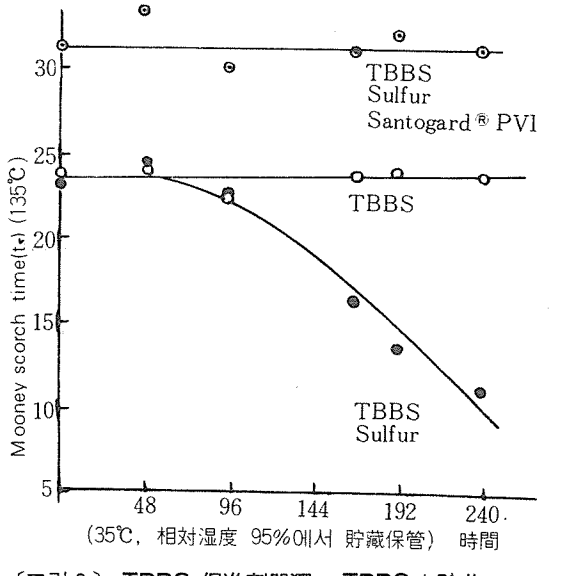
9. 加黃促進劑를 混合하여 使用하는 경우의 安定性

一般的으로 고무 工業에서는 配合時 作業을 簡便하게 하고 生産性을 向上시키기 위하여 促進劑와 硫黃을 混合하여 Banbury mixer에 投入하고 있다. 앞에서도 促進劑의 安定性에 대하여 說明한 바와 같이 Sulfenamide 系 促進劑와 硫黃을 混合하여 使用하면 不安定하고 促進劑成分이 減少되어 加工性 및 고무物性이 變

化한다. 이와같은 事實을 說明하기 위하여 TBBS와 硫黃을 2 : 1.2로 混合하여 35℃, 相對濕度 95%의 條件에서 10日間 貯藏保管한 후 TBBS의 成分變化를 Liquid chromatograph로 分析해 보았다. 그림 8 에는 ① TBBS 單獨使用의 경우, ② TBBS와 硫黃을 混合하여 使用하는 경우, ③ TBBS : 硫黃 : Santogard® PVI=2 : 1.2 : 0.3으로 混合使用하는 경우에 대하여 위와 같은 條件에서 貯藏後 試驗結果를 表示하였다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 TBBS 單獨으로 10日間 貯藏保管中에는 TBBS 成分變化가 거의 없으나 TBBS와 硫黃을 混合하여 貯藏保管하는 경우에는 TBBS 成分變化가 가장 많고 TBBS와 硫黃을 混合한 후 Santogard PVI 10%를 加하여 貯藏保管하는 경우에는 TBBS 成分變化가 그렇게 많지 않다.



〔그림 8〕 促進劑 TBBS와 硫黃 또는 Santogard PVI와 混合使用時의 促進劑成分保有率에 미치는 影響



〔그림 9〕 TBBS 促進劑單獨, TBBS+硫黃, TBBS+硫黃+Santogard PVI 混合使用時 貯藏 時間에 따른 Mooney scorch time에 대한 影響

配 合 表

配 合 劑	Phr
S B R	65
B R	35
Carbon black(N-339)	67
Sulfur	2.0
T B B S	1.2
Santogard PVI	0.3
計	170.5

Sulfenamide系 促進劑와 硫黃 및 Santogard PVI를 混合使用하게 되면 Sulfenamide系 促進劑의 安定性을 向上시켜 줄 뿐만 아니라 스코치 타임이 길어져서 一定한 貯藏保管時에 加工安全性도 向上시켜준다는 事實에 注目하여야 된다. (그림 9 참조)

이와 같이 工場作業條件에 맞추어 Santogard PVI 追加混合 使用量을 調整하지 않으면 안된다. Sulfenamide系 促進劑의 安定性과 加工安全性을 向上시키는 데는 Santogard PVI 使用量이 0.3 phr이 가장 適合한 量이며, 그 以上 使用하여도 別效果가 없다. 그림 8과 9를 比較해보면 알 수 있는 것과 같이 Santogard PVI를 追加混合使用하면 스코치 타임은 별로 變化가 없으나 促進劑成分은 더욱 많이 減少한다. 그리고 作業條件에 따른 促進劑의 安定化에 對한 Santogard PVI의 影響에 대해서는 앞서 다른 應用部門에서 說明하였다.

두번째로 重要한 事項은 Sulfenamide系 促進劑와 不溶性硫黃을 混合使用하는 것이다. 試

註 ®: Registered trade mark of Monsanto Company.

驗室 試驗에 依하면[4] 不溶性硫黃이 硫黃으로 變化한다는 것이다. 왜냐하면 Sulfenamide 系 促進劑가 分解되어 Amine이 生成되고 또 等外品의 Sulfenamide 系 促進劑와 不溶性硫黃을 混合使用하는 경우에는

① Sulfenamide 系 促進劑의 成分이 減少하고(加工特性에서의 부수적인 變化)

② 不溶性硫黃이 硫黃으로 變化하기 때문이다.

이와 같은 現象에 對한 것은 參考文獻[4]에 詳細히 說明되어 있다.

10. 結 論

① Sulfenamide 系 促進劑는 貯藏保管中에 安定性에 問題가 있다.

② Sulfenamide 系 促進劑는 加水分解되어 MBTS, MBT, Sulfonic Acid, Free Amine이 生成되기 때문에 促進劑性能이 低下된다.

③ Sulfenamide 系 促進劑에 包合되어 있는 不純物이 貯藏安定性에 가장 큰 影響을 미친다.

④ Sulfenamide 系 促進劑의 分解는 自己觸媒作用이다.

⑤ 化學的인 分析方法으로 測定可能하고 또 Sulfenamide 系 促進劑의 品質도 評價할수있다.

⑥ Sulfenamide 系 促進劑分解는 스코치 타임을 짧게 하고 모듈러스를 낮게 한다.

⑦ Sulfenamide 系 促進劑와 硫黃 또는 不溶性硫黃을 混合使用하는 것은 Sulfenamide 系促進劑를 不安定하게 만들기 때문에 混合使用해서는 안된다.

⑧ 少量의 Santogard PVI를 混合使用함으로써 Sulfenamide 系 促進劑나 Sulfenamide 促進劑와 硫黃 또는 不溶性硫黃 配合고무의 加工安定性을 向上시킬 수 있다.

(Elastomerics, August 1981)

參 考 文 獻

(1) Zaucker and M. Bogemann (to I.G. Farben Industrie, A.G.) U.S. Patent 1,924,790 (1934).

(2) M. W. Harman (to Monsanto Chemical Co.), U.S. Patent 2,100,692 (1937).

(3) J. G. Lichty, J. O. Cole, A. F. Hardman, R. Leshin, O. Lorenz and C. R. Parks, J. Applied Chem., 2, 16, (1963).

(4) M. A. Fath and D. A. Lederer, Rubber world, 181 (1979).

☆ ☆ ☆

《p.52의 계속》

日本 自動車用타이어 튜브 需要展望 前提條件

(JATMA)

		81年度續豫測	82年度展望	前年比	
				81/80	82/81
自動車臺數		(1,000臺)	(1,000臺)	(%)	(%)
	新車登錄	5,139	5,298	102.5	103.1
	輸出*	6,615	6,560	103.3	99.2
	生産*	11,657	11,858	101.5	101.7
	Knock Down*	1,429	1,591	124.4	111.3
	完成車生産	10,228	10,267	99.0	100.4
實質國民總生産(10億달러)		843.3	883.0	4.3	4.7
鑛工業生産指數(1975年=100)		146.5	153.5	2.5	4.8

*표에는 KD셋트 包含. ※換率 1달러=234.2円