

加黃에 관한 여러가지 問題點

協 會 技 術 部

1. 序 言

現在 고무工業에서 直面하고 있는 問題點들을 보면 大部分 오래전부터 내려온 問題들이긴 하나 아직도 解決되지 못한채 그 새로운 問題로 등장되고 있다. 물론 現在와 같이 고무製品이 多樣해짐에 따라 그 製品에 대한 많은 要求條件들을 完全히 滿足시킬 수는 없으나 이들 問題들은 거의 30年前부터 있었던 것으로 알고 있다. 단, 같은 問題일지라도 그 內容 및 條件들이 매우 까다로워지고 있다.

이를테면 스코치(Scorch)에 있어서도 옛날에는 100℃ 前後의 安全性이 問題였으나, 지금은 120~130℃에서의 安全性을 要求하고 있으며 또 加黃時間에 있어서도 量産化에 있어서는 秒單位가 問題로 되어 있다. 그러므로 問題는 비록 같다 할지라도 그 解決方法에 있어서는 全然 새로운 觀點에서 새로운 方法으로 解決되지 않으면 안되게 되어 있다. 이러한 點으로 볼때 이러한 問題들은 완전히 새로운 問題로 다루지 않으면 안될 것이다.

2. 加黃劑의 發達過程

加黃劑에는 有機加黃劑, 加黃促進劑, 스코치 防止劑 등 여러가지가 있으나 지금까지 주로 加黃促進劑를 中心으로 하여 그와 關聯된 配合劑들이 開發되어 왔다.

加黃促進劑의 歷史를 化合物의 性質로 分類

하여 보면 크게 나누어 塩基性時代, 酸性時代 Sulfenamide (SA)時代로 나눌 수 있다.

(1) 塩基性時代

Aniline, 여기에 CS_2 를 反應시켜 얻는 Thio-carbanilid (TC), TC에서 誘導된 Guanidine 系の Diphenylguanidine (D), Aldehyde ammonia 系の Hexamethylene-tetramine (H), Aldehydeamine 系の Acetaldehyde aniline (#808) 등, 初期에 사용된 加黃促進劑는 모두 그 自身이 塩基性이든가 아니면 加黃중에 分解되어 塩基性化合物을 生成하는, 즉 塩基性促進劑로서 제 1期는 塩基性時代라고 할 수 있다.

(2) 酸性時代

제 2期는 Thiazole 과 Dithiocarbamine 酸時代의 酸性時代이다. 이 時代에는 Thiazole 과 塩基性促進劑가 併用되었고 또 MBT의 酸化에 의한 DM, Dithiocarbamine 酸鹽, 예컨대 PZ의 酸化에 의한 TT가 出現되었다. 즉 酸性時代는 Disulfide 時代 또는 S-S 時代라 해도 좋을지 모른다.

(3) SA 時代

제 3期는 Vulkacit AZ (Diethyl benzothiazyl Sulfenamide) 또는 Santocure (N-Cyclohexyl benzothiazylsulfenamide) (CBS or CM or CZ)에서 시작되는 SA 時代로서 現在는 SA 時代이다.

以上과 같은 加黃促進劑에서 共通點의 大部

分은 窒素 또는 窒素와 硫黃의 化合物이라는 점과 Dithiocarbamate와 Thiuram類를 除外한 常用加黃促進劑는 거의 大部分 Aniline의 誘導體라는 점이다.

現在를 SA 時代라고 하는데는 다음 3가지의 理由가 있다. 첫째, 加黃促進劑에는 SA系가 가장 많다는 것, 둘째, SA系의 有機加黃劑, 예컨대 MDB(Morpholinodithiobenzothiazole), DTDM(Dithiodimorpholine, 通稱 R)이 새로 登場된 것, 셋째 스코치 防止劑로서 過去의 酸性 또는 鹼基性化合物이 점차 SA系로 變化되고 있는 것 등이다. 이와같이 加黃劑의 大部分은 SA가 차지하게 되었다.

(4) 酸化亜鉛과 酸化鉛의 作用

加黃促進에 있어서 酸化亜鉛(以下 ZnO)이 없으면 實質적으로 促進劑로서의 役割을 하지 못한다. ZnO以外에 CdO, PbO도 ZnO와 같은 活性化作用이 있으나 이들은 다 2價인 兩性の 金屬氧化物이다. 같은 兩性인데도 3價인 Al₂O₃는 왜 效果가 없는 것일까. 實驗적으로 證明된 事實은 없으나 다음과 같이 解釋되고 있다.

ZnO는 加黃중에 發生하는 黃化水素를 不溶性인 ZnS로 固定化시킴으로써 加黃의 平衡을 깨뜨리고 加黃을 進行시킨다. 兩性の 金屬이 必要한 것은 加黃이 스므스하게 進行되자면 加黃의 反應系全體의 pH值가 일정한 範圍內에 있어야 하므로 ZnO가 아마 그 緩衝劑의 作用을 하기 때문일 것이다. 또 Al₂O₃가 活性劑로서 役割을 하지 못하는 것은 고무에 대한 分散이 좋지 못해서가 아니라 H₂S를 安定한 不溶性 黃化合物로 固定시키는 作用이 없기 때문이다.

PbO, Pb₂O₃와 같은 酸化鹽類는 ZnO와는 달리 促進劑의 選擇성이 強하며 MBT에 대해서는 매우 強力한 活性劑이나 Thiuram, Dithiocarbamate類에 대해서는 抑制하는 作用이 있으며 그 理由는 아직 밝혀지지 않고 있다.

(5) 加黃促進劑의 形狀

最近에는 取扱하기 쉽고 또 秤量도 正確하게 할 수 있는 顆粒狀이 要望되고 있다. 顆粒에는

여러 가지의 研究가 進行中에 있으나 고무藥品의 경우는 食糧이나 農藥과는 달리 여러 가지의 制約이 있으므로 어떤 製品에 있어서는 正當한 硬度를 얻지 못하는 경우도 있으며, 運搬中에 顆粒狀이 破壞되지 않도록 하기 위하여 努力中에 있는 것도 있다. 그러나 大部分의 製品에 있어서는 押出成型, Stamping 成型, 加油式造粒 등으로 그 目的을 이루고 있다. 또 NOB와 같이 融點이 낮은 것에 대해서는 特殊한 造粒法으로 球型인 micro fine granule을 얻게 되었다.

3. Sulfenamide (SA)의 結合

SA結合, 즉 SN結合을 가진 化合物은 다 스코치를 防止하는 性質이 있다. 加黃促進劑 CM, NOB, DZ, 加黃劑 겸 加黃促進劑 MDB, 스코치 防止劑 CTP, APR이 그 例이다.

SN結合이 스코치 防止의 性質이 있는 것은 比較的 低溫에서 窒素, 硫黃간에 多數의 硫黃이 들어가 安定한 多硫化物을 만든다는 性質에서 由來된 것 같다.

TT, DM과 같은 二硫化物도 多硫化物을 만드는 性質이 있어, 母體인 Dithiocarbamate나 MBT보다 스코치 傾向이 적으나 SA에 比하면 多硫化物의 熱安定성이 작고 그 性質이 弱하다.

보통 硫黃은 黃色으로 S₈의 環(ring)을 이루고 있으나 硫黃에는 變態가 많아 黃色硫黃, 褐色硫黃, 白色硫黃, 黑色硫黃 등이 있다. 分子量은 $S_8 \rightarrow n(S_8)_n \rightarrow S_\mu$ 의 順으로 커지며 不溶性인 μ 硫黃은 分子量이 10,000 이상이나 된다.

또 硫黃은 H₂S, SO₂, SO₃ 등의 化合物을 만들어 2價, 4價, 6價 등이 있으며 Polyvalent이다. 化合物 중에서는 2價와 6價가 많으나 多硫化物의 경우에는 4價도 생각할 수 있다. 또 硫黃은 경우에 따라 酸化劑로도 될 수 있고 還元劑로도 될 수 있다.

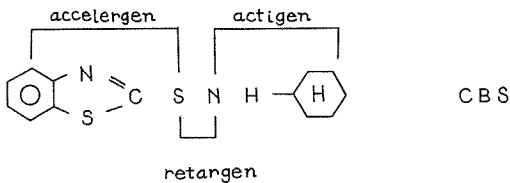
窒素原子도 경우에 따라 硫黃과 같이 酸化劑나 또는 還元劑로 될 수 있고 또 Polyvalent로 NH₃, NO₂, NH₄Cl, RNO₂, RNO 등의 3, 4, 5價가 있으며 有機化合物 중에는 3價와 5價가 많

다. 이 중에서 특히 중요한 것은窒素나硫黃이 다같이 Polyvalent 라는 것과硫黃이多硫化物을 만드는性質이 있다는 것이다.比較的 低温에서 쉽게 安定한多硫化物을 만드는 SA 結合은 확실히 매직 結合인 것이다. 또 加黃温度에 있어서는硫黃을 放出해 주고 있다.

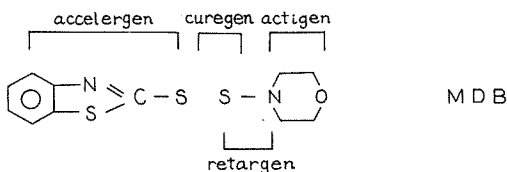
SA 結合을 가진 化合物은 모두 스코치 防止에 有效하므로 이 그룹에서는 染料인 Chromophore Theory 의 Chromogen (色原體) 에 따라 SN 結合을 Retargen (遲效體) 이라고 한다. 또 SA 系 스코치 防止劑의 경우에는 Retargen 과 같이 -C=O, -SO₂, COO- 등의 補助 그룹이 필요하나 이 그룹을 染料의 Auxogroup (助色團) 에 따라 일반적으로 Auxogroup 또는 Auxoretargen 이라고 한다.

이와같은 方法으로 SA 系加黃促進劑가 加黃중에 分解되어 加黃促進劑로 되는 부분을 Acceleragen (促進體), Amine 部分을 Actigen (活性體) 이라 命名하였다. 染料과 고무藥品은 완전히 다른 分野이나 Chromogen 이나 Retargen 도 다같이 窒素化合物이고, 助色團은 모두 酸性基라는 점이 興味있는 일이다.

以上과 같이 各部分을 命名하게 되면 化合物의 持性を 매우 쉽게 理解할 수 있다. 예컨대 CBS는 다음과 같이 表示되어 加黃促進作用, 活性化作用, 스코치 防止作用 등 3가지의 性能이 있음을 얼핏 理解할 수 있다.

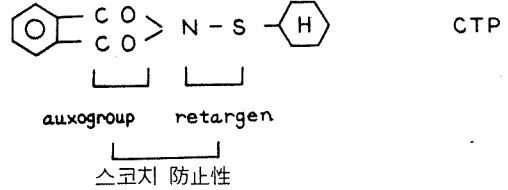


加黃促進劑 兼 加黃劑로 알려져 있는 MDB 中の硫黃은 加黃劑로 作用하나(分解機構는 後述) 이硫黃을 Curegen (加黃體) 이라 命名하면 MD-



B는 위와 같이 表示되어 한 化合物이 4 개의 機能을 가지게 됨을 理解할 수 있다.

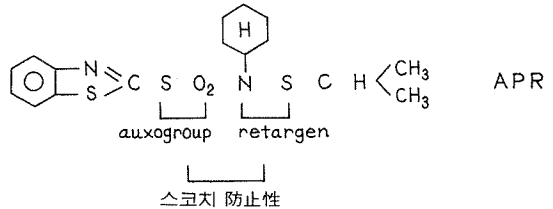
SA 系 스코치 防止劑의 代表的인 化合物 CTP (Cyclohexylthiophthalimide) 는 Retargen 의 窒素에 直結하는 Auxogroup 을 가지고 있는 것이 特徵이며 다음과 같이 表示된다.



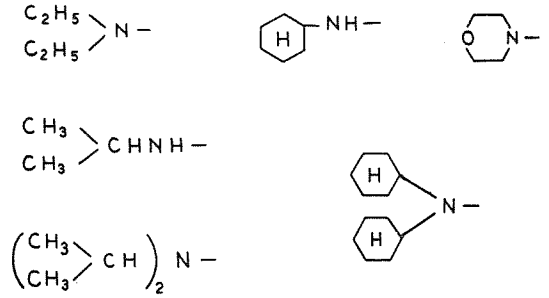
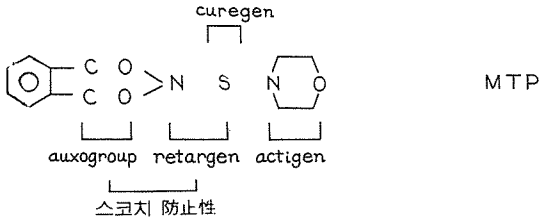
〈表 1〉 Chromogen 과 Retargen 의 比較

染 料	스코치 防止劑
發 色 體 (Chromogen) -NO ₂ -NO -N=N-	遲 效 體 (Retargen) -SN< -SS-
助 色 團 (Auxogroup) -OH -SO ₂ - -SO ₃ -	助 力 團 Auxoretargen (Auxogroup) -C=O -P=O O -C-O- -P=S -SO ₂ -

같은 方法으로 APR (N-isopropylthio-N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfonamide) 는 다음과 같이 表示된다.



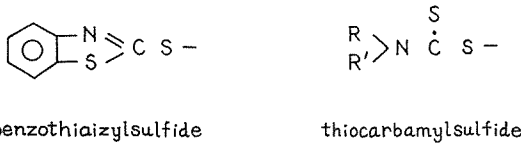
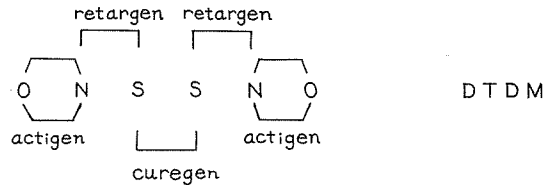
Cure Modifier 로 알려져 있는 MTP (Morpholinethiophthalimide) 는 스코치 防止劑인 동시에 加黃劑이며 또 活性化作用이 있음을 알 수 있다.



SA 結合이 比較的 低温에서 安定된 多硫化物을 만들고 또 高温에서는 硫黃을 發生機의 상태로 放出하는 性質은 고무工業에 奇蹟的인 利益을 가져왔으나 具體的으로 硫黃과 窒素間에 硫黃이 몇 개나 들어가느냐하는 實驗은 發見되지 않았다. 兩者가 다같이 Polyvalent 라는 점으로 推定하면 硫黃은 硫黃과 窒素 사이에 一列로만 들어가지 않고 上下로도 結合될런지 모른다.

加黃體(Curegen)는 加黃 중에 放出되는 硫黃自身이며 앞에서 설명한 MDB의 硫黃, MTP 中の 硫黃 및 DTDM(Dithiodimorpholine) 中の 硫黃이 그 例이다.

以上을 整理해 보면 SA 系의 多機能化合物중의 acceleragen에는 다음 2 가지가 있다.



또 Retargen (遲效體)에도 다음 2 가지가 있다.

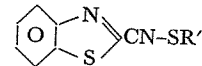
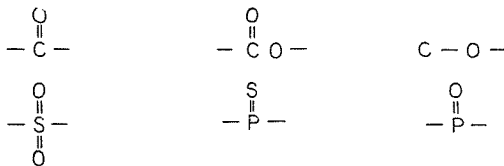


-SS- 結合은 -SN- 結合보다 不安定하며 多硫化物을 만드는 힘이 弱하다.

Auxoretargen (遲效補助體)에는 다음과 같은 것이 있다.

過去 -SO₂- 를 가진 스킨 防止劑는 -C=O 를 가진 것에 비해 遲效性이 50~75%라고 하나,⁽¹⁾ APR의 경우는 CTP 以上の 遲效性을 갖고 있다. 그 理由는 -SO₂- 의 力不足을 Benzothiazole이 補助하여 Benzothiazole-Sulfon基가 一體로 되어 Auxoretargen 역할을 하는 것으로 생각된다.

Auxoretargen이 Benzothiazole로 看做되는 스킨 防止劑에는 다음과 같은 것이 있다.⁽⁸⁾



이러한 有機補助基(auxoretargen)에 대해서는 앞으로의 研究課題이다.

-SO₂-, -C=O, COO 基는 過去 Retarder 로 사용되었던 Phthal酸, 安息香酸 등의 有效成分이므로 SA 系의 스킨 防止劑는 過去の 酸性 Retarder 의 遲效性을 발휘하는데 必要한 酸性成分과 低温에서 多硫化物을 構成하는 SA 結合을 組合한 스킨 防止劑로 볼 수 있다.

Actigen에는 다음과 같이 多數의 Amine 이 있다.

4. 스킨 防止法

(1) 概 說

스킨치는 Burning, 早熟性(Prematuring) 또는 前加黃(Precuring, Pre Vulcanization) 이라고도 한다. 스킨 防止에는 크게 나누어 다음 3 가지 方法이 있다. 첫째, 溫度가 올라가지 않도록 할 것, 둘째, 配合劑類의 添加時期

를 同時로 하지 말 것, 셋째, 스코치 防止劑를 사용하는 方法등이다. 大部分의 경우 이 3 가지 方法이 併用되고 있다.

溫度가 올라가지 않으면 加黃이 되지 않는다. 따라서 低溫만 유지된다면 萬事가 解決되나 실제로는 素練, 配合劑의 混合時에는 溫度가 100°C 以上이나 되므로 冷却시키면서 또한 熱履歷을 적게 하기 위하여 加급적 短時間에 끝내는 것이 좋다. 硫黃, 加黃促進劑, 酸化亜鉛은 加黃의 3 要素로서 어느 하나가 빠져도 加黃이 되지 않든가 아니면 심히 抑制당한다. 스코치를 防止하기 위한 좋은 方法 중의 하나는 위의 3 가지 成分을 同時에 添加하지 않도록 하는 것을 研究하는 것이다.

위의 두 條件을 지키면서 스코치 防止劑를 사용하는 方法은 最近에는 이미 常識化되어 있다. 過去에는 스코치 防止를 위한 가장 좋은 方法이 加黃促進劑의 選擇이었으며 만일 이 選擇이 잘못되면 다른 方法으로는 스코치를 防止하기가 매우 困難하였으나 最近에는 극히 少量의 CTP, APR의 사용으로 스코치의 念慮는 없이 加黃促進劑를 選擇할 수 있게 되었다.

(2) 酸性 Retarder

無水 Phthal酸, Malein酸, 安息香酸, Salicyl酸 등의 有機酸類는 過去부터 Retarder로 사용되고 있으나 使用量이 1 phr 以上으로 比較의 多量이 아니면 效果가 없으며 또 加黃時間의 遲延, 加黃고무의 物性에 影響을 미치는 등 副作用이 있으므로 加급적 酸性 Retarder를 쓰지 않는 方法이 研究되고 있다. 즉, 加黃促進劑는 Retarder에 의해 促進力이 減少되고, 또 Retarder는 加黃促進劑에 의해 그 힘이 相殺되어 버리는 不利한 점이 있다.

(3) 塩基性 Retarder

代表的인 것으로는 N-nitroso-diphenylamine이 있다. 이 Retarder도 加黃고무의 汚染, 發泡性 등이 있고, 스코치 防止溫度가 낮아 高溫에서는 너무나 效果가 없으며, 또 加黃促進劑에 따라 效果가 다르므로 사용할 때는 여러 가

지를 配慮할 필요가 있다. 또 最近에는 加黃고무 중에서 Morpholin誘導體와 反應하여 發癌性物質 Nitroso morpholine이 發生된다고 하여 問題視되고 있다.

5. SA系 스코치 防止劑

(1) SA促進劑에서 誘導된 스코치 防止劑

Vulkacit AZ가 처음으로 紹介된 것이 1941年頃으로 30餘年이 經過되었다. 스코치 時間이 길고, 加黃時間이 짧으며 또 架橋密度가 매우 큰 加黃고무를 얻을 수 있었던 그 加黃促進劑에 驚歎하였다. 그 무렵 美國에서는 같은 SA系의 Santocure가 開發되었었다는 사실이 戰後에 밝혀졌다.

M을 酸化하면 DM, Dithiocarbamine 酸鹽을 酸化하면 TT가 된다. 이들은 母體인 M이나 dithiocarbamine 酸鹽보다도 스코치 傾向이 적다는 것은 알면서도 M의 amine鹽을 酸化하면 SS結合과 같이 SN結合이 될 것이라는 점을 몰랐다는 것이 유감스러웠다.

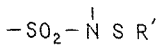
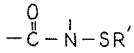
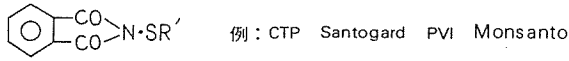
SA에 관한 研究는 그후 加黃劑로 되어 CTP로 되었으나 그중 가장 重要도가 높고 最近 30年間에 最大의 技術革新이라 할 수 있는 것이 美國 Monsanto社가 開發인 CTP(Cyclohexylthiophthalimide), 商品名 Santogard PVI이다. 그리고 지금은 PVI가 SA系 Retarder의 一般名으로 되어 가고 있다.

PVI가 고무藥品의 戰後最大의 革新이라 할 수 있는 까닭은 고무製品製造의 거의 全工程에서 加工條件의 許容範圍를 넓혀서 直接·間接으로 人力, 에너지 節減 등 原價節減에 많은 역할을 하기 때문이다. 0.2~0.3phr로 거의 完全히 스코치를 抑制할 수가 있어, 量에 따라 스코치 時間을 調節하는 등 過去의 retarder에 比해 많은 長點이 있다.

(2) SA系 스코치 防止劑의 種類 및 市販品

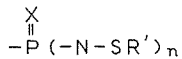
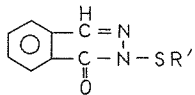
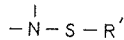
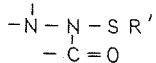
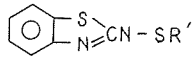
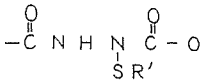
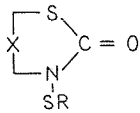
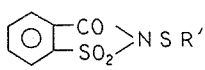
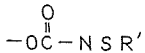
SA系의 早期加黃防止劑(Prevulcanization inhibitor or Prematuring inhibitor or Precuring inhibitor)는 보통 PVI로 略稱되고 있다.

SA系 스킨 방지劑는 SA의 窒素에 直結하는 auxo-retargen인 $-C=O, -COO, SO_2, -P=O$ 등에 의해 다음과 같이 分類되고 있다.



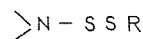
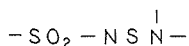
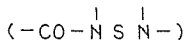
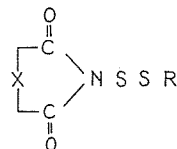
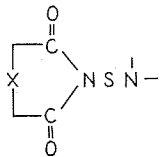
例: Vulkalkaleut 6 (Bayer)

Santarder APR (三新化学)



例: Vulcatard PRS (ICI社)

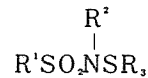
x = O or S n = 1 ~ 3



(3) Sulfon基를 가진 SA系 스킨 방지劑

① 開發의 經過: 1974年 R. J. Hopper는 SO_2

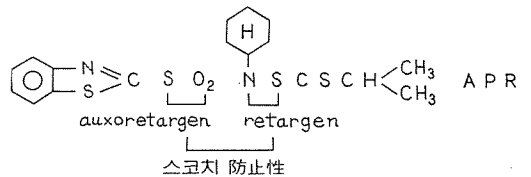
基를 가진 새 PVI를 開發하였다.



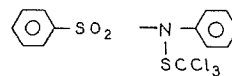
置換基 R^1, R^2, R^3 를 變化시켜 多數의 化合物에 대해 테스트한 結果, 이러한 種類의 스킨 방지劑도 CTP와 똑같이 自己接觸의으로 加黃을 促進하는 MBT를 捕捉하는 能力이 있으며 이 MBT를 捕捉하는 能力의 差에 의해 早期加黃을 防止하는 能力의 差가 生진다는 것을 밝혔다. 그러나 이들 새 化合物은 合成에 問題가 있으며 經濟的으로는 成立되기 어려웠으나, 最近 同氏에 의하여 다시 이것이 Retarder로서의 性能이 좋고 쉽게 合成될 수 있으며, 安定性이 좋고 또 Blooming 性이 없는 化合物로서 S, S-Di(isopropyl)-N-(p-toluenesulfonyl) Sulfilimine 을 發表하였다.⁽²⁾

다음에 說明되는 바와 같이 APR는 CTP와 같이 MBT를 捕捉하는 힘이 크고 安定性이 좋으며 Blooming 되지 않는다. 從來의 SA系의 스킨 방지劑의 性能은 Auxoretargen으로 무엇을 택하느냐에 따라 決定된다고 생각하였으나 APR의 開發로써 Auxoretargen은 스킨 방지效果의 決定的인 要因은 아닌 것 같다.

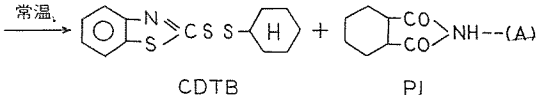
Santarder APR의 成分은 다음과 같다.



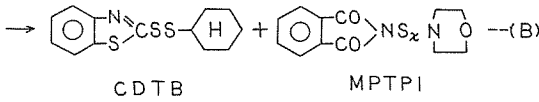
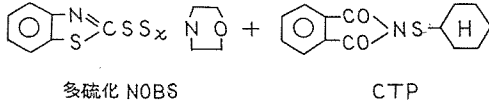
또 SO_2 를 가진 Vulkalent E의 成分도 다음과 같이 推定된다.



② Santarder APR의 特徵: APR (All Purpose retarder)의 名稱由來는 ① APR는 NR뿐 아니라 모든 Diene系 合成고무 CR을 包含한 Halogen 含有 合成고무 CHR, CHC



또 多黃化 NOBS는 式 (A)와 같이 完全하
지는 못하나 CTP와 다음과 같이 反應한다.



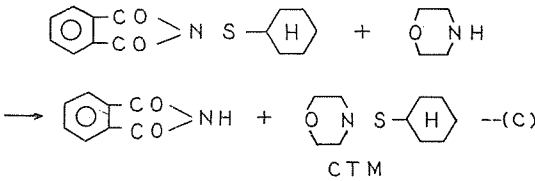
Retarder의 性質이 있음. 安定한 化合物. Morpholine이 遊離되지 않음.

Retarder의 性質이 있음. 安定한 化合物. MBT가 遊離되지 않음.

式 (A)의 反應은 常溫에서 거의 瞬間적으로 100% 進行되는 理想反應임이 證明되었다.⁽⁴⁾

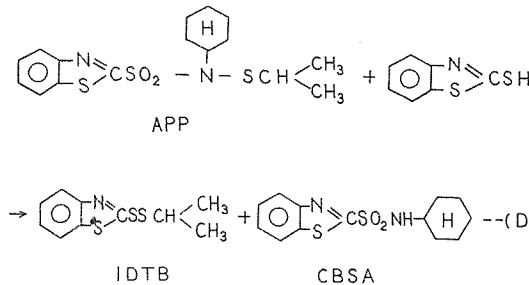
現在 이 反應은 非對稱인 disulfide의 合成에 利用되고 있다.

③ CTP와 Amine의 反應: 加黃中에 遊離되는 Amine은 다음과 같이 反應한다.

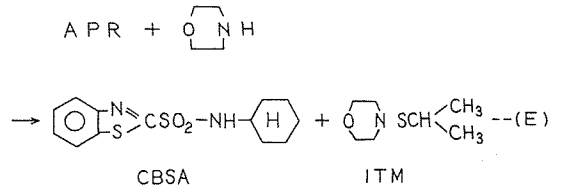


CTM과 SN結合을 가진 化合物로서 스코치 防止性이 있고 (A)의 反應과 함께 스코치 防止에 有利한 反應이다.

④ APR와 MBT의 反應: APR도 CTP와 같이 다음과 같이 反應한다.



⑤ APR와 Amine의 反應



式(D)의 反應은 APR이 MBT를 捕捉하여 加黃에 中性인 CBSA와 耐스코치性인 IDTB로 됨을 表示하고 있다. 또 이 反應은 常溫에서 용이하게 進行된다.

式(E)의 反應에서 CBSA는 加黃에 中性이고 ITM은 SN<結合을 가진 耐스코치性 化合物로, 全體로서는 Amine이 되어도 加黃이 곧 進行되지 않는다.

(5) SA系 스코치 防止劑의 消費量

1977年 西유럽의 스코치 防止劑의 使用量은 年間 3,850 t(月 320t)이었다고 한다. 現在는 約 月 370t으로 推定된다. 同年 西유럽의 고무 使用量은 280萬 t이다. 西유럽에서 이렇게 스코치 防止劑의 使用量이 많은 것은 타이어의 Radial化의 影響뿐만 아니라 一般적으로 스코치 防止劑의 利點이 認識되어 있기 때문이 아닌가 생각된다.

美國(PVI의 本家 Monsanto)의 統計도 확실치는 않으나 유럽과 거의 같거나 아니면 그 以上일 것으로 생각되며, 또 日本에서는 스코치 防止劑의 普及이 歐美에 비해 많이 뒤떨어지고 있는 것은 特許關係로 國産化가 되지 않았기 때문이 아닌가 한다.

6. 加黃調整劑

Lawrence⁽⁵⁾가 加黃調整劑(Cure Modifier)라고 命名한 Morpholinthiophthalimide(MTP)는 SN結合(Retargen)과 C=O(Auxo retargen)을 가진 스코치 防止劑인 同時에 Morpholin基(Actigen)와 加黃에 有效한 硫黃(Curegen)을 가진 3機能化合物이다.

③ 硫黃의 일부를 硫黃供給體로 置換하는 方法

④ 硫黃을 사용하지 않고 硫黃 대신에 硫黃供給體를 사용하는 方法

⑤ 加黃劑 兼 促進劑인 MDB와 MBT 또는 MBTS를 併用하는 方法

(3) EV의 長點

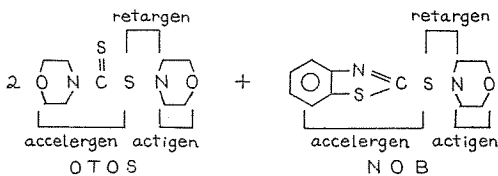
- ① 加黃戻 (Reversion)가 없다.
- ② 加黃고무의 動的使用에서 發熱이 적은 關係로 引張強度의 低下가 적고, 引裂抵抗이 크며, 老化로 인한 龜裂發生이 적다.
- ③ 加黃고무의 耐熱性이 良好하다.
- ④ 耐 Ozone, 耐酸化性이 良好하다.
- ⑤ permanent set가 적다.

(4) 硫黃의 結合狀態

Lithium Aluminium Hydride (LiAlH₄)를 사용하여 加黃고무의 硫黃의 結合狀態를 調査한 바에 따르면 Thiuram 無硫黃加黃에서는 主로 Monosulfide 架橋, DPG의 경우는 主로 多黃化架橋, MBT의 경우는 多黃化架橋와 Monosulfide 架橋의 두가지라는 것이 判明되었다.¹⁶⁾

(5) 加黃促進劑의 併用

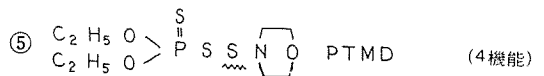
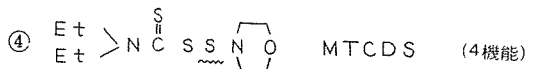
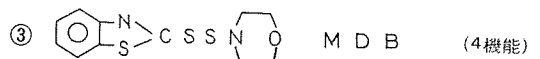
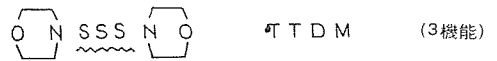
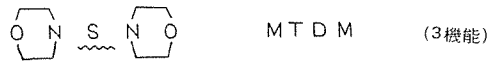
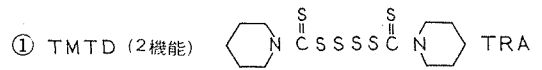
EV의 경우, 加黃促進劑는 併用하는 편이 Monosulfide 結合이 많고 架橋效率이 좋다. 1次로 Thiazole 또는 Thiazole SA 促進劑, 2次로 Thiuram 또는 Dithiocarbamate를 사용한 다. 예컨대, CM單獨의 EV보다 CM과 Thiuram을 併用하는 것이 架橋效率이 높다. M, DM의 경우도 Thiuram이나 TS와 併用하는 것이 架橋效率이 좋다. OTOS와 NOB의 併用에서는 約 2:1의 mole比가 最大의 相乘效果를 얻을 수 있다고 한다.



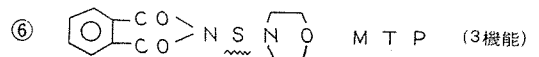
OTOS, N-Oxydiethylene-thiocarbamyl-N-Oxydiethylenesulfenamide (Goodrich社 商品名 Curerite)는 單獨으로도 加工安全性이 좋고 加黃이 빠르며 架橋密度가 크다. 이 併用內容은 超促進劑 Dithiocarbamate 2몰과 MBT 1몰의 併用に 活性劑로서 3몰의 Morpholine을 사용하고 또 그 安全性을 위하여 3개의 SN 結合을 配置한 것이다. 말하자면 史上最高의 安全性과 強力한 併用效果를 實現하고자 한 것이다.

(6) 有機加黃劑

加黃중에 分解되어 活性硫黃을 放出하는 化合物로서 다음 6種類가 있다. S字 아래의 波線(~~~~)은 加黃劑로서 有效한 活性硫黃을 表示한다.



Phosphinothioyl - morpholinodisulfide

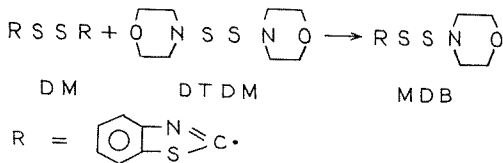


이 중에서 가장 오래동안 利用된 것은 TMT-D로서 天然고무 / Thiuram-無硫黃加黃에서 耐熱老化性이 良好한 것으로 有名하다. 그러나 EV에 있어서는 3 phr 以上 사용할 必要가 있으며, Blooming 되는 短點이 있다. 그래서 最近에는 그 一部를 Blooming 되지 않는 DTDM 으로 바꾸는 方法을 쓰고 있다.

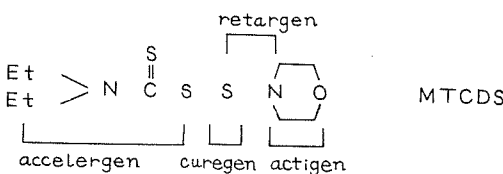
天然고무의 경우 DTDM은 加黃劑 兼 促進劑로서 作用한다. 硫黃의 一部를 DTDM으로 바꾸면 스코치 現象이 減少되고 耐老化性도 좋아진다. Thio-尿素는 DTDM을 活性化하고 pine tar는 스코치를 發生하게 하는 作用이 있다.

NR에 대한 M과 D, DM과 D와의 併用에 있어서 DTDM은 스코치를 防止하고 架橋密度를 높인다.

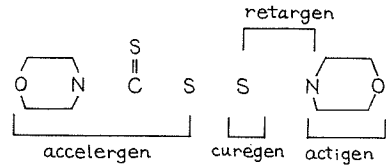
MDB (Morpholinodithiobenzothiazole)는 SA系의 加黃劑 兼 促進劑이다. Thiuram보다 加黃戻(reversion)가 적고 耐熱性이 좋으며 同系統의 化合物中에서도 가장 우수한 4 機能促進劑이다. 合成方法은 여러가지가 있으나 一例로서 다음과 같은 것이 있다.



Thio-尿素는 MDB를 活性化하고 pine tar는 스코치를 일으키게 하는 役割이 있다. Amino-thiocarbamyldisulfide (MTCDS)도 MDB와 같이 Thio-尿素에 의해 活性化되는 SA系의 4 機能促進劑 兼 加黃劑이다.



다음 化合物도 같은 作用을 한다.



PTMD는 磷이 들어 있는 SA系 加黃劑로서 다른 促進劑와 併用하게 되면 EPDM의 加黃을 현저히 促進시킨다고 한다.¹⁷⁾

이상의 有機加黃劑의 特徵은 從來의 研究의 大部分(Thiuram 除外)이 Morpholine의 誘導體이고, Thio-尿素에 의해 活性化되고 pine tar에 의해 스코치 되는 점이다.

前記 ⑥의 MTP는 ①~⑤와는 달리 Morpholine이라는 actigen과 活性硫黃을 가진 SA系의 스코치 防止劑이다.

EV는 高價이므로 最近의 研究은 原價節減을 위하여 Semi-EV로 轉리는 傾向이 있다. EV의 加黃時間短縮에 가장 效果的인 것은 尿素誘導體로서 Thio-尿素, Di-N-butylthiourea (D-BTU) 등이나 PZ, EZ 등 Dithiocarbamate 類도 있다. 加黃時間이 90%나 빠른 경우도 있다. 加黃促進劑로서는 SA系의 Thiazole이 利用되고 있으나 이것은 加黃戻(reversion)가 적고 Compression set가 작으며 酸素熱老化 테스트 結果가 좋았기 때문이다.

8. 理想的 加黃方法

(1) 加黃促進劑

SA系의 加黃促進劑는 單純한 加黃促進劑가 아니라 가장 低廉하고 가장 效率이 좋은 加黃調整劑이다. 使用量을 많이 하면 예전대, CM은 一定한 範圍內에서 NOB에 대해서는 量이 比例하여 스코치 時間이 길어져 安全性이 增加되고 加黃時間이 例外로 짧아지며 더욱이 架橋密度가 커진다. 그러므로 理想的인 加黃을 위해서는 무엇보다도 이러한 主要性質들을 利用하지 않으면 안된다.

(2) 스코치 防止劑와 그 利點

理想的인 加黃이라면 全工程에 있어서 스코

치의 不安과 損失이 發生하지 않는 方法이어야 한다. 現在 要求되고 있는 耐 스코치 溫度는 從前的 加黃溫度에 가까운 130°C 前後이다. 이 溫度에서는 SA加黃促進劑의 스코치 防止能力의 限界를 넘는 경우가 있다. SA加黃促進劑의 스코치 防止能力의 不足을 補完하여 安定성을 높인 것이 SA系 스코치 防止劑이다. 量을 많이 하면 比例的으로 스코치 時間이 길어지므로 加黃促進劑 및 配合劑의 性質에 따라 스코치 時間을 自由로이 擇할 수 있다.

스코치 防止劑는 單純히 스코치 防止뿐만 아니라 附帶的으로 原價節減에 많이 寄與하고 있다. 첫째, 時間의 短縮이다. 즉 스코치 및 고무의 粘度上昇을 防止함으로써 카본블랙을 비롯한 粉類配合劑의 混合을 쉽게 하고 發熱을 防止하여 混合時間을 短縮한다. 또 스코치되지 않고 強力한 加黃促進劑와 併用, 예컨대 CM+TT, NOB+TT' 등과 併用할 수 있어 加黃時間의 短縮과 同時에 促進單位當 加黃促進劑의 單價를 減少시키고 또 Calendering과 押出時間을 빠르게 하여 型物의 흐름을 좋게 한다.

其他 SA系 스코치 防止劑에는 다음과 같은 從來의 酸性 또는 鹼基性 retarder에서는 볼 수 없는 많은 特徵이 있다. ① 고무 混合物의 貯藏 安定성을 좋게 한다. ② Diene 고무뿐 아니라 Halogen化고무에도 適用된다. ③ 거의 모든 配合劑의 影響을 받지 않는다. ④ 使用量이 0.2~0.3phr로 적다.

(3) 結 論

Diene 고무 / 硫黃 / 加黃促進劑의 加黃系에 대

해서 다음과 같은 4 가지 觀點, 즉

- ① 스코치의 防止 (安定性)
- ② 高溫 · 高速加黃
- ③ 架橋密度 (加黃고무의 性質)
- ④ 經 濟 性

등을 追求한 結果, 現時點에서 理想的인 加黃方法은 많은 主要性質을 갖고 있는 SA系의 加黃促進劑와 少量으로서 強力한 스코치 防止能力을 갖는 SA系의 스코치 防止劑를 核으로 하여 여기에 다른 環境條件을 合理的으로 結合시켜야 한다고 結論지을 수 있다.

(고무協會誌 81. 8月號)

參 考 文 獻

- (1) J. R. Hopper : *Rubber Chem. Technol.*, 47, No. 1, 79 (1974)
- (2) J. R. Hopper : *Rubber Chem. Technol.*, 53, No. 5, 1106 (1980)
- (3) A. Y. Coran : *Rubber Chem. Technol.*, 37, 689 (1964), *ibid* 38, 1 (1965)
- (4) P. N. Son et al : *Rubber Chem. Technol.*, 45, No. 6, 1513 (1972)
- (5) J. P. Lawrence : *Rubber Chem. Technol.*, 49, 337 (1976)
- (6) M. L. Studebaker and L. G. Nabors : *Rubber Chem. Technol.*, 32, 941 (1959)
- (7) E. Morita : *U. S. P.*, 3, 544, 531 (1970)
- (8) J. E. Kerwood : *U. S. P.*, 3, 993, 633 (1976)

■ 原 稿 募 集 ■

本誌에 掲載할 타이어 工業에 限한 原稿를 다음 要領에 依據 募集하오니 많이 投稿하여 주시기 바랍니다.

- 內 容 : 1. 經營, 經濟, 貿易, 技術에 관한 論文, 리포트 2. 紀行文 3. 體驗記 등
 面 數 : 200字 原稿紙 50面 內外
 稿 料 : 採擇掲載분에 對해서는 所定の 稿料를 드립니다.