技術資料

M. DM. D를 Sulphenamide系 促進劑로 代替하는 方法

——促進劑의 代替使用 技術노우트——

編 輯 部 編

編輯註：本論稿는 고무製品의 加工安全性, 品質改良및 原價切下 등에 關係가 깊은 促進劑의 使用方法에 대하여 Monsanto Chemical社 에서 最近 發表한 論文을 간추려 여기에 紹介한다.

Sulphenamide系 促進劑의 販路는 需要者들이 Thiazole/DPG 加黃系에 比較해서 利益이 많은 方向으로 促進劑를 調達하는 傾向이 나타남에 따라 漸次的으로 擴大되어 갈 것으로 豫想된다. 이들 利點이란 다음과 같은 것이다.

生產費切下
- ↗廉價의 加黃系
- ↘프레스로부터 보다 빠른 生產

生產問題點除去
- ↗再加工時에 Scorch의 念慮가 적다
- ↘加工工程 및 加黃條件에 廣範圍하게 伸縮性을 期할 수있다

타이어工業 以外의 一般 고무製品, 호오스 등에 使用되고 있는 主要한 加黃系는 MBTS(間或 MBT)/DPG이다. 이와 같은 促進劑 併用方法을 利用하면 大部分의 Non-black stock 및 Furnace black 以外의 Black을 混入한 配合고무에 適當한 加工安全性을 賦與할 수 있다. Sulphenamide 한가지로 MBTS/DPG를 代替하면 Cost가 높고 加黃時間이 길어지기 때문에 오히려 不利한 結果를 招來하게 된다. 加黃時間이 길어지는 것은 加工時에 配合된 促進劑가 全量 促進作用을 않게 됨으로 長時間의 加黃現象을 나타내는 Sulphenamide의 Scorch 遲延性 때문인 것이다.

Sulphenamide 加黃系 活性劑의 使用法에 대해서는 여러 가지 硏究가 繼續되어 왔으나 Sulphenamide/活性劑가 使用이 可能한 것이라면 오히려 MBTS/DPG를 使用하는 것이 좋다는 理由때문에 번번히 默殺되었던 것이다. 여기에 대하여 더욱 깊이 硏究한 結果 Sulphenamide/活性劑의 加黃系는 配合技術者가 有用하게 利用할 수 있는 많은 좋은 性質을 가지고 있다는 것이 밝혀졌다.

活性劑 使用의 加黃系의 特性은 한 가지 活性劑 즉 Thiurad에 依해서 가장 優秀한 結果를 보이고 있다. 다음의 세 가지 代表的인 配合고무를 使用하여 MBTS/DPG에 對等한 活性劑/Sulphenamide(Santocure NS)의 濃度를 調査하였다.

1. 高充塡劑 天然고무 配合
2. 高充塡劑 SBR 配合
3. 高充塡劑 SBR/天然고무 配合

Rheograph에서와 같이 몇 가지 對照를 위한 一般的인 原則을 發見할 수 있다.

1) MBTS/DPG 加黃系에서의 全體併用促進劑를 Santocure NS/Thiurad의 2/3로 代置할 수 있다.

2) 物理的 性質 및 加工安全性에 있어서 가장 近似한 對等性을 나타내는 Santocure NS/Thiurad의 比는 50 : 50의 混合일 때다.

이와 같은 基礎下에서 所要原價를 美國出荷價格으로 算出하면 다음과 같다.

計算例：

促進劑 1.2 phr Thiofide/0.6 phr DPG 混入의 高充塡劑配合의 天然고무의 對應量

$$1.8\times\frac{2}{3}-1.2$$

이것은 50：50의 Santocure NS/TMTD 즉 0.6 phr Santocure NS/0.6 phr TMTD 에 該當한다.

美國出荷價

Thiofide	50c/lb
DPG	43c/lb
Santocure NS	71c/lb
TMTD	46c/lb

이때 上述한 加黃系의 所要原價는 다음과 같다.

MBTS/DPG

1.2phr MBTS×54=64.8C
0.6phr DPG×43=25.8C
90.6C

Santocure NS/TMTD

0.6phr Santocure NS×71=42.6C
0.6phr TMTD ×46=27.6C
70.2C

地域에 따라 價格의 差異는 多少 있겠으나 上述한 바와 같은 原價切下를 期할 수 있다는 것은 事實이다.

Santocure NS/TMTD 加黃系가 MBTS/DPG에 의하여 加工安全性이 若干 좋다는 것은 SBR 의 Rheometer 曲線에서 알 수 있으며 MBTS/DPG 의 曲線은 加黃의 始作이 빠르지만 Santocure NS /TMTD 加黃系의 加黃이 더 빠르기 때문에 MB TS/DPG 加黃系가 適正加黃點에 더 빨리 到達한다. 이것은 工場에서 實際로 加工할 때 다음의 세 가지 利點을 가져올 수 있다.

1) 部分的인 豫備加黃의 事故가 輕減된다.

2) 上述한 1) 뿐만 아니라 加黃初에 配合고무의 粘度가 變하지 않기 때문에 고무의 Mold flow 가 部分的으로 改良된다.

3) 주어진 Mold 에서의 生產量은 適正加黃時間이 短縮됨에 따라 增加될 것이다.

上述한 利點 1) 및 2)로 工場에서의 不良品의 低減 및 品質改良의 意味에서 大端히 意義가 있다. 利點 3)은 生產量의 增加에 의해서 그 利點의 程度를 測定할 수 있다. 例를 들면 天然고무 配合의 Rheometer 曲線에서는 MBTS/DPG 加黃系는 11分에서 適正加黃點에 到達한다(Santocure NS/DPG 加黃系에서는 9.5分). 이것을 주어진 種類의 製品 및 Mold 에서 生產量이 10～15% 增加함을 意味한다.

代替性 活性劑

Thiurad 를 다른 活性劑로 代替使用할 수 있다. 이것을 다음에 簡單히 說明한다.

DPG

Thiurad 配合量의 2倍를 使用해야 하기 때문에 Cost 가 높아진다. DPG는 또한 加黃이 늦고 Modulus 를 낮게 한다.

Ethasan

Scorch 傾向이 甚함으로 30 pts. Ethasan/70pts. Santocure NS 比以上으로는 使用이 不可하다. 그러나 Ethasan/Santocure NS 併用으로 MBTS/DPG 의 2/3 代替使用이 可能하다.

Methasan

Ethasan 과 同一

Ethyl Thiurad

Thiurad 보다 高價이지만 性質은 同一하다. Ethyl Thiurad 의 融點이 不過 69°C 이므로 混合의 均一性을 얻고자 할 때 使用하는 것이 좋다. (Santocure NS 및 Ethyl Thiurad 는 混合工程中에 熔融해서 分散이 均一하게 된다).

代替性 Sulphenamide

Santocure NS 는 混合 및 各加黃中 加黃體의 性質이 눈에 띄일 程度의 變化를 일으키지 않고 Santocure 로 代替할 수 있다. Santocure NS 는 Scorch 時間이 若干 길고 Modulus 도 若干 높다.

Santocure MOR 은 Santocure NS/TMTD 를

併用했을 때 配合고무 또는 年中 어느 때에 Scorch를 일으킬 念慮가 있으면 Santocure NS를 代置使用할 수 있다. MOR을 使用時는 Scorch 遲延性外 適當한 性質을 가지고 있는 配合고무를 再配合하는 것을 避해야 한다.

Santocure NS/Thiurad加黃系의 調整

MBTS(또는MBT)/DPG의 2/3를 50 : 50 Santocure NS/Thiurad로 代替하면 이 兩者의 性質은 서로 비슷해진다(고무 性質이 비슷해짐). 그러나 고무性質을 調整할 必要가 있을 때는 다음과 같은 Procedure를 取하면 된다.

1. Scorch 性이 큰 配合고무

Thiurad의 混合比를 50 : 50에서 40 : 60으로 줄인다. 이렇게 하면 Mooney scorch 時間이 天然고무의 境遇 121°C, 그리고 SBR의 135°C에서 約 3分 더 增加한다.

2. 加黃이 느린 配合고무

Thiurad의 配合比를 50 : 50에서 55 : 45로 늘인다. 이렇게 하면 加黃時間이 天然고무 配合인 境遇 135°C에서 10分에서 8分으로, 그리고 SBR의 境遇는 16分에서 14分으로 各各 줄어든다.

3. Modulus가 낮을 때

Santocure NS/Thiurad의 比를 2/3(0.67)로부터 3/4(0.75)으로 느린다. 이렇게 하면 Modulus가 5~7%까지 增加한다.

實用配合 및 代替效果의 例

SBR 配合例

SBR 1500	100
SRF	100
亞鉛華	3
Sundex 53	10
硫黃	1.8
Flectol H	2.0

153°C에서 10分 加黃

MBTS 1.0 Santocure 0.67 Santocure NS 0.4

DPG 1.0	TT(Thiurad) 0.67	TT 0.4
Mooney scorch (135°C에서 5t)	9 1/4	10 1/4	11 3/4
引張強度 (kg/cm^2)	180	182	178
伸弱率 (%)	400	230	350
300% Modulus (kg/cm^2)	175	—	164
硬度 (IRHD)	68.1	70.0	68.0
反撥彈性 (%)	43.2	46.4	44.0
引裂強度 (kg/cm^2)	13.8	12.6	15.2
半加黃에있어서의引裂強度	16.4	15.6	16.8
Compression set (%)	2.36	1.46	2.40

備考 : 使用促進劑一覽表

促進劑名	成分	對應促進劑
Thiofide	2.2'-Dithiobis (Benzothiazole)	DM. MBTS
'DPG	Diphenylguanidine	D. (各社)
Santocure NS	N-tert-butyl-z-benzothiazole sulphen-amide	
Santocure	Cyclohexyl-benzothiazyl Sulphenamide	(M.CE.HBS Delac S
Thiurad	Tetramethyl thiuram disulfide	TMTD.TT (各社)
Santocure MOR	N-Oxydiethylene-benzothiazyl-z-Sulphenamide	NOBS Special MSA