

<技術資料>

加黃促進劑—加黃系

(Rubber World 에서)

本會技術部 編譯

Symposium(Akron Groop에 依해)

| | | |
|----------------|---|--|
| Maurice Morton | ; | University of Akron |
| B. S Garvey | ; | Jr. Sharpes Chemical Division, Pennsylvania Salt Mfg. Co., |
| A.R. Davis | ; | Cyanamid Co., |
| R. R. Waterman | ; | R. T. Vandervilt Co., |
| A. M. Neal | ; | E. I. du pont de Nemours of Co., Inc. |
| D. E. Baker | ; | Monsanto Chemical Co., |

◎ 차 례

1. 序 論
2. 歷史—理論—製造
3. Tire—Tube
4. Latex foam
5. 押出에 依한 工業用品
6. 型物工業用品

1. 序 論 (by M. Morton)

加黃促進劑에 關한 Symposium이 Akron에서 開催된 것은 매우 適切하다고 본다. 왜냐하면 Akron은 今世紀初에 (1906年) 고무의 有機加黃促進劑가 最初로 發見되어 使用한 곳이기 때문이다. 그 當時부터 現在의 數千噸에 達하는 이들 化工藥品의 發達은 工業化學 中에서 매우 興味있는 發展의 하나이다. 今日 美國에서 生産되어 販賣되고 있는 促進劑의 數는 100數種에 達하고 있다. 이 들은 種類가 全히 다른 것이 아니고 一般的으로 4 乃至 5個의 잘 알려진 部類로 나눌 수 있다. 그러나 이 化工藥品의 消費量에 對해서 檢討해 보면, 다음 表의 統計에서 볼 수 있드시 매우 興味있는 事實을 볼 수 있다. Thiazol系 促進劑의 消費量은 促進劑全體의 消費量의 2/3를 占 上廻한다는 事實을 알 수 있다.

有機의 鹽基性 促進劑가 Thiazol類를 活性化하기 爲해 二次促進劑가 모든 分野를 實際로 支配하고 있는

것을 알 수 있다. 實際問題로서 超促進劑 Thiazol系를 使用한 配合物의 加黃을 빠르게 하기 爲해 活性劑로서 많이 使用되고 있다. 近代의 고무의 加黃은 活性化된 Thiazol에 依한 促進作用에 根本을 두고 있다고 봐도 過言이 아니다.

Thiazol系 促進劑가 알려져 今世紀 中葉부터 使用되어 다른 優秀한 製品으로 바꾸지 못하고 繼續 使用하고 있는 事實은 놀라운 일이다. 促進劑의 應用은 廣範圍하게 研究되어 왔으나 거기서 얻어진 唯一한 結論은 Thiazol가 活性劑의 添加에 依해 加黃系를 改善함과 아울러 促進劑로서의 性質의 最良의 組合을 招來한다는 것이다.

Thiazol系가 왜 重要하게 되었느냐 하는 것은 歷史적으로 보면 興味 있는 것이다. 促進劑 M는 基礎的인 科學的 研究로 부터 招來된 數가 그리 많지 않은 發見品 中의 하나이다.

Akron의 Bedford, Sebrell, 그리고 Italia의 Bruni는 Carbanilite, Thiocarbalide와 같은 初期의 促進劑의 促進機構를 究明하고자 했다. 그 結果 Thiazol의 發見이 이루어 졌다. Thiocarbalide와 Sulfur와의 反應의 中間體로서 單離된 Mercaptobenzothiazol은 고무의 加黃에 顯著한 活性를 表示하는 것을 처음으로 알게 되었다. 이 發見은 學問적으로 純粹한 研究가 언제나 無意味한 것이 아니라는 것을 알려 주고 있다.

以上과 같이 促進劑의 使用은 거의 Thiazol系에 限定했기 때문에 말이 簡單해 졌다. 여러 가지 고무製品의 物性에 對해서 促進劑加黃系의 影響에 對해서 보면,

〈第1表〉 美國 1953年
Production of Organic Accelerators

| Type | Millions of lbs |
|--|-----------------|
| Butylaldehyde—Aniline | 0.374 |
| Guanidines (促 D, DT) | 6.167 |
| Benzothiazyl disulfide (DM) | 14.860 |
| Mercaptobenzothiazole (M) | 15.915 |
| Other thiazoles | 21.994 |
| Cyclic comp. | 1.703 |
| BZ | 0.666 |
| EZ | 1.278 |
| Potassium dimethyl dithyldithiocarbamate | 0.145 |
| Other carbamate | 4.084 |
| Tetramethyl thuram disulfide (TT) | 4.719 |
| Monosulfide | 0.747 |
| Other cyclic comp. | 4.420 |
| Total | 77.172 |

고무製品은 醫藥用 고무장갑으로 부터 Tire에 이르기 까지 여러가지 形態로 生産되고 고무의 最終製品은 그 自身 要求되는 것이 있으므로 促進劑는 當然 그 要求에 따라 選定해야 한다. 때로 促進劑는 豫想外의 効果 (특히 生理學의 問題)를 나타낸다. 例를 들면 TT가 Alcohol의 맛을 나쁘게 하는 것은 勿論 興味있는 問題라 하겠다. 이 Symposium의 主된 課題를 最終製品의 特殊한 性質을 滿足시키는 促進劑의 使用法에 對해 論하고져 한다.

2. 歷史—理論—製造 (by B.S Garvey, Jr.)

促進劑의 使用은 처음 加黃이 알려진 그 때 부터 이다. 第一 早期의 化合物로서는 Charls Goodyear에 依해 Lithergy (一酸化鉛)과 炭酸鉛 (白鉛)과 같은 無機 促進劑가 最初로 使用되었다.

1906年 George Oenslager가 有機 促進劑를 最初로 使用했다. 또 이와 別途로 獨逸人은 合成고무의 研究와 더불어 合成고무에 適合한 有機 促進劑에 對해서 研究를 發展시켰다. 그 後 많은 有機化合物이 試驗되어 50余 種의 促進劑가 市場으로 나가기 始作했다. 이들은 모두 다음 5項目으로 나눌 수 있다.

- ① Aldehyde Amine ② Guanidine
- ③ Dithio Carbamate ④ Thiuram
- ⑤ Thiazol

이 中 ⑤의 Thiazol이 第一 多量으로 使用되고 있다

1. 配合理論

化學的 理論을 基本으로 해서 促進劑에 對해 討論하느니 보다 配合理論에 依한 檢討를 해 가고 싶다.

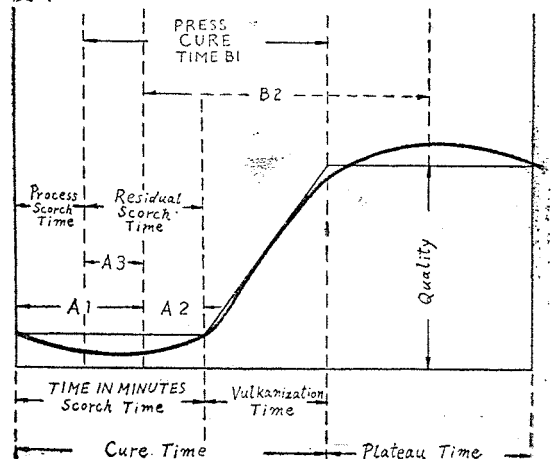
配合物의 加黃 特性은 單一成分으로서의 特性 보다 配合物 全體로서의 特性이어야 한다. 有機 促進劑와 硫黃의 存在에서 加黃 할 때 加黃特性에 顯著하게 影響을 주는 것은 고무와 促進劑이다. 軟化劑나 顏料과 같은 促進劑 以外의 配合成分은 그리 重要한 效果를 나타내지 않으나 때로 重要한 效果를 나타낼 때도 있다. 또 한 促進劑/硫黃의 比는 매우 重要하다.

促進劑의 選擇을 하기 위해 次圖로 說明을 해 보면 下圖에서 曲線은 加黃時間—引張強度의 代表的인 曲線을 表示한다. 여기서 未加黃고무 狀態에서의 引張強度는 意味가 없으므로 曲線의 左部分 即 未加黃狀態는 代表的인 Mooney—Scorch曲線에 依해 補捉했다. 直線部分은 說明하기 쉽게 表示했다. 그림 中 下方과 右方에 促進劑에 依해 影響을 받는 本質的인 性質을 表示했다. 여기에 溫度係數도 넣어야만 될 것이다.

Scorch time이란 加黃이 始作하기 前의 遲延作用의 期間을 말한다. 그 것은 配合物의 特性으로 促進劑에 依해 다르나 같은 配合이라도 다른 Batch에서는 그 熱履歷에 따라 다른 結果가 나타난다.

Vulcanization time은 Scorch로부터 定全加黃 또는 工業的 加黃 까지의 時間으로 配合物의 特有的 定數이다. 이 Vulcanization time과 Scorch time의 合이 Cure time이라고 한다.

Plateau time은 그래서 좋은 物性を 維持하는 時間으로서 加黃의 安全性과 老化特性을 測定하는 좋은 尺度이다.



〈그림 1〉 Characteristics of Acceleration for Rubber Compounds—Garvey

이 때의 品質 特性은 引張強度이다. 勿論 一般으로 品質은 大既 이와 같은 物性的 組合인 것이다.

2. 製造加黃操作

加工操作은 通常 어느 溫度 範圍內에서 大部分 加黃 溫度 以下에서 操作된다. 따라서 時間과 溫度의 關係에서 溫度係數가 重要한 位置를 찾아 한다. 促進劑를 選擇함에 있어서 第一 먼저 생각해야 할 것이 Scorch time이다. 그렇지 않으면 製品을 만들 수가 없다. Process scorch time A1은 여러 가지 Batch에 適應하는 最大의 熱履歷을 Cover 할 만큼 充分하여야 한다. 거기에 더해져 고무의 흐름이나 收縮을 防止하기 위해 Residual scorch time A2는 最少여야 한다. 不適當한 Scorch time은 配合物을 Scrap로 하거나 그렇지 않으면 不完全한 製品을 招來케 한다. 또한 Scorch time이 지나치게 길어지면 不必要한 加黃時間을 길게하게 되고, 따라서 生産을 低下시킨다.

A3은 加工中の 熱履歷에 對해 避할 수 없는 Batch間의 差에 依한 Residual scorch time의 不均一性을 表示하는 것이다. Vulcanization time은 理論的으로는 될 수 있는 限 짧아야 한다. 그러나 實際로는 厚度가 두터운 製品도 있으므로 이러한 製品에는 고무의 熱傳導性이 좋지 않다는 點을 考慮해 넣고 適當한 Cure time을 주어야 한다.

Plateau time은 길면 길수록 좋고, 고무片 마다 또한 고무片의 部分마다 加黃速度의 差를 Cover 할 만큼 充分히 길어야 한다.

促進劑 또는 配合特性이 確立되면 Press cure time이 定해진다. 이 Cure time은 最大의 Residual scorch time(A2+A3)과 Vulcanization time을 包含하는 것으로 그림 上部의 B1으로 表示된다. 한번 이 時間을 定하면, 一定하게 된다. A3가 變化하면 Residual Scorch time이 變하므로 Press cure time의 位置가 Total cure curve의 B1과 B2의 사이로 移動한다. 이와 같이 各 고무片은 Cure curve의 相違한 部分으로 加黃되므로 加黃狀態는 이 것에 相應해서 다르게 된다. Plateau time은 熱傳導 老化和 같이 이 들의 相違함을 補充할 수 있는 것이어야 한다.

3. Tire—Tube (by A.R. Davis)

大略 1943年 以來 Tire와 Tube의 生産에 있어서 促進劑—加黃系의 實況은 다음 因子에 依해 크게 左右되어 왔다.

- (1) 合成고무의 利用
- (2) 1947年 以來 補強劑로서 Furnace black을 使用하기 始作 하였다.

(3) Tire와 Tube의 高速 生産方式

今日의 促進劑—加黃系의 選擇은 다음 세가지 彈性體의 使用을 基礎로 하고있다.

- (1) NR
- (2) SBR
- (3) IIR

勿論 SBR가 NR와 相違한 加黃 特色을 갖는 것은 잘 알려져 있다. (SBR의 加黃는 NR 보다 늦으나 一方 IIR의 加黃은 SBR 보다 더욱 늦다. 따라서 現在의 Tire, Tube用 促進劑—加黃系의 實況은 第二次 世界大戰 以前부터 複雜 해지고 있다. 이 現象은 補強劑의 Furnace carbon black은 鹽基性 PH를 갖고, 促進劑—加黃系를 活性化 한다. Channel carbon black은 酸性 PH로서 遲延性 效果를 갖는다. 이러한 事實로 해서 더욱 複雜化 해진다. Tire 配合에 있어서 Furnace black의 使用이 增加하고 高速 生産方式이 採用되기 때문에 加工中の 配合物의 Scorch, 早期加黃를 막는 目的으로 1947年 以前에 使用되었던 促進劑보다 一層 遲効性 作用이 큰 促進劑가 必要하게 되었다. 이들 要求에 依해 이 5年間에 數種의 새로운 促進劑가 생겼다. 以下에서 말하는 藥品은 Tire, Tube 生産에 使用되는 重要한 促進劑로 登場하고 있다.

(1) DPG(D)

D는 化學的으로는 鹽基性으로 Thiazol系 促進劑를 크게 活用化 한다. Tire用으로 D는 一般으로 二次促進劑로서 Thiazol系와 더불어 特히 SBR 配合에 使用된다.

(例) SBR—ISAF black tire tread

| | |
|--------|-------------|
| 促 D | 0.2~0.4PHR |
| 促 DM | 0.9~1.25PHR |
| Sulfur | 2.0PHR |

(2) M

M는 酸性으로 鹽基에 依해 크게 活性化된다. 110°C 以上の 溫度에서 매우 活性으로 되고, 遲延作用이 거의 없거나 全혀 없다. 그러므로 Furnace black 配合에는 安全하게 使用할 수 없다. M는 때로 Channel black만의 配合에 또는 DM와 더불어 使用되고 그리고 IIR Tube 配合에 二次促進劑로서 使用된다.

(例) NR—Channel black tire tread

| | |
|--------|------------|
| 促 M | 0.5~0.6PHR |
| 促 DM | 0.5~0.6PHR |
| Sulfur | 3.0PHR |

(3) DM

DM는 鹽基性 物質에 크게 活性化되고 138°C 以上에서 매우 活性이다. DM는 M보다 遲延作用이 있다. 그러나 亦是 많은 Furnace black 配合에는 安全하게 使用 할 수 없다. 그러므로 Careass, Tread, 그리고 NR Tube 配合에 使用된다.

(例) NR-SBR 再生고무 Carcass配合

| | |
|--------|---------------------|
| 促 DM | 0.7~0.8PHR |
| 促 D | 0.25PHR (또는 少量의 TT) |
| Sulfur | 約 2.65PHR |

(例) NR Truck tube 配合

| | |
|--------|------------|
| 促 DM | 0.8PHR |
| 促 TT | 0.2PHR |
| Sulfur | 1.0~1.5PHR |

(4) Santocure(CZ)

CZ는 遲延作用이 뛰어난 Thiazol系 促進劑로서 鹽基性 物質에 의해 活性化된다. 이것은 NR와 SBR의 雙方의 Furnace black 配合에 使用할 수 있으나 NR 일 때는 때때로 遲延劑 N-Nitroso diphenyl amin과 더불어 使用된다.

(例) NR-ISAF black tire tread 配合

| | |
|--------|------------|
| 促 CZ | 0.5~0.6PHR |
| 遲延劑 | 約 0.5PHR |
| Sulfur | 2.4~2.6PHR |

(5) NOBS Special (NBS)

(NOBS No.1=90% NOBS Spec.+10%DM)

NBS는 顯著한 遲延作用을 갖는 Thiazol系 促進劑로서 促進劑 D나 다른 鹽基性 物質에 의해 크게 活性化된다. Furnace black을 多量 配合치 않을 때는 NBS와 促進劑D 또는 NBS에 促進劑 TS와 兼用해서 活性化

시켜야 한다. NBS는 NR furnace black tire tread 配合이다. SBR-Furnace black, Tire tread 配合에 使用된다. 이 때 促進劑 D로 活性化 할 때와 하지 않을 때가 있다.

| | |
|--------|----------|
| NBS | 約 0.5PHR |
| Sulfur | 約 2.5THR |

(註) 配合量 %는 고무 炭化水素를 基礎로 했다.

(6) TT

TT는 加黃가 늦인 IIR Tube 配合에 對해서 一次促進劑로서 使用되는 超促進劑이다.

(例) IIR Tube 配合

| | |
|--------|-------------|
| TT | 1.0~1.25PHR |
| M | 0.5PHR |
| Sulfur | 2.0PHR |

上記의 促進劑 外에도 TS, NS와 같은 促進劑와 (Barok: du pont)와 같은 活性化 物質이 있다.

이와 같은 促進劑와 더불어 硫黃이 加黃劑로서 使用된다. 加黃系는 活性化를 爲해 3~5PHR의 ZnO, 1~3PHR의 Stearic acid를 加해서 完成시킨다. 不溶性 硫黃은 未加黃 生地의 Bloom이 問題가 될 때 使用된다. 豫則되는 將來에 對해서 現在의 彈性體나 同型의 新彈性體로부터 만들어지는 Tire나 Tube에 對해서는 加黃劑로서 Sulfur는 存續 할 것이다. Tire나 Tube에 將來가 有望한 새로운 Polymer가 나오면 그의 性能을 最高로 하기 위해 새로운 加黃系를 必要로 할려는 지는 모른다. 가까운 將來에, 現在 使用되고 있는 促進劑보다 遲延作用이 큰 새로운 Benzothiazole Sulfenamide系 促進劑의 出現을 期待 할 수 있다. Camel back을 爲한 促進劑의 改良이 이루어 지리라 보나 이들 新藥品의 性質에 關해서 論하기는 時期 尙 早い 것 같다.

〈계속〉

