

加黃促進劑—加黃系

(Rubber World 에서)

本會技術部 編譯

Symposium (Akron Group 에 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	; Mensanto Chemical Co.,

● 차례

1. 序 論
2. 歷史—理論—製造
3. Tire—Tube
4. Latex foam
5. 質疑應答

4. Latex foams

Latex 配合에서는 Banbury mixer 나 Open roll 의 混合일 때에 比해서 加해지는 힘이 작으므로, 配合中 의 Scorch 의 問題는 考慮할 必要가 없다. 그러므로 大概 超促進劑를 使用한다.

Latex 用 促進劑로서는 液體와 粉體가 있고, 또 물 에 잘 溶解되는 것과 溶解되지 않은 것이 있다. Latex 에 넣어서 凝集 또는 不安定化하는 것이어서는 안된다. 不溶性 粉體는 使用前에 잘 分散시켜 또 混合이 잘 안되는 液體는 Emulsion 化 하여 使用토록 한다. 水溶性 促進劑의 効果는 加黃前에 물을 通하므로써 減少되어서는 안된다. Pre-cure 한 Latex 는 纖維의 Coating 이나, Soaking 製品의 製造에 使用되고, Dry rubber 로서 이의 代用을 할 수 없는 것이다. Latex 의 配合는 製品의 使用 目的에 따라 定할 수 있다. 거의 모든 Latex 製品은 사람과 關係되는데, 다시 말 해서, 人體와 直接 接觸하거나, 그 周邊에서 使用된다. 예를 들면 Foam 베개, Matless, 고무장갑, 풍선, 外科用品, 不織布 等이다. 이와 같은 用途에 對해서, Latex 製品은 無毒, 無臭여야 하고, 또 人體의 皮膚 光線에 依해 變

色하여서는 안된다. 이들 要求를 滿足시켜 주는 加黃系는 比較的 적다. 아래에 흔히 使用되는 加黃系의 例를 들어 보려는,

Foam—Hevea 와 Hevea/SBR blend
 $S=2.0\sim 2.25$ 部
 $ZnO=3\sim 5$ 部
 混合促進劑=2部

以上을 混合해서 生蒸氣 100°C 에서 加黃한다. 混合 促進劑로서, 促MZ 와 促EZ 와를 併用하는 일이 많고 混合比는 여러 가지로 하고 있으나, 兩者의 合은 恒常 2部로 하여야 한다. 때로 Guanidines 이나 Aldehyde amines 를 使用할 때가 있으나, 그 使用 目的은 二次的으로 Gel 化劑로서 作用시키는데 있다. 乾熱加黃을 하는 Foam Rubber 에는 生蒸氣加黃을 할 때 使用한 促進劑로 活性化된 Dithiocarbamate 와 그의 나트륨鹽 (例, 促 MSL, ESL)이 또는 一部 水溶性의 Dithiocarbamate 를 加한다.

普通 工程에서는 多孔性이 되는 것을 막기 爲해 첫째 乾조시키고, 다음 加黃을 하나 이 Foam Rubber 는 熱傳導를 좋게 하고 劣化되는 것을 막기 爲해 乾燥하기 前에 加黃하는 것이 唯一한 例이다.

玩具로 使用되는 고무風船의 Film 은 低 Modulus, 高伸張性이어야 하고, 多少의 透明度를 維持하여야 한다.

高 Modulus 를 必要로 하는 醫療用品은 2部の ZnO 1部の Sulfur 와 活性 Dithiocarbamate 를 0.25~0.50部 配合한다. 氣象用 Neoprene 氣球은 ZnO 5部 S 1部에다 TT, D, Dithiocarbamate, 또는 活性 Dithiocarbamate

中の 어느 하나 또는 몇가지를 併用해서 使用한다.

SBR Latex 에서는 Thiazol 系 促進劑가 Dithiocarbamate 系 보다 伸張性에서 優秀하나, 높은 加黃溫度가 (127°C) 必要하다. NBR Latex 는 Thiazol 系 促進劑 Dithiocarbamate 系 促進劑를 併用하는 것이 좋고, 거기에 Sulfur 1~2部에다 ZnO 1~3部를 配合하는 것이 通例이다.

Carboxy 化 Nitril latex 는 唯一한 架橋劑로서, ZnO 를 使用하면 높은 引張強度를 얻는다. 同時에 Thiazol Dithiocarbamate 를 併用하며는 加黃製品의 物性を 向上시킨다.

Latex 의 整理

Latex 의 加黃은 Dry Rubber 때 보다 低溫에서 그리고 보다 작은量의 Sulfur 와 促進劑로 製造된다. 이들과 고무藥品을 有效하게 使用하기 爲해서는 보다 充分히 分散시켜, 混合中에 劣化되지 않도록 努力하여야 한다. Latex 配合에서 將來의 問題로서는 紙工業에서 1分間에 2,000 ft 길이를 生産할 수 있는 高速加黃系와 不織布를 Paper machine 으로 만드는 問題이다. 또 Latex 의 Film 의 引裂強度를 現在의 4倍로 하는 加黃系와 充填劑를 添加할수 있는 加黃系가 問題로 될 것이다.

5. 質疑應答

答辨者: B.S. Garvey A.R. Davis,
R.R. Waterman A.M. Neal,
D.E. Baker,

(問) Truck tire 의 Tread 의 Cracking 을 일으키는 現象에 對해, 促進劑의 種類와 配合量이 어떠한 影響을 주는가?

(答) Baker.

우리가 흔히 Truck tire tread 에서 經驗하고 있는 Cracking 은 使用하는 促進劑의 種類와 그의 配合量이 影響을 주는 것이다. 現在 使用되고 있는 Truck tire tread 의 基本的인 促進劑로는 Thiazol 系 促進劑라고 一般적으로 認識되고 있다. 어느 때는 二次促進劑도 使用되나 이것은 一次促進劑에 比해서 작은 率로 使用된다. Thiazol 系 促進劑는 고무에 良好한 屈曲壽命을 주나 Aldehyde amines 이나 Guanidines 과 같은 다른 促進劑는 Thiazol 보다 良好하지 않고, Truck tire 에는 別로 使用되지 않는다. 促進劑의 使用量도 고무의 屈曲壽命에 關連性이 있다. 促進劑의 使用量이 많을때 過加黃으로 되고, 또 配合量이 적을 때도 Cracking 을 促進하는 것이다. 따라서 恒常 Balance 가 잘 取해진 加黃을 하는 것이 屈曲壽命에 좋은 것이다.

(答) Davis.

Truck tire tread 의 Cracking 에 促進劑—加黃系 以

외의 要因을 除外하고 생각할 때, 보다 優秀한 耐屈曲性を 얻는에는 올바른 促進劑의 選擇과 適當한 Sulfur 量이 重要한 因子가 되는 것이다. 一般적으로 Truck tire 의 Tread 에는 NR 가 使用되고 促進劑로는 數年來 Thiazol 系 促進劑가 좋은 結果를 주었다. 一般적으로 Truck tire tread 에는 2.9~3.0 PHR 의 Sulfur 에 約 1 PHR 의 適當한 促進劑를 使用한 Channel Carbon black 配合을 한 것이 Cracking 에 對해서, 優秀한 結果를 보였다. 未加黃狀態나 過加黃 狀態에서는 最適加黃狀態에 比해서 빨리 龜裂이 發生하는 것 같다. Channel 와 Furnace black 의 混合에 對한 Truck tire tread 配合에서는 促 DM 을 0.75~1.0 PHR Sulfur 는 2.75~2.9 PHR 일때가 좋고, Furnace black 單獨일 때는 加工을 安全하게 하기 爲해 Sulphenamide 系의 遲効性 促進劑를 約 0.5 PHR 을 使用하고 Sulfur 는 2.5 PHR 程度로 하는 것이 좋다.

(答) Garvey.

Tread 의 Cracking 은 Tread 의 磨損 特別 發熱과 Balance 가 取해져야 한다. 여기서 말하는 Balance 라는 加黃狀態와 型이 問題가 된다. 加黃度의 意義는 多少 에대하나 어느 程度는 促進劑의 種類와 Sulfur 의 量에 關係가 있는 것 같다. 그러나 加黃狀態는 보다 分명한 것으로, 高加黃 또는 低加黃에 따라 고무의 性能에 顯著한 差가 생긴다. 高加黃 또는 完全加黃이라 함은 一般적으로 低永久歪 低發熱性を 意味하고, 이 때 引裂強度와 耐屈曲性은 떨어진다. 一方 低加黃度라 함은 一般적으로 高永久歪 高發熱性を 意味하고, 이 때 引裂強度와 耐屈曲性은 優秀하다.

現在 Truck tire tread 에 對해 Balance 가 取해진 配合는 Thiazol 系 促進劑에, 2.25~3.0 PHR 의 Sulfur (大概是 2.5~2.75)로 얻어지는 것이라 認定되고 있다.

Thiazol 系 促進劑의 種類와 量은 이 Sulfur 量으로 製造工程에 適應시킨 Scorch time 을 갖고 最適加黃條件을 얻도록 定하여야 한다.

(問) 다음과 같은 Tire 配合에서 實際의 Sulfur 의 最少 使用量은 얼마나 되는가?

1) Passenger, & Truck Bus 用 Tire 로서, Cold SBR, Oil extended SBR 에 HAF 또는 ISAF 를 補強劑로 使用했을 때, 그리고 NR tread 配合를 할 때는?

2) Turck Buss Tire Body 用 配合는?

(答) Baker.

實際의 走行試驗에 있어서는 豫測했던 結果를 얻기는 힘든 일이고, 特別 低硫黃配合에서는 再現性を 이룩하기란 여간 힘든 일이 아니다.

Cold SBR—HAF black 配合에서는, 고무에 對해 1.0%의 硫黃이 實際에 있어서 最少限度의 量이라 본다.

OE-SBR 에 있어서, 고무량 만을 考慮해서, 滿足한 加黃을 얻을 수 있다고 보며는 油添이 아닌 SBR 보다 多量의 硫黃을 必要로 할 것이다. Polymer 中에 Oil이 含有되고 있다는 것은 그만큼 硫黃을 必要로 한다는 뜻이 되고, Oil 量의 增加와 더불어 硫黃量도 自然히 增加하게 마련이다.

NR-HAF 配合 Passenger Tread 에서는 硫黃의 配合量을 1.2 PHR 까지 내릴 수 있으나, 普通 2.25~2.5 PHR 이 正常的이다. NR-HAF 配合 Turck & Bus tread 에서는 2.25 PHR 의 硫黃量이 最少限度가 되고, 大部分의 境遇 2.4~2.7 PHR 이 正常的이다. 大體로 硫黃量은 正常的인 配合量과 低硫黃일 때를 比較해 보며는 低硫黃일 때가 耐摩性이 弱하고 耐屈曲性도 弱하다. HAF 를 ISAF 로 代替할 때 硫黃量은 考慮할 必要가 없다.

Truck & Bus 의 Body 配合는 主로 NR 이고 硫黃의 配合量은 2.25~2.75 PHR 이 普通이다. Body 에서는 發熱이 禁物이 되므로 低硫黃 配合를 하여야 하고 通常 2.6~2.75 PHR 이 最適量으로 생각 하는 것이 適當하다.

(答) Davis.

1) Cold SBR-Furnace black tread 配合에 있어서는 1.6~1.75 PHR 의 硫黃이 實際의 最少量이고, 油添 SBR 에 있어서는 고무炭化水素에 對해 2.0 PHR 이 硫黃의 最少 使用量이다.

NR-Furnace tread 配合에서는 實際의 最少 硫黃量은 고무에 對해 2.4~2.6 PHR 이다.

2) NR Turck & Bus tread 配合에 있어서는 實際의 最少 硫黃量을 고무에 對해 2.6~2.8 PHR 이다.

(問) 加黃系에 있어서 ZnO, Stearic acid 는 어떠한 作用을 하나? 이들中 어느 한쪽만으로도 可한가? 또는 둘 다 必要한가?

(答) Waterman.

ZnO 는 NR, NBR, SBR Latex 의 活性劑로서 作用한다. 또한 Neoprene 과 Carbonyl 化 Nitril 고무의 Latex 에는 架橋劑로서도 使用된다. Stearic acid 는 그와 같은 Latex 配合에는 使用치 않으나 NR 와 SBR 의 Latex 에는 이러한 脂肪酸이 分散劑를 使用하고 있다. 이 分散劑는 고무를 混練할 때 Stearic acid 와 같은 作用을 한다. 亞鉛化合物의 存在는 加黃에는 必要치 않으므로 普通 ZnO 를 使用한다.

(答) Garvey.

實際로 모든 促進劑는 亞鉛華를 必要로 한다. 促進劑로서는 亞鉛華가 第一 効果가 있고, 고무에 좋은 物性を 賦與한다. 또 亞鉛華는 Stearic acid 와 또 그와 酸價가 같은 脂肪酸의 存在下에서 促進劑로서의 機能을 完全히 發揮할 수 있는 것이다.

NR 의 생고무에는 Stearic acid 가 多少 含有되어 있어 NR 에는 반드시 Stearic acid 를 配合할 必要는 없다. 그러나 Bloom 現象에는 Stearic acid 는 害가 없으므로 NR 自體에 Stearic acid 含有量이 疑問 스로울 때는 配合하는 것이 安全하리라고 본다.

(問) 土砂運搬用 自動車 Tire tread 및 Carcass 에는 어느 促進劑가 좋은가?

(答) Baker.

이러한 自動車 Tire tread 은 引裂抵抗에 強하고 Chuncking 하지 않은 것이 必要하므로 Thiazol 系 促進劑가 이러한 用途에는 優秀하다. 이러한 Tread 에 있어서는 加黃時間이 길고, 또 Free Sulfur 를 貯積하는 促進劑라야 한다. 또한 Tread 의 厚度가 두터운 大型 Tire 에서는 運効性 促進劑가 有利하게 作用한다. 即 促進劑 CZ, NBS 또는 NOBS, Special NS 등은 그와 같은 Tread 및 Carcass 에 適合한 促進劑이다. 이들 Tire 는 特히 傷處를 받기 쉬우므로 거의 NR 를 使用한다. Carcass 도 勿論 NR 인 것이다.

