

# 加黃고무의 架橋形態와 物性

廉 弘 燦 ※

## 序 言

加黃고무의 物理的 性質에 影響을 주는 要因으로는 一般的으로 polymer特性, 加黃系, (加黃劑, 促進劑, 助劑, 老防劑等), 加工法 및 最後의 熱的 處理方法인 加黃에 있다. 이러한 要因이 複雜하고 極히 많고 고무製品이 要求되는 物理化學的 性質도 많기 때문에 配合에서 加黃에 이르는 技術을 一括해서 생각함은 어려운 일이나 科學的인 進步와 함께 技術的인 方向이 淸楚해지고 있다.

加黃고무의 物性은 架橋密度는 물론 架橋形態, 架橋密度의 分布等에 따라서도 變한다. 그러므로 架橋密度와 관련하여 加黃에 있어 硫黃加黃形態變化와 이에 따른 物性變化에 對하여 檢討해 보기로 한다.

### 1. 架橋密度와 物性

加黃고무의 架橋密度는 modulus, 硬度, 引張強度, 伸張率, 引裂強度 기타 屈曲性, 摩耗 또는 疲勞等 諸物性에 關係가 큰 것으로 一般的으로 加黃物의 平均膨潤度의 測定이나 膨潤고무의 引張應力으로 부터 求할 수 있다.

#### 1) 緩和와 剪斷彈性率

完全彈性體에 對한 Hooke의 法則은 伸張에 對한 引張應力  $E = \sigma / \epsilon$  ( $E$ : yuonng modulus,  $\epsilon$ : 伸張率,  $\sigma$ : 引張應力)으로 되나 實際로 고무는 緩和彈性率 즉 一定伸張에 있어서 時間에 따른 引張應力의 變化를 나타낸다. Fig. 1에서 A部分을 分子內 緩和 B部分을 分子間緩和라 하면 分子間緩和는 高分子의 未加黃고무일수록 長時間 또는 高溫일수록 쉽게 일어난다. 點線(4)와 같이 分子間緩和를 化學的인 架橋로 固定하는 것이 加黃의 本質이고 Fig. 2, 3에서 보던 架橋가 進行됨에 따라 剪斷彈性率 (Shear modulus)은 增加하며 高硫黃配合일수록 應力緩和가 高溫쪽으로 移動하게 되어 軟質고무에서는 分子間緩和가 支配的이 되고 架橋密度가 重要함을 알 수 있다.

#### 2) 引張強度

引張強度는 加黃時間에 따른 架橋密度 增加와 비례하

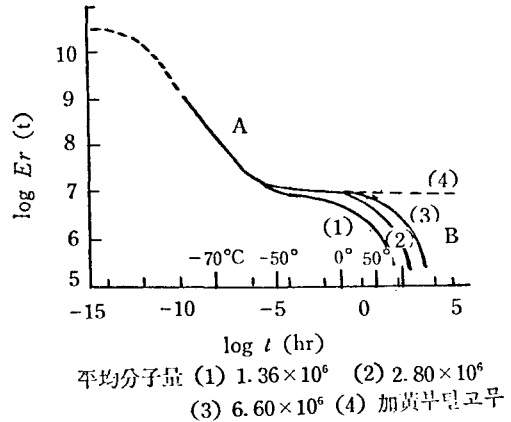


Fig. 1 25°C에 있어서 polyisoprene의 應力완화시간과 彈性率

여 增加하나 極大值를 가진後 低下된다(Fig. 4 참조). 이에 對하여는 다음과 같은 諸說이 있다.

- (i) 架橋點의 結晶化 방해(古川, 西田)
- (ii) 配向不良의 架橋鎖의 增加(Taylor-Darin)
- (iii) 架橋鎖의 不均一性의 增加(F. Bueche)
- (iv) 架橋構造의 限界 energy와 鎖의 粘性張力(F. Bueche-T. Dudek)——引張強度는 彈性部分과 粘性部分을 합한것으로 나타내며 加黃時間에 따라 彈性은 增加하나 粘性部分은 逆으로 적어진다.
- (v) 加黃中에 고무分子의 崩壞(Dogadkin)

이상 諸論은 結局 物理 및 化學的으로 論할수 있으나 各論單獨으로 解決할수는 없고 同一架橋密度에서 2) 架橋形態(2항)에 따라서도 強度가 變하는 것이므로 광범위로 취급될 문제인 것이다.

#### 3) 動的性質

加黃이 進行됨에 따라 動的彈性率( $E$ )는 增加하지만 引張強度와 같이 極大值를 갖는 反面, 損失係數 ( $\tan \alpha$ )는 內部粘性 低下로 적어졌다가 過加黃에 따라 다시 上昇한다(Fig. 5). 發熱은  $H = 1/2ws^2 E' \tan \alpha = 1/2ws^2$

$E''$ 의關係로부터  $\tan\alpha$ 에 비례하여 커진다. 架橋密度와 함께 溫度上昇은 低下되고(Fig. 6), 反發彈性은 보

통 硫黃使用範圍內에서 硫黃量과 함께 增加하며 架橋密度와는 直線的인 關係로 增加한다.

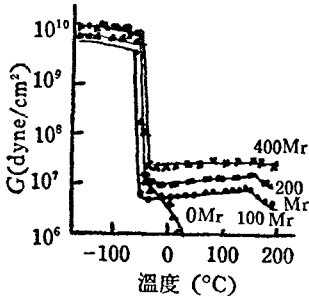


Fig. 2 방사선가황 천연고무의 shear modulus (G)의 온도 의존성

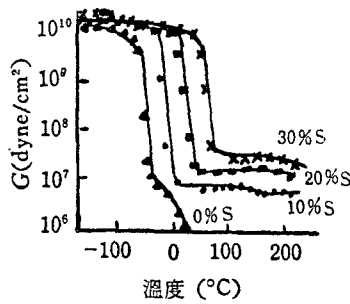


Fig. 3 硫黃加黃天然고무의 shear modulus (G)의 온도 의존성

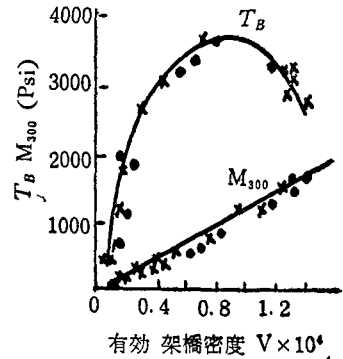


Fig. 4 引張強度 및 300% modulus와 架橋密度와의 關係(SBR 1500 HAF30)

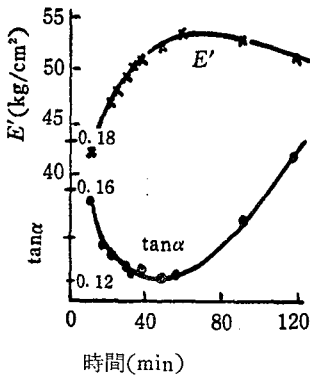


Fig. 5 加黃時間과 動的彈性率 ( $E'$ ) 및 損失係數( $\tan\alpha$ ) (NR+Acethylene dlack 40phr, 142°C)

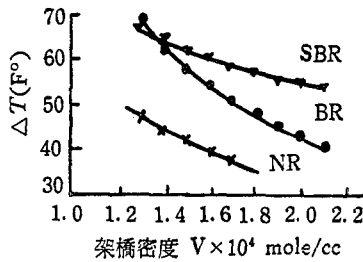


Fig. 6 熱發生에 對한 加黃의 影響

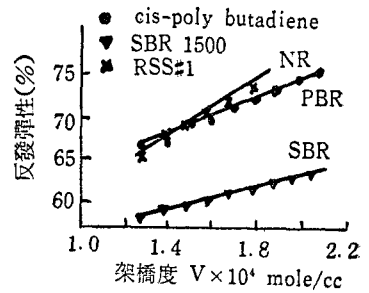


Fig. 7 架橋密度와 反發彈性

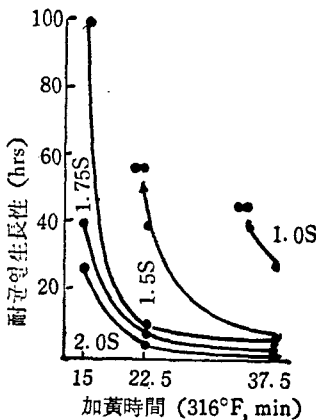


Fig. 8 SBR tread 配合고무의 加黃時間과 硫黃量이 龜裂成長에 미치는 영향

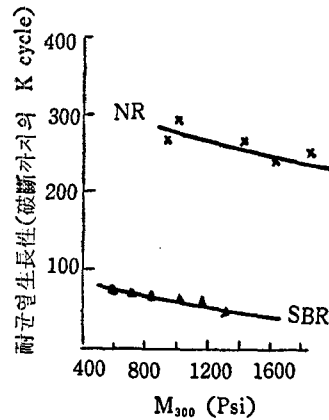


Fig. 9 NR 및 SBR의 耐龜裂成長과 modulus (black 配合, 硫黃促進劑加黃)

4) 耐屈曲性

耐屈曲性は硫黃이 增加할수록 또 加黃이 進行될 수 低下되고(Fig. 8) 또한 引張應力이 적을수록 龜裂成長에 對한 抵抗性이 커진다(Fig. 9). 이것은 架橋密度가 增加할수록 分子鎖에 應力이 걸려 고무分子의 破壞가 일어나기 때문이라 생각된다.

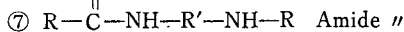
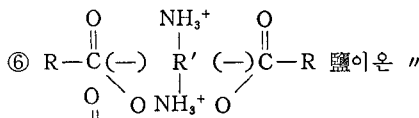
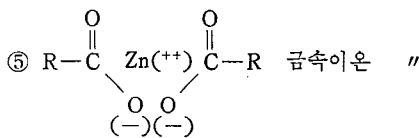
5) 此外에 耐摩耗性は 경험적으로 最大引張強度를 나타낼때의 時間보다 긴 加黃時間에서 좋은 結果를 얻었고, 耐ozone性は 加黃時間 增加와 함께 龜裂速度가 저하된다. 天然고무의 응점은 架橋密度增加에 따라 低下되고 結晶化速度도 늦어진다.

2. 架橋의 形態와 物性

이상과 같이 架橋密度에 따른 物性を 略述했으나 加黃劑種類에 따라 同一架橋密度에 있어서도 加黃고무 物性に 差異가 있다. 이것은 架橋形態에 따른 物性變化 및 架橋密度의 分布에 따른 物性變化로 보고 있다. 架橋形態는 膨潤法, 還元法에 의해 硫黃結合인 polysulfide, disulfide 및 monosulfide 架橋의 定量으로 부터 物性比較가 論議되며, 架橋度分布는 X線散亂法 및 NMR(核磁氣共鳴)法으로 부터 特히 疲勞의 問題를 對象으로 研究가 進行되고 있다.

1) 架橋形態

- ① R-S-R monosulfide 結合
- ② R-S-S-R disulfide "
- ③ R-Sn-R (n>2) polysulfide "
- ④ R-R carbon-carbon "



等을 들수 있으며 ①②③은 硫黃-촉진제加黃 또는 TMTD 加黃, ④는 放射線이나 過酸化물加黃 ⑤는 carboxyl 고무의 金屬酸化物 加黃 ⑥⑦은 diamine 加黃에서 일어난다. (이밖에 硫黃의 分子內 架橋, 促進劑等과의 架橋等이 있으나 여기서는 이를 생략하겠음).

①②③는 一般 硫黃加黃의 形態로서 이에 對한 定量은 다음과 같이 하고있다.

(i) 平均膨潤測定에 의해 全架橋密度(架橋鎖數濃度  $V_c$ )의 決定.

$$V_c = \frac{1}{V} \left[ \frac{l_n(I - V_r) + V_r + \mu V_r^2}{V_r^2 - V_r/2} \right]$$

$V_r$ : 팽윤고무에 있어 고무의 溶積分率

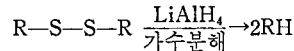
$\mu$ : 상호작용상수

$V$ : 용매의 分子溶

架橋點數  $N = V_c/2$

(ii) 化學的인 方法에 의한 架橋形態의 測定—lithium aluminum-hydride에 따른 還元方法—(Studebeker).

溶劑膨潤으로 부터 加黃고무의 全架橋密度를 測定한後 LiAlH<sub>4</sub>를 加하면 다음식에 의해 di- 및 polysulfide가 還元되어 mercaptan으로 되고, monosulfide는 作用을 받지 않으므로 disulfide 및 polysulfide 架橋度는 全架橋度에서 還元되지 않은 monosulfide 架橋度를 빼면 求할수 있다.



RSH 및 S<sup>-</sup>는 AgNO<sub>3</sub>의 0.1N로 R-SAg와 AgS로 測定함.

LiAlH<sub>4</sub> 以外에 triphenyl phosphite 및 xylyl mercaptan으로도 測定함.

(iii) Monsanto Rheometer에 따른 disulfide 測定 (Coran)

Rheometer에 의한 應力緩和 測定, 膨潤法 및 還元法(LiAlH<sub>4</sub>)를 利用하여 架橋形態와 應力緩和와의 關係로 부터 disulfide 架橋度 測定法을 Coran에 依하여 제안되었다. 즉 Rheometer를 使用 138°C에서 適正加黃後에 motor를 停止하면 應力緩和가 일어나는데(究氣中에서와는 다르다) 어느정도 경과後 다시 motor를 가동시키면 torque曲線은 緩和의 最終點으로 부터 motor를 停止시키기 前의 값에 가깝게 上昇한다 (Fig. 10). 여기서 過酸化物 加黃고무의 應力緩和는 늦고, polysulfide가 disulfide 結合보다 빠른 差異로부터 다음表와 같은 方式으로 架橋形態의 濃度を 求하였다.

<表 1>

R-S-R	R-S-S-R	R-Sn-R
LiAlH <sub>4</sub> 로 환원안됨	환원됨	환원됨
應力緩和없음	應力緩和되기 어려움	急速한 緩和를 일으킴
팽윤후 LiAlH <sub>4</sub> 還元하여 구함 [C]	전가고밀도—(A+C)로서 구함	應力緩和로부터 測定 [A]

2) 架橋形態의 化學的 構造와 物性

i) 硫黃架橋와 過酸化物 架橋의 比較

加黃係에 따라 同一架橋度의 加黃物도 物성이 다르다. Fig. 11에서 NR加黃物의 引張強度는 促進劑-硫

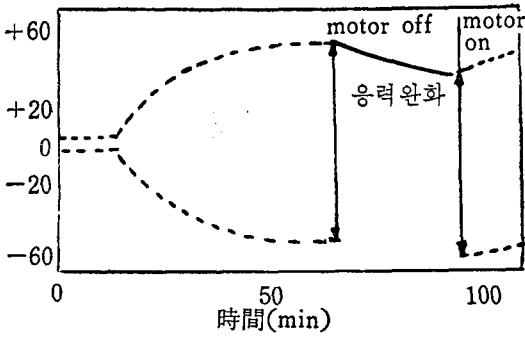


Fig. 10. Rheometer加黃曲線(應力緩和와 回復曲線)

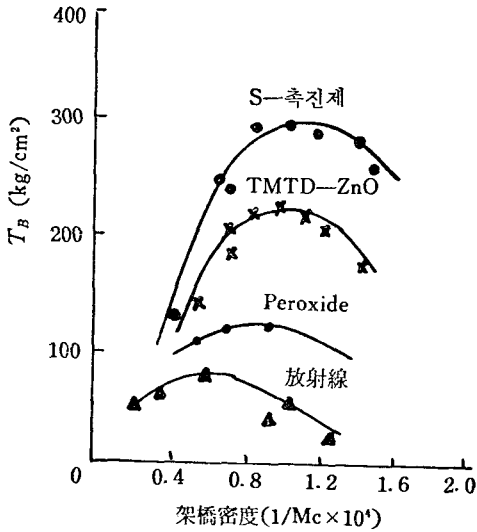


Fig. 11. 各種加黃劑를 사용했을 경우 NR加黃 고무의 引張強度 ( $T_B$ )와 架橋密度

黃>TMTD-ZnO> Sulfur doner>過酸化物>放射線  
加黃順으로 低下된다. 引張應力을 比較하여도 benzene  
膨潤指數  $Q$ (膨潤 架橋密度)와 100% modulus와의 關係  
는 全配合에서 一致하나 보통 比架橋密度로 취급하는  
200% modulus에서는 過酸化물이 다른 硫黃加黃物 보다  
높고 過酸化물의 100%, 200%, 300% modulus가 直  
線的인 關係인데 비하여 硫黃加黃物은 應力이 上昇하  
면 直線的인 關係로 부터 떨어지는 傾向이 크다. (Fig.  
12, 13 참조. 引裂強度에서도 현저한 差異가 있어 硫黃  
加黃物은 높은 數值를 갖고 不規則인 引裂面을 갖는  
데 비하여 過酸化물은 平滑한 引裂面을 갖고 引裂開始  
도 弱하며 引裂이 바로 끝나버린다. 이와같은 現象은  
硫黃架橋가 poly-sulfide 生成에 依한 架橋鎖가 길기  
때문에 伸張이 커지고 또한 應力이 調節되는데 반하여  
過酸化물 加黃의 C-C結合은 結合 energy가 커서 架  
橋鎖間의 융통이 없되는 束狀構造로서 伸張에 對한 파  
괴로 나타난다고 하였다.

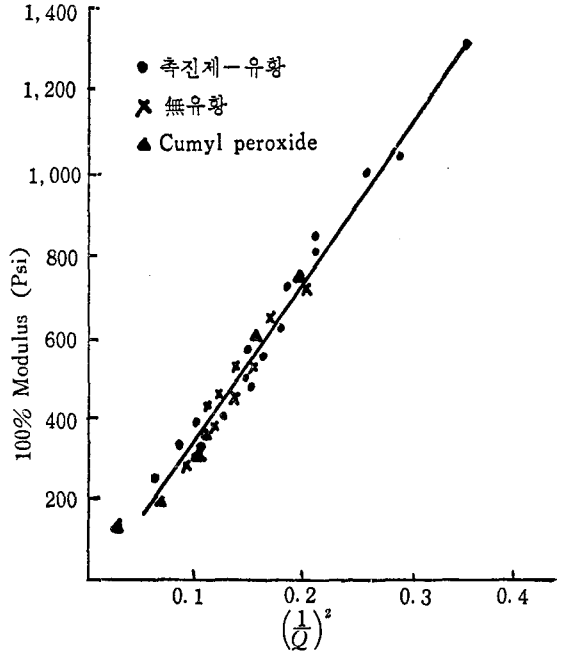


Fig. 12. 膨潤指數  $Q$ 와 引張應力과의 關係

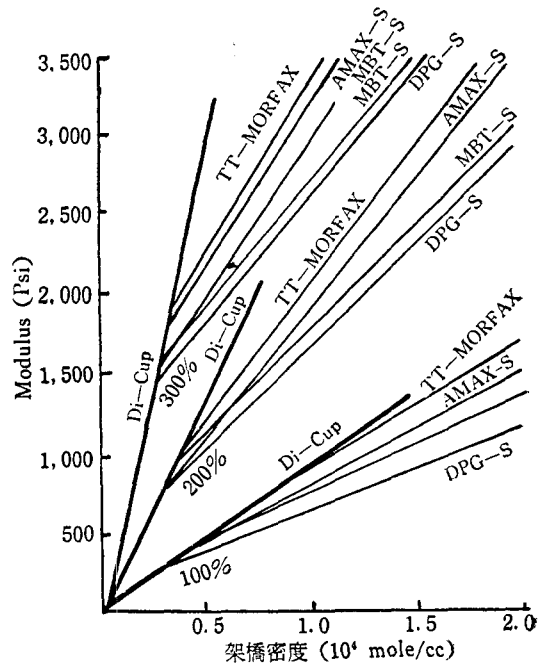


Fig. 13. 架橋濃度와 引張應力の 變化

ii) 硫黃-促進劑 加黃에 다른 架橋

硫黃加黃에서 促進劑의 種類와 量 및 硫黃과의 組合이 加黃速度 및 架橋形態에 깊은 關係가 있으며 硫黃 架橋에 關한 많은 研究가 있었다. Dogadkin等의 NR 고무의 不活性 gas中에서의 應力緩和, 放射線 硫黃  $S^{35}$

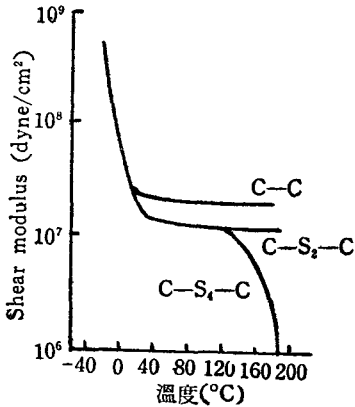


Fig. 14. 架橋形態가 다른 urethan 고무의 應力緩和曲線

를 利用한 交換反應, 加黃系에 다른  $LiAlH_4$ 에 依한 還元方法, Tabolsky의 urethane 고무의 mono-di-tetrasulfide의 應力緩和測定等 (Fig. 14 참조) 여러 結果로 부터 各 促進劑-硫黃 加黃物의 架橋形態가 다르며 促進劑 種類 및 硫黃量에 따른 物性變化가 있음을 알 수 있고 이 結果로는 다음과 같다.

- ① TMTD에 따른 無硫黃加黃物은 C-C, C-S, C-S-S-C 結合이며,
- ② DPG, MBT 및 TMTD의 硫黃加黃物을 비교하면

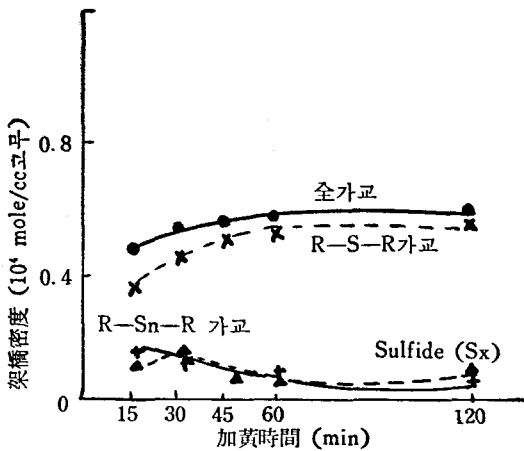


Fig. 15. TMTD+ 無硫黃架橋

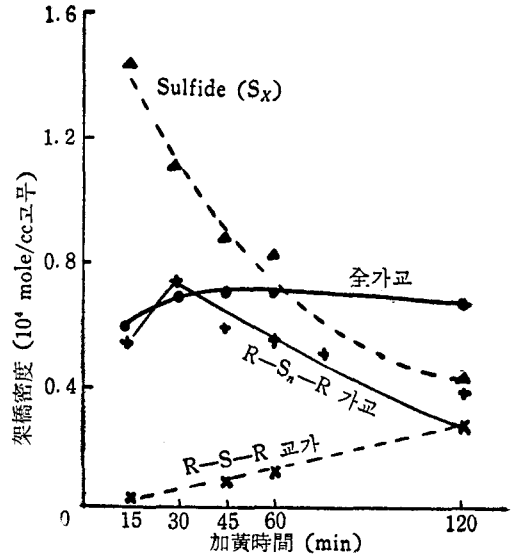


Fig. 16. MBT+硫黃

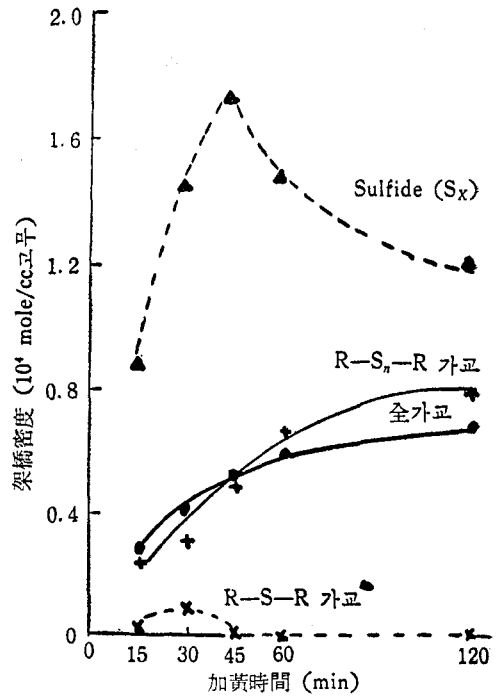


Fig. 17. DPG+S

DPG가 最高로 polysulfide가 많고, MBT는 적고 TMTD는 polysulfide 結合이 極히 적고 주로 monosulfide 結合을 이룬다.

③ Polysulfide 架橋는 加黃初期에 주로 發生되며 加黃의 進行된 後半에는 分解結合하여 di- 또는 monosulfide로 轉換된다.

④ monosulfide, disulfide, polysulfide 順으로 熱安全도가 크다.

架橋形態에 對한 活性化 energy는 C—C 結合時 62.7kcal/mol, C—S는 54.5kcal/mol, S—S는 27.5kcal/mol이므로 energy가 큰 monosulfide가 還元에도 安全하고 熱에도 安全한 架橋가 되며 disulfide도 安全架橋로 취급하나 polysulfide架橋는 不安全한 것으로서 還元이나 熱에 分解되며 應力緩和 速度도 큰것이다. Fig 15, 16, 17는 天然고무에 各促進劑—硫黃 加黃物의 架橋形態를 나타낸것으로 架橋形態의 차이가 있음을 알 수 있다.

예를 들면 表 2에서 加黃係에 따라 架橋密度差가 있고 同時に LiAlH<sub>4</sub>로 還元處理後의 架橋密度는 TMTD에 있어는 變化가 극히 적고 DPG는 分解되었다. 表에는 나타내지 않았으나 過酸化物 加黃物은 거의 架橋密度의 變化는 없으며 이로부터 加黃劑에 따른 架橋形態가 다름을 알수있다.

〈表 2〉

Pale Crepe	100	100	100	100
Zinc Oxide	5	5	5	5
Stearic acid	—	—	—	3.0
Lauric acid	3.0	3.0	3.0	3.0
Sulfur	3.0	3.0	—	1.6
Accelerator M	1.0	—	—	—
"  DPG	—	1.0	—	—
"  TMTD	—	—	3.5	—
"  CZ	—	—	—	1.6
加黃時間(min)	60	120	80	70
(溫度(138°))				
架橋密度 m mol/100g				
還元前	5.4	3.9	6.6	7.3
還元後	0.8	0.0	6.0	1.2

(iii) Carbon black 配合의 影響

Carbon black이 고무의 加黃速度, 架橋密度 및 架橋形態等에 주는 影響은 加黃係에도 關係가 있어 carbon black이 monosulfide 架橋를 增加시키는 事實을 Fig. 18, 19, 20를 Fig. 15~17와 比較하면 알수있다. Carbon black의 이러한 作用은 2個의 要因에 따른다고 한다. 첫째는 carbon black이 硫黃加黃에서 脫水素作用에 촉매작용을하여 고무의  $\alpha$ -methylene 原子의 活性化를 增進시켜 이 點의 結合硫黃 또는 中間體로서의 carbon數를 增加시킨다. TMTD—硫黃 加黃의 경우에 carbon의 作用은 다른 形의 活性化 作用이라고 생각하고 있

다. 둘째로는 고무의  $\alpha$ -methylene carbon 原子를 연결하는 곳에 di- 및 polysulfide 架橋가 熱 또는 配合中の Zn化合物 또는 促進劑 作用에 따라 monosulfide로 轉化된다.

純고무配合와 carbon black 配合의 加黃物 사이에 더 重要的 差異는 膨潤法으로 測定한 carbon black配合고무의 架橋密度가 현저히 높은 事實로서 純고무配合고무는 carbon black 配合고무의 60%정도이다.

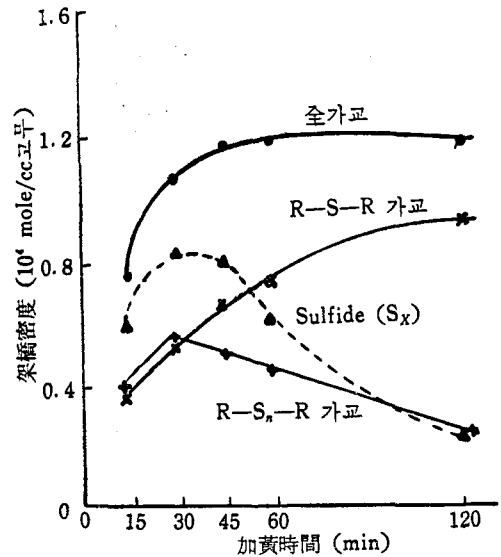


Fig. 18. TMTD+硫黃+카본블랙

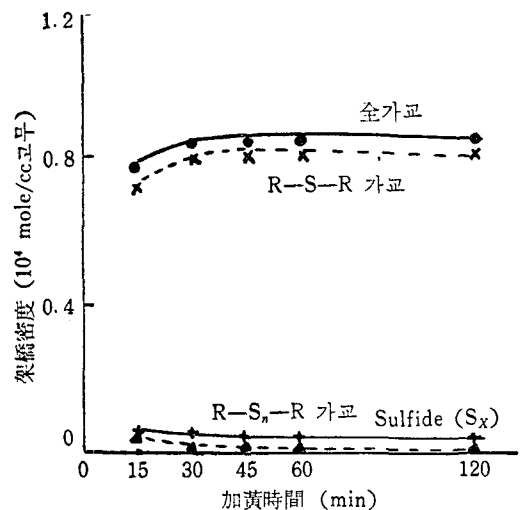


Fig. 19. MBT+硫黃+카본블랙

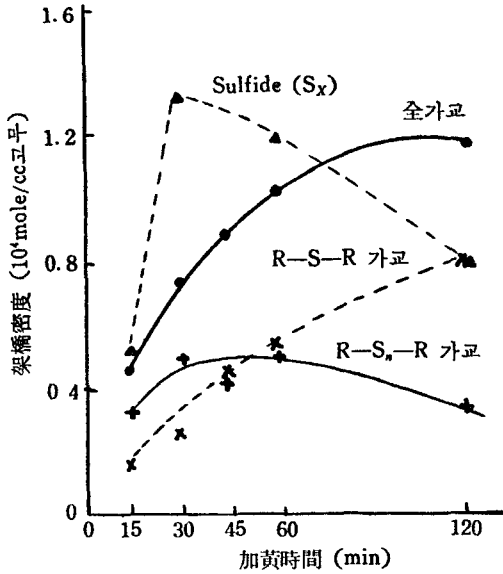


Fig 20. DPG+硫黃+카본블랙

(iv) 金屬이온 및 Amide 結合

架橋形態가 物性に 미치는 典型的인 實例은 carboxyl 고무(butadiene/acrylonitril/metacryl 酸 (55/35/10)三元共重合物)의 亞鉛華 加黃으로서 아연화 配合量이 約 0.25당량/100고무 以上이면 carboxyl 基 當量에 비해 하여 引張強度가 約 700kg/cm<sup>2</sup>까지 얻을수 있지만 永久伸張率이 크고 應力緩和가 비상이 일어나기 쉽다. 그러나 硫黃-促進劑 加黃物의 引張強度는 적은 반면 應力緩和는 極히 어려워져서 20% 應力緩和에 要하는 時間을 비교하면 前者가 0.03時間인데 비하여 後者は 4 間時이 되는것을 볼때 carboxyl 고무의 亞鉛華 加黃物은 金屬이온 結合으로서 引張強度는 크나 고무彈性體 性質로는 적합치 못함을 알수 있다.

또한 同一架橋法에도 加黃溫도의 差異로 物性的 二面性を 나타내는 것이 carboxyl nitril 고무로서 低溫 加黃 (176°F)이면 鹽結合架橋를 形成하여 引張強度는 420kg/cm<sup>2</sup>로 높지만 158°F에서의 壓縮줄음率은 100%에 달하는 반면 高溫加黃인 경우는 Amide 結合을 形成하고 引張強度는 140kg/cm<sup>2</sup>로 낮으나 壓縮줄음率은 2%에 지나지 않는다고 한다.

3) 架橋密度 分布와 物性

過酸化物 加黃에서 oxide가 分解生成된 radical 濃度를 [RO<sup>•</sup>] mol/cc, 架橋密度를 Vsmol/cc라고 하면 架橋效率은  $E_f = V_s[RO^{\bullet}]$  이 된다. 즉 1mol의 peroxide

로 1mol의 架橋點이 生成되면 架橋效率은 1이 된다. Polyisoprene은 1에 가깝고 polybutadiene에서는 生成 radical이 연속적 附加反應을 일으켜 架橋效率은 1보다 크다. 過酸化物은 加黃溫度에 따른 變化도 있고 1~50 정도의 범위로 變하지만 架橋點間的 鎖長이 비교적 random(均一)分布로 되어서 加黃고무의 物性は 架橋效率에 의하여 支配를 받지않고 架橋密度에 따라 支配된다고 하였다. 반면에 硫黃加黃에 있어서 고무중에 結合硫黃量(Smol/cc)과 架橋密度(Ve mol/cc)로 부터 架橋效率을 過酸化物과 비교하면 Fig 21에서와 같이 通常 硫黃-促進劑加黃에 따른 架橋效率은 1보다 적고, 不均一分布로 架橋가 形成된다.

S. D. Gehman은 放射線이나 過酸化物加黃에 있어 架

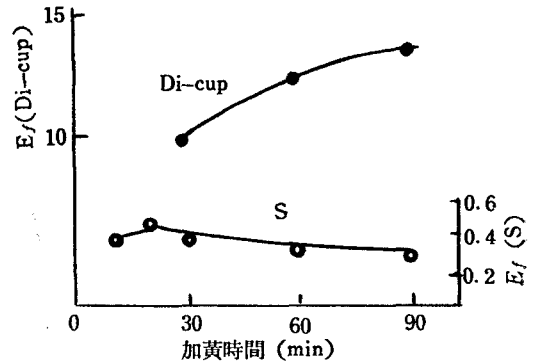
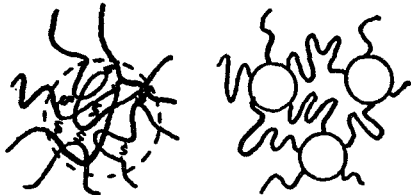


Fig 21. 硫黃 및 Dicup 加黃과 架橋效率(Ef)의 비교

橋點은 random하게 分散되어 鎖間的 應力이 낮되는 束狀構造를 형성하여 伸張에 의한 파괴로 引裂, 引張強度, 屈曲疲勞等 物性이 낮는데 비하여 硫黃加黃物은 架橋點이 集團的으로 分布되어 引張特性이 좋다고 하였다. 硫黃加黃中에도 TT, morfax等 無硫黃加黃, Sulfur doner (dithiomorpholine)加黃 또는 EV-System 加黃等은 過酸化物 加黃에 비슷한 性質을 나타내고 MBT+S나 DPG+S 加黃系는 性質이 다르며 특히 Polysulfide 結合이 많은 DPG+S系는 性質이 가장 다르다. 架橋集團의 分布 및 剛性, segment의 平均長等の 差異는 物性に 影響을 준다고 하였다. 藤本等은 NMR(核磁氣共鳴法)에 의한 分子運動性 測定으로 膨潤架橋密度의 增加 즉 架橋鎖間的 平均分子량이 적을수록 分子運動性이 저지됨을 측정하였고, 또한 X線小角散亂法等을 利用하여 硫黃-促進劑 加黃物에는 分子運動性이 큰 非加黃相과 集團硫黃結合으로 인한 分子運動性이 저지되는 加黃相이 共存하고(Fig. 22) 促進劑에 따른 集團架橋相의 크기 (表 3)와 比率 및 各相의 分子運動性을 量

的으로 測定할수 있다면 補強理論은 勿論 加黃機構, 破壞機構, 疲勞機構 究明에 많은 資料가 된다고 하였  
다.

DPG, MBT, TMTD 三種의 加黃系에 따른 同一架  
橋度에서 集團架橋相의 不均質性을 X線散亂法, NMR  
吸收의 實測으로 DPG-S系<MBT-S系<TMTD의 順으  
로 不均質이 增加함을 認定하였고 不均質構造가 發達  
할수록 結晶配向性이 나쁘고 引張強度가 低下된다고  
하였다(表 4 참조).



a. 集團架橋相 고무분자 b 不均一架橋모델  
집단架橋相

Fig. 22. 加黃고무의 不均質架橋의 모델

<表 3> B相의 크기 (X線小角散亂法으로 추정)

	(B) $d$ (집단가교상의 평균거리)		$V_s$ (架橋度)
DPG-S	128Å	48Å	$7.2 \times 10^5 \text{ mol/g}$
MBT-S	170Å	44Å	$7.2 \times 10^5 \text{ ''}$
TMTD	81Å	40Å	$7.2 \times 10^5 \text{ ''}$

<表 4>

	DPG+S	MBT+S	TMTD
파괴강력 (kg/cm <sup>2</sup> )	220	216	175
신장율 (%)	685	630	600
DeMattia Crack life	$18.4 \times 10^4$	$12.4 \times 10^4$	$8.5 \times 10^4$
Lambon Abrasion Loss (cc/min)	0.122	0.223	0.323

Carbon black 을 配合했을 경우 量이 增加할수록 膨  
潤架橋密度는 增加하나 NMR法에 따른 分子運動性은  
增加하지 않고 加黃時間에 따른 加黃도가 變하는 경  
우에는 고무分子的 micro brown 運動性이 속박되는實  
驗事實로 부터 유황가황에 따른 集團相의 相互간격은  
NMR法으로 測定할수 있는 運動範圍內 있고 carbon  
black 간격에 비하여 相當히 적다고 추정되고 電子현  
미경 測定에 의한 carbon black 간격은 HAF 60phr인  
경우 100Å, 고무의 集團架橋相 (B)의 간격은 數10Å정  
도라고 하였다. 이를 圖示하던 Fig. 23과 같고, 여기서  
A相은 非架橋, B相은 架橋集團, C相은 carbon black

주변에 物理結合을 형성함을 나타내었다

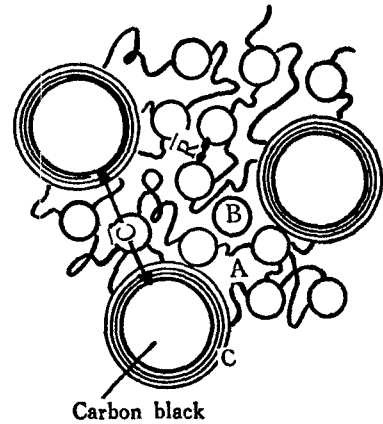


Fig. 23. 充填劑配合加黃고무의 不均質모델

#### 4) 架橋形態와 耐熱性

加黃고무의 耐熱性은 架橋形態에 따라 影響을 많이  
받는다. 硫黃加黃은 peroxide 나 放射線 加黃物에 비하  
여 耐熱老化性이 좋지못하며, butyl 고무에 對한 樹脂,  
quinoide 및 硫黃加黃物을 比較할때 149°C에서 老化試  
驗한 結果 主鎖절단에 속하는 樹脂나 quinoide 加黃物  
은 安全하나 主鎖 및 硫黃架橋의 절단에 속하는 硫黃  
加黃物은 耐老化性이 나쁘다. 特히 polysulfide가 많은  
DPG+S系 加黃物은 靜的條件下에서도 老化崩壞의 開  
始劑로 作用한다고 한다. Fig. 24 및 25에서 보면, DP  
G+S系 加黃고무를 triphenyl phosphite 로 還元하면

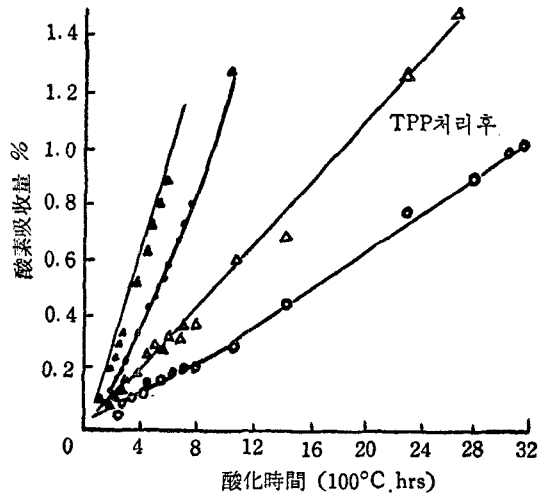


Fig. 24. Acetone 추출한 NR-S-DPG 純고무加黃고  
무의 80°C 16日間 TPP처리후의 산소흡  
수 성질



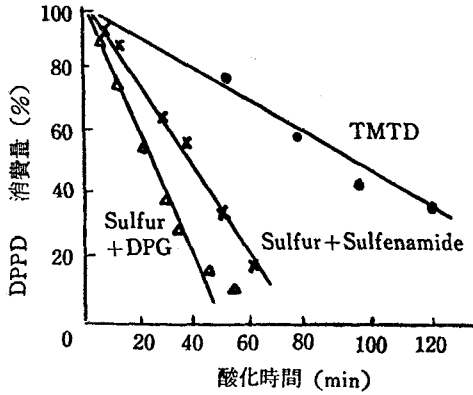


Fig. 25. 100°C에 있어서 加黃係에 따른 加黃고무 중 Diphenyl-*p*-phenyldiamine (DPPD) 의 消費量(配合量 2.6phr)

架橋濃度(架橋點數)는 變하지 않고 polysulfide의 硫黃을 分解시켜 monosulfide로 轉換시키면 酸素吸收速度가 현저히 低下되고, 또한 老防劑(DPPD) 消費量이 DPG의 加黃物에서 빠른것으로 부터 polysulfide 架橋가 酸化傾向이 큰 것을 알수있다.

그러나 Cox等은 NR고무의 硫黃-DPG의 加黃에서 酸化防止劑를 加하였을 경우 屈曲疲勞에 對한 酸化防止效果가 表5에서와 같이 dicup 加黃보다 큰것을 알수 있다.

〈表 5〉 屈曲疲勞에 따른 酸化防止 效果

酸化防止劑 2phr	耐屈曲時間(分) 158°F에서		
	DPG+S	Morfax ※	Dicup
없 음	38	27	45
立體障害 phenol	62	39	—
diaryl amine	117	60	84
dialkyl- <i>p</i> -phenylene diamine	142	69	84
alkyl-aryl- <i>p</i> -phenylene diamine	166	76	85
diaryl- <i>p</i> -phenylene diamine	153	62	78

※ 2-morpholino dithiobenzothiazole.

Dunn 은 EPM의 peroxide 加黃에서 硫黃을 配合했을 경우 應力緩和가 적어짐을 보고(Fig. 26) 다음과 같은 酸化防止 現象이 일어난다고 생각하고 있다. 즉 ① 硫黃架橋의 架橋點이 순간적으로 결단 radical 이 되고 이것이 再配置되며 ② 酸化防止 예로 다음 반응이 일어난다고 하였고



Fig. 27의 산소흡수도를 보아도 산화방지 효과가 있음을 알수있다.

그러나 diene系에서는 이러한 生成 radical 이 二重結合에 부가되는 경우 酸化開始劑로 作用할 가능성도 있다는 것이다.

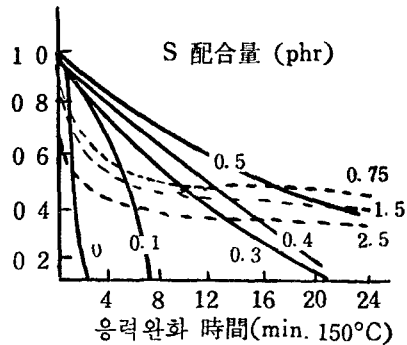


Fig. 26. EPM 純고무 peroxide 加黃에 있어 硫黃含量과 應力緩和와의 關係

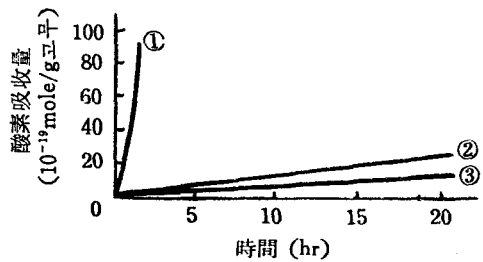


Fig. 27. 130°C에서 EPDM 加黃物의 산소흡수도 ① Peroxide가황, ②③ 유황-촉진제가황

### 3. 加黃反應中の 架橋形態變化

架橋形態變化는 加黃이 進行됨에 따라 일어나며(Fig. 14~16) 以外에 Polymer에 따라 彈性이나 強度特性에 影響을 주는 副反應이나 異性化 反應 등이 일어난다.

#### 1) 分解反應

Fig. 28에서 보는바와 같이 一般 硫黃促進劑 加黃은 高溫으로 되면 加黃고무의 強度는 低下되나 樹脂나 過酸化물 加黃은 별로 低下되지 않는다.

低下되는 理由로는

- ① 加黃劑 一部가 고무分子鏈단에 作用
  - ② 加黃劑 一部가 架橋點에 反應, 架橋點을 崩壞
  - ③ 架橋가 熱的으로 不安全한것 等을 들수 있다.
- Russel 等은 天然고무 硫黃加黃物의 acetone 추출후의 n-decane으로 膨潤시켜 架橋度를 測定하여 加硫時間에

對한것을 Fig. 29과 같이 얻어 一次架橋, 分解反應, 二次架橋로 解析하였다. 이러한 現象은 butyl 고무의 硫黃一促進劑 및 樹脂加黃을 比較檢討時 解重合의 差가 小함을 알수있다(Fig. 30).

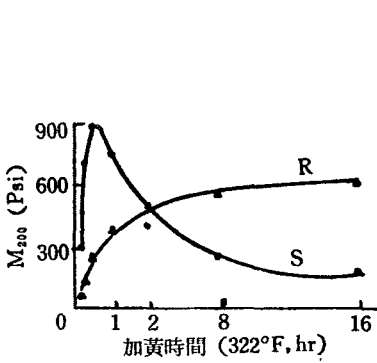


Fig. 28. SBR 加黃고무의 加黃溫도와 引張強度(TB)

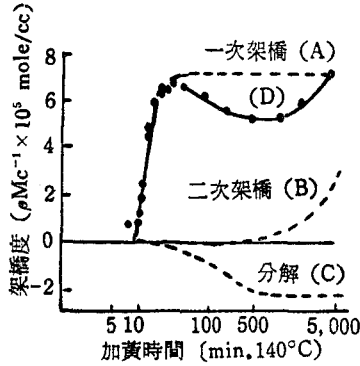


Fig. 29. 天然고무의 加黃時間에 따른 架橋度 解析 (S 2.0, MBT 1.0phr)

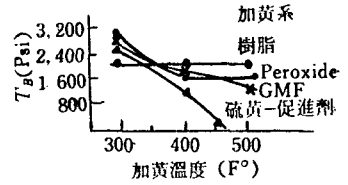


Fig. 30. 유황-促進劑 (S)와 phenol加黃 butyl고무 (R)의 加黃時間과 引張應力

Shell 은 TMTD 加黃에서 ZnO가 없으면 dimethyl amine을 生成하여 고무中の sulfide 結合을 分解하기 때문에 良好한 物性이 얻지 못하지만 ZnO가 있으면 不活性物質로 反應하여 安全하게 된다고 하였다. 또한 polyisoprene이나 EPM 加黃에는 β 分裂이 심하나 管能基의 二重結合을 첨가하면 分解 radical을 捕捉하여 分解效率을 低下시키고 EPM, EPDM의 pexoxide 加黃에 bismaleide나 tryaryl cyanate等 管能性不飽和物을 配合하면 加黃速度가 빠르고 架橋濃度가 커진다. 이러한 理由는 확실치 않으나 고무分子分解은 防止하기 때문이라 추정된다.

### 2) 異性化 反應

Cis-polybutadiene이나 cis-polyisoprene은 加黃法에 따라 cis 構造의 一部가 trans 構造로 轉換된다. 例로서 cis-poly isoprene을 硫黃一促進劑로 加黃할때 2~7%, dicup 加黃일때는 約 10% trans 構造가 增加한다.

이에 따라 cis-polyisoprene의 低溫特性은 向上되나 強度는 低下되며 cis-polybutadiene은 모두 이런 變化를 가져오지는 않는다.

### 3) 不均質 分布

加黃係에 따른 架橋集團의 分布로 不均質 架橋가 형성되는 外에 不飽和度가 다른 고무의 blend 配合時 硫黃一促進劑 加黃物(例로서 NR-Butyl blend)에서 硫黃 확산 速度가 加黃速度보다 빠르기 때문에 加黃速度가

늦은 不飽和고무로 부터 高不飽和고무로 未反應硫黃이 移動되어 加黃이 選擇的으로 형성되고 不均質加黃이 되어 強度特性은 적어진다. 이와같은 경우 低不飽和고무를 halogen化 시키면 加黃速度를 빨리할수 있다 (Chloro-butyl 고무).

### 4) 加黃速度

配合고무의 Rheometer 曲線의 傾斜度에서 加黃速度를 測定하면 Polymer의 不飽和도와는 直線的인 關係로 增加한다. 同時에 硫黃量이나 不飽和度 어느한쪽의 濃度가 增加하면 架橋密度는 增加함과 同時 架橋形態도 다르고 壓縮늘음率 및 耐熱性도 다르게 된다. 또한 不飽和도가 적은 polymer의 加黃速度를 增加시키기 위하여 EPDM의 경우 1, 4 hexadiene, ENB (Ethylidene Norbonene), DCPD (Dicyclo pentadiene)과 같은 第三成分을 共重合시키므로 硫黃加黃을 할수도 있고 加黃速度를 높여 SBR, BR等과 blend 할수있게 한다. 1, 4 hexadiene을 함유하는 경우 硫黃加黃에서 monosulfide 架橋가 현저히 增加함을 알수 있다.

### 5) Polymer 問題

加黃고무 物性を 左右하는 要因은 많지만 그중 重要한것은 polymer 種類에 따른 性質이다. polyisoprene系에서도 cis, trans 構造함량이 다르고 BR, SBR 등에서 溶液重合, 乳化重合에 따라 cis, trans 함량 및 重合度가 다르며, cis 함량이 비슷한 BR에서도 分枝의 相異에 따라 加工性, 加黃速度, 物性이 달라진다. 天然고

무, polyisoprene, 高 cis-BR 고무에서는 加黃 reversion의 경향을 나타내나 低 cis, trans, vinyl 構造가 共存하는 polymer 에서는 加黃曲線은 reversion 이 없이 일단 橫曲線을 이룬후 계속 상승한다. SBR의 溶液重合인 Alfin 고무의 cis, trans, vinyl 構造가 乳化重合과 현저히 다르고 polymer의 gel 含量, 分枝度, 平均分子量, 分子量 分布等 여러가지가 달라진다.

이러한 polymer에 加黃경향의 差가 있음은 當然하여 今日の多數의 polymer 種類와 特性을 갖는 고무가 많기 때문에 그特性을 알아 實際 製品要求에 만족시켜야 할 것이다.

#### 6) EV-System (Effective-Vulcanization System)

Compression set 및 耐熱性을 높이려 할때 硫黃—促進劑 加黃인 경우 polysulfide는 나쁘고 monosulfide나 disulfide 結合이 좋으므로 EV-system이 추천되고 있다.

促進劑와 硫黃配合量의 積의 平方根의 數值가 一定할 경우 대체로 架橋密度는 一定하게 된다. 즉  $\sqrt{A \cdot S} = K$  (K: 架橋密度, A: 促進劑量, S: 硫黃量)이 되고 促進劑種類가 다르면 K의 數值가 달라지며 K가 一定하면 S가 많을수록 polysulfide 結合이 많고, A가 커지면 monosulfide 및 disulfide 量이 많아진다(Fig. 31). 促進劑量을 크게하며 지효성인 促進劑를 使用하여 SBR, NBR 또는 低 cis BR等 reversion 경향이 적은 고무를 210~270°C 高溫으로 極히 짧은 時間에 射出성형이나

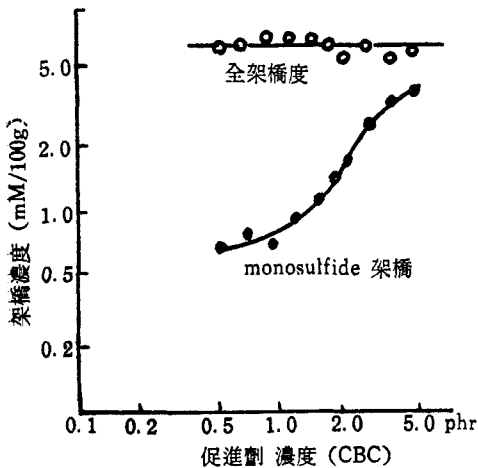


Fig. 31. 硫黃과 促進劑積이 一定할때 촉진제 量을 變化시켰을때 架橋度의 變化

press성형으로 加黃하는 方法을 실시하고 있다. 이러한 EV-system을 利用한 天然고무配合은 優秀한 加工性, 加黃物性을 얻을수 있다. 즉 ① 高溫老化에 있어 引張

強度의 保存이 良好하고 ② 高溫에 따르는 靜的動的壓縮줄음이 적고 ③ 高溫加黃에도 reversion이 적다. EV-system을 利用한 天然고무 配合을 200°C로 加黃해서 Rheometer에서 10% reversion을 가져오는 時間을 측정할 경우 보통 加黃系配合에 비하여 約 5~10倍의 長時間을 要한다.

EV-system에 가장 많이 쓰이는 方法으로는 다음과 같다.

- ① TMTD를 3~4phr를 使用하는 無硫黃加黃係
- ② 적은 硫黃量과 sulfenamide系促進劑 組合 (또는 DM, TMTD 組合)
- ③ Sulfur doner(Dithiomorpholine)과 sulfenamide 組合—Sulfur doner로서 Sulfasan R를 使用할 경우 sulfenamide와 1.0~2.0phr 同量정도 使用한다. Sulfasan R은  $>N-S-S-N<$  이 절단 radical 이 형성되어 고무炭化水素와 相互作用으로 sulfenamide나 MBT와 같이 作用하여 S-S의 절단을 일으켜 유리유황을 만들고 고무와 結合해 나간다고 한다. 加黃速度가 늦을 경우 TMTD를 첨가하면 加工安全性도 좋고 物性도 改善되며 加黃速度로 빠르게 된다. sulfenamide는 분자량이 적은것을 사용하면 첨가량도 적고 경제적이 된다.

#### 4. 고무製品 使用中의 架橋形態變化

加黃고무는 動的인 作用을 받으면 고무의 構造나 物性에 變化를 가져오고 이러한 疲勞과정은 配合, 加黃, 試驗條件에 따라 다르지만 많은 實驗結果를 종합하면 一定한 경향으로 變化된다.

- ④ 적은 진폭에서의 動的彈性率 및 振巾依存性的의 감소
- ⑤ 力學的 損失係數 ( $\tan\alpha$ )의 감소
- ⑥ 膨潤架橋密度 및 高伸張 modulus의 增加
- ⑦ 不安全한 硫黃結合 (유리유황이나 polysulfide 결합)에서 安全한 disulfide 또는 monosulfide인 硫黃結合으로 轉化되고 熱安全性的의 增加
- ⑧ 各種 破壞強度의 低下

一般的으로 補强充填劑 粒子가 적고 量이 많을 수록 또 加黃系에서는 TMTD—無硫黃보다 DPG—硫黃系쪽 이 上記와 같은 現象이 많이 나타난다 (Fig. 32, 33 참조)

反復疲勞에 있어서 硫黃架橋의 形態轉移에 따른 架橋密度增加는 카본블랙 유무에 따른 硫黃架橋形態에 變化의 差는 별로 없이 數%에 지나지 않고 carbon black 配合고무의 架橋密度(膨潤法)가 크게 나타난다(表 6과 Fig. 32 및 表 7 비교). 이는 物理結合의 轉移로 carbon black 주변에 고무와의 疑着性으로 因한 強固한

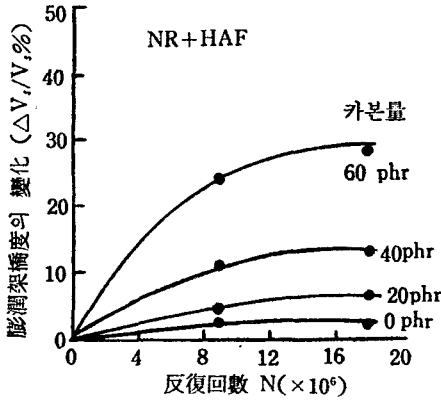


Fig. 32. 피로에 따른 膨潤架橋濃도의 變化

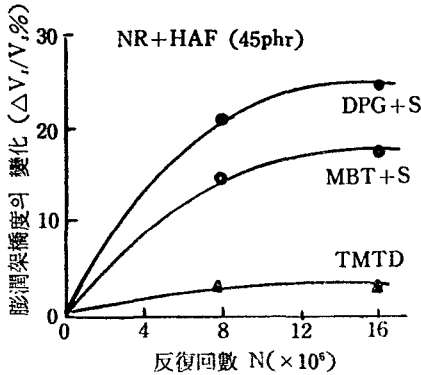


Fig. 33. 피로에 따른 膨潤架橋濃度變化率의 比較

cell을 形成하기 때문이라고 報告하고 있다. 여기서 不活性 充填劑는 充填劑 界面과 고무分子의 凝着性이 弱하여 고무分子의 凝着이 脫離되므로 物理結合의 轉移는 근소하고 피로에 의한 密度增加는 극히 적다(表 8).

〈表 6〉 疲勞에 따른 硫黃架橋形態變化(純고무)

피로회수(N)	$S_F/S_T$	$S_B/S_T$	$SH_2O_2/S_T$	가교도 $V_s$ mole/g
0	82	2.8	16.2	$3.8 \times 10^{-5}$
$2 \times 10^6$	80	3.3	15.5	$3.9 \times 10^{-5}$
$5 \times 10^6$	79	4.7	15.3	$3.9 \times 10^{-5}$
$8 \times 10^6$	79	5.6	14.5	$4.0 \times 10^{-5}$

700RPM, 50%진폭

$S_T$ : 전유황량

$S_F$ : 유리유황

$SH_2O_2$ :  $H_2O_2$ 로 분해되는 弱한 結合

$S_B$ :  $H_2O_2$ 로 분해되지 않는 結合

〈表 7〉 Carbon 有無에 따른 結合形態의 變化率

結合 S	Carbon black 配 合	Carbon black 없는 配合	비  고
$S_B$	+42%	+60%	진동수 700RPM
$SH_2O_2$	-8%	-11%	진폭 $\pm 25\%$
$S_F$	-36%	-32%	피로회수 $1.6 \times 10^6$

〈表 8〉 HAF,  $CaCO_3$  配合고무의 疲勞에 따른 膨潤架橋濃도의 變化

	N=0	$\frac{\Delta V/V}{N=10^6}$	N=10 <sup>7</sup>	비  고
NR-HAF	0	+17.5	+30	진폭 $\pm 20\%$
NR- $CaCO_3$ (1)	0	+1.6	+3.2	진동수 580RPM
NR- $CaCO_3$ (2)	0	-20	+0.7	

(1) 表面處理 補強性白炭化 CC

一般的으로 疲勞性 問題에 있어 加黃系에 따른 差異는 분명치 않지만 monosulfide가 많은 TT 加黃은 切斷率이 높고 切斷時의 屈曲回數도 적은 傾向을 나타내고 있다. 또한 充填劑 配合고무에서는 充填劑 界面離脫에 原因이 크다고 볼수 있다. 그러므로 加黃系로 볼 때 補強性인 carbon black 配合인 경우 semi EV-system을 利用해서 多少 polysulfide 結合을 갖고 mono 및 disulfide를 갖게하므로 疲勞에 견디는 加黃物을 얻을수 있다.

以上과 같이 加橋形態에 따른 物性에 對하여 記述했으나 加橋形態 및 分布關係를 充分히 검토할 필요가 있는 것이며 여기서는 단순한 試驗을 對象으로 기초연구 結果를 中心한 것이므로 實用配合 및 工場에서 일어나는 問題에는 고무의 多樣性과 複雜性때문에 간단히 판단할수 없고 하나의 기초적인 방법제시임을 切언함니다.

參 考 文 獻

- 1) 山下晋三: 日本ゴム協會誌 40, 881 (1967)
- 2) 北島孫一: 合成ゴム 11, (4) 35 (1969)
- 3) 藤本邦彦: 日本ゴム協會誌 37, 602 (1964)
- 4) 福田正式: 日本ゴム協會誌 42, 737 (1969)
- 5) A. Y. Coran, *Rubber Chem. & Tech.*, No. 3 673 (1964)
- 6) S. D. Gehman, *Rubber Chem. & Tech.*, 42, 659 (1969)