

<기술자료>

가 황 제

본 회 : 기 술 과

가황제는 실제적인 가교 결합을 일으키는 것으로서 가장 중요한 것으로 황, 황생성체, Selenium, Tellurium, Thiuram Disulfide, Peroxide; 금속 산화물, Quinoid Dioxide 및 수지류 등을 들 수 있다.

Selenium, Tellurium; 및 황 생성체에 대하여는 유사하므로 본장에서는 황에 대하여 논술하기로 하겠다.

1. 황

1-1 가황용 황

고무에 있어서 가장 중요한 가황제는 기본적인 황으로서 분말상으로 시판되고 있다.

가황에 적합한 유황은 적어도 99.5%의 순도를 가져야 하고 0.5% 이상의 회분을 포함하여서는 안된다.

또한 유황은 산으로 부터 유리되지 않으면 안된다. 그 이유는 산성분은 일반적으로 가황을 지연시키기 때문이며 따라서 "SO₃"를 포함하는 황화(黃華)는 가황에 이용되지 않는다.

특히 미세 분말의 황은 특수한 요구에 따라 사용되며 보통 70~80 Chancel Degree 정도의 분말도를 갖는 황이 현재 많이 이용되고 있다. 이는 배합물중에서 분산이 잘되기 때문이다.

균일한 가황 및 최적의 기계적 성능을 갖는 가황 고무를 얻기 위하여는 배합고무에서 황이 쉽게 분산되고 균일하게 분산되어야 함은 필요 불가결의 조건이다.

유황의 용해도는 고무의 종류에 따라 다양하여 실온에서 천연고무와 SBR 고무에 비교적 용이하게 용해되지만 입체구조의 Polybutadiene 과 Nitrile 고무에는 잘 용해되지 않는다.

비록 Nitrile 고무에는 거의 용해되지 않지만 대부분의 고무에서 황은 Positive Solubility Coefficient 를 가지며 실제 용해도 문제는 이 용해도 계수에 기인한다.

천연고무, SBR 고무와 특히 Polybutadiene 고무에서는 고무의 온도 상승에 따라 황의 용해도는 증가한다.

고온에서 용해된 황의 양이 실온에서 용해 가능한 양

을 초과 하였을 경우 그 초과된 황은 냉각즉시 과포화 상태의 용액으로 결정화하는 경향이 있어서 제품의 내부 혹은 표면에 결정이 형성되게 된다. 이와같은 결정 형성 속도는 배합 고무의 과포화(over-saturation) 및 고무중의 황의 확산 속도에 따라 좌우된다.

황의 확산 계수(Diffusion const)는 고무의 종류에 따라 다르다.

이와같이 석출현상(Blooming)이 배합 고무의 과포화에 따른다는 사실은 용해된 황의 양을 좌우하는 혼합온도가 대단히 중요함을 나타내고 있다.

가황하지 않은 배합고무에서 황의 석출을 막기 위하여는 황이 가능한한 가장 낮은 온도에서 혼합되어야 한다. 그러나 황의 석출을 일으키는 경향은 혼합온도와 아울러 배합 약품에도 좌우된다. 예를 들면 촉진제 중에서 2Mercaptobenzothiazole 은 황의 석출을 조장하는 것이 발견되었다.

1-2 불용성 유황

유황의 석출을 방지하는 기타 방법으로는 특별히 가공한 소위 불용성황(Insoluble Sulphur)으로 알려진 것을 사용한다.

시판되고 있는 유용한 불용성 황은 2유화탄소(CS₂)에 불용성인 물질을 약 65~95% 정도 함유한다.

2유화탄소에 불용성인 황은 고무에도 불용성이며 따라서 석출되는 경향이 없다. 그러나 불용성 황은 안전성이 없다. 즉 전형적인 가용성 황으로 변화하는 대신에 실온에서는 대단히 느린 속도로 그리고 온도가 상승되었을 경우는 보다 빠른 속도로 다시 석출될 가능성이 있는데 110°C 이상의 온도에서는 10~20분내에 석출현상이 일어난다. 그러므로 불용성 황은 가능한한 가장 낮은 온도에서 저장되지 않으면 안된다. 배합 및 제조과정에서도 저온을 유지하여야 하며 안전하고 가용성인 형태로 변질되는 것을 방지하여야 한다.

만일 불용성 황이 과잉의 높은 온도에서 혼합되었다든가 혹은 배합고무가 장시간 열에 노출되었을 경우에는 그 온도가 비록 변질 온도보다 낮은 상태일지라도

불용성 황의 사용은 의미가 없다.

대부분의 경우에 황의 전사용분을 불용성 황으로 대체할 필요는 없다고 본다. 이는 실온에서 일정양의 황이 고무에 용해되어 석출 현상을 일으키는 경향이 없기 때문이다.

그러므로 실온에서 가용성인 여분의 황에 해당하는 양만큼을 불용성 황으로 대체하면 충분하다. 보통석출방지를 위하여는 진황의 60~70%를 불용성 황으로 대체하면 충분한 효과를 얻을 수 있다고 한다. 불용성황의 변질은 소량의 연소, 취소, 요도 및 일염화 황 혹은 변질 속도를 늦추기 위하여 개발된 소량의 Terpene을 첨가함으로써 안정화시킬 수 있게 되었다.

불용성 황이 배합 고무에 알맞게 분산되었을 경우에도 가황 공정 및 가황고무에 변화를 일으키지 않는다. 그러나 때로는 불용성 황의 불용성은 균일한 분산을 어렵게 한다. 미가황 고무에서 뿐만 아니라 가황고무에서의 어떤 조건하에서도 황 석출이 일어나는 경향이 있다. 가황 고무에서의 석출은 실온에서 가용성인 경우보다 오히려 가황 후에 결합하지 않은 황이 남아있을 경우에 일어날 수 있다. 가황 후에 석출되는 유리 황은 일반적으로 다량의 황이 배합된 잘못된 배합이거나 미가황 상태를 의미한다. 만일 적당량의 유황이 사용되었다면 그 배합 고무는 알맞게 가황될 것이며 유기 촉진제를 사용하였을 경우 황 석출의 위험성은 없을 것이다. 유기 촉진제가 발견되기 이전에 천연고무에서 사용되던 무기촉진제는 가황이 이루어지기 위하여 다량의 황이 필요하였으며 유황의 석출은 언제나 발생하였다. 오늘날에 있어서 황의 석출이 가황 고무에서 일어났다면 Postcuring을 함으로써 극복할 수 있다.

1-3 코로이드 유황

물에 불용성인 모든 분말에서와 같이 황도 라텍스배합에 혼입되기 위하여서는 분산이 잘되지 않으면 안된다. 보통 가황용 황은 분산이 어렵다. 따라서 라텍스에 균일하게 혼입된다는 것은 용이한 일이 아니다. 그러므로 균일한 혼합을 얻고 라텍스 혼합에서 침적을 방지하기 위하여는 코로이드 밀(colloid mill)에서 황을 분쇄하거나 코로이드 황 용액에서 침전을 시켜서 얻어질 수 있는 코로이드 황을 사용하는 것이 현명한 일이라 하겠다.

일주내지 2주동안 볼밀(Ball Mill)에서 분산제와 함께 분쇄하였다 할지라도 가황용 일반 황은 동등한 분산도를 나타낼 수 없다.

배합물에서 코로이드 황이 가지는 효과적인 분산능력은 고무배합에 있어서 대단히 유익하다.

라텍스 제품의 고무상(Rubber Phase)층의 유황은 수용액상(Aquesus phase)에서 보다 비교적 용해력이

적다. 이런 현상은

(가) 배합물에서 고무 및 유황의 분산상(分散相)의 상이

(나) 기계적인 결합부족

(다) 낮은 가공 온도

(라) 비교적 낮은 온도에서 일반적으로 단시간 가황

(마) 응집후에도 유황 입자를 감싸는 분산제의 피막 등으로 인하여 일어난다고 생각된다.

그러므로 라텍스 배합에서 유황의 분산은 응집된 고무상에서의 분산을 좌우한다.

부분적인 과가황을 쉽게 일으키는 비교적 큰 덩어리의 황이 가황고무에 남아있음으로써 노화 성능은 감소되는데 이러한 노화성능은 흔히 일반 가황용 황, 혹은 코로이드황이 사용되었던간에 노화속도 및 노화제품이 나타남으로써 추리가 가능하다.

코로이드 황은 저장 과정에서 재결정화하는 경향이 있기 때문에 시판품은 입자의 성장을 방지하는 첨가제를 포함하는데 습윤제 및 분산제가 특히 재결정화방지제로서 적합함이 알려졌다. 따라서 코로이드 유황은 분산제가 포함된 80%의 순도를 갖는 제품으로서 시판되고 있다. 이러한 제품은 빠르고 충분한 분산이 이루어진다.

1-4 기황고무의 기계적 성능에 미치는 황의 배합비

황의 소요 배합비는 배합처방에 따라 크게 좌우된다. 동일한 배합처방으로 황의 배합비를 높이면 가황도(Degree of vulcanization)는 Optimum Cure에 도달할 때 까지 상승한다. 그러나 이이상 황의 양을 증량할 경우 경도는 계속적으로 상승하지만 전체적인 성능은 저하된다. 이러한 현상은 과잉의 황에 의한 과가류에 기인되는 것으로 인장강도, 신장률 및 반발 탄성이 떨어지서 연결고무와 가죽과 비슷한 에보나이트 상태 사이의 물성으로 되며 동시에 노화성이 저하된다.

뒤에 설명하겠지만 가교 결합에 소요되는 황 원자의 수(數)는 촉진제 및 기타 촉진조제 혹은 지연제의 종류와 사용양에 크게 좌우되기 때문에 모든 가황에 있어서 가장 적합한 결과를 나타내는 황의 배합율을 말하기는 어려우며 거의 배합에 따라 여러가지로 변화한다. 연필고무제품에 있어서는 대략 0.2 내지 5.0부의 황을 사용하는데 정확한 사용량은 촉진제에 따라서 결정된다. 그러나 에보나이트는 황의 증량으로 25~40부가 필요하며 5~25부의 황은 대부분의 경우는 효용성이 없다. 이는 가죽과 같은 제품으로 나쁜 노화성 및 기계적 성능을 갖이기 때문이다.

어떤 주어진 가황도에 대하여 소요되는 황의 양은 촉진제의 사용비율을 높여 줌으로써 감소시킬 수 있으며

여러가지 유리한 결과를 얻을 수 있다.

일반적으로 주어진 가황도를 얻기 위하여 다량의 황이 소요되었다면 노화성은 좋지 못하다.

황의 함량을 감소시킴으로써 노화성능뿐만 아니라 기계적인 성능까지도 개선할 수 있다.

따라서 소량의 황과 비교적 많은 양의 촉진제를 사용하여 만든 가황고무에서는 좋은 Hysteresis 특성 및 영구압축율과 적은 발열 및 환원성을 얻을 수 있다고 본다.

그러나 반대로 피로(疲勞)에 대한 내구성은 저하된다.

저황 가황(Low-sulfur vulcanization)이 점점 제창되고 있기는 하지만 이러한 경향이 아직까지 타이어 공업에서는 그렇게 두드러지게 나타나지는 않고 있다.

2. Selenium 및 Tellurium

주기율표상에서 황에 근접해 있는 Selenium 및 Tellurium 이 가끔 고무 가황을 위하여 유황과 유사하게 사용되는데 이들의 가황력은 유황보다는 약하다. 어떤 경우에는 소량의 Selenium 혹은 Tellurium 이 유황 혹은 Thiuram Tetrasulfide와 같은 유리 황가황 촉진제에 첨가제로서 사용되기도 한다. 따라서 이 경우에는 황의 사용량은 다소 감소될 수 있으며 이와같은 방법으로 제조된 가황고무는 증기 및 열풍에서 특별히 훌륭한 내열성과 높은 모듈러스를 갖는 특징이 있다. 그러나 Selenium 및 Tellurium. 은 이들이 갖는 독성이 있음을 기억해 두지 않으면 안된다.

3. Sulphur Donor

3-1 Thiuram Tetrasulphide, Morpholine 유도체 및 Thioplast

황 원소 이외에 가황 온도에서 황을 방출하는 유기 화합물이 또한 가황제로서 이용될 수 있다.

수년동안 황을 방출하는 유기 화합물에 속하는 것으로 생각되어온 화합물은 Tetramethyl Thiuram Disulphide 이었는데 가황 공정에서 이 화합물을 포함하는 비유황 혼합물에 의하여 은경(銀鏡)이 착색되지 않는 사실로 미루어 보아 이 화합물은 가황 조건하에서 유황을 방출하지 않음을 추측할 수 있다.

Tetramethyl Thiuram Disulphide 와 결합하는 동안에 유황 가교가 형성되는 것을 새로운 분석에서 확인은 되었지만 Thiuram 가황은 비유황 가황과 연관시켜 검토되어야 하겠다. 이에 비하여 Thiuram

tetrasulphide 예를 들면 Di-Petamethylene Thiuram Tetrasulphide 로서 가황하는 공정에서는 유황이 발생함이 확인되었으며 Thiuram Tetrasulphide 는 순수한 Sulphur Donor 라고 생각된다.

그외의 Sulphur Donor 는 Amine Disulphide 류 예를 들면 Dimorpholy Disulphide 와 Benzothiazyl-2-N-Dithiomorpholide 라 생각된다.

또한 Sulphur Donor 와 연관시켜서 소개되지 않았던 안되는 Thioplast 가 있는데 Alkylene Chloride 혹은 Sodium Polyeulphide 와 유사한 화합물과의 반응 생성물이 팽윤에 높은 저항력을 갖는 합성 고무를 만드는 데 실제로 쓰인다.

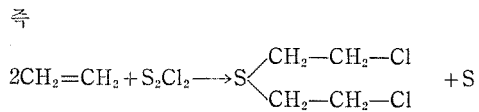
Sulphur Donor 는 가황시에 온도가 상승하면 화합물에 단단히 결합되지 않은 황이 유리되며 이 유리 황은 가교 결합에 소비된다.

Sulphur Donor 를 사용할 경우 미가황 고무에서 황의 석출(Blooming)을 감소시킬 수 있는 잇점이 있다.

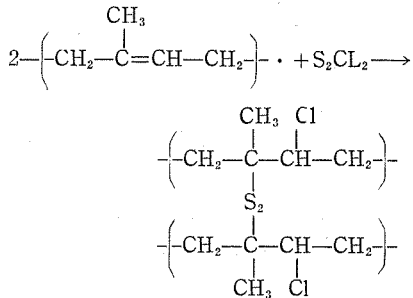
3-2 Sulphur Chloride

가장 오래된 가황제의 하나인 Sulphur Chloride 는 1846 년 초에 발견된 Sulphur Donor 이다.

이 Sulphur Chloride 와 Olefin 과의 반응은 다음과 같은 식에 따라 설명된다.



이 반응방법으로부터 고무분자와의 결합은 다음과 같이 결합할 것으로 미루어 생각할 수 있다.



3-3 기타 가황제

기타 무황 가황제(Sulphurless vulcanizing Agents) 로서는 Peroxide, quinone; quinone dioxime, Bisazo compound, resin, 및 Highly chlorinated compound 등이 있는데 다음 기회에 무황 가황에서 재론하기로 하겠다.

참 고 문 헌

W Hofmann: Vulcanization and Vulcanizing Agents

(끝)