

Prevulcanization Inhibitor (PVI)

유니로알타이어(株)

研究發展技士 韓 明 善

焦化(scorch)는 早期加硫化的 현상을 말하며 配合 고무가 加工工程 中 갑자기 굳어지는 狀態로써 고무 및 타이어 工場에서 흔히 부딪치는 重要問題의 하나인 것이다. 工場規模가 크고 多量の 고무를 高溫高速下에서 加工하여야 할 境遇焦化問題는 加重하나 이 問題는 工場의 規模에 關係없이 恒常 存在한다. 焦化問題가 全然 없다는 것은 어떤 고무製品을 加硫하는데 必要以上の 時間을 드린다는 것을 뜻하며 이는 곧 高價의 加硫裝備 및 加熱水(또는 過飽和水蒸氣)의 浪費를 뜻하는 것이다. 理想的으로 말하면 加工工程을 거쳐 型에 넣은 고무는 時間遲延없이 加硫가 始作되고 短時間內에 加硫가 完了되어야 하지만 加工工程中에는 고무를 焦化없이 安全하게 다룰 수 있어야 한다.

이와 같은 目的을 達成하기 위하여 配合技術者는 고무의 種類, 加工裝備(tuber calender 등)의 操業條件 加硫要件等に 應하여 適切한 加硫促進劑(accelerator) 活性劑(activator) 및 遲延劑(retarder)를 選擇使用하는 것이다. 그런데 各種의 遲延促進劑(delayed action accelerator)의 發展이 焦化調節에 功獻한 바가 크고 상당한 成果를 올린 것은 事實이나 遲延劑自體의 發展은 微微한 狀態이며 現存하는 數種의 遲延劑들은 遲延效果가 적고 加硫화고무의 物性에 影響을 준다는 短點이 있다.

數年前 Monsanto 會社에서 發明하여 近來에는 商品化에까지 이른 Santogard PVI라는 物質은 놀라우리 만큼 效果의인 遲延劑이다. PVI는 Prevulcanization Inhibitor의 略字이며 그리니 早期加硫防止劑를 뜻하고 化學名은 N-Cyclohexylthiophthalimide[C₆H₄(CO₂)NSC₆H₁₁]이다.

고무의 加硫反應에서의 PVI의 役割에 關한 化學反應機構의 檢討를 한 論文이 이미 發表되어 있으므로 (R.I. Leib et al., Rubber Chemistry and Technology, Vol. 43, No. 5, 1188(1970)) 理論的인 檢討를 要하는 讀者에게는 該論文參照를 期待하며 여기서는 主로 PVI의 使用例 및 效果에 關하여 Monsanto 會社가 발표한 技術會報를 基準해서 檢討해 보기로 한다.

遲延劑 PVI의 特徵을 알아 보기 위해 製造會社인

Monsanto가 主張하는 PVI의 長點들을 列擧해 보면 다음과 같다.

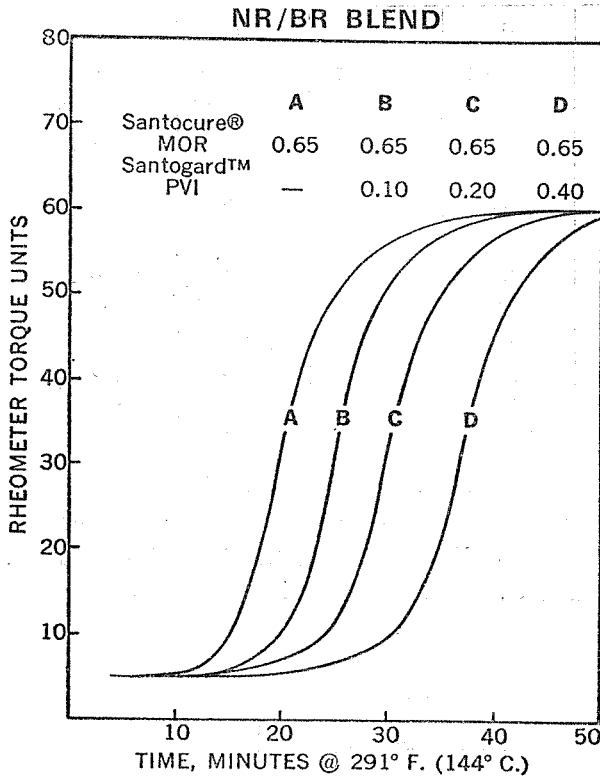
1. 加硫反應 및 加硫화고무에 거의 影響을 주지 않고 操業安全을 期할 수 있다.
2. 不利한 副作用, 即 氣泡形成 또는 感染(staining)의 憂慮가 없다.
3. 各種의 고무에 使用될 수 있고 大部分의 Sulfenamide 및 Benzothiazole 계통의 促進劑, 그리고 廣範圍한 其他 配合原料와 安全하게 併用할수 있으며 作用이 活潑하다.
4. 未加硫 配合고무의 貯藏期間을 크게 延長시킴으로 그 浪費를 最小限으로 減小할 수 있다.
5. 不安定 配合고무를 改良할 수 있다.
6. 在來에는 使用이 不可能하든 激烈한 活性劑들을 使用할 수 있음으로 加硫反應速度를 增加시킬 수 있으며 따라서 生産性 向上을 期할 수 있다.
7. 焦化遲延을 正確히 統制할 수 있으며 Calendering Tubing 등의 操業溫度 및 速度를 높일 수 있으므로 工場操業裝備의 生産率向上을 期할 수 있다.

위에 적은 長點들을 要約해 보면 結局 PVI는 그 適用範圍가 넓은 遲延劑로서 加硫화고무의 物性を 變化시키지 없이 優秀한 遲延效果를 發揮함으로써 그 使用價値가 크다는 것이다.

이제 PVI의 使用例를 들어 그 特徵을 檢討해 본다. 첫 例는 OTR(Off-The-Road) 타이어 Tread의 基本 레시피(Recipe)라고도 볼 수 있는 생고무/cis-BR의 境遇이다.

Smoked Sheets	75.0
Polybutadiene	25.0
ISAF Carbon Black	45.0
Zinc Oxide	3.0
Stearic Acid	2.0
Aromatic Oil	5.0
Santoflex® 13	2.0
Santocure® MOR	0.65
Sulfur	1.75
Santogard™ PVI	Variable

이 예는 加硫速度가 比較的 느린 Santocure MOR (N-Oxydiethylene-benzothiazole-2-Sulfenamide)을 使用했기 때문에 焦化遲延效果(Mooney Scorch로 測定)가 뛰어나게 顯著하다. 여기서 注目할만한 事實들은 PVI가 고무의 加硫速度 自體에는 전혀 影響을 주지 않는다는 것 (Rheometer 曲線의 上昇部分의 끝이 모두 같음)과 PVI의 添加가 加硫化 고무의 物性에 影響을 주지 않는다는 것이며 고무를 一定期間 동안 加熱老化한 後에 物性を 測定해도 그 影響이 나타나지 않는다. 類似한 結果를 加油 SBR(Oil Extended SBR)의 境遇에도 얻을 수 있다는 것을 다음 例가 보여준다.

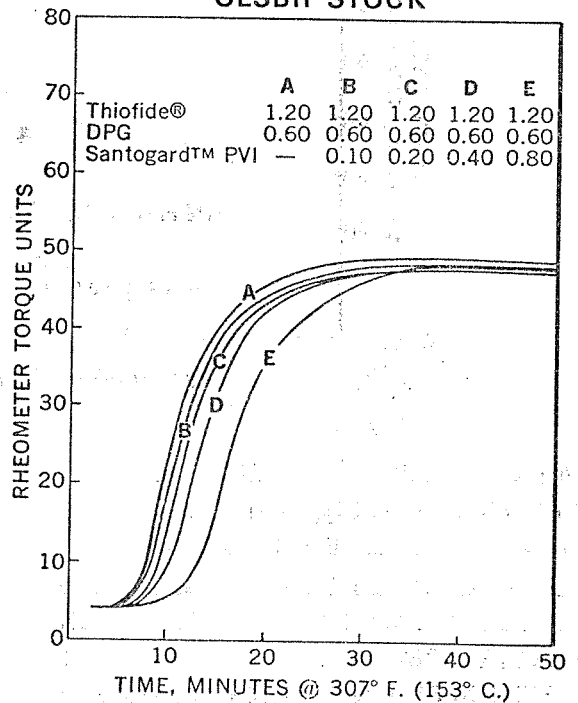


OESBR 1712	137.5
ISAF Carbon Black	65.0
Zinc Oxide	3.0
Stearic Acid	1.0
Aromatic Oil	1.5
Santoflex® 13	2.0
Thiofide®	1.2
DPG	0.6
Santogard™ PVI	Variable
Sulfur	Variable

NR/BR BLEND

	A	B	C	D
Santogard™ PVI	—	0.1	0.2	0.4
Mooney Scorch @ 250° F. (121° C) t ₅ minutes	41.9	60.0	73.8	98.7
Mooney Scorch @ 275° F. (135° C) t ₅ minutes	17.8	23.0	28.0	37.6
Physical Properties: Cured @ 291° F (144° C) Cure Time, minutes	45	50	50	55
Shore A Hardness	58	59	60	58
300% Modulus, lb/in ² kg/cm ²	1,700 / 120	1,800 / 126	1,700 / 120	1,720 / 121
U.T.S., lb/in ² kg/cm ²	3,800 / 267	4,000 / 281	3,900 / 274	3,900 / 274
U.E., %	570	550	560	580
Goodrich Flexometer, ΔT° C.	28	28	28	30
Aged 48 hrs. @ 212° F (100° C) U.T.S., lb/in ² kg/cm ²	2,100 / 148	2,100 / 148	2,200 / 155	2,300 / 155
U.E., %	280	290	290	300

OESBR STOCK

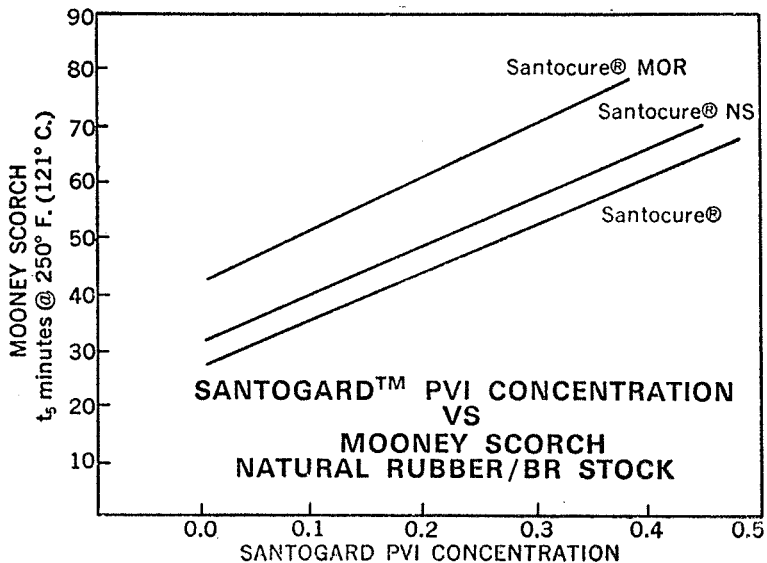


OESBR STOCK

	A	B	C	D	E
Santogard™ PVI	—	0, 1	0, 2	0, 4	0, 8
Sulfur	2, 00	2, 02	2, 04	2, 08	2, 16
Mooney Scorch @ 275° F (135° C) t ₅ minutes	11, 3	11, 9	12, 7	14, 2	21, 7
Physical Properties: Gured @ 307° F (153° C) Cure Time, minutes	30	30	30	30	30
Shore A Hardness	55	55	55	55	55
300% Modulus, lb/in ²	1, 040	1, 070	1, 100	1, 050	1, 130
kg/cm ²	73	75	77	74	79
U.T.S., lb/in ²	3, 200	3, 300	3, 300	3, 400	3, 300
kg/cm ²	225	232	232	239	232
U.E., %	610	610	620	650	680

이 예에서는 少量의 硫黃調整이 되어 있는데 여기서도 0.4 以上の PVI 添加로 상당한 焦化遲延을 할 수 있다는 것을 알 수 있다. 위 예에서 使用한 促進劑는 Thiofide (Benzothiazyl-disulfide; MBTS)인데 Santoc-

ure(N-Cyclohexyl-benzothiazole-2-sulfenamide CBS) 나 Santocure NS(N-tert-Butylbenzothiazole-2-sulfenamide, S. N. S)을 使用하는 境遇에도 PVI의 焦化遲延效果가 크다는 것을 아래 圖表에서 알 수 있다.



在來로부터 使用되어 온 遲延劑의 代表的인 것은 NDPA (N-Nitrosodiphenylamine)이며 그밖에 salicylic acid, benzoic acid, phthalic anhydride 등이 使用되어 왔는데 이들은 모두 遲延效果가 적고 加硫化고무의 物性を 變化시킨다는 短點이 있다. 特히酸性物質의 添加가 加硫速度를 增加시킨다는 것은 널리 알려진 사실이다. PVI와 NDPA의 使用을 比較해 보면 다음과 같다.

Smoked Sheets	100.0
ISAF Carbon Black	45.0
Zinc Oxide	3.0
Stearic Acid	2.0
Santoflex® 77	2.0
Aromatic Oil	5.0
Santocure® MOR	0.5
Sulfur	2.5

NR STOCK

	A	B	C
Santogard™ PVI	—	—	0.25
NDPA	—	1.0	—
Mooney Scorch @ 250°F (121°C) t ₅ minutes	25.3	32.3	40.4
Physical Properties: Cured @ 241°F(144°C)			
Cure Time, minutes	40	40	40
Shore A Hardness	58	60	58
300% Modulus, lb/in ²	1,800	2,030	1,830
kg/cm ²	126	143	128
U.T.S., lb/in ²	4,100	4,300	4,100
kg/cm ²	280	303	280
U.E., %	560	570	570

또한 PVI와 在來의 지延劑들을 앞서 引用한 加油 SBR 레서피에 使用했을 境遇를 比較해 보면 다음과

같다.

지금까지 檢討한 例들을 綜合해 보면 PVI는 最小限 우리가 흔히 使用하는 생고무, SBR, Cis-BR 등을 Thiazole 또는 Sulfenamide 系統의 促進劑로 加硫할 境遇 極히 効果의으로 焦化를 遲延시킨다는 것을 알 수 있다. 따라서 이 物質은 타이어製造에 從事하는 配合技術者에게는 貴重한 새로운 原料이며 그의 使用으로 오는 副作用이 거의 없다는 事實은 必要量의 PVI를 손쉽게 配合할 수 있다는 것을 말한다. 그리고 未加硫 고무의 貯藏性向上 또는 超活性劑(ultra-activator)를 利用한 加硫時間의 短縮等 여기서 例들지 않은 其他方面에의 應用도 最小限의 實驗과 試驗을 通하여 達成할 수 있다. (끝)

參考文獻

Monsanto Technical Bulletin O/RC 19.

OESBR STOCK

	A	B	C	D	E	F
Phthalic Anhydride	—	1.00	—	—	—	—
Salicylic Acid	—	—	1.00	—	—	—
NDPA	—	—	—	1.00	—	—
Santogard™ PVI	—	—	—	—	0.20	0.40
Mooney Scorch @ 275°F(135°C) t ₅ minutes	22.7	20.4	18.5	23.3	30.0	37.0
Rheometer @ 307°F(153°C) T ₂ , minutes	11.0	9.3	8.3	11.0	13.0	15.0
T ₉₀ , minutes	27.0	29.3	26.6	28.7	28.2	33.3
Maximum Torque, in lbs	51.4	48.3	53.3	50.4	51.0	50.8
Physical Properties: Cured @ 307°F (153°C) Cure Time, minutes	55	55	55	55	55	55
Shore-A Hardness.	58	60	58	57	58	58
300% Modulus, lb/in ²	1,520	1,340	1,450	1,500	1,500	1,480
kg/cm ²	107	94	102	106	106	104
U.E., %	540	590	560	530	530	550

<經營金言>

精神이 健全해야 身體도 健全하다

「健全한 精神은 健全한 身體에 머문다」란 유명한 格言이 있다. 옳은 이야기이나 나는 오히려 그내용이 거꾸로 되는 것이 좋지 않을까 생각 한다.

心身醫學의 「윌프」教授 夫妻의 「툼의 實驗」이란 것이 있다. 「툼」이란 少年이 「食道의 障礙」때문에 배에 구멍을 뚫어, 食物을 직접 胃에 흘려 들게 했다.

그는 이런상태에서 中年까지 살았다. 그 사이에 醫師는 人間의 感情의 움직임이 胃에 어떠한 變化를 주는가를 外部에서 관찰할 수가 있었다.

몸이 興奮하든지 긴장하면 胃의 運動이나 胃의 分泌가 높아 진다. 반대로 낙담하든지 無氣力하게 되면 胃의 운동이나 胃의 分泌도 낮아 진다.

이것이 실험에 의해 發見된 것이다 日本말로는 몸이 아픈 것을 「病氣」라고 하는데 그 文字를 보아도 「氣를 앓는 것」이다. 즉 「病은 氣에서」 생긴다는 뜻이며 여기서 氣란 精神을 말한다.

「健全한 身體는 健全한 精神의 所産」이라고 표현하고 싶다. <土光敏夫著「經營의 行動指針」에서>