

고무의 架橋劑의 種類와 그 作用

徐 源 東*

黃을 架橋劑로 하여 고무加黃法이 發明된 이래 架橋劑에 의한 加黃法이 20여 가지에 달하며 架橋劑의 종류도 유기 및 무기 화합물을 합하면 수 10여종에 이르고 있다. 그러나 근래에는 黃이 아닌 架橋劑를 써서 고무分子間에 化學結合을 갖게 하는 方法 또는 配合藥品을 쓰지 않고 γ 線과 같은 放射線을 放射하여서 고무分子間에 架橋가 生成되는 것도 加黃이라고 볼 수 있다.

또 加黃고무는 架橋의 구조 및 밀도에 따라 物理的 및 力學的성질이 크게 달라질 수도 있다. 그러므로 加黃體를 만들려고 할 때에는 彈性物質, 架橋系 및 加工條件을 잘 고려하여 선택하여야 한다.

黃-加黃系는 보통 모노, 디이 및 폴리-黃化物架橋가 유기과산화물 또는 방사선조사(照射)時에는 탄소-탄소結合등이 생기게 된다. 그러면 現在까지 알려진 架橋劑의 종류 및 이들을 사용하여 만든 加黃體의 架橋구조와 이들에 의하여 만들어진 것들은 一般用 고무 및 特殊用 고무中에서 가장 多量으로 使用되며 가장 오래된 고무는 天然고무를 비롯하여 Diene系의 合成고무로써 이들을 열거 하면 다음과 같다.

1) 活性黃을 生成하는 架橋劑

一般的으로 유기황화합물이며 고무配合에서 粉末인 黃을 使用하는 것 보다는 Scorch 또는 Blooming에 對하여서 안전하고 내열노화성인 고무加黃體를 만든다는 점에서 有利하나 엄격한 뜻에서는 無黃加黃劑는 아니다. 또 이들은 促進劑를 併用하여야 되는 것과 단독으로도 充分히 加黃效果를 나타내는 것 두가지로 나눌 수 있다.

ㄱ) 促進劑가 필요로 되는 것.

- ① morpholine disulfide
- ② alkylphenol disulfide
- ③ Organic thioplasts

ㄴ) 단독으로도 加黃效果를 나타내는 것.

① 促進劑: TT, TET, TTSE, TTTE, MDB.

以上 ㄴ)의 ①에 속하는 것들은 모두 하나의 化合物內에 두개 또는 그 이상의 黃分子를 含有하고 있는 化合物들이다. 이들의 加黃劑만 써서 만든 加黃體는 일반적으로 내열 노화성이 좋고 압축영구줄음율이 낮은 性質을 부여하나 내굴곡성은 좋지 못하다.

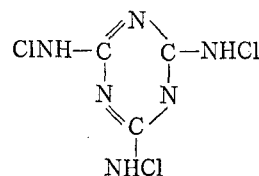
2) 유기과산화물 以外的의 二官能性 및 多官能性作用基를 가지는 架橋劑

근래에는 EPM, EPDM, Hypalon, Acryl고무 등 Diene系 고무와는 여러 각도에서 다른 새로운 고무 彈性體가 出現함에 따라서 새로운 架橋系가 많이 연구되고 또는 실용 단계에 도달한 것도 있다.

이들의 예를 들기전에 이들의 성질을 說明하면 유기과산화물을 쓰는 것과는 달리 作用基의 活性을 利用하여 고무分子間에 架橋를 形成한다. 이들의 예를 들면 아래와 같은 것 들이 있다.

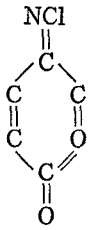
① Trichloromethane Sulfonyl Chloride: Cl, CSO₂Cl

② Trichloromelamine

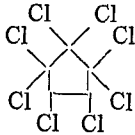


③ Quinone-N-Chlorimide

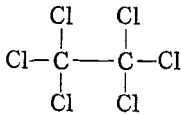
* 慶熙大學校 大學院 化工科



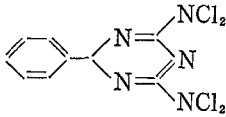
㉔ Octachlorocyclopentene



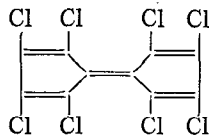
㉕ Hexachloro ethane



㉖ N,N,N',N'-Tetrachlorobenzo guanamine



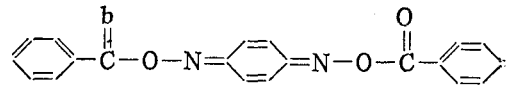
㉗ Perchlorofluralene



㉘ Quinone dioxime



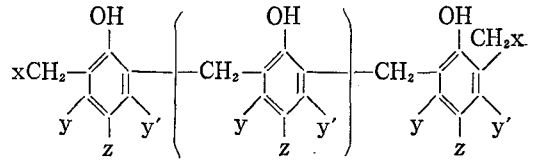
㉙ P-P'-Dibenzoyl quinone dioxime



3) 合成樹脂 架橋劑

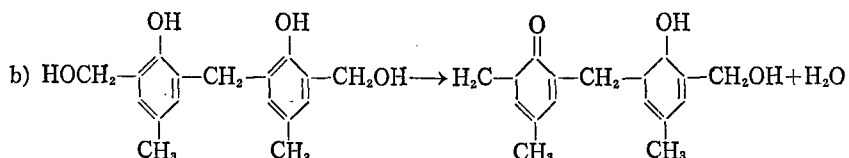
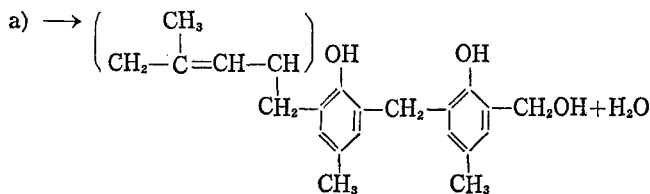
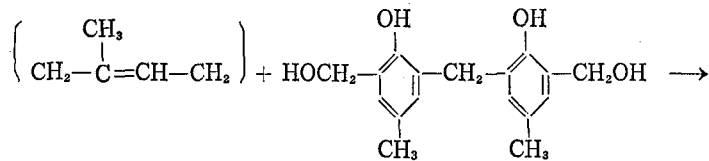
주로 IIR에 적용되며 Methylol기를 7~10% 含有하는 Alkylphenol 또는 Halogen化 Phenol의 Formaldehyde와의 축합중합체로서 가교제 이외에 점착제로도 사용된다. 이들을 사용할 때에는 Halogen을 含有하는 重合體(CR, Hypalon 등) 또는 무기할로젠化合物이 존재하여야만 한다. 그러므로 이들을 사용할 때에는 무기할로젠화합물 2phr 加黃溫度는 160°C 以上이 필요하다.

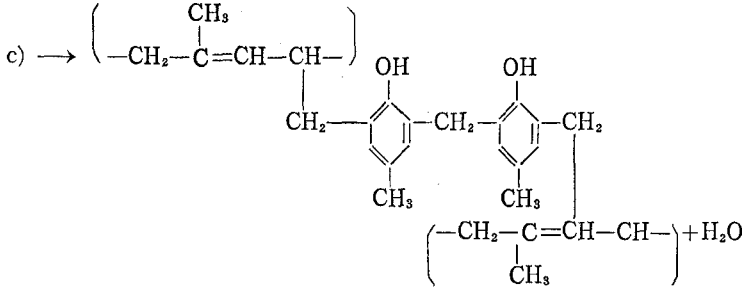
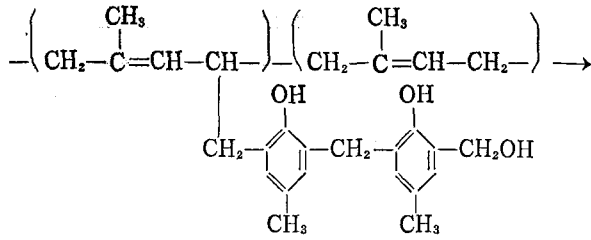
여기에 Polymethylol 페놀수지를 架橋劑로 사용하였을 때의 가교기구를 고찰하면 아래와 같다. 즉 P-quinone dioxime 또는 수지를 Butyl Rubber에 가교제로 소량 첨가하면 그의 加黃體의 내열 및 고온특성이 현저하게 좋아지며 di 혹은 Polymethylol phenol이며 그의 基本型은 아래와 같다.



여기서 $\begin{cases} n=0, 1, 2, 3, 4 \dots n \\ x=OH, \text{ halogen} \\ y, y'=H, \text{ Hydrocarbon residue} \\ z=\text{Hydrocarbon residue, halogen이다.} \end{cases}$

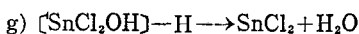
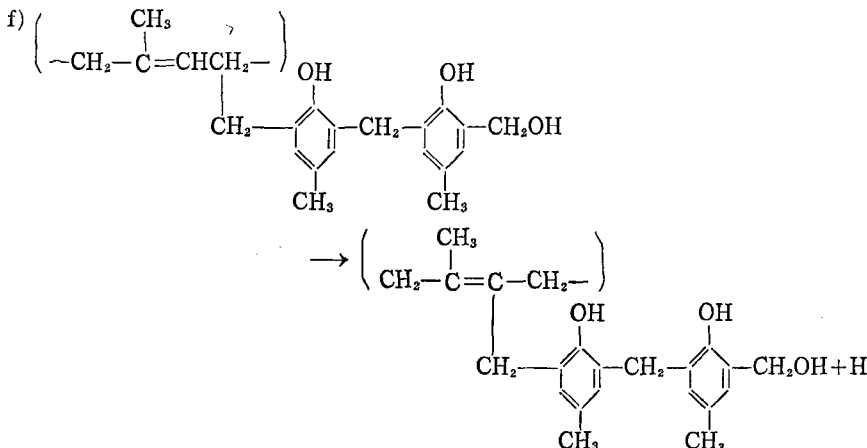
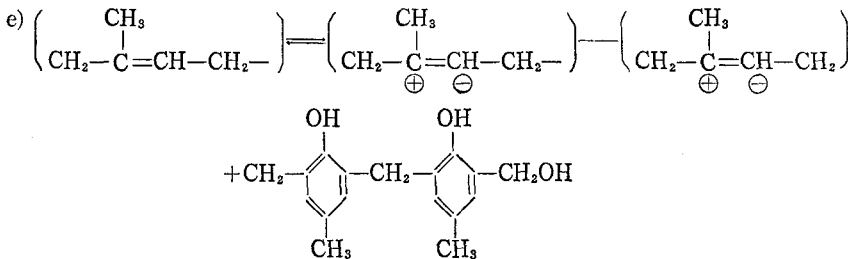
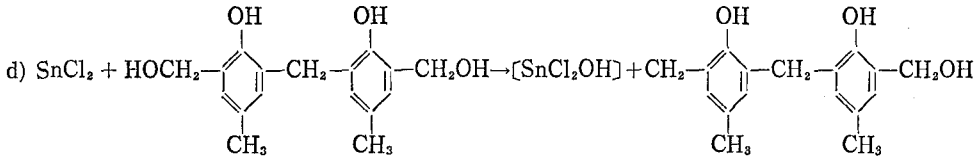
이와 같이 中間生成體인 O-Quinoide 구조를 거쳐 물分子를 빼어버리면서 아래와 같은 反應式을 完成시킨다고 볼 수 있다.





以上과 같은 것들은 Butyl Rubber를 加黃하는데 있어서의 方法을 제시하였을 뿐 실제로 加黃속도면에서 볼때는 不完全하였기 때문에 아연화 혹은 스테아릭 아연이 존재할 때에는 特別 有效하다는 것을 알게 되었다. 그러나 이 方法도 完全한 것은 못되어 다음과 같

은 금속 燻化물이 發見됨으로써 획기적인 발전을 보게 되었다. 즉 가장 有效한 燻化물 금속은 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 HCl +Sodium Zeolite등이다. 특히 이들은 아래의 d-g式에서 보는 것과 같이 그 反應이 Friedel-Craft 反應과 同一한 점이 많이 있다.



그러므로 a)式은 d-g式을 結果적으로 표현한 것이다.

여기서 보던 수지가 2중결합을 한 탄소원자 및 α -Methylene基의 탄소원자 사이에 가교 결합이 이루어

질 것이라고 생각할 수 있다.

4) 유기과산화물과 同時에 使用하는 보조용 共架橋劑(CO-agents)

이 가교제는 2중 결합이 없는 彈性體의 가교제이며 EPM에 있어서 이 共架橋劑를 사용함으로써 가교효과가 상당히 증대되면서 加黃體의 物理的 성질이 개선된다.

- ㉠ Maleic anhydride
- ㉡ Quinone dioxime
- ㉢ Dinitrobenzene
- ㉣ Divinylbenzene
- ㉤ Triallyl cyanurate
- ㉥ Divinyl aldipate
- ㉦ Diallylphtolate
- ㉧ Triallylconitate
- ㉨ Divinylmelamine
- ㉩ Itaconic acid
- ㉪ Ethylene glycol acrylate

이상의 化合物中에서 산성물질로는 鉛丹(Pb₃O₄) 또는 促進劑 DM을 使用한다. 이 가교제로 IIR 加黃體는 황가황계에 의하여 만들어진 가황체에 비하여 인장강도는 떨어지나 내열성이나 내오존성이 크게 좋아지나 착색성이 있는 것이 결점으로 지적된다. 그러나 이 경우에 소량의 黃을 併用하면 내열성 내후성 및 내오존성이 더욱 좋아지며 영구압축률음율이 낮은 加黃體를 만들 수가 있다.

특히 Dinitroso 化合物中에서 工業적으로 많이 利用되는 것으로는 N-methyl-N, 4-dinitroso aniline 및 Poly-p-dinitroso benzene이 있다. 이들은 주로 IIR에 使用되며 열처리 효과를 증대시키는 作用을 하나 架橋劑로써의 效果는 약하게 되며 인장강도 인장율력등도 향상되고 내한성도 향상시킬 수 있다.

5) Polyamine類 架橋劑

ㄱ) 일급 또는 이급 지방족 Polyamine

- ① Ethylene diamine

- ② Hexamethylene diamine
- ③ Triethylene tetramine
- ④ Tetraethylene Pentamone
- ⑤ Triethyl trimethylene triamine

ㄴ) 기타의 Polyamine

- ① Hexamethylene diaminecarbamate
- ② Ethylene daminocarbamate
- ③ N, N'-dicinamilidene-1, 6-Hexadiazine

以上에서 紹介한 약품들은 주로 불소고무 또는 아크릴 고무에 使用되며 최근에는 Halogen Butyl, 염소화 폴리이틸렌 에도 利用된다. 이들의 使用량을 예로들면 弗素고무 Kel-F는 ㄱ)項의 Amine을 1.5~6phr 使用하면 充分히 加黃할 수 있으며 아크릴고무의 경우에는 ㄱ)項의 Amine을 1.5~3phr와 0.5phr의 黃을 加하면 加黃고무의 내열성이 좋아지며 염소화 Poleyethylene은 ㄱ)項 및 ㄴ)項의 藥品을 모두 使用할 수 있으나 ㄴ)項에 의한 加黃體는 압축영구률음율이 크게 향상된다.

多官能性 Amine은 tetraethylene tetramine에 의한 加黃은 引張應力, 引張強度가 크며 압축영구률음율이 적은 우수한 加黃體를 만든다. 이 외에도 弗素고무 Kal-F用 또는 Uretan用 架橋劑가 있으나 이들에 對하여는 참고문헌을 참조하면 알 수 있을 것이다.

참고 문헌

- 1) 箕浦有二, 日本고무협회지, 48, No.5, p.257 (1975)
- 2) 金子秀男, Polymer Friends. 12, No.1. p.33 (1975)
- 3) 白南哲, 고무공학회지 10, No.1(1975)
- 4) ゴム技術の ABC, p.76(1973)
- 5) The Applied Science of Rubber, W.J.S. Nautaned. Edward Arnold London(1961)
- 6) Cuneen, J.I.J. Appl. Chem, 2, 353(1952)
- 7) Flory, P.J.J. Polymer Sci, 4, 435(1949)
- 8) Gee, G.J. Polymer Sci 2, 451(1947)

正會員 會費 納付를 부탁드립니다

今年度 正會員 會費는 3,000원으로 決定하였습니다. 會費納入은 3月末日까지 이오니 期日內에 納入하여 주시기를 바랍니다. 過年度 未納分이 있는 會員은 아울러 納入하여 주십시오. "고무學會誌" 第13卷 第1號에 對替口座用紙를 添付하였습니다.