

고무의 架橋反應

日本 攝南大學 教養科

劍 實 夫

1. 序(Chronological Descriptions)

고무의 架橋反應은 硫黃加硫에 限해서도 周知하는 바와 같이 炭化水素以外에 最少限 架橋劑인 硫黃, 加硫促進劑, 加硫促進助劑가 必要하다. 炭化水素의 化學構造의 變化가 架橋의 化學이지만 그곳에 이르기 까지 各種添加劑의 相互作用은 複雜하며 또한 炭化水素 및 添加劑에 일어난 化學變化는 微小하며 또 加硫時間과 함께 變化하므로 化學的인 檢出, 確認, 定量은 宏壯히 困難하다.

Farmer가 고무炭化水素의 모델로서 디히드로 밀센(DHM)을 使用하여 加硫 反應을 有機化學的으로 研究한 以來, 架橋反應의 化學은 顯著히 進歩를했다. Farmer의 結果는 一言以蔽之 하면 酸化反應의 類推로부터 라디칼 反應이다 라고 했다¹⁾.

劍等은 고무炭化水素의 모델로서 디페닐 메탄(DPM)을 使用하여 硫黃單獨과의 反應²⁾ 및 加硫促進劑, 促進助劑를 加한 反應을 動力學的으로 研究했다³⁾⁴⁾.

結論을 簡單하게 말할것 같으면 反應의 第一段階는 160°C 以上の 溫度에 있어서의 S₈環의 開裂이며 그 以後는 DPM의 化學反應性으로부터 보아서 라디칼反應이다.

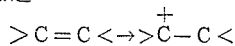
또 아민은 S₈環을 이온的으로 開裂하고, 加硫促進劑와 加硫促進助劑는 S₈環의 開裂에 寄與했다⁵⁾⁶⁾.

Farmer의 死後 같은 BRPRA(現在의 MRPRA)의 Bateman등은 DHM과 硫黃의 反應을 한층더 다시하여⁷⁾⁸⁾ 이온反應이라고 하는 結論을 얻었다. 이것은 實驗化學 手段의 進歩(分子蒸溜와 赤外線吸收 스펙틀)에 依해서 生成物의 構造와 組成을 다시 했기때문이다.

다. 여기서 重要한것은 DHM과 硫黃單의 反應의 경우, 이온連鎖反應의 遞傳體는 persulfonium 카치온이었던 것이 酸化亞鉛과 스테아린酸이 存在하면 遞傳體는 persulfenyl 아니온으로되며 反應은 親核反應(Nucleophilic Reaction)으로 되는 事實이다. 치아졸系 加硫促進劑의 아니온, 아민, 디치오칼바민酸 金屬鹽, 키산 토젠酸鹽, 치우람類도 同樣으로 親核試劑로서 作用하여 反應을 促進하고 또 S₈環의 開裂도 行한다⁹⁾¹⁰⁾.

S₈環, 또는 有機硫黃化合物이 親核試劑와 反應하기 쉽다고하는 有機化學의 領域에서 잘 알려진 事實과¹¹⁾ 對應해서 Bateman의 思考法은 널리 받아들여지게 되었다.

以上 要컨데 架橋反應(이 境遇 硫黃加硫)은 이온反應이나 라디칼 反應이나 하는點이며 이것은 硫黃加硫에 關한限 永久히 論爭의 的일것이다. Bateman등이 使用한 모델인 DHM은 NR의 基本單位인 이소프렌의 二量體이며 DHM과 硫黃單의 反應에선 140°C로부터 兩者의 反應이 일어나는 事實로부터 DHM의 二重結合의 勵起



에 依해서 S₈環의 親核反應에 依한 開裂이 일어나는 것일 것이다.

이에 反해서 劍이 使用한 DPM에선 160°C 以上이 아닐것 같으면 硫黃과의 反應이 안일어나는 점으로부터 于先 S₈環이 開裂하여 생긴 'S₂'가 DPM과 라디칼 反應한다고 解釋된다. DPM의 경우 라디칼의 條件의 場에서 行해지며 DHM에선 이온的인 條件의 場에서 行해졌던것이다.

다음의 2.에선 實際의 고무의 架橋가 이온反應인가 라디칼 反應인가를 論하고 以下の 章에선 最近의 架橋의 化學的 研究의 結果에 對해서 말해보겠다.

2. 架橋生成의 化學反應(라디칼反應인가 이온反應인가)

向者 Shelton 등은 硫黃加硫反應에 라디칼捕捉劑를 添加하여 그 response로부터 다음의 結果를 얻었다¹⁰⁾. 고무 硫黃단의 反應은 이온反應이며 DPG를 包含해서 아민系 加硫促進劑를 使用한 경우도同様, 이온反應이다. 이에反해서 過酸化물架橋와 放射線 架橋의 경우는 明白히 라디칼反應이다. 過酸化물 架橋에 對해서는 劍의 總說¹¹⁾을 參照하기 바란다.

放射線照射의 경우 一次過程으로써 이온勵起分子를 發生하나 이들은 短命이며 라디칼에 轉移한것이 結局反應에 關與한다. 그래서 通常의 反應條件에선 라디칼反應으로된다¹²⁾.

問題로 되는것은 치아졸系 또는 치우람系 加硫促進劑 및 酸化亞鉛등의 加硫 促進助劑의 存在下의 架橋反應이 라디칼反應이거나 이온反應이거나이다. 1960年前 半까지의 치우람 加硫의 研究 (Scheele, Craig, Dogadkin의 라디칼理論, Berilacqua의 理論, NRPA의 이온說)에 對해서는 劍의 總說이 있으니 參照바란다¹³⁾.

Shelton 등은 라디칼 捕捉劑의 response로부터 結論을 얻고자 했으나 Manik 등은 디크릴 펠옥시드(DCP)에 依한 NR의 加硫를 行하고 DCP 以外에 硫黃, 치아졸系 加硫促進劑, 酸化亞鉛을 順次로 加해서 이들의 反應을 DCP單獨의 경우와 比較하고 未反應 DCP, 遊離硫黃, 架橋密度등을 比較 檢討했다¹⁴⁾. 그結果 MBT 또는 MBT의 亞鉛鹽에 依한 NR의 硫黃促進加硫는 라디칼 機構로 進行된다고한다.

그 理由는 두個의 라디칼源(DCP와 促進劑)으로부터 發生한 라디칼 相互의 結合에 依해서 架橋反應이 阻害되기 때문이었다.

이에反해서 MBT, 酸化亞鉛, 스테아린酸의 存在에선 라디칼의인 DCP加硫와는 全然 別個로 이온反應이 일어남을 結論했다. 同様の 結論을 카아본블랙 充填 NR로 얻고있다¹⁵⁾.

같은 手法를 N-시크로 핵실-2- 벤조치아졸 슬렌아미드(CBS)에 써서 CBS만으로서는 라디칼 機構로 進行되나 酸化亞鉛, 스테아린酸의 存在下에선 架橋의 進行은 DCP架橋의 additive이며 最初의 CBS인 MBT와 아민에의 分解는 라디칼의이라 하더라도 그 以降의 架橋生成은 인온의이라고 했다. 그리고 MBT-아민-硫黃의 사이에 3章에서 말하는 錯體의 生成을 생각했다¹⁶⁾.

이 錯體는 뒤에 말 하는것처럼 NRPA의 Bateman 등의 생각에 依한다.

NR-치우람加硫, NR-硫黃-치우람 促進加硫에 全然 같은 手法를 使用하여 TMTD-NR 加硫와 TMTD-硫黃-NR 促進加硫는 함께 라디칼의인테 反해 TMTD-NR-ZnO系와 TMTD-硫黃-NR-ZnO-스테아린 酸系에선 이온反應이란것을 結論하고있다. ZnO의 存在로 反應의 態樣이 變하며 反應이 速해지는 理由로서는 NRPA의 이온說¹³⁾을 취하고있다¹⁷⁾.

Wolfe, Jr. 등은 시크로핵산과 硫黃과의 140°C의 反應生成物을 LiAlH₄(리튬, 알루미늄, 히드라드)로 還元해서 가스크로 마트그라피와 質量分析器를 使用해서 分析했다¹⁸⁾, 시크로핵산과 硫黃 單의 反應의 主生成物은 還元後, 시스-1,2-시크로 핵산디치올인데反해 酸化亞鉛이 存在하면 트란스-1,2-핵산디치올 이었다. 酸化亞鉛의 不在下에선 反應은 라디칼의으로 進行하며 persulfenyl라디칼은 하이드로 펠술피이드로 되며 시크로핵산에 이온的으로付加한다. 이 코우스는 前者 말한 Farmer의것과 一致 한다. 酸化亞鉛의 存在下에선 그 不在의境遇와 比較해서 反應生成物의 種類가 相異하며 또 反應生成物의 量이 增大 하므로 라디칼反應을 抑制해서 이온反應이 旺盛해진다고 했다.

Wolfe, Jr.은¹⁹⁾ 同様の 手法에 依하여 시크로핵산과 TMTD(테트라메칠 치우람 디술피드) 또는 TMTM(테트라메칠 치우람 모노술피드)는 酸化亞鉛의 不在下에선 라디칼의으로 反應하며 디메칠 디치오칼바민酸의 亞鉛鹽은 시크로핵산과 硫黃의 反應을 이온的으로 進行시킨다고 말하고있다.

3. 硫黃과 加硫促進劑, 加硫 促進助劑와의 錯體(perthio zinc mercaptide complex)

實際의 促進加硫에 있어서는 促進劑의 타일에 依해 加硫의 遲速이나 架橋의 타일이 相異함은 周知의 事實이다. Monsanto 一派는 슬렌아미드型 促進劑의 遲延 效果를 說明하기 爲해 Scheele 등의 思考法 即 加硫促進劑와 硫黃과의 사이에 中間體가 生成하고 이 中間體가 고무와 反應해서 架橋를 生成한다고 하는 思考法을 취했다.

이問題 및 加硫促進劑 또는 促進劑 亞鉛鹽과 硫黃, 스테아린酸 또는 그 亞鉛鹽과의 사이의 錯體의 2,3의 例는 劍의總說⁹⁾에 表示되어 있으므로 여기서는省略한다.

Krebs는 옛부터 圖1에 表示하는것과 같은 MBT의 亞鉛鹽(ZMBT)과 아민 또는 ZMBT-硫黃-아민의 錯體를 表示하고있다²⁰⁾. 또 MBT 또는 슬렌아미드가 無礙

황치우람 加硫의 遲延劑로서 作用하는 原因으로서 디 메틸디치오카바민酸 亞鉛과 MBT의 錯體의 生成을 생각하고 있는 사람도있다²¹⁾. 이것도 圖 1에 表示하고 있다.

圖 1에 表示한 錯體는 單純한 亞鉛鹽보다도 炭化水素에 對한 溶解度를 增加하는것은 틀림없다.

Bateman等은 促進劑亞鉛鹽(XS), Zn과 아민의 錯體는 圖 2에 表示하는것처럼 錯體中の 硫黃 原子의 親核反應에 依해서 S₈環의 開裂을 行한다고 생각하는 것이 妥當하다고 되어있다²²⁾.

圖 2의 說明을 할것같으면 아민(또는 醯基시레이트 이온)과 같은 外部 리간드에 依해 Zn의 空位의 軌道가 占有되면은 Zn-S의 結合이 느슨해져서 그때문에 錯體中の 메카푸치드 硫黃의 親核性이 增加되어 圖 2(A)의

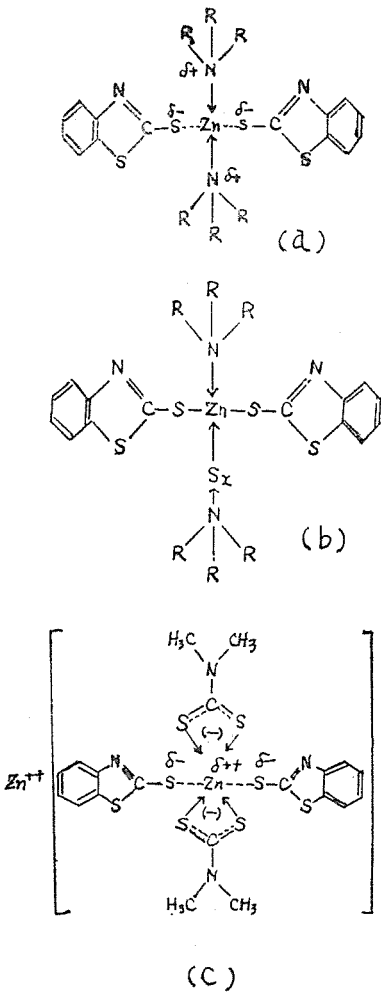
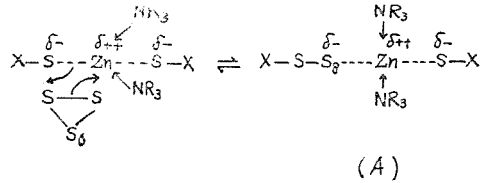
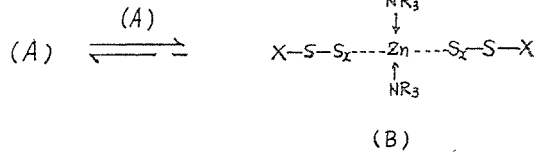


圖 1 硫黃과 促進劑, 促進劑와의 錯體 (a), (b) : Krebs (C) : ZDMDC와 MBT의 錯體

生成을 容易하게한다. Bateman에 依하면 (A) 또는 (B)는 實際의 加硫劑이다.



(A)



(B)

但,

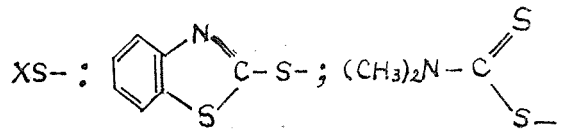


圖 2 錯體의 S₈開裂機構와 perthio zinc mercaptide complex

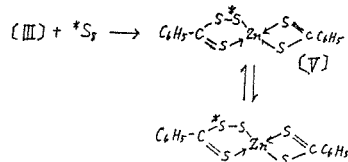
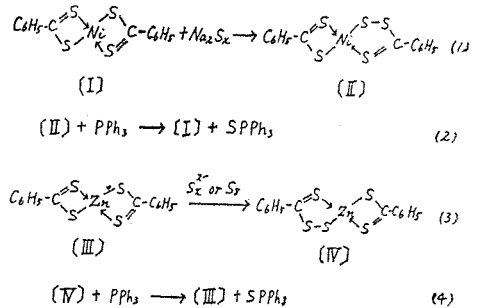


圖 3 디치오 安息香酸亞鉛의 硫黃의 收穫

以上과 같은 錯體는 그 存在가 分離, 確認되었다고 하는것이 아니고 單純한 狀況證據에 依해서 고무에 對한 實際의 加硫劑로 생각되었든 셈이다.

以上の 概說에 對해 錯體에 依한 硫黃의 收穫과 그 放出에 對해 實驗의 證據를 附與하는것이 Fackler 一派의 劍등의 實驗結果이다.

生體內에는 各種의 金屬을 包含하는 蛋白質 酵素가 存在한다는것은 周知의 事實이지만 이것을 大別하면 헴蛋白質酵素와 非헴蛋白質酵素(Non hem iron protein)

enzyme, 略해서 NHIP)로 나누어진다. NHIP에 共通하는 特徴은 分子속에 數個의 鐵原子와 그것과 同數의 라빌硫黃(labile sulfur) 別名 不安定硫黃 또는 無機硫黃이라고 呼稱되는 硫黃原子를 갖는 것이다²³⁾. 例를 들면 아드레노독신은 生體中에서 스테로이드의 水酸化 反應을 行하나 劍, 木村 등은 아드레노독신-分子中鐵의 2그램 原子와 두個의 라빌硫黃 原子를 加짐을 確認했다²⁴⁾. 또 아드레노독신의 模型로서 圖 3(1), (2)에 表示하는 反應을 行했다²⁴⁾. Facler-派는 NHIP의 模型로서 多數의 研究를 行하고 있으나²⁵⁾, 그 中 本章에 關係하는 것은 圖 3(3)(4)에 表示하는 反應이다²⁶⁾²⁷⁾.

圖 3의 [I], [II]는 키레이트化合物 또는 分子內 錯體라고 呼稱되는 것으로서 아드레노 독신의 模型로서는 金屬으로서 Fe를 使用해야 當然하나 이것은 單離안 되고 Ni로 代用했다. 圖 3의 式(1), (3)은 어느 것이나 디치오 安息香酸의 分子內 錯體가 適當한 硫黃도너어에 依해서 硫黃 原子 1個를 收穫하며 (2), (4)는 脫硫劑(PPh₃)에 依하여 硫黃原子 1個를 放出함을 表示하고 있다.

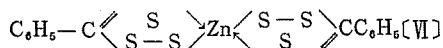
合田, 劍 등은 [III]과 ³⁵S의 反應을 行해서 生진[V]를 PPh₃으로 脫硫해서 SPPh₃의 放射能測定을 行했다.

結果는 圖 3에 表示하는 것 같은 ³⁵S의 스쿠란 푸링이 었다.

收穫된 硫黃은 當初부터 存在한 것과 容易하게 交換했다.

(이 結果는 Fackler의 結果²⁷⁾와 相異한다)

또 合田, 劍 등은²⁸⁾ 圖 3에 表示하는 것과 全然別個의 方法에 依해서 비스(켈치오 安息香酸) 亞鉛[VI]를 合成하고,



Epsyn 55를 原料고무로 하고, 酸化亞鉛, 스테아린酸을 促進助劑로 해서 使用하고, [VI]를 加硫劑로 해서 또 [VI], [III]을 促進劑로 해서 160°C로 加硫試驗을 行하고, [VI]처럼 라빌硫黃을 갖는 것은 優秀한 加硫劑 및 促進劑로서 作用하고 [III]은 優秀한 促進劑로서 作用함을 發見했다.

即 加硫溫度로 [VI]는 硫黃을 放出하는 것, [III] 및 [VI] ([VI]로부터 硫黃을 放出한 것)는 硫黃의 收穫과 放出을 行하고, 고무를 架橋함을 證明했다.

假定的인 perthio zinc mercaptide complex와의 相異는 다음과 같다. Facler, 劍의 實驗에선 디치오 安息香酸基가 키레이트인데 對해 假定的인 錯體에선 치아줄基, 디치오 칼바메이트基이다.

Facler, 劍의 경우, 硫黃의 收穫과 放出은 1個이다.

(特別히 合成한 [VI]에선 2個의 收穫이 있었다) 劍 등은 MBT의 亞鉛鹽, 디메틸디치오 칼바민酸亞鉛鹽에

對해 同様の 硫黃의 收穫이 行해지지 않는가하고 實驗했으나 失敗로 돌아갔다. 아마 Zn키레이트+S₈ ⇌ perthio Zn mercaptide complex와 같은 平衡이 있으며 右側의 Complex는 單離 안되는 것일 것이다.

上式에서 右側의 complex로부터 左側에 옮겨질 때 放出된 硫黃은 S₈ 이 아니고 反應性的 라디칼이거나 또는 이온(·S_x·이거나 S²⁻)일 것이다.

4. 고무에 結合한 促進劑를 含有하는 中間體

前者 Monsanto 一派의 Morita 등은 고무分子(KaH)와 노아줄系 加硫促進劑 多硫化物 MSS_xSM(M은 치아줄基)와의 사이에 MSS_xS_ySM + KaH → KaS_xS_ySM +

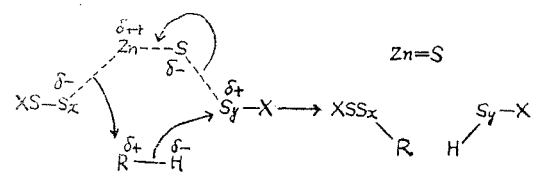
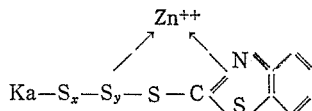


圖 4 Complex로부터의 中間體의 生成

MSH의 反應이 일어난다는 것 및 Zn⁺⁺의 效果를 說明하기 爲해



로 되는 키레이트(分子內 錯體)의 存在를 假定했다⁹⁾.

이들은 모두 「고무에 結合한 促進劑를 含有하는 中間體」이며 Monsanto 一派는 슬펜아미드의 遲延效果를 說明하기 爲해 이 中間體를 利用하고 있다⁹⁾.

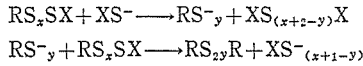
이것이 rubber-bound intermediate이며 後述하는 Parks 등의 「고무分子鎖에 結合한 pendent accelerator group」이다.

Monsanto 一派는 이 中間體의 生成에 對해 라디칼 反應을 생각하며 中間體로부터 硫黃架橋 生成에 對해서도 라디칼의 經路를 생각하고 있다⁹⁾.

特別한 根據가 없는 限 더욱 無難한 라디칼의 經路를 생각 했는 것일 것이다. 이에 對해 明白하게 이온的 經路로 rubber-bound intermediate가 生成한다고 斷言할 수 있는 것은 NRPA-派이다²⁹⁾. 圖 2(B)에서 表示한 Perthio zinc mercaptide complex를 簡單하게 XS-S_xZnS_x-SX로 表示하면 圖 4에서 表示하는 反應機構가 가장 確實한 것 같다고 되어 있다. 圖 4의 說明으로

서는 complex 속의 $XS-S\delta_x$ 가 오레핀의 二重結合의 α -메틸基 또는 메치렌基에 攻擊한다.

$R+H$ -의 H- 이온의 離脫은 complex속의 δ^+S_y-X 에 依해서 도움을 받게된다. 同時에 ZnS가 生成한다. 圖 4에서 生成한 RSS_xX 는 所謂 中間體이며 以下 다음의 反應을 行한다.



이렇게해서 生成한 $RS_{2y}R$ 은 폴리술퍼이드 架橋이다.

酸化亞鉛, 脂肪酸亞鉛, 加硫促進劑와 같은 極性試劑의 存在下에선 이온反應이 라디칼反應보다 低溫으로 일어나기 쉬운點과 低分子 오레핀의 反應生成物의 構造의 見地 其他의 理由로부터 Bateman은 이온反應이 일어난다고 믿고있다.

以上加硫 初期에 있어서 Perthio zinc mercaptide complex를 經해서 所謂「加硫促進劑를 含有하는 中間體」가 生成하여 그것이 폴리술퍼이드 架橋를 生成한다. 이 폴리술퍼이드 架橋는 加硫가 끝일때까지의 사이, 系中에 存在하는 試劑(고무炭化水素, 硫黃, 加硫促進劑, 促進助劑 및 Perthio zinc mercaptide complex 등)와 다시反應해서 變化한다. 이 變化의 大要는 架橋中의 硫黃原子數의 減少, 架橋密度의 變化, 架橋點에 있어서의 炭化水素基의 構造變化 등 일것이다. (이런 것들의 點에 있어서는 characterization에서 記述되기 때문에 여기서 는 省略한다.)

Parks 등은 다음과같이 放射性 同位元素(^{35}S 와 3H 및 T)를 使用하여 「고무에 結合된 pendent accelerator group」의 存在를 說明했다²⁰⁾.

最初 NR을 酸化亞鉛의 存在 또는 不在下에서 少量의 DCP로 輕度에 架橋한다.

T(3H)로 라벨한 N-(t-부틸)-2-벤조치아졸(BBS)와 ^{35}S , 脂肪酸을 벤젠에 녹여서 DCP 架橋고무에 膨潤法에 依해 加한다. 벤젠을 날려보낸後 프레스 加硫한다. (이때 膨潤法에 依해서 加한 試劑에 依해서 硫黃加硫가 일어난다)

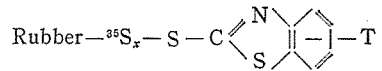
未反應促進劑와 그 亞鉛鹽, 硫黃등을 除去하기 爲해 室溫에서 酸化亞鉛不在의 경우는 벤젠으로 抽出하고 酸化亞鉛存在의 때는 크로로폼으로 抽出한다. (크로로폼抽出의 때 DCP 架橋 때문에 고무分의 溶解가 妨害를 받게된다. 또 膨潤法에 依한 試劑添加의 境遇에도 DCP 架橋는 效果의이다) 抽出溶劑를 날려보낸後 四酸化 오스미움을 觸媒로 하여 t-부틸히드로펠 옥시드에 依하여 加硫物을 分解해서 팔라키시렌 溶液으로 한다. 이것을 液體신치레이손, 카운터어(Tri-Carb)에 依해서 ^{35}S , T의 放射能을 測定해서 pendent group속의 硫黃과 치아졸基를 測定했다.

未反應 試劑는 溶劑抽出에 依해 除去되며 殘留한 ^{35}S

와 T는 고무에 結合한 pendent group에 依한다고 했다. (Tri-Carb에 依한 測定에는 溶液으로 할것이 必要하며 또 ^{14}C 로 加硫促進劑를 라벨하면 ^{14}C 와 ^{35}S 로 부터의 β 線의 에너지가 거의 同様이기 때문에 Tri-Carb로 同時測定이 되지않는다²¹⁾. 故 때문에 T를 라벨에 使用했다)

以上 記述한 實驗方法으로부터 알수있는바와 같이 고무에 늘어져서 붙어있는 促進劑基는 아래에 表示하는 것처럼 라벨되어있다.

따라서 치아졸 環에 붙은 S1個는 放射能을 안가지며 放射能分析에선 $x \geq 1$ 의 경우만이 分析에 걸린다.



結果는 圖 5에 表示한다. 圖 5a)는 酸化亞鉛의 不在下에서의 것이나 $140^\circ C$, 60分間으로 고무에 結合한 促進劑基가 極大하다는 것을 表示한다.

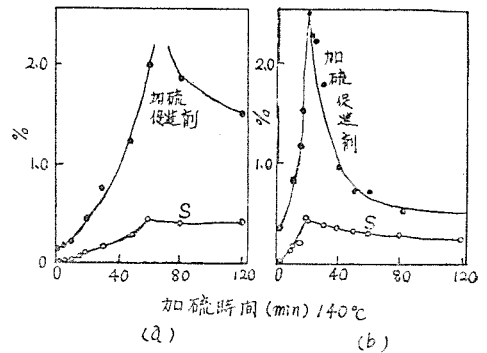


圖 5. 有効加硫에 있어서의 pendent group 속의 促進劑와 硫黃

(a) NR, 100; 라벨한 BBS, 5; ^{35}S , 0.5;
(b) 同上 프라스 ZnO, 5; 스테아린 酸 3:

이때 테오메에터어는 아직 架橋가 일어나있지 않음을 表示했다. Parks 등은 이 結果를 갖고서 고무主鎖에 늘어진 促進劑基의 存在의 證明으로 하고, 또 이것이 架橋의 中間體 단것의 證明으로 하고있다. 圖 5b)는 酸化亞鉛, 스테아린 酸의 存在下에 있어서 加硫促進劑가 고무에 結合하는 것이 速해짐을 表示하고있다.

但, 圖 5a)는 酸化亞鉛의 不在下에 있어서도 加硫促進劑가 고무에 結合함을 表示하며 Bateman 등이 말한 것과 같은 亞鉛을 含有하는 錯體에 疑問을 던지고 있다. 또 다른 데이터로부터 低硫黃有効加硫에선 pendent group속의 硫黃原子의 數는 3이며 通常의 高濃度 硫黃加硫에선 이數는 16~17이었다고 말하고 있다.

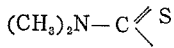
5. 라만 및 ESR 스펙틀에 依한 研究

至今까지 記述해온 것과 같이 고무의 架橋의 化學的

研究는 微小한 化學變化를 檢出, 定量하는데 있다. 化學的인 檢出, 定量的 手段인 機器의 發展이 고무의 架橋의 化學의 進歩를 齎來시켜왔다.

Shelton 등은 라만 및 ESR 스펙트를 驅使해서 치우람 系統의 加硫劑, 加硫促進劑의 研究를行했다³²⁾. 고무의 架橋의 化學에 있어서 라만스펙트가 赤外線 吸收 스펙틀 (IR)보다 좋은 點은 다음과같다.

IR은 固有의 強한 雙極子를갖는 結合의 振動에 基해서 例를들면 TMTT의 900~1,500cm⁻¹에 있는 強한 RI 받드는



의 振動에 關係하며 이것이 TMTT에 局限되지않고 모든 치우람化合物에 共通한다.

그때문에 IR은 이들化合物의 識別에 利用이되지 않는다.

이에反해 라만線은 分極될수있는 結合의 振動에 關係한다.

TMTT의 100~600cm⁻¹에 있는 라만線은 이 分極될수있는 -S_x- 結合과 關聯해서 TMTT, TMTD, TMTM 間뿐아니라 이들과 TMTU, S₈와의 區別 까지도 할수 있다.

또 치우람類와 그 分解生成物 ZDMDC까지도 識別할수있다.

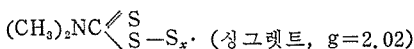
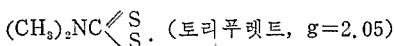
이들의 라만스펙트에 對해서는 Shelton의 論文³²⁾과 거기에 列擧된 參考文獻을 參照바란다.

Shelton 등의 結果를 말하기전에 簡略化를 爲해서 化合物名의 略號를 다음에 列擧한다.

- TMTM 테트라메칠치우람, 모노슬피드
- TMTD " 디슬피드
- TMTT " 테트라슬피드
- TMTP " 포리슬피드
- TMTU 테트라메칠치오尿素
- ZDMDC 디메칠디치오칼바민酸亞鉛
- ZDMMC 디메칠모노치오칼바민酸亞鉛

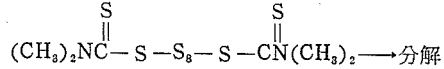
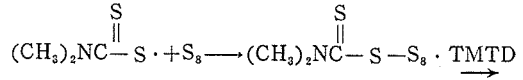
- MBT 2-멜카푸토벤조치아졸
 - MBTS 2,2'-디벤조치아조릴, 디스켈드
 - ZMBT 2-멜카푸토벤조치아졸의 亞鉛鹽
- 라만 및 ESR에 依한 結果는 다음과같다³³⁾.

TMTD만의 熱分解에선 Bevilacqua, Scheele, Craig 등의 說과 同様 라디칼反應이며¹³⁾ ESR에 依해



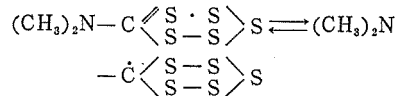
가 發見되었다.

또다시 TMTD-S₈系의 熱分解 實驗으로부터 아래에 表示하는것과 같은 TMTP의 生成과 分解의 코우스가 表示되었다.



또 치우람의 파아슬페닐라디칼(CH₃)₂NC(=S)

S_x·는 다음과 같이 環을 生成해서 C上에 不對電子를 갖는 라디칼이 發生함을 發見했다.



(싱그렛트, g=2,006)

TMTD-ZnO系의 熱分解에선 明白하게 TMTD와 ZnO로 이온反應이 일어나고있다.

即 ZDMDC와 ZDMMC의 生成이 確認 되어 TMTP, 硫黃이 ZnO不在의 경우와 比較해서 增大한다.

TMTD 單獨의 熱分解에서 確認된 TMTU, CS₂는 生成되지 않았다.

但, TMTD-ZnO系의 熱分解에서도 g=2,02, 2,006의 ESR스펙트가 確認되었으므로 이條件으로도 라디칼의 發生은 無視할수가 없다.

ZDMDC-S₈系를 125°C와 140°C로 加熱한 후의 라만 스펙트는 加熱前과 變化가 없었다. Bateman이 말 하는것처럼 perthio zinc mercaptide complex가 생기며 이것이 實際의 加硫劑라고 할것 같으면 TMTP에선 確認되는 라만스펙트가 나와서 좋을테다.

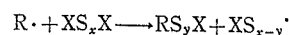
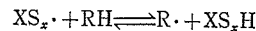
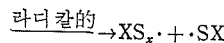
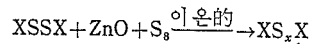
이것은 ZDMDC와 ³⁵S와의 사이에 交換이 없었다고 하는 結果와 一致한다³⁴⁾.

以上の 結果로부터 Shelton 등은 다음의 結論을 낸다.

TMTD 單獨 및 TMTD-S₈系에선 라디칼反應이 일어난다.

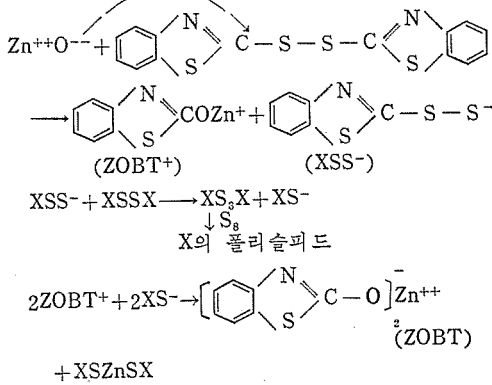
酸化亞鉛의 存在下에선 빠른 이온反應으로 TMTP가 生成한다.

然이나 Shelton 등은 上述한것처럼 Bateman과 달라서 다음에 表示하는 것과 같은 라디칼의 經過로 架橋 生成을 생각한다.



여기서 생긴 RS_xX는 所謂 「고무에 結合한 促進劑를 含有하는 中間體」이며 이것이 最終적으로 架橋를 生成한다.

다음으로 치아졸系 加硫促進劑에 對해서 同樣으로 行했다²⁹⁾. MBTS 單獨, MBTS-S₈系熱分解에선 라디칼의 經過에 依해 폴리설피드의 生成과 그 分解에 依한 ·S_x·의 放出이 일어난다. MBTS : ZnO(1 : 2몰比)에선 MBTS의 메카푸토基와 O의 交換이 일어나며 最終으로 옥시벤조치아졸의 亞鉛鹽이 生成한다.

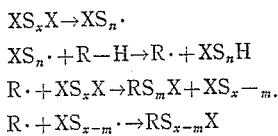


MBTS : S : ZnO(1 : 1 : 2)의 結果는 MBTS : ZnO의 結果와 거의 同一하나 MBT의 폴리설피드의 生成量이 많으며 또 폴리설피드속의 硫黃原子의 數가 많이 있었다.

MBT만의 熱分解에선 150°C, 90分間에서 何等의 變化는 確認되지 않았으나 MBT : ZnO(1 : 2)에선 ZMBT와 ZOBT를 經해서 MBTS와 MBTP(MBT의 폴리설피드)로 되었다.

MBT : ZnO : S(1 : 2 : 2)의 熱分解에선 ZMBT, ZOBT+, MBTP등이 確認되었다. 다음으로 Shelton등은 고무속에 硫黃 : 促進劑 : ZnO가 如何히 變化하는가를 實驗했다.

先述한 Parks등³⁰⁾의 方法 即 DCP에 依한 輕度の 架橋와 加硫試劑의 膨潤法에 依한 添加를 利用했다. 고무로서는 시스-1,4-폴리부타디엔을 使用했다. (DCP 架橋는 라만스펙트럼에 거의 影響을 주지않았다) TMTD : S(1 : 2)에선 TMTP가 生成한後 速히 消失한다. 고무의 不在下에선 TMTP는 如斯히 速히 消失하지 않았든 點으로써 TMTP의 分解에 依해서 生진 persulfenyl라디칼이 고무의 活性水素와 反應한다고 생각했다.



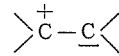
여기서생진 RS_mX, RS_{2-m}X는 所謂「고무에 結合한 促進劑를 含有하는 中間體」이다.

6. 結 論

從來의 研究結果와 最近의 10年間의 結果를 아울러

서 結論으로 하겠다.

于先 모델實驗에 對해서 Bateman등이 말하는 것처럼 디히드로 밀센과 같은 polarizable한炭化水素는



에 依한 S₈環의 開裂이 反應의 第1段階이며 계속되는 反應은 이온反應일 것이다.

이에 反해서 디페닐 메탄과같은 라디칼反應을 하기 쉬운 炭化水素에선 160°C 以上에서의 S₈環의 開裂이 第1段階이며 以下の 反應은 라디칼 反應이다.

加硫促進劑의 添加는 S₈環 開裂溫度를 저하시킨다.

最近 Wolfe, Jr.¹⁸⁾¹⁹⁾는 시쿠로핵산과 硫黃의 反應은 酸化亞鉛의 不在下에선 라디칼 反應이며 酸化亞鉛의 存在下에선 이온反應이 優勢해진다고 말하고있다. 또 TMTD, TMTM은 酸化亞鉛의 不在下에선 라디칼의 由로 反應을 進行시켜 ZDMC는 이온의 由로 進行시킨다고 말하고있다.

NR硫黃 加硫로 印度의 研究者^{14)~17)}는 促進劑만의 添加에선 라디칼 反應이며 酸化亞鉛, 스테아린酸이 加해지면 이온反應으로 된다고主張하고 있다. 同様の 結論은 라만. ESR스펙트로부터도 發生되고있다.

고무의 加硫에 있어서 所謂 perthio zinc mercaptide complex가 Bateman을 爲始하여 여러 研究者에 依해서 假定되어 硫黃과 硫黃化合物의 親核反應性을 잘 說明하고있다²²⁾²⁹⁾. 이에 對해서 實驗的 證明은없으나 디치오安息 香酸亞鉛이 硫黃原子를 1個收獲하여, 또는 收獲한 硫黃을放出 하는것이 發見되어²⁶⁾²⁷⁾²⁸⁾, 펠치오安息 香酸亞鉛이 고무의 加硫劑로되고 디치오安息 香酸亞鉛이 硫黃加硫促進劑로서 作用함을 알았다.

디치오安息 香酸은 從來의 加硫促進劑와 化學構造를 若干 달리하나 上記 complex 假說에 對해 興味있는 話題를 提出하고있다. 但 complex가 實際로 生成하고 있는나고 하는 疑問이 Parks³⁰⁾의 放射性同位體를 使用한 研究와 Shelton³³⁾의 라만, ESR의 研究로부터 나와있다. 「고무에 結合한 加硫促進劑를 含有하는 中間體」도 Bateman을 爲始한 많은 研究者에 依해서 提出되어 Parks³⁰⁾는 放射性同位 元素를 使用해서 그 存在를 證明했다.

但, 이 中間體가 最終으로 폴리설피드 架橋를 生成하는 經過로서 Bateman⁶⁾은 이온的 機構를 생각하고 있으나 Shelton³³⁾은 從來의 라디칼의 經過를 말하고있다.

都大體 ESR은 라디칼의 檢出機器이므로 아무리해도 解釋은 라디칼의 由로 된다³³⁾. 例를들면 上記 complex의 生成을 否定하는 根據는 筆者에 있어서는 薄弱하다고 생각된다.

以上 最近의 硫黃加硫에 對해서의 研究를 概說했다.
非硫黃加硫는 特殊고무에 對한 特殊한 架橋法이므로
紙面形便上 省略키로 한다.

文 獻

- 1) 劍 實夫 : 日고무協誌, 30, 364(1957)
- 2) " : " , 30, 797(1957)
- 3) " : " , 31, 128(1958)
- 4) " : " , 32, 292(1959)
- 5) L. Bateman: Chemistry and Physics of Rubber-like Substances (以下 Bateman 著) Maclaren, London(1963), p. 474以下
- 6) 劍 實夫: 日고무協誌, 34, 197(1961)
- 7) Bateman著書: p. 494以下
- 8) 劍 實夫: 日고무協誌, 40, 807(1967)
- 9) A.J. Parks, N. Kharasch: *Chem. Rev.*, 59, 583 (1959)
- 10) J.R. Shelton, E.T. McDonel: *Rubber Chem. Technol.*, 33, 342(1960)
- 11) 劍 實夫: 日고무協誌, 40, 572(1967)
- 12) " : " 38, 954(1965)
- 13) " : " 34, 949(1961)
- 14) S.P. Manik, S. Banerjee: *Rubber Chem. Technol.*, 42, 744(1969)
- 15) S. Bhoumick, S. Banerjee: *Rubber Chem. Technol.*, 47, 251(1974)
- 16) S.P. Manik, S. Banerjee: *Rubber Chem Technol.*, 43, 1311(1970)
- 17) S. P. Manik, S. Banerjee: *Rubber Chem. Technol.*, 43, 1294(1970)
- 18) J. R. Wolfe, Jr., T.L. Pugh, A.L. Killian: *Rubber Chem, Technol.*, 41, 1329(1968)
- 19) J. R. Wolfe, Jr.: *Rubber Chem. Technol.*, 41, 1339(1968)
- 20) H. Krebs: *Rubber Chem, Technol.*, 30, 962 (1957)
- 21) V. Duchacek: *Rubber Chem. Technol.*, 46, 504(1973)
- 22) Bateman著書: p. 533以下
- 23) R. Malkin, J.C. Rabinowitz: *Ann, Rev. Biochem.* 36, 113(1967)
- 24) T. Kimura, Y. Nagata, J. Tsurugi: *J. Biol. Chem.*, 246, 5140(1971)
- 25) D. couvanis, S. L. Lipard, J.A. Zubeta: *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 761(1969); D. Coucouvanis, S. L. Lipard: *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 307(1969)
- 26) J. P. Fackler, Jr., D. Coucouvanis, J. A. Fetchin, W.C. Seidel: *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 2784(1968)
- 27) D. Coucouvanis, J.P. Fackler, Jr.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1346(1967)
- 28) 合田 清, 劍 實夫等: 日고무協誌, 46, 63(1973)
- 29) Bateman 著書: p. 554以下
- 30) C. R. Parks, D.K. Parker, D.A. Chapman: *Rubber Chem. Technol.*, 45, 467(1972)
- 31) C.R. Parks, D.K. Parker, D.A. Chapman, W. L. Cox: *Rubber Chem. Technol.*, 43, 572(1970)
- 32) M. M. Coleman, J. R. Shelton, J.L. Koenig: *Rubber Chem. Technol.*, 46, 938(1973)
- 33) M.M. Coleman, J.R. Shelton, J.L. Koenig: *Rubber Chem. Technol.*, 46, 957(1973)
- 34) D. Craig, W. L. Davidson, A. E. Juve, I.G. Geib: *J. Polymer Sci.*, 6, 1(1951)
- 35) R.S. Kapur, J.L. Koenig, J.R. Shelton: *Rubber Chem Technol.*, 47, 911(1974) (1975.10. 日本고무協會誌)

昨年은 몇km나 走行하였읍니까?

走行한 만큼 타이어는 摩耗되어있읍니다

新年의 計는 于先 타이어의 點檢!