

天然고무加硫物の熱酸化에 미치는熱履歷의影響

日本 大津타이어(株)技術部

森田 一夫基. 上田 稔. 村上 伸茲

要旨 前報에서 天然고무加硫物の 耐酸化性에는 架橋形態의 比率와 結合促進劑나 環狀설피드 등이 影響하고 있음을 明白히 했다. 本報에선 OBS/硫黃系에 對해서 熱履歷을 付與했을 경우 耐酸化性에 如何한 影響이 나타나는가를 보았다. 結局 加硫時間, 熱履歷前後 및 網目密度에 依한 耐酸化性의 影響을 檢討했다. 그 結果 耐酸化性에 對해서 最適加硫時間의 存在가 確認되었다. 이것은 熱酸化에 對해서 架橋形態에 보다 安定된 比率가 存在한다고 推察되었다. 또 窒素中에서의 熱履歷의 영향에 對해서는 硫黃의 高比率에서는 耐酸化性은 良好하게 되며 OBS의 高比率에선 나빠졌다.

前者는 S_p 量의 減少, 後者는 結合促進劑의 遊離 때문이라고 생각된다. 網目密度에 對해서는 酸素吸收速度와 直線關係이었다

1 緒 論

著者들은 前報에서 天然고무加硫物에 對해서 加硫促進劑의 種類, 加硫促進劑硫黃의 比率 및 加硫促進劑+硫黃의 架橋劑量을 變化시켜서 酸素吸收速度와 應力緩和速度에 依한 熱酸化學動을 調査했다. 그 結果 熱酸化性은 포리설피드量이나 모노설피드量으로부터 만으로는 評價가 不能하고 架橋形態에 依해서 安定된 比率가 存在하며 또 結合促進劑나 環狀설피드의 影響도 있는 것은 아닌가하고 생각했다.

그래서 本報에선 加硫時間의 變化에 依해서 架橋形態나 結合促進劑量이 變한다고 생각되므로 熱酸化性에 對한 加硫時間의 影響을 調査했다. 또한 熱履歷을 付與한 加硫物에선 熱酸化學動에 如何한 影響이 나타나는가 또 網目密度와 酸化速度는 如何한 關係에 있는가

등을 檢討했다.

2 實 驗

2.1 試 料

實驗에 使用한 試料의 配合를 表 1에 表示했다. 試料는 天然고무의 純고무系이며 加硫는 141°C로 所定時間 加硫했다. 加硫고무는 아세톤, 쿠로르호름 溶媒로 前報와 同一하게 處理했다.

2.2 網目密度

前報의 實驗方法에 準해서 求했다.

表 1 配 合*1

	A-2	A-6	A-10	C-1
天然고무*2			100	
酸化亞鉛			3.0	
스테아린酸			2.5	
加硫促進劑 OBS*3	0.3	1.6	3.84	—
“ DPG*4	—	—	—	0.5
硫 黃	2.6	1.05	0.96	4.17
加硫促進劑/硫黃比	0.12	1.52	4.0	0.12

*1 Phr

*2 에어드라이드시이트

*3 N-옥시디에치렌-2-렌조치아졸설피드아미드

*4 디웨이닐구아니딘

2.3 靜的特性

前報의 實驗方法에 따라서 試驗했다.

2.4 酸素吸收 試驗과 應力緩和 試驗

前報의 實驗方法에 따랐다.

2.5 熱履歷

熱履歷은 空氣中 및 窒素中 100°C로 最大8日間 주었다.

2.6 硫黃架橋形態의 分析

前報의 實驗方法에 準해서 分析했다.

2.7 트리페닐 호스핀(以下 ph_3P 라고 略記한다)

處 理²⁾

DPG+S 加硫고무를 아세톤-쿠로호름(1:1) 混合 溶媒로 24時間 室温抽出했다.

다음으로 熱아세톤 抽出을 8時間 行했다.

ph_3P 의 無水벤젠溶液에 室温暗所에서 乾燥한 고무를 넣어서 96時間 膨潤시켰다. 그리고 無水벤젠液에 24時間 浸漬하고 未反應의 ph_3P 를 抽出했다. 그後 無水벤젠을 除去하고 乾燥後 窒素置換한 데시케이터中에 處理한 고무를 保存했다. 또한 콘트롤로서는 抽出乾燥한 고무를 無水벤젠 液에 96時間 浸漬하고 無水벤젠을 室温除去한 것을 使用했다.

3 實驗結果와 考察

3.1 靜의特性和 架橋形態의 分析

加硫促進劑/硫黃의 比率(以下 Acc/S라고 略記한다)을 0.12, 1.52 및 4.0로 變更해서 半加硫, 適性加硫 및 過加硫되게끔 加硫時間을 設定하여 141°C로 加硫했다. 그 天然고무加硫物의 物性을 表2에 表示했다. (表2로

부터 알 수 있는 것처럼 加硫時間을 變更했을 경우 物性에도 영향하고 있다는 것은 當然하다)

또 이들의 加硫物의 架橋形態의 分析結果를 表 2에 表示했다.

硫黃이 많은 系에선 加硫時間의 增加와 함께 모노설피드量이 增加하고 있음이 特徵的이다. 또 加硫 促進劑가 增加해도 加硫時間의 延長과 함께 顯著하게 나타나게 되어 있다. 이것은 加硫初期段階에서 存在하고 있는 포리설피드가 모노설피드로 轉化하고 있음을 表示한다.

3.2 熱酸化에 미치는 加硫時間의 影響

Acc/S 및 架橋劑量을 一定으로하여 加硫時間을 變化시킨 OBS 加硫物의 酸素吸收曲線을 圖 1에 表示했다. Acc/S가 0.12인 경우 加硫時間의 增加와 함께 酸素吸收速度가 크게 되어있다.

Acc/S가 1.52 및 4.0의 경우는 0.12의 경우와 相異하여서 良好한 耐酸化性을 表示하는 最適加硫時間이 存在한다. 이것은 거의 適正加硫時間(40)에 一致하고 있다.

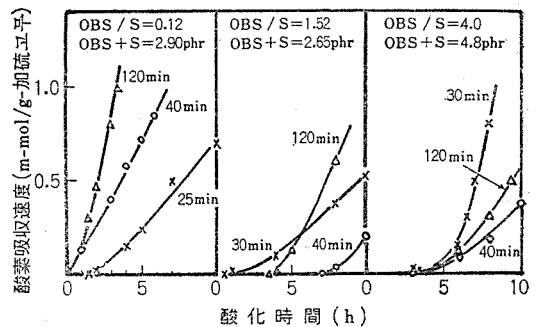


圖 1 天然고무 加硫物의 酸素吸收曲線에 미치는 加硫時間의 影響(100°C, 760 mmHg)

表 2 天然고무 加硫物의 物性과 架橋形態分析

試 料	加硫時間 (min)	網目密度 (10 ⁻⁴ (mole/cc))	M ₃₀₀ (kg/cm ²)	E _B (%)	T _B (kg/cm ²)	S _T (%)	S _F (%)	S _S (%)	S _C (%)	S _M (%)	S _D (%)	S _F (%)
A-2	25	0.76	11	740	133	2.46	0.97	0.11	1.39	0.55	0.53	0.37
	40	0.92	14	720	177	2.56	0.56	0.11	1.89	1.02	0.52	0.31
	120	0.85	17	600	157	2.70	0.44	0.16	2.11	1.75	0.35	0.05
A-6	30	1.21	20	650	171	1.48	0.30	0.13	1.05	0.32	0.47	0.25
	40	1.35	19	670	219	1.65	0.29	0.08	1.27	0.73	0.32	0.22
	120	1.26	20	610	155	1.53	0.25	0.16	1.13	0.82	0.30	0.01
A-10	30	0.62	22	570	190	1.77	0.89	0.04	0.84	0.49	0.26	0.08
	40	1.61	25	570	197	1.84	0.81	0.07	0.96	0.70	0.17	0.10
	120	1.68	28	500	153	2.10	0.71	0.16	1.22	0.73	0.26	0.23
C-1	40	0.78	10	770	139	3.95	1.79	0.26	1.91	0.32	0.44	1.15

다음으로 空氣中, 100°C, 100%伸張下에 있어서의 應力緩和曲線을 圖 2에 表示했다. 圖 2로부터 알수 있는 바와 같이 Acc/S가 0.12에선 25分 및 40分加硫物의 應力緩和速度는 거의 같았으나 40分加硫物의 酸素吸收速度는 작으며 應力緩和와 酸素吸收의 사이에 差가 있음을 알았다. 加硫促進劑를 많이 使用한系(1.52 및 4.0)에선 兩者의 耐酸化性的 順位는 一致했다. 또 이들의 加硫物의 架橋形態의 分析結果를 圖 3에 表示했다.

Acc/S가 0.12처럼 硫黃이 많은系에 있어서는 120分

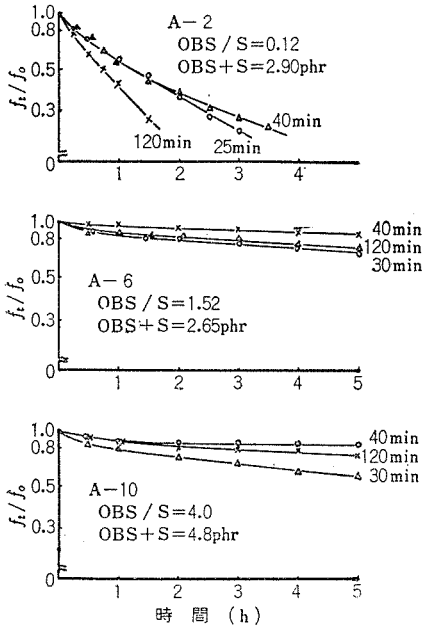


圖 2 天然고무 加硫物의 應力緩和에 미치는 加硫時間의 影響 (100°C, 100%, 空氣中)

으로 포리설피드(以下 S_p 라고 略記한다)量이 減少하며 모노설피드(以下 S_M 이라고 略記한다)量이 增加되어 있음에도 不拘하고 酸素吸收速度는 크게 되어있다. 이것은 加硫中의 熱에 의한 副反應生成物(環狀硫黃이나 펜단트포리설피드)¹⁾가 酸化를 促進하고 있는 것에 依하는 것일것이다. 한便 加硫促進劑를 多量으로 使用한系에 있어서 酸素吸收速度를 最少로하는 最適加硫時間이 存在했는 점으로부터 加硫物의 熱酸化에는 고무에 結合한 加硫促進劑의 影響이나 架橋形態의 比率 등의 영향이 나타난다고 생각된다.

3.3 熱履歷前後의 熱酸化舉動

3.2에서 加硫時에 있어서 熱酸化舉動이 相異하다는 것을 알았다. 여기서는 適正加硫한 고무의 熱酸化舉動을 調査했다. 空氣中 및 窒素中, 100°C로 最大 8日間,

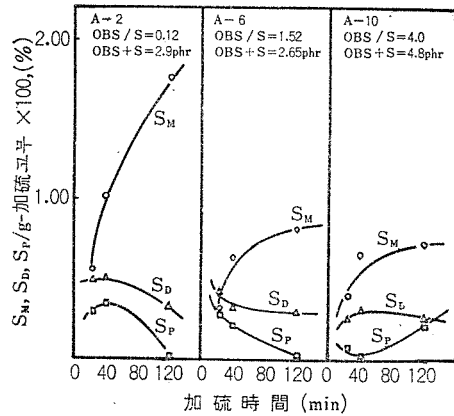


圖 3 天然고무 加硫物의 架橋形態에 미치는 加硫時間의 影響

表 3 熱履歷後의 架橋形態 分析結果

試料	雰圍氣	老,化 (d)	S_T (%)	S_F (%)	S_S (%)	S_C (%)	S_M (%)	S_D (%)	S_P (%)	
A-2	—	0	2.56	0.56	0.11	1.89	1.02	0.52	0.35	
		2	2.01	0.17	0.24	1.60	1.19	0.28	0.14	
		4	2.02	0.11	0.19	1.73	1.34	0.27	0.11	
		8	1.96	0.09	0.22	1.65	1.27	0.28	0.09	
	窒素中	0.5	1.99	0.17	0.21	1.61	1.03	0.41	0.18	
		1	1.99	0.15	0.23	1.61	1.19	0.30	0.13	
		2	1.99	0.12	0.25	1.63	1.30	0.28	0.05	
		—	0	1.65	0.29	0.08	1.27	0.73	0.32	0.22
A-6	—	2	1.17	0.09	0.23	0.85	0.59	0.19	0.07	
		4	1.17	0.08	0.18	0.91	0.73	0.15	0.03	
		8	1.17	0.07	0.15	0.95	0.83	0.11	0.01	
		2	1.17	0.08	0.12	0.97	0.73	0.21	0.03	
	窒素中	4	1.17	0.08	0.18	0.91	0.75	0.12	0.05	
		8	1.17	0.07	0.19	0.91	0.76	0.09	0.06	
		—	0	1.65	0.29	0.08	1.27	0.73	0.32	0.22
		2	1.17	0.09	0.23	0.85	0.59	0.19	0.07	

熱履歷시킨 試料의 架橋形態의 分析結果를 表 3에 表示했다. 또 表 3을 圖示한것이 圖 4이다.

表 3과 圖 4로부터 空氣中 및 窒素中에서의 熱履歷에 依해서 S_p 의 減少가 보이며 이에 따라서 架橋形態도 變化해 있음을 알 수 있다.

다음으로 窒素中 및 空氣中에서 48時間 熱履歷을 付與한 OBS加硫物의, 100°C, 76mmHg의 酸素中에 있어서의 酸素吸收曲線을 圖 5에 表示했다. 圖 5에서 NONE라고 表示한 것은 熱履歷을 付與하고 있지 않은 오리지날의 試料이다. 어느 加硫促進劑/硫黃系에 있어서도 空氣中에서 熱履歷을 付與한 것은 오리지날보다도 酸化速度가 크다. 이것은 熱履歷中에 고무가 空氣中의 酸素와 反應했기 때문이라고 생각된다⁴⁾.

Acc/S가 0.12의 硫黃이 많은 系에선 오리지날 보다도 窒素中에서의 熱履歷의 便이 酸素吸收速度가 작아졌다 이것은 圖 5로부터 알수있는 바와같이 酸素와의 反應도 안일시키고 S_p 量의 큰 減少 때문이라고 생각된다

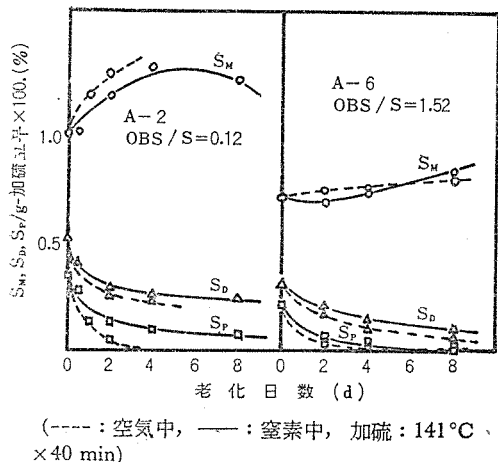
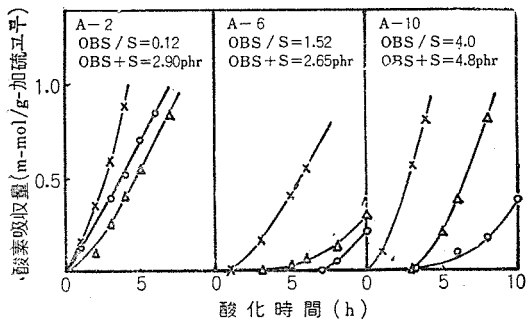
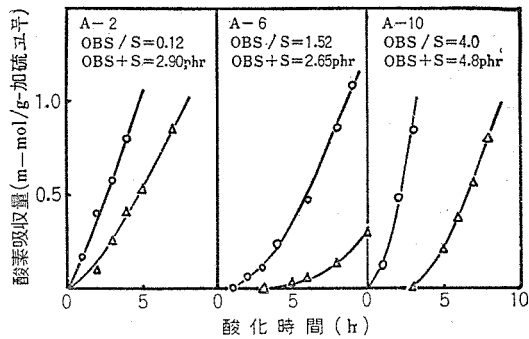


圖 4 天然고무加硫物의 熱履歷에 依한 架橋形態의 變化



熱履歷: 100°C, 48h, -o-o-: 未熱履歷 -x-x-: 窒素中, -A-A-: 空氣中, 100°C, 760mmHg, 加硫: 141°C x 40min

圖 5 天然고무加硫物의 熱履歷後의 酸素吸收曲線



(熱履歷: 窒素中에서 100°C, 48 h, -A-A-: 抽出前, -o-o-: 抽出後, 100°C, 760 mmHg, 加硫: 141°C x 40 min)

圖 6 熱履歷한 天然고무加硫物의 아세톤 抽出處理前 後의 酸素吸收曲線

다음으로 加硫促進劑를 多量으로 使用한 系(1.52 및 4.0)에선 오리지날 보다도 窒素中에서 熱履歷을 받은 試料의 酸素吸收速度가 크게 되었다. 이것은 熱履歷에 依하여 加硫促進劑의 遊離가 생각될 수 있으므로 熱履歷後의 고무를 아세톤抽出해서 그 抽出物에 窒素分子 含有되어 있음을 確認했다. 따라서 고무와 結合하고 있는 促進劑가 遊離한 것 및 窒素中에서의 熱履歷을 付與한 것이 酸素吸收速度를 크게 한 것으로부터 結合促進劑의 酸化防止의 效果가 있다고 生覺된다.

다음으로 窒素中에서 熱履歷을 付與한 試料에 對해서 遊離한 加硫促進劑에 依한 酸化學動의 影響을 調査했다. 熱履歷을 付與한 加硫고무를 아세톤으로 2日間 室温暗所에서 抽出하여 抽出後 乾燥해서 酸素吸收試驗을 行했다. 그 結果를 圖 6에 表示했다. 各그룹에 있어서 아세톤 抽出後의 試料은 未抽出物(콘트롤)보다도 酸素吸收速度가 커져 있음을 알 수 있다.

Acc/S가 0.12의 경우 前述한 바와같이 熱履歷에 依해서 發生한 遊離物이 아세톤으로 抽出되기 때문에 酸素吸收速度가 커져 있다고 생각된다. 또 Acc/S가 1.52 및 4.0의 경우도 遊離한 加硫促進劑가 아세톤으로 抽出되기 때문에 未抽出보다도 酸化速度가 커져 있다. 따라서 加硫促進劑/硫黃系에선 遊離한 加硫促進劑에도 酸化防止效果가 있다³⁾⁵⁾고 할 수 있다. 또 加硫促進劑의 酸化防止效果는(고무와 結合한 加硫促進劑) > (遊離한 加硫促進劑)의 順으로 된다고 생각된다. 또한 試料의 精製에선 抽出안되었던 天然의 酸化防止劑가 抽出除去되는 것도 酸素吸收 速度가 커진 要因의 하나로 들 수 있을 것이다.

한편 硫黃이 많은 系에선 酸素吸收速度의 低減이 보였다. 이것은 S_p 量의 減少에 依한다고 생각된다. 그래서 S_p 量의 差에 依한 酸素吸收速度의 影響을 보았다.

結局 S_p 量이 많은 DPG+S의 試料에 對해서 2.7의 ph_3P 處理를 行해서 S_p 를 S_M 으로 變化시켰을 時의 酸素吸收曲線을 求했다. 그 結果를 圖 7에 表示했다. 加硫 고무에 對한 ph_3P 濃度는 表 4에 表示한 바와 같다. ph_3P 處理에 依해서 S_p 와 一部分의 S_p 가 S_M 으로 變化하고 있다. 圖 7로부터 알수 있는 바와같이 ph_3P 處理後의 酸素吸收速度가 작아져 있으므로해서 S_p 는 酸素吸收速度를 크게하는 要因으로 되어있다고 할수 있다. 또 硫黃이 많은 系에선 熱履歷에 依해서 遊離한 硫黃의 影響도 있을 것이다. 그래서 Acc/S 가 0.12의 경우 OBS加硫 고무에 對해서 二硫化炭素로 膨潤시켜서 硫黃을 添加하여 遊離硫黃의 影響을 調查했다. 그 酸素吸收曲線을 圖 8에 表示했다.

表 4 DPG/S加硫物의 ph_3P 處理條件

	加硫 고무		ph_3P		a/b
	立부 重量 (g)	硫黃 度*1(a) (in-mol)	ph_3P 重量 (g)	濃度 (b) (in-mol)	
處 理 I	9.1	4.51	6.00	22.9	5.08
處 理 II	13.2	6.55	4.00	15.3	2.34

* S_D, S_P 는 加硫 고무로부터 求한 分析值

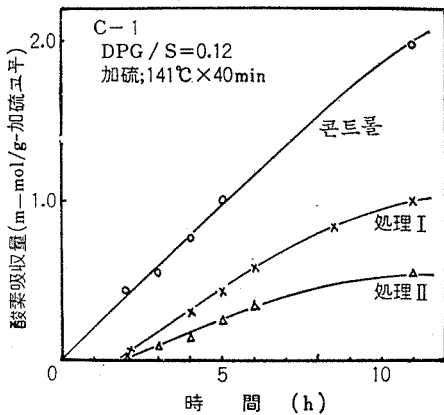
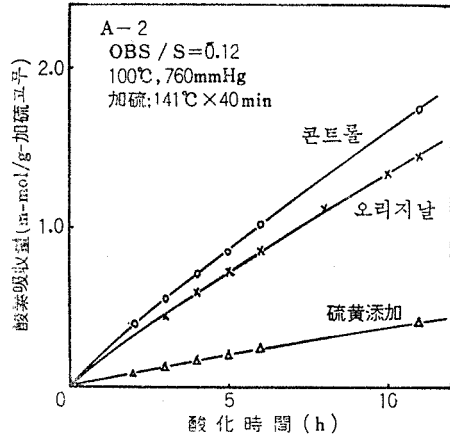


圖 7 ph_3P 處理前後의 酸素吸收曲線 (100°C, 760 mmHg)

圖 8로부터 硫黃添加한것은 오리지날이나 콘트롤보다도 酸素吸收速度가 작아져있는 점으므로해서 遊離硫黃은 酸化速度를 작게만드는 效果가 있다고 할수 있다. 한편 圖 3으로부터 알수 있는 바와같이 加硫時間이 길어짐에 따라서 遊離硫黃(以下 S_p 라고 略記한다) 量이 減少하고 있으나 이 變化和 함께 圖 2처럼 S_p 量의 減少에 따라서 酸化速度가 커져있다. 이 事實로부터 S_p 가 耐酸性化에 良好한 影響을 미치고 있음은 明白하다. 따라서 圖 2의 硫黃의 가장 많은系로서 加硫時間이 짧을수록 酸化速度가 작아졌다고 하는 것은 S_p 에 依한 耐酸性化의 影響에 크게 起因하는 것으로 생각된다.



硫黃添加: 二硫化炭素溶液中에서 硫黃 10phr의 膨潤添加

콘트롤: 加硫 고무를 二硫化炭素中에서 膨潤, 오리지날: 未處理

圖 8 遊離硫黃에 依한 酸素吸收曲線의 影響

3.4 酸素吸收速度에 미치는 網目密度의 影響

圖 9에 架橋劑量 및 加硫時間에 依해서 網目密度를 變換한 加硫物의 100°C, 760 mmHg 下의 酸素中에서의 酸素吸收速度를 表示한다. OBS/S가 0.12의 境遇 網目密度의 增加와 함께 酸素吸收速度는 顯著하게 커져있으나 OBS/S가 1.52 및 4.0의 경우 網目密度의 酸素吸收速度에의 寄與는 僅少하다. 然이나 어느 Acc/S 에 있어서도 網目密度와 酸素吸收速度는 比例하고 있으며 網目密度와 結合 硫黃(S_c) 量은 相關한다고 生覺되므로 S_c 量이 많을수록 酸素吸收速度가 커진다고 생각된다. 또 Acc/S 에 依해서 網目密度에 對한 酸素吸收速度의 勾配에 相違가 보인다.

이것은 Acc/S 가 0.12의 系에선 S_c 의 酸化促進作用, Acc/S 및 4.0의 系에선 펜단트의 結合促進劑에 依한 酸化防止의 效果 때문이라고 생각된다.

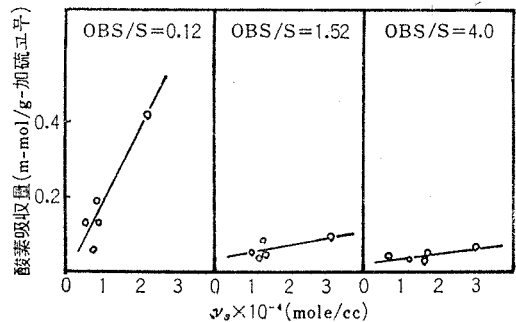


圖 9 天然 고무加硫物의 酸素吸收速度와 網目密度와의 關係 (<26P로>

產量中 SMR이 차지하는 比率은 30%였다고 한다.

X 要約 및 結論

다음 表 9는 EIU가 1975年의 合成고무의 生産實績과 天然고무의 消費實績을 土臺로, 1980年의 合成고무의 生産豫想量과 天然고무의 消費豫想量을 示顯한 것인 바, 이에 의하면 1980年의 合成고무 生産豫想量은 2백 45만 톤이며 天然고무의 消費豫想量은 81만 5천 톤으로 되어있다.

<表 9> 美國의 合成고무 生産豫想量과 天然고무의 消費豫想量

	單位, 백만톤	
	1975年의 實績	1980年의 豫想量
合成고무 生産量	1.94	2.45
天然고무 消費量	0.634	0.815

資料 : EIU(Economist Intelligence Unit)

<16p 에서>

4 結 言

Acc/S의 低比率(0.12)에선 加硫時間의 增加와 함께 酸素吸收速度가 增加했다. 中高比率(1.52 및 4.0)에선 耐酸化性에 對해서 最適한 加硫時間이 存在하며 이것은 最適加硫時間과 一致한다.

이들의 耐酸化性의 優劣의 理由로서 前報한 바와같이 고무에 結合한 促進劑의 影響이나 架橋形態의 比率의 影響을 들수 있다. 熱履歷에 依한 影響은 Acc/S系의 低比率(0.12)와 中高比率(1.52 및 4.0)의 사이에선 熱酸化舉動이 相異했다. 結局 窒素中에서 熱履歷을 付與하면 低比率에선 오리지날보다 좋아지며 中高比率에선 나빠진다고하는 結果이었다.

前者는 S_p 量의 減少때문에 後者는 結合促進劑의 遊離때문이라고 생각된다. ph_3P 處理에 依해서 S_p 는 酸化性을 增大시킨다고하는 것을 알았다. 또 고무에 結合한 加硫促進劑는 酸化性에 큰 影響을 준다. 結局 酸

한편 美國의 總고무消費量中, 合成고무의 消費傾向은 1974年을 基點으로 反轉되고 있는 바, 이러한 反轉傾向은 美國의 合成고무製造業體가 「에너지 危機」後 諸物價의 上昇과 함께 石油價의 引上에 따라 合成고무의 生産量을 減少할 수 밖에 없었으며 이와 同時에 天然고무가 또한 많이 所要되는 라디알 타이어의 需要가 增加했기 때문이다.

그러므로 短期的인 展望으로 볼때, 天然고무의 消費推移는 이의 有用성은 있어도 合成고무의 生産施設을 가지고 있는 大部分의 타이어業體가 故意로 天然고무의 使用을 回避하고 있기 때문에 이의 使用擴大에 制限을 받게 되겠으나 長期的인 展望으로 볼때, 天然고무가 차지하는 市場占有率은 至今보다 훨씬 높을 것으로 推測된다.

마지막으로 美國의 고무業界는 近年 勞使紛糾로 큰 苦痛을 겪었으며, 天然고무의 消費量推移도 1976年 後半부터 急伸張되있는 바, 今年의 天然고무 消費增加率도 前年比 7.5%가 될 것으로 豫想된다.

한편 1980년까지 天然고무의 年平均 消費增加率도 3.5~4.0%로 伸張되어 1980年의 消費豫想量은 81만 5천톤 으로 推定된다.

化防止의 效果를 가지며 그것이 遊離하면 고무와 結合한 狀態로부터 酸化防止의 效果는 減少함을 알았다. 또 網目密度와 酸素吸收速度와는 比例關係에 있으며 特히 硫黃이 많은 系에선 이 傾向이 顯著하게 나타났다. (本報는 1974年 5月 23日, 日本 고무協會 第41回 研究發表講演會에서 發表한 것이다.)

參 考 文 獻

- 1) C. R. Parks, D.K. Parker, D.A. Chapman; *Rubber Technol.*, 45, 467 (1972)
- 2) C.G. Moore, B.R. Trego; *J. Appl. Polymer Sci.*, 8, 1957 (1964)
- 3) G.J. Van Amerogen; *Ind. Eng. Chem.*, 47, 2565 (1955)
- 4) W.L. Cox, C.R. Parks; *Rubber Chem. Technol.*, 39, 785 (1966)
- 5) L.A. Brooks; *Rubber Chem. Technol.*, 36, 887 (1963) (1977. 3 日本고무協會誌)