

■ 總 說 ■

새로운 加黃系(OTOS/MBT)

朴 永 南

1. 序 論

티우람디솔파이드(thiuramdisulfide)와 2-메르캅토벤조티아졸(2-mercaptopbenzothiazole, MBT)로構成된 加黃系, 다시 말하면 thiuram/MBT系의研究가 꾸준히進行되고 있다.例컨대 Skinner 및 Watson¹⁾은 테트라메틸티우람디솔파이드(tetramethyl thiuram disulfide(TMTD)와 MBT誘導體로組成된 加黃系가 在來의 低含有된 黃이나 無黃加黃系에서 이의 效果가 더 옥 向上되는 것을 알았다. 特히 一定한 濃度에서는 thiuram/MBT系가 이들 中의 促進劑 單獨으로 使用하는 것보다 높은 故의 모듈러스를 나타내었다. 한편 Campbell²⁾은 thiuram/MBT系가 架橋時에 1내지 2個의 黃原子로 連結되는 monosulfidic 또는 disulfidic 架橋結合으로 이루어짐을 알았으며 極少量의 促進劑는 重合사슬과 環狀 솔파이드로構成되어 있음도 밝혔다.

이 外에도 thiuram/MBT系를 加熱^{2,3)}하면 急히 架橋構造도 成熟·生成되는 것으로 나타나고 있는데 特記할 事項은 多黃結合인 polysulfidic 架橋가 급격히 줄어들어 結局에는 menosulfidic 架橋를 하는 것이다.

이렇게 되면 引張强度, 耐摩耗性, 引裂强度, Goodrich Flexometer, 永久屈曲率, 圧縮屈曲率 등을 包含한 여러 物性은 成熟過程으로 인하여 低下되나 熱에 對한 安定性은 向上⁴⁾된다고 한다.

더우기 Duchacek⁵⁾는 黃을 使用치 않는 티우람加黃系에 MBT誘導體를 添加시켰더니 耐스코오치性이 크게 向上되었음을 알았다.

上記 資料를 綜合하여 보면, thiuram/MBT 加黃系가 가장 理想的인 促進系라 할 수 있으나 한 가지 問

題가 남아 있다. 다시 말하면 天然고무 또는 SBR에 過量의 티우람디솔파이드와 黃이 合有되어 있으면 스코오치性이 誘發되기 쉽다. 그러나 여기에 MBT誘導體를 添加하면 스코오치에 對한 安定性은 增加되나 期待와 같은 充分한 效果를 나타내지 못한다.

그런데 티우람디솔파이드를 代身하여 N-옥시디에틸렌티오카르바밀-N'-옥시디에틸렌솔펜아미드(OTOS)를 使用하면 上記의 스코오치問題를 解決할 수 있다.

OTOS는 化學構造로 보아 스코오치安定性인 솔펜아미드構造와 加黃性의 디티오카르바메이트構造^{6,7)}로結合되어 있는데 이의 商業的 製造方法은 Taylor⁸⁾가 開發하였다. 한편 Krymowski 와 Taylor⁹⁾는 OTOS와 MBT誘導體(以下 OTOS/MBT系)로構成된 加黃系에 關한 研究를 하였는 바, 여기서 알 수 있는 것은 이系가 thiuram/MBT系와 同一한 架橋役割을 하면서도 보다 스코오치安定性임을 結論하였다.

本稿에서는 耐스코오치性의 OTOS/MBT系를 實際使用하여 經濟的 側面과 技術的 側面으로 評價, 分析한 Moore(Goodrich Chemical Co.)의 資料(Elastomerics, June, 1978)를 紹介하기로 한다.

2. 配合物의 製造

本研究의 進行方法은 美國의 ASTM D 1349-74에 따랐으며, 여기에 使用된 試驗材料는 카아본블랙을 除外하고 모두 工業用 材料를 그대로 使用하였다. 카아본블랙의 使用條件은 ASTM D1349-74에 準하였다.

또한 加黃系는 表 1에서와 같이 이들의 略語, 商品名, 製造會社名을 併記하였다.

配合은 物性의 再顯性에 큰 影響을 미치므로 먼저 加黃系를 除外한 配合材를 密閉式 混合機에 混合한 다

은, 加黃系들은 標準型 오픈 밀에서 混鍊하였는데 使用裝備의 具備條件은 ASTM D 3182-74와 一致하게 하였다. 配合順序를 要約紹介하면, 回轉速度가 155 rpm, 溫度가 150°C인 密閉式 混合機에 加黃系를 除外한 配合材를 添加・混鍊하는데 마스터벳치된 配合材, 即 混合機에서 폐별때의 溫度는 앞과 같이 150°C로 維持하여 준다. 密閉式 混合機로 부터 나온 配合物은 곧바로 로울러의 間隔이 6.0mm인 實驗室用 로울러에 3회 通過시킨 後, 로울러의 間隔을 1.5 mm로 줄이고 加黃促

이렇게 混鍊된 配合物과 加黃物의 試驗은 表 2에서
와 같은 여러가지 ASTM 方法으로 行하였고 ring flex
test 는 Beatty 와 Juve¹⁰⁾의 方法에 따랐다.

3. 結果と考察

고무의促進된黃加黃(accelerated sulfur vulcanization)에관한反應에카니즘이提案되고있으나,復雜하기때문에理解가困難하나,보다理想的的方法은 아직獨立되어있지않다. 그러므로實際的應用으로配

表 1 使用材料의 略語

略語	化學名	商品名	製造社
BBTS	N-t-butyl-2-benzothiazole sulfenamide	Sartocure NS	Monsanto
DTDM	4, 4-dithiodimorpholine	Sulfasan R	Monsanto
MBDS	Morpholino-2-benzothiazole disulfide	Morfax	R. T. Vanderbilt
MBT	Mercaptobenzothiazole	MBT	BF Goodrich
MBTS	2, 2'-benzothiazyl disulfide	MBTS	BF Goodrich
OBTS	N-oxydiethylene-2-benzothiazole sulfenamide	O BTS	BF Goodrich
OTOS	N-oxydiethylenethiocarbamyl-N'-oxydiethylenesulfenamide	Cure-Rite 18	BF Goodrich
TMTD	Tetramethylthiuram disulfide	Methyl Tuads	R. T. Vanderbilt
TMTM	Tetramethylthiuram monosulfide	Monex	Uniroyal Chem.

表 2 ASTM 試驗方法

試 驗 項 目	適用規格
比 重	D 297-76
配合 무으니	D 1646-74
무으니 스크오치	"
몬산토 레오메터	D 2084-75
標準 加黃試驗片	D 3182-74
引張試驗	D 412-75
硬度試驗 (Durometer)	D 2240-75
引裂強度	D 624-73
Pico 式 摩耗試驗	D 2228-69
Goodrich Flexometer	D 623-67
壓縮卷曲率	D 395-69
空氣中 고무劣化	D 573-67

合物을 經驗에 根據를 두고 配合하였고 材料의 效果와 配合特性을 基準하여 始作하였다.

OTOS/MBT 誘導體系의 效果는 thiuram/MBT 誘導體系 보다 스코오치安定性만 增加되고 나머지는 同一한 效果를 보여다.

그러나 스코오치의 安定性 差異 때문에 이를 2가지
系의 直接的인 比較은 困難하다. OTOS/MBT 誘導體의
加黃系를 벤조티아졸출펜아미드로 加黃促進되는 黃供
與體의 加黃系와 比較하면 보다 確固한 結果를 얻을
수 있다. OTOS 12.9%의 黃으로 된 黃供與體로서,
TMTD, 모르포리노-2-벤조티아졸디솔파이드(MBDS),
및 4, 4'-디티오디모르포린(DTDM)등과 比較가 잘 되
는데 OTOS/벤조티아졸系에 利用하면 가장 큰 效果를
나타낸다.

上記의 比較를 基準하여 OTOS/MBT 誘導體의 加黃系가 作用하는 主要한 4가지 效果에 관하여 論하였는 바, 첫째 이 加黃系가 低廉하고, 둘째 스코오치 安定性이 높고, 세째 黃의 利用度 提高이며, 끝으로 加黃構造가 安定한 架橋構造로 이루어져진다는 것이다.

OTOS/MBT 誘導體의 加黃系를 利用하여 고무에 어 떠한 效果를 나타내는가를 判斷하기 위하여는 乗用車用 타이어 트레드, heavy-duty 用 타이어트레드, 低 黃含有 콘베어 벨트用 카버고무, off-the-road 用 타이어트레드 등 4 가지 分野에 걸쳐 利用效果를 다음과 같이

進劑와 黃을 徐徐히 添加한다. 添加가 完了되면 左右로 각각 3/4씩 3회 切斷한 後, 뱃치에서 꺼낸 다음로 울려를 다시 0.8 mm 의 間隔으로 좁힌다. 이어 6회 通過시킨 다음로 울려의 間隔을 6 mm로 넓히고 配合物을 4회 通過시킨 後, 무으니 빛 테오메터用 試驗試料를 取하고 나머지는 로울러의 間隔을 2.2 mm로 좁혀 시이트화하여 乾燥된 金屬板에 廣泛히 停置한다. 여기서 SBR 配合物의 混鍊에 있어서로 울려의 溫度는 40°C, 天然고무의 경우에는 70°C로 維持하였다.

나타내었다. 각 결과는 獨立의으로 区分하여 説明하였다.

3.1 乘用車用 타이어트레드

乘用車用 타이어트레드를 製造하기 위한 具備條件으로는 生產價, 大量生產을 위한 生產工程의 合理化, 耐摩耗性 및 優秀한 히스테리시스가 要求된다.

이를 根據로 한 應用에서는 BBTS/TMTM 促進系(配合 1)를 OTOS/MBTS 促進系(配合 2)와 當量比로 (1:1.1) 比較하였다.

表 3은 이들의 配合, 促進劑의 使用コスト, 未加黃物의 工程特性에 관한 것이다. 이에 따르면 配合 2에 使用된 促進系가 配合 1의 것 보다 코스트面에서 고무 1kg 當 0.94센트를 節約할 수 있다. 配合 2의 配合物이 配合 1의 것 보다多少 異なる지만 무으니 스코오치에 對한 安定性과 Monsanto Rheometer에 의한 加黃特性은 相互 類似한 값을 나타내었다.

表 3 乘用車用 타이어트레드

促進劑	配合 1 OBTS/ TMTM	配合 2 OTOS/ MBTS
促進系*		
BBTS(phr)	1.10	
TMTM(phr)	0.10	
OTOS(phr)		0.60
MBTS(phr)		0.45
促進劑 單價(¢/kg 고무)	4.14	3.06
配合特性*		
配合무으니 (ML ₁₊₄ 100°C)	60	67
t ₅ 무으니 스코오치 (ML 135°C)	30. +	30. +
몬산토의 Rheometer**		
最大 torque(Nm)	3.1	3.4
最小 torque(Nm)	0.9	0.9
스코오치 時間(分)	2.3	2.2
加黃時間(分)	4.8	4.8
加黃速度 指數	40.0	39.1

*基本配合(phr) : SBR 4755(Polymer 100, ASTM 101 oil 43, N-339 black 43) 163.5, Ameripol CB 468 (Polymer 100, ASTM 101 oil 43, N-339 black 43) 54.5, 酸化亞鉛 3, 스테아르酸 1.5, AgeRite ResinD 3, AgeRiteHipar S 1, 黃 1.7 比重 1.15

Mg/m₃

**1°아아크, 100rpm, 175°C

乘用車用 타이어의 트레드配合에는 高 스코오치 且

表 4 乘用車用 타이어트레드 加黃物의 特性

促進劑	配合 1 BBTS/ TMTM	配合 2 OTOS/ MBTS
物理的 特性, 10分 加黃		
引張强度(MPa)	19.0	18.3
伸張率(%)	640	590
300% 모듈러스(MPa)	6.3	7.4
硬度(肖ア A ₂)(도)	56	58
引裂强度(KN/m)	39	42
고무物性		
Pico 式摩耗指數 ^b	131	131
Goodrich Flexometer ^c (一般條件)		
永久压缩率(%)	28.5	13.4
溫度上昇(ΔT), (°C)	61	40
Goodrich Flexometer(苛酷條件)		
永久压缩率(%)	破裂	26.6
溫度上昇(ΔT), (°C)	86	71

a 175°C에서 加黃

b 10分동안 試片을 成型

c 12分동안 試片을 成型

定性의 要求되는 바, 이 같은 理由는 現場에서一般的으로 一段階法(one-stage Banbury procedure)으로 混合하기 때문이며 混合溫度가 約 113~120°C範圍이며, 高溫으로 加黃하면서도 타이어의 生產性 向上을 要求하고 있다.

비록 2가지 促進系 모두가 優秀한 耐摩耗性을 나타내나, 配合 2가 表 4에서와 같이多少 좋은 값을 보여주고 있다.

다시 말하면, 配合 1의 加黃體는 높은 加黃溫度에서 劣化되는 바, 例컨대 300% 모듈러스와 硬度 등은 낮아지고 伸張率은 높아지며 Goodrich Flexometer의 溫度는 上昇됨으로서 알 수 있다.

이와는 달리, 配合 2의 加黃體는 보다 安定한 網狀構造로 架橋를 이루기 때문에 配合 1과 같은 劣化를 發見할 수 없었다. 이 외에도 永久压缩率이 낮은 값을 보였다.

以上과 같은 試驗資料를 綜合・分析한 대, 配合 2가 配合 1보다 乘用車用 타이어트레드用으로 低價格, 高品質로써 使用할 수 있음을 結論지을 수 있다.

3.2 Heavy duty 用 타이어 트레드

Heavy duty 用 타이어 트레드의 使用條件으로는 優秀한 히스테리시스性은 물론 높은 耐熱性을 充足시켜야 한다. 上記 性能에 副應하는 條件을 求하기 위하여

採擇된 促進系는 表 5에서와 같이 BBTS 와 OTOS/BBTS 를 基準하여 比較試驗하였다. 即 配合 3 은 BBTS 促進劑 單獨만을 使用하였고 配合 4 는 OTOS 와 BBTS 의 使用比를 2.1:1로 하였다. 다만 黃의 添加量은 配合 3 에는 2 phr 에 比해 配合 4 에서는 1.5 phr 이었다.

表 5 Heavy duty 用 타이어트레드

促進劑	配合 3 BBTS	配合 4 OTOS/ BBTS
加黃系*		
OTOS(phr)	0.50	
BBTS(phr)	0.75	0.25
黃(phr)	2.00	1.50
加黃劑의 單價(\$/kg 고무)	2.84	2.74
配合特性		
配合무으니 (ML ₁₊₄ , 100°C)	46	49
t ₅ 무으니 스코오치 (ML 135°C)	30	30
온산도 테호메터		
最大 torque(Nm)	4.7	4.4
最小 torque(Nm)	1.3	1.4
스코오치 時間(分)	13.1	14.4
加黃時間(分)	26.1	23.3
加黃速度指數	7.8	11.3

*基本配合(phr) : 可塑化剤 RSS #175, Ameripol CB 471(polymer 100, ASTM 101 oil 45, N-339 black 63) 52, 酸化亞鉛 3, 스테아르酸 2.5, N-339 black 30, Gulf Black 375(Aromatic 油) 2, AgeRite Hipar S 1, AgeRite Resin D 1, antozite 67F 1.5, 比重 1.09Mg/m³

表 6 Heavy duty 用 타이어트레드 加黃物*의 特性

促進劑	配合 4 BBTS	配合 4 OTOS/ BBTS
物理的 特性, 30分 加黃		
引張強度(MPa)	25.4	25.0
伸張率(%)	600	590
300% 모듈러스(MPa)	8.7	8.8
硬度(肖ア A ₂) (도)	59	58
引裂強度(KN/m)	59	69
고무 特性		
Pico 式 摩耗指數 ^b	108	93
Goodrich Flexometer		
永久 壓縮率(%)	13.1	5.7

溫度上昇(ΔT)(°C)	26	24
壓縮 壓縮率(%)	30.8	21.7

a 140°C에서 加黃

b 35分동안 試片을 加黃成型

c 方法B, 70°C에서 22時間, 32分동안 試片을 加黃成型

表 5에 의하면 配合 3 과 配合 4 는 促進系의 使用コスト, 무으니 스코오치의 安定性 및 Monsanto Rheometer에 의한 加黃曲線 등이 서로 비슷하였다.

表 6에서도 이들 2가지 配合物의 物理的 特性은 거의 同一하다. 다만 差異點은 引裂抵抗에서 配合 4 가 配合 3 보다 높은 값을 나타내고 있다. 또 耐摩耗性에 있어서 配合 4 가 配合 3 보다 낮은 값을 보여주지만, 永久 壓縮率과 壓縮 壓縮率이 낮음으로 말미암아 配合 4 가 安定한 網狀構造로 架橋되어 있음을 判斷할 수 있다.

配合 4 가 安定한 網狀構造로 架橋되어 있는 追加의 證據로는 表 7과 같다. 同表에 의하면 老化條件를 70°C에서 70時間 老化시킨 것인데 配合 4 의 모듈러스變化는 配合 3 的 것 보다 折半밖에 變化하지 않았다.

따라서 配合 4 를 heavy-duty 用 타이어 트레드에 利用하여는 보다 信賴性的 品質管理와 함께 安定한 網狀構造의 架橋體를 얻을 수 있다.

3.3 콘베이어 벨트의 카버고무

콘베이어 벨트의 使用條件은 優秀한 物性, 耐摩耗性, 耐屈曲強度, 히스테리시스性 外에도 耐熱·耐老化性이必要로 하는 製品인 바, 이같은 觀點에서 다음과 같은 4가지 促進系를 比較하였다. 即, DTDM/BBTS系(配合 5), MBDS系(配合 6), OTOS/MBTS系(配合 7) 및 OTOS/OBTS系(配合 8), 配合 7과 8에서 使用되는 促進系의 比는 각각 1:1로 固定하였다.

表 8은 配合 5에서 配合 8까지의 配合條件, 加黃系의 코스트, 作業條件 등에 관한 것이다. 配合 5는 餘他 다른 配合 보다 코스트面에서 高價이고, 配合 6은 配合 7과 8보다多少 코스트가 높은 것이 特徵이라하겠다. 무으니 스코치의 安定性에서 配合 6과 7은 配

表 7 Heavy duty 用 타이어트레드의 加黃後* 物理的 特性**

促進劑	配合 3 BBTS	配合 4 OTOS/ BBTS
引張強度(MPa)	25.9(2)	23.9(-4)
伸張率(%)	560(-7)	540(-9)
300% 모듈러스(MPa)	10.4(20)	9.7(10)

새로운 加黃系(OTOS/MBT)

硬度(肖ア A₂) (도) 63(7) 61(5)

*加黃條件 : 140°C에서 30分,

老化條件 : 70°C에서 70時間

** 팔호內의 것은 老化後 變化率임.

合 5와 8과 같이 相互 類似한 값을 보인다. Monsanto의 Rheometer曲線에 의하면 4가지 모두가 거의同一한 加黃曲線으로 나타났다. 이때의 加黃溫度가 160°C이었다.

表 8에 의한 加黃體의 物理的 特性은 表 9에 나타내

었다. 同表에 의하면 4가지 加黃體의 物理的 特性들은 서로 類似하나 다음과 같은 3가지가 差異를 나타낸다. 即, 配合 8은 高モダリス性, 配合 7과 8은 低伸張率, 및 配合 7과 8은 低引裂抵抗性 등이다. 配合 8이 높은 모다리스를 나타내는 理由는 아마도 OTOS와 OBTS에 含有된 아민이 黃의 活用度를 增加시키는 것으로 推定된다. 그 외의 差異들은 配合 7과 8이 架橋에 있어서 單一 黃分子(monosulfidic)로 架橋되기 때문에 다른 網狀構造가 形成되어 物理的 特性에 差異를 가져온다.

表 8 콘베어 벨트用 카버고무

加 黃 劑	配 合 5	配 合 6	配 合 7	配 合 8
	DTDM/BBTS	MBDS	OTOS/MBTS	OTOS/OBTS
加 黃 系*				
DTDM(phr)	1.60			
BBTS(phr)	1.00			
MBDS(phr)		2.55		
OTOS(phr)			1.40	1.15
MBTS(phr)			0.95	
OBTS(phr)				1.15
黃(Spider sulfur) (phr)	0.60	0.60	0.60	0.60
加黃劑의 單價(₩/kg 고무)	13.83	8.53	6.99	7.93
配 合 物 性				
配合 무으니 ^b (ML ₁₊₄ , 100°C)	46	47	50	50
t ₅ 무으니 스크오치(ML 120°C) 30		21.1	23.2	30
본산토 페오메터				
最大 torque(Nm)	6.2	5.9	6.2	6.2
最小 torque(Nm)	1.6	1.5	1.5	1.3
스크오치時間	2.5	2.4	2.4	4.2
加黃時間(分)	8.1	6.6	7.1	8.8
加黃速度指數(分)	17.8	23.9	21.3	22.6

*基本配合(phr)

可塑化剤 RSS #1 100, 酸化亞鉛 5, 스테아르酸 2, HAF-LS(N-326) 55, Amerol ST-137 1, AgeRite D 1, AgeRite Hipar S 1, Antozite 67F 2, Sunolite 666 1, Circosol 2×H 5, 比重 1.13Mg/m³

表 9 콘베어 벨트用 카버고무 加黃物^a의 物理的 特性

加 黃 劑	配 合 5	配 合 6	配 合 7	配 合 8
	DTDM/BBTS	MBDS	OTOS/MBTS	OTOS/OBTS
物理的 特性 10分 加黃				
引張強度(MPa)	25.6	25.6	25.2	25.7
伸張率(%)	560	590	540	520
300% 모다리스(MPa)	9.1	8.8	9.2	11.6
引裂強度(KN/m)	87	94	72	76

고무 物性

Pico 式 摩耗指數 ^b	74	75	91	70
Goodrich Flexometer ^c (一般條件)				
永久彎曲率(%)	7.5	5.7	3.7	3.8
溫度上昇(ΔT)(°C)	22	26	26	30
Goodrich Flexometer ^c (苛酷條件)				
永久彎曲率(%)	破裂	破裂	14.3	15.4
溫度上昇(ΔT)(°C)	86	86	84	81
壓縮彎曲率(%) ^d	61.5	52.6	31.0	35.9

a 160°C에서 加黃

b 25分동안 試片을 加黃成型

c 27分동안 試片을 加黃成型

d 方法 B, 100°C에서 70時間, 22分동안 試片을 加黃成型

單一 黃分子로 架橋된 構造 即, 配合 7 와 8의 彈性體 6보다 永久彎曲率과 壓縮彎曲率이 優秀하고 特히 配合는 優秀한 物性을 發揮함을 알 수 있는 바, 配合 5 와 7은 耐摩耗가 越等하였다.

表 10 콘베어 벨트用 카버고무의 老化特性

加 黃 劑	配 合 5	配 合 6	配 合 7	配 合 8
	DTDM/BBTS	MBDS	OTOS/MBTS	OTOS/OBTS
物理的 特性 ^b 10分加黃				
引張強度(MPa)	11.4(-56)	15.0(-42)	14.8(-41)	135(-48)
伸張率(%)	260(-54)	310(-47)	370(-32)	330(-37)
200% 모듈러스(MPa)	8.5(75)	9.0(87)	7.3(58)	7.5(20)
硬度(肖ア A ₂)(도)	67(14)	68(13)	66(7)	67(3)
引裂強度(KN/m)	28(-67)	36(-61)	34(-53)	33(-56)
고 무 物 性				
Hot ring flex ^c				
失敗할때 까지 ^d (時間)	11	19	24	18
壓縮彎曲率(%)	30.9(-50)	32.0(-39)	27.8(-10)	27.0(-25)

a 160°C에서 加黃, 100°C에서 14日間 老化

b 팔호內의 것은 變化率을 나타냄.

c 11分間 加黃하고 100°C에서 試驗

d 龟裂成長이 500%에 達할때 까지의 時間

e 方法 B, 100°C에서 70時間

表 11 콘베어 벨트用 카버고무의 物理的 特性(100°C에서)

加 黃 劑	配 合 5	配 合 6	配 合 7	配 合 8
	DTDM/BBTS	MBDS	OTOS/MBTS	OTOS/OBTS
引張強度(MPa)	16.0	15.7	15.9	15.7
伸張率(%)	640	700	750	700
300% 모듈러스(MPa)	4.1	3.9	3.4	4.1
引裂強度(KN/m)	42	42	36	46

加黃條件 : 160°C에서 10分

더우기 配合 7과 8의 加黃體들은 表 10에서와 같이 모듈러스와 硬度變化의 差가 적었다. 이 外에도 屈曲後 龜裂成長試驗을 行하였는데, 이때의 試驗條件으로는 12時間 屈曲시킨 後, 龜裂成長速度(mm/Mcyc)를 測定하는 것인 바, 配合 5는 6.9, 配合 6은 2.6, 配合 7은 1.8 그리고 配合 8은 3.4이었다.

한편 表 11은 上記 4가지 配合物을 同一한 高溫下에서 物理的 特性을 나타낸 것이다. 이 資料로 부터 結論 지을 수 있는 것은 OTOS/MBT 誘導體의 促進劑系가 DTDM/BBTS, MBDS系 보다 콘베이어用 카버고루의 耐溫性에 適合함을 알 수 있다.

3.4 Off-the-road 用 타이어트레드

Off-the-road 用 타이어는 다른 타이어보다 두께가 두껍기 때문에 트레드의 加黃條件은 約 130°C에서 6 ~ 10時間 加黃한다. 그러므로 高價格의 裝備를 使用함에도 不拘하고 生產性은 매우 느린다. 또 熱, 摩耗, 切斷 등을 包含하는 荷重한 使用條件도 克服하여야 한다. 따라서 이러한 條件을 滿足시키기 위하여는 根本的으로 耐熱性을 비롯한 物理的 特性과 고무로서의 特性이 同時に 要求된다. 이러한 點을 參照하여 黃의 添加가 적은 3가지 系를 각각 比較하였다. 即, 表 12에서 와 같이 配合 9의 DTDM/BBTS系, 配合10의 MBDS系 및 配合 11의 OTOS/OBTS系이며 OTOS/OBTS의 比는 2:1이었다.

表 12 Off-the-road 用 타이어 트레드

加 黃 劑	配合 9 DTDM/ BBTS	配合 10 MBDS	配合 11 OTOS/ OBTS
加 黃 系*			
DTDM(phr)	1.60		
BBTS(phr)	1.00		
MBDS(phr)		2.55	
OTOS(phr)			1.50
OBTS(phr)			
黃(Spider Sulfur)(phr)	0.60	0.60	0.60
加黃劑의 單價 (¢/kg 고무)	13.83	8.53	7.73

配 合 物 性

配合무으니 (ML ₁₊₄ , 100°C)	35	40	42
무으니 ス코오치 (ML, 120°C)	30	25.8	30
- 몬산토 레오메터			
最大 torque(Nm)	3.7	3.8	3.9
最小 torque(Nm)	0.5	0.7	0.6

스코오치 時間(分)	6.1	3.5	5.3
加黃時間(分)	11.5	7.5	9.6
加黃速度指數	18.5	25.0	23.3

*基本配合(phr)

可塑化된 RSS#1, 酸化亞鉛 5, 스테아로酸 3, HAF black(N-330) 40, AgeRite Resin D 5, AgeRite Hipar S 1, 比重 1.10Mg/m³

表 12는 配合 外에도 加黃系의 코스트, 未加黃體의 物性 등에 關하여 나타낸 것으로 配合 9는 配合 10과 11보다 加黃系의 코스트가 高價이고 配合 10은 配合 11보다 多少 높은 價格이다. 무으니 스코오치의 安定性에 있어서는 配合 10이 配合 9와 11보다 좋은 安定性을 주지 못함에 反하여 配合 9와 11은 one-stage Banbury 混合이 可能하다. 한편 160°C에서 Monsanto Rheometer에 의한 加黃特性에 있어서 3가지 配合物이 差異를 나타내는데 配合 10이 配合 9와 11보다 빠른 加黃時間を 보여준다. 以上과 같은 高溫의 加黃溫度를 選擇한 理由는 生產性을 低下시키지 않기 위함이다.

正加黃과 함께 360분의 加黃時間도 包含시켰는데 이는 酷甚한 過加黃에 대한 影響을 比較觀察하기 위함이다.

다음 表 13은 10분과 360분에서 加黃된 加黃體의 物理的 特性에 關한 것으로, 10分동안 加黃한 3가지 配合物 모두가 優秀한 性能을 發揮하였다. 다만 配合 11의 加黃體는 伸張率과 耐引裂性만이 낮았을 뿐이다. 한편 360분동안 加黃한 配合 11 加黃體의 物理的 特性은 餘他 加黃體 보다 優秀하였다. 特히 10分동안 加黃하였을 때의 物理的 特性과 比較할 때, 配合 11의 加黃體는 모듈러스와 硬度變化가 없었고 引張強度와 伸張率도 明顯한 變化없이 一定한 値를 보이고 있다. 다만 引裂強度가 35% 低下되었으나, 配合 9와 10과 比較하여 보면 오히려 優秀한 편이다. 이 外에도 reversion에 對한 耐性效果가 높았다.

表 13 Off-the-road 用 타이어트레드加黃物의 物理的 特性(160°C 加黃)

加 黃 劑	配合 9 DTDM/ BBTS	配合 10 MBDS	配合 11 OTOS/ OBTS
加 黃(10分)			
引張強度(MPa)	31.2	30.9	29.1
伸張率(%)	600	600	550
300% 모듈러스(MPa)	10.4	10.3	10.8
硬度(소아 A ₂)(도)	59	62	61
引裂強度(KN/m)	95	93	77

加 黃(360分)			
引張強度(MPa)	22.7	26.3	25.7
伸張率(%)	530	540	520
300% 모듈러스(MPa)	9.2	10.1	10.8
硬度(쇼아 A ₂)(도)	58	58	61
引裂强度(KN/m)	37	39	50

表 14 Off-the-road 用 타이어트레드加黃物의 物理的 特性(60分 加黃)

加 黃 劑	配合 9	配合 10	配合 11
	DTDM/ BBTS	MBDS	OTOS/ OBTS
加 黃(160°C)			
引張強度(MPa)	27.9	26.3	28.3
伸張率(%)	570	540	530
300% 모듈러스(MPa)	9.7	10.3	11.8
硬度(쇼아 A ₂)(도)	58	59	62
引裂强度(KN/m)	45	52	59
加 黃(171°C)			
引張強度(MPa)	24.0	25.0	26.1
伸張率(%)	580	560	530
300% 모듈러스(MPa)	7.7	9.0	9.8
硬度(쇼아 A ₂)(도)	56	56	58
引裂强度(KN/m)	35	39	58

配合 11 加黃體의 耐 reversion 特性은 表 14 에서도
確認될 수 있는 바, 例컨대 160°C에서 60分 및 171°C
에서 60分 各各 加黃한 加黃體를 比較하면 判斷될 수
있다. 表 14의 試驗資料로 부터 알 수 있는 것은 160°C
의 加黃溫度가 配合 11에서는 높은 加黃溫度가 아님
을 보여주고 있다. 實際 171°C에서 加黃된 配合 11의
物理的 特性은 160°C의 경우, 보다 低下한 值을 보이
나 큰 差異는 아니다. 이와 對照의 으로 同一條件에서
의 配合 9와 10은 reversion이 促進되는 바, 例컨대 引
張強度가 減少되고, 伸張率이 增加되며, 모듈러스가
減少되거나, 硬度가 낮아지며, 引裂抵抗도 急激히 減
少된다.

表 15 Off-the-road 用 타이어트레드 加黃物의 物理的 特性(100°C)

加 黃 劑	配合 9	配合 10	配合 11
	DTDM/ BBTS	MBDS	OTOS/ OBTS
加 黃(10分)			
引張強度(MPa)	16.2	18.1	15.9
伸張率(%)	680	700	600
300% 모듈러스(MPa)	4.7	4.8	5.0

加 黃(360分)			
引張強度(MPa)	15.0	15.0	17.0
伸張率(%)	650	630	580
300% 모듈러스(MPa)	4.0	3.9	5.4
引裂强度(KN/m)	37	26	36

表 16 Off-the-road 用 타이어트레드의 老化特性

加 黃 劑	配合 9	配合 10	配合 11
	DTDM/ BBTS	MBDS	OTOS/ OBTS
加 黃(10分)			
引張強度(MPa)	5.6 (-82)	8.3 (-73)	7.6 (-74)
伸張率(%)	110 (-82)	140 (-77)	210 (-62)
100% 모듈러스(MPa)	47 (173)	3.2 (77)	2.7 (56)
200% 모듈러스(MPa)	—	—	6.9(27)
硬度(쇼아 A ₂)(도)	70(19)	67(8)	68(12)
引裂强度(KN/m)	12(-88)	23(-75)	19(-76)
加 黃(360分)			
引張強度(MPa)	8.2 (-63)	8.0 (-70)	7.4 (-71)
伸張率(%)	210 (-60)	210 (-61)	220 (-58)
100% 모듈러스(MPa)	2.8(86)	2.7(74)	2.4(35)
200% 모듈러스(MPa)	8.1(80)	7.2(59)	6.1(2)
硬度(쇼아 A ₂)(도)	64(10)	65(12)	62(2)
引裂强度(KN/m)	18 (-50)	21 (-47)	18 (-104)

試片: 160°C에서 加黃, 100°C에서 2週 老化시킨
것임. (괄호내는 變化率임)

한편 高溫에서 配合 11의 物理的 特性, 特히 360分
동안 加黃한 加黃體는 配合 9와 配合 10보다 越等한 值
을 보이는데 여러 物性 中에서도 모듈러스의 保持率은
顯著한 值을 나타낸다. 이들의 綜合 試驗資料는 表 15.
와 같다.

Off-the-road 타이어는 高溫에서 稼動하기 때문에
耐熱에 의한 老化性이 큰 役割을 한다. 表 16은 100°C
에서 14日間 連續 促進老化시킨 後, 加黃體의 物理的
特性에 關한 것인 바, 10分과 360分間 加黃시킨 2가지
의 配合 11은 다른 配合 보다 優秀하였다. 다시 말하
면 配合 11은 配合 9와 10에 比하여 伸張率, 모듈러
스, 硬度 等의 變化가 적었다. 그러나 引裂强度는 3가지
모두 큰 差異를 보이지 않으나, 配合 11의 引裂强度

表 17 Off-the-road 用 타이어트레드 加黃物^a의 特性

加 黃 物	配合 9 DTDM/ BBTS	配合 10 MBDS	配合 II OTOS/ OBTS
適 正 加 黃 ^b			
Pico 式 摩耗指數	72	77	74
Goodrich Flexometer(一般條件)			
永久卷曲率(%)	5.4	4.8	3.5
溫度上昇(ΔT), (°C)	18	18	18
Goodrich Flexometer(苛酷條件)			
永久卷曲率(%)	18.5	16.0	9.7
溫度上昇(ΔT), (°C)	39	41	33
壓縮卷曲率 ^c (%)	26.3	25.5	25.1
加 黃(360分)			
Pico 式 摩耗指數	55	63	72
Goodrich Flexometer(一般條件)			
永久卷曲率(%)	2.3	2.4	1.6
溫度上昇(ΔT), (°C)	24	24	21
Goodrich Flexometer(苛酷條件)			
永久卷曲率(%)	破裂	8.1	3.5
溫度上昇(ΔT), (°C)	76	50	35
壓縮卷曲率 ^c (%)	36.9	30.8	20.2

a. 160°C에서 加黃

b. 試片加黃時間(分) : Pico abrasion 15,
Goodrich Flexometer 17, 壓縮卷曲率 12

c 方法 B, 100°C에서 70時間

變化率이 큰 差異를 나타낸다.

耐熱分解性은 off-the-road 타이어 트레드에 주요한役割을 하나, 고무의 特性도 이와 뜻지 않는 주요한 것인 바, 이에 관한 것은 表 17과 같다. 다른 加黃體보다 顯著한 網狀構造를 하고 있는 配合11은 永久卷曲率이 낮고, 히스테리시스와 壓縮卷曲率도 낮은 것이 代表的 特徵이다.

Reversion의 差異點은 壓縮卷曲率에서도 찾아 볼 수 있는데, 配合 9와 配合 10의 加黃體들은 360分동안 加黃시켰을 때 reversion이 나타났다. 이 값은 10分동안 加黃시켰을 때보다 높은 값을 보였다. 그러나 配合 11의 加黃體는 이와 對照的으로 reversion이 생기지 않았다. 實際 360分동안 加黃된 값은 10分 加黃보다 낮다. 이 두가지 加黃條件에서 配合 11 加黃體의 壓縮卷曲率은 配合 9 및 配合 10 加黃體 보다 낮다.

Goodrich Flexometer試驗에서는 配合 9와 配合 10 加黃體의 溫度上昇을 보였는데 이는 試驗途中 热分解에 의한劣化에 起因된다고 思料된다. 摩耗試驗에서 이들

3가지를 15분 加黃後 結果를 比較하면 耐摩耗差가 크게 다르지 않으나 360分동안 加黃한 後, 耐摩耗性을 檢查하였더니 配合 11이 다른 2가지 보다 월등히 優秀하였다. 이 差異도 reversion 때문인 것으로 推定된다.

現在까지 OTOS/OBTS系가 off-the-road 用 트레드 製品에 顯著한 效果를 發揮함을 보았다. 다시 말하면 低廉한 價格, 스코오치 安定性, 高溫에서의 加黃可能, 優秀한 物理的 特性 및 理想的 고무特性의 提高등이다.

4. 要 約

同資料에서 OTOS/MBT促進系와 벤조티아졸 술 펜아미드促進系와를 4가지 應用面에서 比較하였는 바, 이들은 乘用車用 타이어트레드, heavy duty用 타이어트레드, 高溫에서 使用되는 콘베어벨트의 카버고우(低含有黃) 및 off-the-road 用 트레드(低含有黃) 등이다. OTOS/MBT促進系의 使用比率은 1:1에서 2:1 까지이다. 物性의 均衡이 重要하므로 각 用途別로, 獨立的으로 分離하여 比較하였다.

그 結果 OTOS/MBT로 構成된 促進系를 利用한 加黃體가 效果面에서 여러가지 長點을 示顯하였다. 即 低廉한 價格의 促進系, 스코오치 安定性, 黃活用度 및 安定한 網狀構造 等이다.

參 考 文 獻

1. T. D. Skinner and A. A. Watson, *Rubber Age*, 99 (11), 76(1967)
2. D. S. Campbell, *Rubber Chemistry & Technology* 45, 1366(1972)
3. L. Bateman, C. G. Moore, M. Porter and B. Saville, *Chemistry and Physics of Rubberlike Substances*, L. Bateman Ed., Wiley, New York, 1963, p 549-553
4. W. Hofmann, *Vulcanization and vulcanizing agents*, Palmerton, New York, 1967, p 16-17
5. V. Duchácek, *Rubber Chemistry and Technology*, 46, 504(1973)
6. R. D. Taylor, *Rubber Chemistry and Technology*, 47, 906(1974)
7. K. C. Moore, *J. of Elastomer and Plastics* 7, 147(1975)
8. R. D. Taylor, U. S. Patent 3985743(1976, Oct., 12)
9. J. F. Krymowski and R. D. Taylor, *Rubber Chemistry and Technology*, 15, 671(1977)
10. J. R. Beatty and A. E. Juve, *Rubber Chemistry and Technology*, 38, 719(1965)