

Differential Scanning Calorimetry에

依한 고무의 加黃發熱特性에 關한 研究

崔 世 永, 白 南 哲

慶熙大學校 大學院 化學工學科

1984年 3月20日 接受

Studies on the Characteristics of Rubber Vulcanization Exotherm by Differential Scanning Calorimetry.

Sei-Young Choi and Nam-Chul Paik

*Dept. of Chem. Engineering, Graduate School of
Kyung Hee University.*

(Received on Mar. 20, 1984)

Abstract

The purposes of this dissertation are to demonstrate that DSC theromooanalytical methods of vulcanization can provide useful informations on the vulcanization characteristics of industrial formulations and also provides the potential basis for a rapid and complete method of sulfur and vulcanizing accelerator analysis for quality control.

The influences of those factors such as heating rate, scan temperature, vucanizing accelerator's type and concentration upon vulcanization exotherm in NR and NBR compounds in the presence of vulcanizing accelerators such as TMTD, MBTS, DPG, TMTM, CBS, and MBT were evaluated by means of DSC.

In order to examine the credibility in the DSC method, the same samples which were used for DSC method were studied to compare the DSC results with the ODR (Oscillating Disk Rheometer) data.

The results obtained were as follows

1. In the DSC dynamic experiments, the observed enthalpy results from vulcanization depends upon the heating rate;

In the range of 2 to 20°C/min of heating rate, as the heating rate was increased the enthalpy change was also increased.

However, over the heating rate of 30°C/min it was observed that the enthalpy change was decreased as the heating rate was further increased.

Without regard to the change of enthalpy, tremendous instantaneous heat evolving was observed in the range of high heating rates.

2. For the samples which are added with various vulcanizing accelerators, the activation energies of vulcanization were as follows;

Rubbber	NR			NBR		
Accelerator	TMTD	MBTS	DPG	TMTM	CBS	MBT
Activation Energy, E(KJ/mol)	81.2	90.8	134.0	85.1	67.0	82.5

3. Regarding to the influences of vulcanizing accelerator's types upon the characteristics of vulcanization exotherm, NR and NBR compounds in the presence of thiuramsulphide compounds type accelerators such as TMTD, TMTM, were exhibited sharper and higher vulcanization exotherm than others.

From the results of DSC thermograms which was distributed in even shape in the broad temperature range, it was clearly shown that the guanidine compounds type accelerator such as DPG acts as a delayed acting accelerator.

4. In the comparison of DSC and ODR results, the dependency of temperature in the cure rate and the observed conversions show good agreements between two results.

5. In the same curatives, by the comparison of glass transition temperatures, it was possible to predict relative values of maximum torques.

Consequently, from the present studies, it is shown that the DSC thermoanalytical method can provide an alternate new method for rapid and complete quality control analysis of rubber industry.

I. 緒 論

고무가황체를 만드는데 있어서 가장 중요한 공업 중의 하나가 가황공이다. 이 가황공에는 매우 복잡한 여러 인자가 작용하므로 가황체가 필요로 하는 물성치 및 사용조건에 만족할 수 있게 가황특성을 조절하는 데는 여러가지 어려움이 따르게 되어 많은 과학자들이 이에 관한 연구를 수행하여 왔다.¹⁻⁷

가황은 하나의 화학반응으로서 가열에 따라 반응이 진행될 때 일어나는 고무의 물성 즉粘度, 모듈러스, 硬度 등의 변화를 Vulcameter, Curometer, Elastograph, Mooney Viscometer, Oscillating Disk Rheometer 등을 이용하여 추적, 기록하는 것이從來의 가황특성 究明方法으로서 現在 産業現場의 品質管理 및 研究用으로 널리 應用되고 있다.

最近에 와서는 이들 방법과는 달리 황에 의한 고무의 架橋反應이 發熱反應이라는 事實에 主眼

點을 두어 近來 高分子化學分野에서 많이 活用되어 온 熱分析機가 加黃發熱現象研究에 利用되고 있다.⁸⁻¹⁸⁾

그러나 지금까지의 研究들은 단지 加黃發熱量과 配合劑의 相關關係를 밝히는데 그쳤다.

일찌기 1957年 Kissinger^{21, 31)}가 DTA에 의하여 昇溫速度를 달리 設定하여 求한 發熱 peak의 先端溫度를 이용하여 간단한 固相反應의 活性化 에너지를 求할 수 있다는 것을 提案하였지만 裝置의 再現性和 sensitivity가 나빠 계속적인 研究의 進展이 없었다. 그러나 最近 高度의 sensitivity를 갖는 DSC의 開發로 樹脂 등의 架橋反應에 對한 反應速度論의 研究가 繼續 이루어지고 있다.^{22-30, 40-50)}

그러나 고무 彈性體의 加黃反應은 그 自體가 複雜하고 不均一하여 이에 關한 充分한 研究報告가 없는 實情이다.

그리고 유리轉移溫度 Tg와 架橋狀態와도 密接한 相關關係를 갖고 있는데 K.Horie等^{25-27, 32)}은 에폭시드(epoxides)와 아민類(amines)의 架橋反

應에서 DSC로부터 구한 Tg와 架橋密度, 架橋時間, 架橋溫度的 關係에 對하여 다음 式과 같이 報告하였다.

$$T_g = T_{g_0} + (\Delta T_g)_M + (\Delta T_g)_v$$

여기서 T_{g0}는 未反應 모노머 混合物의 유리轉移溫度이고, (ΔT_g)_M과 (ΔT_g)_v는 各各 分子量과 架橋密度 增加의 結果로 생긴 유리轉移溫度的 增加量이다.

本 研究에서는 이처럼 高分子化學分野에 그 活用度가 높은 DSC를 고무彈性體의 加黃特性究明에 應用하여 架橋나 連鎖切斷反應의 結果로 생기는 粘度變化만을 測定하는 單純한 Oscillating Disk Rheometer(以下 ODR이라 함)로서는 確認할 수 없는 加黃發熱分析을 하므로서 實際加黃 工程에서 問題가 되는 發熱現象의 諸問題點을 解決하고 또 架橋反應이 끝난후의 遊離黃存在與否, 殘與配合物의 反應性 等を 究明하므로서 올바른 加黃促進劑의 使用指針을 決定하고 品質管理를 爲한 DSC의 實用的인 利用方法을 樹立하는데 그 目的을 두었다. 即, 天然고무(RSS#1) 및 NBR(Nipol N-32) 基本配合에 最近 市販되고 있는 6種의 加黃促進劑, Tetramethyl thiuram disulfide [TMTD], Dibenzothiazyl disulfide [MBTS], 1,3-Diphenylguanidine [DPG], Tetramethyl thiuram monosulfide[TMTM], N-Cyclohexyl-2-benzothiazolyl-sulfenamide[CBS], 2-Mercaptobenzothiazole[MBT]을 各各 變量配合하여 調製한 試料에 對하여 다음과 같이 實驗하였다.

첫째는 DSC cell의 昇溫速度(heating rate)를 各各 달리하여 dynamic scanning으로 얻은 thermogram에 依해 加黃 時의 昇溫速度에 따른 發熱特性과 加黃促進劑 種類에 따른 發熱 peak model 等を 檢討하고 또한 昇溫速度와 先端溫度的 關係를 Kissinger equation^{21, 31)}에 適用하여 加黃反應의 活性化에 너지를 測定하였다.

둘째로는 DSC cell을 자기 다른 溫度로 設定하여 isothermal scanning으로 thermogram을 얻고, 또 한편으로는 DSC의 경우와 같은 溫度에서 ODR로서 cure curve를 얻어 두가지 方法에서 구한 加黃開始 및 終末點과 加黃速度, 加黃速度의 溫度依存性, 轉換率 等を 相互比較하고

또한 유리轉移溫度 Tg의 測定에 依해 架橋進行度를 推定함으로써 ODR과 DSC에 依해 얻은 加黃試驗 data의 差異點과 DSC의 剩點을 比較檢討하였다.

II. 實 驗

1. 實驗材料

i) 고무 및 配合藥品

天然고무 : RSS#1

NBR: Nipol N-32(Nitrile 含量 33%)

Nippon Zeon Co. 製品(日本)

Stearic acid : 工業用 壓搾 스테아르酸, M.P. 52 ~ 57°C, 中和값 204~208, 요오드 값 4以下

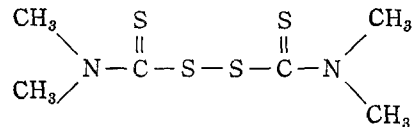
Sulfur : 고무用 1種

Zinc oxide : 고무用 亞鉛華(프랑스 法 1號)

ii) 加黃促進劑

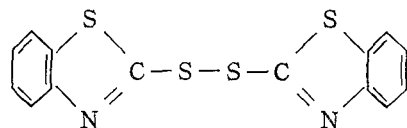
以下の 加黃促進劑는 大內新興化學(日本) 製品임.

a) TMTD: (Tetramethyl thiuram disulfide)



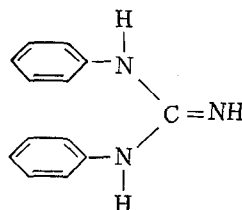
M.W. 240.43, M.P. 140°C 以下, 外觀 白色粉末

b) MBTS: Dibenzothiazyl disulfide



M.W. 332.49, M.P. 170°C 以上, 外觀 淡黃白色粉末

c) DPG: 1,3-Diphenylguanidine

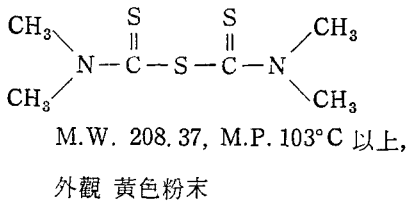


M.W. 211.27

M.P. 140°C 以上

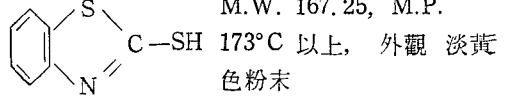
外觀 白色粉末

d) TMTM: Tetramethyl thiuram monosulfide

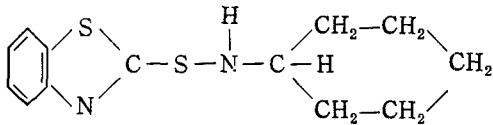


M.W. 264.41, M.P. 94°C 以上,
外觀 灰白色粉末

f) MBT: 2-Mercaptobenzothiazole



e) CBS: N-Cyclohexyl-2-benzothiazoyl-sulfenamide



2. 實驗裝置 및 實驗方法

1) 試料의 調製

2) 配合表

本 實驗에 適用한 고무配合은 다음의 Table 1 과 같다.

Table 1. Recipe for NR, NBR Compounds.

[phr]

Compound	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
NR(RSS#1)	100	100	100	100	100	—	—	—	—	—
NBR(Nipol N-32)	—	—	—	—	—	100	100	100	100	100
Stearic acid	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Zinc oxide	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Sulfur	—	2.5	2.5	2.5	2.5	—	2.5	2.5	2.5	2.5
Accelerator (TMTD, MBTS, DPG)	—	0.5	1.0	1.5	2.0	—	—	—	—	—
Accelerator (TMTM, CBS, MBT)	—	—	—	—	—	—	0.5	1.0	1.5	2.0

2) Differential Scanning Calorimetry (DSC)

에 依한 熱分析

i) 使用機器 및 裝置

本 實驗에 使用한 機器와 實驗裝置는 다음과 같다.

a) TA processor: Mettler TC-10 (control unit)

b) Low temperature DSC Cell: Mettler DSC 30

c) printer/plotter: Print Swiss MATRIX

d) Nitrogen bomb with pressure reducing value

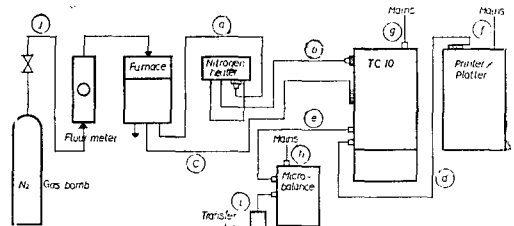
e) Flow meter with needle valve: Mettler 27243

f) Microbalance: Mettler TG-50

ii) DSC理論

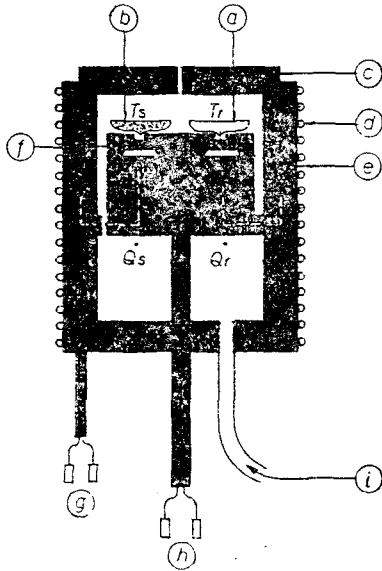
試料에서 融解, 結晶化, 化學反應 등이 進行되어 엔탈피變化가 일어나면 Reference物質과

試料사이에 溫度差異가 생기게 된다. 이때 溫度差를 相殺하는 히이터를 써고 여기에 供給된 電力(Enthalpy Change, ΔH)을 記錄하도록 되어



- Ⓐ Power cable for furnace
- Ⓑ Power cable for DSC30 cell
- Ⓒ Signal cable for DSC 30
- Ⓓ Connecting cable to printer/plotter
- Ⓔ Connecting cable to microbalance
- Ⓕ Mains cable for printer/plotter
- Ⓖ Mains cable for TC10
- Ⓗ Mains cable for microbalance
- Ⓙ Hand or foot transfer key
- Ⓚ Gas tube for DSC 30 cell

Fig. 1. Schematic diagram of thermal analyser unit



- Ⓐ Reference pan
- Ⓑ sample pan
- Ⓒ Lid
- Ⓓ Heater coil
- Ⓔ Body of furnace
- Ⓕ DSC sensor probe
- Ⓖ T_c signal
- Ⓗ ΔT signal
- Ⓘ Purge gas inlet

Fig. 2. Sectional view of the DSC measuring cell

있는 것이 DSC의 基本原理이다. (fig.2)

iii) DSC Calibration

heat flow calibration과 temperature calibration의 두 段階로 나누어서 하였다.

첫째 heat flow calibration에서는 Indium(Calibration Kit Mettler 29321)의 融解熱(28.45J/g)을 基準으로 하여 求한 calormetric sensitivity E 를 configuration data에 入力하였고 두번째 temperature calibration에서는 Indium의 融點 A(156.6°C), lead의 融點 B(327.4°C)와 Zinc의 融點 C(419.5°C)를 configuration data에 入力하였다.

한편 furnace와 DSC sensor사이의 溫度平衡에 이르는데 必要한 時間의 差異를 補正하는 time constant, TAU LAG는 다음 式으로 구했다.

$$TAU LAG = TAU LAG(stored) + 60 \frac{T_a - T_b}{A - B} \text{ for } A > B$$

여기서 T_a 와 T_b 는 昇溫速度(heating rate) A 와 $B(K/min)$ 에서의 融點이다.³⁵⁾

III. 結果 및 考察

1. DSC dynamic scanning에 의한 加黃發熱特性分析

1) 加黃發熱現象

天然고무 및 NBR에 基本加黃系만을 配合하여 黃에 의한 副反應을 抑制하기 위하여 窒素氣流下에서의 dynamic scanning으로 얻은 thermogram은 다음의 Fig.2와 같다.

네가지 配合에서 모두 105~110°C부근에서의 吸熱 peak를 볼 수 있는데 이 現象은 同一試料를 再 scanning하면 없어지고 또 물의 沸騰點이 100°C라는 點으로 보아 試料에 包含되어 있던 水分의 蒸發에 起因되는 것으로 짐작된다.

그리고 D.W.Brazier等¹²⁾은 이 100°C부근의 吸熱 peak가 混練直後에는 생기지 않았고, 100~160°C부근의 發熱 및 吸熱 peak는 加黃系 以外의 添加劑 즉, 揮發性기름, 可塑劑, 老化防止劑 등에 의하여 생긴다고 發表한바 있는데 本實驗의 配合에서는 基本加黃系 만으로 되어 있어 160°C 부근까지는 거의 아무런 變化가 없는 點으로 보아 더욱 水分에 起因한 것이라 생각된다.

그리고, 天然고무(RSS#1)에 黃 2.5phr, 加黃促進劑 MBTS 1.5phr를 配合한 試料는 158°C부

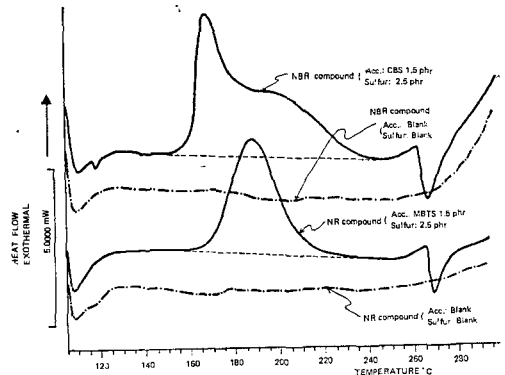


Fig. 3. Typical DSC thermograms for NR, NBR compounds. heating rate 10°C/min, purge gas nitrogen (50ml/min) Formulation [phr]: Rubber 100, stearic acid 1, Zinc oxide 5, sulfur 2.5 or blank, Accelerator 1.5 or blank.

근에서 發熱을 일으키기 시작하여 188°C부근에서 頂點을 이룬뒤 235°C부근에서 發熱을 끝내고, 또한 NBR(Nipol-32)에 黃 2.5phr, 加黃促進劑 CBS 1.5phr을 配合한 試料는 150°C부근에서 發熱을 시작하여 168°C부근에서 頂點을 이루고 245°C부근에서 發熱을 끝내는데 반하여 黃과 加黃促進劑 無添加 試料는 이 發熱現象이 생기지 않는 點으로 보아 이 150~250°C範圍에서의 peak가 黃과 加黃促進劑에 依한 加黃發熱 peak임을 알아내었다.

그리고 에너지 變化가 없는 두 點間을 연결한 baseline上부의 peak面積(ΔH_v)을 microprocessor TC-10에 依해 計算했는데 이 값은 加黃反應 中에 發生한 發熱量과 加黃에 依한 發生할 수 있는 逆加黃等의 여러 副反應에 依한 發熱量的 合計라고 생각된다.¹²⁾

한편 260°C부근에서 시작하여 280°C에 끝나는 吸熱反應은 고무加黃體의 粘度低下를 가져오는 逆加黃(reversion)의 原因이 되는 熱에 依한 架橋結合의 部分的 解離때문에 생긴 것인지 다른 原因 때문인지는 明確치 않다.

또한 baseline이 傾斜지게 되는 것은 試料의 加黃 中에 加黃에는 關係없이 吸熱 또는 發熱이 생기거나 試料의 比熱이 變化하기 때문이라고 생각된다.

天然고무의 경우 溫度 45~175°C範圍에서는 比熱이 3.44mJ/g(°C)² 또는 0.17%/°C變化한다고 L.A. Wood와 N. Bekkedahl는 밝힌 바 있다.³⁸⁾

한편 J.J. Weed³⁹⁾는 加黃 中인 天然고무-黃 配合物의 比熱減少는 90°C에서 다음과 같은 關係式으로 表現된다고 하였다.

$$S'_{90} = 2.156 - 0.478[X]$$

여기서 $[X]$ 는 單位 이소프렌當 結合黃의 數이고, S'_{90} 는 90°C에서의 比熱이며 單位는 J/g-°C이다.

2) 昇溫速度的 影響 및 活性化에너지

同一한 試料에 對하여 昇溫速도를 各各 2°C/min, 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min, 30°C/min, 40°C/min, 50°C/min으로 달리한 dynamic scanning에서, 이들이 나타내는 thermogram과 그것으로부터 計算한 ΔH_v , T_O , T_P , T_R 을 Fig.3, 4

과 Table 2, 3에 나타냈다.

여기서 보면 天然고무 및 NBR 配合試料 모두 昇溫速도를 크게 할수록 T_O , T_P , T_R 값은 높아지고, ΔH_v 값은 天然고무에 加黃促進劑 TMTD를 配合할 경우 昇溫速度 2~10°C/min에서는 큰 差異가 없으나 20/min에서는 急激히 上昇하고 그 以上の 昇溫速度에서는 20J/G程度로 一定한 水準을 維持하고 있다. 한편 天然고무에 加黃促進劑 MBTS를 配合한 경우는 昇溫速度 5°C/min 以上에서는 25J/G程度의 發熱量으로 昇溫速度에 關係없이 거의 一定한 水準을 維持하고 있음을 알 수 있다.

한편 NBR配合에서 보면, 加黃促進劑 TMTM을 配合한 경우는 昇溫速도를 달리해도 發熱量에 큰 變化를 보이지는 않으나 昇溫速도를 크게 하면 점점 그 發熱量이 增加하다가 10°C/min에

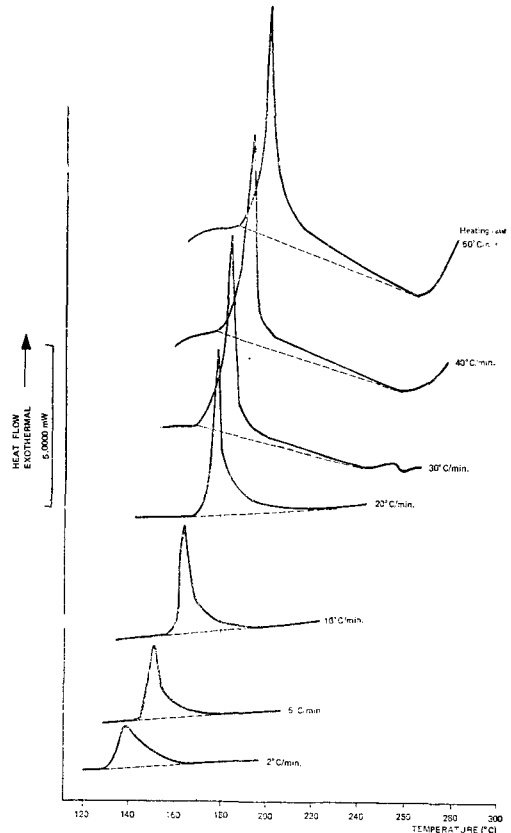


Fig. 4. Variation of vulcanization exotherm of NR compound with heating rate Dynamic N₂ atmosphere at 50ml/min. Acc. TMTD 1.0phr.

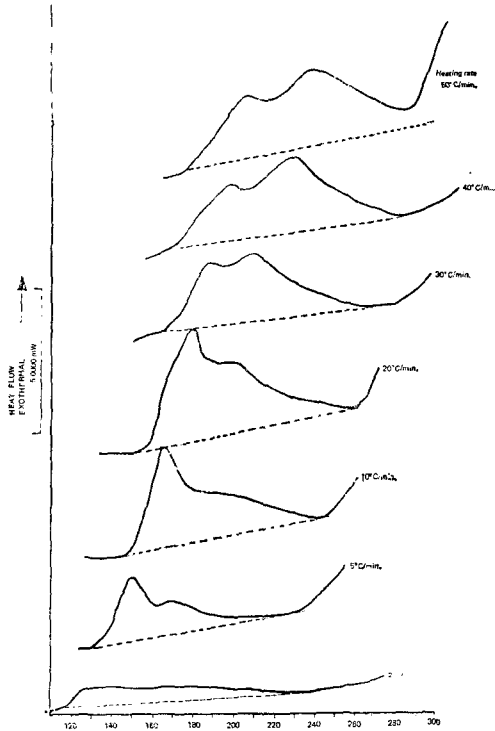


Fig. 5. Variation of vulcanization exotherm of NBR compound with heating rate. Acc. CBS 1.0phr Dynamic N₂ atmosphere at 50ml/min.

서 最大값을 보이고 20°C/min부터는 오히려 줄어들음을 알 수 있다. 또 加黃促進劑 CBS를 配合한 경우도 역시 昇溫速度 20°C/min까지는 그 發熱量이 增加하다가 30°C/min부터는 오히려 減少하는 傾向을 보이고 있다. 이와 같이 昇溫速度에 따라 發熱量 및 T_O, T_P, T_R 값이 달라지는 理由에 對한 理論的인 說明을 한 文獻은 아직 發表된 바 없으며, 다만 D.W. Brazier等¹¹⁾¹²⁾이 昇溫速度 2~50°C/min範圍에 對한 dynamic scanning에서 昇溫速度 2~20°C/min範圍에서는 昇溫速度가 클수록 發熱量이 커지나 그 以上에서는 오히려 줄어든다고 하였다.

本 研究에서도 NBR에 加黃促進劑 TMTM을 配合한 경우를 除外하고는 거의 一致된 傾向을 보여주고 있다. 그러나 Fig.3, 4에서 보면 같은 加黃促進劑 含量일지라도 낮은 昇溫速度에서는 넓은 溫度範圍에서 고른 發熱을 하고 있음을 알 수 있다.

이를 통하여 實際工程에서 過度한 發熱이 豫想되는 경우에 加熱速度를 줄이면 瞬間的인 發熱로

Table 2. Effect of heating rate on DSC vulcanization exotherm in NR compounds. (Data calculated from DSD thermograms)

Accelerator	Heating Rate (°C/min)	Sample Weight (mg)	T_O (°C)	T_P (°C)	T_R (°C)	ΔH_v (J/G)
TMTD	2	27.3	130	136	165	16.2
	5	18.2	144	149	180	15.0
	10	27.3	150	162	215	18.2
	20	20.3	165	173	237	25.3
	30	22.3	170	181	237	20.4
	40	20.2	175	186	255	20.9
	50	19.1	182	194	260	19.1
MBTS	2	23.0	140	162	200	20.7
	5	18.4	140	176	220	26.2
	10	20.9	160	188	240	24.6
	20	20.9	170	200	250	24.1
	30	19.4	180	209	270	26.8
	40	20.0	190	214	280	25.5
	50	18.8	195	220	275	26.4
DPG	2	18.8	155	175	205	15.6
	5	17.5	140	168	216	—
	10	20.9	155	194	233	—
	20	17.1	165	204	—	—
	30	20.6	180	209	270	18.1
	40	21.6	185	213	270	19.9
	50	22.3	190	218	280	16.5

Formulation(phr) : Rubber 100, Stearic acid 1, Zinc oxide 5, Sulfur 2.5, Accelerator 1,

Table 3. Effect of heating rate on DSC vulcanization exotherm in NBR compounds. (Data calculated from DSC thermograms).

Accelerator	Heating Rate (°C/min)	Sample Weight (mg)	T_O (°C)	T_P (°C)	T_R (°C)	ΔH_v (J/G)
TMTM	2	16.4	152	162	187	28.5
	5	20.2	165	170	210	29.3
	10	20.6	175	180	230	34.4
	20	21.7	185	192	250	30.9
	30	20.2	192	202	265	30.1
	40	20.0	197	207	273	28.9
	50	19.2	205	213	277	26.5

CBS	2	17.2	119	139	220	14.3
	5	17.7	130	149	230	16.3
	10	20.6	150	165	245	32.3
	20	18.6	155	180	260	37.2
	30	19.4	163	187	275	26.0
	40	20.5	168	228	280	23.9
	50	18.1	175	235	—	—
MBT	2	19.3	120	149	200	21.9
	5	19.9	140	168	230	27.4
	10	20.3	155	177	250	30.4
	20	17.7	160	188	260	31.7
	30	20.2	167	201	270	20.2
	40	19.0	175	205	280	19.6
	50	19.3	—	209	290	—

Formulation (phr) : Rubber 100, Stearic acid 1, Zinc oxide 5, Sulfur 2.5, Accelerator 1.

인한 問題點은 解決될 수 있다고 본다. 한편 자기 달리한 昇溫速度에서 求한 先端溫度 T_p 를 Kissinger equation^{21) 31)}에 適用하여 여러 種類의 加黃促進劑를 配合한 天然고무 및 NBR 加黃反應의 活性化에너지 E 를 다음과 같이 하여 求하였다.

$$\frac{d \log(r/T_p^2)}{d(1/T_p)} = -\frac{E}{2.303R} \dots\dots\dots(1)$$

(1)式을 다시 쓰면

$$d \log(r/T_p^2) = -\frac{E}{2.303R} d(1/T_p) \dots\dots(2)$$

(2)式을 積分하면

$$\log(r/T_p^2) = -\frac{E}{2.303R}(1/T_p) + C \dots\dots(3)$$

그리하여 (3)式에서의 $\log(r/T_p^2)$ 에 對한 $1/T_p$ 를 플롯트하여 얻은 直線의 기울기를 least square method에 依해 求하여 그것으로부터 자기 다른 加黃促進劑를 配合한 加黃反應의 活性化에너지를 求할 수 있었다. Fig.5, 6은 天然고무 및 NBR에 對한 Kissinger plot이다. Kissinger equation은 1次反應인 경우만 適用토록 誘導된 公式인데, 여기서의 모든 경우 거의 滿足스런 直線을 나타내고 있으므로 이들 加黃促進劑를 配合한 加黃反應은 一次反應임을 알 수 있었고²¹⁾ 대개의 研究者들이 밝히는 加黃反應은 一次反應이라는 主張과 잘 일치함도 알 수 있었다.⁶¹⁾

Table 4에는 各 加黃促進劑에 對한 天然고무

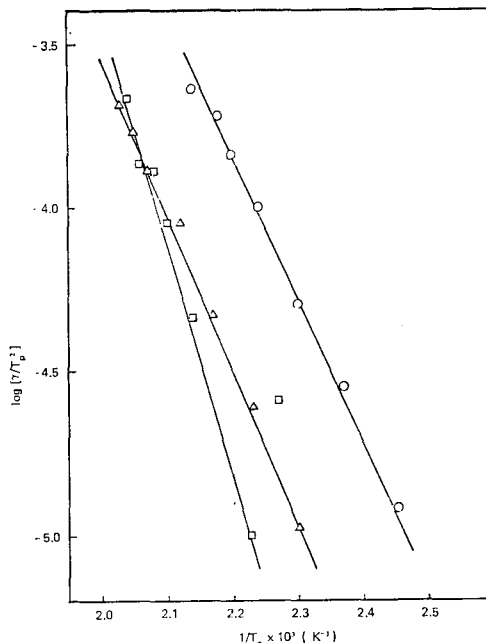


Fig. 6. Kissinger plot of NR compounds containing 1.0 phr of various vulcanizing accelerators.
○TMTO; △MBTS; □DPG.

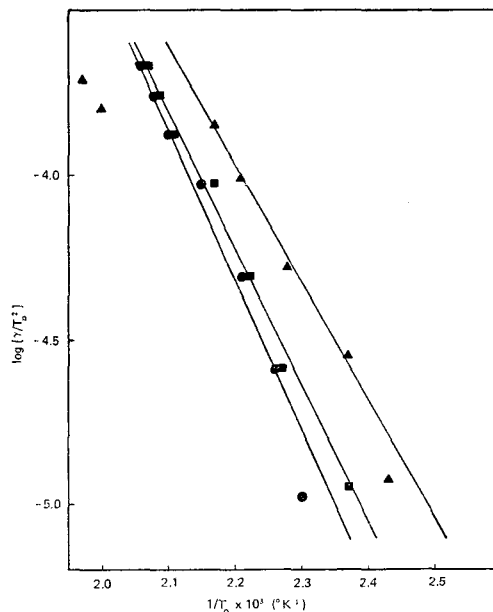


Fig. 7. Kissinger plot of NBR compounds containing 1.0 phr of various vulcanizing accelerators.
●TMTM; ▲CBS; ■MBT.

Table 4. Effect of accelerator's type on activation energy of vulcanization.

Rubber	Accelerator	Activation energy E [kJ/mol]
NR	TMTD	81.2
	MBTS	90.8
	DPG	134.0
NBR	TMTM	85.1
	CBS	67.0
	MBT	82.5

Formulation(phr): Rubber 100, Stearic acid 1, Zinc oxide 5, Sulfur 2.5, Accelerator 1.

및 NBR加黃反應의 活性化에너지를 나타냈다. 여기서 보던 天然고무의 경우 加黃促進劑 TMTD를 配合한 경우가 81.2KJ/mol로 가장 낮았고, 다음 MBTS가 90.8KJ/mol, 그리고 DPG가 134.0KJ/mol順으로, TMTD가 超促進劑, MBTS가 強促進劑, DPG가 中庸促進劑로 分類되고 있는 것과 잘 一致함을 알 수 있다. 한편, NBR의 경우에서도 各 加黃促進劑의 NBR에 對한 加黃促進力 및 스크오치時間과 좋은 一致를 보이고 있다.

以上을 통해 볼때 고무는 일단 加黃이 끝나면 溶解가 곤란하므로 反應物이나 生成物의 濃度測定에 依한 加黃反應의 速度推定이 곤란한 것이 事實이어서 DSC는 操作이 간단하고 時間이 적게 걸리는 方法이므로 一常의인 品質管理에서나 고무加黃反應의 速度論的 解釋에 매우 實質的으로 活用할 수 있다고 본다.

3) 加黃促進劑의 種類에 따른 影響

天然고무에는 티우람系 加黃促進劑 TMTD, 티아졸系 加黃促進劑 MBTS, 구아니딘系 加黃促進劑 DPG를 配合하고, NBR에는 티우람系 加黃促進劑 TMTM, 솔벤아미드系 加黃促進劑 CBS, 티아졸系 加黃促進劑 MBT를 配合하여 昇溫速度를 10°C/min로 하고 窒素가스를 雰圍氣가스로 하여 scanning한 結果 Fig.7,8과 같은 thermo-gram을 얻었다. Fig.8에서 NBR의 發熱特性을 볼때 黃의 配合量이 모두 2.5phr로 同一하고 加黃促進劑의 數도 1.0phr로 同一하므로 發生엔탈피도 30~34J/g로 큰 差異가 없고 다만 加黃促進劑의 效果가 빠른 것일수록 약간 큰 값을 나타

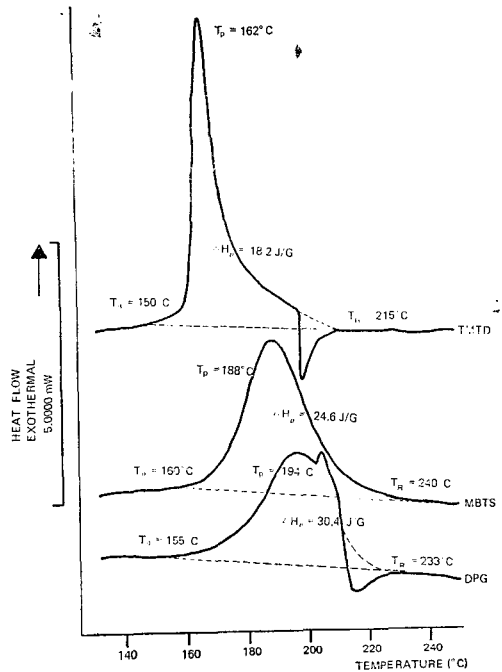


Fig. 8. DSC scans 10°C/min, NR compounds with various accelerators(1.0phr).

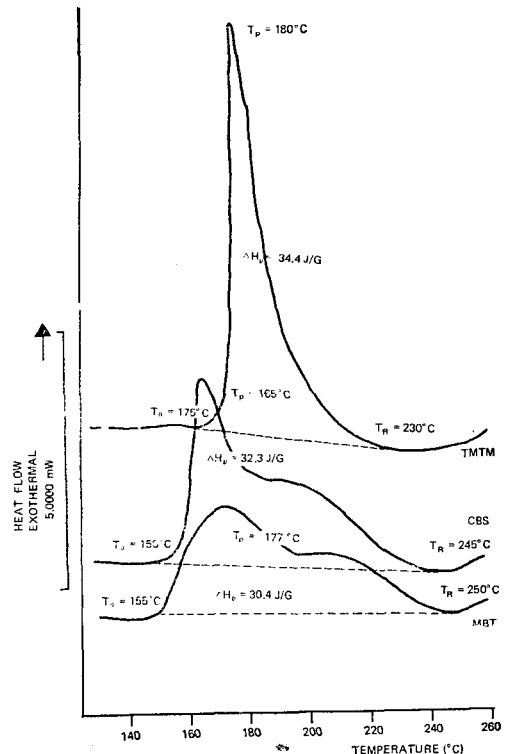


Fig. 9. DSC scans 10°C/min, NBR compounds with various accelerators(1.0phr).

내고 있다.

이와같은 現象은 III, 1, 2)에서의 昇溫速度의 影響에서와 마찬가지로 結果로 加黃速度가 빨라질수록 發熱量도 커진다는 事實을 알 수 있으나 이 現象에 對한 作用機構는 밝힐 수가 없었다.

그리고 티우람系 加黃促進劑 TMTD와 TMTM은 一般的으로 超促進劑로 分類되고 있는데, DSC thermogram에서는 좁은 加黃發熱範圍內에서 매우 銳利한 發熱 peak를 보이며, 天然고무配合인 경우에는 T_O, T_P, T_R 값이 모두 티아졸系 加黃促進劑인 MBTS나 구아닌系 加黃促進劑인 DPG보다 낮은 값을 나타내고 있다.

또한 NBR配合에서, 티우람系 加黃促進劑 TMTM은 噻吩아미드系 加黃促進劑 CBS, 티아졸系 加黃促進劑 MBT보다는 좁은 加黃發熱溫度範圍와 銳利한 peak를 보이지만 T_O 와 T_P 는 다소 높은 값을 나타내고 있다.

그리고 여기서 同一한 티우람系 加黃促進劑인 TMTD와 TMTM의 促進效果를 比較해 보면 TMTM이 다소 느리다.

이와같은 事實을 뒷받침하는 理論은 大北等⁷⁾이 D.Craig等 여러 學者의 研究結果를 整理한 總說에서 잘 나타내고 있는데 여기서 그는 다음과

같이 說明하고 있다. 즉 TMTD의 $\begin{matrix} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ 를 X로 나타내면 TMTD는 XSSX로 略記할 수 있다. TMTD가 單獨加黃이 可能한 것은 XSSX \rightleftharpoons XSS· + ·X라고 하는 라디칼 解離 때문이라고 說明된다. 이렇게 되면 TMTM이 加黃하기 위해서는(여기서 TMTM은 XSX로 略記한다.) TM-TM이 우선 解離하여 XS·라디칼을 生成하고 이것이 再結合하여 XSSX 즉, TMTD가 生成되는 것을 먼저 생각할 수 있다. 따라서 TMTD分子 하나를 生成하기 위해서는 2分子 이상의 TMTM이 必要하게 된다. 그 結果, 남은 X·라디칼의 濃度가 顯著히 增加하게 된다.

그 때문에 이미 만들어진 TMTD도 XSSX \rightleftharpoons XSS· + ·X로 解離하는 平衡反應이 일어나기 困難하게 되는 것이다.

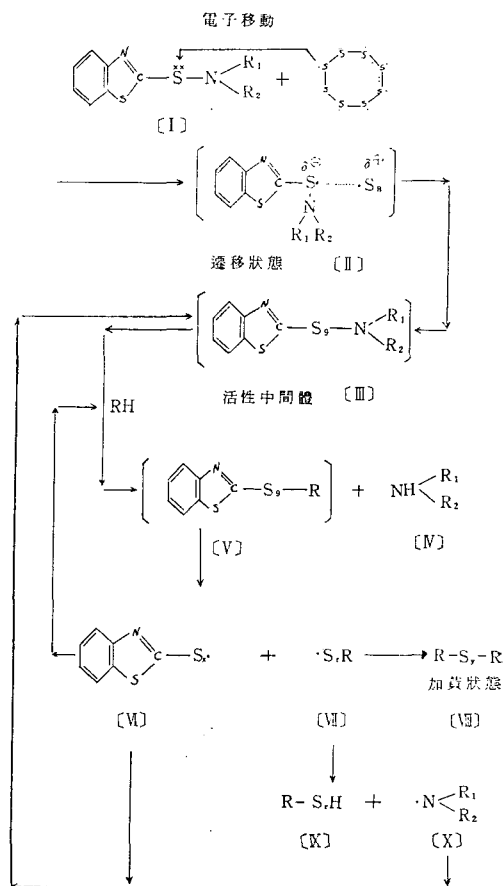
한편 噻吩아미드系 加黃促進劑 CBS의 경우는

15)~245°C의 넓은 溫度範圍에 걸쳐 遲延加黃發熱 現象을 보이고 있어 CBS가 遲效性加黃促進劑임을 確認할 수 있었다.

CBS같은 噻吩아미드系 加黃促進劑의 加黃遲延에 對한 反應機構는 Coran等⁵¹⁻⁵⁵⁾에 의해 解釋되고 있으며, 또 Dibbo는 加黃性能과 電子狀態에 關한 檢討 結果를 利用하여 遲效性 促進劑의 作用機構를 다음과 같이 나타내었다.

즉, 噻吩아미드化合物[I]의 S原子가 系內에 共存하는 電子密度가 높은 黃의 8員環에 接近하고 이것을 親電子的으로 開環하여 遷移狀態에 도달한다.

다음으로 噻吩아미드의 아민成分은 黃의 π 電子구름에 吸收되어 分子內移動을 일으켜 活性中間體[II]로 되고 여기에 고무炭化水素 RH가 作用하여 아민[IV]이 遊離되고 加黃促進劑 殘基는 폴리설피드結合으로 고무炭化水素에 연결하여 [V]가 된다.



다음으로 이것이 C-Sx·[VI]과 SRr·

[VI]로 分解하고 [VI] 등의 再結合에 의하여 加黃 狀態에 도달한다.

한편 C-Sx·[VI]는 RH와 反應을

反復하게 되는데 [IV]에서 遊離하는 아민의 라디칼 反應性이 높을 경우 系內에 派生하는 메르 캅토 라디칼 [VII]에 對하여 安定劑(禁止劑)로 作用하여 未加黃物 [IX]과 아민라디칼 [X]로 되어 加黃을 妨害하게 되므로 遲效性이 된다.

以上の 理論으로부터 Fig.8에서 CBS의 加黃發熱 特性이 遲效性이라는 事實을 쉽게 理解할 수 있다.

結果적으로 DSC thermogram의 形態를 보면 各種 加黃促進劑가 實際 工程에서 어떠한 性質을 갖고 作用할 것이라는 것을 豫測할 수 있기 때문에 品質管理 面에서 有用한 資料를 提供할 수 있을 것으로 期待된다.

2. DSC isothermal scanning과 Oscillating Disk Rheometer에 의해 求한 加黃 特性分析結果의 比較

1) 加黃促進劑의 種類에 따른 影響

ODR에 의해 求한 時間-torque의 關係로서 나타낸 加黃特性과 DSC isothermal scanning에 의해서 얻은 時間-發熱量의 關係로서 나타낸 加黃特性值를 比較하여 새롭고 實用的인 加黃工程 分析方法을 鼎立하기 위하여 天然고무 基本配合에 加黃促進劑 TMTD, MBTS, DPG를, 그리고 NBR基本配合에는 加黃促進劑 TMTM, CBS, MBT를 配合하여 調製한 試料를 加黃溫度 160°C로 하여 ODR에 의하여 分析하여 얻은 cure curve를 Fig.9, 11에 나타내고 또한 同一試料에 對하여 DSC cell溫度 160°C로 하여 isothermal scanning으로 얻은 thermogram을 Fig.10, 12에 나타내었다.

Fig.9에서 보면 티우람系 加黃促進劑 TMTD를 配合하였을 때의 加黃速度가 가장 빨라 5分以內에 最高 torque에 到達한 반면 구아니닌系 加

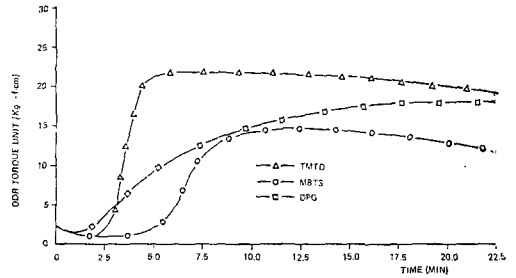


Fig. 9. Cure curve for the comparison of dependence on various vulcanizing accelerators in NR compounds, curing temperature 160°C. Formulation (phr): RSS #1 100, Stearic acid 1, Zinc oxide 5, Sulfur 2.5, Accelerator 1.5.

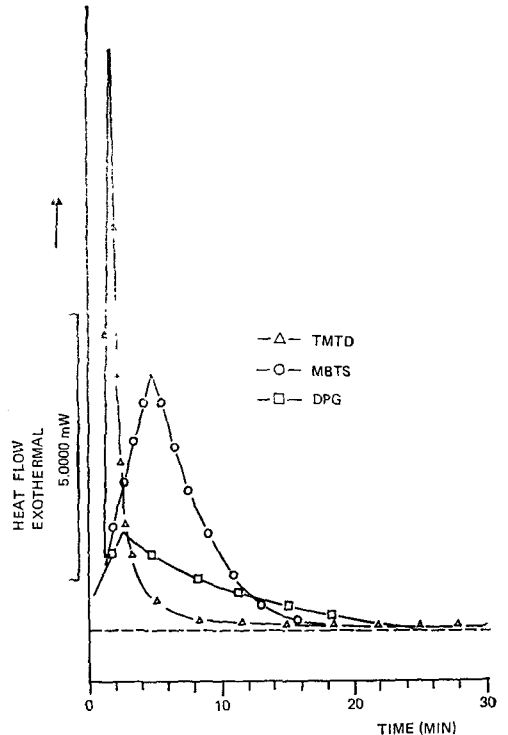


Fig. 10. Dsc isothermal thermogram for the comparison of dependence on various vulcanizing accelerators in NR compounds, scan temperature 160°C. Formulation (phr): RSS #1 100, stearic acid 1, Zinc oxide 5, Sulfur 2.5, Accelerator 1.5.

黃促進劑 DPG를 配合하였을 때는 스키포치는 빠르나 最高 torque에 到達하는 時間이 21分정

도 걸려 가장 느렸고, 티아졸系 加黃促進劑 MBTS를 配合하였을 때는 스크오치는 가장 느린 반면 加黃速度는 DPG보다 빠른 것으로 나타났다. 그리고 最高 torque는 TMTD>DPG>MBTS의 順이었다.

한편 Fig.10의 DSC thermogram을 보면 ODR로부터 얻은 cure curve에서 加黃速度가 빠른 것일수록 發熱 peak가 銳利하여 그 크기는 TMTD>MBTS>DPG의 順으로 되어있어 cure curve의 경우와 一致하며 加黃發熱開始 時間 t_0 도 DPG>TMTD>MBTS의 順으로 빨라 cure curve의 스크오치時間과 잘 一致한다.

한편 最高 torque에 到達하는데 걸리는 時間도 cure curve에서는 TMTD>MBTS>DPG의 順序로 빠르는데 DSC thermogram에서도 加黃發熱終末時間 T_R 이 TMTD>MBTS>DPG의 順으로 빨라 서로 잘 一致하고 있다.

또한 Fig.11의 cure curve를 보면 加黃速度는 티우람系 加黃促進劑 TMTM을 配合했을 때가 가장 빨라서 14分 程度에서 最高 torque에 到達하는 반면 티아졸系 加黃促進劑 MBT를 配合했을 때는 20分 以上이 걸려야 最高 torque에 到達하고 있다.

한편 스크오치 時間은 MBT>CBS>TMTM의 順으로 빠르다. Fig.12의 DSC thermogram을 보면 cure curve에서 加黃速度가 빠르게 나타났던 티우람系 加黃促進劑 TMTM을 配合했을 때가 가장 銳利하고 높은 發熱 peak를 보였으며, 티아졸系 加黃促進劑 MBT가 가장 낮은 發熱 peak를 보이고 있다. 그리고 cure curve에서 스크오치가 가장 빨랐던 티아졸系 加黃促進劑 MBT가 가장 빠른 加黃發熱開始를 보였고 스크오치가 가장 느렸던 TMTM이 가장 느린 加黃發熱開始를 보이고 있다. 전반적으로 cure curve를 통하여 보면 加黃促進劑의 促進效果가 빠를수록 架橋進行度가 높음을 알 수 있는데, DSC thermogram에서는 促進效果가 빠른 것일수록 發熱 peak의 높이가 높아지지만 이것을 架橋進行度 推定의 尺度로 삼기는 困難하다고 본다.

한편 cure curve에서 加黃으로 인해 torque가 上昇하기 始作하여 最高 torque에 到達하는 時間과 DSC thermogram에서 加黃發熱이 開始하여

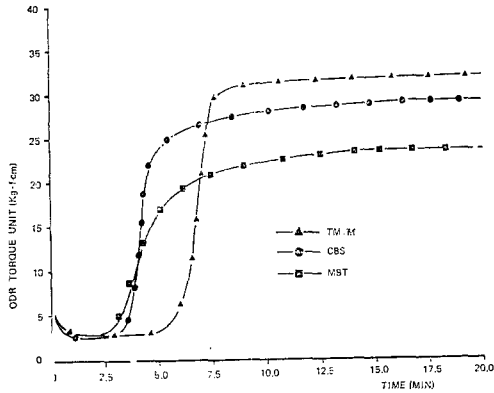


Fig. 11. Cure curve for the comparison of dependence on various vulcanizing accelerators in NBR compounds curing temperature 160°C. Formulation (phr): Nipol N-32 100, Stearic acid 1, Zinc oxide 5, Sulfur 2.5, Accelerator 1.5.

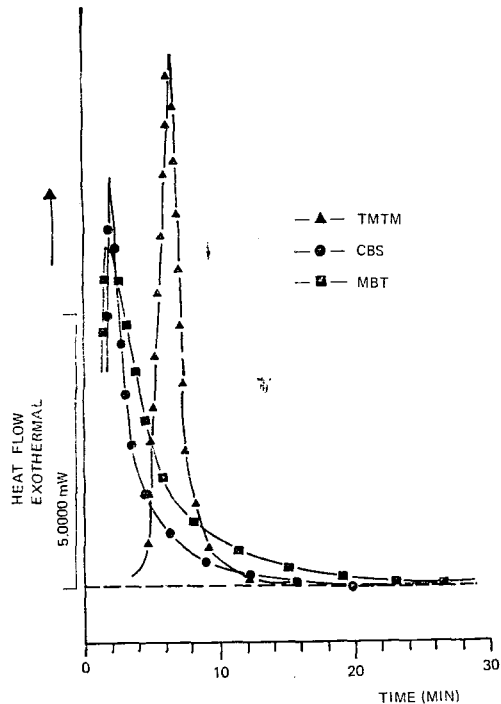


Fig. 12. DSC isothermal thermogram for the comparison of dependence on various vulcanizing accelerators in NBR compounds, Scan temperature 160°C. Formulation (phr): Nipol N-32 100, Stearic acid 1, Zinc oxide 5, Sulfur 2.5, Accelerator 1.5.

加黃發熱終末에 이르기까지의 時間을 比較하면 DSC thermogram의 加黃發熱이 cure curve의 torque上昇 開始보다 조금 먼저 일어나고 또한 cure curve에서는 最高 torque에 到達한 時間以後에도 DSC thermogram에서는 얼마간의 發熱이 계속되고 있는 것을 Fig.9, 10, 11, 12을 통해 알 수 있었다.

이 現象에 對하여는 다음과 같이 생각된다. 즉 ODR은 단지 粘度에 影響을 미치는 架橋(cross-linking)와 보통의 架橋溫度에서는 그 速度가 너무 느려 엔탈피 變化가 아주 微細하기 때문에 DSC thermogram에 影響을 주지 못할 것으로 생각되는 連鎖切斷(chain scission)에 對해서만 感應하지만 DSC는 粘度에 影響을 줄만큼의 架橋反應이 進行되기 直前の 黃의 轉移 또는 加黃促進劑의 反應에 따른 發熱을 感知해내고 또한 粘度를 上昇시키는 架橋反應이 끝난뒤에 일단은 遊離黃의 濃度가 줄어들고 고무의 反應 可能한 部分이 줄어들기 때문에 架橋反應進行中 일때에 比하여는 極히 적은 發熱이지만 일어날 수 있는 遊離黃이나 기타 殘與配合物에 의한 反應熱을 感知해 내기 때문이라고 생각된다.

이와 같은 極微量의 反應熱은 加黃工程이 長期高 剪力때의 逆加黃 現象에 起因한 것으로 實際 고무製品使用 中の 硬度 低下는 그 原因이 遊離黃의 影響인 경우가 大部分이며 또한 遊離黃의 含量이 過多한 경우는 블루밍의 憂慮가 있다는 點⁵⁶⁾ 등을 考慮하면 適正한 黃과 加黃促進劑의 配合量 또는 加黃溫度, 時間 등의 決定에 있어 ODR로는 正確한 資料를 얻기 힘들고 그외의 化學分析⁵⁷⁾은 많은 時間과 努力이 所要되므로 DSC의 應用이 매우 有益하다고 보겠다. 그러나 Fig.9에서 보면 加黃促進劑 TMTD와 MBT를 配合한 경우에는 各各 7分, 12分이 經過하면 逆加黃(reversion) 現象이 일어나는데 이에 對해서는 앞에서 言及한 바와 같이 엔탈피 變化가 너무 微細하여 DSC thermogram으로는 確認되지 않았다.

2) 加黃促進劑의 濃度가 미치는 影響

加黃促進劑의 濃度を 점점 增加시킬때의 加黃 特性의 變化를 cure curve를 통해 檢討하면 一般의 架橋密度가 커지며 加黃速度 또한 빨

라지고 스크오치에는 별로 影響이 없는 것으로 알려져 있다.^{11,12)}

本 研究에서는 天然고무 및 NBR 基本配合에 加黃促進劑 TMTD 및 TMTM을 各各 0.5~2.0phr範圍에서 變量 配合하여 cure curve를 얻고 또한 DSC themogram에서는 어떤 特徵을 보이는 가를 比較 檢討하여 그 結果를 Fig.13~16에 나타냈다.

Fig.13에서 보면 加黃促進劑 TMTM의 含量이 增加하여도 스크오치는 거의 비슷하고 다만 2.0phr配合했을때 약간 빨라졌다. 그리고 最高 torque는 加黃促進劑의 含量이 增加할수록 17.25~23.70[kg·f-cm] 範圍에서 점점 增加하였다. 그러나 多少 例外的으로 最高 torque에 到達하는 時間 및 加黃速度는 加黃促進劑를 1.0phr이상 配合하면 오히려 떨어지는 傾向을 보이고 있다.

Fig.14의 DSC thermogram을 보면 加黃促進劑 TMTD의 含量이 增加할수록 發熱 peak가 높고 銳利하며 頂點에 到達하는 時間도 길어져 cure curve의 結果와 一致한다는 事實을 알 수 있다.

Fig.15, 16은 NBR基本配合에 加黃促進劑 TM-TM을 0.5로부터 2.0phr까지 變量 配合하였을때 160°C에서의 ODR을 利用한 加黃特性分析과 DSC를 利用한 isothermal scanning 結果인데 cure curve에서 加黃促進劑를 0.5phr 以上 配合했을 경우 스크오치 時間이나 加黃速度는 거의 비슷하게 나타나고 있으며 다만 最高 torque만 30.

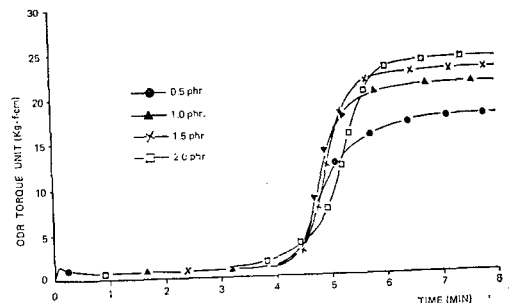


Fig. 13. Cure curve for the influence of vulcanizing accelerator level on NR compounds containing accelerator TMTD, curing temperature 150°C. Formulation (phr): RSS #1 100, stearic acid 1, Zinc oxide 5, Sulfur 2.5, Accelerator 0.5, 1.0, 1.5 or 2.0

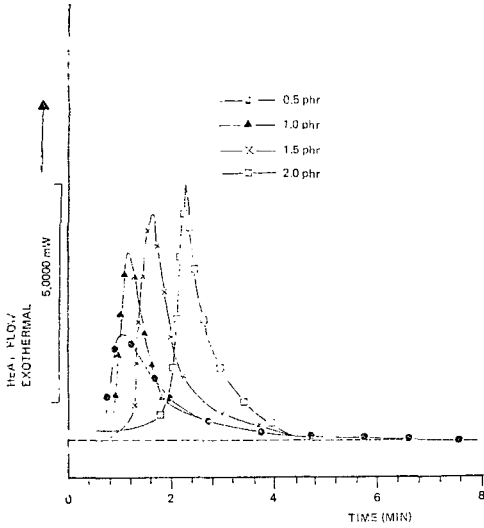


Fig. 14. Variation of DSC isothermal thermograms of NR compounds containing accelerator TMTD with accelerator level, scan temperature 150°C.
Formulation(phr): RSS #1 100, Stearic acid 1, Zinc oxide 5, Sulfur 2.5, Accelerators 0.5, 1.0, 1.5 or 2.0

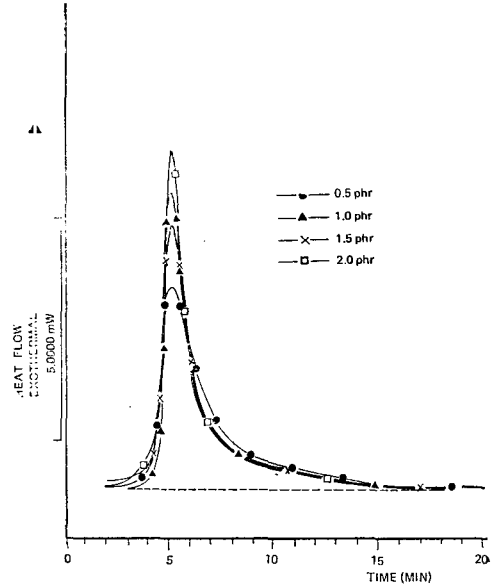


Fig. 16. Variation of DSC isothermograms of NBR compounds containing accelerator TMTM with accelerator level, scan temperature 160°C.
Formulation(phr): Nipol N-32 100, Stearic acid 1, Zinc oxide 5, Sulfur 2.5, accelerator 0.5, 1.0, 1.5 or 2.0.

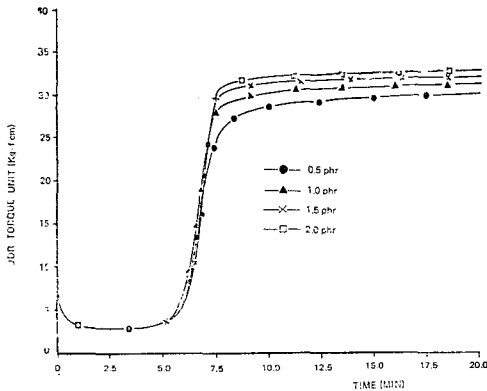


Fig. 15. Cure curve for the influence of vulcanizing accelerator level on NBR compounds containing accelerator TMTM, curing temperature 160°C.
Formulation (phr): Nipol N-32 100, Stearic acid 1, Zinc oxide 5, Sulfur 2.5, Accelerator 0.5, 1.0, 1.5, or 2.0.

25~32.85[kg·f-cm] 範圍에서 점점 增加하고 있다.

DSC thermogram에서도 역시 t_0, t_R, t_R 값이 거의 같으나 다만 加黃促進劑의 量이 많을수록 發熱 peak가 銳利하고 높게 나타나 架橋密度가 크

고 加黃速度가 빠를수록 發熱 peak 또한 높고 銳利하게 나타남을 알 수 있었다.

예와같이 加黃促進劑의 濃度가 變化하여도 스코오치 時間이나 加黃速度는 큰 變化가 없지만 最高 torque나 發熱 peak가 銳利하고 높아지는 結果는 加黃促進劑 含量이 0.4phr 以上이면 發生 엔탈피(ΔH_v)나 架橋개시점에는 크게 影響을 미치지 못한다는 Vratislav Duchacek, D.W. Brazier 等の 報告^{1,12)}와 잘 一致함을 알 수 있었다.

3) 加黃速度의 溫度 依存性

加黃溫度를 달리 하였을때 ODR의 cure curve와 DSC isothermal thermogram의 特性이 얼마나 크게 影響을 받는가, 즉 加黃溫度에 따라서 加黃發熱의 開始나 終末이 어떻게 變化하는지를 究明하기 위한 實驗을 行하고 그 結果를 Fig.17, 18에 나타냈다.

Fig.17에서 보면 加黃促進劑 DPG를 使用한 경우에 가장 溫度의 影響이 크고 TMTD의 경우 가장 그 影響이 적다는 것을 알 수 있었다.

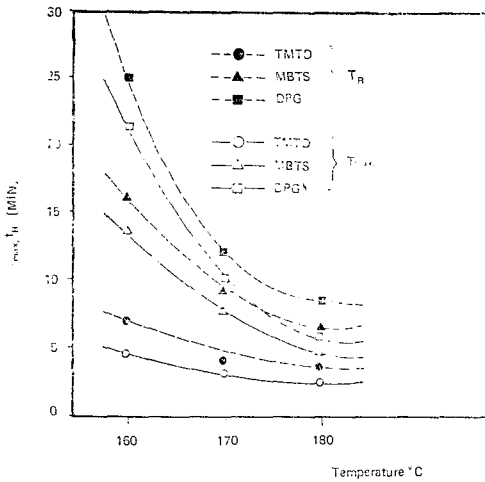


Fig. 17. Comparison of time to maximum torque (t_{max}) and return to base of vulcanization exotherm (t_R) of NR compounds.

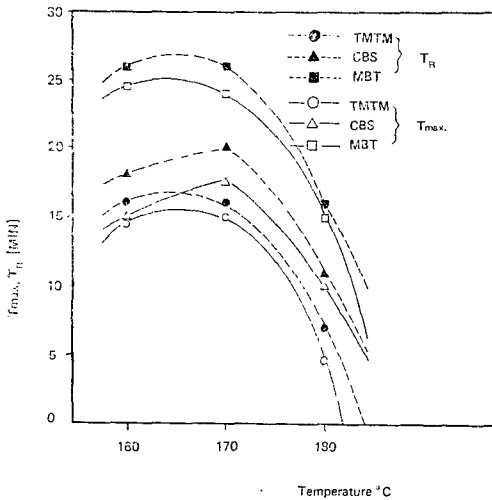


Fig. 18. Comparison of time to maximum torque (t_{max}) and return to base of vulcanization exotherm (t_R) of NBR compounds.

그러나 t_{max} 가 t_R 보다 항상 2~3분씩 빨라 架橋反應에 의한 粘度增加가 끝나도 加黃發熱反應은 當分間 持續된다는 事實을 알 수 있다.

또 Fig.18에서 보면 세가지 加黃促進劑를 使用한 모든 경우 160°C, 170°C에서는 비슷한 값을 보이다가 180°C에서는 急激히 빨라짐을 알 수 있다. 이로써 加黃溫度가 높을수록 加黃速度가

빨라지기 때문에 所要加黃時間은 短縮된다고 볼 수 있으나 고무는 不良導體이고 比熱이 크기 때문에 너무 高溫에서 加黃하면 mould에 接觸하는 表面部分은 over cure되고 內部는 under cure되어 中心部分이 多孔性인 狀態로 되어 困難하고, 極端的인 경우는 캐비티 內部에 配合고무가 充分히 흐르지 않게 된다. 그런고로 實際工程에서는 加黃促進劑 使用 方法 以外에도 適正한 加黃溫度가 重要한 問題로 擡頭된다고 본다.

4) 轉換率

加黃反應을 一次反應이라고 假定하면⁵⁹⁾ Fig.19의 ODR cure curve의 한點 t 에서의 轉換率 $X_{ODR}(t)$ 는

$$X_{ODR}(t) = (M_t - M_L) / (M_{HF} - M_L) \text{로 나타낼 수 있다.}$$

그리고 DSC thermogram에서의 한點 t 에서의 轉換率 $X_{DSC}(t)$ 는

$$X_{DSC}(t) = \Delta H(t) / \Delta H_{total} \text{로 나타낼 수 있다.}$$

여기서 $\Delta H(t)$ 는 全體反應에 있어서의 全發熱量에 對한 時間(t)에서의 部分發熱量이다.

天然고무에 加黃促進劑 DPG를 2.0phr配合하고 NBR에 加黃促進劑 MBT를 0.5phr配合한 試料에 對하여 $X_{ODR}(t)$ 및 $X_{DSC}(t)$ 를 計算하고 時間에 對하여 플롯트 한 結果를 Fig.20에 나타냈다.

그 結果는 期待했던 바와 같이 天然고무 配合의 경우 약간의 差異를 보이긴 하지만 DSC데이

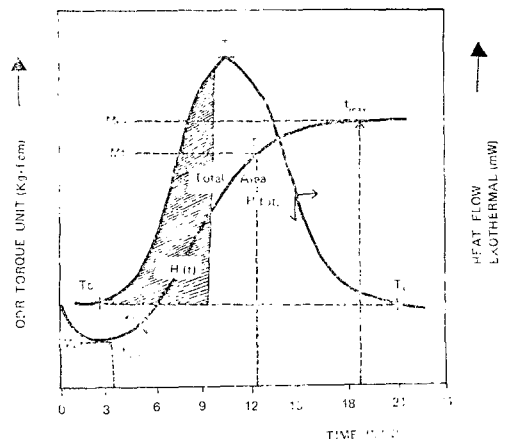


Fig. 19. Comparison of ODR cure curve and DSC isothermal thermogram.

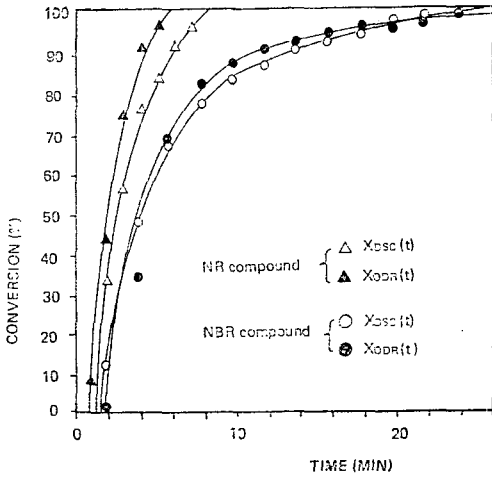


Fig. 20. ODR and DSC conversion versus time. NR compound containing accelerator DPG 2.0phr, curing temperature 180°C, NBR compound containing accelerator MBT 0.5 phr, curing temperature 170°C.

타와 ODR 데이터가 잘 일치한다는 것을 알 수 있었다.

5) 架橋進行도와 유리轉移溫度

ODR cure curve에 의한 架橋進行도 測定結果와 DSC에 의해 測定한 加黃고무 試料의 유리轉移溫度와의 相關關係를 求하기 위하여 160°C로 ODR加黃하고 난 天然고무 및 NBR配合試料를 다시 DSC에 의하여 이들의 유리轉移溫度 T_g 를 測定하고 그 結果를 Fig.22, 23에 나타내었다.

한편 유리轉移溫度 測定方法을 나타낸 Fig.21에서 T_{g1} , 즉 轉移의 낮은 溫度쪽에서 그은 接線의 接點은 유리轉移開始溫度(onset temperature of glass transition)인데 이것은 接線의 기울기 때문에 測定하기 困難할 경우도 있고 再現性도 떨어진다. 또한 T_{g3} 는 試料의 轉移가 50% 進行된 點이고, 두 接線의 交點 T_{g2} 로부터 구한 값이 가장 再現性이 좋았으므로 이것을 基準으로 하여 比較하였다.⁵⁹⁾

Fig.22에서 보면 전반적으로 加黃促進劑의 濃도가 增加하여 架橋가 많이 進行될수록 유리轉移溫度 T_{g2} 도 점점 높아지고 있으며 加黃促進劑 TMTD를 配合했을때 가장 높은 溫度를 보이고 또한 加黃促進劑의 濃도 增加에 의한 影響도 가

장 큰 것으로 나타났다.

한편 Fig.23에서도 加黃促進劑의 濃도가 增加하여 架橋進行도가 커질수록 유리轉移溫度 T_{g2} 도 점점 높아지고 있으며 加黃促進劑의 濃도 增加에 의한 影響은 CBS가 最高 torque(MHF) 및 유리轉移溫度, T_{g2} 에서 모두 가장 큰 것으로 나타났다.

高分子의 架橋反應이 進行됨에 따라 架橋密度가 增加하면 主鎖의 segmental mobility가 制限을 받게 되어 유리轉移溫度가 높아진다는 것은 잘 알려진 事實이지만 高分子 物質이 架橋될때 同一한 原料를 使用하여도 添加劑, 특히 可塑劑의 種類, 配合量, 分子量 등의 여러 因子가 影響을 미치므로⁶⁰⁾ 單純한 유리轉移溫度 測定으로 torque의 絕對값은 推定할 수 없고 다만 以上の 結果로 考察하여 볼때 同一한 種類의 加黃系에서는 유리轉移溫度, T_g 의 比較로 最高토크의 相對값을 推定할 수 있다고 생각된다.

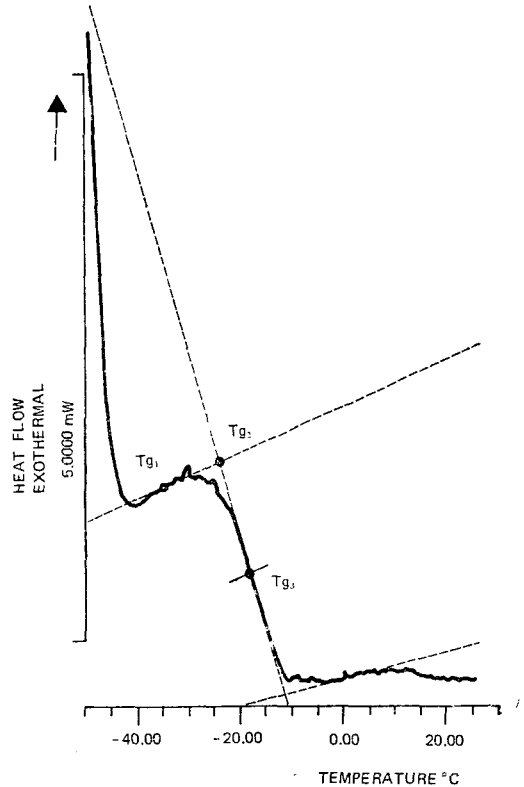


Fig. 21. DSC measurement of printed circuit board with on-Line plot and automatically scaled evaluation plot.

IV. 結 論

本 研究에서는 DSC를 利用한 加黃發熱分析法에 依하여 여러 種類의 加黃促進劑를 含有한 天然고무 및 NBR의 加黃發熱 特性을 究明하여 보다 迅速하고 完全한 고무加黃工程分析 및 品質管理의 새로운 方法을 模索하는데 그 目的을 두었다.

加黃促進劑 TMTD, MBTS, DPG, TMTM, CBS, MBT를 配合한 天然고무 및 NBR의 發熱特性에 關係되는 因子인 昇溫速度, 加黃溫度, 加黃促進劑의 種類 및 濃도가 加黃發熱 thermogram에 어떠한 影響을 미치는가를 DSC에 依해 檢討하고 DSC分析法的 實用化에 對한 信賴性을 確認하기 위하여 同一한 試料에 對하여 ODR分析을 行하고 그 結果를 相互比較 檢討하여 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 天然고무 및 NBR의 DSC dynamic scanning에서, 加黃發熱量은 昇溫速度 2, 5, 10, 20°C/min에서는 昇溫速度가 커짐에 따라 점점 增加하지만 昇溫速度 30, 40, 50°C/min에서는 오히려 점점 줄어들며, 昇溫速度가 크면 瞬間的인 發熱이 크다는 것을 알았다.
2. 加黃促進劑의 種類를 각기 달리한 경우에 있어서 加黃反應의 活性化에너지는 다음과 같았다.

Rubber	NR			NBR		
Accelerator	TMTD	MBT	SDPG	TMTM	CBS	MBT
Activation Energy, E [KJ/mol]	81.2	90.8	134.0	85.1	67.0	82.5

3. thiuramsulphide系 加黃促進劑 TMTD, TMTM을 配合한 天然고무 및 NBR은 매우 銳利하고 瞬間的인 發熱이 커서 超促進劑로 作用하며, guanidine系 加黃促進劑와 sulfenamide系 加黃促進劑는 넓은 溫度範圍에서 고른 發熱分布를 보여 遲效性促進劑로 作用한다.

4. DSC isothermal scanning과 ODR에 依한 加黃速度의 溫度依存性和 轉換率의 比較에서 거의 同一한 結果를 얻었다.

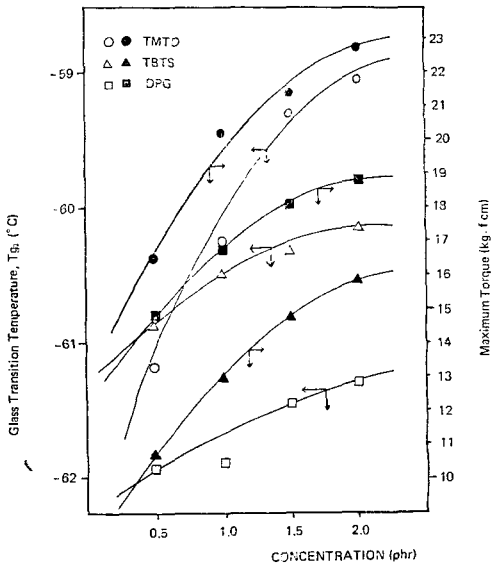


Fig. 22. Relationship between Glass Transition Temperature and Maximum Torque as a function of accelerator level for NR compounds. Glass Transition Temperature (○, △, □), Maximum Torque (●, ▲, ■).

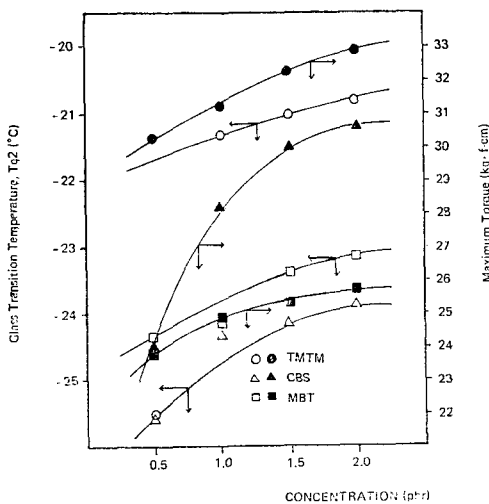


Fig. 23. Relationship between Glass Transition Temperature and Maximum Torque as a function of accelerator level for NBR compounds. Glass Transition Temperature (○, △, □) Maximum Torque (●, ▲, ■).

5. 同一한 加黃系에서는 유리轉移溫度, T_g 의 比較로 最高토크의 相對값을 推定할 수 있다.

結論으로 DSC를 利用한 熱分析法이 고무産業에서 迅速한 品質管理의 한가지 方法이 될 수 있다는 事實을 確認할 수 있었다.

References

1. Vratislav Duchacek, J. Appl. Polym. Sci., **19**, 1617(1975)
2. E.C. Gregg, Jr. and S.E. Katrenick, Rubber Chemistry & Technology, **42**, 549(1969)
3. M. Imoto and Y. Minoura, Rubber Chemistry & Technology, **42**, 424(1969)
4. D.S. Campbell, Rubber Chemistry & Technology, **44**, 1366(1971)
5. Walter Sheèle, Rubber Chemistry & Technology, **39**, 849(1966)
6. 山下晋三, 日本ゴム協會誌, **48**(10), 609(1975)
7. 大北忠男, 潮田豊, 横武光正, 佐藤秀明, 日本ゴム協會誌, **50**(1), 45(1977)
8. P.L. Bruce, R. Lyle, and J.T. Blake, Industrial and Engineering chemistry, **36**, 37(1944)
9. V.V. Markov, N.P. Privalikhina, and N.A. Zanemonets, J. Polymer Sci., **42**, 633(1973)
10. Gerald W. Miller, J. Appl. Polym. Sci., **15**, 1985(1971)
11. D.W. Brazier, Thermochemica Acta, **18**, 147(1977)
12. D.W. Brazier, and G.H. Nickel, Rubber Chemistry & Technology, **48**, 26(1974)
13. M.L. Bhaumik, D. Banerjee, and Anil K. Sircar, Journal of Applied Polymer Science, **9**, 1367(1965)
14. H. Sommerauer, R. Riesen, Mettler Application, No. 3407(1982)
15. B.L. Treherne, Elastomerics, May, 25(1982)
16. A.K. Sircar and T.G. Lamond, Rubber, Chemistry & Technology, **51**, 647(1978)
17. S.A. Wald and C.C. Winding, Polymer Engineering and Science, **11**(1), 57 (1971)
18. J.J. Maurer, Elastomerics, February, 47(1970)
19. L.W. Crane, P.J. Dynes, and D.H. Kaelbe, J., Polym. Sci., Polym. Lett., **11**, 533(1973)
20. D.W. Brazier, Rubber Chemistry & Technology, **53**, 437(1980)
21. Homer E. Kissinger, Analytical Chemistry, **29**, 1702(1957)
22. A.A. Duswalt, Thermochem. Acta, **8**, 57(1974)
23. S. Sourour and M.R. Kamal, Thermochem. Acta, **14**, 41(1976)
24. V.A. Era and A. Matila, J. Therm. Anal., **10**, 461(1976)
25. K. Horie, H. Hivra, M. Sawada, L. Mitra, and H. Kambe, J. Polym. Sci., **A-1**, 1357(1970)
26. L.J. Gough and J.J. Smith, J. Appl. Polym. Sci., **3**, 362(1960)
27. B. Miller, J. Appl. Polym. Sci., **10**, 217(1966)
28. I. Mitsura, Y. Teramodo, and M. Yasutake, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., **16**, 1175(1978)
29. F.R. Wright, J. Polym. Lett. Ed., **16**, 121(1978)
30. K.E. Barrett, J. Appl. Polym. Sci., **11**, 1617(1967)
31. Suat Hong Goh, J. Elastomers and Plastics, **9**, 186(1977)
32. J.J. Maurer, Rubber, Chemistry & Technology, **42**, 110(1969)
33. ASTM D-15: Compound and Sample Preparation for Physical Testing of Rubber Products.
34. Wesley W.M. Wendlant, Thermal Methods of Analysis 2nd Ed., JOHN WILEY & SONS, New York, **19**, 193(1974)

35. Thermal Analysis Operating Instructions, Mettler Instrumente AG, Greien-sfee Switzerland, Me-700801, p.33 (1982)
36. ASTM D2084-75: Tentative Method for Measurement of Curing Characteristics with the Oscillating Disk Cure Meter.
37. SRIS 3102-1977; Measurement of Curing Characteristics with Cure Meters.
38. L.A. Wood and N. Bekkedahl, J. Polym. Sci., Part B5, 169(1967)
39. N. Bekkedahl and J.J. Weeks, J. Res Nat. Bur. Stand, 73A, 221(1969) Rubber Chemistry & Technology, 43, 1257(1970)
40. Hans J. Borchardt and Farrington Daniels, Application of Differential Thermal Analysis, 79, 41(1957)
41. Hugh H. Horowitz and Gershon Metzger, Analytical Chemistry, 35(10)1464(1963)
42. A.W. Coates and P.J. Redfern, Nature, 201, 68(1964)
43. J.H. Flynn and L.S. Wall, Polym. Lett., 4, 323(1966)
44. R.N. Rogers and E.D. Morris, Jr., Analytical Chemistry, 22(2), 412(1966)
45. Walter R. May, Lewis Bsharan, and D. Bruce Merrifield. I & EC product Research and Development, 7(1), 57(1968)
46. R.N. Rogers and L.C. Smith, Anal. Chem., 39, 1024(1967)
47. R.N. Rogers and G. William Daub, Thermochim. Acta, 3, 437(1972)
48. 結城康夫, 大内貴廣, 高分子論文集, 31(1), 67(1974)
49. Kimvovan, Shadi L. Malhotra, and Louis-P Blanchard, J. App. Polym. Sci., 18, 2671(1974)
50. Robert C. Smith and Howard L. Stephens, J. of Elastomers and Plastics, 7, 156(1975)
51. 神戸ゴム科學研究會, ゴムの基礎知識と生産技術, 4ed, p.201(1979)
52. 寒川誠二, 日本ゴム協會誌, 48(9), 558(1975)
53. A.Y. Coran, Rubber Chemistry & Technology, 38, 1(1965)
54. 占部誠亮, 日本ゴム協會誌, 53(8), 457(1980)
55. 白南哲, 韓國ゴム學會誌, 14(2), 83(1979)
56. 神戸ゴム科學研究會, ゴムの基礎知識と生産技術, 4ed, p.305(1979)
57. ASTM D297-61 T, Tentative Methods for CHEMICAL ANALYSIS OF RUBBER PRODUCTS.
58. A.Y. Coran, Rubber Chemistry & Technology, 37, 689(1964)
59. Thermal Analysis Operating Instructions, Mettler Instrumente AG, Greifen-see Switzerland, ME-700801, p.121(1982)
60. A.A. Duswalt, plastics polymer science & Technology, JOHN WILEY & SONS, NEW YORK, p.201(1982)
61. Juve A.E., Chapter 2, Vulcanization of Elastomers, Ed. G. Alliger and I.J. Sjothum Reinhold Publishing Corp., New York (1964)