

타이어用 充填劑 및 配合劑의 技術動向(Ⅱ)

添田 瑞夫, 上野 恒明 著
太智 重光, 味曾野伸司
李 源 善 譯*

「本 資料는 1990. 4. 13. 日本 Posty Corporation 後援 日本고무協會에서 開催한 第 3 回 公開 Forum에서 發表한 「고무工業에서의 技術豫測-自動車用 타이어를 中心으로-」 内容中에서 日本 昭和 Cabot(株)의 加工技術研究所 首席研究員 添田 瑞夫, 精工化學(株)의 研究部部長 上野 恒明, 大内新興化學(株)의 中央研究所 고무藥品 group manager 太智 重光, 東海 카본(株)의 富士研究所 主務研究員 味曾野伸司가 發表한 것을 번역 整理한 것임.」..... <譯者註>

3. 타이어用 加黃劑, 加黃促進劑 의 技術豫測

3.1 序 論

이제까지는 타이어를 비롯하여 대부분의 고무 제품은 原料고무를 黃結合시키거나, 炭素結合 또는 이온結合시켜서 三次元構造를 만들어 彈性體의 性能을 갖도록 하였다. 그러나 最近에는 結晶相의 成分을 엘라스토머系 高分子鎖中에 넣어 加黃工程을 거치지 않고도 彈性體의 性質을 갖는 熱可塑性 엘라스토머의 研究開發이 活發히 進行되고 있다. 그러나 이 熱可塑性 엘라스토머는 工程이 간단하기 때문에 各種 고무製品分野에서 흥미를 끌고 있지만 耐熱性에서 限界가 있기 때문에 타이어等を 비롯하여 많은 고무製品에서는 과거부터 使用하던 加黃型 엘라스토머를 아직까지도 많이 使用하고 있다. 彈性體의 性能을 付與시키기 위한 加黃方法으로서 이제까지 開發된 것 가운데 現在 가장 많이 使用하고 있는

方法은 耐熱, 耐酸化性이 좋지 않은 黃加黃方法이다. 여기에서는 現在 市販되고 있는 黃加黃用 加黃促進劑의 歷史的 開發經緯를 비롯하여 最近 5年間 主要文獻에 揭載된 加黃關係의 報文을 調査 分類하여 이中에서 加黃劑, 加黃促進劑의 研究開發動向을 分析하였다. 그리고 마지막에는 開發이 重點의으로 進行되고 있는 타이어 特性과 밀접한 關係를 갖고 있는 疲勞劣化 및 加黃戻가 잘 되지 않는 加黃劑, 加黃促進劑에 대한 것도 說明을 하고자 한다.

3.2 加黃劑, 加黃促進劑의 歷史的 開發經緯

加黃關係의 歷史的 開發經緯에 대해서는 渡邊⁸⁾ 및 山下⁹⁾의 報告內容을 綜合하여 그림 10에 나타냈다. Goodyear가 1839년에 黃에 의한 加黃法을 發見하였고 1900년에 Oenslager가 aniline이 加黃促進作用을 한다는 것을 發表하였다. 그후 1910年代에는 xanthate系, thiocarbamate系, 1920

* 大韓타이어工業協會 技術部長

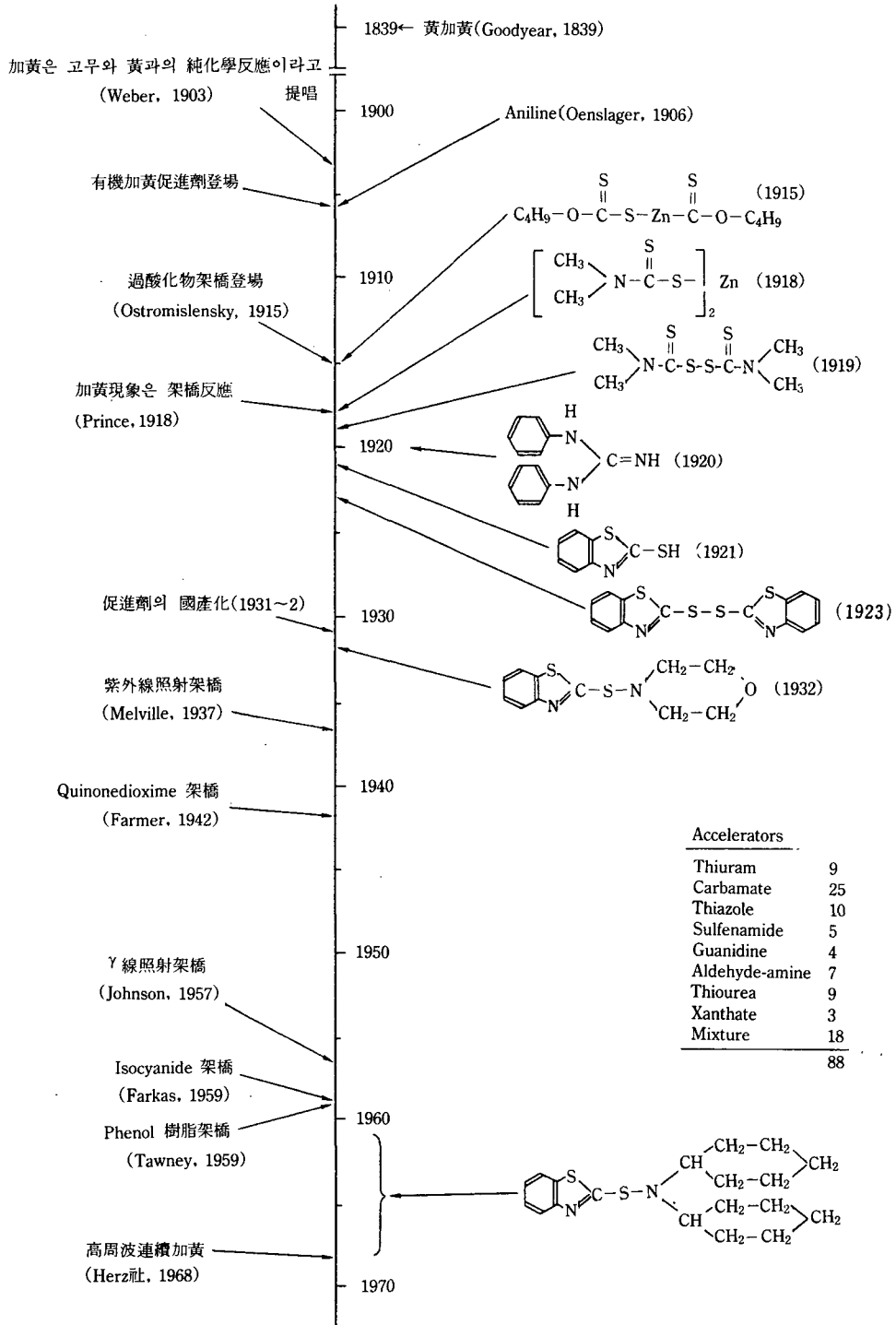


그림 10. 加黃方法 및 加黃促進劑의 變遷

年代에는 guanidine系, benzothiazole系, 1930年代初에는 sulfenamide系 促進劑가 開發 生産되었다. 그후 amino基를 alkyl基로 置換시켜 만든 많은 種類의 加黃促進劑가 開發되어 現在 混合品을 包含하여 約 90여종이 市販되고 있다. 그렇지만 이와같은 加黃促進劑의 基本構造는 1940年 이전에 開發된 8種類에 지나지 않는데 이제까지 반세기동안 使用하여 왔다. 現在 주로 많이 使用되고 있는 二黃化炭素와 amine과의 反應物(thiocarbamate, benzothiazole類)이 優秀한 加黃促進能力을 나타내고 있어 다른 새로운 加黃促進劑가 잘 開發되지 않고 있다. 그후 1974년에 既存 化學物質規制法이 制定된 이후 毒性試驗을 實施하고 있기 때문에 새로 登錄된 加黃關係의 새로운 藥品件數에 잘 反映되고 있다. 즉, 加黃用藥品으로서의 scorch 防止劑外 2件만 登錄된 反面 酸化防止劑는 59件이나 되어 아주 對照的인 것을 알 수 있다.

이중에서도 비약적으로 急成長을 나타낸 加黃促進劑로서는 N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazole, sulfenamide(DHBS)가 있다. 이 加黃促進劑의 要素가 增加한 原因中의 하나는 輸送形態의 變化라고 생각된다. 表 14에는 日本 國內의 輸送量을 나타냈다.

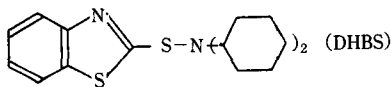


表 14. 年度別 輸送噸數의 推移³⁾
(單位: 백만톤)

年度 \ 區分	트럭	鐵道	內航海運
1960	1156(75)	238(16)	139(9)
1970	4626(88)	256(5)	377(7)
1980	5318(89)	167(3)	500(8)
1984	5115(90)	107(2)	450(8)

※괄호내의 數値는 構成比를 나타냄.

위 表에서 알 수 있는 것과 같이 1960年 이후 鐵道輸送이 현저하게 減少하고 반대로 트럭輸送

이 대폭 늘어나 輸送의 主流가 되는 것을 알 수 있다. 이와 같이 트럭輸送이 急伸張함에 따라 트럭 및 버스用 타이어市場도 好況을 맞게 되었다. 이 트럭 및 버스用 타이어는 加黃時 比較的 均一한 加黃을 하여야 되므로 DHBS와 같은 加黃促進劑가 必要하게 되었다. 위와같은 觀點에서 볼 때 앞으로 加黃促進劑의 變化에 影響을 주는 因子를 考慮한다면 우선 自動車의 使用環境의 多樣化라고 생각할 수 있다. 즉, 알래스카, 南極의 極寒地域에서부터 中近東의 沙漠地方, 브라질의 熱帶地方에 이르기까지 폭넓은 溫度, 濕度까지 考慮하여 이와같은 環境條件에서도 優秀한 性能을 나타내는 타이어를 加黃시킬 수 있는 加黃劑, 加黃促進劑가 開發되기를 期待하고 있다.

3.3 文獻에 의한 最近의 加黃劑, 加黃促進劑의 研究開發動向의 解析

2000年代의 타이어에 使用될 加黃劑 및 加黃促進劑를 考察하기 위하여 最近 5年間(1984~1988)의 主要 고무關聯 雜誌(日本고무協會誌, Rubber Chem. & Technol., Kautsch. Gummi, Kunstst., Eur. Rubber J., Rubber World, Elastomerics)에 報告된 加黃關係 報文中에서 타이어用 原料고무로서 많이 使用하고 있는 NR, SBR, BR, IR, IIR을 對象고무로 使用한 加黃關係 報文 100件에 대하여 (1) 機能 (2) 製造 (3) 分析關聯別로 分類하여 各報文의 傾向을 分析하여 그림 11에 나타냈다.

그림 11에서 加黃劑, 加黃促進劑의 開發動向을 보면 機能關聯이 46.8%, 製造關聯이 21.7%, 分析關聯이 31.5%로서 거의 비슷한 것을 알 수 있다. 이중에서도 機能關聯이 46.8%로서 거의 반을 占有하고 있어 고무製品의 性能向上에 관한 研究를 많이 하고 있는 것을 알 수 있다. 機能關聯中에서도 集中的으로 研究하고 있는 課題는 加黃戻(reversion)와 疲勞劣化에 대한 對策이며, 이중에서도 疲勞劣化에 대한 分析分野, 加黃戻에 대한 對策과 關聯된 加黃鎖의 構造分析等이 約 39.6%에 달해서 이 두 課題가 타이어에 있어서

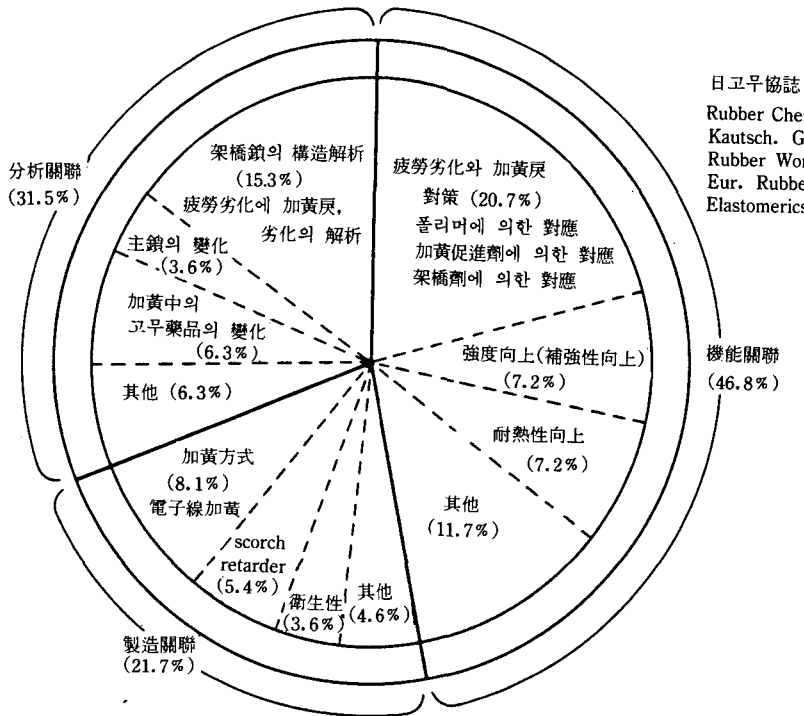


그림 11. 最近 5年間(1984~1988)의 加黃劑, 加黃促進劑의 研究開發動向

가장 큰 研究課題가 되어 있는 것을 알 수 있다. 타이어의 強度 및 屈曲龜裂性等 動的 加黃特性 面에서만 보면 加黃鎖가 polysulfide가 生成되는 黃加黃方法이 좋으나 이 方法에 의한 加黃고무는 疲勞劣化가 잘 되고 加黃辰가 發生한다. 이와같이 타이어 強度 및 屈曲龜裂性等 動的 加黃特性을 向上시키면서 疲勞劣化 및 加黃辰가 發生되지 않도록 하는 것이 重要한 일이다. 여기에 대해서는 뒤에 상세하게 說明하고자 한다. 機能關聯에 대해서는 이외에도 耐熱性의 研究, 내립고무 및 加黃고무의 強度向上等에 대해서도 研究을 하고 있다. 耐熱性에 대해서는 특히 새로운 加黃劑, 加黃促進劑의 研究가 活潑히 進行되고 있다. 앞으로는 世界의 道路가 포장되어 自動車가 高速으로 走行하는 機會가 많아지게 됨에 따라 타이어의 溫度도 上昇될 것이기 때문에 이 加黃劑, 加黃促進劑의 耐熱性이 重要한 課題가 되고 있다. 補強性에 대해서도 적극적으로 檢討

를 하고 있지만, 앞으로 自動車의 使用條件의 變化에 따라 어떠한 使用條件에서도 견디어낼 수 있는 타이어를 만들어내는 것이 重要한 課題라고 할 수 있다. 앞에서 說明한 機能關聯中에서 加黃辰와 疲勞劣化對策은 밀접한 關係가 있기 때문에 分析關聯分野에서 가장 많이 研究을 하고 있는 것이 加黃鎖의 構造解析이다. 이것은 從來의 고무加黃物을 總括的 試驗法인 熱老化試驗, 疲勞劣化試驗等을 통하여 여러 種類의 加黃方法의 特徵을 알아냈으나 이 方法은 加黃方法에 따른 加黃鎖가 달라지는 것 이외에도 酸化防止劑, 無機充填劑等 다른 要因에 의한 誤差도 많아서 加黃方法에 의한 加黃鎖가 달라진 것만 찾아낸다는 것이 缺點이다.

이와같은 缺點을 解決하는 研究方法으로서는 最近 開發이 進行되고 있는 加黃物等의 固體를 直接 測定할 수 있는 NRM,¹¹⁾ IR¹²⁾ 등이 있다. 이 NRM, IR을 使用함으로써 加黃物中에 形成

되어 있는 加黃鎖의 構造를 測定할 수가 있으며, 동시에 疲勞劣化, 酸化劣化에 따른 加黃鎖의 變化를 觀察하여 加黃物의 物性과의 關係를 明確하게 규명할 수가 있다. 이와같이 얻은 知識을 基礎로 하여 加黃鎖의 模型 化合物을 만들어 熱舉動을 解析해본 후 이 知識을 活用함으로써 위에서 얻은 分析結果를 더 正確하게 考察 및 解析할 수가 있다. 이와같은 研究方法은 앞으로 分析方法이 비약적으로 進歩될 것으로 豫想되므로 더욱 發展될 것으로 보인다. 그 例로서 最近에 注目を 받고 있는 것은 固體 NRM의 緩和時間에 의한 結晶領域과 非決定領域의 定量^{13,14}), 透過型 電子顯微鏡에 의한 劣化의 研究¹⁵), 劣化의 初期過程의 研究 등이 있으며, 앞으로의 發展이 期待되는 것들이다. 이외에도 加黃工程中에 加黃劑, 加黃促進劑가 變化하여 生成하는 化合物의 定性分析¹⁷)과 이 化合物이 加黃物에 어떠한 影響¹⁸)을 미치는가에 대한 研究報文도 있다. 앞으로는 加黃고무중에 고무分子를 비롯하여 CB, 白色 충전劑, 可塑劑 등에 結合 또는 吸着한 加黃劑, 加黃促進劑의 나머지가 加黃物의 物성에 어떠한 影響을 미치는가를 考察함으로써 各種 加黃方法에 의한 加黃物에 대하여 正確하게 알 수가 있게 될 것이다. 타이어의 製造와 關係하여 分類한 加黃關係의 報文中에서 注目を 받고 있는 것은 超音波, 레이저빔(laser beam) 등 高에너지波에 의한 고무加黃의 應用研究이다. 現在 타이어製造用 에너지는 石油 에너지가 主流를 이루고 있지만 위에서 說明한 高에너지波에 의한 加黃方法이 生産性, 操作性, 將來의 에너지源 確保面에서 볼때 흥미있는 方法이다. 現在의 加黃劑, 加黃促進劑는 熱에너지를 前提로 하여 設計, 開發된 化合物로서 配合途中과 같은 加工工程에서는 安定되어 있으면서 加黃工程에서 三次元構造를 形成시키는 加黃用藥劑이다. 現在 많이 使用되고 있는 加黃促進劑는 140°C~150°C에서 黃分子를 攻擊, 開裂시켜 diene고무分子와 黃과의 反應을 促進시켜 三次元構造를 形成시킨다. 이러한 方法과는 다르게 現在의 熱에너지 대신에 注目받고 있는 加黃方法中的 하나인 電子線加黃方法을 비

롯하여 高에너지波로 타이어를 加黃시키면 peroxide 加黃고무와 같이 引張強度 및 伸張率이 떨어져서 實用化는 어렵다. 그러나 타이어를 部分的으로 電子線加黃을 시킴으로써 機能을 向上시키는 研究가 活發히 進行되고 있다. 具體的인 例로서는 IIR, SBR, NR의 블렌드 고무의 그린強度(green strength) 向上에 의한 인너라이너(inner linner)의 薄地化¹⁹), chaffer strip의 그린強度向上에 의한 코드強度¹⁹), whiteside wall用 材料로서의 NR-SBR-EPDM 블렌드 고무의 그린強度向上에 의한 回復力의 向上과 周圍의 黑色타이어 部分으로부터 着色物質의 移行의 抑制¹⁹), 타이어 트레드의 性能向上²⁰), 벨트 補強部의 強度向上²¹)이 있다. 한편 電子線加黃分野로서는 厚物 加黃物인 트럭 및 버스용 타이어 트레드의 加黃前의 豫熱, 타이어 트레드의 連續加黃, 乘用車용 타이어 全部分의 加黃等을 試驗中이다²⁰). 이 電子加黃方法이 實用化됨에 따른 利點은 아래와 같다.

1) 에너지 節約(타이어 製造時의 豫熱用으로서 蒸氣豫熱의 93%를 減少시킬 수 있음²²)

- 2) 裝置코스트 節減
- 3) 勞動力을 줄일 수 있음
- 4) 加黃機 設置面積의 減少
- 5) 品質의 改善
- 6) 自動化的 向上
- 7) 生産性的 向上

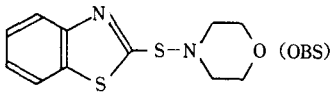
이와같은 長點이 있기 때문에 實用化研究를 精力的으로 하고 있다. 타이어 製造에 있어서 原料節減은 아주 重要한 課題이며 加黃方式은 明確하게 알려져 있지 않지만 Saint-Etienne에 있는 Michelin의 Granvanches 實驗工場에서 타이어 射出成型工程 試驗이 進行되고 있다는 報告²³)가 있어 期待가 된다. 現在 電子線加黃方法의 實用化研究에서 가장 重要한 것 중의 하나는 電子線加黃用 加黃助劑의 開發이다. 電子線加黃用 加黃助劑로서는 過去부터 peroxide 加黃用으로 使用하여 오던 加黃助劑를 많이 使用하고 있다¹⁹). 그러나 電子線加黃은 熱加黃과는 들뜬메카니즘도 다르기 때문에 앞으로 電子線에 의해 效

果的으로 들뜸이 잘되어 黃加黃과 같이 強度도 높고 耐疲勞劣化性도 良好한 加黃物을 얻을 수 있는 電子線加黃用 加黃助劑의 開發을 期待하고 있다. 이외에도 앞으로의 加黃用藥劑를 비롯하여 고무藥品 開發에 期待가 되는 것은 報文上的 件數로서는 3.6%인 衛生性^{24, 25, 26)}과 거의 0%인 코스트가 있다. 衛生性에 關해서는 독일에서의 니트로조(nitroso)問題, 美國에서의 2-mercaptobenzothiazol(MBT)의 衛生性的 評價等이 있으며, 앞으로 地球, 宇宙의 汚染防止의 強化가 豫想되므로 이 衛生性은 더욱 重要視될 것으로 보인다. 한편 코스트(原價)에 대해서는 加黃用藥劑를 비롯하여 添加劑, 原料고무등의 素材開發에 있어서도 宿命的이고 永遠한 課題로서 企業化的 最終的 決定因子가 되고 있다. 過去에는 종종 機能보다도 原價를 重要視하여 새로운 加黃用藥品이 原價가 높아서 市販이 되지 못하는 경우도 있었으나, 最近에는 既存 加黃用藥劑와 結合시켜 配合技術로서 原價問題를 解決하는 傾向이다. 現在 타이어의 開發競爭은 世界的으로 展開되고 있어 機能向上的 重要性이 점점 增加하고 있다.

3.4 타이어와 加黃-타이어의 熱劣化(加黃戾)와 疲勞劣化를 中心으로

앞으로 타이어가 어떠한 方向으로 갈 것인가에 대해서 考察할 때 重要的 情報가 되는 것은 國家政策이다. 例로서 美國에서는 稅率引上에 따라 타이어 重量이 減少하고 稅率引下에 따라 再生타이어 製造(트레드를 다시 입힘)를 促進시키고 있다²⁷⁾. 이 경우 再生타이어 製造와 타이어 重量의 減少와는 密接한 關係가 있으며, 또한 타이어는 加黃戾가 發生하고 疲勞劣化가 된다. 즉, 타이어를 高溫에서 周期的으로 振動시키면서 長時間 使用하면 強度, 모듈러스(modulus)^{28, 29, 30)}가 현저하게 低下되어 타이어로서 본래 必要的 基礎物性を 잃어버려 再生타이어도 製造할 수가 없게 된다. 一般的으로 黃加黃은 動的特性(疲勞劣化, 屈曲龜裂)은 優秀하지만 加黃戾가 發生하는 것이 가장 큰 缺點이다. 加黃戾가 많이 發生

하느냐 적게 발생하느냐는 고무의 種類에 따라 다르다. 즉, 고무主鎖中에 二重結合을 갖고 있지 않는 EPDM, 側鎖에 二重結合을 갖고 있는 1,2 polybutadiene은 거의 加黃戾가 發生하지 않는 반면에 고무主鎖에 二重結合을 갖고 있는 BR, SBR, NR은 加黃戾가 많이 發生하는 것을 알 수 있다³¹⁾. 따라서 180°C~200°C에서 加黃戾가 發生하는 NR, SBR은 1,2-BR을 블렌드시켜 加黃戾의 發生을 防止할 수 있다고 報告되어 있다³¹⁾. 타이어 加黃戾 때문에 發生하는 問題點은 앞에서 說明한 바와 같이 再生타이어 製造를 어렵게 하는 것 이외에도 타이어의 高溫短時間 加黃을 妨害한다. 즉, 트럭 및 버스用 타이어와 같이 厚物 加黃物을 加黃할 경우에 加黃機의 接觸面과 内部에서 溫度勾配가 發生하여 接觸面에서는 高溫下에서 長時間의 熱履歷을 받아 加黃戾가 發生하여 物性が 많이 低下되어 問題가 되고 있다. 이외에도 타이어가 高速走行後에는 加黃戾現象이 發生하는 것과 같이 polysulfide 加黃鎖가 disulfide, monosulfide로 變化하여 物性が 현저하게 低下된다. 특히 이 變化中에는 타이어의 内部溫度가 上昇한다는 것이 報告되어 있다^{30, 31, 32)}. 이와같은 加黃戾現象은 타이어에 있어서는 問題가 되기 때문에 이 加黃戾가 發生하지 않게 하기 위한 研究開發이 계속되고 있다. 現在 研究開發中에 있는 方法中의 하나는 黃加黃鎖와 類似한 모델(model)化合物에 의한 方法이다. 즉, 加黃鎖와 類似構造를 갖는 alkenyldisulfide 또는 monosulfide를 合成하여 이 化合物의 熱安定性を 考察함으로써 黃加黃物의 加黃戾, 疲勞劣化를 豫測할 수가 있다. 具體的인 것으로는 NR 또는 IR의 黃加黃物의 加黃構造를 解析하기 위한 모델化合物로서 2-methyl-2-pentene을 使用하여 黃과 MBT 또는 morpholinobenzothiazole sulfenamide(OBS) 등과 같은 加黃促進劑와 反應시키면 다음 4種의 反應點(A₁(I), A₂(II), B₁(III), B₂(IV))에서 反應하여 monosulfide化合物을 아래와 같은 順位로 生成하므로 加黃點의 熱安定성과 密接한 關係가 있는 것으로 생각되고 있다¹⁸⁾.



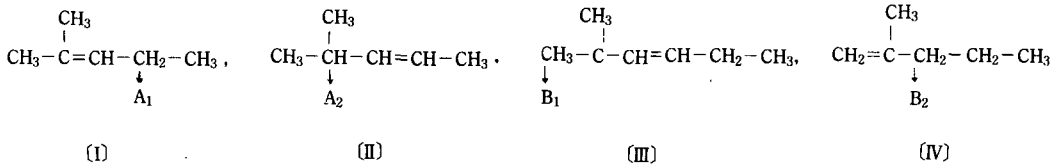
實際로 各 monosulfide 化合物의 熱安定性を 評價해보면 monosulfide 生成量이 많을수록 熱安定性도 좋다는 것이다. 즉, monosulfide 生成量 順位와 熱安定性이 좋은 것의 順位는 一致한다는 것이다³³⁾. 또한 實際로 NR 黃加黃物을 C-NMR로 分析한 結果 다음 3種((V)~(VII))이 主要 加黃構造라고 報告한 資料가 있다³⁴⁾. 加黃 戻는 加黃點과 밀접한 關係가 있지만 加黃鎖의 黃數와도 關係가 많아서 polysulfide鎖에 비하여 monosulfide鎖가 耐加黃戻性(加黃戻가 잘 發生하지 않음)이 良好하다. 그러나 monosulfide化合物도 高溫下에서는 式(1)과 같이 開裂한다고 推定하고 있다¹⁸⁾. 위와같이 開裂하기 때문에 monosulfide鎖를 주로 形成하는 NR의 EV 加黃物이 140°C에서는 加黃戻가 發生하지 않지만 200°C에서는 發生한다³³⁾. 따라서 高溫下에서 疲勞

劣化가 發生하는 原因은 加黃鎖自身 및 polysulfide鎖보다도 monosulfide鎖가 더 많이 開裂되기 때문이라고 判斷하고 있다. 위와같은 事項들을 綜合해 보면 黃加黃物의 加黃戻라는 것은 加黃鎖인 polysulfide結合이 disulfide 結合 또는 monosulfide結合으로 變化하며 最終적으로는 mercapto基 및 thiophene環 生成反應으로 變化하는 것으로 알고 있지만, 實際에 있어서는 이외에도 主鎖構造의 變化(cis構造→trans構造)도 같이 일어나고 있는 것으로 確認되고 있다^{35,36,37)}.

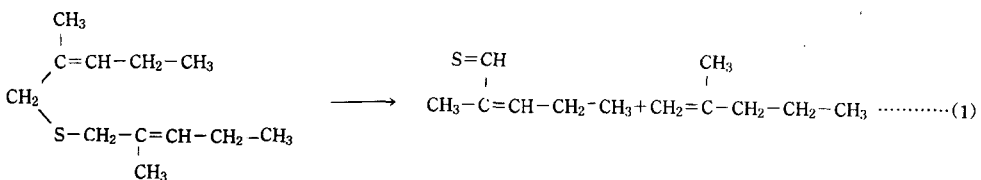
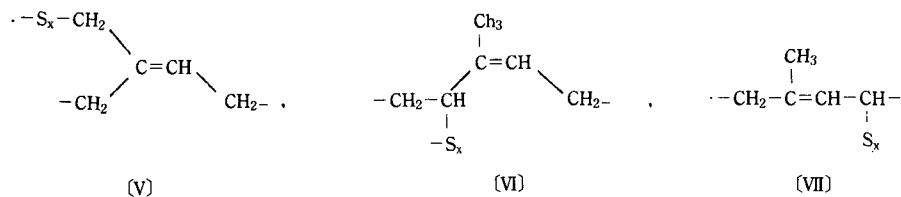
이와같이 加黃戻는 加黃鎖의 S-S 또는 C-S 結合特有의 反應이기 때문에 이것을 抑制한다는 것은 어려운 일이지만 그 對策으로서 다음 3가지를 考慮할 수가 있다.

1) 解離에너지가 적은 S-S結合을 많이 갖고 있는 polysulfide 加黃鎖로 된 一般的인 黃加黃物 대신에 熱으로 安定된 monosulfide鎖로 된 EV 加黃物 또는 더욱 安定된 C-C 加黃鎖로 된 peroxide 加黃物을 사용한다.

2) 耐加黃戻性이 良好한 加黃物을 얻을 수 있는



$$B_1SB_2 > B_1SB_1 > A_1SA_2 > A_1SA_1$$



加黃促進劑를 使用한다.

3) 黃을 使用하여 생기는 加黃鎖와는 전혀 다른 加黃鎖를 形成시키는 加黃劑를 使用한다.

1)의 EV 및 peroxide 加黃方法은 解離에너지에서 알 수 있는 바와 같이 加黃炭은 잘 發生하지 않지만, polysulfide鎖 構造를 갖는 一般의인 黃加黃物의 特徵인 高強度의 加黃物도 얻을 수 없을 뿐만 아니라 耐屈曲, 耐龜裂性과 같은 耐疲勞劣化性이 低下되어 타이어 性能을 充分하게 滿足

시킬 수 없는 問題點도 있다³⁸⁾.

이와같은 問題點은 非黃系 加黃方法인 樹脂加黃, quinoid加黃을 비롯하여 새로 研究開發된 黃을 使用하지 않는 加黃方法에서도 發生하고 있으며, 이와같은 問題點을 解決한다는 것은 어려운 것으로 알려져 있다³⁸⁾. 이중에서도 一般의인 黃加黃物과 거의 같은 物性을 나타내는 加黃方法으로서 우레탄 加黃이 있다. 이 加黃方法은 그림 12에 나타냈다.

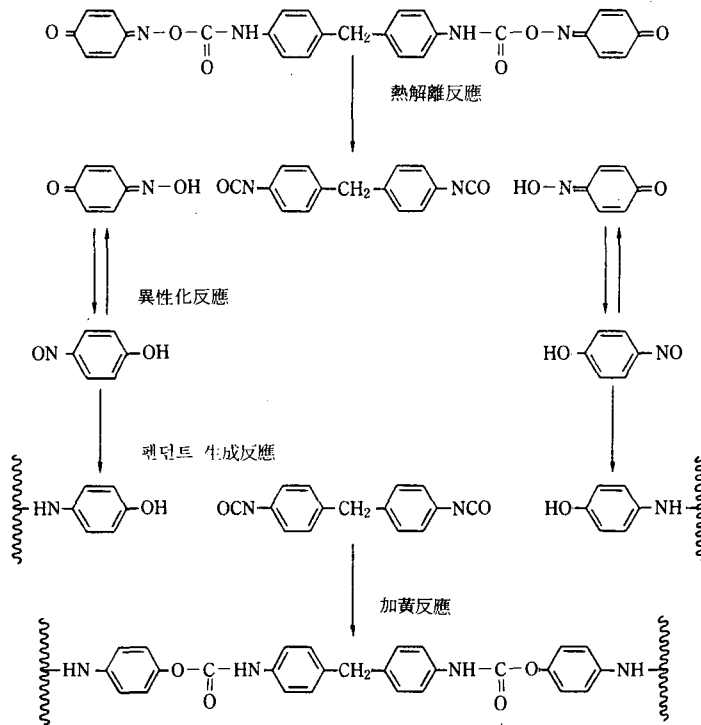
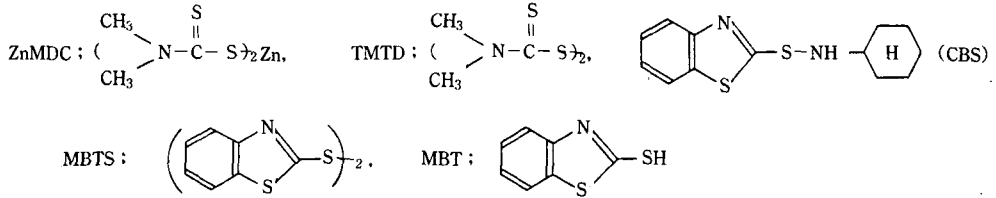
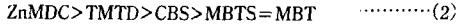


그림 12. 우레탄 加黃^{38,39)}

그림 12에서 알 수 있는 바와 같이 우레탄 加黃은 우레탄의 熱解離反應에 의해서 nitroso-phenol이 生成되고 또한 nitroso基의 C=C의 附加反應을 應用한 것이다. 이 우레탄 加黃의 特徵은 「耐加黃炭性, 耐熱性, 耐酸化性」이 優秀하고 屈曲龜裂性이 黃加黃物보다는 좋지 못하지만 어느 程度의 耐久性能을 갖고 있어 타이어 加黃方法을 대신할 수 있는 加黃方法으로 注目을 받고

있지만, 壓縮永久줄음률이 不良한 테다 scorch가 잘 發生하고, 原價가 높으며 毒性이 강한 isocyanide가 發生하는 등의 問題點이 있다.^{38,39)}

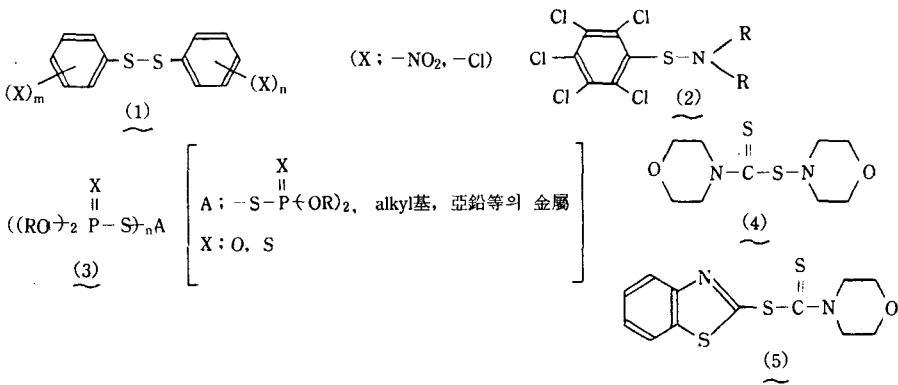
2)의 耐加黃炭性이 良好한 加黃物을 얻을 수 있는 加黃促進劑의 開發도 活潑히 進行되고 있다. 一般加黃促進劑를 使用하여 얻을 수 있는 加黃物의 加黃炭의 發生順位는 加黃促進劑의 基本骨格에 따라 式(2)와 같이 되는 것을 알 수가



있다. 여기에서 알 수 있는 것은 加黃促進이 빠른 加黃促進劑일수록 加黃炭가 많이 發生한다는 것을 알 수 있다⁴⁰⁾.

한편 thiazole系 加黃促進劑를 使用한 경우 脂肪酸^{41,42)}, 脂肪酸의 金屬鹽⁴³⁾, polychloroalkyl (acryl) disulfide(1)⁴⁴⁾, polychlorophenylsulfenamide(2)⁴⁴⁾, dithio磷酸 ester類(3)⁴⁴⁾를 併用하면

加黃炭 發生을 抑制할 수가 있다. 이 以外에도 thiocarbamilsulfenamide(4) 및 thiocarbamoilthiobenzothiazole(5)을 併用⁴⁵⁾하거나 또는 tetrabutylthiuram disulfide(TBTD) 및 그 誘導體를 併用해도 加黃炭가 改善된다는 例⁴³⁾가 報告되어 있다.



3)의 方法은 加黃劑로서 黃을 使用하여 生기는 加黃鎖와는 다른 加黃鎖를 形成하는 加黃劑로서 dithiosulfenamide(DTS)類에 대한 研究를 많이 하고 있다. 이 加黃劑를 黃加黃劑와 併用하면

그림 13에 나타낸 것과 같이 alkylene基가 있는 polysulfide鎖가 形成되어 高溫疲勞劣化後에도 最終적으로 그림 13의 構造式(7)의 狀態에서 停止되는 것으로 說明하고 있다⁴⁶⁾.

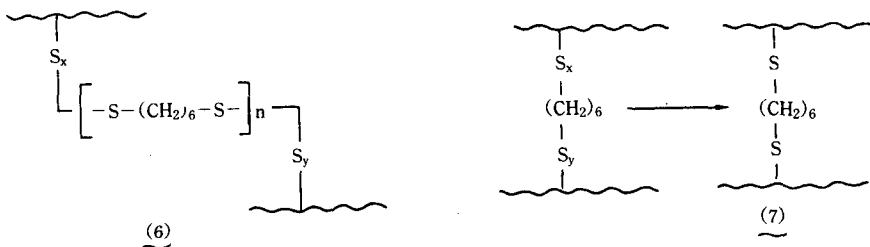
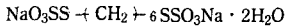
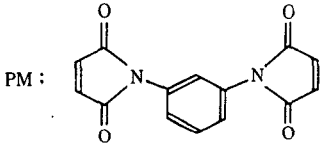


그림 13. DTS를 使用하여 形成되는 加黃鎖와 疲勞劣化에 따른 加黃鎖의 變化



(DTS)

實際 加黃고무에서 이 加黃鎖의 特徵은 長期 高溫下에서도 加黃密度 및 加黃에 關與한 平均 黃數도 變化하지 않으며 또한 引張強度, 伸張率, 引裂強度, 硬度, 反撥彈性의 低下가 적고 耐疲勞劣化性도 좋은 것으로 알려져 있다^{46,47}. 이 이외의 例로서는 *m*-phenylene-*bis*-maleimide (PM)의 應用을 들 수 있다. 즉, NR 加黃時 黃加黃系와 이 PM을 併用하면 180°C에서 加黃할 경우에도 加黃密度의 低下없이 平坦加黃을 할 수 있다고 報告하고 있다⁴⁸. 이와같은 事實은 타이 어를 高溫에서 連續加黃을 할 수 있다는 것이기 때문에 흥미있는 일이다.



위에서 說明한 바와 같이 加黃戾가 잘 發生하지 않으면서 耐疲勞性이 良好하게 하는 方法에 대하여는 많은 研究를 하고 있으며, 앞으로 타이 어의 機能을 向上시키기 위한 加黃劑 및 加黃促進劑의 開發方向은 耐熱性 및 加黃戾가 잘 發生하지 않게 하기 위하여 polysulfide鎖를 形成하는 加黃劑 및 加黃促進劑가 아니고 polysulfide鎖 以外的 加黃鎖를 形成하는 加黃劑 및 加黃促進劑가 開發될 것으로 보인다.

그러나 強度를 높이고 優秀한 耐屈曲龜裂性,

耐疲勞劣化性을 向上시키기 위해서는 polysulfide鎖를 形成시키는 方法밖에 없으며, 이와같은 polysulfide鎖의 特徵이 새로운 加黃法을 타이 어에 應用하는 데 있어서 妨害要因이 되는 경우도 있다. 一般 黃加黃物에서 알 수 있는 위와 같은 特徵은 polysulfide鎖中의 S-S結合의 解離 및 再結合反應보다도 잘 나타나고 있지만, 같은 反應性을 나타내는 加黃方法으로서는 스크치가 잘 發生하여 實用化하는 데는 困難한 것으로 알려진 이온加黃法이 있다. 加黃戾의 發生이 적은 加黃物을 얻기 위해서는 根本적으로 加黃에 의하여 均一한 網目分布를 가지면서 熱적으로 安定된 mono, disulfide를 많이 生成하도록 하든가 또는 加黃反應을 繼續적으로 進行시켜 加黃戾 때문에 切斷되는 加黃鎖를 補充하는 加黃促進劑를 使用하는 것이다. 2000년대 타이 어의 耐加黃戾性 및 耐疲勞劣化性을 向上시키기 위한 方法으로서 加黃鎖 自體의 性質을 一般적으로 黃加黃으로 生成되는 加黃鎖의 性質과 아주 다른 것으로 할 수는 없는 것으로 判斷된다. 한편 앞에서 說明한 bithiosulfide類^{46,47} 및 bismaleimide類⁴⁸는 黃加黃系와 併用할 수 있으며, 또한 加黃後에는 加黃劑殘期가 黃加黃鎖中에 分布하든가 또는 黃加黃과 調和를 이룰 수 있는 加黃鎖를 形成시키는 경우에는 黃加黃에 의한 加黃鎖를 갖는 加黃物보다도 強度가 높고 良好한 耐疲勞劣化性도 優秀한 特性을 가지며 加黃戾의 發生도 抑制할 수 있으므로 앞으로의 發展이 期待가 된다. 이제까지 紙面關係上 具體的인 說明은 省略하였지만 3, 4의 加黃戾와 加黃戾 改善에 대한 總說⁴⁹에 대해서는 日本고무協會誌에 報告되어 있으므로 參考하기 바란다.