

NR/BR Compounds의 가황촉진제 병용에 의한 가황 특성 및 기계적 물성 연구

김일진* · 김옥수 · 이동현 · 배종우** · 변영후*** · 김원호†

부산대학교 공과대학 화학공학과
609-735 부산광역시 금정구 장전동 산 30번지
*동일고무벨트(주) 연구소
609-721 부산광역시 금정구 금사동 7번지
**한국신발피혁연구소 고무재료연구부
614-100 부산광역시 부산진구 당감동 786-50번지
*** (주) 대영특수고무 연구개발부
619-960 부산광역시 기장군 정관면 모전리 17번지
(2009년 2월 26일 접수, 2009년 6월 18일 채택)

Cure Characteristics and Mechanical Properties of Ternary Accelerator System in NR/BR Compounds

Il-Jin Kim*, Wook-Soo Kim, Dong-Hyun Lee, Jong-Woo Bae**, Young-Hoo Byon*** and Wonho Kim†

Department of Chemical Engineering, Pusan National University, San 30, Jangjun-dong, Gumjung-gu, Busan 609-735, Korea

*R&D Center, Dongil Rubber Belt Co., Ltd., 7, Geumsa-dong, Gumjung-gu, Busan 609-721, Korea

**Rubber Material Research Division, Korea Institute of Footwear & Leather Technology, 786-50, Danggam-dong, Busanjin-gu, Busan 614-100, Korea

***R&D Center, Dae Young Special Rubber Co., Ltd., 17, Mojeon-ri, Jeongwan-myeon, Gijang-gun, Busan 619-960, Korea

(Received 26 February 2009; accepted 18 June 2009)

요 약

1906년 George Oenslager에 의해 처음으로 아닐린계 유기 가황 촉진제를 발견한 이후 현재 많은 종류의 유기 가황 촉진제가 알려져 있으며 이들 유기 가황 촉진제를 그 특성에 맞도록 병용하면 더욱 효과적이고 이것을 2종 혹은 3종을 병용하면 또 다른 효과를 나타낸다. 최근 고무 산업의 많은 분야에서 생산성 향상 및 제조환경 개선 요구에 부응하기 위하여 사출 기법이 도입되고 있으며 이를 위해서 고속 가류형 고무 컴파운드의 개발이 요구되고 있다. 따라서 적절한 가류 시간 확보를 위하여 다양한 종류의 촉진제에 대한 연구, 컴파운드의 적절한 저장 안정 기간 확보에 대한 연구, pellet 형상 제조 시 자중에 의한 autoadhesion 감소에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 NR/BR compounds에 MBTS(2,2'-Dithiobisbenzothiazole), TMTM(Tetramethylthiuram Monosulfide), ZDMC(Zinc dimethyldithiocarbamate), CBS(N-Cyclohexyl benzothiazolyl-2-sulfenamide), DPG(Diphenylguanidine)를 각각 병용하여 가황 고무의 가황 특성 및 기계적 물성을 비교 분석하였다. 촉진제 병용에 따른 NR/BR compounds를 평가한 결과 MBTS 1.5 phr, TMTM 0.5 phr, DPG 0.15 phr을 사용한 경우 가장 우수한 가황 특성(t_{90} : 235 sec, T_{max} : 5.77 Nm)을 나타내었으며 100, 300% 모듈러스 및 인열 강도 값이 각각 2.180, 5.656 MPa, 59.58 kgf/cm으로 가장 우수한 결과를 나타내었다.

Abstract – In the 1840s, Goodyear found out sulfur cure system, but cure time was too slow. So producing of rubber product takes a long time. In 1904, Oenslager et al. found that aniline is accelerated sulfur cure system. Recently, many rubber industries needed high yield and good quality. So, many researchers have studied a rubber system with fast vulcanization time and good mechanical properties. In this study, cure characteristics and mechanical properties of NR/BR compounds by accelerator with MBTS(2,2'-Dithiobisbenzothiazole), TMTM(Tetramethylthiuram Monosulfide), ZDMC(Zinc dimethyldithiocarbamate), CBS(N-Cyclohexyl benzothiazolyl-2-sulfenamide), DPG(Diphenylguanidine) were evaluated. The results of the study indicate that cure characteristics(t_{90} : 235 sec, T_{max} : 5.77 Nm) and mechanical properties (100, 300% modulus : 2,180, 5.656 Mpa and tear strength: 59.58 kgf/cm) of NR/BR compounds shows efficient acceleration with MBTS 1.5 phr, TMTM 0.5 phr, DPG 0.15phr. This is due to the synergistic activity of ternary accelerator system in rubber vulcanization.

Key words: Natural Rubber, Butadiene Rubber, Accelerator, Cure Characteristics, Mechanical Properties

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: whkim@pnu.edu

‡ 이 논문은 부산대학교 박상욱 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

1. 서 론

1839년 Charles Goodyear[1]는 생고무에 황을 첨가하여 가열하였을 경우 황의 녹는점 이상으로 열 안정성이 있는 고무를 제조할 수 있음을 알게 되었으며 이는 고무 산업의 기초가 되었다.

그 후 1906년 George Oenslager[2]는 처음으로 아닐린계 유기화합물이 가황 반응을 촉진시키는 것을 발견하였다. 그러나, 아닐린의 경우 고무 제품에 적용하는데 독성이 강하므로 자주 사용되지는 않았다. 1907년 이황화탄소, Thiocarbanilide 등 반응 시 독성이 감소된 물질이 촉진제로 소개되었으며 또한 지속적인 개발의 결과 guanidine 촉진제로 이어졌다[3]. 이 후 이황화탄소와 지방족 아민 사이에 형성된 반응물(dithiocarbamates)들이 1919년에 최초로 촉진제로 사용되었다[1]. 그러나 대부분의 dithiocarbamate 촉진제들은 스코치 저항이 미약하여 많은 제조공정에서 그들의 사용은 불가능하였다. 1925년 2-mercaptobenzothiazole(MBT)와 2-benzothiazole 이황화물의 개발과 더불어 지연 작용 촉진제들이 최초로 소개되었다. 이와 같이 다양한 유기 가황 촉진제 발견과 함께 가황 이론 및 그 반응메커니즘에 대한 연구가 계속되었다.

가황 이론은 고무와 황의 순수한 화학반응이라고 알려져 있으며 그 반응메커니즘은 Kirchhoff[4], Skellen[5], Sheppard[6], Katz[7]에 의하여 확인되었다. 이 후 고무의 탄성이론은 Meyer & Ferri[8], Kuhn[9] 등에 의하여 밝혀졌다.

촉진제 작용에서 Williams는 전자론적 고찰을 하였으며 Stiehler, Wakelin은 촉진제 혹은 2가 금속산화물이 가황 중 고무분자와 반응한다는 것을 증명하였다[10]. 가황 촉진제는 가황 속도를 빠르게 하여 가황 시간을 단축시킬 뿐만 아니라 가황 온도를 낮추고 고무 제품의 품질을 개선시킨다. 즉 가황 촉진제 출현 이전의 배합에서는 황의 소요량이 7~10 phr(part per hundred rubber)이 보통이었으나 가황 촉진제를 사용하게 되면서 황의 배합량은 2~3 phr만으로도 충분하게 되었다. 그리고 강력한 가황 촉진제나 유효 가황 방식을 사용한 경우는 1 phr 이하로 감소시킬 수 있다. 황의 소요량 감소는 고무 제품 표면에서의 황의 블루밍을 적게 하기 때문에 외관이 좋아지고 평탄 가황을 기대할 수 있다는 점에서도 가황 촉진제가 갖는 유리한 점을 이해할 수 있다[1].

이와 같이 가황 촉진제는 고무의 가황 반응에 필수적인 존재가 되었으며 다양한 종류의 가황 촉진제를 산성도에 따라 분류하고 있다. 수많은 가황 촉진제 중에서 2-mercaptobenzothiazole은 염기성인 cyclohexylamine과 amine-salt를 형성한다. 이 화합물은 CMBT(cyclohexylmercaptobenzothiazole)로서 라텍스용 가황 촉진제로 사용되고 있다. 따라서 2-mercaptobenzothiazole은 산성 촉진제라고 불린다. 또한 dimethyldithiocarbamic acid도 마찬가지로 염기성 아민과 amine-salt를 형성한다. 즉, PMPDC(pipercoline pipecolyl dithiocarbamate), PPDC(piperidine pentamethylene dithiocarbamate) 등이 라텍스용 가황 촉진제로서 사용되고 있다. 일반적으로 mercaptobenzothiazole, dimethyldithiocarbamic acid 유도체, xanthate 유도체는 산성 촉진제라고 생각할 수 있다. 예를 들면 MBT(2-mercap-tobenzothiazole), MBTS(dibenzothiazyl disulfide), TMTD(tetramethylthiuram disulfide), TMTM(tetramethylthiuram monosulfide), ZnMDC(zinc dimethyldithiocarbamate), ZnEDC(zinc diethyldithiocarbamate), ZnEPDC(zinc N-ethyl phenyl dithiocarbamate), ZnBX(zinc buthyl xanthate), ZnPX(zinc isopropyl xanthate) 등이 여기에 속한다[11].

한편 Nocceler PR은 염기성 화합물인 diorthotolylguanidine과 산성 화합물인 dicatecholborate(DCB)의 염으로 CR용 가황촉진제로 다량 쓰이고 있다. 따라서, guanidine 유도체인 DPG(diphenylguanidine), DOTG(diorthotolylguanidine), DOTG(diorthotolylguanidine) 및 아민 유도체로 염기성 화합물인 HMTA(hexamethylene tetramine), BAA(butylaldehyde ammonia) 등은 염기성 촉진제에 속한다. 따라서 CMBT, PMPDC, PPDC 등은 염으로 안정화되어 있으므로 중성 촉진제에 속한다. 또한 CBS(N-cyclohexyl benzothiazolyl-2-sulfenamide), OBS(N-cyclohexyl-2-benzothiazole-sulfenamide), BBS(butyl benzothiazolyl-2-sulfenamide), DPBS(N,N-diisopropyl-2-benzothiazole-2-sulfenamide), DCBS(N-dicyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide) 등의 sulfenamide 계 촉진제도 중성 촉진제에 속한다. 이러한 유기 가황 촉진제를 그 특성에 맞도록 병용하면 더욱 효과적이고 이것을 2중 혹은 3중을 병용하면 또 다른 효과를 나타낸다. 즉 촉진제를 병용함으로써 황의 활성도를 증가시키고 스코치를 방지하는 등 제품생산에서 양호한 결과를 나타낼 수 있다[11].

최근 고무 산업의 많은 부분에서 생산성 향상 및 제조환경 개선 요구에 부응하기 위하여 새로운 소재 개발 및 사출 기법 도입이 필요하게 되었다. 특히 사출 기법의 도입을 위해서 고속 가류형 고무 컴파운드의 개발이 요구되고 있으며 적절한 가류 시간 확보를 위하여 다양한 종류의 촉진제에 대한 연구, 컴파운드의 적절한 저장 안정 기간 확보에 대한 연구, pellet 형상 제조 시 자중에 의한 autoadhesion 감소에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 고속 가류형 고무 컴파운드 개발을 위하여 1차 가황 촉진제로 MBTS, CBS와 2차 가황 촉진제로 TMTM, ZDMC 그리고 3차 가황 촉진제로 DPG를 병용 사용하였을 때 natural rubber(NR)/butadiene rubber(BR) compound의 가황 시간 및 스코치 시간과 이들 가황물의 기계적 물성을 비교 평가하였다.

2. 실 험

2-1. 재 료

본 실험에서는 NR(SMR-3L) 30 phr과 BR(KBR-01, 금호석유화학) 70 phr을 블렌드하여 사용하였다. 충전제로 실리카는 Zeosil 155(Rhodia-korea, Korea)를 사용하였으며, 커플링제로 Si-69(TESEPT, bis(3-triethoxysilylpropyl)tetra-sulfane)와 분산제로 PEG-4000을 사용하였다. 산화 아연(ZnO, 길친케미칼 KS-1(비중 5.47~5.64, 입자크기 300~600 nm, 비표면적 3.0~7.0 m²/g), 스테아린산, 오일, 황 등은 일반 고무용을 사용하였다. 가황 촉진제로 MBTS(2,2'-dithiobisbenzothiazole), TMTM(tetramethylthiuram Monosulfide), ZDMC(zinc dimethyldithiocarbamate), CBS(N-cyclohexyl benzothiazolyl-2-sulfenamide), DPG(diphenylguanidine)를 사용하였으며 각각의 화학 구조식을 Fig. 1에 나타내었다.

2-2. 시편제조

NR과 BR을 two-roll mill (rotor speed ratio; 1:1.4)에서 5분간 블렌딩하였다. 제조된 NR/BR 블렌드를 bench kneader에 넣고 1차 첨가제인 zinc oxide(ZnO)와 stearic acid(St/A), 산화방지제(Naugard 445, 4,4-bis(α , α -dimethylbenzyl)diphenylamine)를 투입하여 85 °C에서 5분간 mixing한 다음, 실리카와 실란 커플링제 그리고 분산제를 넣고 다시 7분간 mixing을 실시하였다. 마지막으로 process-

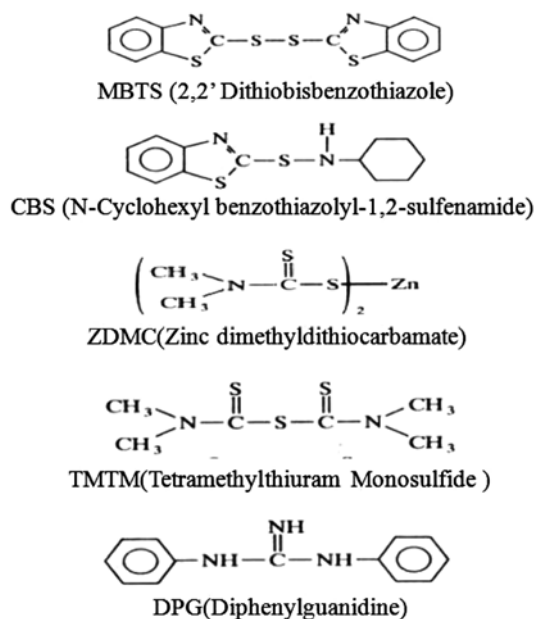


Fig. 1. The chemical structure of vulcanization accelerators (MBTS, CBS, ZDMC, TMTM, DPG).

oil(W-1900)을 넣고 5분간 mixing하여 마스터 배치를 제조하였다. 2차 첨가제로는 가교제인 황(S, sulfur)을 배합하고 촉진제 함량에 따라 MBTS, TMTM, ZDMC, CBS, DPG를 첨가하여 마스터 배치와 함께 최종 혼합공정을 거치면서 혼합의 효율을 two-roll mill에서 극대화하였다. Roll의 발열에 의해 스코오치(scorch)가 발생하는 것을 방지하기 위해 황 및 가황촉진제는 첨가 후 3분 내에 혼합을 완료하였다. 배합물은 curemeter(MYUNG-JI Tech, Model, ODR 2000)를 이용하여 155 °C에서 미가황 고무 컴파운드의 토크 값을 측정하여 최적 가황 시간(t_{90})을 결정한 후, 155 °C의 유압 프레스에서 적정 가황 시간 동안 가압하여 가황물을 제조하였다.

2-3. 시험 방법

2-3-1. 가황 특성 측정(ODR)

Two-roll에서 제조된 고무 배합물을 curemeter(MYUNG-JI Tech, Model; ODR 2000)에서 진동 각도 1°, 온도 155 °C에서 미가황 고무 시편의 토크 값을 20분간 측정하여 가황 특성을 분석하였다.

2-3-2. 모듈러스 및 인장시험

Dumbell형 시편을 만들어 UTM(Universal Testing Machine, KKSU-05M-C, KOREA)에서 5000 N의 load cell을 이용하여 500 mm/min의 속도를 적용하여 100%와 300% modulus, 파단 시 인장 강도를 각각 측정하고 그에 따른 신장율을 측정하여 기계적 물성을 평가하였다.

2-3-3. 인열 강도 측정

ASTM D624의 die C에 의해 제조된 시편을 UTM을 이용하여 500 mm/min의 속도로 max load(F) 값을 측정 후, 시편의 두께(d)로 나눈 값을 인열 에너지(tear energy, G)로 정의하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 가황 촉진제 혼용에 따른 NR/BR compounds의 가황 특성 및 기계적 물성 평가

가황 촉진제 혼용에 따른 NR/BR compounds의 가황 특성을 평

Table 1. Experimental formulation I (Amount; phr)

	A-1	A-2	A-3	A-4
NR(SMR)			35	
BR(KBR-01)			65	
Zeosil-155			35	
Coupling agent			2.8	
PEG-4000			2	
ZnO			3	
St/A			1	
Naugard BHT			1	
W-1900			5	
Sulfur			2	
MBTS	1.5	0	1.5	0
CBS	0	1.5	0	1.5
TMTM	0.5	0.5	0	0
ZDMC	0	0	0.5	0.5

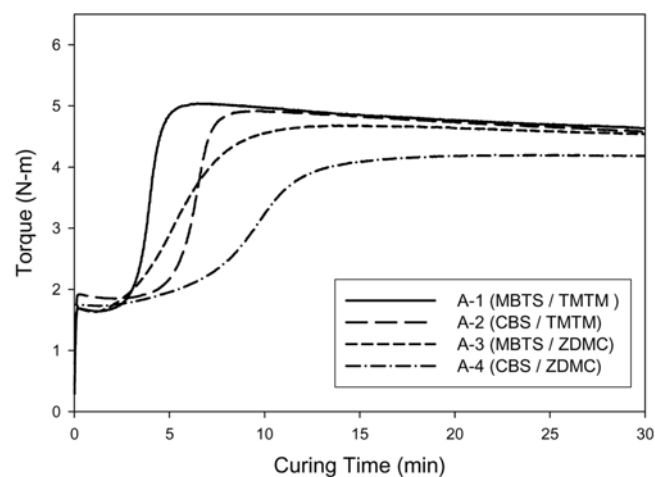


Fig. 2. Cure characteristics of the non-DPG systems according to the various accelerators.

Table 2. Cure characteristics and mechanical properties of the A-1~A-4 compounds

	A-1	A-2	A-3	A-4
T_{min} (Nm)	1.48	1.62	1.53	1.32
T_{max} (Nm)	5.04	4.92	4.68	4.20
t_{10} (sec)	149	278	130	375
t_{90} (sec)	281	433	511	751
Tensile Str. (MPa)	12.77	12.24	12.00	11.27
Tear Str. (kgf/cm)	51.23	47.68	50.62	44.53
E_{100} (MPa)	1.525	1.465	1.427	1.392
E_{300} (MPa)	3.674	3.490	3.412	3.371
Elongation (%)	823.5	899.2	927.5	846.8

가하기 위하여 ODR로 측정된 실험 formulation을 Table 1에 나타내었다. 이에 따른 가황 곡선과 그 결과를 각각 Fig. 2와 Table 2에 나타내었다. MBTS와 TMTM을 혼용한 경우(A-1 compound) 가장 우수한 최적 가황 시간(t_{90})과 우수한 최대 토크(T_{max}) 값을 나타내었다. 이는 MBTS와 TMTM을 혼용하여 사용함으로써 thiuram 계 촉진제인 TMTM이 thiazole 계 촉진제인 MBTS로 인하여 그 활성도가 증가한 것으로 판단된다[12]. 또한, TMTM의 활성도 증가로 인

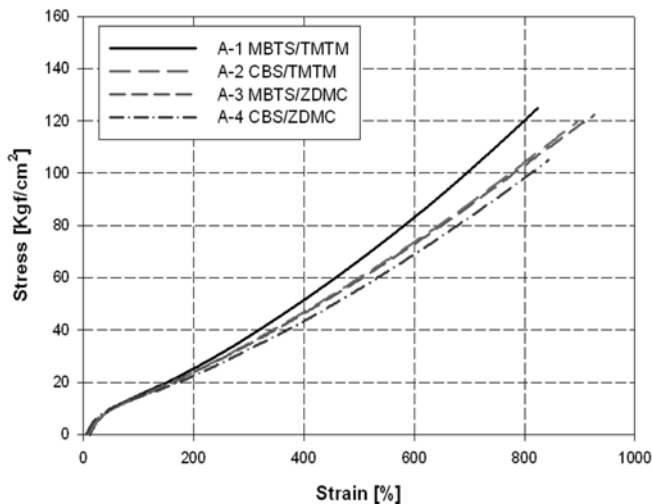


Fig. 3. Stress-strain curves of the non-DPG systems according to the various accelerators.

하여 TMTM을 사용한 A-1 compound와 A-2 compound의 경우 가교 시작 시간(t_{10})을 빠르게 하고 최적 가황 시간을 단축시켰다. MBTS를 사용한 경우(A-1 및 A-3 compound), CBS를 사용했을 경우(A-2 및 A-4 compound)에 비하여 최적 가황 시간이 단축되고, 우수한 최대 토크 값을 나타내었다. 이는 thiuram 계 촉진제인 MBTS의 우수한 촉진 효과와 MBTS에 황이 배위하여 열적으로 불안정한 다황화 화합물을 생성하게 되고 이어서 가열에 의하여 활성화된 황이 방출되고 이들 중간체가 황의 가교에 기여한 것으로 판단된다[13]. CBS를 사용한 경우(A-2 및 A-4 compound) CBS가 benzothiazole 부분과 amine 부분으로 분해되어 base activator인 2-mercaptobenzothiazole이 되는 시간 때문에 다소 긴 스코치 시간을 나타낸 것으로 판단된다. ZDMC를 사용한 경우(A-3 및 A-4 compound), 최대 토크 값이 감소하였으며, 최적 가황 시간이 증가하였다. 이는 산성 촉진제인 dithiocarbamates 계 ZDMC가 동일한 산성 촉진제인 MBTS또는 CBS의 병용으로 인하여 서로의 활성도가 저하된 것으로 판단된다. 이와 같이 ZDMC의 경우 산성 촉진제와 병용 시 시너지 효과가 발생이 없으므로 병용하기보다는 단독으로 라텍스에 많이 사용되고 있는 것으로 판단된다[5].

Table 3. Experimental formulation II (Amount; phr)

	B-1	B-2	B-3	B-4
NR(SMR)		35		
BR(KBR-01)		65		
Zeosil-155		35		
Coupling agent		2.8		
PEG-4000		2		
ZnO		3		
St/A		1		
BHT		1		
W-1900		5		
Sulfur		2		
MBTS	1.5	0	1.5	0
CBS	0	1.5	0	1.5
TMTM	0.5	0.5	0	0
ZDMC	0	0	0.5	0.5
DPG		0.15		

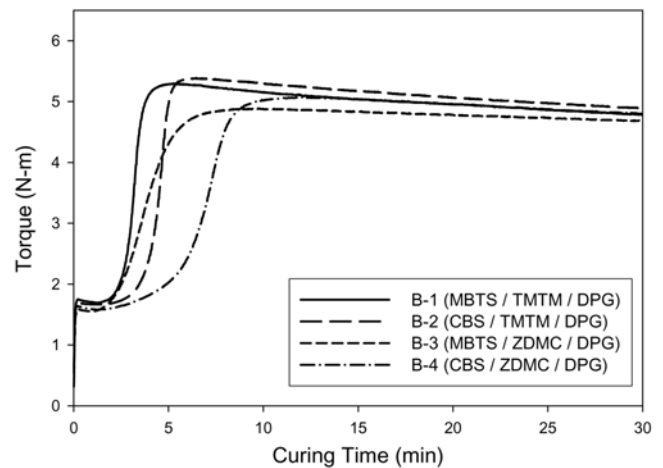


Fig. 4. Cure characteristics of the DPG systems according to the various accelerators.

Table 4. Cure characteristics and mechanical properties of the B-1 ~B-4 compounds

	B-1	B-2	B-3	B-4
T_{min} (Nm)	1.57	1.48	1.32	1.50
T_{max} (Nm)	5.29	5.38	4.88	5.06
t_{10} (sec)	114	218	103	243
t_{90} (sec)	223	301	330	497
Tensile Str. (MPa)	13.72	13.91	11.78	9.618
Tear Str. (kgf/cm)	52.36	49.88	51.12	46.09
E_{100} (MPa)	1.760	1.629	1.543	1.596
E_{300} (MPa)	4.182	3.977	3.729	3.647
Elongation (%)	847.5	913.0	812.0	734.0

1차 촉진제인 MBTS, CBS와 2차 촉진제인 TMTM, ZDMC를 병용한 앞선 실험에 3차 촉진제인 구아니딘계 촉진제 DPG를 0.15 phr 첨가한 실험 formulation을 Table 3에 나타내었다. 이에 따른 가황 특성 평가 결과를 각각 Fig. 4와 Table 4에 나타내었다. DPG는 guanidine 계의 촉진제로 대표적인 염기성 촉진제이다. 단독으로 사용되는 경우보다는 산성 촉진제인 thiazol 계 및 thiuram 계와 병용하여 사용하였을 때 그 효과를 발휘한다고 알려져 있다[1]. 따라서, DPG를 사용하지 않은 경우(A-1~A-4 compounds)와 DPG를 사용한 경우(B-1~B-4 compounds)를 비교해 보면, MBTS/TMTM/DPG를 사용한 경우(B-1 compound) MBTS/TMTM을 사용한 경우(A-1 compound)보다 최적 가황 시간이 58 sec 단축되었으며 최대 토크 값은 0.09 Nm 상승하였다. 이는 앞서 말한 바와 같이 산성 촉진제와 염기성 촉진제의 병용으로 상호 활성도를 증가시켜 각각의 촉진제 효과보다도 강한 촉진효과가 발휘된 것으로 판단된다. CBS/ZDMC/DPG를 사용한 경우(B-4 compound) CBS/ZDMC를 사용한 경우(A-4 compound)에 비하여 최적 가황 시간이 254 sec 단축되었으며 최대 토크값은 0.15 Nm 상승하여 가장 큰 증가 폭을 나타내었으나 스코치 시간이 길어 최적 가황 시간이 느려지는 단점이 있다. 이는 강한 산성 촉진제인 ZDMC와 염기성 촉진제인 DPG의 병용으로 인한 강한 촉진효과가 발휘되었으나 CBS의 초기 분해 시간의 영향으로 인한 스코치 시간의 증가로 판단된다[1].

가황 촉진제 혼용에 따른 stress-strain curves를 Fig. 3과 5에 나타내었다. MBTS/TMTM을 사용한 경우, MBTS/ZDMC를 사용한

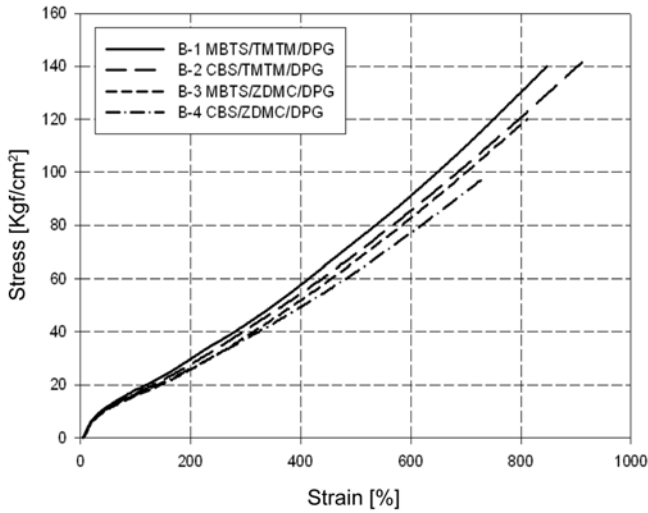


Fig. 5. Stress-strain curves of the DPG systems according to the various accelerators.

경우에 비하여 인장 강도 및 100, 300% 모듈러스가 각각 0.77, 0.098, 0.262 MPa 향상되었다. 이는 thiuram 계 촉진제인 TMTM이 dithiocarbamates 계 촉진제인 ZDMC에 비하여 thiazole 계 촉진제인 MBTS와 반응 시 활성도 증가로 인한 가황 촉진 효과 및 가교도 상승 효과를 나타내기 때문이다[12]. 또한 MBTS와 TMTM을 사용한 경우 CBS와 TMTM을 사용했을 경우에 비하여 인장 강도 및 100, 300% 모듈러스가 각각 0.53, 0.060, 0.184 MPa 향상되었다. 이는 thiazole계 촉진제인 MBTS가 sulfenamide 계 촉진제인 CBS에 비하여 가교도 상승 효과가 우수하여 우수한 기계적 물성을 나타낸 것으로 판단된다[11]. MBTS/TMTM/DPG를 사용한 경우 MBTS/TMTM을 사용한 경우에 비하여 인장 강도, 100, 300% 모듈러스와 인열 강도가 각각 0.95, 0.235, 0.508 MPa, 1.13 kgf/cm 증가하였다. 이는 열기성 촉진제인 DPG의 산성촉진제와의 병용으로 인한 가교도 상승으로 판단된다[11]. 또한 DPG를 사용하지 않은 경우와 DPG를 사용한 경우를 비교해 보면 각각의 촉진제 별 인장 강도 및 100, 300% 모듈러스의 상승 정도는 다르지만 유사한 경향을 나타내었다.

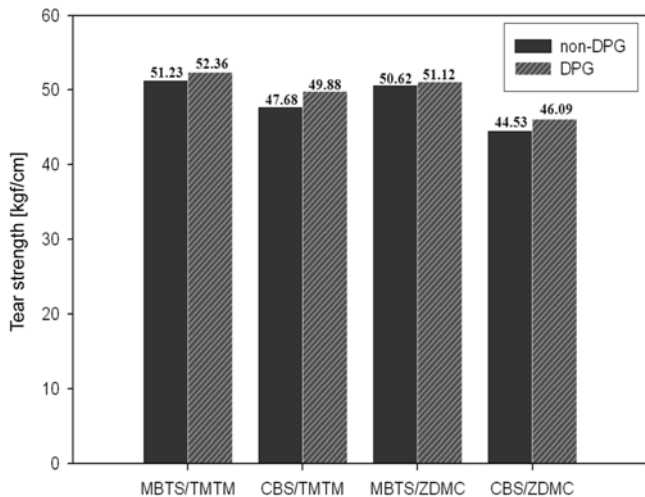


Fig. 6. Tear strength of the non-DPG & DPG systems according to the various accelerators.

Fig. 6에 가황 촉진제 혼용에 따른 인열 강도를 나타내었다. DPG를 사용한 경우 DPG를 사용하지 않은 경우에 비하여 우수한 인열 강도를 나타내었으며, 특히 MBTS를 사용한 경우 가장 우수한 인열 강도를 나타내었다. 이는 우수한 인장 강도 및 인열 강도를 나타내는 MBTS의 특성과 일치하는 것이다.

3-2. 가황 촉진제 함량에 따른 NR/BR compounds의 가황 특성 및 기계적 물성 평가

앞선 실험을 통하여 가장 우수한 최적 가황 시간과 최대 토크 값을 나타내면서 가장 우수한 기계적 물성(100, 300% 모듈러스)을 나타낸 MBTS/TMTM/DPG 시스템(B-1 compound)을 바탕으로 MBTS, TMTM의 함량을 변화하여 실험하였다. 가황 촉진제 함량에 따른 실험 formulation을 Table 5에 나타내었으며, Fig. 7과 Table 6에 ODR을 사용한 가황 곡선과 그 결과를 나타내었다. MBTS의 함량을 고정하고 TMTM의 함량을 증가시킨 경우(C-3~C-5 compounds) TMTM의 함량이 증가함에 따라 최적 가황 시간이 단축되었으며, TMTM의 함량을 고정하고 MBTS의 함량을 증가시킨 경우(C-2~C-3 compounds) MBTS의 함량이 증가하면 최대 토크값이 증가하였다. 즉, MBTS의 함량과 TMTM의 함량이 증가하면 각각 최대 토크값이 증가하고 가교 시작 시간 및 최적 가황 시간이 단축된다.

Table 5. Experimental formulation III (Amount; phr)

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
NR(SMR)			35		
BR(KBR-01)			65		
Zeosil-155			35		
Coupling agent			2.8		
PEG-4000			2		
ZnO			3		
St/A			1		
BHT			1		
W-1900			5		
Sulfur			2		
MBTS	0.8	1.0	1.5	1.5	1.5
TMTM	0.8	0.5	0.5	0.3	0.15
DPG			0.15		

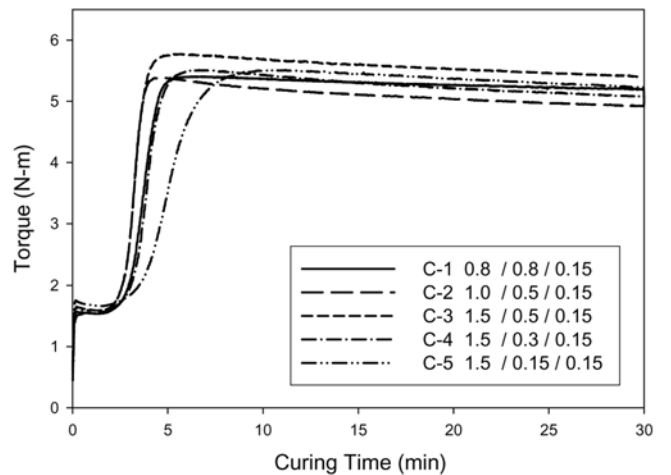


Fig. 7. Cure characteristics of the DPG systems according to the contents of accelerators.

Table 6. Cure characteristics and mechanical properties of the C-1 ~C-5 compounds

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
T_{min} (Nm)	1.30	1.18	1.54	1.54	1.67
T_{max} (Nm)	5.40	5.39	5.77	5.51	5.53
t_{10} (sec)	150	113	155	197	227
t_{90} (sec)	269	221	235	414	578
Tensile Str. (MPa)	8.432	11.852	9.414	10.763	13.725
Tear Str. (kgf/cm)	47.42	56.84	59.58	56.94	52.36
E_{100} (MPa)	1.858	2.002	2.180	1.866	1.760
E_{300} (MPa)	4.774	5.135	5.656	5.185	4.182
Elongation (%)	487.4	623.0	486.1	573.5	847.5

Thiazole 계 촉진제인 MBTS의 함량 증가로 인하여 불안정한 다황화 화합물이 증가하며 이로 인하여 더 많은 중간체가 황의 가교에 기여하게 됨에 따라 최대 토크 값이 증가하게 된다[1]. 또한 thiuram 계 촉진제인 TMTM의 함량 증가는 thiazole 계 촉진제 반응으로 인한 초기 활성도가 증가하여 초기 가교 시작 시간 및 최적 가황 시간이 단축된 것으로 판단된다[12]. 가교 시작 시간의 단축은 스코치 발생의 우려가 있으므로 최소 60 sec 이상의 가교 시작 시간을 확보하는 것이 일반적이다. 그러나 본 연구에서는 MBTS의 함량과 TMTM의 함량 증가에 따른 가교 시작 시간의 단축에도 불구하고 100 sec 이상의 가교 시작 시간을 확보함으로써 가교 시작 시간을 충분히 확보하였다. 따라서, 본 연구에서 가교 시작 시간, 최적 가황 시간 및 최대 토크 값만 고려하였을 경우 고속 가류형 고무 컴파운드에 적합한 가황 촉진제의 함량으로 MBTS 1.5 phr/TMTM 0.5 phr/DPG 0.15 phr이 적절하다고 판단된다. MBTS 1.5 phr/TMTM 0.5 phr/DPG 0.15 phr을 사용한 경우 가교 시작 시간, 최적 가황 시간 및 최대 토크 값이 각각 155, 235 sec, 5.77 Nm를 나타내었으며 MBTS 0.8 phr/TMTM 0.8 phr/DPG 0.15 phr을 사용한 경우 MBTS 1.5 phr/TMTM 0.5 phr/DPG 0.15 phr을 사용한 경우에 비하여 최적 가황 시간이 34 sec 증가하고 최대 토크값은 0.37 Nm 감소하였다. 이는 1차 촉진제인 MBTS 함량의 부족으로 인한 TMTM의 활성화 감소에 따른 가교 촉진 효과 및 가교도 감소로 판단된다. 가황 촉진제 함량에 따른 stress-strain curves와 인열 강도를 각각 Fig. 8과 9에 나타내었다. MBTS의 함량을 고정하고 TMTM

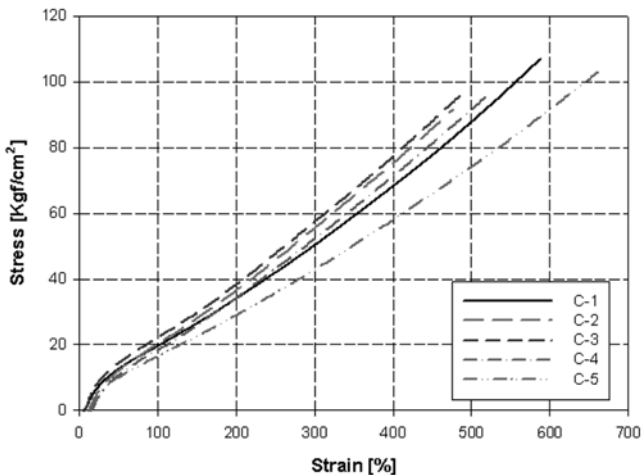


Fig. 8. Stress-strain curves of the DPG systems according to the contents accelerators.

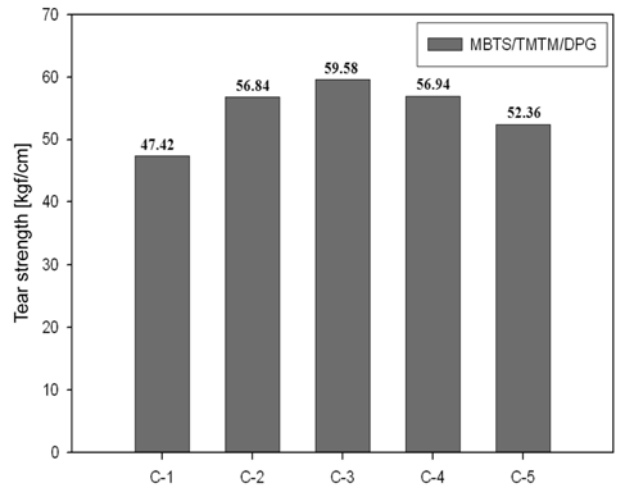


Fig. 9. Tear strength of the DPG systems according to the contents accelerators.

의 함량을 증가시킨 경우 TMTM의 함량이 증가함에 따라 100, 300% 모듈러스 및 인열 강도가 향상되었다. 이는 thiuram 계 촉진제인 TMTM 함량 증가로 인하여 thiazole 계 촉진제인 MBTS와의 시너지 효과가 증가한 것으로 판단된다. 또한 TMTM의 함량을 고정하고 MBTS의 함량을 증가시킨 경우 MBTS의 함량이 증가하면 100, 300% 모듈러스 및 인열 강도가 향상되었다. 이는 MBTS 함량 증가로 인한 가교도의 상승에 따른 기계적 물성 향상으로 판단된다 [12]. 반면 MBTS과 TMTM의 함량이 각각 감소할수록 인장 강도는 증가하는 것을 확인하였다. 이는 연신율의 증가에 따른 인장 강도의 증가 때문인 것으로 판단된다. MBTS 0.8 phr/TMTM 0.8 phr/DPG 0.15 phr을 사용한 경우 MBTS 1.5 phr/TMTM 0.5 phr, DPG 0.15 phr을 사용한 경우에 비하여 인장 강도, 100, 300% 모듈러스, 인열 강도 모두 최소값(8.432, 1.858, 4.774 MPa, 47.42 kgf/cm)을 나타내었다. 이는 1차 촉진제인 MBTS의 함량의 부족으로 인한 가교 촉진 효과의 감소와 MBTS와 TMTM의 활성화도 저하로 판단된다[12].

4. 결 론

본 연구에서는 사출 기법에 적용 가능한 고속 가류형 고무 컴파운드를 개발하기 위한 방법으로 1차 촉진제와 2차 촉진제의 종류 및 사용량에 따른 고속 가류형 고무 컴파운드의 가황 특성 및 기계적 물성을 평가하였다. 그 결과 MBTS와 TMTM 그리고 DPG를 혼용하여 사용하는 시스템이 가장 우수한 최적 가황 시간 및 기계적 물성(인장 강도, 100, 300% 모듈러스, 인열강도)을 나타내었다. 1차 촉진제와 2차 촉진제의 사용량에 따른 실험 결과 thiazol 계 촉진제인 MBTS의 함량 증가로 인하여 불안정한 다황화 화합물이 증가하며 이로 인하여 더 많은 중간체가 황의 가교에 기여하게 됨에 따라 최대 토크 값이 증가하는 것을 확인하였다. 또한 thiuram 계 촉진제인 TMTM의 함량 증가는 thiazole 계 촉진제 반응으로 인한 그 활성도가 증가하여 최적 가황 시간이 단축되는 것을 확인하였다. 따라서 MBTS 1.5 phr/TMTM 0.5 phr/DPG 0.15 phr을 사용한 경우 최적 가황 시간 및 최대 토크 값이 각각 235 sec, 5.77 Nm를 나타내었으며 100, 300% 모듈러스 및 인열 강도 값이 각각 2.180, 5.656 MPa,

59.58 kgf/cm를 나타내었다.

감 사

본 연구는 BK21 사업비 및 교육과학기술부와 한국산업기술재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과입니다.

참고문헌

1. Mark, J. E., Erman, B. and Eirich, F. R., *Science and Technology of Rubber*, Academic Press, New York, USA(1987).
2. Oenslager, G., "Organic Accelerator," *Ind. Eng. Chem.*, **25**, 232-237(1933).
3. Weiss, M. L., "Vulcanization Accelerator," U.S. Patent, 1,411,231 (1922).
4. Kirchhof, F., "Ueber die Oxydation von Kautschuk," *Koll. Zeit.*, **13**, 49-61(1913).
5. Skelleon, H., "Vulkanisation," *Koll. Zeit.*, **14**, 96-105(1914).
6. Sheppard, N.A. and Krahl, M., "Studies in Rubber Vulcanization," *Koll. Zeit.*, **14**, 951-955(1922).
7. Katz, J.R., "Was sind die Ursachen der eigentümlichen Dehnbarkeit des Kautschuks," *Koll. Zeit.*, **36**, 300-307(1925).
8. Meyer, K. H. and Ferri, C., "The Elasticity of Rubber," *Rubber Chem. Technol.*, **8**, 319-334(1935).
9. Kuhn, W., "Beziehungen Zwischen Molekülgröße, Statistischer Molekülgestalt Und Elastischen Eigenschaften Hochpolymerer Stoffe," *Koll. Zeit.*, **76**, 258-271(1936).
10. Armstrong, R.T., Little, J.R. and Doak, K.W., "Chemistry of Sulfur-Olefin Reactions Application to Vulcanization," *Rubber Chem. Technol.*, **17**, 788-800(1944).
11. Nah, C., Shim, S. E., Cho, U. R., Chung, K. H., Jung, J. S., Choi, S. S., Hong, S. C. and Hong, C. S., "Rubber Materials and Processing Technology," The Rubber Society of Korea, Anyang-si, Korea(2008).
12. Porasenjeet, G., Santhoji, K., Priyan, P., James, M.C. and Ventat, V., "Sulfur Vulcanization of Natural Rubber for Benzothiazole Accelerated Formulations: From Reaction Mechanisms to a Rational Kinetic Model," *Rubber Chem. Technol.*, **76**, 593-693 (2003).
13. Angier, D.J. and Watson, W.F., "Mastication of Rubber. II. Interpolymerization of Natural Rubber and Neoprene on Cold Milling," *J. Polym. Sci.* **18**, 129-140(1955).