

Thiuram, Thiazole, Sulfenamide계 가황촉진제가 실리카로 충전된 천연고무 복합소재의 가황 및 물성에 미치는 영향

최창용 · 김성민* · 박영훈 · 장미경 · 나재운[†] · 김광제*[†]

순천대학교 공과대학 고분자공학과, *동아타이어공업(주)
(2011년 4월 19일 접수, 2011년 5월 4일 심사, 2011년 5월 18일 채택)

Effects of Thiuram, Thiazole, and Sulfenamide Accelerators on Silica Filled Natural Rubber Compound upon Vulcanization and Mechanical Properties

Changyong Choi, Seong-Min Kim*, Young-Hoon Park, Mi-Kyeong Jang, Jae-Woon Nah[†], and Kwang-Jea Kim*[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Suncheon National University, Jeonnam 540-742, Korea

*Dong Ah Tire & Rubber Co. Ltd, Gyeongnam 626-110, Korea

(Received April 19, 2011; Revised May 4, 2011; Accepted May 18, 2011)

본 연구에서는 화학적 구조가 다른 thiuram계 tetramethyl thiuram disulfide (TMTD), dipenta methylene thiuram tertasulfied (DPTT), thiazole계 2-mercapto benzothiazole (MBT), 2,2'-dithiobisbenzothiazole (MBTS), sulfenamide계 n-cyclohexyl benzo-thiazyl-2-sulfenamide (CBS), n-oxydiethylene benzo-thiazyl-2-sulfenamide (NOBS)를 사용하여 각각의 촉진제가 실리카가 충전된 천연고무의 가황 특성 및 기계적 물성에 미치는 영향을 비교 평가하였다. TMTD는 상대적으로 빠른 가류 속도와 높은 최대 토크(T_{max}), 우수한 기계적 물성을 보였고 MBT, MBTS는 상대적으로 중간 정도의 가황 시간과 T_{max} , 기계적 물성을 보였다. 마지막으로 NOBS는 느린 가황 시간과 낮은 기계적 물성을 나타낸 반면 중간 값의 T_{max} 를 나타냈다.

Various types of accelerators, thiuram (TMTD, DPTT), thiazole (MBT, MBTS), and sulfenamide (CBS, NOBS) are added into a silica filled natural rubber compound. Their effects on vulcanization and mechanical properties are investigated. TMTD showed the fastest vulcanization rate, the higher maximum torque (T_{max}), and the excellent mechanical properties (300% modulus, tensile strength, elongation). MBT and MBTS showed an intermediate vulcanization rate between thiuram and sulfenamide type and added ones, and also showed the lower T_{max} and mechanical properties compared to that of other compounds. Finally, NOBS showed the slowest vulcanization rate and the lower mechanical property but the moderate T_{max} .

Keywords: accelerators, silica, natural rubber, vulcanization characteristics, physical properties

1. 서 론

고무를 가황시키는 방법은 다양하며 가황 속도를 단축시키기 위해 여러 종류의 촉진제들이 사용되고 있다. 촉진제가 처음 발견된 이후 그 동안 이상적인 촉진제를 만들기 위한 방향으로 나아가려는 수많은 노력들이 있었다. 최초로 Goodyear-Hancock이 황을 사용하여 고무를 가황시키는 방법을 발견한 후[1] 65년이 지난 1906년, Oenslayer에 의해 유기 가황 촉진제인 aniline이 등장하였다. 그러나 aniline은 고무 제품에 사용하기에 너무 독성이 강한 단점이 있었다[2]. 1907년 carbon disulfide, thiocarbonyl 등의 독성이 덜한 물질들이 촉진제로서 소개되었다. 1919년에는 최초로 carbon disulfide와 aliphatic amines (dithiocarbamates)으로부터 만들어진 반응물질이 촉진제로서 사용되기 시작하였다[3]. Guanidine계 촉진제 또한 비슷한 시기에 개발되었

다[4]. 위 촉진제들은 우수한 가류 속도와 가교 밀도의 측면에서 현재도 여전히 활발히 사용되고 있으나 대부분의 dithiocarbamate계 촉진제들은 스코치에 대한 안정성이 떨어지기 때문에 그 활용도가 낮다. 1925년에 최초의 지효성 촉진제로 2-mercaptobenzothiazole (MBT)와 2-mercap-tobenzothiazole disulfide (or 2,2'-dithiobisbenzothiazole) (MBTS)가 소개되었다[5-7]. 1930년대 Zucker과 Bögemann이 sulfenamide의 가황지연효과를 발견한 것은 촉진제에서의 중요한 발전 중 하나였다[8]. 1937년에는 Harman이 N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide를 발견함에 따라 최초의 상업용 benzothiazole sulfenamide 촉진제가 개발되어 지연시간의 증가와 빠른 가황이 가능하게 되었다[9]. 이런 지연효과들은 1940년대 스코치가 발생하기 쉬운 oil furnace blacks이 도입됨에 따라 현장작업자들의 공정시간을 확보하기 위해 필요성이 대두되었다. 그 후의 많은 발전들은 더 뛰어난 지연효과를 가진 촉진제들의 개발로 이어졌다[10]. 또한 1968년에 pre-vulcanisation inhibitor (PVI)와 n-cyclohexylthiophthal-imide (CTP)가 소개됨에 따라 더 큰 발전

[†] 교신저자 (e-mail: jwnah@suncheon.ac.kr)

을 이루었다[11]. 위 가황지연제들은 benzothiazole sulfenamide 촉진제들과 함께 소량의 농도로 쓰인다. 앞에서 열거한 촉진제의 발전은 질소와 황을 포함하는 유기화합물에 집중되었다. 다양한 종류의 촉진제들이 개발되고 그에 대한 연구 활동이 진행되었지만 이는 모두 카본블랙이 충전된 컴파운드에 적용하여 이루어진 결과이다. 실리카 시스템에 대한 적용은 아직 그 연구 활동이 미비하다. 실리카는 실란과 함께 고무복합소체에 첨가되었을 시 고무사슬과의 3차원적 사슬구조를 형성함에 따라 카본블랙을 첨가했을 시보다 여러 우수한 물성들을 보인다. 또한 타이어에 중요시 되고 있는 특징인 노면 접지력, 회전저항력 등이 카본블랙 복합소체보다 우수하기 때문에 노면 안전력 및 연비향상에 우수한 특성을 보인다. 이에 대한 연구는 1991년 Rauline 이 처음으로 특허를 발표한 이후에 본격적으로 많은 연구가 진행되어 왔다[12-29]. 세계적으로 기술력이 있는 타이어 제조회사에서는 이미 실리카 복합소체를 타이어 사용하고 있고 현재 다른 일반 고무제품에도 사용이 확대되고 있는 추세이다. 실리카와 카본블랙은 그 구조나 특성 등이 다르기 때문에 각각의 시스템에서 촉진제가 가황에 미치는 영향은 차이를 보일 것이라고 추측할 수 있다. 현재까지 카본블랙입자가 충전된 천연고무 복합소체에 촉진제의 구조가 미치는 영향에 대한 많은 연구가 진행 되고 있다[23,30]. 그러나 hydroxyl기(-OH)가 표면을 구성하고 있어 화학적 구조가 다른 실리카입자가 충전된 천연고무 복합소체에 촉진제의 구조가 미치는 영향에 대한 연구는 없었다.

본 연구에서는 여러 종류의 촉진제가 실리카 시스템의 가황에 대해서 미치는 영향을 살펴보기 위해 화학구조가 다른 thiuram계 tetramethyl thiuram disulfide (TMTD), dipenta methylene thiuram tertasulfied (DPTT), thiazole계 2-mercapto benzothiazole (MBT), 2,2'-dithio- bis-benzothiazole (MBTS), sulfenamide계 n-cyclohexyl benzothiazyl-2-sulfenamide (CBS), n-oxydiethylene benzo-thiazyl-2-sulfenamide (NOBS) 등의 촉진제를 사용하여 실리카가 충전된 천연고무 컴파운드의 가황 특성 및 가황물의 기계적 물성에 미치는 영향들을 비교 평가하였다.

2. 실험 및 방법

2.1. 실험재료

천연고무는 PAN RUBBER사에서 제조한 무늬점도(Mooney viscosity)가 ML 1+4 (100 °C)에서 50 (+5, -5)인 STR5 CV 50 grade를 사용하였다. 실리카는 SHANDONG Link Silica CO., LTD에서 제조한 평균 입자크기가 15 nm, BET surface area가 160~190 m²/g인 실리카 (LK955-1)를 사용하였다. 커플링제는 DEGUSSA에서 제조한 TESPT (bis(3-triethoxy silyl propyl) tetrasulfane, Si-69)를 사용하였고, 활성제로는 피제이 켈텍(주)에서 제조한 zinc oxide와 SURIACHEM사에서 제조한 stearic acid, 그린케미칼사의 KONION PEG-4000을 사용하였다. 가교제로는 미원상사(주)의 유허(MIDAS SP 325)를 사용하였다. 촉진제는 MLPC사의 DPTT와 QINGDAO DUOTE사의 TMTD, MBTS, MBT, CBS NOBS를 사용하였다. 각 촉진제의 화학구조는 Figure 1에 나타내었다.

2.2. 원료 배합 및 가황

본 실험에 사용한 밀폐식 혼합기는 탄젠셜(tangential) 타입으로 로터의 회전수가 44 rpm인 1.6 L의 반바리믹서(banbury mixer, BS-B16S, Bongshin Casting & Machinery CO., LTD)를 이용하였다. 롤밀(two roll mill)은 각 롤의 속도비가 1 : 1.2이고 앞 롤의 회전수는 19 rpm인 대웅기계공업사의 제품을 사용하였다. 배합은 2단계에 걸쳐 진행하였다.

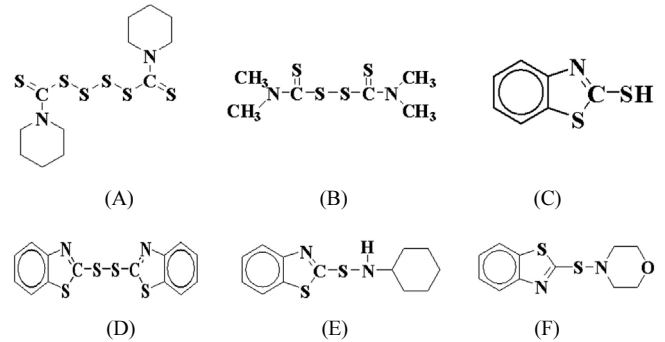


Figure 1. Chemical structure of accelerators. (A) DPTT, (B) TMTD, (C) MBT, (D) MBTS, (E) CBS, and (F) NOBS.

Table 1. Composition of Silica Loaded Natural Rubber Compounds (amount : phr)

Materials	T1	T2	T3	T4	T5	T6	Product name
NR ¹	100	100	100	100	100	100	CV 50
Silica	40	40	40	40	40	40	LK955-1
Silane	4	4	4	4	4	4	Si-69 2)
ZnO	5	5	5	5	5	5	ZnO#S
Stearic Acid	2	2	2	2	2	2	Stearic Acid
PEG ²	2	2	2	2	2	2	KONION
Sulfur	2	2	2	2	2	2	MIDAS SP325
TMTD	1	-	-	-	-	-	TT
DPTT	-	1	-	-	-	-	EKALAND DPTT C
MBTS	-	-	1	-	-	-	DM
MBT	-	-	-	1	-	-	M
CBS	-	-	-	-	1	-	CZ
NOBS	-	-	-	-	-	1	NBS

¹ Natural Rubber

² Poly(ethylene glycol)

먼저 1단계는 천연고무와 실리카, 커플링제를 넣고 5 min간 믹싱한 다음, zinc oxide와 stearic acid, PEG-4000을 넣고 다시 7 min간 믹싱하여 CMB (carbon master batch)를 제조하였다. 2단계는 롤밀을 이용하여 CMB와 황 및 가황촉진제(TMTD, MBTS, CBS)를 배합하여 FMB (final master batch)를 제조하였다. 롤의 발열에 의한 스코치 발생을 방지하기 위해서 3 min 내에 혼합을 완료하였다. 물성 평가를 위하여 제조된 FMB는 고온압축기(hot press, DAE LIP IRON WORKS CO.)를 이용하여 각 배합비에 따른 적절한 가황 시간($t_{90} + 90$ s)동안 160 °C에서 가압하여 최종 가황물을 제조하였다. 배합비율은 촉진제에 따라서 Table 1과 같다.

2.3. 가황물의 물성 평가

각각의 배합비로 제조된 최종 가황물을 이용하여 아령 3호 시편을 만들고 대경(주)의 레오미터(DRM-100), 무늬점도기(DMV-200C)를 이용하여 가황 특성(t_{10} , t_{90} , T_{min} , T_{max})을 평가하였으며 만능인장기 (universal testing machine, Instron 3365)를 이용하여 100%, 300% 모듈러스, 인장강도, 신장률을 측정하였다.

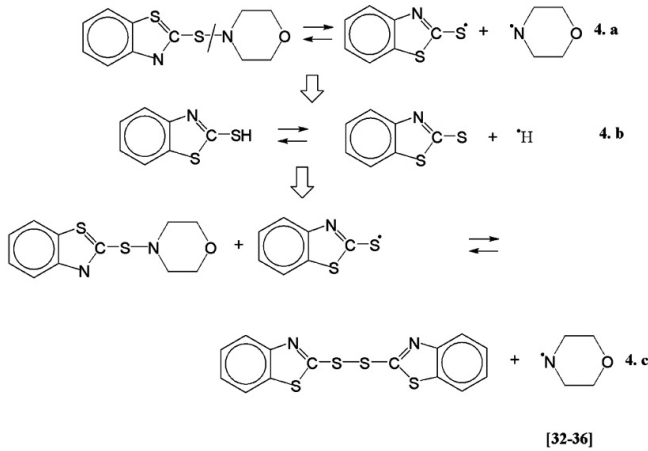


Figure 4. Reaction of sulfenamides.

Table 3. Mechanical Properties According to Various Accelerator with Silica Loaded Natural Rubber Compounds

Accelerator	100% Modulus (MPa)	300% Modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	
Thiuram	TMTD	2.0	7.5	26.6	630
	DPTT	1.8	6.0	23.4	690
Thiazole	MBTS	1.8	5.3	19.9	630
	MBT	1.6	4.8	16.8	600
Sulfenamide	CBS	2.0	6.3	23.8	630
	NOBS	1.6	4.7	15.8	590

(t_{90})을 나타내었다. Sulfenamide계 촉진제는 우수한 스코치 안정성과 토크 값, 중간 정도의 가류 속도를 나타내는 효과를 발휘한다. 또한 아민의 염기성이 클수록 느린 스코치 시간과 빠른 가류 속도를 보이는 것으로 알려져 있다[23]. 본 실험의 결과도 위와 비슷한 경향을 보이고 있다.

Sulfenamide계 촉진제의 반응 메카니즘은 Figure 4에 나타냈다. Figure 4에서 볼 수 있듯이 sulfenamide계 촉진제(BtS-NHR)는 몇 개의 분자재결합 단계를 더 거쳐 BtS-SBt의 형태를 만든다. BtS-NHR는 BtS·와 ·NHR로 나뉘지고(Figure 4.a) (S-N bond strength : 467 kJ/mol) BtS·는 남아있는 BtS-NHR와 반응하여 BtS-SBt를 만든다 [32-36](Figure 4.c). 위와 같이 만들어진 BtS-SBt (Figure 4.c)는 MBTS에 대한 설명과 같이 황과 결합하여 황이 고무체인을 가교하는데 도움을 준다. BtS-SBt의 형태를 만드는 동안 결합하고 분리되는 일련의 과정을 더 거치기 때문에 가류속도는 상대적으로 thiazole계와 thiuram계 촉진제보다 늦다.

한편 Coran[23]은 thiuram, thiazole, sulfenamide가 카본블랙이 충전된 천연고무 컴파운드에 미치는 영향에 대하여 thiuram, thiazole, sulfenamide의 순서로 반응속도가 느려지는 것을 보여주었는데 이는 본 실험에서 관찰한 결과와 동일함을 보여주었다. 하지만 같은 배합비에 카본블랙과 실리카/실란을 비교하였을 시는 실리카/실란에서 생성되는 수분에 의하여 반응시간이 길어질 것으로 예측된다[44].

3.2. 가황물의 기계적 물성

가황물의 기계적 물성은 100% 모듈러스, 300% 모듈러스, 인장강도,

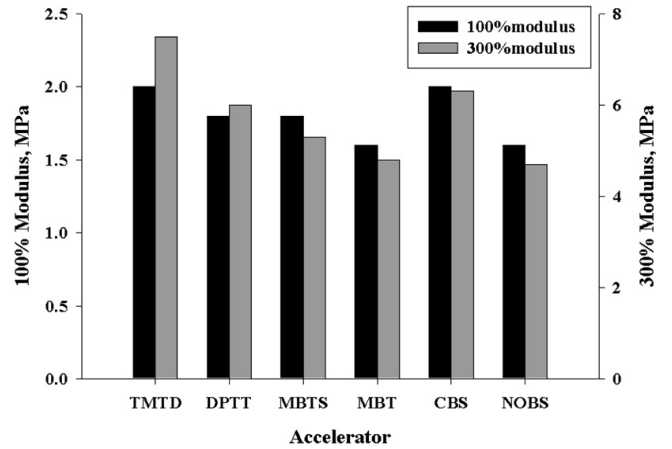


Figure 5. Modulus of the silica-filled natural rubber compounds according to the various accelerators.

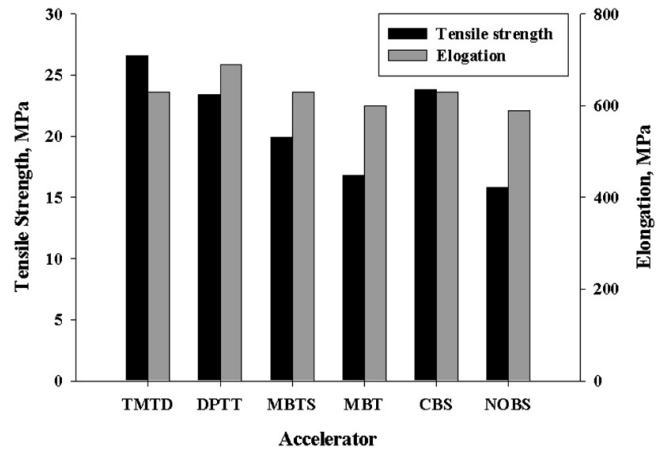


Figure 6. Tensile strength and elongation of the silica-filled natural rubber compounds according to the various accelerators.

신율 등으로 평가하였으며, 이 결과는 Table 3에 요약하였다. Figure 5는 가황물의 모듈러스를 나타낸 것으로 NOBS가 가장 낮은 값을 보였으며 TMTD가 가장 높은 값을 보였다. Figure 6은 인장강도를 나타낸 것으로 모듈러스와 비슷한 경향을 보이고 있다. Thiuram계 촉진제인 TMTD를 사용하였을 시, 300% 모듈러스와 인장 강도가 7.5와 26.6 MPa로 가장 우수한 값을 나타냈다. 또한 thiazole계 촉진제는 thiuram계 촉진제 보다는 낮고 sulfenamide계 촉진제 보다는 높은 중간 정도의 값을 나타냈다. 이 경향은 Table 2에 보여주었듯이 T_{max} 값의 경향과 일치함을 보여주고 있다. 또한 가교밀도의 정도를 나타내는 $T_{max-min}$ 값에서도 같은 경향을 보여주었다.

Figure 6은 각각의 신율을 보여주고 있다. 이 결과 사용된 촉진제에서 거의 비슷한 값을 보이므로 각각의 촉진제가 미치는 영향의 차이를 관찰할 수 없었다.

4. 결 론

실리카로 충전된 천연고무 복합소재에 대해서 화학구조가 다른 thiuram, thiazole, sulfenamide의 촉진제가 미치는 영향을 파악하기 위해 가황 특성(t_{10} , t_{90} , T_{min} , T_{max})과 기계적 물성(100%, 300% 모듈러스, 인장강도, 신장율)을 비교 및 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

실리카 시스템에서도 카본블랙 시스템과 같이 각 촉진제의 반응에 대한 특성의 경향이 비슷하게 나타났다. 즉, thiuram계 촉진제인 TMTD는 빠른 가류속도, 높은 최대 토크 값(T_{max})을 보임과 동시에 우수한 기계적 물성을 나타냈다. Thiazole계 촉진제인 MBT와 MBTS는 비교적 중간 정도의 가황 시간(t_{90}), 최대 토크 값(T_{max})과 기계적 물성을 나타냈다. MBT와 MBTS를 비교하면 MBT는 MBTS보다 더 빠른 가황 시간(t_{90})을 나타냈으나 300%모듈러스, 인장강도는 더 낮았다. 지효성 촉진제인 NOBS는 느린 가황 시간(t_{90})과 우수하지 못한 기계적 물성을 보였다.

참고 문헌

- C. Goodyear, U. S. Patent 3,633 (1844).
- L. Bateman, C. G. Moore, M. Porter, and B. Saville, *The Chemistry and Physics of Rubber like Substances*, ed., L. Bateman, Chapter 19, John Wiley and Sons, New York (1963).
- S. B. Molony, U. S. Patent 1,343,224 (1920).
- M. L. Weiss, U. S. Patent 1,411,231 (1922).
- C. W. Bedford, U. S. Patent 1,371,662 (1921).
- L. B. Sebrell and C. W. Bedford, U. S. Patent 1,544,687 (1925).
- G. Bruni and E. Romani, *Indian Rubber Journal*, **62** (1921).
- E. Zaucker, M. Bögemann, and L. Orthner, U. S. Patent 1,942,790 (1934).
- M. W. Harman, U. S. Patent 2,100,692 (1937).
- F. W. Barlow, *Rubber compounding: principles, materials, and techniques*, CRC Press, New York (1993).
- A. Y. Coran and J. E. Kerwood, U. S. Patent 3,546,185 (1970).
- R. Rauline, Michelin, EUR Patent EP0501, 227 (1991).
- M. P. Wagner, *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 703 (1976).
- S. Wolff, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **34**, 280 (1981).
- S. Wolff, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 967 (1982).
- E. P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York (1982).
- K. J. Kim and J. Vanderkooi, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **55**, 518 (2002).
- K. J. Kim and J. Vanderkooi, *Int. Polym. Proc.*, **17**, 192 (2002).
- K. J. Kim and J. Vanderkooi, *Composite Interfaces*, **11**, 471 (2004).
- K. J. Kim and J. Vanderkooi, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**, 772 (2004).
- K. J. Kim and J. Vanderkooi, *Rubber Chem. Technol.*, **78**, 84 (2005).
- K. J. Kim and J. Vanderkooi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, 623 (2005).
- A. Y. Coran, in *Science and Technology of Rubber*, J. E. Mark, B. Erman, and F. R. Eirich (Eds.), 3rd ed., Chapter 7, Academic Press, New York (2005).
- R. K. Gupta, E. Kennal, and K. J. Kim, *Polymer Nanocomposites Handbook*, CRC Press, Boca Raton (2009).
- K. J. Kim, *Carbon Letters*, **10**, 101 (2009).
- K. J. Kim, *Carbon Letters*, **10**, 109 (2009).
- K. J. Kim and J. L. White, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **7**, 50 (2001).
- K. J. Kim, *Elastomers and Composites*, **44**, 134 (2009).
- D. K. Jeon and K. J. Kim, *Elastomers and Composites*, **44**, 252 (2009).
- A. Y. Coran, *Rubber Chem. Technol.*, **38**, 1 (1965).
- M. M. Coleman, J. R. Shelton, and J. K. Koenig, *Rubber Chem. Technol.*, **46**, 957 (1973).
- B. A. Dogadkin, V. Selyukova, Z. Tarasova, A. B. Dobromyslova, M. S. Feldshtein, and M. Kaplunov, *Rubber Chem. Technol.*, **31**, 348 (1958).
- B. A. Dogadkin, O. N. Beliatskaya, A. B. Dobromyslova, and M. S. Feldshtein, *Rubber Chem. Technol.*, **33**, 361 (1960).
- M. H. S. Gradwell and W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 177 (1994).
- M. H. S. Gradwell and W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 169 (1994).
- M. H. S. Gradwell, K. G. Hendrikse, and W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 1235 (1999).
- A. Y. Coran, *Rubber Chem. Technol.*, **37**, 679 (1964).
- M. H. S. Gradwell and W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 2193 (1995).
- M. H. S. Gradwell and W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1131 (1996).
- M. H. S. Gradwell and W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1515 (1996).
- F. W. H. Kruger and W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2643 (1991).
- F. W. H. Kruger and W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2661 (1991).
- F. W. H. Kruger and W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2669 (1991).
- K. J. Kim and J. Vanderkooi, *Int. Polym. Proc.*, **18**, 156 (2003).