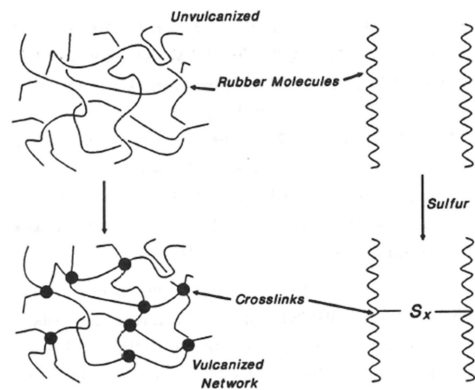


Silica Filled Rubber Compound에서의 가교 촉진제 특성

박 남 · 김원호 · 강용구 · 한민현

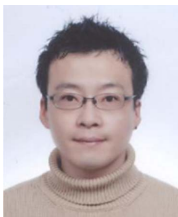
1. 가황의 역사와 가황 기구

고무에 황을 첨가하고 열을 가하는 것을 가황(Vulcanization)이라 부르며 황에 의한 화학적 가교(Crosslinking)를 통해 개별적인 고분자 사슬이 삼차원 네트워크로 전환되는 것을 말한다. 이때 같이 사용되는 가교 촉진제(Vulcanization Accelerators)는 컴파운드의 가황 속도를 증가시키고 더 낮은 온도에서 높은 효율의 가황이 가능하도록 하기 위하여 사용되는 화학물질로 정의된다.



1839년 Charles Goodyear¹⁾에 의해 천연고무에 유황을 첨가하고 열을 가하면 기존의 천연고무와 달리 물리적 특성이 향상되고, 시간이 경과하여도 제품의 형태가 유지된다는 것이 발견된 이후 가황은 현재까지

고무 제품 산업에서 가장 기본이 되는 공정으로 자리잡았다. 그러나 단순히 고무와 황을 섞어 열을 가한 경우, 그때의 가황 시간은 140°C에서 5~6시간이 소요



박 남

2003 전남대학교 정밀화학과, 학사
2005 전남대학교 정밀화학과, 석사
현재 넥센타이어 연구개발본부 선임연구원
현재 부산대학교 화학공학과, 박사 과정



김 원 호

1979 부산대학교 화학기체공학과, 학사
1988 Univ. of Connecticut, Dept. of Chemical Engineering, 석사
1992 Univ. of Akron, Dept. of Polymer Engineering, 박사
1979-1986 국방과학연구소 Research Engineer
1993-1994 삼성 Advanced Institute of Technology, Staff Scientist
현재 부산대학교 화학·생명공학부



강 용 구

1984 전남대학교 화학공학과, 학사
1989 전남대학교 공업화학과, 석사
1999 전남대학교 공업화학과, 박사
현재 넥센타이어 연구개발본부 재료개발담당



한 민 현

1980 전남대학교 화학공학과, 학사
1990 Univ. of Akron, Dept. of Polymer Engineering, 석사
1997 KAIST 신소재공학과, 박사
현재 넥센타이어 연구개발본부 부부장

되어 매우 비 효율적이었다. 1906년 George Oenslager는 아닐린 (aniline)계 유기 화합물이 가황 반응을 촉진시키는 것을 발견하였으나, 아닐린의 강한 독성으로 많이 사용되지 못하였다²⁾. 1907년 carbon disulfide, thiocarbanilide 등의 독성이 덜한 다양한 촉진제들이 사용되었으며 지속적인 연구 결과 guanidine계 촉진제가 개발되었고 DPG (diphenyl guanidine), DOTG (diorthotolyl guanidine) 및 HMTA (hexamethylene tetraamine) 촉진제 등이 독성 물질을 배출하지 않아 많이 이용되었다^{3,4)}. 1919년에는 carbon disulfide와 aliphatic amines (dithiocarbamates) 으로부터 만들어진 촉진제를 사용하기 시작하였는데⁵⁾, 이는 가교 속도와 가교 형성의 크기가 생산 공정 및 제품의 물성에 적합하여 과거부터 지금까지도 활발히 사용되고 있는 촉진제이다. 1925년 2-mercaptobenzothiazole (MBT)와 MBT의 이황화물인 MBTS (2-benzothiazolyl disulfide), 그리고 MBT의 금속염인 ZMBT (zinc 2-mercaptobenzothiazole)의 개발과 더불어 지연 작용 촉진제들이 최초로 소개되었다⁶⁻⁸⁾. 이후 1930년대에 Zaucker와 Bogemann이 sulfenamide의 가교 지연 효과를 발견한 것은 촉진제 역사에서 중요한 발전 중의 하나였다⁹⁾. 1937년에는 상업적 benzothiazole sulfenamide 촉진제의 개발로 더 큰 지연 작용과 함께 빠른 경화를 가능하게 하였다¹⁰⁾. 1940년대 oil furnace black 등이 도입됨에 따라 공정에서의 스코치 안정성 확보를 위하여 가

교 지연제의 필요성이 대두되었다¹¹⁾. 1968년에는 pre vulcanization inhibitor (PVI)와 n-(cyclohexylthio) phthalimide (CTP) 등의 효과적인 조기 경화 억제제가 등장하여 더 큰 지연 작용이 가능하게 되었다¹²⁾. 이와 같이 다양한 유기 가교 촉진제들의 개발로 스코치 안정성, 가교 시간 및 물성 등의 특성을 고려하여 적절히 활용하면 그 효과를 확인할 수 있으며, 이들은 2종 또는 3종의 조합으로 활용하는 경우 더 우수한 특성을 발휘할 수 있다.

Bateman 등에 의하여 제안²⁾ 되어 일반적으로 인정되고 있는 가황 반응의 경로는 Figure 1과 같다¹³⁾. 이러한 가황 반응 경로가 제안된 이후 고무에 결합된 반응 중간체의 확인과 역할에 대하여 많은 연구가 진행되었다¹⁴⁻¹⁸⁾. 황, 촉진제, 그리고 가교 활성제의 반응으로 주로 초기에 형성된 polysulfide가 더 복잡한 최종 네트워크로 변화되는 과정은 주로 두 가지 반응에 의한 것이다.

첫 번째 반응은 아래 식으로 표현되는 탈황 반응 (desulfuration)으로, 초기에 형성된 가교의 길이가 짧아져서 결국에는 monosulfide로 된다. 이 반응은 배합 고무 중의 가교 촉진제 또는 황 공여체와 아연 화합물로부터 유도된 zinc complex들의 영향을 받는 것으로 알려져 있다. Polysulfide에서 떨어진 황 분자들은 미반응 상태로 남아 있는 올레핀과 반응하여 부가적인 가교를 형성할 수 있다.

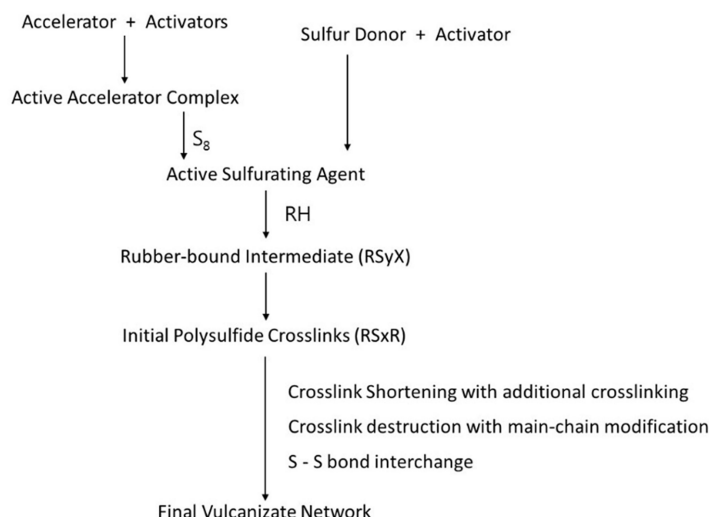
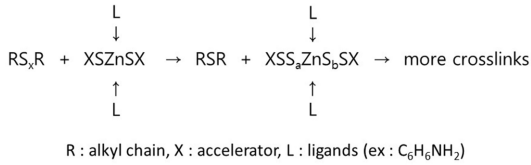
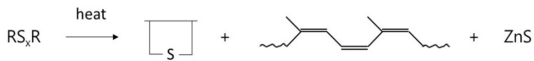


Figure 1. Outline reaction scheme for the sulfur vulcanization of diene rubbers. R represents the rubber chain and H is normally an allylic hydrogen atom, X is an accelerator residue¹³⁾.



두 번째 반응은 아래 식으로 표현되는 열분해 (thermal decomposition) 반응으로, 황화 아연을 생성하거나 주쇄 내에서 cyclic monosulfide, cyclic disulfide, 공액 이중결합이나 공액 삼중결합을 형성한다. Monosulfide 가교 결합은 약 170°C까지는 이와 같은 열분해에 안정하다고 알려져 있다.



가황 및 촉진제에 대한 연구는 100년 이상의 역사를 가지고 있지만, 지금까지 대부분 촉진제는 카본블랙이 충전된 컴파운드의 가황 과정에 대해 연구되어왔다. 고무 복합체 내에서 실리카의 보강 효과가 처음 소개되었고¹⁹⁾, 최근 각종 환경 규제 및 고성능의 컴파운드 개발을 위하여 실리카가 충전된 컴파운드의 개발이 가속화되고 있는 상황이다. 특히, 실리카로 보강된 고무 복합체를 타이어 트레드에 적용한 경우 기존의 카본블랙에 대비하여 연비 지표로 대표되는 회전 저항과 안정성의 지표로 대표되는 젖은 노면 안정성 등

의 성능 개선효과가 우수함이 알려져²⁰⁾, 실리카가 충전된 컴파운드의 가황 과정의 이해에 대한 필요성이 높아졌다. 그러나 다양한 종류의 촉진제들을 실리카 컴파운드에 적용하여 연구된 사례에 대한 연구 발표가 미미한 실정이다. 따라서 본 총설에서는 최근 연구된 내용들을 중심으로 실리카 컴파운드에서의 촉진제 적용에 대하여 여러 연구 결과와 필자들이 확인한 실제 평가 결과들을 논하고자 한다.

2. 가교 촉진제 연구개발 동향과 사용 시 고려 사항

2.1. 가교 촉진제 연구개발 동향

필자들은 “가황 촉진제가 적용된 타이어 조성물”에 관련된 국제 특허 123건 분석을 통하여 일반적으로 사용되는 촉진제의 동향을 확인하였다. 국가별로는 일본이 가장 많은 특허 (89건)를 출원하였고, 그 뒤를 이어 한국, 미국, 유럽 등의 순으로 나타났다. 일본에서는 특히 2007~2009년 사이 가장 많은 연구가 진행되었고, Bridgestone, Yokohama, Sumitomo 3사가 79건으로 90%를 차지하였다. 상세한 조성에 있어서는 대부분이 NR, BR 및 SBR 등의 타이어 업계의 범용 고무를 기반으로 연구가 진행되었으며, 최근 이슈가 되

Table 1. Summary of events which led to the progress of 'Accelerated Sulfur Vulcanization'²¹⁾

Event	Year	Progress
• Discovery of Sulfur Vulcanization : Charles Goodyear	1839	Vulcanizing Agent
• Use of ammonia & aliphatic ammonium derivatives : Rowley	1881	Acceleration need
• Use of anilines as a accelerator in USA & Germany : Oenslager	1906	Accelerated Cure
• Use of Piperidine accelerator – Germany	1911	New Molecules
• Use of aldehyde-amine & HMT as accelerator in USA & UK	1914~1915	Amine Accelerators
• Use of Zn-Alkyl Xanthates accelerators in Russia	1919~1920	New Molecules
• Use of Thiuram & Dithiocarbamates – Germany	1919~1920	Speed Control
• Effect of ZnO on cure rate, discovery of DPG, MBT, MBTS	1919~1922	Delayed Action
• R&D efforts for more effective delayed action accelerators	1930	Delayed Action
• Sulfenamide accelerator developed - USA	1937	Delayed Action
• Several other Sulfenamide accelerators developed	1945	Delayed Action
• Pre Vulcanization Inhibitor CTP - USA	1970	PVI
• Post Vulcanization Stabilizers	1990s	PVS

고 있는 고성능 SSBR을 적용 연구한 내용은 3건에 불과하였다. 또한 보강제는 실리카 단독으로 적용된 내용은 단 6건으로 대부분이 카본블랙 또는 카본블랙과 실리카 병용으로 적용되었다. 종합적으로 SSBR에 실리카가 적용된 내용은 아직까지 없으며, SSBR 및 NR에 카본블랙과 실리카를 병용 적용된 1건이 유일하였다. 그만큼 본 분야에 대한 연구 결과는 널리 알려져 있지 않다는 것을 알 수 있다.

가황 촉진제 사용 빈도 분석 결과 범용적으로 사용되는 sulfenamide계가 약 50%를 차지하였으며, thiuram, guanidine, thiazole, dithiocarbamate 등의 순으로 나타났다. 또한 sulfenamide계의 TBBS, CBS 및 DCBS의 적용이 가장 많았고, thiuram계의 TBzTD 및 TMTD, guanidine계의 DPG 등의 적용 연구가 많은 것으로 나타났다.

한편 SSBR 또는 실리카가 적용된 컴파운드에서의 촉진제 변경에 대한 내용은 있으나, 명확한 메커니즘에 대한 설명은 부족하다. 또한 최근 고성능 제품의 개발이 이슈가 되고 있는 상황에서, 주로 이용되는 실리카가 충전된 SSBR 컴파운드에서의 가황에 대한 연구는 거의 전무한 상태로 이에 대한 연구가 많이 필요한 실정이다.

2.2. 촉진제 사용 시 고려 사항

고무 제품에서 가황 촉진제를 선택할 때는 아래와 같은 다양한 특성이나 그 재료가 컴파운드에 미치는 영향 등을 고려한다.

- 고무와의 용해도(Solubility in rubber)
- 가공 작업 및 온도(Processing operation & their

temperature)

- 적절한 스코치 타임(Adequate scorch time)
- 요구되는 가황 속도(The cure rate requirement)
- 리버전 특성(Reversion characteristics)
- 가황 방법(Vulcanization method)
- 가황제 물성의 요구 조건(Requirements of vulcanizates properties)
- 최고 가황 온도(Maximum vulcanization temperature)
- 다른 물성과 재료에의 영향 (No adverse effects on other properties & materials)
- 인체의 유해성 및 사용의 편의성(No known health hazards & easy to handle)
- 최종 제품에의 영향(No adverse effects during end-use of the rubber product)
- 화학 물질로서의 안정성(Stability of the accelerator as a chemical)

결과적으로 성능, 생산성, 사용 안정성 등을 종합적으로 고려하여야 하고, 최근에는 제품의 전 과정에 걸친 환경에 대한 영향 등도 검토되어야 한다.

3. 보강제로서 카본블랙과 실리카

카본블랙은 높은 보강효과로 인하여 고무 산업에서 가장 많이 이용되는 보강제이다. 카본블랙의 표면에는 낮은 함량의 산소를 함유하고 있는 관능기들(oxygen-containing groups : phenol, carboxyl, ketone, quinone, lactone, pyrone 등)을 가진다²²⁾. 그에 따라 카본블랙은 상대적으로 무극성을 나타내기 때문에 탄화

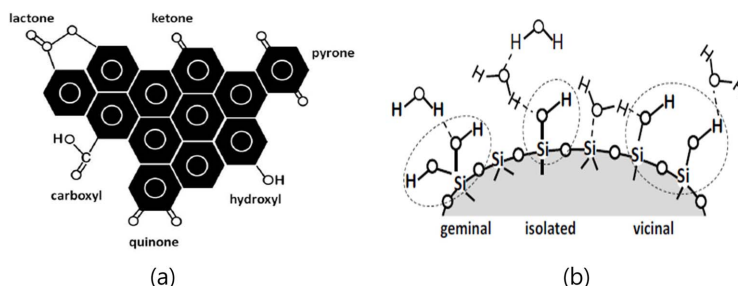


Figure 2. Various functional groups on the filler surfaces: (a) Chemical surface of carbon black in the form of graphitic basal planes with various functional groups²²⁾ and (b) Surface structure of silica with three different forms of silanol groups: geminal, isolated, and vicinal²³⁾.

수소로 이루어진 고무와의 상용성이 매우 우수하여 고무 산업에서 널리 사용되고 있다. 카본블랙의 표면에는 반응 가능한 활성점이 약 5% 미만에 불과하다. 카본블랙 표면과 고무의 물리적 결합, 자유 라디칼 결합에 의한 보강제와 고무 사이의 탄소원자들의 화학적 흡착, 그리고 카본블랙과 고무와의 van der Waals forces에 의한 결합 등이 있다²²⁾.

1976년 실리카의 보강효과가 소개된 이후 실리카의 응용 기술들이 급속히 발전하였다. 지금까지 실리카의 보강효과²⁰⁾, 실리카-실란의 반응²⁴⁻²⁷⁾, 실란-고무의 반응²⁸⁾, 실리카 컴파운드에서의 아연의 영향 [29], 실리카의 수분이 미치는 영향³⁰⁾ 등에 대하여 일부 연구가 있었지만, 실리카로 보강된 컴파운드의 가교 촉진제에 대한 연구는 매우 미미한 실정이다. 실리카는 표면에 수많은 실라놀 그룹(silanol group, Si-OH)이 있어 극성을 띄며 화학적으로 활성도가 높다³¹⁾. 이 때문에 무극성인 고무와 상용성이 떨어지며 낮은 보강제-고무간의 상호작용을 나타내어 이를 극복하기 위하여 양기능성 실란인 TESPT (bis(triethoxysilylpropyl)-tetrasulphide)의 개발로 실리카 표면을 친수성에서 소수성으로 개질하여 분산성 및 결합력을 향상시켰다. 실리카 표면은 산성을 띄며 표면에는 수많은 하이드록실 그룹(hydroxyl groups)이 존재하는데, 이는 염기성 가교 촉진제 또는 극성인 물질과의 강한 수소 결합을 형성하여 실리카에 가교 촉진제가 흡착되고, 실리카 사이의 강한 결합력에 따라 실리카 응집체를 형성하게 된다. 이는 가교 반응에 나쁜 영향을 미치며, 실리카 컴파운드 내에서 실리카의 분산을 저해한다 [32]. 따라서 일반적으로 실리카 컴파운드의 분산도는 카본블랙으로 보강된 컴파운드에 비하여 분산도가 낮다. 이러한 실리카 컴파운드에 TESPT로 대표되는 실란 커플링제를 사용함으로써 보강제-고무 상호작용은 증대되고, 보강제-보강제 상호작용은 감소시킬 수 있다. 또한 실란 커플링제를 사용함에 따라 실리카 컴파운드의 물리적 특성의 향상을 얻을 수 있다.

4. 촉진제의 종류 및 특징

가교 촉진제는 고무 혼합물에 첨가되어 가교 속도를 향상시키고, 낮은 온도에서 높은 효율로 가황을 가능하게 하는 것으로 가교에 필요한 황의 함량을 저감시켜 가황체의 노화 물성을 향상시키는 것으로 알려

져 있다. 이러한 가교 촉진제는 현재 150여 종이 있고, 이중 약 50여 종이 고무 산업에서 범용적으로 사용되고 있으며, 타이어 산업에서는 아래 Table 2와 같이 10여 종이 널리 사용되고 있다.

가교 촉진제는 컴파운드 내에서의 기능에 따라 primary, secondary 촉진제로 분류된다. 먼저 primary 촉진제는 sulfenamide계, thiazole계가 포함되며 가공 안정성, 넓은 가교 평탄 영역, 적절한 가교 밀도 및 리버전 방지 등의 장점이 있으며, 0.5 ~ 1.5 phr 범위에서 사용된다. Secondary 촉진제는 primary 촉진제를 활성화 시키며 guanidine계, thiuram계 및 dithiocarbamate 계 등이 있다. 이는 조기 경화 (scorch)의 위험은 있으나, 가교 속도를 매우 향상시키며 일반적으로 primary 촉진제의 10 ~ 40% 사용을 권장하고 있다.

일반적으로 가교 촉진제는 1종 단독 사용 보다는 2종 또는 3종의 혼용으로 사용되고 있다. 이러한 가교 촉진제는 산성도에 따라 분류가 가능하며 서로 다른 산성도의 사용이 추천되고 있다. 산성 촉진제를 병용하게 되면 서로의 촉진 효과를 억제하게 되고, 특히 활성도가 낮은 저온에서는 그 촉진 효과가 더욱 저하된다. 또한 염기성 촉진제끼리의 병용 또한 두 촉진제가 상호 억제적으로 작용하기 때문에 비 효율적이다. 따라서 산성, 염기성 촉진제를 병용한다면 상호 경쟁적으로 반응하기 때문에 각각의 촉진제 1종 단독 사용 또는 산성과 산성 및 염기성과 염기성의 사용 등의 2종 촉진제를 병용 사용하는 것보다 촉진제 사용의 효율을 높일 수 있으며, 황의 활성도를 향상시키는 등의 제품 생산에서 양호한 결과들을 기대할 수 있다. 이렇게 다른 특성의 촉진제들이 병용하여 사용된 경우 유사한 특성의 컴파운드를 제조하는데 필요한 촉진제의 총 사용량이 감소할 수 있고, 가황 시간 단축 및 저온 가황이 가능하다. 또한 기계적 물성 등의 향상이 가능하며, 빠른 촉진 작용으로 가교 후 제품 형태의 변형이 예방되는 등의 많은 장점들이 있다.

4.1. Sulfenamide계 촉진제의 반응 메커니즘 및 특징

CBS, TBBS, DCBS 등의 sulfenamide계의 촉진제들은 타이어 산업에서 가장 많이 사용되고 있는 촉진제로 이들은 촉진제의 종류 및 투입량에 따라서 레오미터 평가 시 평탄한 거동과 리버전 방지의 특성을 나타

Table 2. Vulcanization accelerators

분류	촉진제	화학 구조	특징	용도
Sulfenamides (중성)	Dicyclohexyl-2-benzothiazole Sulfenamide (DCBS)		delayed action fast	primary
	Cyclohexyl-2-benzothiazole Sulfenamide (CBS)		delayed action fast	primary
	<i>tert</i> -Butyl-2-benzothiazole Sulfenamide (TBBS)		delayed action fast	primary
Amines (염기성)	Hexamethylene Tetramine (HMTA)		scorch, slow	primary
Guanidines (염기성)	Diphenyl Guanidine (DPG)		scorch, slow	primary secondary
Thiazoles (산성)	2- Mercaptobenzothiazole (MBT)		Scorch, semi-fast	primary
	2-2'-Dithiobis(benzothiazole) (MBTS)		less scorch than MBT, semi-fast	primary
	Zinc-2-mercaptobenzothiazole (ZMBT)		scorch semi-fast	Primary
Thiurams (염기성)	Tetramethylthiuram Disulfide (TMTD)		fast	Primary secondary sulfur donor
	Tetrabenzylthiuram Disulfide (TBzTD)		fast	Primary Secondary sulfur donor
Dithiocarbamates (산성)	Zinc Diethyldithiocarbamate (ZDEC)		ultra-fast	Primary Secondary sulfur donor
	Zinc Dibutyldithiocarbamate (ZDBC)		ultra-fast	Primary Secondary sulfur donor
	Zinc Dibenzylthiocarbamate (ZBEC)		ultra-fast	Primary Secondary sulfur donor

낸다. 또한 이 sulfenamide계의 촉진제는 염기성 2차 촉진제인 guanidine계의 DPG, DOTG 및 thiuram계의 TMTM, TMTD 등 과의 병용으로 가교 속도를 효과적으로 향상시킬 수 있다. 필요한 경우 PMI (CTP)의 투입으로 효과적인 조기 경화 억제제가 가능하며, 이때 가교 속도의 변화는 없다. Thiazole계 촉진제와 비교하여 보다 높은 가교 밀도, 인장 물성, 우수한 탄성 및 피로 특성을 나타낸다. 이 촉진제는 스팀 (steam) 분위기에서 급속히 분해되며, 이러한 이유로 보다 뛰어난 형태 보형성 (shape retention)의 빠른 가교 시작을 필요로 하는 제품 (open steam cured rubber) 생산에 선호된다. 대체로 이 계의 촉진제들은 혼합 공정의 마지막 단계에서 적절한 분산을 위하여 녹는점 (melting point) 이상의 온도에서 투입되는 것이 바람직하며, 촉진제의 분해를 방지하기 위하여 과도한 열을 피해야 한다. Sulfenamide계의 촉진제는 보관 안정성에 제한이 있고, 습기 및 열과 같은 조건에 노출된 경우 분해 속도는 크게 영향을 받는다. 이와 같은 이유로 각 제품을 생산하는 공정에서는 선입선출의 관리가 필요하다. 더불어 30°C 이하, 상대 습도 60% 이하에서 보관되어야 하며 급속한 분해를 막기 위하여 산류 (acids), 산성 물질 및 흠 (fume)으로부터 멀리 보관 및 사용되어야 한다.

Sulfenamide계 촉진제는 동일한 MBT 이온에 서로 다른 아민이 결합된 구조로 되어있고 촉진제의 활성도는 sulfenamide 내 아민 그룹의 염기도, 입체 장애도 및 S-N 결합의 세기에 따라 각 촉진제의 반응성 및 가교 반응이 영향을 받는다. 아민의 염기도가 높을수록 스코치 타임이 짧아지며 가황 속도는 빨라진다. 각 아민의 염기도 (pK_b)는 3.32 (TBBS), 3.36 (CBS), 3.60 (DCBS)로 낮은 수치를 가질수록 높은 염기도를 나타내어 상대적으로 빠른 스코치 타임과 가교 속도를 나타낸다³³⁾. 또 S-N 결합의 안정화도가 클수록 즉, 전자 밀도가 낮을수록 스코치 시간이 지연된다. 마지막으로 아민 그룹의 입체 장애가 클수록 긴 스코치 시간 및 느린 가교 시간을 나타낸다. 이는 아민 그룹의 입체 장애가 클수록 반응성을 저해하기 때문이다. 아민 그룹의 입체 장애도는 TBBS < CBS < DCBS의 순으로 크며, 따라서 가교 속도 및 스코치 타임은 TBBS < CBS < DCBS 순으로 길게 나타난다. 가교 메커니즘은 열에 의한 S-N 결합의 파괴로부터 시작되고, 이로 인하여 아민 그룹의 탈락으로 MBT가 형성된다. 이 MBT 이

온이 미 반응 sulfenamide 촉진제의 아민 그룹 탈락의 촉매 역할을 하며 다른 MBT 이온과 반응하여 MBTS를 형성한다. Sulfenamide계의 촉진제는 thiazole계의 촉진제와는 달리 가교 반응을 개시할 때 MBTS를 형성하는 스코치 지연 반응을 거쳐야 하기 때문에 thiazole계 대비 스코치 안정성이 우수하게 나타난다.

4.2. Thiazole계 촉진제의 반응 메커니즘 및 특징

Thiazole계의 촉진제는 MBT, MBTS, ZMBT 등이 주로 이용되며 중간 속도 빠르기의 primary 촉진제로 분류되고 재생 타이어, 튜브, 신발, 벨트 및 호스 등에 많이 이용되고 있다. 가교 속도는 sulfenamide계 촉진제보다는 빠르지만, thiuram계의 촉진제 보다는 느리게 나타난다. 우수한 스코치 안정성과 중간 정도의 가교 시간, 내노화성 등이 매우 우수하나 thiazole 단독 사용 시 낮은 가교 밀도를 나타내기 때문에 가교의 안정성을 위하여 염기성 계의 guanidine 또는 thiuram계의 촉진제와 병용하면 효과가 우수하다 [34,35]. MBTS의 S-S 결합이 파괴되면서 MBT를 형성하고, 가교 시 ZnO의 Zn^{2+} 이온이 S_8 과 반응하여 Zn 리간드 (ligand)를 형성하여 가교 반응에 참여하며 고무와 결합하면서 MBT가 재생성 된다. MBTS는 MBT 보다 느린 가교 속도를 가지는데, 이것은 MBTS의 경우 MBTS가 MBT로 해리되고 Zn^{2+} 이온이 MBT와 반응하면서 ZMBT가 생성되고 다시 S_8 이 공격하며 촉진제가 가교 반응에 참여하게 된다. MBT의 경우 상기 반응이 바로 진행되지만, MBTS의 경우 S-S 결합이 깨어지면서 반응이 진행되기 때문에 결합을 파괴시키기 위한 에너지가 소비되며 그만큼 가교 반응에 참여하는 시간이 늦춰지기 때문이다 [36,37]. 또한 MBT가 MBTS보다 빠른 가교 속도를 가지는 이유는 MBT (M/W : 164.24 g/mol)는 MBTS (M/W : 332.47 g/mol)에 비하여 분자량이 절반 수준이기 때문에 MBT가 MBTS에 비하여 분자량이 낮아 컴파운드에서 분산성이 상대적으로 우수하기 때문이다.

4.3. Thiuram계 촉진제의 반응 메커니즘 및 특징

Thiuram 및 dithiocarbamate로 대표되는 초 촉진제

는 실리카로 보강된 컴파운드에서 실리카 사이의 강한 결합으로 인한 재응집 현상을 방지하기 위하여 사용된다. Thiuram계 촉진제는 NR, SBR, BR, NBR 및 불포화도가 높은 고무에 초 촉진제로 이용되고 있으며, IIR 및 EPDM 같은 불포화도가 낮은 고무의 황 가교에서 primary 촉진제로 사용되고 있다. 일반적으로 sulfenamide계 및 thiazole계 촉진제와 함께 사용되며 0.05 ~ 0.4 phr의 투입량이 권장된다. Guanidine계의 촉진제와 비교하여 더 빠른 가교 시간, 높은 가교밀도, 우수한 저발열 특성 등의 특징이 있으며, dithiocarbamate계의 촉진제 보다는 긴 가공 안정성을 나타낸다. 또한 thiuram계 촉진제는 황이 없는 상태에서 2.5 ~ 3.0 phr 투입되어 (vulcanizing agent) 사용될 때, 높은 가교도와 인장 특성, 낮은 신장율, 고온에서의 높은 탄성을 및 낮은 찢김 저항성을 나타낸다. Polychloroprene 컴파운드에 guanidine계의 촉진제와 함께 적용되어 우수한 가공 안정성을 얻을 수 있다. Thiuram계의 촉진제가 다른 1차 촉진제보다 빠른 가교 속도를 나타내는 것은 이것의 구조적 차이 때문인데, thiuram 촉진제는 dithiocarbamate 라디칼과 persulfenyl 라디칼이 공명 구조를 이루는데, 이 공명 구조는 안정하고 반응성이 우수하기 때문에 고무의 이중 결합과 빠르게 반응하여 가교 속도를 증가시킨다³⁸⁾. 따라서 이러한 초 촉진제를 적용하여 가황 초기 실리카의 재응집을 방지하여 보다 향상된 보강제-고무 상호작용을 가지게 할 수 있다.

Thiuram계의 촉진제는 아민 그룹의 휘발성, 각 촉진제의 분자량 차이, 실리카 혼합 시 적용되는 TESPT와의 반응성에 따라서 반응의 차이를 나타낸다. TMTD의 부 반응물은 dimethyl amine이고, TBzTD의 부 반응물은 dibenzyl amine으로 dibenzyl amine이 dimethyl amine 보다 휘발성이 약하므로 고무 매트릭스에 잘 남아있게 된다. 또한 TMTD (M/W : 240.43 g/mol)의 pendant group은 methyl group이고, TBzTD (M/W : 544.82 g/mol)의 경우 benzyl group이기 때문에 pendant group의 부피가 작은 TMTD가 입체 장애가 적으며, 이에 따라 TESPT의 접근이 용이하여 TESPT와의 반응에 따른 촉진제 소실이 커지게 된다. 따라서 TMTD의 경우 TESPT에 의한 촉진제 소실이 TBzTD 보다 크기 때문에 TMTD가 상대적으로 더 느린 가교 속도를 가진다. 즉 TBzTD가 직접적인 가교 반응에 참여하는 촉진제의 양이 많기 때문에 빠른 가교 속도를 가진

다. 실리카와 TESPT가 투입된 컴파운드에서 thiuram 촉진제는 먼저 S-S 결합이 파괴되면서 반응이 시작되고, TESPT 내부의 황과 thiuram 촉진제의 황 부분이 결합하는 부반응이 발생된다. 이렇게 되면 thiuram-TESPT 복합체는 촉진제로서의 역할을 잃게 되며, 여기에 반응하지 않고 남은 thiuram 촉진제만이 가교 반응에 직접 참여하게 된다.

4.4. Dithiocarbamate계 촉진제의 반응 메커니즘 및 특징

Dithiocarbamate계 촉진제는 NR 라텍스 컴파운드에서 널리 사용되는 초 촉진제이며 또한 1차 또는 2차 촉진제로서 황 가교 제품에 응용된다. 이 계의 촉진제는 효율적 활성화와 빠른 가황을 위하여 산화아연 (ZnO)과 스테아린산 (stearic acid)이 필요하다. 매우 낮은 스코치 안정성, 빠른 가교 속도, 높은 가교 밀도를 나타내며, 고무 제품은 115 ~ 120°C의 낮은 온도에서 짧은 시간에도 가교될 수 있다. 가교 경향은 매우 좁은 평탄 영역을 나타내며, 이 때문에 과가류에 기인한 리버전이 매우 빨리 일어날 수 있다. EPDM 및 IIR과 같은 낮은 불포화도의 고무는 dithiocarbamate계 촉진제를 secondary 촉진제로 사용할 수 있으며, 이때 thiuram계 촉진제를 primary 촉진제로 이용한다. 그러나 컴파운드에 대하여 낮은 용해도 때문에 과량 투입 시 가황물의 표면으로 블루밍 (blooming)이 발생할 수 있다. Dithiocarbamate계 촉진제의 경우 thiuram계 촉진제와 마찬가지로 아민 그룹의 휘발성 차이, TESPT와의 반응성 및 분자량에 따라서 가교 속도의 차이를 나타낸다. 먼저 ZDEC (M/W : 361.94 g/mol)의 부 반응물은 diethyl amine, ZDBC (M/W : 476.19 g/mol)의 부 반응물은 dibutyl amine, ZBEC (M/W : 610.21 g/mol)의 부 반응물은 dibenzyl amine으로 dibenzyl amine, dibutyl amine, diethyl amine 순으로 휘발성이 약하기 때문에 이에 따라 ZBEC가 가장 빠른 가교 속도를 나타내며, 다음으로 ZDBC, ZDEC 순으로 나타난다. Thiuram계 촉진제와 화학 구조적으로 주 사슬은 거의 동일하며 Zn 이온의 유무 차이로 dithiocarbamate와 thiuram 촉진제로 구분되며, 따라서 실리카 및 TESPT가 투입된 컴파운드에서 거동은 thiuram 촉진제와 유사하다. Dithiocarbamate에서 S-Zn-S 결합이 파괴되면서 반응이 개시되는데, 이때 실리카 및 TESPT 컴파

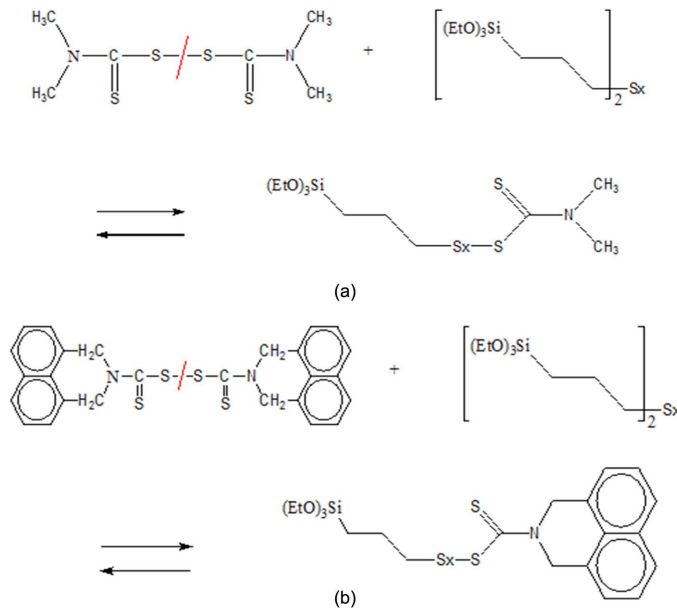


Figure 3. Reaction of thiram accelerators with TESPT: (a) (TMTD + TESPT) reaction and (b) (TBzTD + TESPT) reaction³⁹⁾.

운드의 경우 TESPT의 황과 dithiocarbamate 촉진제의 황 부분이 결합하는 반응이 부반응으로 일어난다. 이렇게 결합된 dithiocarbamate-TESPT 복합체는 촉진제로서의 기능을 잃게 되며, 이때 미 반응한 dithiocarbamate 촉진제 만이 직접 가교 반응에 참여하게 된다. 각각의 pendant group은 ethyl group (ZDEC), butyl group (ZDBC), benzyl group (ZBEC)으로 pendant group의 부피가 작을수록 TESPT의 접근이 용이하여 TESPT와의 반응으로 인한 촉진제의 손실이 커지게 되어 가교 속도는 느려지게 되고 ZBEC가 가장 빠른 가교 속도를 나타내게 된다.

4.5. Thiuram계와 dithiocarbamate계 촉진제의 반응성 차이

Thiuram계 촉진제 대비 dithiocarbamate계 촉진제들이 빠른 가교 속도를 나타내는데 이것은 dithiocarbamate계 촉진제들은 thiuram계의 구조에 추가적인 Zn^{2+} 이온을 가지고 있어서 thiuram 대비 거대망상구조를 이루기가 수월하기 때문이다. 일반적인 고무 혼합 과정에서 투입되는 ZnO는 가교 활성제로 이용되며, Zn^{2+} 이온 농도의 증가는 고무-Sx-Acc의 형성으로 이어지는 지연시기 동안 초기 반응의 전반적인 속도

를 증가시키고, 가교도의 크기를 증가시키기도 한다⁴⁰⁾. ZnO의 Zn^{2+} 가 고무, 황, 촉진제가 결합된 형태인 고무-Sxy-Acc와 킬레이트 화합물 (chelate compound)을 형성하며, 초기 반응 동안 킬레이트 화합물을 형성하지 못한 촉진제보다 반응성이 증가하게 되고, 황-황 (sulfur-sulfur, Sx-Sy)의 결합이 불안정해져 보다 쉽게 파괴되고 활성을 지닌 황 (Sx, Sy)이 가교에 참여하여 T_{max} 가 증가하게 된다. 가교 반응 시 Zn 이온은 실리카 표면의 실라놀기와 극성 결합을 이루어 반응 개시제로 작용한다. Zn 이온은 아민 (amine), 산 (acid), 에스터 (ester) 등의 극성 분자들과 리간드 구조를 형성함으로써 반응 개시제로 작용하기 때문에 thiuram계 촉진제 보다 dithiocarbamate계 촉진제가 적용된 경우 더 빠른 가교 속도를 나타내게 된다 [41].

4.6. 실리카 컴파운드에서의 DPG

실리카로 보강된 컴파운드에서 실리카와 고무 사이의 친화성을 증진시키기 위하여 많은 연구가 진행되었다. 가장 많이 이용되고 있는 방법은 TESPT로 대표되는 실란 커플링제를 이용하여 실리카 표면과 고무 분자 사이의 반응을 유도하여 화학적 결합을 형성하는 것이다^{42,43)}. 또 다른 방법은 고무와 실리카의 친화

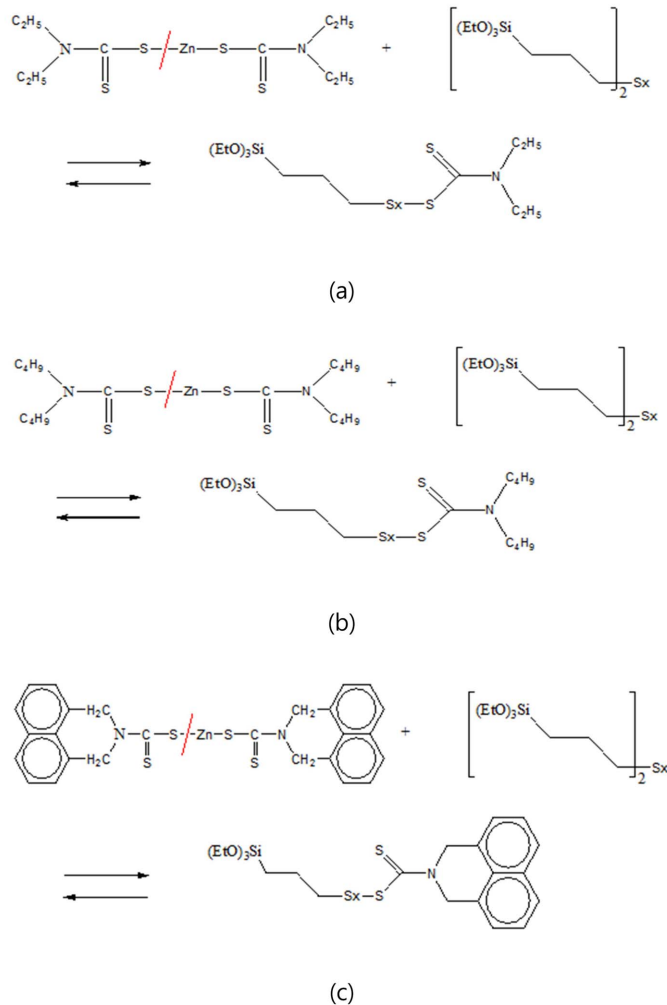


Figure 4. Reaction of dithiocarbamate accelerators with TESPT; (a) (ZDEC + TESPT) reaction, (b) (ZDBC + TESPT) reaction and (c) (ZBEC + TESPT) reaction³⁹.

성 향상을 위하여 무극성을 띠는 고무에 극성 관능기를 도입하여 고무와 실리카 사이의 수소 결합을 이용하여 결합력을 증대시킬 수 있다⁴⁴). 이를 통하여 실리카와 고무 사이의 결합력을 높여 실리카의 분산을 향상시킬 수 있다. 또 다른 방법으로 TEA (triethanolamine), DEG (diethylen glycol), PEG (polyethylene glycol) 등의 실리카 분산제를 이용 할 수 있으며, 이를 투입하면 실리카 표면과 반응하여 실리카 표면을 개질 할 수 있다⁴⁵). 이로 인하여 실리카 표면에서 촉진제의 흡착을 줄일 수 있고, 그와 동시에 실리카 사이의 네트워크 형성을 낮추어 주게 된다. 그 결과 빠른 가교 속도를 확보하여 가류 초기 실리카의 재응집을 막아

실리카의 분산을 향상시킬 수 있다. 마지막으로 염기성을 띠는 가교 촉진제를 primary 촉진제와 병용하는 방법이다. 극성인 실리카 표면은 염기성 촉진제를 흡착할 수 있다. 이를 통하여 실리카에 primary 촉진제의 흡착으로 인한 촉진제 손실을 줄일 수 있다. 실리카 컴파운드에 DPG (diphenyl guanidine), DOTG (diorthotolyl guanidine) 등과 같은 guanidine계의 secondary 촉진제를 병용하는데, 이와 같은 아민 촉진제는 스코치 안정성에 영향을 주지 않으며 실란화 반응을 촉진시킨다^{46,47}). 가장 범용적으로 사용되는 DPG의 역할은 다음과 같다. 극성인 DPG는 극성인 실리카와 수소 결합에 의하여 강하게 흡착된다. 이는 MBT, CBS,

TMTD 보다는 3배 이상 빠른 속도, MBTS 보다는 10 배 이상 빠른 속도로 실리카 표면에 흡착된다⁴⁸). 이는 DPG가 1차 촉진제보다 염기도가 높기 때문인데, 산성을 띠는 실리카와 산-염기 반응을 하게 되며 실리카 표면의 극성을 떨어뜨려 실리카의 분산을 향상시킬 수 있으며 또 가교 반응에 참여하는 1차 촉진제의 손실도 저감시키고 실란 커플링제의 사용량도 저감 가능하다^{49,50}). 또 실란 커플링제의 가수분해 (hydrolysis) 를 촉진시켜 실란화 반응을 향상시킨다⁵¹). 또 DPG는 실란 커플링제 내의 황으로부터 자유 황 (free sulfur) 을 발생시켜 가교도를 향상시키지만, 가교 반응에서 소모되지는 않는다^{52,53}).

5. 여러 가지 촉진제를 사용한 SSBR-실리카 컴파운드의 가교 특성과 보강제 시스템 변경에 따른 특성 평가

5.1. 여러 가지 촉진제를 사용한 SSBR-실리카 컴파운드의 가교 특성

본 고에서 연구자들은 실제 SSBR (solution styrene butadiene rubber) 및 실리카가 적용된 컴파운드에서 다양한 촉진제들의 가황 특성이 어떻게 다른지 확인하고자 하였다. 실험에서 사용한 고무는 타이어 업계에서 범용적으로 사용되는 SSBR인 (HPR850, JSR Corp., Japan)을 이용하였고, 보강제로 실리카 (Ultrasil 7000GR, Evonik, Germany)를 사용하였다. 또한 커플링제로 bis-[3-(tri-ethoxysilyl)-propyl]-tetrasulfide (TESPT)

가 사용되었으며 그 투입량은 식 (1)을 이용하여 적용하였다⁵⁴). 기타 첨가제는 residual aromatic extract (RAE) oil, 산화아연 (ZnO), 스테아린산 (stearic acid) 을 사용하였다. 황은 1.5 phr, CBS는 식 (2)에 준하여 0.7 phr 및 DPG를 2.0 phr 적용하였다⁵⁴).

$$\text{TESPT (phr)} = 5.3 \times 10^{-4} \times (\text{CTAB})_{\text{silica}} \times (\text{phr})_{\text{silica}} \quad (1)$$

$$\text{CBS (phr)} = 0.25 + [0.035 \times 10^{-3} (\text{CTAB})_{\text{silica}} \times (\text{phr})_{\text{silica}}] \quad (2)$$

본 평가에서는 타이어 업계에서 많이 이용되는 sulfenamide계의 TBBS (NS), CBS (CZ) 및 DCBS (DZ), thiazole계의 MBT (M), ZMBT (MZ) 및 MBTS (DM), amine계의 HMTA (H) 등 총 7종의 1차 촉진제를 0.7 phr로, 이때 황과 DPG는 고정하였다. 또한 초 촉진제는 thiuram계의 TMTD와 TBzTD, dithiocarbamate계의 ZDEC, ZDBC 및 ZBEC의 5종을 0.2 phr 사용하였으며, 이때 MB 투입 재료 및 황, CBS 및 DPG의 함량은 동일하게 하였다. 혼합을 위한 조성은 아래 Table 3과 같으며 혼합은 밀폐식 혼합기 (kneader, 300mL, Namyang Co., Korea)를 이용하여 Table 4와 같이 진행하였다.

최종 혼합된 컴파운드는 레오미터 (Myung-Ji Tech., ODR 2000)를 이용하여 160°C에서 최적 가황 시간을 측정하였다.

1차 촉진제 적용에 따른 실리카로 보강된 SSBR 컴파운드의 가황 특성 결과를 Table 5에 나타내었다. 최

Table 3. Formulation for the primary and ultra-fast accelerator applied compounds

Ingredients	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12
HPR850						100						
7000GR						80						
Si69						6.78						
RAE oil						37.5						
ZnO						3.0						
S/A						2.0						
Sulfur						1.5						
DPG						2.0						
CBS	-	0.7	-	-	-	-	-			0.7		
Accelerators	TBBS	-	DCBS	MBT	ZMBT	MBTS	HMTA	TMTD	TBzTD	ZDEC	ZDBC	ZBEC

Table 4. Mixing procedure of the various accelerator applied compounds

Step	Time (min : sec)	Action
MB (mixing in kneader)	0 : 00	Add rubbers
	1 : 00	Add process oil
	2 : 00	Add ½ silica, ½ TESPT
	2 : 30	Open ram
	3 : 00	Add ½ silica, ½ TESPT
	3 : 30	Open ram
	4 : 00	Close ram
	8 : 00	Add ZnO, stearic acid
	11 : 00	Dump
FMB (mixing in two-roll mill)	0 : 00	Add MB compound
	1 : 30	Add sulfur and accelerator
	4 : 30	Dump

적 가황 시간을 나타내는 t_{90} 값의 경우에는 HMTA 가 촉진제로 적용된 컴파운드는 69분으로 가장 긴 시간을 나타냈으며, 그 뒤를 각각 sulfenamide계, thiazole계 촉진제가 적용된 컴파운드 순서로 t_{90} 값이 나타났다. Thiazole계 촉진제들이 적용한 컴파운드는 t_{90} 값이 51분에서 58분 사이에서 나타났고, sulfenamide계 촉진제들이 적용된 컴파운드의 경우 63분에서 67분 사이에서 t_{90} 값을 확인 할 수 있었다. 대체적으로 가교 속도가 빠를 수록 빠른 t_{90} 값을 나타냈다. 이것은 촉진제가 가교 반응을 빨리 활성화 시킬수록 가황물은 빠른 가황 속도를 가지며, 가황 속도가 빠를 수록 T_{max} 에 도달하는 시간이 짧기 때문에 작은 t_{90} 값을 가진다. 또한 초 촉진제에 따른 t_{90} 값은 thiuram계에서는 TMTD 가 적용된 경우 TBzTD 가 적용된 경우 보다 다소 긴 t_{90} 값을 나타냈다. Dithiocarbamate계 촉진제의 경우에는 ZBEC < ZDBC < ZDEC 순서로 긴 t_{90} 값을 나타내었다.

가황 고무의 가교가 진행되기 시작하는 시간을 t_i (induction time) 이라 한다. Sulfenamide계 촉진제를 적용한 컴파운드는 1분에서 2분 사이의 t_i 값을 나타냈으며, sulfenamide계 촉진제는 아민의 염기도가 높을 수록 스코치 타임이 짧고 가황 속도가 빠르며 또한 아민 기의 대한 입체 장애가 클 경우 스코치 타임이 길어지고 가교 속도가 느려진다고 알려져 있다. Thiazole 과 amine계 촉진제를 사용한 컴파운드의 경우 40초에

서 1분 초반 사이에서 t_i 값이 확인되었다. Thiazole계 촉진제를 적용한 컴파운드 내에서는 가교 속도가 빠른 순서로 t_i 값이 빨랐으며, 마찬가지로 sulfenamide계 촉진제를 적용한 컴파운드 내에서도 가교 속도가 빠를 수록 빠른 t_i 값을 나타냈다. 초 촉진제의 경우 thiuram계에서는 TMTD 가 적용된 경우 TBzTD가 적용된 경우보다 짧은 3분 37초의 값을 나타내었고 dithiocarbamate계에서는 ZDBC 가 적용된 경우 3분 57초로 가장 긴 값을 나타내었으며 ZDEC 가 적용된 경우 3분 34초로 제일 짧은 값을 나타내었다.

($T_{max}-T_{min}$) 값은 고무의 가교도 정도와 관련이 있는 값으로, 이 값이 클수록 가교도가 높다는 것을 뜻한다. Amine계 촉진제를 사용한 컴파운드가 제일 큰 값을 나타냈으며, thiazole계 및 sulfenamide계를 사용한 컴파운드는 서로 비슷한 값을 나타내었다. 따라서 HMTA 촉진제를 사용한 컴파운드의 가교 밀도가 제일 높으며 thiazole계 및 sulfenamide계 촉진제를 사용한 컴파운드는 비슷한 가교 밀도를 가질 것으로 예측할 수 있다.

초 촉진제가 적용된 컴파운드의 가교 속도는 thiuram계에서는 TBzTD 가 적용된 경우 TMTD 가 적용된 경우보다 빠른 가교 속도를 나타냈다. 실리카/ TESPT 컴파운드의 경우 TESPT 의 황과 thiuram 촉진제의 황 부분이 결합하는 반응이 부반응으로 일어난다. 이렇게 결합된 thiuram-TESPT 복합체는 촉진제로써의 역할을 잃게 되며, 이때 미반응 한 thiuram 촉진제 만이

가교 반응에 참여하게 된다. TMTD가 적용된 경우보다 TBzTD가 적용된 경우 가교 속도가 더 빠르게 나타나는데 그 이유는 메커니즘에서 설명된 pendant group의 부피에 의한 촉진제의 손실 차이이다. 따라서 TMTD의 경우 촉진제 손실이 TBzTD보다 크므로 TBzTD가 적용된 경우보다 낮은 가교 속도를 가지게 된다. 그리고 dithiocarbamate계 촉진제들이 thiuram계 촉진제보다 빠른 가교 속도를 나타내는데 이는 dithiocarbamate계 촉진제가 추가적인 Zn^{2+} 이온을 가지고 있어서 thiuram계 촉진제보다 거대 망상구조를 이루는데 수월하기 때문이다. 또 ZnO는 컴파운드에 가교 활성화제로 투입하게 되는데, Zn^{2+} 의 농도 증가는 고무- S_x -Acc의 형성으로 이어지는 지연시기 동안 초기 반응의 전반적인 속도를 증가시키는 원인이 된다. 그러나 이 반응은 가교 형성 속도의 감소를 불러 일으키기도 하고 반면에 가교의 크기를 증가시키기도 한다. ZnO 내의 Zn^{+} 가 고무, 황, 촉진제가 결합된 형태인 고무- S_{xy} -Acc와 킬레이트 화합물을 형성하여 초기 반응 동안 킬레이트 화합물을 형성하지 못한 촉진제보다 반응성이 증가하게 되고, 황-황 (sulfur-sulfur, S_x-S_y)의 결합이 불안정해져 보다 쉽게 파괴되고 활성을 지닌 황이 가교에 사용되어 T_{max} 가 증가하게 된다. 가교 반응시 Zn 이온은 실리카 표면의 실란올기와 극성결합을 이루어 반응 개시제로 작용한다⁴¹⁾. 가교 반응시 Zn 이온은 아민 (amine), 산 (acid), 에스터 (ester) 등의 극성 분자들과 리간드 구조를 형성함으로써 반응 개시제로 역할을 하기 때문에 thiuram계 촉진

제가 적용된 경우보다 dithiocarbamate 촉진제가 적용된 경우 더 빠른 가교 속도를 나타낸다. Dithiocarbamate계에서는 ZDEC이 적용된 경우 가장 낮게 나타났고 ZBEC이 적용된 경우 dithiocarbamate계 내에서 가장 높은 값으로 측정되었다. 실리카와 TESPT가 같이 투입된 컴파운드에서의 dithiocarbamate 촉진제의 거동은 thiuram계의 촉진제 거동과 유사하다. Dithiocarbamate와 thiuram계 촉진제의 화학 구조를 보면 주사슬은 거의 동일하며 Zn 이온의 존재 유무로 dithiocarbamate와 thiuram 촉진제로 분류된다. Dithiocarbamate에서 S-Zn-S 결합이 파괴되면서 반응이 개시가 되는데 이때 실리카/TESPT 컴파운드의 경우 TESPT의 황과 dithiocarbamate 촉진제의 황 부분이 결합하는 반응이 부반응으로 일어난다. 이렇게 결합된 dithiocarbamate-TESPT 복합체는 촉진제로서의 역할을 잃게 되며 이때 미반응 한 dithiocarbamate 촉진제만이 가교 반응에 참여하게 된다. Dithiocarbamate계 촉진제는 ZBEC > ZDBC > ZDEC 순으로 빠른 가교 속도를 나타내는데 그 이유는 ZDEC의 side chain은 ethyl group, ZDBC의 경우 side chain이 butyl group, 그리고 ZBEC의 side chain은 benzyl group이기 때문이다. 즉, pendant group의 부피가 클수록 촉진제의 손실이 작아진다. 따라서 ZBEC < ZDBC < ZDEC 순으로 촉진제 손실이 커서 ZBEC이 가장 빠른 가교 속도를 나타내며 ZDBC, ZDEC의 순으로 나타났다.

Table 5. Cure characteristics of the various accelerator applied compounds

Items	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12
Types	Sulfenamides			Thiazoles			Amines	Thiurams	Dithiocarbamates			
	TBBS	CBS	DCBS	MBT	ZMBT	MBTS	HMTA	TMTD	TBzTD	ZDEC	ZDBC	ZBEC
t_i (min:s)	1:05	1:11	1:16	0:43	0:51	1:03	1:08	3:37	3:54	3:34	3:57	3:43
t_{10} (min:s)	6:37	10:36	11:18	2:43	3:35	6:56	5:49	7:42	7:59	6:57	7:20	7:31
t_{90} (min:s)	63:08	61:27	67:30	51:20	56:45	58:28	69:00	57:45	44:16	53:38	50:56	44:04
Cure rate (N-m/min)	0.099	0.088	0.059	0.213	0.133	0.097	0.073	0.138	0.223	0.177	0.188	0.204
T_{min} (N-m)	1.21	1.18	1.30	1.38	1.30	1.25	1.33	1.30	1.32	1.31	1.31	1.31
T_{max} (N-m)	3.88	3.82	3.94	4.08	3.99	3.86	4.21	4.00	4.07	4.02	4.03	4.07
$T_{max}-T_{min}$ (N-m)	2.67	2.64	2.64	2.70	2.69	2.61	2.88	2.70	2.75	2.72	2.72	2.76

5.2. 보강제 시스템 변경에 따른 특성 평가

앞에서 촉진제의 특성을 살펴 보았지만, 이들이 서로 다른 보강제 조성에서 어떤 특성을 보이는지 알 필요가 있다. 필자들은 SSBR이 적용된 컴파운드에서 보강제 종류 및 투입량 변경에 따른 컴파운드의 특성에 대하여 확인하고자 하였다. 본 연구에서는 보강제 및 가교 온도 변화에 따른 가교 구조의 특성을 확인하였다. 사용되는 재료는 타이어 업계에서 범용적으로 이용하는 SSBR, BR, 보강제 (실리카 및 카본블랙) 및 첨가제를 이용하여 145 ~ 185°C의 온도 범위에서 5구간으로 나누어 가류 및 평가를 진행하였다. 그 조성은 Table 6과 같다. 총 보강제 함량은 90 phr, 황 함량은 실란 커플링제에 포함된 황 함량을 고려하여 보정 투입하였다. 혼합은 2단계로 진행하였으며, 가류 온도별 최적 가황 시간을 산출하여 시험 샘플을 준비하였다.

또한 이들 샘플들의 가류 온도에 따른 가교 밀도와 가교 구조에 대하여 확인 하였다. 가교 밀도는 팽윤법을 이용하여 Flory-Rehner 식으로 산출하였다. 가교 구조 평가는 propane-2-thiol, hexanethiol, piperidine 및 n-heptane을 이용하였다. 그 결과는 Table 7 및 Figure 5에 나타내었다. 가교 밀도는 가교 온도를 높일수록 감소하는 경향을 나타내었고, 이는 고온으로 갈수록 황의 활성이 높아져 탈황 정도가 커짐에 따라 monosulfide로 전환되기 때문으로 판단된다. 또한 상이한 보강제 시스템에 대하여 동일한 가류 시스템을 적용하였음에도 실리카 사용에 따라 가교 구조가 현저히 다름을 알 수 있다. 이는 물론 실란 커플링제의 영향이 있을 수 있으나, 낮은 온도에서의 실리카 컴파운드의 mono-sulfide 결합이 오히려 카본블랙 컴파운드에서 보다 적고, 또한 dual filler system에서의 온도에 대한 영향도가 낮은 것 등 쉽지 않은 과제를 던져준

Table 6. Formulation for the various filler system applied compounds

Ingredients		Full Silica	Dual Filler	Full Carbon Black
MB	SSBR		75	
	BR		25	
	Silica	90	45	
	Carbon Black	-	45	90
	Si69	7.2	3.6	-
	ZnO		3.0	
	S/A		3.0	
	Antioxidant		2.0	
	RAE oil		37.5	
FB	Sulfur	1.6	1.8	2.0
	CBS		1.5	
	DPG		1.5	

Table 7. Effect of various cure temperature and fillers on the crosslink type and crosslink density of compounds

시험 구분	Full Silica					Dual Filler					Full Carbon Black					
	145	155	165	175	185	145	155	165	175	185	145	155	165	175	185	
가류 온도 (°C)	145	155	165	175	185	145	155	165	175	185	145	155	165	175	185	
Crosslinking density (10 ⁻⁴ mol/g)	1.18	1.16	1.14	1.18	1.21	1.76	1.71	1.69	1.62	1.54	1.78	1.69	1.74	1.61	1.56	
Crosslinking Type (%)	Mono	6	13	10	24	34	19	18	21	25	25	9	10	14	15	17
	Di	47	43	50	43	38	36	43	38	41	41	26	26	32	37	40
	Poly	47	44	40	33	28	45	39	41	34	34	65	64	54	48	43

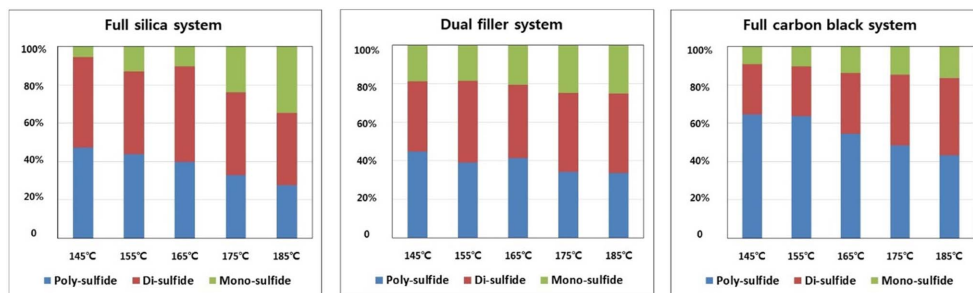


Figure 5. Effect of various temperature and fillers on crosslink type of compound.

다. 따라서 실리카를 보강제로 설계하는 경우 기존의 카본블랙에 적용된 방향과는 상이할 필요가 있으며, 이를 토대로 가교 구조 (crosslink structure: poly, mono, di) 및 이에 기인한 제반 물성들을 고려한 컴파운드의 설계가 필요할 것이며, 이에 대한 연구가 더욱 심도있게 진행될 필요가 있다.

6. 결 론

컴파운드 연구에서 주요 재료이며, 100년 이상의 역사를 가진 촉진제이지만 대부분 카본블랙을 중심으로 연구가 진행되었고, 근래 등장한 실리카와 더 나아가 SBR이 적용된 컴파운드에서의 가교 촉진제의 연구는 매우 미약한 실정이다. 고무 제품 특히 타이어의 성능이 극한으로 개발되는 상황에서 컴파운드의 핵심 재료인 폴리머 및 보강제에 의존적이던 연구 개발 활동이 한계에 다다름에 따라 많은 기업들이 고성능 제품 개발 및 추가적인 성능 향상을 위하여 가교에 대한 연구에 집중하고 있다. 따라서 이러한 기초적인 내용을 토대로 SBR의 변성에 따른 촉진제 영향, 보강제 타입에 따른 촉진제 영향, 컴파운드 특성 향상을 위한 가교 시스템 조절 평가, 가교 구조 (Poly, di, mono)에 따른 컴파운드 특성 영향 연구 등의 실용적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

참고 문헌

1. C. Goodyear, U. S. Patent 3,633 (1844).
2. 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).

3. M. L. Weiss, U. S. Patent. 1,411,231 (1922).
4. W. Scott, U. S. Patent 1,721,057 (1929).
5. S. B. Molony, U. S. Patent 1,343,224 (1920).
6. C. W. Bedford, U. S. Patent 1,371,662 (1921).
7. L. B. Sebrell, U. S. Patent 1,544,687 (1925).
8. G. Bruni and E. Romani, *Indian Rubber Journal*, 62, 18, (1921).
9. U. S. Patent 1,942,790 (1934).
10. M. W. Harman, U. S. Patent 2,100,692 (1937).
11. F. W. Barlow, *Rubber compounding : principles, materials, and techniques*, CRC Press, New York (1993).
12. A. Y. Coran and J. E. Kerwood, U.S. Patent 3,546,185 (1970).
13. N. J. Morrison and M. Porter, *Rubber Chem. And Technol.*, 57, 63, (1984).
14. M. Porter, "Organic Chemistry of Sulfur", Chap. 3, Ed by S. Oae, Plenum Press, New York, (1977).
15. A. Y. Coran, *Rubber Chem. and Technol.*, 38, 1, (1965).
16. D. S. Campbell, *J. Applied Polym. Sci.*, 14, 1409, (1970).
17. C. R. Parks, D. K. Parker, D. A. Chapman and W. L. Cox, *Rubber Chem. and Technol.*, 43, 572, (1970).
18. C. R. Parks, D. K. Parker and D. A. Chapman, *Rubber Chem. Technol.*, 45, 467, (1972).
19. M. P. Wagner, *Rubber Chem. Technol.*, 49, 703, (1976).
20. R. Rauline, Michelin, EU Patent EP0501, 227, (1991).
21. Technical notes for vulcanization & accelerators of NOCIL LIMITED.
22. S. Wolff, *Rubber Chem. Technol.*, 69, 325, (1996).
23. W. Meon, A. Blume, H.-D. Luginsland, S. Uhrlandt, in: *Rubber Compounding Chemistry and Applications*, Chapter 7: Silica and Silane, Eds.: B. Rogers, Marcel Dekker Inc., New York, (2004).

24. S. Wolff, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 34, 280 (1981)., S. Wolff, *Rubber Chem. Technol.*, 55, 967, (1982).
25. E. P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York, (1982).
26. K. J. Kim and J. VanderKooi, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 55, 518, (2002).
27. R. K. Gupta, E. Kennal, and K. J. Kim, *Polymer Nanocomposites Handbook*, CRC Press, Boca Raton, (2009).
28. K. J. Kim, *Carbon Lett.*, 10, 109, (2009).
29. K. J. Kim and J. VanderKooi, *J. Ind. Eng. Chem.*, 10, 772, (2004).
30. K. J. Kim and J. VanderKooi, *Rubber Chem. Technol.* 78, 84, (2005).
31. G. Kraus, *Adv. Polym. Sci.*, 8, 155, (1971).
32. Y. Bomal, P. Cochet, B. Dejean, J. Machurat, *Rubber World*, 208, 33 (1993). J.T. Byers, *Rubber World*, 218, 28, (1998).
33. E. Morita, *Rubber Chem. Technol.* 53, 393, (1980).
34. A. Y. Coran, in *Science and Technology of Rubber*, J. E. Mark, B. Erman, and F. F. Eirich (Eds.), 3rd ed., Chapter 7, Academic Press, New York, (2005).
35. Mark, J. E., Erman, B. and Eirich, F. R., *Science and Technology of Rubber*, Academic Press, New York, USA, (1987)
36. B. A. Dogadkin, V. Selyukova, Z. Tarasova, A. B. Dobromyslova, M. S. Feldshtein, and M. Kaplunov, *Rubber Chem. Technol.*, 31, 348, (1958).
37. B. A. Dogadkin, O. N. Beliatskava, A. B. Dobromyslova, and M. S. Feldshtein, *Rubber Chem. Technol.*, 33, 361, (1960).
38. M. M. Coleman, J. R. Shelton, and J. K. Koenig, *Rubber Chem. Technol.*, 46, 957, (1973).
39. R. N. Datta, A. G. Talma, S. Datta, P. G. J. Nieuwenhuis, W. J. Nijenhuis, and W. Maslow, *Rubber Chem. Technol.*, 76, 876, (2003).
40. N. Hewitt, William Andrew Inc., New York, (2007).
41. K. J. Kim and J. Vanderkooi, *Int. Polym. Proc.*, 17, 192, (2002).
42. A. Hashim, B. Azahari, Y. Ikeda and S. Kohjiya, *Rubber Chem. Technol.*, 71, 289, (1998).
43. J. Ten Brinke, S. Debnath, L. Reuvekamp and J. Noordermeer, *Compos. Sci. Technol.*, 63, 1165, (2003).
44. G. Thielen and C. Berg, *Kaut. Gummi Kunstst.*, 61, 377, (2008).
45. S. S. Choi and S. Park, *Korea Polym. J.*, 9, 92, (2001).
46. W. David, U. S. Patent 6,951,897 (2002).
47. W. Katarzyna, U. S. Patent 6,984,689 (2002).
48. M. Zaboski, J. B. Donnet, *Macromol. Symp.*, 194, 87, (2003).
49. J. Ramier, L. Chazeau, C. Gauthier, L. Guy and M. N. Bouchereau, *Rubber Chem. Technol*, 80, 183, (2007).
50. S. Mihara, Ph.D thesis, University of Twente, Enschede, the Netherlands (2009).
51. K. J. Kim, J. Vanderkooi, *Rubber Chem. Technol.*, 65, 1016, (1992).
52. W. David, U. S. Patent 6,951,897 (2002).
53. W. Katarzyna, U. S. Patent 6,984,689 (2002).
54. L. Guy, S. Daudey, P. Cochet, Y. Bomal, *Kautsch. Gummi Kunststr.*, 62, 383, (2009).