

SBR의 加黃促進劑 併用効果에 의한 加黃特性 研究(Ⅱ)

崔 在 煥

慶熙大學校 大學院 化學工學科

1982年 11月 15日 接受

A Study on the Vulcanization Characteristic of Combined Accelerators in SBR Compounds (II)

Jae Woon Choi

Dept. of Chemical Engineering, Graduate School of Kyung Hee University.

(Received Nov. 15, 1982)

ABSTRACT

The purpose of this study is to get comparative results on the combined accelerator systems comprised of MBT, MBTS, DPG and CBS with TMTD, TMTM and Zn-MDC to SBR compound.

Vulcanization characteristics and physical properties of the combined accelerators have been studied by means of the Mooney viscometer, the Monsanto disc rheometer, tensile testing machine, aging chamber and so on.

According to the test results, DPG, MBT and Zn-MDC system have show faster Mooney scorch time and optimum cure time than other systems.

The Vulcanizate comprise of DPG, MBT and TMTD accelerator system has taken advantage of tensile strength, elongation, 100% modulus, resilience, compression set.

I. 序 論

1839年 Charles Goodyear가 생고무에 황을 넣고 황의 녹는점 이상으로 가열하여 熱安定性이 있는 고무를 만들었다. 이 加黃法의 發明은 近代 고무工業의 基礎가 되었다.

그 후 1906年 George Oenslayer는 처음으로 아닐린系 有機化合物이 加黃을 促進시키는 것을 發見하였다.

加黃理論은 Weber¹⁾가 고무와 황의 純化學反應이란 것을 提唱하였으며 그 反應메커니즘은 Kirchof²⁾

Skellen³⁾, Prins⁴⁾, Sheppard, Krahl⁵⁾, Katz⁶⁾에 의하여 究明되었다.

고무의 彈性理論은 Wöhlich⁷⁾, Bruni⁸⁾, Meyer, Ferri⁹⁾, Kuhn¹⁰⁾에 의하여 밝혀졌다.

加黃고무의 構造研究는 Jones¹¹⁾, Reed, Doak¹²⁾, Kemp¹³⁾, Selker, Farmer, 神原¹⁴⁾에 의하여 解明되었으며 황의 活性化說에는 Stern¹⁵⁾, Spence, Young¹⁶⁾, Nordlander¹⁷⁾, Atens¹⁸⁾에 의하여 究明되었다.

促進劑作用에서 Williams¹⁹⁾ 20)는 電子論的 高찰을 하였으며 Stiehler, Wakelin²¹⁾는 促進劑 혹은 2價金屬酸化合物이 加黃中 고무분자와 反應한다는 것을

證明하였다.

TMTD에 의한 加黃 理論은 Scheele²²⁾~27), Brokh²⁸⁾, Dogadkin²⁹⁾, Crig³⁰⁾, Moore³¹⁾에 의하여 研究되었다.

加黃促進劑는 加黃速度를 빠르게 하여 加黃時間을 短縮시킬 뿐만아니라 加黃溫度를 낮추고 고무製品의 品質을 改善시킨다.

有機加黃促進劑를 그 特性에 맞도록 使用하면 더욱 効果的이고 이것을 2種 혹은 3種을 併用하면 또 다른 効果를 나타낸다. 즉 促進劑를 併用하므로서 活性을 增加시키고 早期加黃을 防止하는 등 製品에 良好한 結果를 主게된다.

구아니딘類인 DPG는 鹽基性促進劑로서 酸性促進劑인 티아졸이나 티우람類와 의 併用으로 效果가 나타난다. 티아졸類는 準超促進劑로서 비교적 良好한 平坦加黃을 나타내고 耐老化性도 좋으며 引張應力도 높다. MBT는 비교적 스코오치를 일으키기 쉬우나 MBTS는 스코오치의 위험이 거의 없다. CBS는 가황이 빠른 데 비해 스코오치성이 없으며 지연성 效果가 있다. 티우람類인 TMTD, TMTM은 熱的 不安定한 化合物로서 스코오치성은 크나 오염성이 없고 引張強度, 引張應力이 크다. 보통 단독으로 사용하지 않고 티아졸類의 活性化를 위해서 2차 促進劑로 使用되고 있다. 디티오카르바미드類는 促進力이 매우 강한 超促進劑로서 Zn-MDC 등이 이에 속하며 티아졸類의 活性化를 위해 2차 촉진제로 使用하나 일반적으로 低溫加黃에 使用되고 있다.

SBR의 加黃促進劑 併用效果에 關한 研究(I)을 고무學會誌 Vol. 17, No. 3 p. 151 (1982)에 單獨 및 二種併用을 發表하였으며, 本 研究에서는 鹽基性促進劑 DPG와 酸性促進劑 TMTD에 鹽基性促進劑 MBT, MBTS 및 CBS의 併用, DPG와 酸性促進劑 TMTM에 MBT, MBTS 및 CBS의 併用, DPG와 酸性促進劑 Zn-MDC에 MBT, MBTS 및 CBS의 併用, MBTS와 CBS에 TMTD, TMTM 및 Zn-MDC의 각 3種씩 併用하였을 때 加黃工程에 影響을 미치는 무오니 스코오치 시간과 適正加黃時間을 檢討하였고 이들 加黃物의 物理的 性質을 比較 檢討하였다.

II. 實 驗

1. 材 料

1) SBR (Styrene Butadiene Rubber)

韓國合成고무製品, KOSYN # 1502, 무오니粘度 : 48 ML₁₊₄ (100 °C), 比重 : 0.93

2) HAF (High Abrasion Furnace Black)

럭키콘티넨탈카본製品, 고비중 : 23 lb/ft³, pH : 7 ~ 9, DBP 吸油量 : 102 cm³/100g, 加熱減量 : 0.75 % 水分 : 1.5 % 以下

3) 酸化亞鉛 (Zinc oxide)

國際化成製品, 亞鉛華特號, 平均 粒子지름 : 0.5 ~ 1.0 μ, 比重 : 5.5, pH : 8.8, 吸油量 : 35 ml/gr

4) 黃 (Sulfur)

고무용 1種, 黃~灰黃色 粉末, 比重 : 2 ~ 2.1, 水分 : 0.21 % 以下

5) 스테아르산

天光油脂製品, 比重 : 0.84, 녹는점 : 56 ~ 60 °C, 水分 : 0.5 % 以下, 中和價 : 193 ~ 203

6) 加黃促進劑 MBTS (Dibenzothiazyl disulfide)

大內新興製品(日本), NOCCELER-DM, M.W : 332.49, 녹는점 : 170 °C 以上, 灰分 : 0.3 % 以下, 水分 : 0.3 % 以下

7) 加黃促進劑 CBS (N-cyclohexyl-2-benzothiazol sulfenamide)

大內新興製品(日本), NOCCELER-CZ, M.W : 264.41, 녹는점 : 94 °C 以上, 灰分 : 0.3 % 以下, 水分 : 0.5 % 以下.

8) 加黃促進劑 MBT (2-Mercaptobenzothiazole)

大內新興製品(日本), NOCCELER-M, M.W : 167.25, 녹는점 : 173 °C 以上, 灰分 : 0.3 % 以下, 水分 : 0.3 % 以下.

9) 加黃促進劑 DPG (Diphenyl guanidine)

川口化學製品(日本), ACCEL-D, M.W : 211.27, 녹는점 : 144 °C 以上, 灰分 : 0.5 % 以下, 水分 : 0.3 % 以下.

10) 加黃促進劑 TMTD (Tetramethyl thiuram disulfide)

大內新興製品(日本), NOCCELER-TT, M.W : 240.43, 녹는점 : 140 °C 以上, 灰分 : 0.3 % 以下, 水分 :

0.3%以下.

11) 加黃促進劑 TMTM (Tetramethyl thiuram monosulfide)

大內新興製品(日本), NOCCELER-TS, M.W: 208.37, 녹는점: 103°C以上, 灰分: 0.3%以下, 水分: 0.3%以下.

12) 加黃促進劑 Zn-MDC (Zinc dimethyl dithiocarbamate)

大內新興製品(日本), NOCCELER-PZ, M.W: 305.80, 녹는점: 245°C以上, 灰分: 30%以上, 水分: 0.3%以下.

13) 老化防止劑 PBN (Phenyl-β-naphthylamine)

Bayer 製品(西獨), Antioxidant PBN, M.W: 219.29, 녹는점: 105°C以上, 比重: 1.2

2. 實驗機器

- 1) 로울러: 203.2mm × 406.4mm (8" × 6")
- 2) 무으니粘度計, Toyoseiki 社製(日本)
- 3) 레오미터: Monsanto 社製(美國), Model 100
- 4) 引張試驗機: 東光精密社製, 300kg
- 5) 硬度計: shore A. Tectock 社製(日本)

3. 實驗方法

1) 配合表

本 實驗에 適用한 고무配合은 다음 Table 1. 과 같 다.

2) 混練 및 加黃

混練은 지름 203.2mm, 길이 406.4mm, 회전비 1 : 1.20 의 오픈 로울러를 使用하여 롤 간격을 4.0mm, 로 울러 온도를 65 ± 5°C로 하여 고무를 로울러에 감아 5번 짜른 다음 카아본블랙, 산화아연, 황, 스테아르산 및 老化防止劑를 넣어 混練하였다. 이 配合고무를 1kg 씩 分割하고 여기에 加黃促進劑를 각각 配合하였다.

위 配合고무를 두께 5mm板으로 뽑아서 24時間 熱 成시킨 다음 스코오치 시간을 測定하고 加黃하였다.

加黃은 150°C의 電氣加熱式 프레스에서 12分間 加 黃시켜 試驗片으로 使用하였다.

3) 試驗方法

(1) 硬度試驗

KS M 6518³²⁾ (加黃고무 物理試驗方法)의 6. 硬度 試驗에 따라 스프링식(shore A) 硬度計로 測定하였다

Table 1. Recipe of SBR compound

Recipe No.	Accelerators	phr	Recipe No.	Accelerators	phr
1	MBT	1.5	17	Zn-MDC + MBT	0.5 + 1.0
2	MBTS	1.5	18	Zn-MDC + MBTS	0.5 + 1.0
3	DPG	1.5	19	Zn-MDC + DPG	0.5 + 1.0
4	CBS	1.5	20	Zn-MDC + CBS	0.5 + 1.0
5	DPG + MBT	0.5 + 1.0	21	DPG + MBT + TMTD	0.4 + 0.6 + 0.5
6	DPG + MBTS	0.5 + 1.0	22	DPG + MBTS + TMTD	0.4 + 0.6 + 0.5
7	DPG + CBS	0.5 + 1.0	23	DPG + CBS + TMTD	0.4 + 0.6 + 0.5
8	MBTS + CBS	0.5 + 1.0	24	MBTS + CBS + TMTD	0.4 + 0.6 + 0.5
9	TMTD + MBT	0.5 + 1.0	25	DPG + MBT + TMTM	0.4 + 0.6 + 0.5
10	TMTD + MBTS	0.5 + 1.0	26	DPG + MBTS + TMTM	0.4 + 0.6 + 0.5
11	TMTD + DPG	0.5 + 1.0	27	DPG + CBS + TMTM	0.4 + 0.6 + 0.5
12	TMTD + CBS	0.5 + 1.0	28	MBTS + CBS + TMTM	0.4 + 0.6 + 0.5
13	TMTM + MBT	0.5 + 1.0	29	DPG + MBT + Zn-MDC	0.4 + 0.6 + 0.5
14	TMTM + MBTS	0.5 + 1.0	30	DPG + MBTS + Zn-MDC	0.4 + 0.6 + 0.5
15	TMTM + DPG	0.5 + 1.0	31	DPG + CBS + Zn-MDC	0.4 + 0.6 + 0.5
16	TMTM + CBS	0.5 + 1.0	32	MBTS + CBS + Zn-MDC	0.4 + 0.6 + 0.5

Standard recipe : SBR 1502 : 100, HAF : 40, ZnO : 5, S : 2, Stearic acid : 1, Antioxidant (phr) PBN : 1, Accelerator : above

(2) 引張試驗

KS M 6518 의 4. 에 따라 3 호형 試驗片으로 잘라 引張速度 500 ± 25 mm/min, 引張거리 20 mm로 하여 引張強度, 伸張率, 引張應力を 測定하였다.

(3) 老化試驗

KS M 6518 의 7. 에 따라 空氣加熱式 老化試驗機로 試驗溫度 100 °C에서 각각 70 時間 老化시킨후 硬度變化, 引張強度變化率, 伸張率 變化率을 測定하였다.

(4) 무으니粘度試驗

KS M 6604³³⁾ (未加黃 고무 物理試驗方法)에 따라 L 型 로우터를 使用하여 試驗溫度 120 ± 1 °C에서 豫熱 時間 1 分, 로우터 作動時間 4 分으로 하여 ML_{1+4} , $ML_{(min)}$, $ML_{(max)}$, t_5 , t_{35} 를 測定하고 t_{d30} 를 계산하였다.

(5) 反撥彈性試驗

KS M 6518 에 따라 試驗片은 두께 12.7 ± 0.13 mm, 지름 약 29 mm의 직 원주형으로 하여 反撥彈性率을 測定하였다.

(6) 引張強度試驗

KS M 6518 에 따라 B 型 試驗片을 使用하여 測定하였다.

(7) 압축영구줄음試驗

KS M 6518 에 따라 試驗片은 두께 12.70 ± 0.13 mm, 지름 약 29.0 mm의 직 원주형을 使用하여 압축비율 25 %, 시험온도 100 °C에서 22 시간 압축후 測定하였다.

(8) 加黃特性試驗

ASTM D 2084 - 71 T³⁴⁾ (Measurement of Curing Characteristics with the Oscillating Disk

Cure meter)에 따라 170 °C에서 12 分으로 하여 $t_m + 2$, $t_m + 4$, t_{50} , t_{90} , T_{max} (maximum torque), T_{min} (minium torque) 등을 測定하였다.

III. 結果 및 考察

本 研究에서는 合成고무 SBR에 加黃促進劑 DPG 와 TMTD에 MBT, MBTS 및 CBS의 併用, DPG 와 TMTM에 MBT, MBTS 및 CBS의 併用, DPG 와 Zn-MDC에 MBT, MBTS 및 CBS의 併用, MBTS 와 CBS에 TMTD, TMTM 및 Zn-MDC 의 3 種을 併用하였을 때 무으니 스크오치 시간, 적정가황 시간과 이들 加黃物의 物理的性質을 究明하였다.

1. 무으니 스크오치 시간

未加黃고무가 加黃工程에 영향을 미치는 무으니 스크오치 시간을 Fig.1 및 Table.2에 나타내었다.

SBR 配合에 있어서 무으니 스크오치 시간은 DPG 와 Zn-MDC에 MBT를 併用하였을 때 가장 빠르고 MBTS 와 CBS에 TMTM를 併用하였을 때 가장 느리다.

3 種 併用에서 MBT > MBTS > CBS 의 順으로 빨라지는 現象을 나타내고 있다.

2. 加黃特性

未加黃고무가 加黃工程에 미치는 영향을 레오메타로 測定한 結果를 Fig. 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 및 9 과 Table 3 에 나타낸 바와 같이 適正加黃時間은 單獨일 때는 MBTS 가 가장 빠르며 DPG 가 가장 느리다. 加黃促進

Table 2. Cure curve values for the comparison of dependence on combined vulcanization of MBTS CBS, MBT, DPG, TMTD, TMTM and Zn-MDC accelerators in SBR compounds.

Recipe No Cure values	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
$ML_{(1+4)}$ (120 ± 1 °C)	52.3	51.8	54.9	51.3	53.5	46.2	52.5	51.0	63.5	51.3	52.1	46.0
$ML_{(min)}$	51.2	48.2	47.8	45.8	50.1	43.6	44.6	44.4	59.7	50.3	50.2	45.8
$ML_{(max)}$	86.3	83.1	82.9	80.4	84.9	78.3	79.4	78.9	94.2	85.1	85.1	80.5
t_5	5'36"	8'30"	8'24"	10'48"	8'54"	10'18"	15'30"	16'54"	5'6"	7'30"	9'36"	10'18"
t_{35}	9'30"	12'36"	17'18"	18'6"	14'12"	17'48"	24'00"	25'36"	6'54"	9'42"	13'30"	14'48"
t_{d30}	3'54"	4'6"	8'54"	7'18"	5'18"	7'30"	8'30"	8'42"	1'48"	2'12"	3'54"	4'30"

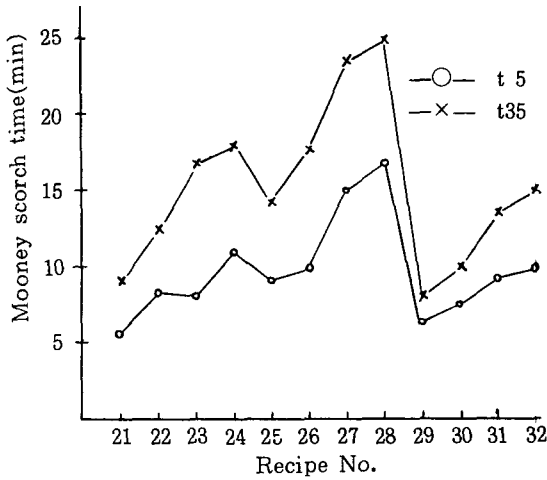


Fig.1 Comparison of the Mooney scorch time at $120 \pm 1^\circ\text{C}$

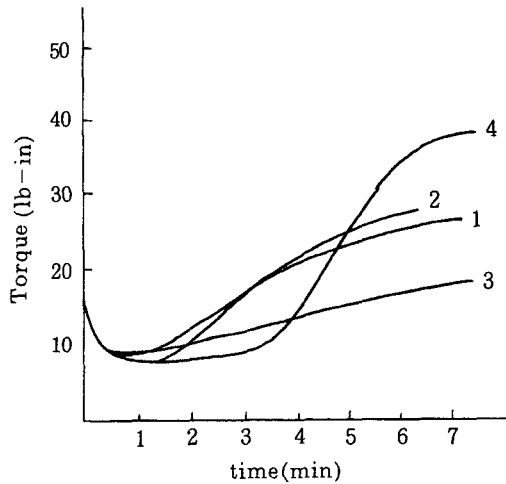


Fig.2 Cure curve for the comparison of dependence of vulcanization of MBT, MBTS, DPG and CBS accelerators in SBR. Curing temp. 170°C

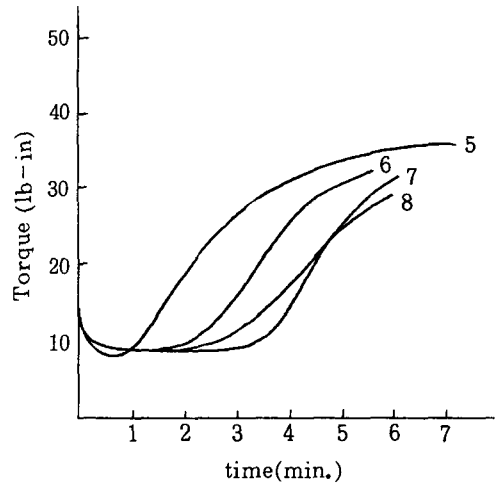


Fig.3 Cure curve for the comparison of dependence of vulcanization of DPG with MBT, MBTS and CBS accelerators in SBR. Curing temp. 170°C

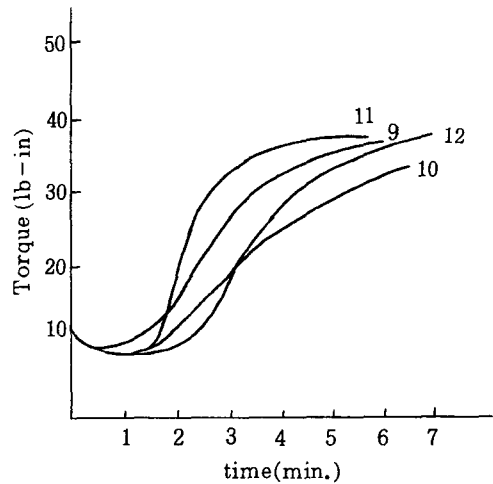


Fig.4 Cure curve for the comparison of dependence of vulcanization of TMTD with MBT, DPG, MBT.

劑 2種을 併用하였을 때는 Zn-MDC와 DPG를 併用할 때 가장 빠르며 DPG와 CBS가 가장 느리다. 또 3種을 併用하였을 때는 DPG, MBT와 Zn-MDC를 併用할 때 가장 빠르며 MBTS, CBS와 TMTM를 併用하였을 때가 가장 느리다.

加黃速度는 3種併用 > 2種併用 > 單獨의 順을 나타내고 있으며 3種 併用일 때 가장 빠른 현상을 보이고

있고 DPG + MBTS + TMTD 併用일 때 가장 빠른 현상을 보이고 있다.

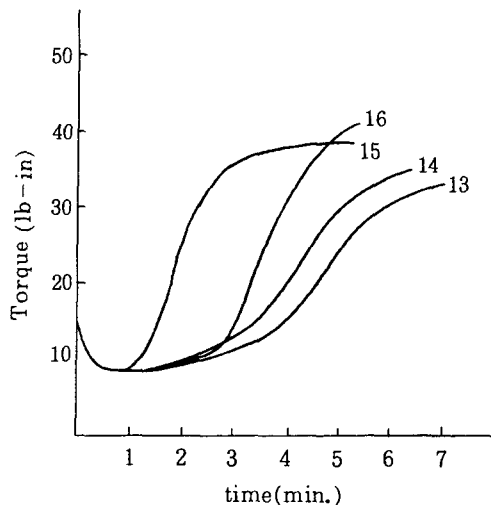


Fig. 5 Cure curve for the comparison of dependence of vulcanization of TMTM with MBT, MBTS, DPG and CBS accelerators in SBR. Curing temp. 170°C

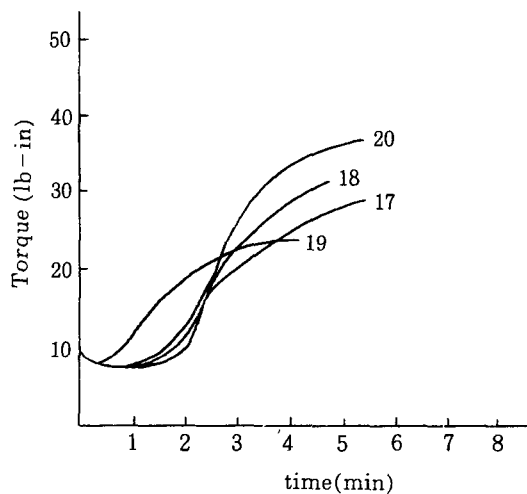


Fig. 6 Cure curve for the comparison of dependence of vulcanization of Zn-MDC with MBT, MBTS, DPG and CBS accelerators in SBR. Curing temp. 170°C

Table 3. Cure curve values for the comparison of dependence on combined vulcanization of MBTS, CBS, MBT, DPG, TMTD, TMTM and Zn-MDC accelerators in SBR Compounds

Recipe No Cure value	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
$t_m + 2$	1'38"	2'15"	1'54"	2'51"	1'15"	1'57"	2'30"	2'24"	1'15"	1'33"	1'15"	1'48"	2'00"	1'55"	1'24"	2'24"
$t_m + 4$	2'03"	2'36"	2'18"	3'51"	1'24"	2'10"	2'53"	2'33"	1'25"	1'45"	1'24"	2'02"	2'15"	2'06"	1'33"	2'36"
t_{50}	3'03"	3'04"	3'24"	3'54"	2'03"	2'34"	3'26"	3'15"	1'58"	2'18"	1'43"	2'32"	2'55"	2'42"	1'54"	3'04"
t_{90}	5'12"	4'18"	5'54"	4'57"	3'30"	3'16"	4'33"	4'27"	3'24"	3'42"	2'30"	3'09"	4'06"	3'54"	2'30"	3'38"
Cure rate	3'09"	1'42"	2'36"	1'06"	2'06"	1'06"	1'39"	1'54"	1'59"	1'57"	1'06"	1'07"	1'51"	1'48"	0'57"	1'02"
T_{min}	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
T_{max}	27	26	20	35	35	29	35	34	39	40	38	41	37	40	39	41

Recipe No Cure value	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
$t_m + 2$	1'24"	1'36"	0'15"	1'48"	1'12"	1'27"	1'42"	1'44"	1'30"	1'43"	2'04"	2'04"	0'48"	1'09"	1'27"	1'27"
$t_m + 4$	1'38"	1'45"	0'30"	2'02"	1'20"	1'36"	1'48"	2'26"	1'42"	1'49"	2'18"	2'16"	0'56"	1'16"	1'34"	1'36"
t_{50}	2'30"	2'21"	1'00"	2'27"	1'38"	1'57"	2'14"	2'54"	2'04"	2'14"	2'38"	2'44"	1'15"	1'34"	1'52"	1'54"
t_{90}	4'12"	3'36"	1'54"	3'12"	1'58"	2'03"	2'38"	3'05"	2'38"	2'38"	3'10"	3'20"	1'54"	2'08"	2'28"	2'24"
Cure rate	2'34"	1'51"	1'24"	1'10"	0'38"	0'27"	0'50"	0'39"	0'56"	0'49"	0'52"	1'04"	0'58"	0'52"	0'54"	0'48"
T_{min}	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
T_{max}	35	36	29	41	40	39	39	39	39	40	40	39	36	37	38	38

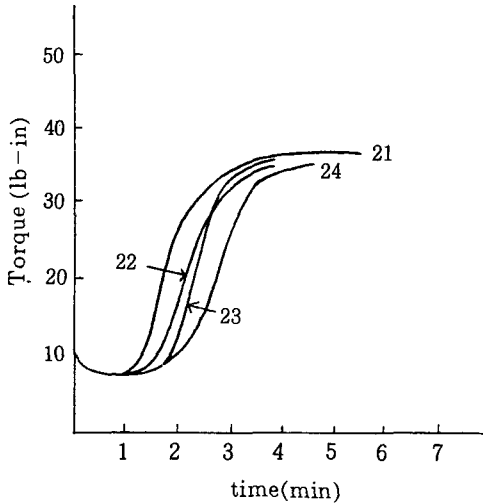


Fig. 7 Cure curve for the comparison of dependence of vulcanization of TMTD, DPG with MBT, MBTS and CBS accelerators in SBR, Curing temp, 170°C

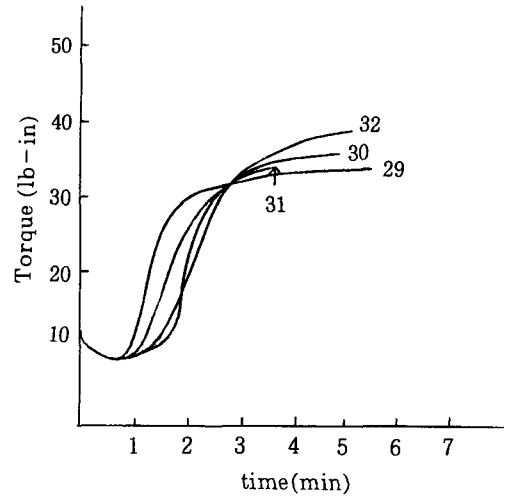


Fig. 9 Cure curve for the comparison of dependence of vulcanization of Zn-MDC DPG with MBT, MBTS and CBS accelerators in SBR, Curing temp, 170°C

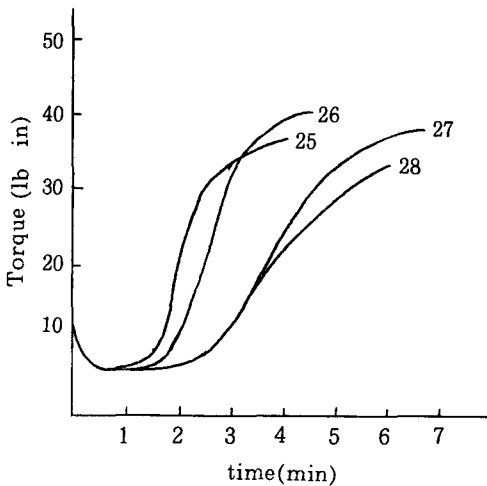


Fig. 8 Cure curve for the comparison of dependence of vulcanization of TMTM, DPG with MBT, MBTS and CBS accelerators in SBR, Curing temp, 170°C

가.없다. 100°C에서 70 시간 熟老化後는 DPG, MBTS 와 Zn - MDC 일때 가장 나쁘며 DPG, CBS와 TMTM 일때 가장 좋은 현상을 보이고 있으나 대체적으로 큰 차이는 없다.

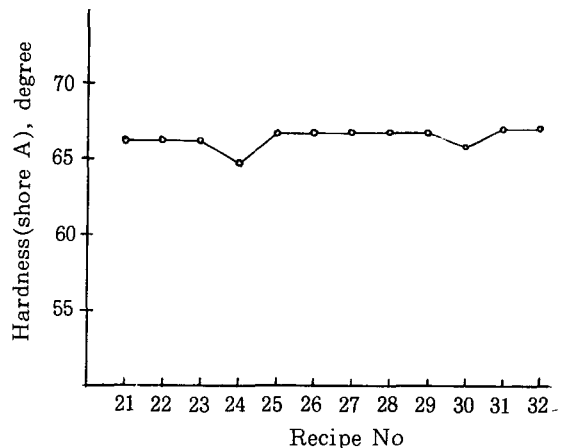


Fig. 10 Comparison of hardness.

3. 硬度

SBR 配合에 있어서 硬度는 Fig. 10 및 11 과 Table 4 에 나타낸 바와 같다. 狀態試驗에서는 MBTS, CBS 와 TMTD 併用일때 낮으며 그 외는 별다른 差異

4. 引張強度

SBR 配合에 있어서 引張強度는 Fig. 12 및 13 과 Table 4 에 나타낸 바와 같은데 DPG, MBT 와 TMTD 併用일때 가장 좋은 현상을 보이고 있으며, DPG

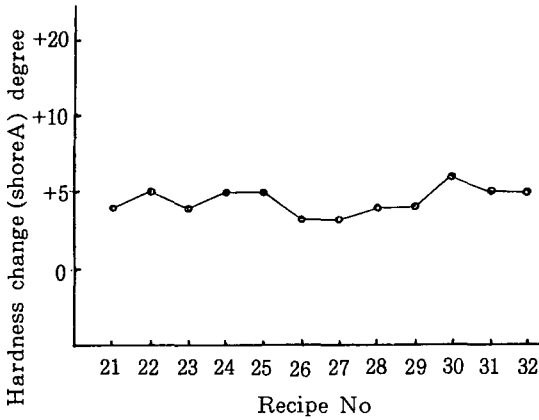


Fig.11 Comparison of hardness change after Aging, 100°C×70hrs.

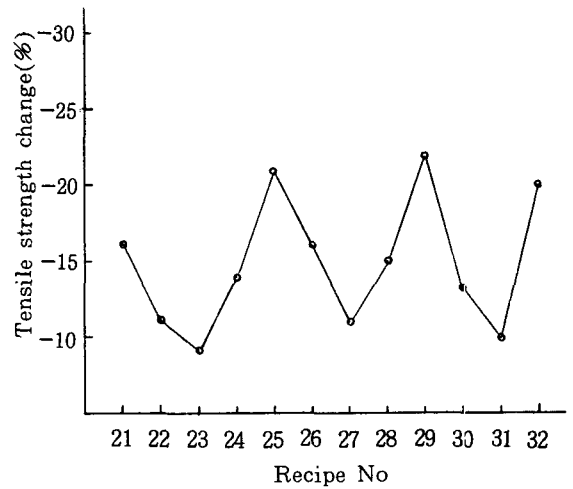


Fig.13 Comparison of tensile strength change

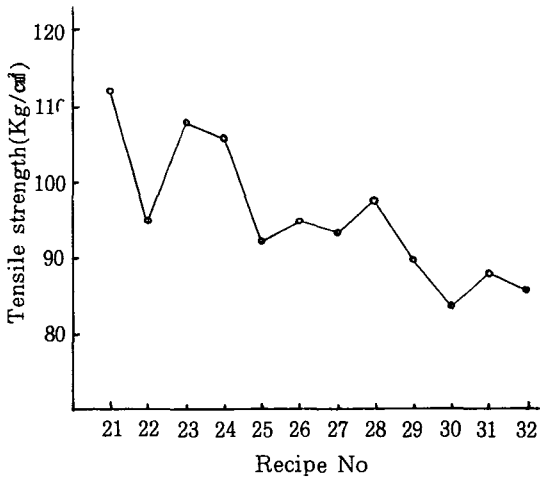


Fig.12 Comparison of tensile strength

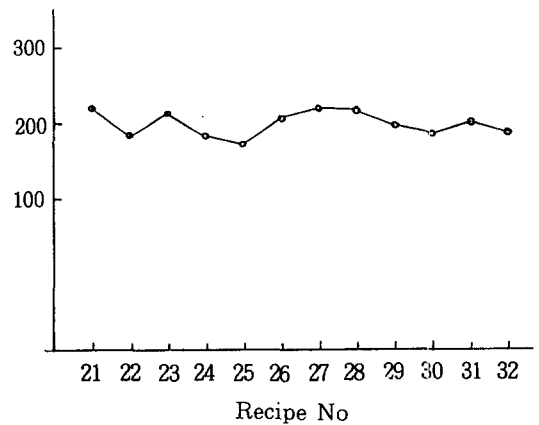


Fig.14 Comparison of elongation

MBTS 와 Zn - MDC 일때 나쁘다. 100°C에서 70 시간 熟老化後의 引張強度 變化率은 DPG, CBS 와 TMTD 일때 가장 좋은 현상을 보이고 있어 CBS를 併用하면 좋은 결과를 나타내고 MBT를 併用하면 떨어지는 결과를 나타내고 있다.

5. 伸張率

SBR 配合에 있어서 伸張率은 Fig. 14 및 15와 Table 4에 나타낸 바와 같은데 狀態試驗에서는 DPG, MBT 와 TMTD 併用일때 좋은 현상을 보이고 있다.

100°C에서 70 시간 熟老化後의 伸張率 變化率은 DPG, MBTS 와 Zn -MDC 일때 가장 좋은 결과를 나타내고 있으며 MBTS, CBS 와 TMTM 일때 떨어지는 결과를 나타내고 있다. CBS를 併用하면 떨어지는 결과를 보이고 있으며 MBTS를 併用하면 좋은 결과를 보이고 있다.

6. 引張応力

SBR 配合에 있어서 100% 引張應力은 Fig. 16과 Table 4에 나타낸 바와 같은데 DPG, MBT 와 TMT-

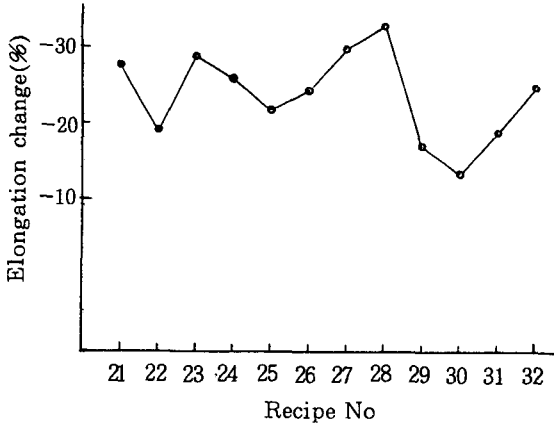


Fig.15 Comparison of elongation change

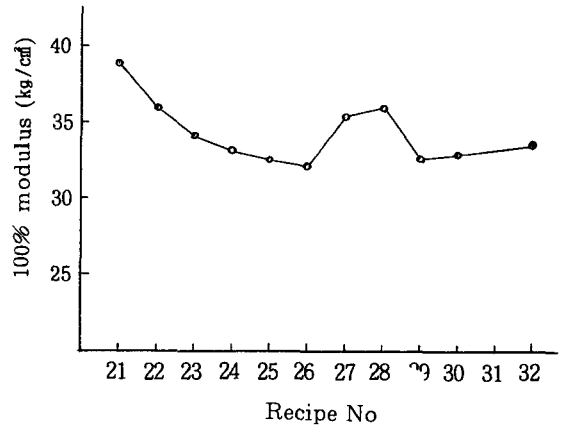


Fig.16 Comparison of 100% modulus

D 併用일때 가장 좋은 결과를 나타내고 있으며 DPG, MBTS 와 TMTM 일때 가장 떨어지고 있다.

7. 引裂強度

SBR 配合에 있어서 引裂強度는 Fig.17 과 Table 4 에 나타난 바와 같다.

DPG, MBTS 와 Zn - MDC 併用일때 가장 좋은 결과를 나타내고 있으며 MBTS 를 併用하면 引裂強度가 向上된 현상을 보인다.

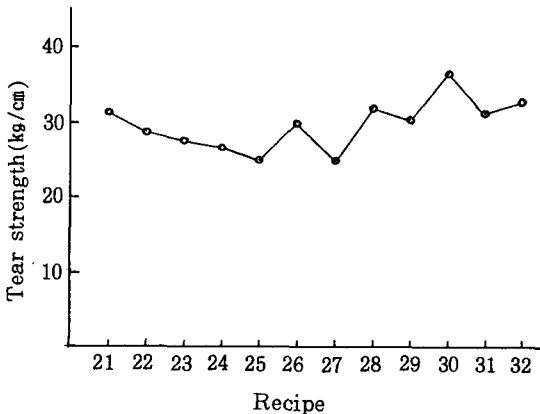


Fig.17 Comparison of tear strength

8. 反撥彈性

SBR 配合에 있어서 反撥彈性은 Fig. 18 과 Table 4 에 나타난 바와 같은데 DPG, MBT 와 TMTD 併用일때 좋은 결과를 나타내고 있으며 DPG 와 TMTD 配合에서 反撥彈性이 좋은 결과를 나타내고 있다.

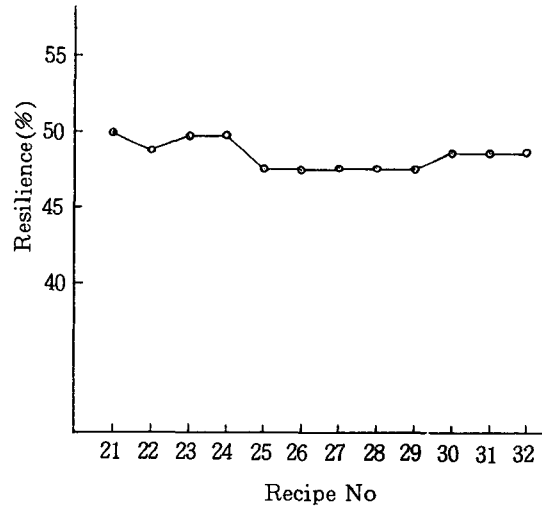


Fig.18 Comparison of resilience

9. 압축영구주름율

SBR 配合에 있어서 압축영구주름율은 Fig. 19와

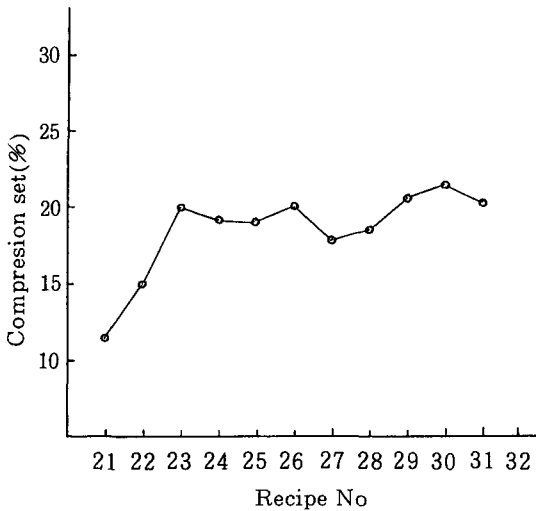


Fig.19 Comparison of Comproesion set after heating, 25% def. for 100°C×22hrs.

Table 4에 나타난 바와 같은데 100°C에서 22시간, 25% 압축 열처리하였을 때 DPG, MBT와 TMTD 併用일 때 가장 좋은 결과를 나타내고 있으며 DPG, MBTS와 Zn-MDC 일때 떨어지고 있다.

이상의 結果에서 鹽基性促進劑인 DPG, MBT와 酸性促進劑인 TMTD를 併用하면 物理的性質이 向上되고 있으며 鹽基性促進劑인 DPG, MBT와 酸性促進劑인 Zn-MDC를 併用하면 相互活性化되어 加黃時間 및 스코오치 시간이 짧아지고 있다.

IV. 結論

SBR 配合에 있어서 加黃促進劑 DPG와 TMTD에 MBT, MBTS 및 CBS의 併用, DPG와 Zn-MDC에 MBT, MBTS 및 CBS의 併用, MBTS와 CBS에 TMTD, TMTM 및 Zn-MDC의 3種을 併用하였을 때 스코오치 시간, 適正加黃時間 및 이들 加黃고무의 物理的性質을 比較 研究한 結果는 다음과 같다.

Table 4. Physical properties of the vulcanizates.

Recipe No	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
Test item												
Hardness (Hs)	66	66	66	65	67	67	67	67	67	66	67	67
Tensile strength (kg/cm ²)	117	95	108	106	92	95	94	97	90	84	88	86
Ultimate elongation (%)	220	190	210	190	180	200	210	210	190	180	190	180
100% Modulus (kg/cm ²)	38.8	35.9	34.5	33.6	32.8	32.7	35.4	36.3	33.0	33.4	37.7	34.2
Tear strength (kg/cm)	30.7	28.8	27.9	27.8	26.3	30.1	26.1	32.7	31.0	37.1	31.6	33.6
Resilience (%)	50	49	50	50	48	48	48	48	48	49	49	49
Hardness change, degree, (100°C×70hr)	+4	+5	+4	+5	+5	+3	+3	+4	+4	+6	+5	+5
Tensile strength change (%) (100°C×70hr)	-21	-16	-14	-19	-26	-21	-16	-20	-27	-18	-15	-24
Elongation change (100°C×70hr) (%)	-28	-19	-29	-26	-23	-25	-31	-34	-17	-14	-19	-25
Compression set (%) (100°C×22hr, 25% def.)	13.6	15.1	19.6	18.7	18.9	20.0	19.2	17.1	18.1	21.2	22.8	21.1

1. 무으니 스크오치 시간은 DPG, MBT, Zn-M-DC의 3種 併用일때 가장 빠른 현상을 나타냈다.
2. 適正加黃時間은 單獨일 경우 MBTS, 2種 併用인 경우 Zn-MDC와 DPG, 3種 併用인 경우 DPG, MBT, Zn-MDC가 빠른 加黃時間을 나타냈다.
3. 引張強度, 伸張率, 引張應力, 反撥彈性, 영구압축주름율은 DPG, MBT, TMTD의 3種 併用인 경우가 가장 좋은 결과를 얻었다.
4. 引裂強度, 老化後 伸張率變化率은 DPG, MBTS, Zn-MDC의 3種 併用인 경우가 좋은 결과를 얻었다.

參 考 文 獻

1. C. O. Weber : *Koll. Zeit.*, **133**, 55 (1906)
2. F. Kirchof : *Koll. Zeit.*, **13**, 49 (1913)
3. Skellon : *Koll. Zeit.*, **14**, 96 (1914)
4. A. J. Prins : *Chem. Weekblad*, **16**, 64 (1918)
5. N. A. Sheppard, M. Krahl : *Ind. Eng. Chem.*, **14**, 951 (1922)
6. J. R. Katz : *Koll. Zeit.*, **36**, 300 (1925)
7. E. Wöhlich : *Bio. Zeit.*, **35**, 406 (1925)
8. G. Bruni : *Rev. gen. Caout.*, **8**, 19 (1931)
9. K. H. Meyer, C. Ferri : *Helv. Chem. Acta*, **18**, 570 (1935)
: *Rubber Chem. Tech.*, **8**, 319 (1935)
10. W. Kuhn : *Naturw.*, **24**, 346 (1936); *Koll. Zeit.*, **76**, 258 (1936)
11. Jones. Reed : *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2452 (1938)
12. Armstrong. K. W. Doak : *Rubber Chem. Tech.*, **17**, 788 (1944)
13. A. R. Kemp, M. L. Selker : *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 27 (1944)
14. 神原周, 大北態一 : 日本ゴム協, **21**, 22 (1948) : **21**, 158 (1948)
15. H. Stern : *Chem. Zeit.*, **33**, 756 (1910)
16. D. Spene, J. Young : *Koll. Zeit.*, **11**, 28 (1912); *Chem. Zeit.*, **36**, 1162 (1912)
17. B. W. Nordlander : *J. Phys. Chem.*, **34**, 1869 (1930)
18. Atens : *Z. Phys. Chem.*, **81**, 257 (1912); **3**, 442 (1913); **86**, 1 (1913); **88**, 321 (1914); *Z. Anorg. Chem.*, **103**, 189 (1918)
19. Ira Williams : *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 1190 (1934); *Rubber. Chem. Tech.*, **7**, 102 (1934)
20. Ira Williams : *Proc. Rubber Tech. Conf.*, 1938. p. 304 ~ 15
21. R. D. Stiehler, J. H. Wakelin : *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1647 (1947)
22. W. Scheele, D. Loreng, W. Dummer : *Kaut. U. Gummi*, **7**, WT₂₇₃ (1954 Dec), **8**, WT₂ (1955 Jan), **8**, WT₂₇ (1955 Feb); *Rubber Chem. Tech.*, **29**, 1 ~ 36 (1956)
23. W. Scheele, O. Loreng : *Kaut. U. Gummi*, **8**, WT₈₅ (1955)
W. Scheele, G. Bielstein : *Kaut. U. Gummi*, **8**, WT₂₅₁ (1955)
24. W. Scheele, P. Stange : *Kaut. U. Gummi*, **9**, WT₁₁₀ (1956); *Rubber Chem. Tech.*, **30**, 69 ~ 76 (1957)
25. W. Scheele. H. E. Toussait : *Kaut. U. Gummi*, **9**, WT₁₄₉ (1956); *Rubber Chem. Tech.*, **30**, 77 ~ 86 (1957)
26. W. Scheele. H. E. Toussait : *Kaut. U. Gemmi*, **10**, WT₁₀₉ (1957); *Rubber Chem. Tech.*, **31**, 539 (1958)
27. W. Scheele. K. Hummel : *Kaut. U. Gummi*, **11**, WT₂₆₇ (1958); *Rubber Chem. Tech.*, **32**, 566 (1959)
28. G. A. Blokh et al : *Rubber Chem. Tech.*, **32**, 150, 164, 770 (1959)
29. B. A. Dogadkin et al : *Rubber Chem. Tech.*, **33**, 398, 401 (1960)
30. D. Craig, et al : *J. Polymer Sci*, **5**, 709 (1950), **6**, 177 (1951)
31. J. R. Shelton, E. T. Mc Donel : *Rubber Chem. Tech.*, **33**, 342 (1960), C. G. Moore et al : *J. APd. Polymer. Sci.*, **3**, 373 (1960)
32. 韓國工業規格 : KSM 6518
33. " : KSM 6604
34. ASTM D 2084 - 71 T : Tentative method for measurement of curing characteristics with the oscillating disk cure meter.