

타이어用 配合 고무의 耐 Bloom性 向上

李 源 善* 譯

- ◇ ... 本資料는 美國의 Wxyrough and Loser Inc, 와 Morton Thiokol Inc.에서 Rubber & ... ◇
- ◇ ... Plastics News에 發表한 Bloom 및 Scorch 發生을 遲延시켜 주는 새로운 加黃劑 ... ◇
- ◇ ... 인 Sulfur-diene-Copolymer (Thiocure BR)에 대한 各種 試驗結果를 翻譯한 것이 ... ◇
- ◇ ... 다. 이 Thiocure BR에 대하여는 John T. Byers 및 Anders H. Johansson(Wyro- ... ◇
- ◇ ... ugh and Loser Inc.) 그리고 Melvin A. Schulman 및 Stephen K. Flanders(Mor- ... ◇
- ◇ ... ton Thiokol Inc.)가 試驗을 했다. 이 資料에 의하면 이 Thiocure BR은 아직 完全하 ... ◇
- ◇ ... 게 商品化 되지 못했지만 타이어 配合에 使用될 것이며 앞으로는 몰딩 고무製品 ... ◇
- ◇ ... 에도 使用될 것으로 展望하고 있다. (譯者註)

1. 序 論

타이어用 配合고무에 使用함으로써 Bloom發生을 遲延시켜 주고 또 Steel Cord와의 接着用 配合에서는 Steel Cord와의 接着力을 向上시켜 주는 새로운 加黃劑가 開發되었다. 타이어用 配合고무중에서 多量의 黃을 配合하여야 되는 配合고무도 있는데 이러한 配合고무에 이 새로운 加黃劑를 配合하므로써 多量의 黃配合때문에 發生하는 問題點을 解決할 수가 있다. 우리들은 一般的으로 Monosulfide 架橋고무는 耐熱性은 良好하지만 反對로 接着性과 耐屈曲性은 不良한 것으로 알고 있다. 天然고무를 基本으로 한 配合고무는(天然고무를 브랜드한 경우도 包含) 接着性 및 動的 耐屈曲性이 良好하다. 이러한 配合고무가 加黃時 Disulfide 또는 Polysulfide 架

橋가 되기 위해서는 最少限 고무 100部에 대하여 1.5部の 黃을 配合하여야 된다. Steel Cord와의 接着用 配合고무는 銅을 鍍金한 Steel Cord 接着力을 向上시키기 위하여 3~8phr의 黃을 配合하고 있다. 配合고무내에서의 結晶性 黃의 溶解性은 우리들이 바라는 것보다 낮다. A. S. Kuzminstii와 다른 研究者¹⁾들은 飽和狀態에서 溶解할 수 있는 黃의 限界量을 0.8%라고 主張하고 있다. 黃을 많이 配合하면 未加黃고무 表面에 Bloom이 發生하여 問題가 되고 있다. 이 未加黃 고무表面의 結晶性 黃層(Bloom)이 配合고무의 粘着性을 不良하게 하여 타이어 成型을 어렵게 하며 또한 타이어 使用中 性能上의 問題點을 誘發시키는 原因이 된다. 標準고무 加工工程에서 黃 Bloom을 最少化하기 위하여 다음과 같은 方法을 使用하고 있다.

* 大韓 타이어 工業協會

- (1) 不溶性 黃을 使用한다.
- (2) 黃을 混合하는 混合工程에서 混合溫度의 限界를 定하여 作業을 한다.
- (3) 加工工程에서의 熱履歷(Heat History)을 最少化 한다.

그러나 一般的으로 이러한 方法들을 使用하면 生産性이 低下되어 生産量이 減少된다. 不溶性 黃은 一般的으로 159°C에서 溶解된다(오히려 200~250°C에서 溶解되면 더욱 좋음²⁾). 또한 이 不溶性 黃은 長鎖의 黃分子를 갖고 있을 뿐만 아니라 溶解性 S₀ 環(Ring; 고리)數가 이 長鎖의 黃分子數 보다 적다. 不溶性 黃을 高溫에서 露出시키거나 또는 長期間 貯藏하거나 또는 貯藏條件이 좋지 않은 경우에는³⁾ 不溶性 黃中에 있는 長鎖의 黃分子는 더욱 安定된 溶解性 形態로 變化되는 傾向이 있다. 市販되고 있는 不溶性 黃에는 이러한 長鎖의 黃分子가 溶解性 形態로 變化되는 것을 減少시키기 위하여 安定劑를 添加하였다. 不溶性 黃을 고무에 配合할 때 不溶性 黃이 配合고무 中에서 어느 程度 粒子의 크기가 變化하면서 分離된다. Y. Bin Aziz와 C. Hepburn⁴⁾는 天然고무의 再生 트레드 配合에서 不溶性 黃의 量과 混合溫度와의 影響을 研究한 結果 不溶性 黃의 量은 1.25~1.5phr이 限界量이라고 結論을 냈다. 물론 이 量은 充填劑의 種類 및 配合量, 促進劑의 種類에 따라 달라질 수가 있다. 또한 이들은 經驗的으로 볼 때 不溶性 黃의 量은 1.5phr이 效果의인 量이며 만약 조금 많은 量을 配合하면 Bloom이 發生한다고 말하고 있다. 또한 이들은 限界 混合溫度는 118°C이기 때문에 混合時에는 이 以上の 溫度가 되지 않도록 하여야 되며 이 以上の 溫度가 되면 不溶性 黃이 可溶性 黃으로 되어 黃Bloom이 發生되며 이 Bloom은 黃 配合量에 比例하여 많이 發生한다고 主張하고 있다.

Y. Bin Aziz와 C. Hepburn의 研究結果에 따르면 天然고무의 再生트레드 配合인 경우 不溶性 黃과의 混合溫度를 118°C 以下로만 한다면 不溶性 黃을 2.5phr 配合하여도 室溫에서 3週間 貯藏하는 경우에도 Bloom이 發生하지 않지

만 3phr의 不溶性 黃을 110°C에서 混合하여 室溫에서 2週間 貯藏後에는 Bloom이 發生하는 것으로 되어 있다. 이와같이 不溶性 黃에 의한 Bloom은 不溶性 黃과의 混合溫度, 不溶性 黃의 量에 따라 決定된다는 것을 알 수가 있다. 여기서 고무에 配合時 黃 Bloom을 減少시키는 새로운 加黃劑인 Thiocure BR을 紹介하고자 하며 이 製品에 대한 化學的인 構造等 細部的인 內容은 省略하고 物理的인 性質만 說明하고자 한다. 이 Thiocure BR의 物理的 性質에 대해서는 表 1에 나타냈으며 이 加黃劑은 아주 작은 球狀으로 되어 있어 고무와 混合時 分散이 잘 된다.

表 1. Thiocure BR의 物理的 性質

(1) 成分	: 黃-디엔(diene)의 共重合體
(2) 黃含有量	: 80%
(3) 色	: 진한 褐色
(4) 맛	: 약간 있음
(5) 物理的인 形狀	: 球狀(平均 直徑 1mm)
(6) 軟化點	: 40°C~90°C
(7) 比重	: 1.69
(8) 微量의 金屬	: 鐵 : 36 ppm 銅 : 1 ppm 망간 : 0.3 ppm 납 : 0.5 ppm

여기에서는 새로운 加黃劑인 Thiocure BR과 不溶性 黃을 타이어用 配合고무에서 比較試驗을 하여 Thiocure BR의 使用可能性을 檢討하였다. 이 Thiocure BR은 Wyrrough and Loser Inc. 및 Morton Thiokol Inc. 2個 會社가 合同으로 갖고 있는 特許製品으로서 黃과 非共役디엔(Unconjugated diene)과의 共重合體이다. 이 加黃劑은 重合構造를 갖고 있어서 正常的인 貯藏條件이나 加工溫度에서는 黃分子鎖나 可溶性 S₀ 環(고리)으로 變化되지 않고 安定성을 갖고 있으며 加黃溫度에서는 架橋를 할려고 하는 黃을 서서히 放出하여 架橋反應이 일어나도록 한다. 이와같이 새로운 加黃劑인 Thiocure BR은 市販되고 있는 不溶性 黃보다도 더욱 安定성이 있

어 可溶性 黃으로 變化되는 時間도 길고 溫度도 높으며 또한 黃 Bloom 發生도 적다. 여기에서는 Thiocure BR을 몇 種類의 天然고무 配合에서 試驗을 하여 加工工程에서 長點을 가지고 있을 뿐만 아니라 取扱하기도 쉽다는 試驗結果를 說明하고자 한다.

2. 試驗方法

여기에서는 3 種類의 配合에 대하여 試驗하였으며 이 3 種類의 配合內容은 表 2 에 나타낸 것과 같이 NR-1 마스터 배치이다. 이 NR-1 配合을 基本配合으로 하여 各種 配合藥品의 種類 및 量을 變化시켜 試驗을 하였다. 이 3 種類의 配合內容은 表 2 에 나타낸 것과 같이 NR-1 마스터 배치이며(天然고무 100phr, N326 카이본 블랙 55phr)이 NR-1 配合을 基本으로 하여 各種 配合藥品의 種類 및 量을 變化시켜 試驗을 하였다. 同一한 配合고무의 마스터 배치를 各種 試驗用 密閉型 混合機에서 (rpm이 다름) 混合하여 Thiocure BR과 不溶性 黃과의 Bloom 및 特性을 比較 試驗하였다.

Bloom 試驗方法에 대해서는 그동안 繼續 研究를 하여 많은 發展을 했다. 配合고무 샘플을 即時(샘플고무 溫度 約 80°C) Mylar 필름을 깔고 그위에 놓고 다시 Mylar 필름으로 덮은 후

表 2. NR-1 마스터 배치 配合表

Ingredients	phr
Natural rubber (SMR- 5)	100
N-326 Carbon black	55
Zinc oxide	8
Stearic acid	1
^a Highly aromatic oil	4
^b N- (1, 3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine	1
^c Polymerized 1, 2-dihydro-2, 2, 4-trimethylquinoline	1

170

A) Sundex 790, Sun Oil Co.

B) Santoflex 13, Monsanto Polymer Products Co.

C) Flectol H, Monsanto Co.

試驗을 한다. 이렇게 한 配合고무 샘플을 가능한 한 같은 사람이 손으로 同一한 壓力으로 한번 내지 두번 누른다. 이와같이 하면 配合고무 表面에 Bloom이 나타나기 시작한다.

Bloom을 試驗하기 위해서 準備한 配合고무 샘플은 *먼지가 들어가지 않도록 되어 있는 File box에 넣어서 貯藏하면 그 안에서 Bloom이 發生한다. 貯藏後에 Bloom 發生程度는 세심한 注意를 하면서 손으로 누른 面積을 보아서 肉眼으로 判定한다. 粘着性 試驗(Tack)도 할 수가 있으며 一般적으로 이 試驗도 肉眼으로 判定하는 Bloom 等級과도 聯關性이 있다. 最近에는 Wyrough and Loser Inc.에서 光反射機 (Light Reflectometer)를 利用하여 配合고무 샘플을 손으로 누른 面積에서 Bloom 程度를 等級하는 試驗方法을 開發했다 (Pacific Scientific의 Gardner Neotec Instrument Division에서 만들은 Colorgard II Reflectometer도 있다). 光反射量은 Bloom이 發生할 수록 增加한다. 光反射量은 Bloom을 肉眼으로 判定한 等級과 聯關性이 있으며 試驗한 사람에 따른 差는 거의 없다. 配合고무의 加黃特性 比較試驗은 ASTM D-2084에 따라 Oscillating Disk Rheometer에서 하였으며 Scorch Time 比較試驗은 ASTM D-1626에 따라 Mooney Viscometer에서, 그리고 Oscillating Disk Rheometer로서도 Scorch Time을 比較試驗을 했다. 또한 Scorch 特性 試驗은 Haake Plastic Corder를 使用하여 試驗을 하였다. 이 試驗方法은 配合고무 샘플에 50gr의 荷重을 걸고 32rpm으로 回轉시키면서 121°C 및 132°C에서 Scorch Time을 測定하는 것으로서 結果는 Chart에 記錄된다. 한편 彈性試驗은 ASTM D-1054에 따라 Goodyear-Healy 方法이나 또는 Pendulum 方法으로 比較試驗 하였으며 發熱試驗은 ASTM D-623에 따라 Goodrich Flexometer로 試驗하여 比較하였다. 또한 硬度 및 引張試驗, Oven에서 熱老化後의 引張試驗, 引裂試驗(Die-C型), Demattia 引裂成長試驗, (試驗前 傷處를 번 후 成長試驗), Monsanto의 波勞試驗도 하여 比較하였다. Steel Cord와 配

합고무와의 接着試驗을 ASTM D-2229에 따라 老化前後를 試驗 比較하였다. 여기에 使用한 Steel Cord는 銅75%, 亞鉛 25%가 鍍金된 것이다. 配合고무의 混合時間 및 熱이 Bloom 生成速度에 어떤 影響을 주는지를 알아 보기 위하여 일부러 2個의 配合고무를 Banbury Mixer의 rpm을 높혀서 混合고무 排出混度を 올려서 比較試驗을 했다. 몇개의 配合고무를 選定하여 Brabender Mixer에서 다시 混合하여 混合時 熱이 Bloom 生成速度에 어떤 影響을 주는지를 試

驗하였다. 마지막으로는 天然고무 마스터 배치 (NR-1)에 各種 配合藥품을 變量한 2個의 配合고무를 Mill에서 混合(最初의 混合始作時 溫度 104℃)하여 Bloom 比較 試驗을 하였다. Mill에서 混合한 配合고무를 混合中에 溫度變化가 많아서 Bloom 試驗結果에서 差가 많이 있으나 Banbury Mixer에서 混合한 配合고무는 混合時의 溫度變化가 적어서 反復하여 Bloom 試驗을 할 수가 있으며 또한 試驗結果도 信賴할 수가 있다.

表 3. 天然고무 配合에서의 比較 (Banbury Mixer에서 混合)

Compounds	1	2	3	4	5	6
Ingredients						
NR-1 MB(表 2參照)	170.00	170.00	170.00	170.00	170.00	170.00
CBS	0.90	0.90	-	-	-	-
DCBS	-	-	0.70	0.70	0.70	0.70
IS-OT(a)	5.00	-	5.00	-	5.00	-
TBR(b)	-	5.00	-	5.00	-	5.00
Banbury final mix conditions(B Banbury)						
RPM	77	77	77	77	116	116
Dump temperature, °C	104	104	104	104	121	121
Haake plasticorder scorch-32 rpm, 50-gram batch, X5 chart						
① 121°C						
Minimum torque	33.00	33.50	34.80	33.60	35.00	31.00
Time to+2%, minutes	6.25	8.25	5.00	10.00	4.25	10.50
② 132°C						
Minimum torque	35.80	33.30	36.80	33.80	35.00	30.90
Time to+2%, minutes	1.12	1.97	0.84	2.25	0.87	2.63
Mooney scorch ③ 132°C (270°F)-ASTM D-1646						
Time to+5, minutes	8.95	11.00	10.70	17.80	9.60	17.90
Rheometer ④ 177°C (350°F)-ASTM D-2084						
Minimum torque (MI)	2.5	2.3	2.4	2.1	2.5	1.5
Scorch tS1, minutes	1.9	2.1	2.0	2.6	1.9	1.9
Time to t90, minutes	3.0	3.0	4.9	5.0	2.9	2.6
Maximum torque (Mh)	33.5	30.6	26.7	26.7	27.8	25.8
Bloom testing-reflectance measurements of fingerprint area as mixed(no additional heat history)						
Number of samples averaged	1	3	2	4	1	1
After 1 day	4.9	1.4	4.8	1.2	1.9	1.3
After 2 days	7.0	1.8	5.2	1.4	3.5	2.1
After 3 days	7.0	2.3	6.4	1.4	4.5	2.2
After 4 days	7.8	2.7	6.7	1.8	6.3	2.9
After 6 days	8.0	3.3	7.6	2.1	6.9	3.3

Additional heat history-1.5' in Brabender @ 121°C

Number of samples averaged	2.	4	1	1
After 1 day	1.3	0.8	5.2	0.9
After 2 days	1.7	1.3	6.3	1.3
After 3 days	2.4	1.3	6.9	1.6
After 4 days	2.6	1.6	7.3	2.1
After 6 days	3.1	2.4	7.5	2.9

Additional heat history-1.5' in Brabender @ 132°C

Number of samples averaged	1	4.	1	1
After 1 day	4.6	1.6	1.4	1.1
After 2 days	4.5	2.5	1.8	2.0
After 4 days	5.4	3.8	2.8	3.1
After 6 days	6.2	4.6	3.0	4.9

(a) Crystex 90 OT (Oil-treated, 80% sulfur), Stauffer Chemical Co.

(b) Thiocure BR-80% sulfur

3. 試驗結果

表 3 에 配合 고무의 比較試驗結果를 나타냈으며 이 配合 고무는 Banbury Mixer에서 混合하여 Bloom 比較試驗을 하였다. 配合 고무 1 과 2 는 새로운 加黃劑인 Thiocure BR (80% 黃) 과 20% 기름으로 處理한 不溶性 黃 (Insoluble sulfur oil treated: IS-OT) 과를 比較한 것이며 促進劑는 모두 CBS를 使用하였다. 配合 고무 3 과 4 는 促進劑 DCBS 및 IS-OT 配合 과 促進劑 DCBS 및 Thiocure BR (TBR) 配合 과 比較試驗한 것이다. 配合 고무 5 와 6 은 配合 고무 3 과 4 와 配合은 同一하나 混合溫度가 높은 것으로서 混合溫度에 따른 比較試驗을 한 것이다. 그림 1 에는 Rheometer t_{90} 과 Maximum Torque 를 나타냈을 뿐만 아니라 混合 고무 排出溫度 및 促進劑 種類別로 해서 Thiocure BR 과 IS-OT 를 比較試驗한 結果도 나타냈다. 試驗結果로는 Rheometer t_{90} 은 Thiocure BR 과 IS-OT 가 別差가 없으며 Maximum Torque 는 Thiocure BR 이 조금 낮은 것으로 나타냈다.

그림 2 는 Scorch Time 試驗結果를 나타낸 것이며 이 그림에서는 Thiocure BR 이 Scorch Time (Mooney Viscometer 및 Haake Plasticorder에서 測定) 이 IS-OT 보다 길다는 것을 알 수가 있다. 또한 Thiocure BR 이 Sulfenamide

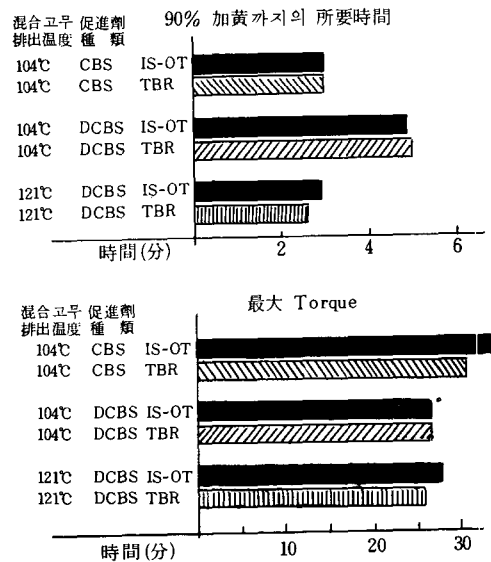


그림 1. Rheometer 試驗結果 (177°C)

促進劑 配合에서 Scorch Time 이 길으며 특히 DCBS 促進劑 配合에서는 더욱 길어진다는 것도 알 수가 있다.

한편 混合 고무 排出溫度가 높은 경우 Thiocure BR 을 配合한 경우에는 Scorch Time 이 짧아지지 않지만 IS-OT 를 配合한 경우에는 짧아진다. 여기서 高溫混合 (排出溫度가 높음) 이라고 할 때 溫度는 Y. Bin Aziz 및 C. Hepburn 은 限

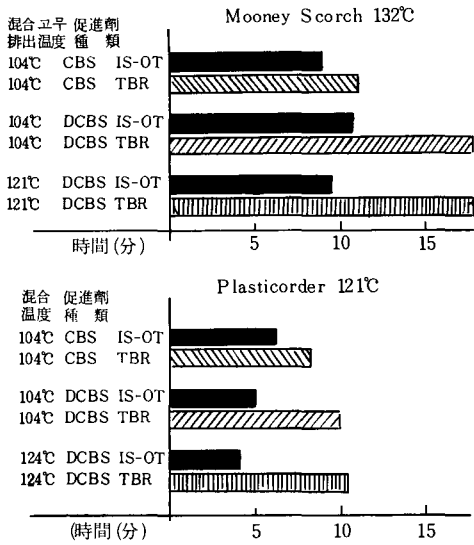


그림 2. Scorch 試驗結果 (Mooney Viscometer (132°C) 및 Haake Plasticorder (121°C))

界混合 溫度보다 約 3°C 높은 것을 의미한다고 말하고 있다. 그림 1 및 2 에서 알 수 있는 것은 Thiocure BR을 配合하므로서 加黃時間을 길게 하지 않으면서 Scorch Time을 길게 할 수 있다는 것이다. 이와같이 Thiocure BR을 配合하므로서 Scorch Time이 길어지는 것은 Bra-bender Mixer에서 比較混合 試驗에서 나타난 結果에서도 알 수가 있다. 뒤에서 또 說明은 하겠지만 Mill 混合에서는 Thiocure BR과 IS-OT 配合고무의 Scorch Time은 別差가 없는 것으로 나타났다. 그럼에도 불구하고 一般的인 資料에서는 實際로 Thiocure BR이 Scorch Time이 조금 긴 것으로 나타나 있다.

그림 3, 4, 5에는 손으로 누른 面積으로부터 光 反射率을 測定한 Bloom이 配合고무 샘플의 貯藏期間과 어떠한 關係가 있는지를 나타냈다. 그림 3에는 IS-OT와 促進劑 CBS, DCBS를 配合한 고무와 Thiocure BR과 促進劑 CBS, DCBS를 配合한 고무와 Bloom을 比較試驗한 것을 나타낸 것으로 Bloom는 Thiocure BR을 配合한 고무가 IS-OT를 配合한 고무보다 적으며 促進劑는 DCBS 配合한 고무가 CBS 配合한 고무보다 적다. 그림 4에는 混合溫度가 Bloom에 어

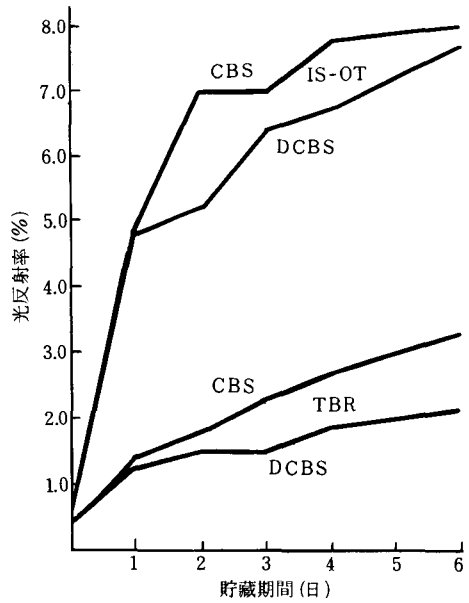


그림 3. Bloom에 대한 促進劑의 影響

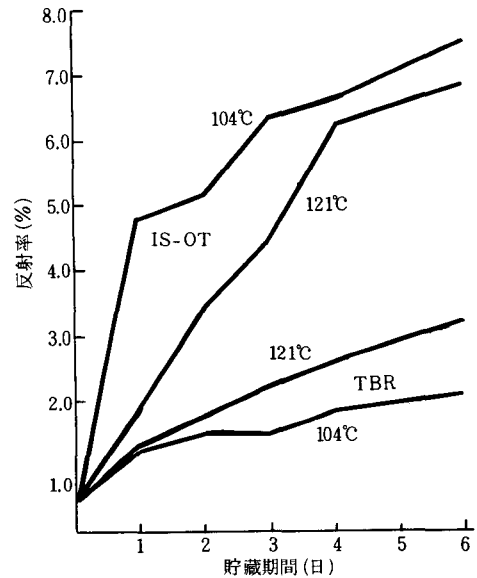


그림 4. 混合溫度가 Bloom에 미치는 影響

떠한 影響을 미치는지에 대한 것을 나타낸 것으로 IS-OT 配合한 고무는 混合溫度가 높을수록 Bloom이 적은 것으로 나와 있다. 이와같이 豫想과는 正反對로 高溫에서 混合한 配合고무가 Bloom이 적게 나온 것은 Bloom 試驗을 Reflectance meter와 같은 最新 試驗機 등을 使用하

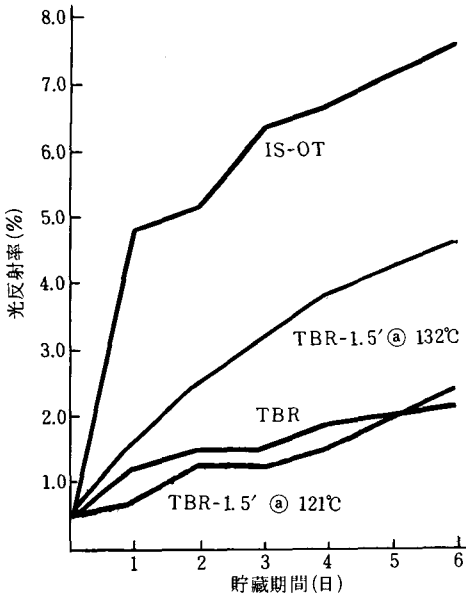


그림 5.配合한 고무에 다시 熱을 加하는 경우 이 熱이 Bloom에 미치는 影響

고는 있지만 Bloom 試驗이 어렵고 試驗結果도 差가 많다는 것을 의미하는 것이다.

表 4. 天然고무 配合에서 比較 (Mill에서 混合)

Compounds	1	2	3	4	5	6	7
Ingredients							
NR-1 MB	170.00	170.00	170.00	170.00	170.00	170.00	170.00
(a) CBS (70% active)	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29
(b) IS-OT	5.00	—	—	—	—	—	—
(c) IS-HS	—	5.00	—	—	—	5.00	5.00
(d) TBR	—	—	5.00	5.25	5.50	—	—
(e) HMT (65% active)	—	—	—	—	—	0.15	0.40
Mooney scorch @ 130°C (266°F) -ASTM D-1646 (small rotor)							
Minimum viscosity	18.0	19.0	19.0	20.0	20.0	20.0	20.0
Time to +5 (minutes)	10.3	10.0	10.2	8.7	7.7	9.4	9.0
Mooney Viscosity-ASTM D-2084							
ML 1 + 4 @ 100°C	49.5	56.0	53.5	56.0	53.5	57.5	56.0
Rheometer @ 150°C (302°F) -ASTM D-2084							
±3° arc, 100cpm, 200 range, 60-minute motor							
Minimum torque (MI)	13.0	12.8	14.0	13.6	13.8	13.8	13.8
Scorch tS2 (minutes)	3.2	3.3	3.2	3.0	2.7	3.0	2.8
Scorch tS2 (seconds)	192.0	198.0	192.0	180.0	162.0	180.0	168.0
Time to t90 (minutes)	8.8	8.7	8.2	7.8	8.0	8.2	8.3
Maximum torque (Mh)	104.0	102.6	92.0	92.4	94.2	97.6	102.6

高温混合의 경우 Thiocure BR이 Bloom이 더 많이 發生하는 것으로 알고 있으나 실제로는 IS-OT 보다 적은 것으로 나타났다. 그림5에는 이미 混合된 配合고무에 다시 熱이 加하는 경우 (例 加黃劑 投入等)에 이 熱이 Bloom에 어떠한 影響을 미치는지에 대한 것을 나타냈다. 여기서 熱을 加하는 경우란 配合된 高무를 Brabender Mixer (121°C)에서 1分30秒間 混合하는 것을 말하며 Brabender Mixer 에서(132°C) 1分 30秒間 混合하는 경우에는 Bloom 이 조금 發生하지만 Thiocure BR이 IS-OT 보다는 적다.

(1) Mill에서 混合한 配合고무의 比較

두번째로는 Thiocure BR의 變量試驗과 이 Thiocure BR에 少量의 Hexamethylenetetramine(HMT)을 追加配合하여 比較試驗을 하였다.

앞에서 試驗한 結果 Thiocure BR이 加黃速度가 조금 늦기 때문에 Thiocure BR 變量試驗에서는 增量하여 加黃速度를 빠르게 했다. 最近에는 不溶性 黃도 많은 研究를 하여 Crystex HS라는 새로운 製品을 生産하고 있다. 表 4에

타이어용 配合고무의 耐 Bloom性 向上

Rheometer (a) 175°C (347°F)-ASTM D-2084							
±3° arc, 100cpm, 200 range, 12-minute motor							
Minimum torque (MI)	16.00	13.00	12.40	13.40	14.00	12.40	13.40
Scorch tS2 (minutes)	1.00	0.90	1.10	0.90	0.90	1.10	0.95
Scorch tS2 (seconds)	60.00	54.00	66.00	54.00	54.00	66.00	57.00
Time to t90 (minutes)	2.60	2.40	2.50	2.30	2.35	2.60	2.50
Maximum torque (Mh)	99.60	97.40	87.60	89.00	90.00	92.00	98.00
Goodyear-Healy rebound-ASTM D-1054-cured t90+10' (a) 150°C							
Pendulum rebound, %	64.6	65.1	62.0	64.1	64.1	64.1	65.1
Goodrich flexometer-ASTM D-623-cured t90+10' (a) 150°C							
Heat build-up, °C	30.3	29.8	30.3	30.1	29.8	32.0	32.8
% Set	9.5	10.0	11.0	11.0	10.5	10.5	11.0
Stress-strain properties-cured t90+15' (a) 150°							
Tensile, MPa	24.2	23.4	23.5	24.5	24.1	23.1	24.1
Modulus (a) 100% E	3.4	3.5	2.9	3.1	3.2	3.2	3.2
Modulus (a) 300% E	15.5	15.2	13.6	13.8	13.7	14.2	14.8
Elongation	430.0	420.0	450.0	470.0	480.0	430.0	450.0
Shore A hardness	72.0	72.0	71.0	71.0	71.0	72.0	72.0
Stress-strain properties							
Unaged, cured t90+5' (a) 150°C							
Tensile, MPa	25.2	25.0	25.9	25.9	25.9	25.5	25.6
Modulus (a) 100% E	3.3	3.3	2.8	3.1	3.1	3.2	3.4
Modulus (a) 300% E	14.5	14.5	13.4	13.8	14.1	14.1	15.0
Elongation	470.0	460.0	500.0	500.0	490.0	490.0	460.0
Shore A hardness	72.0	71.0	70.0	71.0	71.0	70.0	72.0
Oven-aged 7days (a) 70°C-cured t90+5' (a) 150°C							
Tensile, MPa	24.7	24.5	24.6	24.9	25.4	25.2	25.2
% Change	-1.9	-1.9	-5.1	-4.0	-2.1	-1.4	-1.6
Modulus (a) 100% E	4.8	5.0	4.3	4.3	4.5	4.5	4.7
Modulus (a) 300% E	19.3	19.3	18.1	18.9	18.6	18.3	19.0
Elongation	390.0	390.0	410.0	400.0	400.0	410.0	400.0
% Change	-17.0	-15.2	-18.0	-20.0	-18.4	-16.3	-13.0
Shore A hardness	77.0	76.0	75.0	76.0	76.0	76.0	76.0
Hardness change	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	6.0	4.0
Die C tear (kN/m)							
Cured t90+5' (a) 150°C	85.1	85.5	106.5	98.1	96.1	90.2	93.9
Cured t90+15' (a) 150°C	85.3	90.5	96.8	91.6	89.1	81.1	74.6
Steel cord adhesion-ASTM D-2229- (7/2wire)							
Unaged (Newtons)							
Average 15 wires	322.0	363.0	377.0	421.0	412.0	492.0	489.0
Standard deviation	23.7	43.7	23.3	31.5	34.8	38.9	38.8
% Coverage	60.0	65.0	60.0	60.0	60.0	90.0	95.0
Oven-aged (Newtons)-72hours (a) 100°C							
Average 15 wires	322.0	385.0	303.0	287.0	223.0	298.0	322.0
Standard deviation	35.3	25.4	28.6	20.4	33.1	28.4	27.8

% Coverage	70.0	85.0	75.0	50.0	50.0	60.0	70.0
Steam-aged(Newtons) -72hours @ 120°C							
Average 15wires	399.0	504.0	478.0	500.0	516.0	509.0	422.0
Standard deviation	42.9	53.6	50.1	51.2	31.3	36.9	67.8
% Coverage	80.0	90.0	75.0	80.0	75.0	90.0	100.0
Humidity-aged(Newtons) -7days @ 80°C, 95-100% relative humidity							
Average 15wires	259.0	413.0	381.0	314.0	243.0	229.0	370.0
Standard deviation	36.7	30.2	53.6	33.5	43.6	52.0	61.5
% Coverage	40.0	70.0	65.0	50.0	30.0	35.0	55.0
Demattia cut growth(pre-cut)-cured t90+10' @ 150°C							
Length @ 100kilocycles, mm	5.0	5.7	11.7	13.0	10.3	10.7	11.7
Average kilocycles	200+	200+	118.0	136.0	195.0	154.0	118.0
Monsanto fatigue-to-failure-100% Ext., Cam14-cured t90+5' @ 150°C							
Average kilocycles to failure	66.4	70.9	105.9	104.2	89.7	87.8	85.1

(a) Poly-dispersion J(CBS) D-70, Wyrough and Loser, Inc.

(b) Crystex 90 OT(oil-treated, 80% sulfur), Stauffer Chemical Co.

(c) Crystex HS OT(oil-treated, 80% sulfur), Stauffer Chemical Co.

(d) Thiocure BR-80% sulfur

(e) Poly-dispersion SHD-65(65% hexamethylenetetramine). Wyrough and Loser, Inc.

는 Crystex HS의 變量 및 Thiocure BR와 IS-OT와의 比較試驗 結果를 나타냈다. 配合고무의 各種 試驗結果는 綜合하여 그림6~22까지 막대그림표로 나타냈다.

(2) 接着比較 試驗(Mill에서 混合)

接着用 配合 고무에서 Thiocure BR(5.25phr)과 不溶性黃(5.0phr)과를 比較試驗을 하였으며

이 경우 促進劑는 CBS 또는 DCBS를 使用하였다. 表 5에서 보는 바와 같이 모든 配合고무에는 HMT, Resorcinol, Cobalt Naphthenate, Precipitated Silica가 混合되어 있으며 比較試驗 結果는 이表 및 그림 6~22에 막대그림표로 나타냈다. 또한 그림 7~22까지는 標準配合과 接着用 配合과를 比較했다.

表 5. 接着比較試驗(mill에서 混合)

Compounds	1	2	3	4
Ingredients				
NR-1 MB	170.00	170.00	170.00	170.00
(a) Precipitated silica	10.00	10.00	10.00	10.00
Cobalt naphthenate(10.5% Co)	0.50	0.50	0.50	0.50
Resorcinol	2.50	2.50	2.50	2.50
(b) HMT(65% active)	2.30	2.30	2.30	2.30
(c) CBS(70% active)	1.29	1.29	—	—
(d) DCBS(70% active)	—	—	1.00	1.00
(e) IS-OT	5.00	—	5.00	—
(f) TBR	—	5.25	—	5.25
Mooney scorch @ 130°C (266°F)-ASTM D-1646-(small rotor)				
Minimum viscosity	25.0	26.0	24.0	25.0
Time to+5(minutes)	7.4	7.5	10.0	10.6

타이어用 配合 고무의 耐 Bloom性 向上

Mooney viscosity-ASTM- D-1646

ML 1+4 @100°C 59.5 61.5 61.0 62.5

Rheometer @ 150°C (302°F)-ASTM D-2084

±3°arc, 100cpm, 200 range, 60-minute motor

Minimum torque (MI) 14.6 14.4 14.0 15.4
 Scorch tS2 (minutes) 2.3 2.4 3.0 3.8
 Scorch tS2 (seconds) 138.0 144.0 180.0 228.0
 Time to t90 (minutes) 13.8 12.2 29.5 28.5
 Maximum torque (Mh) 130.0 113.6 110.2 94.2

Rheometer @ 175°C (347°F)-ASTM D-2084

±3°arc, 100cpm, 200 range, 12-minute motor

Minimum torque (MI) 13.80 15.60 13.80 12.80
 Scorch tS2 (minutes) 0.55 0.80 0.70 1.15
 Scorch tS2 (seconds) 33.00 48.00 42.00 69.00
 Time to t90 (minutes) 2.85 2.90 4.80 5.50
 Maximum torque (Mh) 130.00 114.00 110.00 94.00

Goodyear-Healy rebound-ASTM D-1054-cured t90+10' @ 150°C

Pendulum rebound, % 59.0 59.0 59.0 58.4

Goodrich flexometer-ASTM D-623-cured t90+10' @ 150°C

Heat build-up, °C 35.8 37.2 38.9 39.2
 % Set 7.5 10.5 10.5 14.0

Stress-strain properties-cured t90+15' @ 150°

Tensile, MPa 21.9 23.0 22.4 20.9
 Modulus @ 100% E 5.5 4.5 4.1 3.9
 Modulus @ 300% E 19.9 18.5 18.1 16.2
 Elongation 330.0 380.0 360.0 380.0
 Shore A hardness 82.0 81.0 80.0 78.0

Stress-strain properties

Unaged, curd t90+5' @ 150°C

Tensile, MPa 23.6 24.1 23.6 22.3
 Modulus @ 100% E 4.6 4.3 3.8 3.4
 Modulus @ 300% E 19.3 17.6 17.1 15.5
 Elongation 370.0 400.0 410.0 420.0
 Shore A hardness 80.0 80.0 77.0 75.0

Oven-aged 7days @ 70°C-cured t90+5' @ 150°C

Tensile, MPa 22.8 22.9 22.3 21.2
 % Change -3.8 -5.1 -5.6 -5.0
 Modulus @ 100% E 7.2 6.3 5.8 4.8
 Modulus @ 300% E 22.3 21.4 21.0 18.6
 Elongation 310.0 320.0 320.0 320.0
 % Change -16.2 -20.0 -22.0 -23.8
 Shore A hardness 81.0 82.0 81.0 81.0
 Hardness change 110 2.0 4.0 6.0

Die C tear (kw/m)

Cured t90+5' @ 150°C 56.4 105.9 67.6 81.3

Cured t90+15' @ 150°C	45.5	67.8	70.6	75.0
Steel cord adhesion-ASTM D-2229-(7/2wire)				
Unaged (Newtons)	610.0	535.0	586.0	543.0
Standard deviation	37.5	34.0	37.5	39.0
% Coverage	100.0	95.0	100.0	100.0
Oven-aged (Newtons) -72 hours @ 100°C				
Average 15 wires	498.0	481.0	482.0	457.0
Standard deviation	21.0	38.0	37.1	20.1
% Coverage	75.0	100.0	100.0	100.0
Steam-aged (Newtons) -72 hours @ 120°C				
Average 15 wires	146.0	405.0	124.0	260.0
Standard deviation	14.4	42.3	13.1	38.6
% Coverage	0.0	70.0	0.0	40.0
Humidity-aged (Newtons) -7days @ 80°C, 95-100% relative humidity				
Average 15 wires	110.0	143.0	142.0	258.0
Standard deviation	8.0	35.3	24.6	55.8
% Coverage	0.0	5.0	5.0	15.0
Demattia cut growth (pre-cut)-cured t90+10' @ 150°C				
Length @ 100kilocycles, mm	11.7	12.7	17.7	17.0
Average kilocycles	54.0	72.0	36.0	40.0
Monsanto fatigue-to-failure-100% Ext., Cam14-cured t90+5' @ 150°C				
Average kilocycles to failure	70.4	123.0	69.0	77.9

- (a) Hi-Sil 233, PPG Industries Inc.
- (b) Poly-dispersion SHD-65, Wyrough and Loser, Inc.
- (c) Poly-dispersion J(CBS)D-70, Wyrough and Loser, Inc.
- (d) Poly-dispersion J(DCBS)D-70, Wyrough and Losgr, Inc.
- (e) Crystex 90 OT (oil-treated, 80% suifur), Stauffer Chemical Co.
- (f) Thiocure BR-80% sulfur.

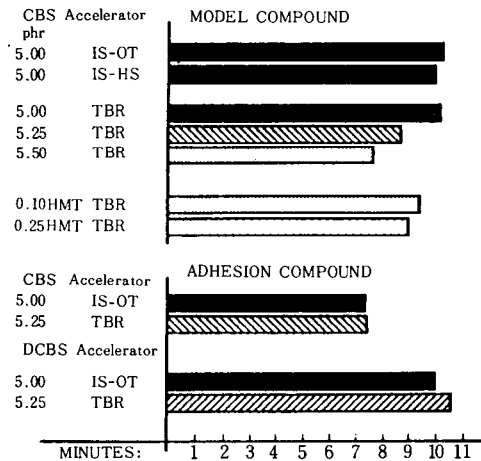


그림 6. Mooney scorch time (130°C에서 t5)

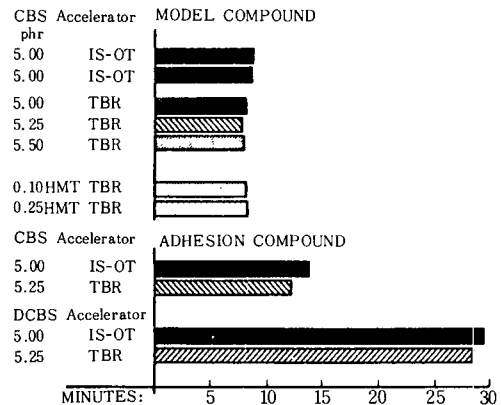


그림 7. Rheometer에서의 t90 (150°C)

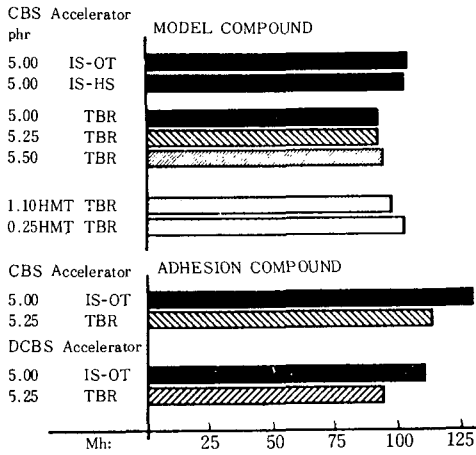


그림 8. Rheometer에서 Maximim Torque (150°C)

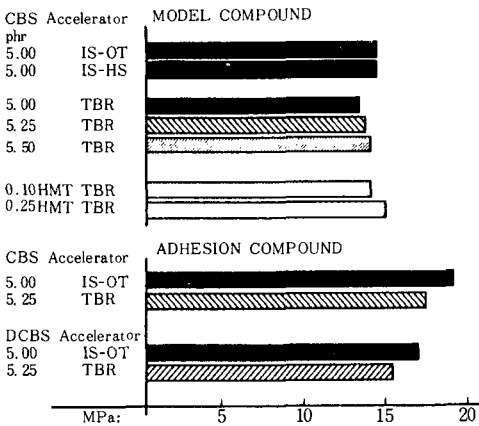


그림 9. 300% modulus

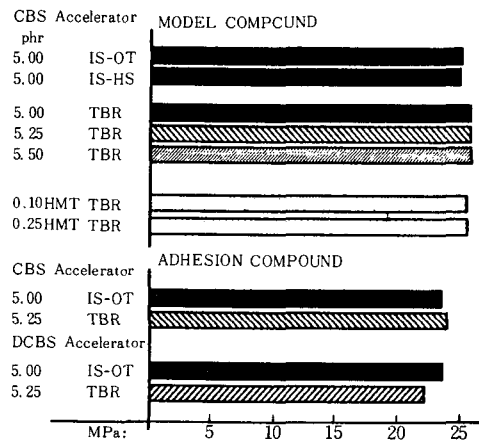


그림 10. 引張強度

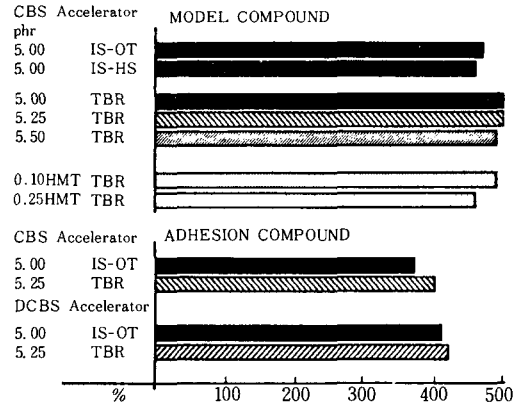


그림 11. 伸張率

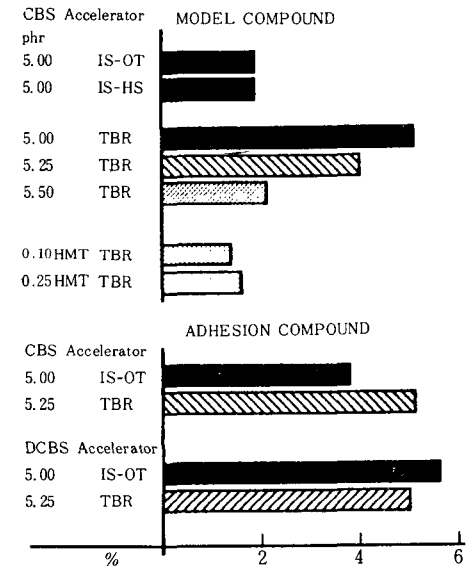


그림 12. 老化後 引張強度 低下率 (70°C에서 7日間 老化)

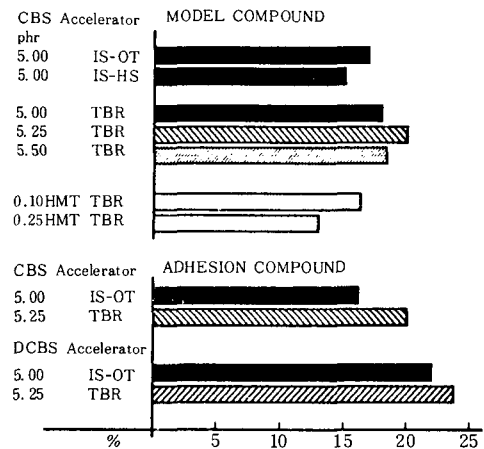


그림 13. 老化後 伸張率 低下率 (70°C에서 7日間 老化)

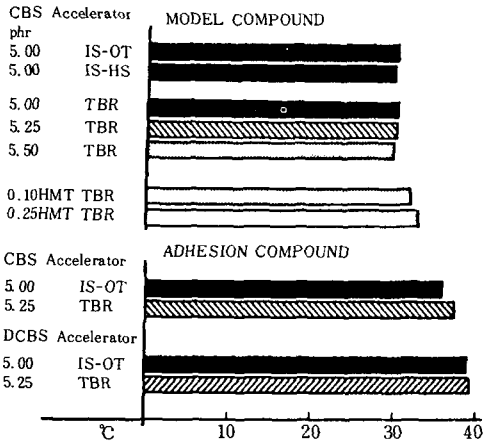


그림 14. 發熱(Goodrich Flexometer)

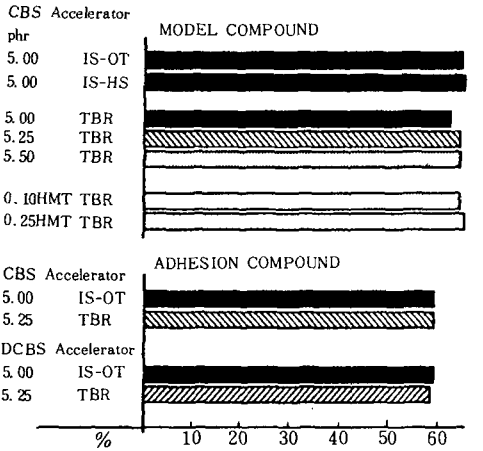


그림 15. 彈性(Goodyear-Healy Pendulum)

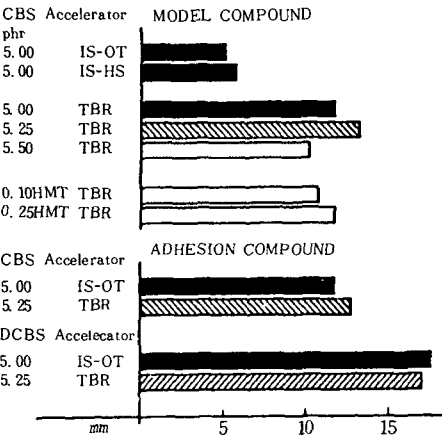


그림 16. Demattia (試驗前 傷處를 낸後 試驗) 屈曲成長(100 Kilocycle)

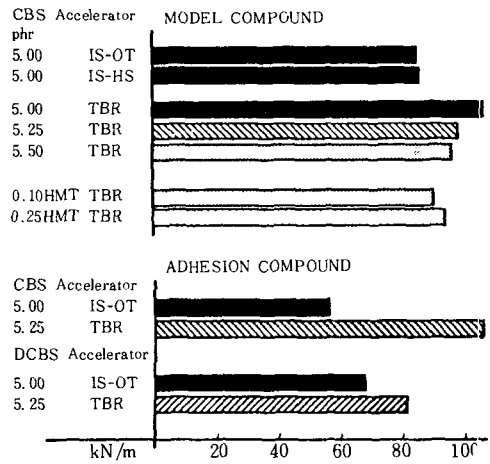


그림 17. 引裂(Die C型)

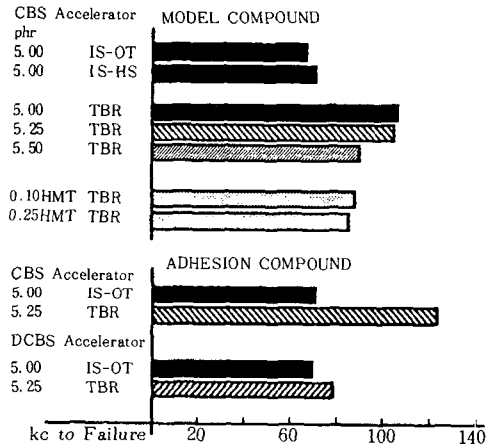


그림 18. 疲勞試驗(100% 伸張)

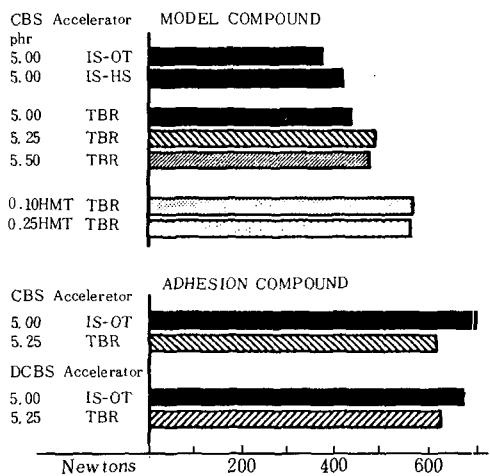


그림 19. Steel Cord와 接着力(老化前)

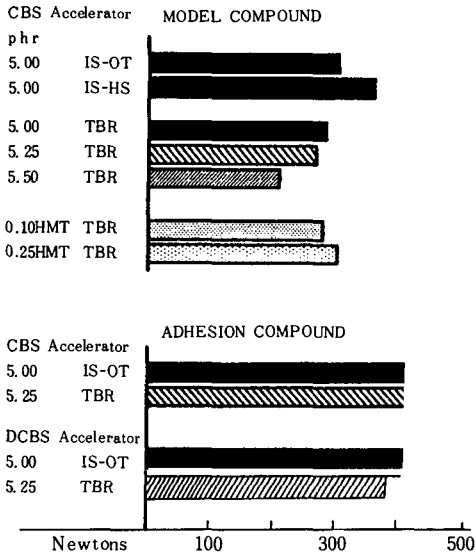


그림 20. 老化後 Steel Cord와의 接着力 (Oven老化 100°C에서 72時間)

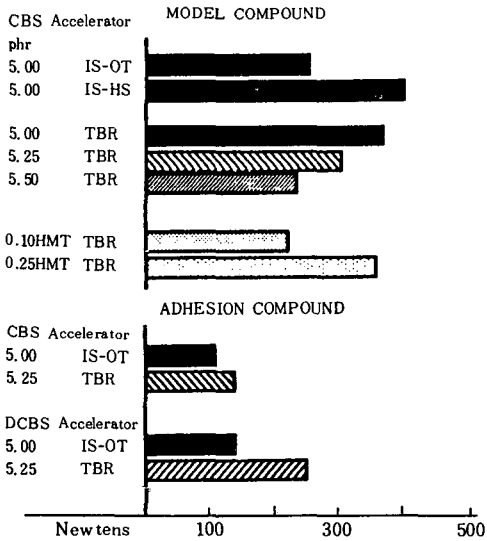


그림 21. 濕氣에서의 老化後 Steel Cord와의 接着力 (相對濕度 95~100%, 80°C에서 7日間)

막대그림표는 아래와 같이 되어 있다.

(가) 제일 위의 것은 標準天然고무 配合의 試驗結果이다(NR-1 마스터 배치에 黃 및 CBS를 配合한것).

(나) 위의 2개의 막대그림표는 2種類의 不

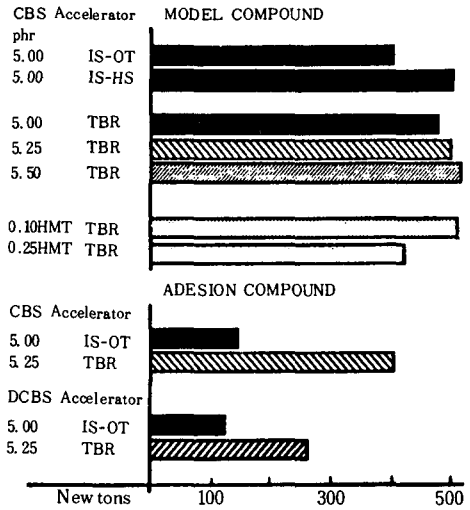


그림 22. 蒸氣에서의 老化後 Steel Cord의 接着力 (120°C에서 72時間)

溶性 黃의 試驗結果를 比較한 것이다.

(다) 다음 3개의 막대그림표는 Thiocure BR의 變量 試驗結果이다.

(라) 다음 2개의 막대그림표는 Thiocure BR 配合에 HMT를 追加 配合한 試驗結果이다.

(마) 밑의 막대그림표는 接着用 配合고무에서 Thiocure BR과 不溶性 黃과의 比較試驗한 結果이다.

그림 6~9까지는 Thiocure BR과 不溶性 黃과의 Scorch Time과 加黃速度에 대한 比較 試驗結果를 나타낸 것이다. 고무를 Banbury나 또는 Brabender mixer에서 混合하는 경우 Thiocure BR을 配合하는 것이 Scorch Time이 길어서 좋으며 그림 6에서는 나타나지 않았지만 고무를 Mill에서 混合하는 경우에도 Thiocure BR을 配合하므로써 Mill 混合時 溫度變化에 따른 問題點도 解決할 수가 있다. 그림 7에서는 Thiocure BR을 配合함으로써 不溶性 黃을 配合한 것보다도 90% 加黃까지 所要되는 時間(t₉₀)이 같거나 짧다는 것을 알 수가 있다. 그러나 Thiocure BR을 配合함으로써 Rheometer에서의 Maximum Torque나(그림 8 參照)나 Modulus(그림 9 參照)는 不溶性 黃보다는 조금 낮은 것으로 나타냈다. 그러나 HMT를 追加로 配

습함으로써 Modulus 및 Maximum Torque를 올릴수 있을 뿐만 아니라 Thiocure BR을增量함으로써 解決 할 수가 있다. 위와 같은 事實로서 우리들은 配合고무의 加黃速度를 配合劑의 調整으로서 할 수 있다는 것을 알 수 있다. 다른 試驗結果는 그림 10~22까지 나타냈으나 加黃速度를 調整할 必要는 없었다. 그림에서는 Thiocure BR 配合고무가 不溶性 黃을 配合한 고무와 比較하여 引張強度(그림 10參照), 伸張率(그림 11參照), 老化(그림 12-13參照), 發熱(그림 14參照), Pendulum 彈性(그림 15參照), Demattia 屈曲 成長(그림 16參照) 性能에서 거의 같은 것을 알 수가 있다. 오히려 Thiocure BR 配合고무가 引裂(Die C型)(그림 17參照) 및 Monsanto 疲勞試驗(그림 16參照) 性能에서 거의 같은 것을 알 수가 있다. 오히려 Thiocure BR 配合고무가 引裂(Die C型)(그림 17參照) 및 Monsanto 疲勞試驗(그림 18參照)에서는 良好한 것으로 나타났다. 또 Steel Cord와의 老化前後 接着力은 Thiocure BR과 不溶性 黃과 別差가 없었다(그림 19, 20參照). 그러나 Thiocure BR이 濕氣 및 蒸氣老化後에서 接着力은 不溶性 黃보다 良好한 것으로 나타났다(그림 21, 22參照). 또한 不溶性 黃인 IS-HS를 配合하면 不溶性 黃인 IS-OT 보다 Steel Cord와의 接着力이 向上된다. 특히 Thiocure BR 配合고무는 蒸氣老化後의 Steel Cord와의 接着力이 不溶性 黃보다(IS-OT) 優秀하다(그림 22參照).

4. 結 論

새로운 加黃劑인 Thiocure BR을 天然고무에 配合함으로써 Scorch Time이 길어져서 加工性이 良好해 진다. Thiocure BR과 不溶性 黃과의 Bloom을 比較해 보면 Thiocure BR은 黃分子鎖가 安定되어 있어서 可溶性 黃으로 轉換하지 않으며 또한 Thiocure BR은 高温에서 混合時 또는 混合된 配合고무에 다시 加黃劑를 投入하여 熱이 發生할 경우에 使用하여도 不溶性 黃보다도 Bloom이 적다. 또한 Thiocure BR은

耐Bloom性を 向上시켜 주고 Scorch Time이 길어 加工性이 좋다. 이와같이 Thiocure BR을 配合함으로써 耐 Bloom性 및 加工性이 向上됨에 따라 Calender 作業時 Calender Roll의 速度를 增加시킬 수 있으며 이 경우에도 Bloom이 增加하지 않는다. 따라서 Thiocure BR을 各配合 種類別, 各工場別로 變量 使用함으로써 生産性を 向上시킬 수가 있다. 또한 Thiocure BR은 Scorch에 安全함으로 使用하는 사람들은 Scorch 防止劑의 量을 줄일 수가 있으므로 原價節減을 할 수가 있다. Thiocure BR을 Steel Cord와의 接着用 配合고무에 使用함으로써 蒸氣老化後의 接着力이 不溶性 黃보다 良好한 試驗結果는 豫想하지 않았던 플러스 結果이었다. Thiocure BR 配合고무가 濕氣老化後의 Steel Cord와의 接着力이 不溶性 黃보다도 良好한 것으로 볼 때 이 Thiocure BR이 濕氣로 因한 接着力 低下를 防止하는 어떤 役割을 하는 것으로 推定하고 있다. 아직도 Thiocure BR을 開發中인 것으로 생각할른지도 모르지만 여기에서 試驗한 結果를 볼 때 現實的으로 使用할 수 있는 藥品인 것을 알 수가 있다. 또한 이 試驗結果에서 不溶性 黃代身에 Thiocure BR을 使用할 수 있다는 것이 아니고 이 Thiocure BR은 別個의 새로운 加黃劑라는 것을 알 수가 있다. Thiocure BR은 Scorch 및 Rheometer 試驗結果를 分析해 볼 때 加黃메카니즘이 不溶性 黃과는 다른 것을 알 수가 있다. Thiocure BR을 配合時 加黃速度가 맞지 않는 경우에는 미리 加黃速度를 맞추기 위해서는 Thiocure BR의 增量 等配合를 調整하여야 된다. 특히 重要하게 分析檢討하여야 할 點은 Thiocure BR이 새로운 加黃劑로서 價値가 있어서 各種 配合고무에 使用할 것인지 아닌지를 決定하는 일이다.

參 考 文 獻

1. A. S. Kuzminstii, L. S. Feldsteim and S. A. Reitlinger, "Rubber Chemistry and Technology", Volume 35, page 147 (1962).

2. W. J. McKnight and A. V. Tobolsky, "Elemental Sulfur, Chemistry and Physics", Chapter 5, B. Meyer, Interscience, New York.
3. Stauffer Chemical Co. product report No. 827T.
4. Y. Bin Aziz and C. Hepburn, Journal of the Rubber Research Institute of Malaysia, Volume 27(2), pages 57~67 (1979).

學會誌 合本 案内

本學會에서는 會員여러분의 便宜와 永久保存을 위하여 韓國고무技術의 學術文献의 集大成이며 發展史인 本學會誌를 創刊號부터 1984년까지 發刊된 모든 刊行誌를 이번 에 아래와 같이 全七卷으로 合本(布크로스洋裝) 販賣하오니 필요하신 分께서는 本學會로 連絡주시기 바랍니다. (☎ (02)266-7229)

1. 合本區分 第1卷 Vol. 1~Vol. 5 (1966年~1970年) 總 6冊
第2卷 Vol. 6~Vol. 8 (1971年~1973年) 總 6冊
第3卷 Vol. 9~Vol. 11 (1974年~1976年) 總 6冊
第4卷 Vol. 12~Vol. 13 (1977年~1978年) 總 8冊
第5卷 Vol. 14~Vol. 15 (1979年~1980年) 總 8冊
第6卷 Vol. 16~Vol. 17 (1981年~1982年) 總 8冊
第7卷 Vol. 18~Vol. 19 (1983年~1984年) 總 8冊
2. 合本販價 各 20,000원
3. 지난號販價 Vol. 1~Vol. 11의 각호 各 4,000원
Vol. 12~Vol. 22의 각호 各 3,000원