

# 1990年代 고무産業에 대한 고무藥品の 動向

William F. Helt

## I. 서 론

역사적으로 고무산업은 매우 보수적인 산업으로 표현되어져 왔으며 그 결과 느린 속도로 변화해 왔다. 고무산업에 종사하는 대다수의 사람은 더 이상 고무산업이 느리게 변화하고 있다는데 동의하지 않을 것이다.

더 나은 수요과 공급의 균형, 규모의 경제를 얻기 위해 강화된 노력, 전세계적으로 효율적 경쟁을 위한 규모의 세계화 등과 같은 지정학적인 동향등으로 현재 고무산업은 과거보다도 더 빠르게 변화하고 있으며 미래에는 현재보다도 더 빠른 속도로 변화가 일어날 것으로 예상된다.

Table 1에 요약되어 있듯이, 타이어 시장과 일반 고무부품 시장에서는 시장에서 요구되는 기대를 만족시키기 위해 빠르고 효과적인 변화를 필요로 하는 몇가지 동향이 있다.

이러한 고무 산업의 동향에 의해 요약된 목표들은 Table 2에 열거된 세가지 특정한 기술의 필요성으로

Table 1. Rubber industry trends

Tire industry	General rubber products
Environmental friendly	Environmental friendly
Materials/Processes/Products	Materials/Processes/Products
Expansion of radial technology	Higher service temperature
Across all tire types	Longer service life
Longer tire service life	Improved processing Methods
Improved tire designs	

해석될 수 있으며 Table 2는 원료 공급자와 제품 기술자/개발기술자 간에 긴밀한 작업 동반자개념으로 표현될 수 있다.

환경의 정화와 그것과 이어지는 고객과 종업원의 건강 및 안전문제는 전세계적으로 고무산업이 당면한 주요한 문제들이다. 이러한 문제들에 대한 관심은 타국정부의 환경규제 뿐만 아니라 자국내의 산업에서도 증가되고 있다. 현재 이러한 문제에 대한 고무산업의 대부분의 노력은 고무와 관련된 제품의 사용.

Manager, Marketing Technical Service  
Rubber & Process Chemicals Division  
Monsanto Company

Table 2. Rubber industry technology needs

-Environmentally safe materials -Enhanced rubber product performance -Improved production efficiencies
--

보관, 제조상에서 발생하는 *N*-nitrosamine의 생성을 없애는 것이 초점이 모아지고 있다.

*N*-Nitrosamine은 dimethylamine과 같은 2차 아민이 예를 들어 salt bath curing상 발견되는 nitrite, nitrate, 또는 가솔린 추진량에서 발생하는 대기중 NO<sub>2</sub>를 포함하는 여러 종류의 질소화합물과 반응할때 만들어진다.

현재 규제기준은 독일에서 처음으로 12종류의 *N*-nitrosamine들의 대해 법제화가 되었으며 고무산업에서 널리 이용되는 di-*n*-butylamine, diethylamine, di-isopropylamine, dimethylamine, morpholine으로 2차 아민으로부터 유도된 것이다.

그 결과 고무 업계에서는 고무 제품의 제조, 사용중에 *N*-nitrosamine의 형성을 유도할 수 있는 원료의 사용을 대체하는 program에 착수하게 되었다.

Table 3에서 나타나 있듯이 현재 널리 사용되고 있는 가황제 및 가류제를 위한 몇가지 제품이 나와 있다.

CBS, TBBS, DIBS, DCBS을 포함하는 sulfenamide계의 가황촉진제가 가공안정성, 가황속도, 물리적 성질의 향상면에서 가장 좋은 점을 제공해 주므로 현재 전체 고무산업의 약75%에 가깝게 널리 사용되고 있다.

이중 MBS, DIBS, DCBS와 같은 계통의 가황촉진제는 긴 가공 안정성, 느린 가황속도 등의 물성을 나타내며 여러가지 면에서의 최적 성능을 위한 특성의 조합이 요구되는 steel skim compound와 같은 특별한 용도에 사용되고 있다. 1991년 중반 Monsanto사는 2차 아민을 포함치 않을 Santocure TBSI 라고 하는 새로운 가황촉진제를 개발 상용화했는데 이것은 MBS, DIBS, DCBS와 같은 2차 아민계통의 가황촉

Table 3. Classification of existing compounding ingredients for susceptibility to *N*-nitrosamine formation susceptible to *N*-nitrosamine

Ingredient	Formation
Primary accelerators	
Sulfenamides	
CBS, TBBS	No
MBS, DIBS	Yes
DCBS	?
Thiazoles	
MBT, MBTS	No
Secondary accelerators	
Thiurams(e. g. TMTM)	Yes
Dithiocarbamates(e. g. ZMDC)	Yes
Guanidines(e. g. DPG)	No
Age resistors	
Thiurams(e. g. TMTD)	Yes
Dithioamines(e. g. DTDM)	Yes
Thiocarbamyl-sulfenamides (e. g. OTOS)	Yes

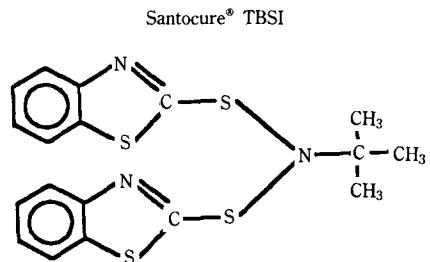


Fig. 1. *N*-*t*-Butyl-2-benzothiazole sulfenimide.

진제가 제공하는 긴 가공 안정성, 느린 가황속도, 적절한 물리적 특성을 제공해 준다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이, 이 가황촉진제는 reversion resistance을 향상시키며 고무제품의 내구성 및 성능의 필요한 여러 중요한 성질등을 향상 시켜준다.

TMTM이나 ZMDC와 같은 2차 촉진제의 대체는 고무약품의 제조업자 및 산업에 있어서 하나의 커다란 과제를 제공해 준다.

Monsanto사는 이러한 기존의 약품을 이용하여 단

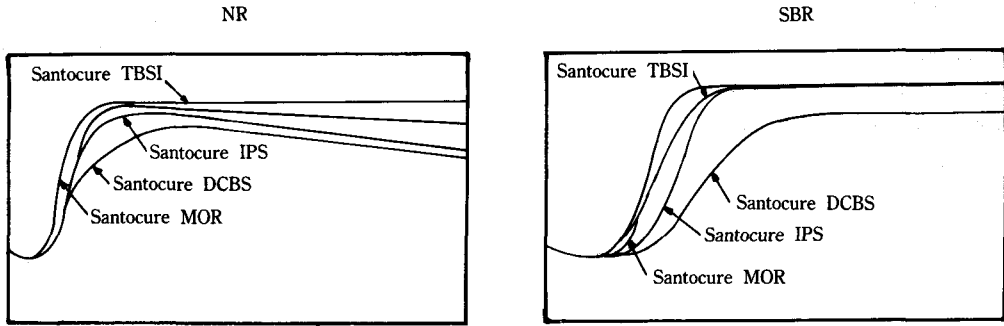


Fig. 2. Santocure® TBSI versus secondary amine sulfenamides.

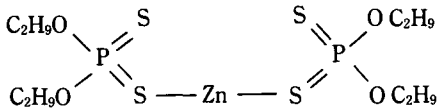


Fig. 3. Zinc, o, o-di-*n*-butyl-phosphorodithioate.

기적으로 접근하여 대체하는 방법과 가격적인 효과를 얻을 수 있는 신제품을 개발하는 장기적인 연구 개발 계획을 추진함으로써 이러한 과제를 풀어 나가려고 노력하고 있다.

이러한 초기의 결과로서 TMTD를 대체하는 Zinc phosphorodithioate계의 촉진제인 Vocol®의 발명을 예로 들 수 있다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 Vocol(ZBTP)은 2차 촉진제인 TMTD와 비교 했을때 가공안정성과 가황 속도의 향상면에서 비슷한 결과를 제공해 준다.

Fig. 5에서 특히 가황 온도가 높아졌을때 reversion resistance에 매우 큰 효과를 볼 수 있다.

고무 산업의 기술적 요구의 두번째 사항은 증가되는 시장욕구를 만족시키는 고무제품의 성능을 향상시키는 것이다. 이러한 것을 위해 기술적 초점이 되는 부분은 다음의 3가지로 나누어 볼 수 있다.

1) 타이어에서 rolling resistance을 향상시키기 위해 hysteresis를 줄이는 것과 일반고무제품에서 heat build-up을 줄이는 것

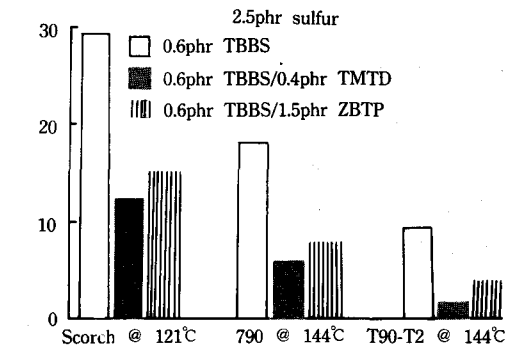


Fig. 4. Non sec-amine cure systems for NR cure properties.

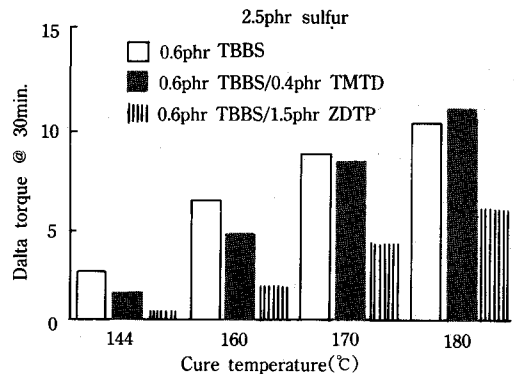


Fig. 5. Non sec-amine cure systems for NR reversion resistance.

- 2) 산화나 오존의 영향을 인한 노화를 줄임으로 장기적으로 내구성을 향상시키는 것
- 3) 일관된 성능을 제공키 위한 사용기간중 제품

물성의 유지

Hysteresis와 heat build-up을 줄이려는 노력은 3~4년전 용액의 중합공정과 충전제 종류의 변형과 농도의 조절을 통하여 만들어진 engineered polymer가 소개되면서 실현되었다. 그러나 더욱 더 줄일 수 있는 연구를 필요로 하고 있다. Monsanto사는 현재 hysteresis를 줄이는 연구를 진행하고 있으며 Fig. 6에서 보는 바와 같이 가교밀도와 가교형태과 관계가 있다고 여겨진다.

고무제품의 사용기간 동안 제품의 물성유지는 열 및 열적산화 조건하에서 완전한 가황구조를 유지시키는 것과 직접적인 관계가 있다. 역사적으로 이것은 훨씬 효과적인 가황 체계를 이용하여 가교구조에서 황의 양을 줄임으로써 이루어져 왔다. 그러나 고무 화합물의 여러가지 많은 변화로 fatigue tear resistance와 같은 성능상 특징이 상충적으로 변화하는 경우가 생긴다.

Monsanto사는 이러한 것은 없애기 위해 Duralink-HTS(D-HTS)를 개발하였다.

D-HTS는 hybrid crosslink를 형성시키는 물질로

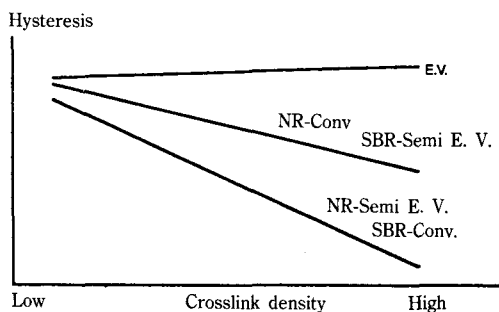


Fig. 6. Effect of crosslink density and crosslink type.

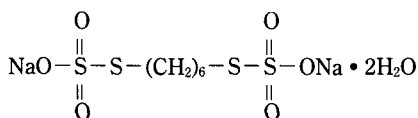


Fig. 7. Hexamethylene-1,6-bis-thiousulfate disodium salt, dihydrate.

sulfur와 Carbon 원자를 포함하고 있다. 그리고 sulfur/촉진제/D-HTS의 함유율을 조절함으로 fatigue과 같은 다른 여러 성능의 향상과 아울러 reversion resistance의 향상도 얻을 수 있으며 Fig. 8, 9에서 보듯이 고무의 사용기간을 통하여 더욱 일관된 제품의 성능을 제공해 준다.

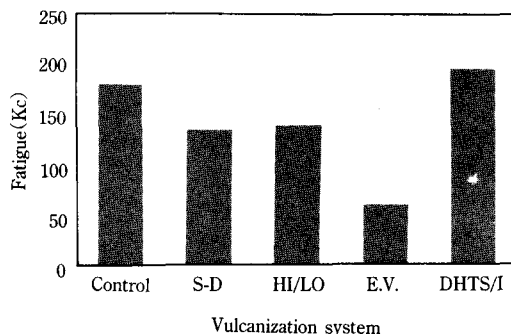


Fig. 8. Reversion resistance.

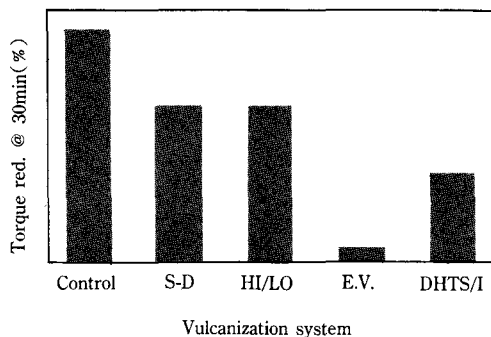


Fig. 9. Fatigue resistance.

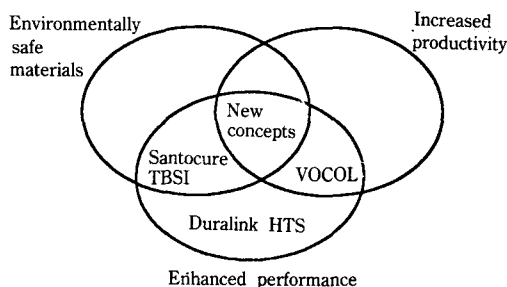


Fig. 10. Technology and product development directions.

고무산업은 1990년대 시장에서의 요구되는 기대를 보다 잘 수요하기 위해 여러가지 많은 과제를 당면하고 있다.

이러한 과제는 장기적으로 사용이 가능하며 일관된 성능을 유지하고 제조 및 사용시 환경상의 문제가 없는 고무제품을 공급함과 아울러 고무산업의 국제적 규모화, 경쟁력 강화, 합리화 등의 효과를 조정하는

것등을 포함한다. 과거에 Monsanto사는 이러한 고무산업에 도움을 주고 제품의 성능을 향상시키는 약품 및 기술을 발전시키는데 선도자로 인정받아 왔다.

Santocure TBSI, Duralink HTS와 같은 최근의 새로운 제품의 소개는 앞으로 고무산업의 많은 과제를 풀어주는데 큰 공헌을 하고 있는 Monsanto사의 일관된 노력을 입증하는 것이다.