

고무加黃體의 架橋構造研究

白 南 哲※

1. 서 론

加黃體의 物理的性質이 架橋結合度(degree of cross-linking)와 깊은 關聯性을 가지고 있다는 事實은 잘 알려져 있다.

天然고무만을 使用하던 時代에 黃을 唯一한 架橋劑로 삼았던 때와는 달리 여러종류의 새로운 合成고무가 登場하였으며 이에 對應하는 새로운 架橋劑에 의한 加黃方法이 發見됨으로서 새로운 形態의 架橋構造를 가진 加黃體들이 만들어 지고 있다. 또한 興味있는 事實은 同一彈性體를 가지고도 加黃系를 달리 하므로서 架橋구조가 달라지며 따라서 加黃體의 物理的特性을 調節할 수가 있으며 架橋結合도를 조절하므로서 더욱 加黃體의 特性을 願하는 方法으로 誘導할 수가 있다.

架橋도에 크게 영향을 받는 物理的性質을 생각하여 보기로 한다.

架橋結合도의 程度에 따라 加黃體의 物性値는 廣範圍하게 나타난다. 즉 加黃이 훨씬 未達이거나 또는 過度하게 이루어졌을 때에는 引張強度는 떨어진다. 引張強度는 最大인장강도 일때 보다 상당히 낮은 架橋密度일 때에 最大인열抵抗値를 나타낸다.

耐摩耗性은 架橋結合도가 낮을 때 보다도 過度하게 이루어졌을 때에 보다더 크게 나타난다.

反發彈性(resilience), 動的댐핑(dynamic damping) 및 피로균열(fatigue cracking)등은 架橋도가 높아질수록 어느程度 改善된다.

Set 性質 즉, 永久伸張늘음率 및 永久壓縮줄음率은

*慶熙大學校 工科大學

架橋도가 커질수록 낮아진다.

切斷時의 伸張率은 架橋도가 函數가 되며 製品 종류에 따라서 덜 架橋되었을 때가 有利한 경우가 있고 또는 過架橋時가 보다더 좋을 때가 있다. 예를 들면 고무줄은 덜 架橋되었을 때가 좋으며 높은 伸張率이 不必要하고 最高의 引張스트레스를 원할 때에는 약간 過架橋된 것이 좋다.

耐老化性은 지나치게 未加黃일때나 過加黃일 때에는 좋지 못하며 最適加黃狀態일 때에 가장 좋다.

피로저항(fatigue resistance)에 對한 De Mattia 試驗結果는 架橋密度에 따라 크게 左右되는 것을 알 수가 있다.

過度하게 架橋된 加黃體의 疲勞抵抗은 試驗에서 急下降함을 나타내었다.

天然고무加黃體의 靜的 耐오존試驗結果를 보면 架橋結合密度는 耐오존性에 영향을 미치지 못하는 것으로 보인다. 그러나 甚하게 過加黃된 SBR 은 오히려 耐오존性이 좋아진다고 한다.

다음으로 架橋結合도에 따라 變하는 고무加黃體의 가장 重要한 力學的性質의 몇가지에 對하여 알아보기로 한다.

未加黃 고무彈性體의 各各의 고무分子鎖는 勿論 架橋結合이 이루어지지 않고 있으며 高溫에서는 分子鎖가 어느程度 自由롭게 運動하는 다시 말하면 마이크로브라운運動을 하는 可塑性物質(plastic material)이라고 말할 수가 있다. 可塑性 限界內에서는 이 彈性體는 力學的으로나 熱力學的으로 不可逆의인 뉴우튼의 흐름을 나타내며 이 物體에 加하여 지는 힘에 對하여 큰 抵抗을 나타내지 못하게 된다. 이때에는 모듈러스는 극히 적은 것이다. 모듈러스(modulus)란 “物質을 變形시키는

에 必要한 힘"을 말하는 것으로서 "所定の伸張率에서의 引張스트레스"를 가지고 나타낸다.

加黃工程을 통하여 架橋結合된 個個의 分子鎖는 그의 數가 많을 수록 즉 架橋結合度가 클수록 이 物體를 變形하는데 所要되는 힘이 커지며 또한 이 加黃體의 剛性(rigidity)이 커지는 것이다.

도틀러스, 즉 所定伸張률에서의 引張스트레스는 變質的으로 形成된 架橋結合의 數, 즉 "加黃度 또는 架橋結合度"에 比例한다. 따라서 所定伸張률에서의 引張스트레스 및 架橋結合度間의 相互關係는 다음의 式으로 나타낼 수가 있다.

$$f = pRTA_0^{-1}M_c^{-1}(\lambda - \lambda^{-2})$$

여기서 f (架橋結合密度) = (所定伸張率에서의 引張強度) 架橋結合度가 加黃體의 物理的性質에 미치는 影響을 具體的으로 記述하면 다음과 같다.

i) 현저하게 영향을 받는 성질

- ㄱ) 引張스트레스
- ㄴ) 절단시의 신장율
- ㄷ) 고온에서의 反發彈性
- ㄹ) 고온에서의 動力學的 담핑
- ㅁ) 인열저항
- ㅂ) 永久伸張 및 壓縮變化率
- ㅅ) 피로저항(熱蓄積)
- ㅇ) 耐팽윤성 (swelling resistance)

ii) 덜 영향을 받는 성질

- ㄱ) 引張강도
- ㄴ) 상온에서의 反발탄성
- ㄷ) 耐마모성
- ㄹ) 가스투과성
- ㅁ) 저온可撓性
- ㅂ) 전기저항性

以上은 架橋結合度를 對象으로 하였을 때의 影響을 考察한 것이며 架橋構造上으로 보았을 때의 一例를 들면 다음과 같다. 즉 炭素炭素 또는 monothioether, $-C-S-C-$ 의 짧은 架橋구조 일때에 가장 適合한 加黃體의 物理的性質은

- ㄱ) 永久伸張 및 壓縮變化率
- ㄴ) 熱安定性
- ㄷ) 過加黃에 의한 耐解重合

또한 多黃化合物로서 黃에 의하여 架橋가 길 때에 즉 $-C-S_x-C-$ 일때에는,

- ㄱ) 引張강도
- ㄴ) 反발탄성(天然 고무)
- ㄷ) 내마모성

ㄹ) 피로균열 (fatigue cracking)

을 들 수가 있다.

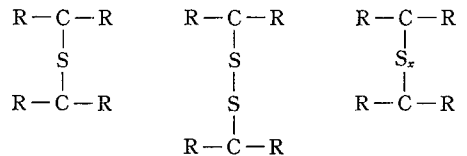
지금까지 言及한 內容을 간단하게 要約한다면 加黃體의 物理的 및 力學的性質은 架橋結合度(架橋密度) 및 架橋構造에 따라 크게 영향을 받는다는 事實이다. 이 外에도 架橋의 位置나 型에 따르는 架橋分布의 영향을 들 수가 있으며 如何間에 이 分野에 關하여는 많은 研究가 進展되었고 또한 아직도 行하여 지고 있으나 많은 問題點들을 남겨놓고 있다.

本稿에서는 앞으로 架橋劑의 特性에 依한 架橋構造를 考察하고 架橋密度의 測定方法등에 對하여도 考察하여 보기로 한다.

2. 架橋構造

i) 黃 및 加黃促進劑를 使用하였을 때의 架橋結合構造

黃加黃系에서 우리가 얻을 수 있는 加黃구조는 다음과 같다.



monothioether dithioether polythioether

이들은 주로 디엔系고무에 있어서의 黃-促進劑系에서 얻을 수 있는 架橋構造로서 添加된 黃의 配合量, 加黃促進劑나 促進助劑의 종류 및 量, 加黃溫度 및 時間 등에 따라 變化한다.

例를 들면 (III)式과 같은 $R-S_x-R$ 구조에 있어서 2-methylpent-2-ene, 黃, ZnO 및 PZ(zinc dimethyldithio carbamate)의 加黃系에서 100°C로 長時間 加熱하였을 때에 $-S_x-$ 의 x 의 값은 다음과 같다.

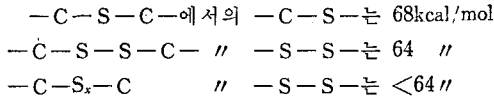
가열시간	x 의 평균값
2.5 시간	4.6
25 시간	3.7
250 시간	3.2

즉, 黃의 量이 많고 促進劑 D를 配合 하였을 때에는 주로 $-S_x-$ 구조의 多黃化 結合이 이루어지며, 黃量을 적게 하고 加黃促進劑를 多量配合하면 주로 $-S-S-$ 인 dithioether 구조, 無黃으로 촉진제 TT를 쓰면 주로

-S- 즉 monothioether 결합을 하게 된다.

이들의 구조를 한 加黃體의 熱的安定性은 結合 原子間的 結合에너지를 가지고 말 할 수 있으므로 이 수치로 耐熱老化性을 알 수가 있다.

결합에너지는 다음과 같다.



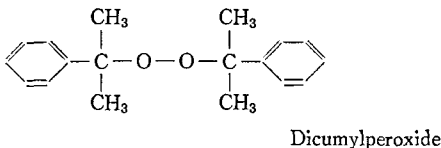
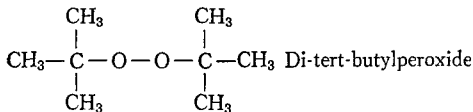
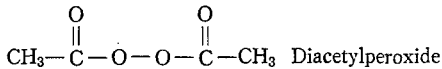
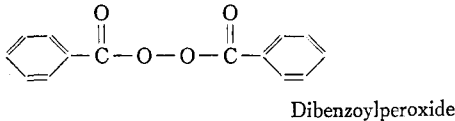
有機過酸化物에 의한 架橋結合구조는 $\begin{array}{c} R-C-R \\ | \\ R-C-R \end{array}$ 이며 -C-C- 결합을 形成하고 있어 이것의 結合에너지는 84kcal/mol 이다.

ii) 有機過酸化物에 의한 架橋構造

고무에 使用되는 有機過酸化物은 보통 BPO(benzoyl peroxide), 또는 DCP(dicumyl peroxide)이다. 勿論 이들 外에도 10餘種의 고무에 쓸수있는 過酸化物들이 있다.

유기과산화물은 化學구조上 크게 두가지로 나눈다. 즉 BPO나 Dicumylperoxide와 같이 카르복시酸基를 含有

($\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-O \end{array}$)하고 있는것과 없는 것의 두가지 이다.



이 두가지 말고도 混合型, 또는 重合型등이 있다. 이들의 구조상의 差異로 인한 效果面에서 主作用을 要約하여 보던 다음과 같다.

ㄱ) 카르복시基를 갖고있는 과산화물 酸에 대한 感度가 낮다.

分解온도가 낮음.

카아본블랙을 配合하였을 때에는 無效인.

ㄴ) 카르복시基가 없는 과산화물

酸에 대한 感度가 큼

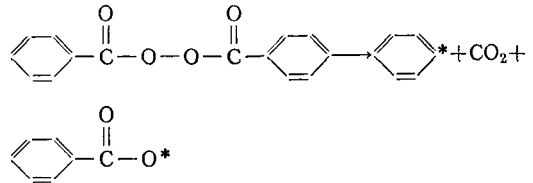
分解온도가 높다.

카르복시基를 가지고 있는 과산화물 보다 酸素에 대한 感度가 덜하다.

有機過酸化物에 對한 이야기는 그만하고 셀리콘고무에서의 유기과산화물의 化學的効果과 架橋구조를 살펴보기로 한다.

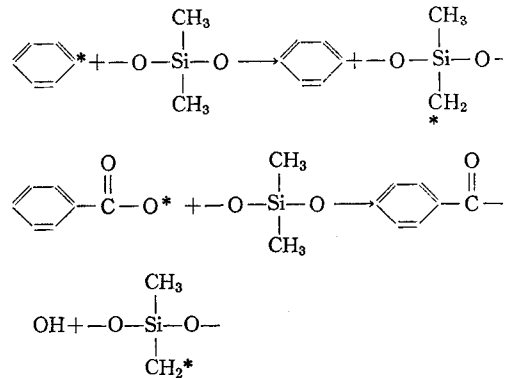
다음式들에서 보는바와 같이 셀리콘고무에서의 反應은 Si 原子에 붙어있는 메틸基의 水素原子가 떨어져 나가므로 생기는 라디칼이 同一한 메카니즘으로 이루어진 인접한 라디칼과 結合하여 架橋가 生成된다고 보고 있다.

과산화물이 熱등으로 均等分裂하여 라디칼이 생긴다

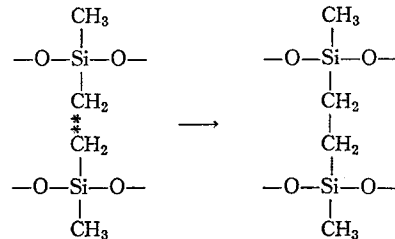


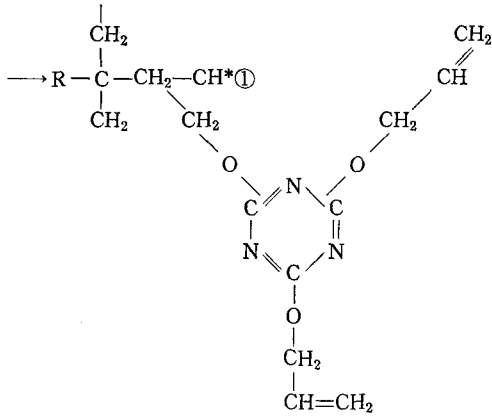
이때에 BPO대신에 di-tert-butyl peroxide, 또는 dicumyl peroxide를 쓰면 acetone, acetophenone, tert-butoxy 或은 cumyloxy 基들이 생긴다.

아래式은 페닐라디칼이 폴리실록산의 메틸基에 있는 水素原子를 빼앗아 라디칼이 메틸렌基로 옮겨간 狀態를 나타낸다.



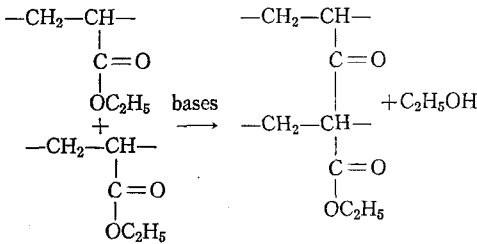
다음은 위에서 생긴 라디칼이 서로 結合한 상태이다.



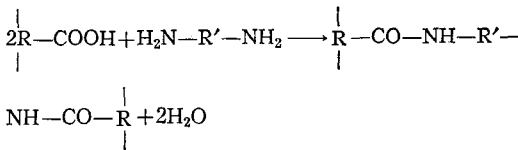


iii) 아민存在下의 架橋結合

아크릴고무에 아민과 같은 염기가 架橋劑로 作用할 때에는 分子內 클라이젠(Claisen)縮合反應이 일어나 메타놀 한分子가 떼리져 나가면서 架橋結合이 이루어진다. 즉

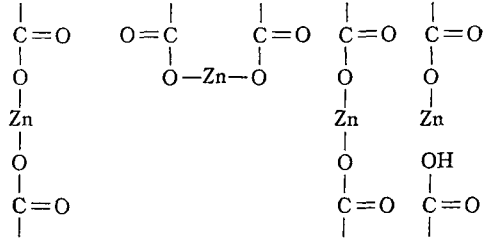
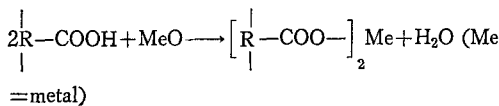


그런데 카르복시基를 가지고 있는 고무는 디아민과 反應하여 아미드架橋를 만든다.

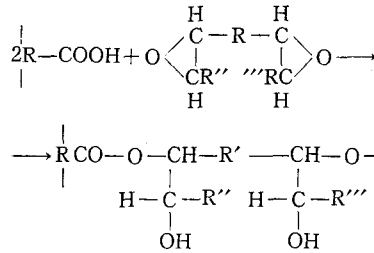


카르복시基를 含有하는 고무의 架橋이야기가 나왔으니 이에 對한 몇가지 예를 소개하면 다음과 같다.

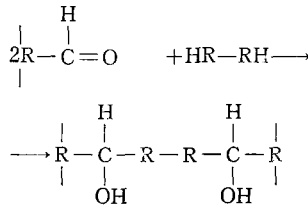
즉, 카르복시基가 금속산화물과 反應하면 다음式과 같이 鹽을 生成하며, 이 鹽은 分子內에서 環을 生成하기도 하고 分子間의 工程에 參與하기도 한다.



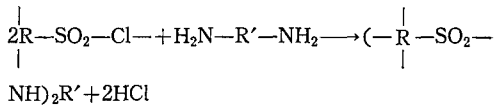
또한 에폭시(epoxy)수지 와는 에스테르(ester) 架橋를 만든다.



만일 알데히드基를 가진 單量體와 活性인 水素原子를 가진 單量體가 反應할 때에는 알돌(aldol)축합 또는 쉬프(Schiff)의 鹽을 生成한다.



Hypalon(chlorosulfonated polyethylene)이 디아민(diamine)과 反應하면 다음과 같다.



iv) 하이팔론의 架橋機構

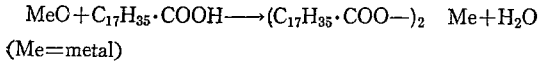
하이팔론의 側鎖에 $-\text{CO}_2-\text{Cl}$ 이 있어 여러가지의 架橋劑와 作用하여 多樣한 架橋結合을 한다. 그러나 이 고무는 포화되어 있기 때문에 黃-促進劑의 加黃系는 不可能하다. 따라서 보통 여기에 使用되는 架橋系는 金屬氧化物, 有機酸, 有機加黃促進劑 및 에폭시樹脂등이다.

架橋反應은 먼저 重合體側鎖인 슬포클로라이드基(sulphochloride group)의 加水分解로부터 開始된다. 여기서 反應에 參與하는 分子는 金屬산화물(MeO)과

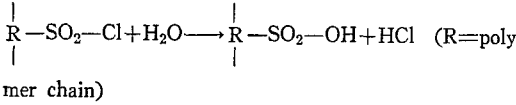
유기산과(R-COOH)의 作用으로 生成된 것이다.

加水分解로 因하여 이루어진 슬폰酸基는 다시 금속산화물(MeO)과 反應하며 中和되면서 架橋結合을 한다 高溫에서는 SO₂基가 떨어져 나가는 可能性이 있으며 이때에는 라디칼이 生成되어 黃加黃이 이루어진다.

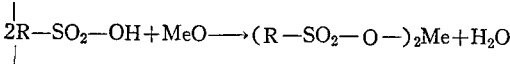
(Formation of the hydrolysing agents)



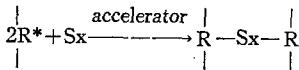
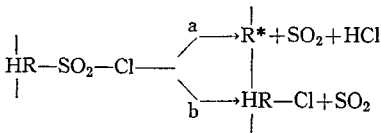
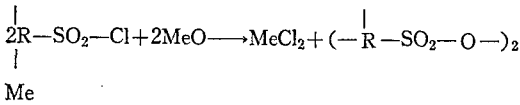
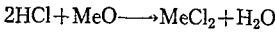
(Hydrolysis)



(Crosslinking)

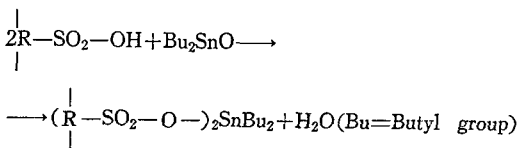


(Neutralisation)

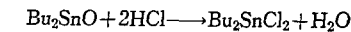


금속산화물代身에 유기錫化合物을 架橋劑로 한 例가 있다. 이때의 反應기구는 금속산화물 때와 비슷하며 反應의 開始는 加水分解로 부터 시작된다.

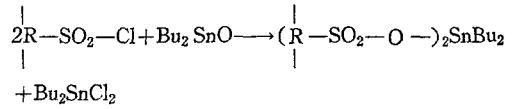
다음식은 고무分子側鎖의 슬폰酸基가 유기錫化合物과 反應하는 것을 나타낸 것이다.



슬포클로라이드基(-SO₂-Cl)가 加水分解하여 鹽化水素(HCl)를 만드는데 이것이 錫化合物과 作用하면 유기錫鹽化合物이 된다.

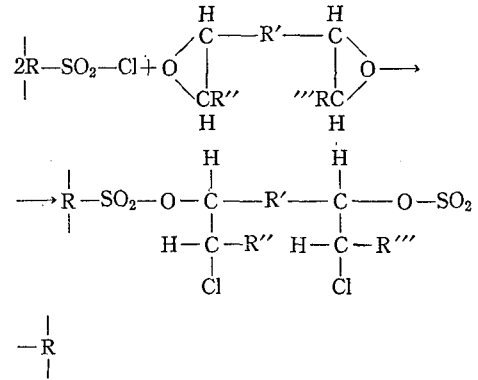


結果的으로 架橋는 다음과 같다.



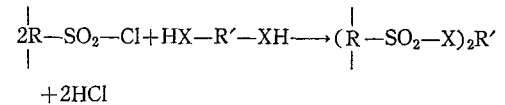
카복시基를 가진 彈性體와 에폭시수지와와 反應으로 된 架橋구조를 紹介한 바 있지만 하이팔론에 있어서도 에폭시수지를 架橋劑로 使用하면 흥미있는 架橋結合이 이루어진다.

즉, 고무分子의 슬포클로라이드基와 樹脂分子의 에폭시基와의 사이에서 反應이 일어나 架橋가 이루어진다.

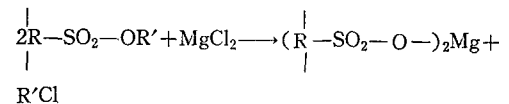
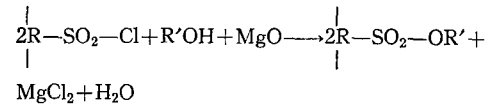


하이팔론의 슬포클로라이드基는 또한 餘他有機化合物의 多官能性基와 作用하여 架橋結合을 한다. 여기서 말하는 二官能性 또는 多官能性基란 pentaerythrite와 같은 多價알콜, 폴리아민 및 폴리이민, 디옥심, 티오尿素 또는 메르캅토이미드 등이다.

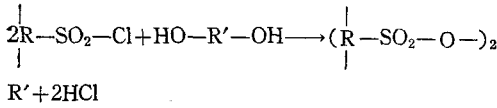
反應機構의 一般式 및 各化合物의 反應式은 다음과 같다.



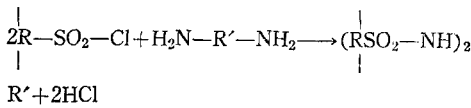
金屬酸化合物 存在下에서는 高分子鎖의 슬포닐클로라이드基는 一官能性알콜 또는 二官能性알콜과 作用하여 다음과 같이 된다.



Pentaerythrite, sorbital, ethylene glycol hydroquinone, resorcinol 또는 pyrocatechin 등과 같은 polyol을 쓰면 反應速度를 증가시킨다.



二官能性인 아민 또는 이민은 다음과 같은 架橋結合한다.

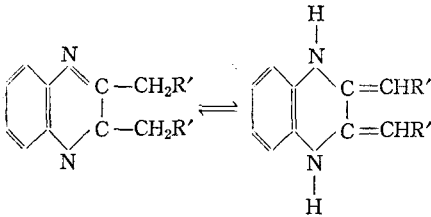


그러나 이들 지방족 및 방향족 다이아민은 슬포닐클로라이드基(-SO₂-Cl)와 反應할때에 그 速度가 너무 빨라서 實際적인 고무配合에는 架橋劑로서는 適當하지 못하다.

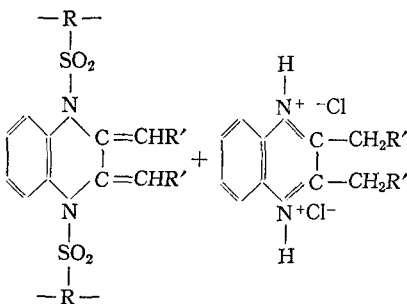
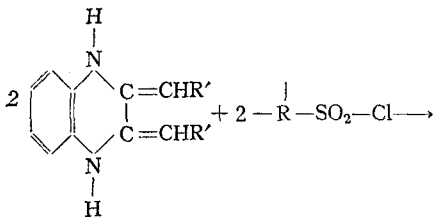
한편 benzaldimine 및 cyclohexyl ketimine은 架橋劑로서 充分한 效果를 나타낸다. 그러나 일반적인 架橋劑에 比하여 큰 利點은 없다.

Quinoxaline은 새로운 架橋劑로서 슬포닐클로라이드基와 反應한다. 이 化合物은 互變異性體를 가지고 있어 더욱 흥미가 있다.

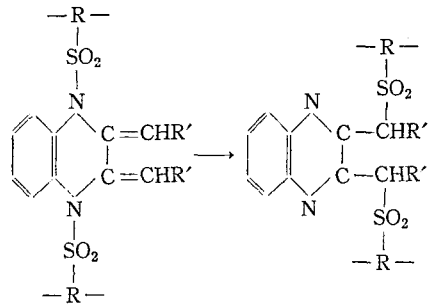
(Rearrangement into the quinoid form)



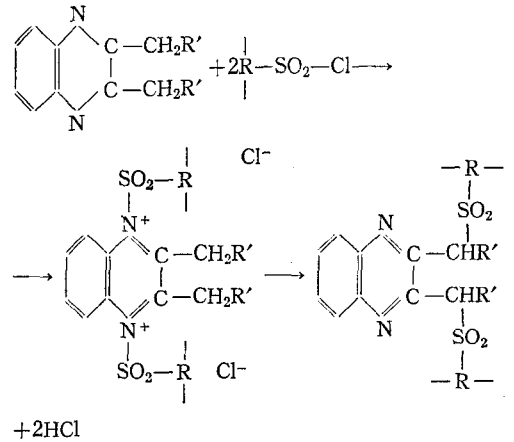
(Crosslinking)



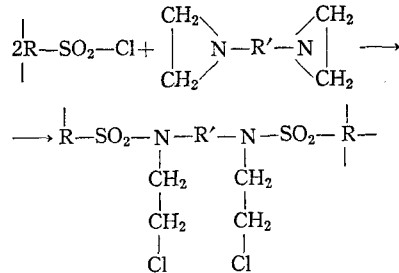
(Rearrangement into the benzoid form)



다음에 나타낸 反應機構는 α-picoline에 있어서 보는 바와 같은 아실化反應과 비슷한 것으로서 이것亦是 可能할 것으로 생각된다.



다음은 多官能性인 ethylene imine의 슬포닐클로라이드基와 反應하여 架橋를 만드는 것을 나타내고 있다.

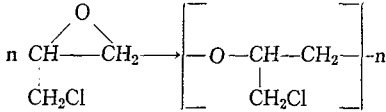


v) 에피클로로히드린 고무 (Epichlorohydrine Rubber)의 架橋

구조식에서 보는 바와 같이 이 고무는 디엔系고무와는 달리 飽和되어 있어 架橋系도 一般의인 黃-促進劑를 使用하는 方法으로는 不可能하며 Polychloroprene (CR), Hypalon 또는 Acrylate Rubber 등과 같은 架橋系를 마련하여야 한다.

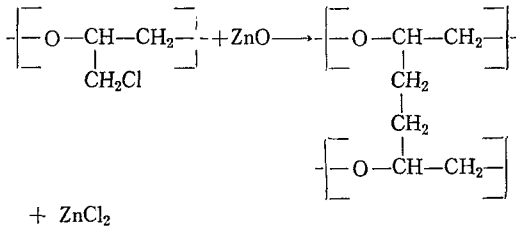
이 고무는 最近에 發明된 生成物이기 때문에 架橋系

에 대하여 詳細하게 檢討되지 못하고 있는 實情이다. 現在까지 알려져 있는 加黃方法으로는 金屬酸化物, 金屬鹽 또는 티오尿素유도체를 使用하는 것들이다. 즉, ZnO, PbO, Pb₃O₄ 또는 鹽基性 炭酸鉛등이며 그中에서 PbO가 耐熱性面에서 ZnO보다 좋다.



金屬酸化物과 함께 쓸수 있는 促進劑는 hexamethylene diamine carbamate, ethylene thiourea, diethyl thiourea 또는 pentaerythrite 등이다. 이들 中 처음 2種이 가장 좋은 加黃體의 力學的性質을 나타내게 한다.

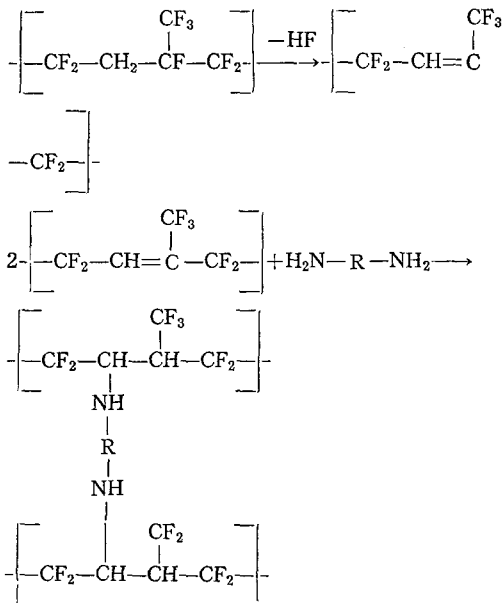
有機過酸化物은 適合하지 못하다.



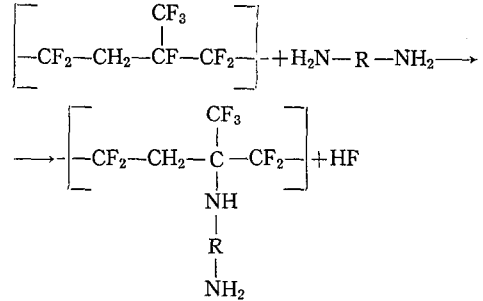
vi) 弗素고무의 架橋

弗素고무를 아민架橋劑를 써서 加黃하는 反應機構에 對하여는 여러가지의 說이 있다.

그中的 한 學說은 알칼리촉매에 依하여 高分子鎖에서 弗化水素分子가 떨어져나가 二重結合을 만들며 結局 여기서 디아민이 架橋反應을 이끈다고 하였다. 즉 다음式이 그것을 나타내고 있다.



두번째의 學說은 아민基가 CF₃가 붙어있는 炭素原子의 弗素와 作用하여 弗化水素(HF)가 떨어져 나가면서 여기에 부가된다고 한다. 즉



vii) 架橋劑로서의 퀴논(Quinones)

H. Fisher⁴⁾는 黃을 使用하지 않는 架橋系에 對한 廣範圍한 研究에서 여러가지의 퀴논類 및 퀴논유도체가 架橋結合을 하는데 有效하다는 事實을 發見하였다. 實際的인 面에 있어서 重要性을 지니는 것은 아니나 反應에 있어서 흥미있는 것이 있어 檢討하여볼 必要가 있다고 본다.

Fisher는 거의 半數以上の 퀴논類 및 퀴논유도체를 觀察하는 동안에 이들이 環元된 狀態로 轉換된다는 것을 알았고 소위 “퀴노이드說”을 提唱하여 이들이 加黃作用에 깊은 關係가 있는 퀴노이드構造를 한 物質을 만든다고 하였다.

이 加黃作用에 있어서 다른 面에서 重要な 役割을 하는 것으로는 水酸基, 아미노 및 이미노基를 들 수가 있다.

이 反應에서 퀴논을 강한 酸化劑로 作用하며 스스로 약간 還元되어 하이드로 퀴논이 된다.

퀴논의 活性型이 고무分子에 附加되어 이 附加生成物의 酸化作用을 통하여 架橋結合이 이루어진다.

퀴노이드說은 면밀하게 검토하면 다음 두 가지의 價値있는 反應을 볼 수가 있다. 즉,

1) Resorcinol, hydroquinone 및 Pyrocatechin 등은 酸化劑의 存在下에서 고무를 加黃할 수 있다. 이때에 resorcinol은 퀴노이드系를 形成하지는 않는다.

2) Hydroquinone을 quinone으로 酸化시키지 못하는 酸化劑일지라도 quinone과 같은 程度로 하이드로 퀴논의 加黃效果를 增加시킨다.

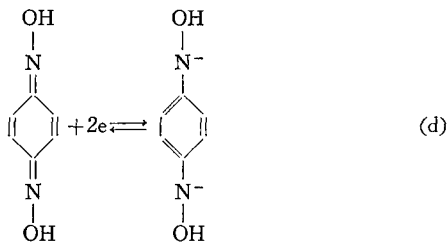
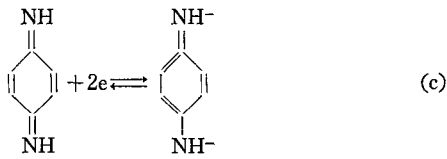
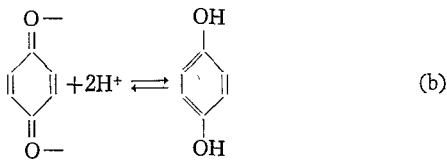
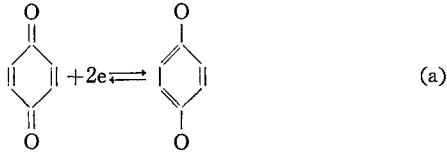
퀴논은 共鳴구조를 가지는 것으로 알려져 있고 轉移狀態에서는 比較的 安定한 라디칼 또는 이온을 形成한다. 結果의으로 共鳴에너지가 增加되어 架橋作用을 促進시킨다.

다음式들은 퀴논, 퀴논이민 및 퀴논옥심등이 可逆的

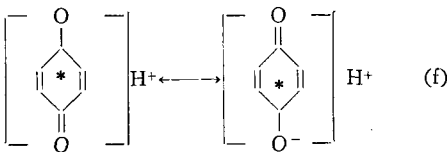
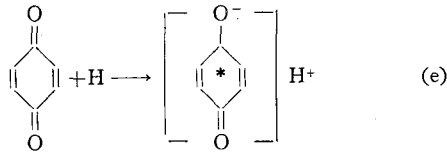
인 有機酸化還元系를 만드는 것을 나타내고 있다. 式 (a), (c) 및 (d)의 왼쪽의 化合物은 고무分子鎖의 脫水素로 생겨난 水素原子에 의하여 還元된다.

이들 還元生成物은 各各 hydroquinone, p-phenylene diamine 및 dihydroxyl amine이다.

그래서 이들과 脫水素된 고무分子鎖와의 사이에 架橋結合이 이루어진다.



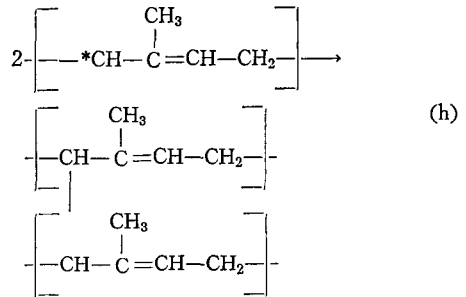
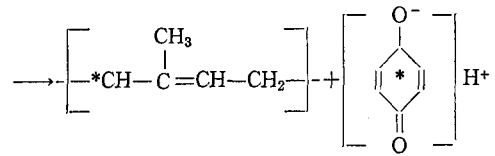
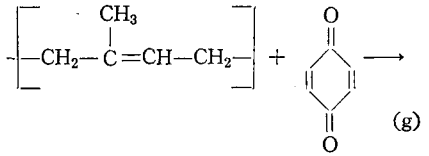
다음에 보는 半라디칼은 中間體인 semi-quinone이며 퀴논의 還元 및 脫水素反應에 決定的인 役割을 한다.



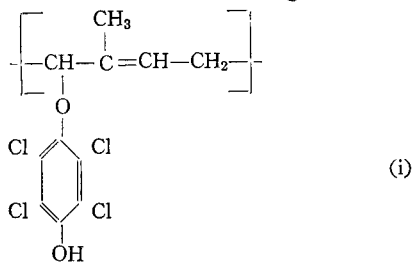
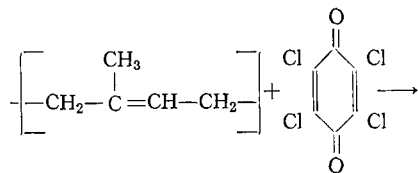
이 semi-quinone 라디칼 이야말로 고무分子와 퀴논과의 架橋結合에 가장 重要한 役割을 하는 因子이다. (e) 式의 benzoquinone과 같이 퀴논유도체들도 semi-quinone

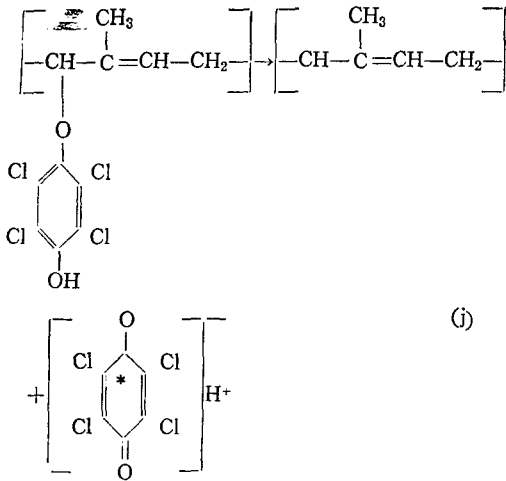
을 生成할 수 있다.

(g)式에서 보는 것은 퀴논이 고무分子의 α -methylene 基에 허술하게 붙어 있는 水素原子와 作用하여 이를 떼어 버리고 α -methylene 基의 炭素를 라디칼로 만들고 스스로는 semi-quinone이 되는 것을 나타내고 있다. 그리하여 두개의 고무分子에 생긴 라디칼이 서로 架橋結合하게 되는 것이다(h).



고무分子가 퀴논과 직접 附加하는 경우도 있다. (i) 式에서 tetrachloro-p-benzoquinone (Chloranil)이 α -methylene 基의 炭素原子에서 水素原子를 떼어버린後 여기에 附加하는 것을 볼수 있으며 이때에는 다만 附加하였다가 떨어져면서 고무分子鎖에 라디칼을 生成시킬 따름이고 架橋結合에는 直接 關係하지 않는다. 附加한後 다시 떨어져 때에는 semi-quinone으로 라디칼로 되며 (j) 고무分子鎖는 (h)式과 같이 된다.





iii) *p*-Benzoquinone Dioxime과의 架橋機構

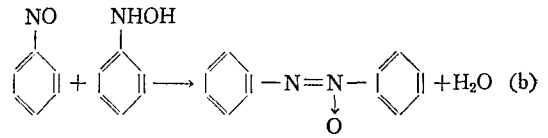
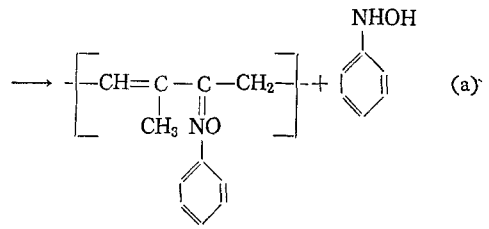
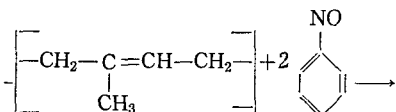
잘 알려져 있는 바와같이 부틸고무(11R)는 黃一促進劑의 加黃系로는 특히 耐熱性인 面에서 좋은 加黃體를 얻을수가 없으므로 *p*-benzoquinone dioxime 및 dibenzoyl-*p*-benzoquinone dioxime 등을 써서 큰 效果를 나타내고 있다.

부틸고무는 分子鎖의 不飽和度面에서 여러種類의 고무가 市販되고 있다. 특히 二重結合이 적은 것은 黃과의 加黃이 不適當하다. 따라서 이와같은 경우에 *p*-benzoquinone dioxime과의 加黃은 좋은 效果를 가져다 준다.

p-benzoquinone dioxime은 50%의 濃度로 安定된 狀態로 하여 市販하고 있다. 이것은 부틸고무에 限하여 有用한 것이 아니고 天然고무나 SBR 또는 BR에도 使用할 수 있다. 勿論 이경우에 있어서 黃 및 促進劑를 使用하지 않아도 좋은 力學的性質을 지니는 加黃體를 만들 수가 있다. 萬一 酸化劑를 添加하지 않으면 黃一促進劑系일때 보다 加黃速度가 상당히 떨어지며 따라서 相當히 多量의 架橋劑 (4~8phr의 50% *p*-benzoquinone dioxime/Rubber)를 配合하여야 한다.

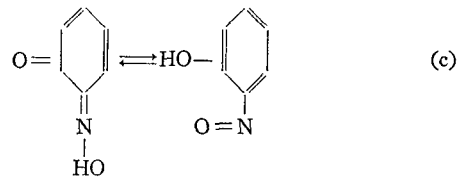
p-Benzoquinone dioxime을 架橋劑로 하여 加黃할 때에 實際로는 *p*-dinitrosobenzene이 生成되어 이것이 架橋反應에 關與함으로 이것에 對하여 詳細하게 檢討하고자 한다.

다음의 式(a)에서 니트로소벤젠이 히드록시아민으로 還元되는 것을 나타내고 있다.



(b)에서는 未反應의 니트로소벤젠 및 페닐히드록실아민이 아зок시벤젠(azoxy benzene)을 生成하는 것을 나타낸 것이며 이것이 고무를 黃色으로 만드는 것이라고 알려져 있다.

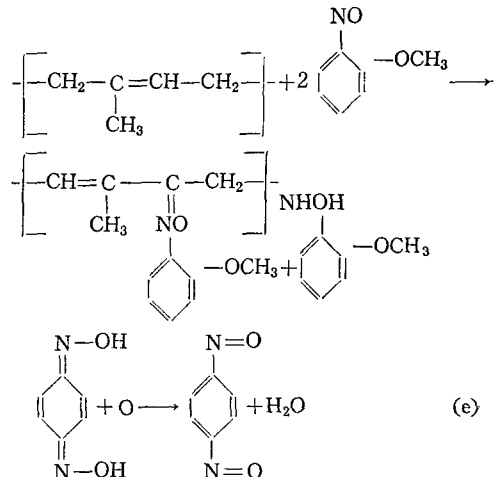
니트로소페놀은 보통 O-퀴논옥심의 互變異性體를 가지고 있어 事實上 니트로소結合物이라고 볼 수가 없으며 따라서 고무分子에 附加되지 않는다고 한다(c).



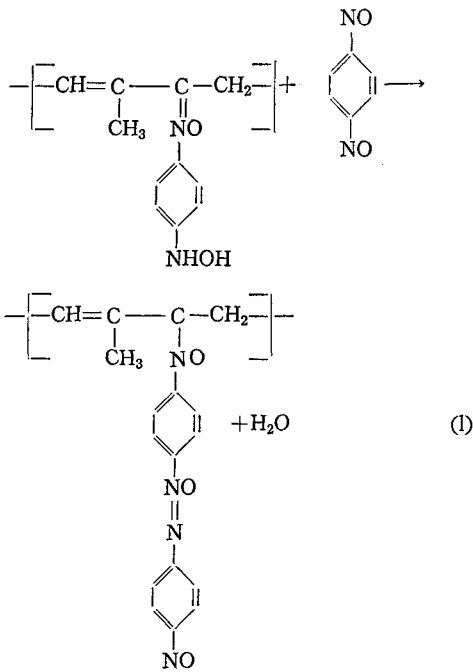
그러나 예를들면 *o*-니트로소페놀의 메틸에테르는 互變異性으로 옥심轉換이 되지 않음으로 (d)式에서 니트로소유도체의 하나로서 고무分子에 드리붙을 수가 있다.

퀴논옥심은 원래 고무分子와 反應하지 않으나 고무分子와 함께 加熱할때면 反應을 시작한다. 이때에는 主反應으로 디옥심이 니트로소유도체로 酸化되어 고무分子와 作用하게 된다.

(e)式이 그것을 나타내고 있다.

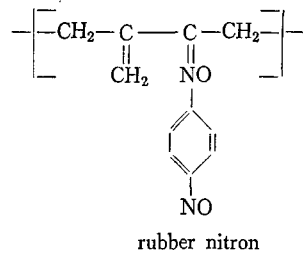
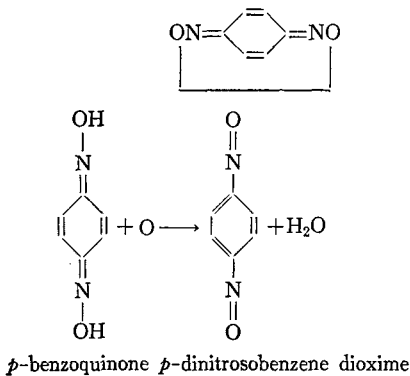


또한 고무니트론의 히드록실아민기는 *p*-디니트로소벤젠과 직접 작용하여 *p*-니트로소아주시벤젠의 고무니트론을 만들며 이것이 다시 고무분자鎖와 架橋를 만든다. (1).



이상의 反應을 간단하게 요약하면 架橋劑로서의 *p*-벤조퀴논의 디옥심은 酸化되어서 *p*-디니트로소벤젠이 되며 이것이 고무분자와 反應하여 고무니트론이 되었다가 나머지의 자유니트로소基가 다른 하나의 고무분자와 작용하여 架橋結合을 이루게 되는 것이다.

p-디니트로소벤젠의 진짜구조는 다음과 같은 環式인 *p*-퀴논디옥심의 過氧化物이라는 說이 있다.

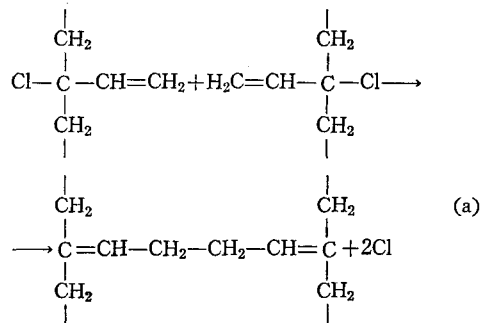


ix) 클로로프렌重合體의 架橋機構

여기서 말하는 클로로프렌重合體란 poly-(2-chlorobutadiene-1, 3), 간단히는 polychloroprene 을 가르킨다. 이 彈性體에 對한 架橋工程은 아직까지 確立되어 있지 않으며 따라서 여기서 紹介하는 모든 機構는 지금까지 여러 文獻에 가장 많이 나오는 學說을 總合하여 記述한 것이다.

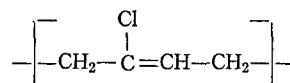
一般 디엔系고무(NR, SBR, NBR)와 크게 다른 點은 亦是 加黃系를 들지 않으면 안된다. 즉 이탄성체는 黃一促進劑系로는 加黃이 不可能하다는 것이다. 그的主要原因은 폴리클로로프렌은 二價의 金屬酸化물에 의하여 重合이 進行되기 때문이다. 이 繼續되는 重合反應은 高溫에서는 빠르게 일어나며 낮은 溫度에서는 느리게 일어난다.

다음식(a)에서 보는 바와같이 金屬酸化물의 도움 없이도 基本的인 架橋反應은 일어나며 金屬酸化물을 添加하면 고무분자鎖에서 떨어져 나오는 鹽素原子的 受容體의 役割을 하게 된다.

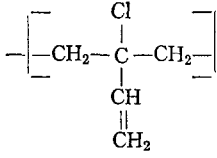


2-클로로부타디엔-(1, 3)은 重合過程에서 거의 1, 4-附加를 하지 않는 약 1.5%의 單量體는 1, 2-附加를 하게 된다. 따라서 1, 4-附加일 때에는 鹽素原子는 알릴位置의 2차炭素에 붙어 있지만 1, 2-附加일 때에는 3차炭素에 붙어 있어 이것이 큰 活性을 지니게 되는 것이다.

1, 4-linking

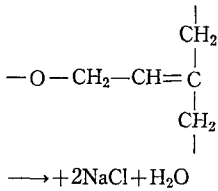
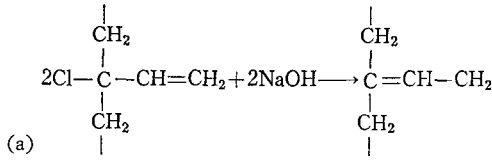


1, 2-linking

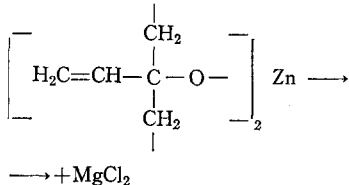
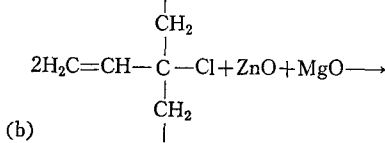


그래서 이 염소 원자가 酸化되어 떨어져 나가면서 架橋反應이 일어나게 된다. 이 염소 원자가 떨어져 나가는 것은 라텍스에서 관찰하면 손쉽게 알 수가 있다. 즉 알칼리성인 라텍스液은 分離되어 나오는 염소가 水素와 作用하여 鹽酸을 만들기 때문에 이것이 라텍스를 酸性으로 變化시켜 고무분이 凝固沈澱하게 되는 것을 볼 수가 있다.

다음식(a)는 活性인 염소가 加水分解되어 에테르結合을 生成하면서 架橋結合하는 것을 나타내고 있다.



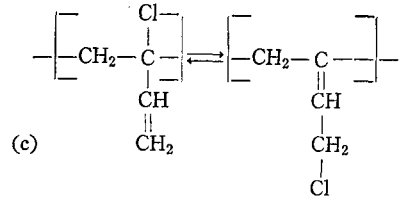
酸化亞鉛(ZnO) 및 酸化마그네슘(MgO) 共存下에서의 架橋機構는 結果적으로 酸化亞鉛架橋가 이루어진 것을 볼 수가 있다. 여기서 알 수 있는 것은 主架橋劑는 ZnO이며 MgO는 염소 원자의 受容體(acceptor)로 作用하였음을 짐작할 수 있다.



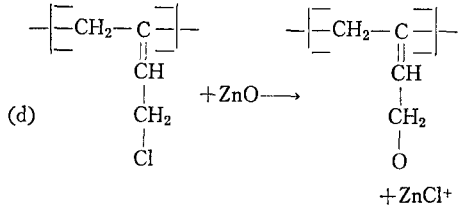
어떠한 면에서는 MgO가 主架橋劑이고 ZnO가 염소의 受容體라고 생각할 수도 있다고 한다.

또한 다른 方向으로 考察하면 지금까지 말한 것과는 相反되는 것이지만 다음식(c), (d) 및 (e)와 같은 기구로 에테르結合을 하는 것으로도 생각할 수가 있다.

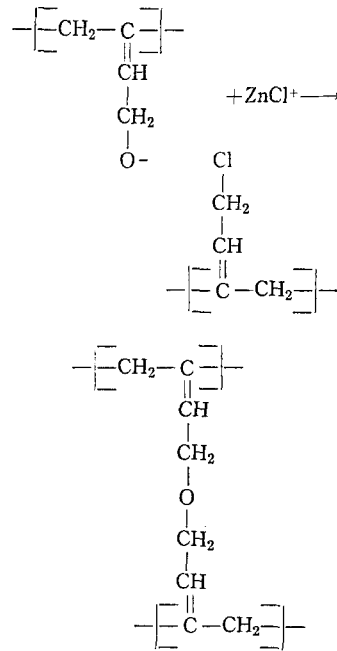
(Double bond displacement)



(Splitting off of chlorine)

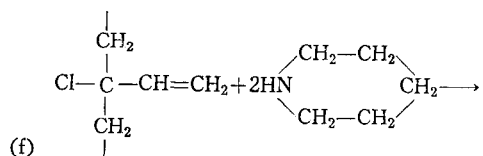


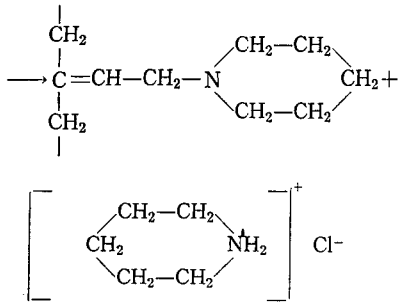
(Crosslinking)



ZnO를 使用하여 架橋가 이루어지는 것은 活性인 염소 원자 때문이라는 說을 다음식(f)가 證明하고 있다.

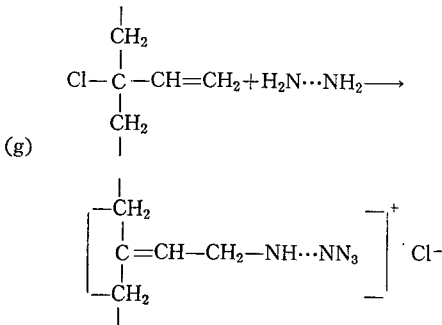
여기서는 폴리클로로부타디엔 라텍스를 파잉의 피페리딘으로 80°C에서 處理하였을 때의 反應을 나타내고 있다.



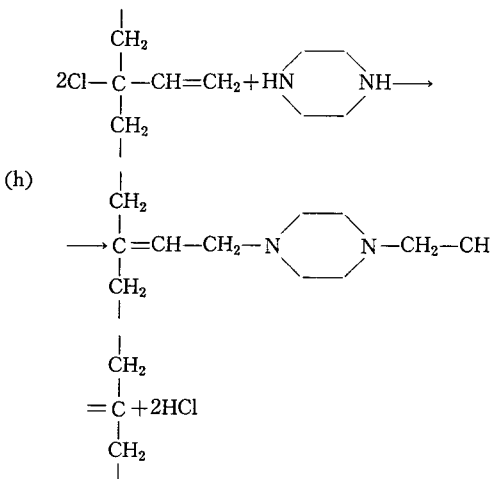


즉 이 反應에서도 허술하게 붙어있는 鹽素原子가 떨어져 나가며 이어서 ZnO로 加黃을 하여도 滿足할만하게 架橋가 이루어 지지 않았다.

한편 디아민과 같은 二官能性鹽基로 미리 처리한 클로로프렌重合體는 ZnO에 의하여 架橋를 만들지 못한다. 왜냐하면 디아민과의 反應에서 鹽素原子가 이미 떨어져 나가버렸기 때문이다(g).



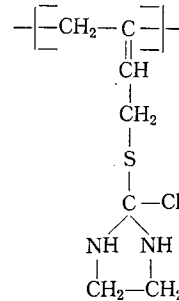
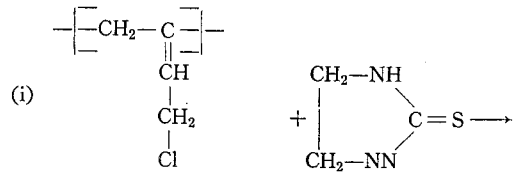
그런데 二官能性인 디아민의 경우에 이것이 직접 炭素分子와 架橋를 形成하는 예를 볼 수가 있다. 이때에 ZnO는 鹽素原子의 吸着의 作用을 한다(h).



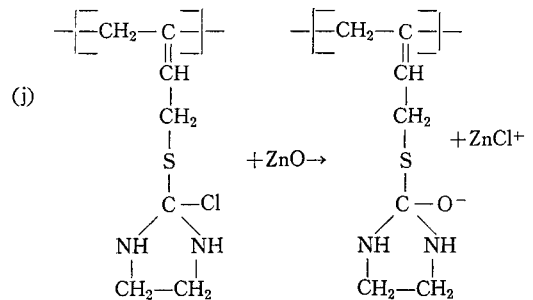
메르캅토이미드 아조린(mercaptoimide azoline)과 같은 티오尿素유도체存在下의 架橋反應의 性質을 보면 알릴

位置의 鹽素原子가 置換되어 側鎖의 末端에 붙게 되며 이와 같은 끝의 分子鎖와 2-메르캅토이미다졸린 架橋劑의 作用으로 티오에테르架橋가 생긴다. 이에對한 反應機構를 (i)~(l)式까지에 나타 내었다. 농도가 낮을 때에는 메르캅토이미드 아조린 1몰에 對하여 1몰의 架橋가 生成되었다.

(Addition of 2-Mercaptoimidazole)



(Splitting off of chlorine)



(Splitting of ethyleneurea)

