

Diene고무의 반응성 (Ⅱ)

- 가황반응 -

(上)

권 동 용 *

1. 서 론

내림(素練)되지 않은 생고무는 실온에서 탄성이 극히 크고, 자연 발생적으로 존재하고 있는 가교 결합과 더불어 극히 큰 문자가 서로 엉키고 꼬여(entanglement) 있어서 응력을 가하면 연쇄풀림(uncoiling)에 의한 연쇄간의 과도한 미끄럼 현상(slippage)은 잘 일어나지 않는다. 응력을 제거하면 기본 골격이 무질서하게 이동하므로서 문자들이 다시 꼬이게 되고, entanglement와 자연 발생적인 가교로 인해 고무는 대부분이 원래의 형상으로 복귀하게 된다.

고무는 이러한 “고탄성” 때문에 프레스 성형 할 때 모울드에서 끄집어 내면 원래의 형상으로 복귀할려는 경향으로 인하여 프레스 성형이 잘 안될 때가 많다. 마찬가지 이유로 안료, 충전제 및 노화 방지제와 같은 고무 배합의 혼합작업도 어렵게 된다. 변형을 억제하는 주요소인 연쇄풀림에 비해 점성 유동의 원인이 되는 연쇄 미끄러짐 현상이 더 많이 일어나도록 하자면 기계적인 剪斷作用, 즉 내림 작업으로 문자량(및 자연 발생적인 가교 결합의 수)을 저하시켜야 한다. 이러한 연쇄 미끄러짐 현상은 가공을 용이하게 하지만 최종 제품에는 대체적으로 바람직하지 못한 것이다. 이런 이유로 해서 성형 작업

후에 화학 반응이 일어나도록 하므로서 작은 분자량으로 된 고무 분자들이 망상 구조, 즉 가교 결합 구조속에 결합되도록 하고 있다. 고무 공업에서 가황으로 불리고 있는 가교 결합 반응은 페인트, 플라스틱 및 접착제 분야와 모발의 영구 웨이빙(waving) 처리 및 응용 고분자 과학 분야에서도 이용되고 있다.

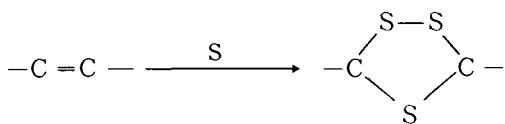
고무 공학에서 가교 결합제, 즉 가황제는 그 생산량이 많아야 하고 가격이 싸야 하며 독성이 없으면서 융통성 있게 용도가 다양해야하고 휘발성이 없어야 하며 고무공업에서의 요구 특성을 만족시키는 가황체가 되어야 하는 것이다.

최초의 실용적인 가황제는 황으로 된 것이었지만 효능이 극히 없었다. 그 이유는 생성된 가교 결합 하나마다 황 원자가 55개까지 결합되기 때문이었다. 세월이 흘러가면서 점차로 발견된 사실로는 어떤 금속 산화물, 지방산 및 “촉진제”로 알려진 화합물들과 황을 함께 사용하게 되면 우수한 특성을 가지며 가황 시간이 훨씬 단축되는 가황제가 된다는 것이었다. 오늘날에 와서는 촉진 가황제가 그 주류를 이루고 있어서 여기서 논하고자 하는 주제의 대상이 되고 있다. 그러나 기타 가황법도 알려져 있는데 이를 중 몇 가지는 아직까지도 공업적으로 다소 이용되고 있는바 이에 관해 간략히 고찰해 보기로 한다.

촉진황가황법의 기술적인 발전은 근래까지 가황의 화학적인 이론보다 실사용면에 앞서 있었

* 특히 청 약품화학과, 이학박사

다. Höhn(1899)¹⁾ 및 Ostwald(1910)²⁾ 등 초창기의 학자들은 천연 고무의 가황은 황이 어떤 방법으로든 물리적 흡착으로 나타나는 물리적인 효과인 것으로 생각했다. 1906년 비로소 Weber가 가황이란 화학적인 특성을 가진 것이라고 했는데, 그의 실험에 의하면 황이 화학적으로 2% 결합되어야 고무가 그 특성에 명확한 변화를 나타낸다고 했다(이러한 신념은 많은 오류가 있음이 밝혀졌다). 이와 동시에 加黃이라는 개념은 고분자 개념에까지 받아 들이기 어려웠던 당시의 화학계에서도 쉽사리 용납되지 않았고 근대의 지식을 감안하면 몇 가지 극히 과이한 이론까지 제시되기도 했던 것이다. 예를 들자면 Erdmann(1908)³⁾은 티오-오존론 (thio-ozone theory)을 발표하고 오존의 경우와 유사한 방식으로 다음과 같이 황이 이중 결합에 첨가된다고 했다.



Spence 등(1911, 1912)^{4,5)}에 의해 확인된 것은 천연 고무의 황 가황시의 온도 계수가 10°C 당 2.5라는 것이었는데 이 계수는 물리적인 반응보다는 오히려 화학적인 반응 범위로 볼 수 있는 것으로서, 이 결과로 부터 Weber의 초창기 결론이 지지되는 것이었다. 이들의 보고에 의하면 결합되는 황의 최고량(%)은 32라고 한바 이것은 다음과 같은 실험식과 일치되는 것이었다.



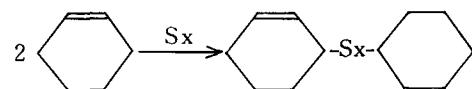
Staudinger와 Fritsch(1922)⁶⁾는 황으로 수소첨가 고무를 가황할 수 없으므로 황가황에는 불포화도가 필요하다는 것이고, 또 이 불포화도는 결합황의 중량에 따라 감소하며 촉진제가 없을 경우에는 결합된 황 1분자당 이중 결합 하나가 없어진다는 것이며, 단계마다 C : H비는 5 : 8이라는 것이다.

이 점으로 판단컨데 Spence 등의 결과와 Staudinger 및 Fritsch의 결과는 이중결합 사이의 monosulphide가 교 결합을 포함하는 단순 반

응을 강력히 나타내는 것이라는 하지만 잘못된 것이다. 1930년대 초기에 이 이론을 완전히 수용할 수 없었던 유일한 이유는 1946년에 Farmer가 간결하게 표현한 바와 같이 실제로 “황은 올레핀류의 첨가제 무리에 속하지 않는 것”으로 당시 유기 화학자들이 생각했기 때문이다.

Meyer와 Hohenemser(1935)⁷⁾는 이 이론이 과소평가 되었음을 증명하는 초창기의 몇 가지 실험을 알렌의 모델로서 cyclohexene을 사용하여 실시했다. 그러나 그들이 내린 결론중에는 결합된 황원자 한개당 두개의 이중 결합이 포화되고 H₂S의 방출과 재결합이 일어난다고 했는데 이러한 결론은 확인 가능한 반응 생성물중의 작은 성분 주위에서 생기는 반응 메커니즘을 제시하고 있었던 것이다. 이들의 결론에 오류가 있었다는 것은 결과적으로 1946년 Bloomfield가 증명해 보인바 있으나 기본 모델로 올레핀류를 사용한 이들의 개척자적인 노력으로부터 유추해 낼 수는 없는 것이다.

BRPRA(British Rubber Producers Research Association)에 근무하던 Bloomfield와 그의 공동 연구자들은 부가적인 반응을 피하기 위하여 실시한 실험중 가황 온도 이상으로 가열하지 않도록 각별한 주의를 하면서 다소 신뢰성 있는 원소 분석방법으로 불포화도를 측정하였다. 결과적으로 그 결론은 cyclohexene과 황이 다음과 같은 반응을 일으킨다는 것이었다.



위의 식에서 X는 1~4의 범위다.

이들 결과에 따라 Staudinger와 Fritsch⁶⁾의 결과를 새롭게 해석할 수 있었다.

전체 반응을 통해 C : H비는 변하지 않았고 이중 결합 하나가 가교 결합 하나마다 소모되었으며, 합리적인 평균값 x=2의 경우에 있어서 최고 결합황이 32%가 되는 Spence 등의 연구 결과를 설명할 수도 있었던 것이다. 이들 결과의 두가지 특징은 큰 중요성을 가지고 있는데, 즉 그 첫째가 α -메틸렌 탄소에 황이 첨가되는 것

이고, 그 둘째는 “non-monosulphide” 가교 결합이 존재한다는 것이다.

천연 고무의 모델로는 cyclohexene 보다 훨씬 정화한 1-methyl cyclohexene을 사용하여 유사한 결과를 얻었다. 그러나 dihydromyrcene, geraniolene 및 squalene 같은 저분자량의 polyisoprene의 경우에 있어서는 분자내 반응에 의해 cyclic sulphide가 생성됨을 확인하였던 것이다.

제 2 차 세계 대전 이후 25년 동안 BRPRA[후에 NRPRA(Natural Rubber Producers Research Association)으로 개칭되었다가 다시 MRPRA(Malaysian Rubber Producers Research Association)으로 개칭되었음]에 근무하고 있던 화학자들이 여러가지 방법을 이용하여 천연 고무의 촉진 황가황의 특성을 정립했다.

독일의 Scheele 및 공동 연구자들과 미국의 Craig, Juve, Campbell, Coran 및 Wise 등과 같은 소규모 연구 팀에 의해서도 중요한 연구가 수행된 바 있다. 이들의 연구 결과에 의하면 가황된 천연고무의 망상 구조중에는 여러가지의 화학 구조가 존재할 뿐만 아니라 실질적인 고온 가황 도중에는 물론이거나 가황후 숙성 공정 도중 상대적인 밴도로 변화가 일어난다고 하고 있다. 다음에도 설명되겠지만 이들 연구 결과에 대하여 잘 파악할 수 있도록 Fig. 8. 1에 여러 가지 구조를 도식적으로 나타내었다.

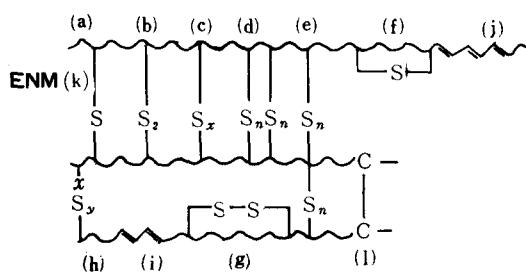


Fig. 8. 1. 황가황 천연고무 망상 중에 존재하는 대표적인 chemical grouping

(a) monosulphide 가교 결합, (b) disulphide 가교 결합, (c) polysulphide 가교 결합 ($x=3\sim 6$).
 (d) 평행한 인접 가교 결합 ($n=1\sim 6$)으로서 인

접한 주체의 원자에 결합되어 있으며 단일 가교 결합과 동일한 영향을 미침, (e) 공통의 또는 인접한 탄소원자에 결합된 가교 결합, (f) 연쇄내 고리형 monosulphide, (g) 연쇄내 고리형 disulphide, (h) 부속된 sulphide group으로서 촉진제에서 유도된 성분X로 말단을 형성, (i) 공액디엔(conjugated diene), (j) 공액 트리엔(conjugated triene), (h) 여분의 망복 물질, (l) 탄소-탄소 가교 결합(존재하지 않을 가능성이 있음).

최근 Gregg와 Katrenick (1970)⁸⁾에 의하면 polybutadiene의 가황에 관한 보충 연구 내용을 기술하고 있다. 실험적인 가황 기술이 발견된지 1세기가 지난 오늘날에야 가황에 관한 지식이 기술자가 사용하던 방법들을 설명 할 수도 있고 화학을 이용하여 기술을 향상시킬 수도 있는 단계에 도달했다고 할 수 있다.

2. 촉진 황 가황

학문적으로나 실제적으로 모두 흥미가 있는 것은 (a) 망복(network)의 거대구조, (나) 분자상 미세구조 및 (다) 시간의 경과에 따른 반응 메카니즘의 설정으로 인한 거대구조와 미세구조의 전개등에 관한 정보를 얻는 것이다. 망복의 거대구조란 가교사이의 분자량, 사슬 말단의 존재 정도와 그 크기 및 entanglement 정도 등과 같은 특성을 뜻하는 것인데, 더 상세하게 정의를 내리자면 여기에는 가교 밀도의 기여도에 관한 정보, 특히 가교군(crosslink clustering)과 가교 결핍도에 관한 정보가 포함된다. 이들 여러가지 특성중 몇가지를 Fig. 8. 2에 나타냈다.

분자상 미세구조는 Fig. 8. 1에 있는 것들과 같이 여러가지로 존재하고 있는 요소들에 대한 확인과 그 분포상황과 주로 관계를 가지고 있다. 이러한 미세구조 특성과 거대구조 특성에 관한 정보를 얻을 수 있을 경우에 한해서만 가황 반응과 그 메카니즘을 효과적으로 연구할 수 있게 되는 것이다.

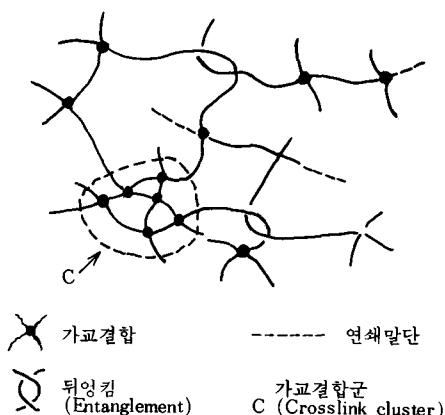


Fig. 8. 2. 거대구조의 망목특징

2.1 거대구조의 특성화

고무의 망목에 대한 가장 근본적인 특징은 가교사이의 평균 분자량 (M_c) (또는 가교 밀도) 이므로 이것을 구하는 것이 주요한 관점이 되고 있다. 원칙적으로 M_c 를 구하는 방법에는 다음과 같은 세가지 명확한 접근법이 있다고 하겠다. 즉

- (1) 화학적 방법 : 이 방법은 고무와 가교제의 반응 메카니즘을 정량적으로 파악하는 것인데, 가교제의 잔량과 단편 같은 것들을 화학적으로 측정한 결과로 M_c 값을 계산하는 것이다.
- (2) 기계적 방법 : 이 방법은 모듈러스와 관련된 상수를 구하고 고무탄성론에 따라 M_c 를 구하는 것이다.
- (3) 평형 팽윤 방법 : 이것은 Flory - Rehner식을 이용하여 M_c 를 구하는 것이다.

실제로는 이들 방법을 상호 결부시켜 활용하므로서 계산시에 사용되는 매개변수를 구하거나

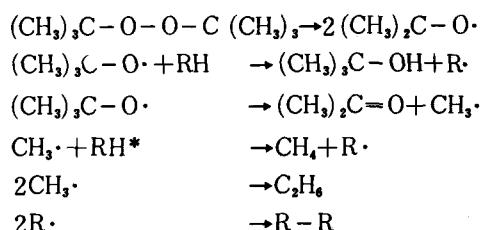
연쇄 밀단 (chain end)이나 물리적인 entanglement 같은 여러가지 인자들을 고려한 보정을 기할 수 있다.

가교 밀도, 즉 M_c 를 화학적 방법으로 구한다는 것은 촉진 황가황시킨 디엔고무 가황체에 있어서는 시스템이 복잡하고 분석시에 여러가지 엄청나게 많은 장애가 있기 때문에 실제로 불가능하다. 어떠한 가황계의 경우에는 이러한 계

산이 간단히 될 수는 있다. 만일 이런 계에 있어서 물리적 방법으로 M_c 를 구한다면 값을 구한 M_c 의 두값사이에 있어서 의미있는 보정을 할 수는 있다. 따라서 합리적으로 생각할 수 있는 것은 황가황 디엔고무의 경우에 있어서 이러한 보정에 의하여 물리적으로 측정한 M_c ($M_{c, phys}$)로부터 이에 상응하는 화학적인 값 M_c ($M_{c, chem}$)을 추산할 수 있다는 점이다. 이러한 구별은 사소한 것이겠지만 의미가 있고 중요한 것일 뿐만 아니라 그 다음에 계속되는 가능한 분석법으로 고무 탄성론을 강력히 지지할 수 있게 된다.

$M_{c, chem}$ 을 제일 먼저 측정하고자 한 사람은 Flory (1949)⁹ 이었다. 이들은 bis-azodicarboxylate가 디엔고무의 가교 반응에 있어서 정량적으로 반응한다고 생각했는데, 이와 같은 가정은 그다음 Moore와 Watson (1956)¹⁰에 의해 의문이 제기되었고, 이에 대한 대안으로서 그들은 di-t-butyl peroxide로 천연 고무를 가황시킨 것에 대해 모든 반응 생성물을 정량적으로 고찰할 수 있었다. 오늘날에 와서는 Moore와 Watson의 연구 결과를 근실한 실험방법의 한 모델로서 간주하고 있는데 이에 관해 더 구체적으로 고찰해 보기로 한다.

이들의 분석방법은 증거가 확실한 論法에 입각한 것인데, 즉 천연 고무와 di-t-butyl peroxide는 진공상태에서 다음과 같은 반응을 일으킨다는 것이다.



* RH는 α -methylene수소 하나가 있는 천연 고무 분자임.

이와 같은 반응 도식에 의하면 생성되는 가교 수는 생성되는 (t -butanol + methane) 분자수의 $1/2$, 즉 $\frac{1}{2}(t\text{-butanol 분자 수} + \text{methane 분자 수})$ 와 같다고 할 수 있겠다. 따라서 화학적인

가교수(이것은 여기서 화학적인 가교수와 chain entanglement수의 합으로 생각하는 물리적인 가교수와 반대되는 것임)는 peroxide 분해 정도를 측정하고 생성된 *t*-butanol과 methane을 측정하므로서 구할 수 있다. IR을 이용하여 *t*-butanol, 잔존 di-*t*-butyl peroxide 및 acetone을 측정하는 한편 methane과 ethane을 주의해서 fractionation하여 질량 분광 분석을 한다. 첨가한 peroxide와 회수한 분해 생성물사이에 결과가 극히 양호하게 일치함을 알 수 있고 장시간 가황 반응시킨 시료에 있어서는 다소 불균형이 있다. 이와 같이 구한 결과에 있어서 화학적 방법으로 구한 M_c 와 물리적 방법으로 구한 M_c 를 비교한다.

고무의 분자 탄성론에 입각하여 얻게 되는 가장 양호한 tensile stress-strain 관계는 다음식과 같다.

$$f = (AN_c kT\eta) \left[\frac{n^{\frac{1}{2}}}{3} \left(\mathcal{L}^* \frac{\lambda}{n^{\frac{1}{2}}} - \frac{V}{V_0} \left(\frac{1}{\lambda^2} \right) \right) \right] \quad (3.47)$$

위의 식에서

f : 평형 신장비(λ)가 되는데 필요로 하는 인장응력(strain을 받지 않은 단위 면적당)

N_c : 단위 체적당 유효 연쇄수

k : Boltzmann 상수

T : 절대온도

A : front factor(보통 1)

η : 절대 온도(T)에서의 망목중의 연쇄의 길이 평균 제곱값 대(对) 상응하는 free chain의 길이 평균 제곱값의 비

n : 연쇄중의 결합수

V : 신장후 체적

V_0 : 신장전 체적

\mathcal{L}^* : 역 랑제방 함수 (inverse Langevin function)

신장비가 작은 경우 :

$$\mathcal{L}^*\left(\frac{\lambda}{n}\right) \approx 3\left(\frac{\lambda}{n}\right);$$

신장시 체적 변화가 없는 경우 :

$$V/V_0 = 1$$

따라서 식 (3.47)은 다음과 같이 된다:

$$f = (AN_c kT\eta) \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

$$= 2 C_1 \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \dots \dots \dots \quad (8.1)$$

위의 식에서 $C_1 = (AN_c kT\eta)/2$ 이다.

이 식은 식 (3.33)과 동일한 형식이지만 이 식에는 식 (3.38)에 나온 것과 같은 연쇄 말단 보정(chain end correction)을 고려하기 위해 N 대신에 N_c 와 ($A\eta$)항 (≈ 1)이 포함되어 있다.

$$f = \partial W / \partial \lambda_i = \frac{1}{2} G (2\lambda_i - 2/\lambda_i^2)$$

$$= G (\lambda_i - 1/\lambda_i^2) \dots \dots \dots \quad (3.33)$$

$$N_c = \frac{\rho A_0}{M_c} \left(1 - \frac{2M_c}{M} \right) \dots \dots \dots \quad (3.38)$$

A_0 가 Avogadro number라면 다음과 같이 된다.

$$k = R/A_0 \quad (8.2)$$

$$N = A_0 \rho/M_c \quad (8.3)$$

(위의 식에서 N 은 단위 체적당 실제 연쇄수임)

$$N_c = N \phi \quad (8.4)$$

(위의 식에서 ϕ 는 연쇄 말단 보정계수임)

위의 식들을 정리하면

$$C_1 = \left(\frac{A\eta\rho RT\phi}{2} \right) \left(\frac{1}{M_c} \right) \dots \dots \dots \quad (8.5)$$

식 (3.38)을 이용하는 경우와 같이

$(A\eta) = 1$ 이고 ϕ 를 결정하게 되면, 그리고 고무 탄성론이 타당한 것이라면 stress-strain 측정에서 구한 C_1 값들로부터 M_c 를 구할 수 있다.

실제로 고무 망목의 tensile stress-strain 거동을 다음과 같은 반경험적인 식으로 보다 양호하게 나타낼 수 있다.

$$f = 2(C_1 + C_2 \lambda^{-1}) (\lambda - 1/\lambda^2) \dots \dots \dots \quad (3.44)$$

이 식을 정리하면 다음과 같다.

$$2 \left(\frac{f}{\lambda - \lambda^{-2}} \right) = C_2 \lambda^{-1} + C_1$$

따라서 λ^{-1} 에 대한 $2 \left(\frac{f}{\lambda - \lambda^{-2}} \right)$ 의 linear plot

(Section 3.6.1 참고)의 기울기와 절편으로부터 C_1 과 C_2 를 쉽사리 구할 수 있다. 극히 팽윤된 망목에 있어서는 $C_2 \rightarrow 0$ 이 되고 데이터는

망목의 체적 분율에 대하여 적절히 modify된 식 (8.1)에 잘 적합하기 때문에 식(8.1)과 식(3.44)에 있는 C_1 값들을 동일하게 취급하여 식(3.44)을 이용하여 구한 C_1 값을 사용해서 M_c 를 구할 수 있음도 타당하다고 생각할 수 있다. [팽윤된 망목에 대해서만 근본적인 연구를 해야 한다고 생각하는 학자도 있지만 이것은 실제의 (건조 상태의) 망목에 의한 극히 실질적인 기여도를 무시한다는 것과 동일하다].

Tensile stress-strain 실험을 통하여 기계적 방법으로 M_c 를 측정하는 것이 보편적이지만 여러 가지 형태의 모듈러스가 전단 모듈러스, 예를 들자면 $G = 2C_1$ 같은 것에 단순히 관련되어 있기 때문에 (Treloar, 1975)¹¹⁾ 기타 변형 mode를 사용할 수 있다.

전단·압축법을 이용한 연구 결과는 비평적인 논제를 주로하고 있는 것이다 (Saville 및 Watson, 1967).¹²⁾

평형 팽윤법을 이용해서도 M_c 값을 구할 수 있다.

$$W = A \left(\frac{NkT}{2} \right) [\eta (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) - 3] - B (NkT) \\ \ell_n \left(\frac{\eta^2}{2} \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \right) \quad \dots \dots \dots \quad (3.46)$$

위의 식에서와 같이 고무 탄성론 (Gaussian theory of rubber elasticity)과 Flory-Huggins식의 타당성을 인정하여 M_c 와 평형 팽윤값 ($1/v_r$) 사이의 관계를 다음식으로 나타내었다.

$$-[\ell_n (1 - v_r) + v_r + \chi v_r^2] = \frac{\rho v_r}{M_c} (A \eta v_r^{\frac{1}{2}} - B v_r) \quad \dots \dots \dots \quad (4.13)$$

위의 식에서 v_r 은 용매-팽윤된 망목에 있는 중합체의 체적 분율이다.

Moore와 Watson은 고전적인 실험 방식으로 Flory-Rehner식 ($A = 1$, $\eta = 1$, $B = 0$)으로 알려져 있는 간편화된 식을 이용했다. 여기서 분명한 것은 식(4.13)을 이용하자면 상호작용 상수 χ 를 알아야 한다.

실제로 이것은 stress-strain 측정 방식으로 M_c 를 구하고 이 망목에 대해 상응하는 v_r 을 구하므로써 χ 값을 구할 수 있다. Tertiary peroxide로 가황된 고무에 있어서 χ 는 M_c 와 관계가 없

는 것 같으나 황가황된 고무의 경우에는 이 값은 가황 처리 형태, 사용량 및 가황 시간에 따라 영향을 받는다. 더 구체적으로 말하자면 chemical probe [다음 2.2 및 Saville과 Watson (1967)¹²⁾ 참고]로 망목을 처리하고 나면 χ 는 변화되며 이 방법을 적용함에 있어서는 극심한 제약이 있다는 것이다. 이런 제약은 Moore와 Watson이 사용한 peroxide로 curing된 망목에는 적용되지 않는다. Mullins와 공동연구자 (1956,¹³⁾ 1959¹⁴⁾)는 팽윤법으로 구한 $M_{c,phys}$ 와 화학적 분석법으로 구한 $M_{c,chem}$ 사이의 관계를 연구한 결과는 Fig. 8.3¹⁴⁾에 도식적으로 나와 있다. 여기에는 두 가지 명백히 흥미로운 점이 있다. 즉, (1) $M_{c,chem}$ 과 $M_{c,phys}$ 과의 관계는 1 : 1이다.

(2) “화학적인 가교 결합”의 경우보다 “물리적인 가교 결합”的 경우가 큰 값을 나타내는데 그 차이는 가교 정도와는 거의 관계가 없고, 물리적인 entanglement에 그 원인이 있다.

이들 결과를 더 연구하기 전에 평균망목쇄 (ne-

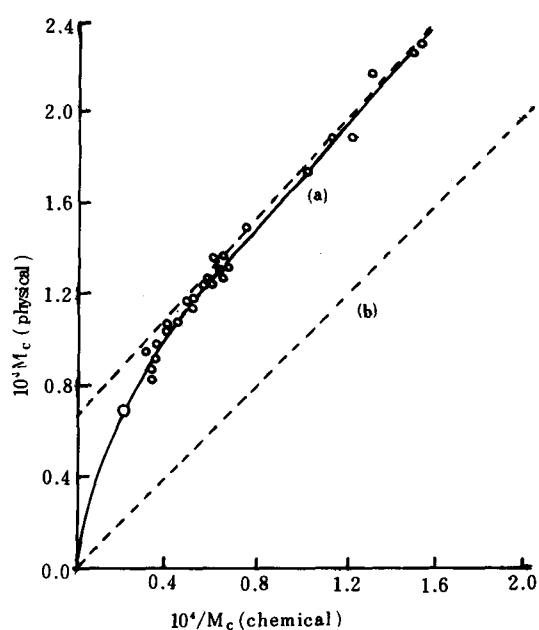


Fig. 8.3. 화학적 및 물리적 가교결합의 비교¹⁴⁾

실험 결과 (a)와 이론 (b) 와의 相異點은 分子의 뒤엉킴 (entanglement) 때문이라고 생각됨.

twork chain)의 크기 (M_c), 망목쇄밀도 (N_c) 및 가교 밀도 (ν) 사이의 관계를 파악해 볼 필요가 있다.

식(8.3)과 식(8.4)를 결합하면

Fig. 8. 1에 도시된 네가지 형식 [(a), (b), (c), (l)]의 가교 결합은 각각 망목쇄 말단에 결합되어 있다. 따라서 가교 결합 각각이 미치는 영향은 두개의 여분의 망목쇄를 도입하는 것이되고, 가교가 전혀 없을 때는 효과적인 연쇄(有效連鎖)가 전혀 없게 되므로 “分子特性論(次後說明)”과 여기에서 사용하고 있는 의미에서 보아 가교 밀도(ν)는 유효 망목쇄 밀도의 절반이 된다.

$$\nu = \frac{A_0 \rho \phi}{2 M_c} \dots \dots \dots \quad (8.7)$$

따라서 매개 변수 $1/M_c$ 또는 $1/2M_c$ 을 망목쇄 밀도 측정 기준으로 직접 사용할 수 있다.

Fig. 8. 3에서 다음 관계를 알 수 있다.

$$1/2 M_{C, phys} = (1/2 M_{C, chem} + 0.35 \times 10^{-4})$$

.....(8.8)

식(8.5)를 $M_{c, phys}$ 에 적용시켜 주면

식(8.9)를 식(8.8)에 대입하면

$$\frac{C_1}{A \eta \rho R T \phi} = (1/2 M_{c. chem} + 0.35 \times 10^{-4})$$

$$\Rightarrow C_1 = A \eta \left[\frac{\rho RT}{2M_{C, chem}} + \rho RT (0.35 \times 10^{-4}) \right] \phi \quad \dots \dots \dots \quad (8-10)$$

$\rho = 0.91 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $R = 8.314 \times 10^7 \text{ erg} \cdot \text{deg}^{-1} \text{mol}^{-1}$,
 $T = 295 \text{ K}$ 의 경우를 생각하면

$$C_1 = A \eta \left[\frac{\rho RT}{2M_{\text{air}}} + 0.78 \times 10^6 \right] \phi \dots (8.11)$$

이 결과는 Mullins가 실험적으로 구한 다음 식과 극히 유사하다

$$C_1 = \left[\frac{\rho R T}{2 M_{c, chem}} + 0.78 \times 10^6 \right] [1 - 2.3 (M_{c, chem} / M_p)] \dots \dots \dots (8.12)$$

여기서 구한 연쇄 말단 보정 계수이 2.3(Mc)

$\text{chem}/\overline{M}_n$)은 “分子特性論”에서 나온 내용에 입각해서 추측할 수 있는 것 보다 다소 크다. 그 이유는 1보다 약간 작은 η 값을 고려하지 않은 사실에 기인하는 것으로 볼 수 있다.

2.2 문자상 미세 구조의 설명 및 특성화

고무 가황체는 비용해성과 기타 여러가지 이유로 해서 직접 분석하기가 어렵다. 그러나 여러가지 방법을 이용하면 디엔 고무나 특히 천연 고무의 구조에 관한 지식을 훨씬 많이 얻을 수 있다.

원칙적으로 다음과 같은 네가지 접근법이 가능하다.

(1) “Chemical probe”이용: 이것은 특정한 대체로 황화된 기들과 정량적으로 반응한다. 이것은 2.1에서 설명한 망목 특성화 실험과 총결합 화학적 조건과 관련하여 특히 유용한 수단이다.

(2) 망목의 제어 파괴 (controlled destruction)
와 생성물의 분석 : 이 방법은 Chemical probe를
열분해법으로 이용하는 방법이다.

(3) 가황체의 박막(thin film) 망목체의 분광 분석법

(4) 전형적인 가황계를 이용하는 model alkene 과의 반응 연구

Chemical probe는 두 가지 종류가 있는 것으로 생각할 수 있는데, 즉 그 첫번째는 현재의 지식 수준으로 보아서는 중요성이 없는 것이겠으나 중합체를 가황하기 전에 modify하는 시약들이 그것이다. 고전적인 예로서는 수소를 이용하여 천연 고무를 수소 침가시켜 이중 결합을 포화시키는 것이다. Staudinger에 의하면 이러한 수소 침가 반응은 가황을 억제시킨다고 하고 있는데 실제로 증명된 바로서는 황 가황은 이중 결합과 관계가 있다는 것이다. 원칙적으로 기타 구조적인 변화를 시켜 가정된 반응 경로를 폐쇄시킬 수 있으나 이 방법은 현재 그 중요성이 없어졌다.

보다 큰 값이지를 가진 것이 S-S 결합과 때로는 C-S 결합을 공격하는 Chemical probe이다. 적절히 선택하기만 하면 이들 probe 눈종 학제 연세가 있는 가교점 위치에 대한 한정되

정보만 얻을 수 있다는 점이 있겠으나 존재하고 있는 가교 형식과 그 정도에 대하여 추론할 수 있도록 하는 생성물을 생성시킨다. 일반적으로 이들 방법 중에는 어떤 구조들을 제거시키는 처리 전후에 있어서의 가교 결합당 결합 황원자수를 측정하는 방법이 포함되어 있다.

그러나 이 방법은 가교의 관능성 (functionality)에 관한 지식을 필요로 하거나 독단적인 가정을 할 필요가 있다는 점을 알아두어야 한다. Fig. 8. 1에 있는 네 가지 형식 [(a), (b), (c), (d)]의 결합은 네 개의 망목쇄에 결합되어 있는데 각각의 결합에 의해 두 가지의 유효 망목쇄가 생긴다. 따라서 이 경우에 있어서 가교 밀도는 망목쇄 밀도의 1/2이 될 것이고 이것은 식 (8. 3)과 식 (8. 4)의 결합에 의해 M_c 와 관계를 가지게 된다. 또한 M_c 는 stress-strain 측정으로부터 구할 수 있다. 물론 이들을 측정하므로서 $M_{c, phys}$ 을 구하게 되며, 화학 가교 결합을 연구할 때는 $M_{c, chem}$ 에 관심을 가지기 때문에 Moore-Watson-Mullins 보정법 (8. 8)에 의존하던지 식 (8. 12)로부터 직접 M_c 를 구해야 한다. Fig. 8. 1의 (d) 형과 (e) 형 결합에 있어서 2차 가교에 의해 그 이상 더 M_c 를 감소시키지는 않으며 이 경우에 있어서 가교 밀도는 망목쇄 밀도와 같아진다.

Chemical probe로 가황체를 실제로 처리하기 전에 가황도중 결합되는 황의 거동에 관한 초기의 몇 가지 정보를 다음식으로 주어지는 Moore-Trego 효율변수 (E)를 계산하므로써 얻을 수 있다 (Moore 및 Trego, 1961)¹⁵⁾.

$$E = \frac{\text{결합황 g원자수 / 망목g}}{\text{화학가교 g분자수 / 망목g}}$$

BS903 Part B 3 (1958)의 방법이나 Saville 및 Watson (1967)¹²⁾이 다소 변형시킨 방법을 이용하여 결합황을 측정한다. 가교 결합 형식을 알고 있다고 하고 기타 가정을 하여 위에 나온 방법에 의하여 M_c 로 부터 가교 결합 밀도를 구한다. Saville과 Watson의 연구 결과로부터 몇 가지 대표적인 결과를 Table 8. 1에 나타내었다.

이들 결과로 부터 분명히 알 수 있는 것은 다

Table 8.1 MRPRA 연구팀 및 Saville-Watson¹²⁾ 연구결과에 의한 효율 매개변수 (E)의 값

가 황 계 ^(a)	가황온도 °C	E 值 ^(b)
NR 100, sulphur 6 - 10	140	40 - 55
NR 100, sulphur 1.5, MBT 1.5, zinc oxide 5.0, lauric acid 1.0	140	15 - 21 11 - 14
As above, with lauric acid 10 phr	100	5.7 - 1.6 8.2 - 1.9
NR 100, sulphur 2.5, CBS 0.6, zinc oxide 5.0, lauric acid 0.7	140	12 - 22
NR 100, sulphur 2, zinc oxide 2, ZDMC 2	100	7 - 18
cis-PI 100, TMTD 4, zinc oxide 4	140	13.5 - 3.2
cis-PI 100, TMTD 4, zinc oxide 4, lauric acid 1.5	140	7.9 - 2.1
NR 100, Sulfasan R 0.6, TMTD 1.45, MBTS 1.32, zinc oxide 4, lauric acid 3	140	10.4 - 3.7

⑧: 첨가성분은 중량부

⑨: 뒤쪽의 수치는 진행된 가황상태를 뜻함

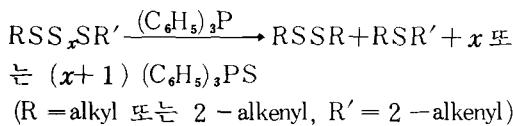
량의 lauric acid를 사용하여 저온 가황 처리한 가황계가 효율이 크고 전형적인 황-MBT 촉진 가황계에서는 효율이 적당하며 ($E=15\sim21$) 비촉진 황 가황계에 있어서는 그 효율이 낮다는 것 ($E=40\sim55$)이다.

Chemical probe법은 특정 시약이 특수한 방법으로 몇 가지 구조적인 특징을 가진 망목과 반응하여 유용한 정보를 주는 간단한 model compound를 이용하는 실험에 그 유래가 있다. 간단한 model system을 이용하는 것부터 망목 형성까지는 시약을 균일하게 도입할 수 있는 조건을 필요로 한다. (실제로 이것은 대개 용매 중에 용해되어 망목 속에 들어가서 팽윤되게 하는 용액을 만들거나 시약 자체가 망목 가용성이어야 한다는 뜻이다). 망목 속에 도입된 후 blooming 되어서는 안되고 분석에 필요한 관련 반응 생성물을 반응 후 쉽사리 추출할 수 있어야 한다.

수년간 몇 가지 probe 시약이 개발되었는데 이 중에서 가장 중요한 것들은 다음과 같다.

1. triphenyl phosphine
 2. thiolamine 류
 3. methyl iodide
 4. lithium aluminum hydride
 5. phenyl lithium
 6. alkyl phosphite

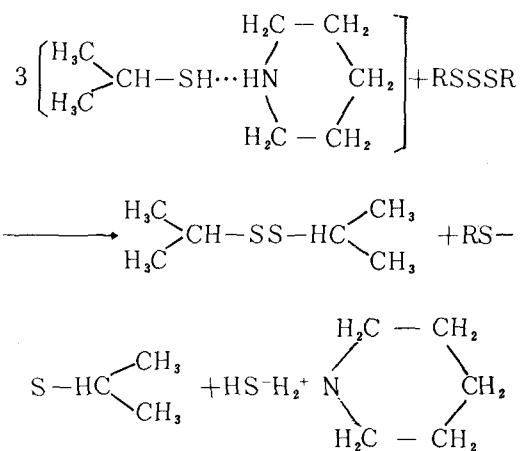
전조상태의 triphenyl phosphine은 우수한 chemical probe에 속한다. Di(2-alkenyl), di-및 polysulphide와 alkyl 2-alkenyl di-및 polysulphide 같은 불포화 model compound를 이용한 연구 결과를 보면 다음과 같은 반응식에 따라 반응이 진행하고 있다.



Probe는 벤젠에 팽윤된 고무 안팎을 협사리 드나들 수 있고 이 반응 생성물은 실온에서 벤젠에 의해 거의 완전히 추출된다. Moore와 Trego¹⁵⁾는 이런 사실을 이용하여 망목 정제, 진공에서 80°C 가열로 triphenyl phosphine의 흡수, 용매 추출, 건조 및 망목 및/또는 추출물의 분석등의 순차적인 방법을 개발했다. 그 다음의 연구에서는 에테르와 염산으로 처리하는 과정이 포함되는 망목 정제 단계에 의하여 추가로 망목 형성 반응을 시켰다.

지금에 와서는 2차 매개 변수 E' 를 도입하여 triphenyl phosphine으로 처리한 후의 가교 결합 효율을 측정할 수 있게 되었다. 이러한 처리에 의하여 모든 가교가 monosulphide식으로 된다는 가정 하에 $(E' - 1)$ 項目에 의해 가교중에 부속되어 있는 기나 연쇄내의 고리형 sulphide 중에 있는 결합황을 측정하게 된다. 반응이 disulphide 단계를 지나서 진행되지 않게 되면 이런 측정 결과는 $(E' - 2)$ 로 주어지게 된다. $E - (E' - 1)$ 또는 2 를 가교중의 황원자 수의 평균값 (\bar{x})의 측정 기준으로 사용하고자 할 때는 triphenyl phosphine에 의해 고리형 sulphide와 부속되어 있는 sulphide로부터 황을 제거하므로 인하여 오차가 생길 수 있다.

Triphenyl phosphine은 polysulphide 가교와 disulphide 가교를 구별하지 않기 때문에 piperidine과 더불어 특수한 thiolamine system을 이용하여 propane-2-thiol(isopropyl mercaptan)을 분석할 수 있다. 이것은 다음과 같은 반응식에 따라 trisulphide로 간단히 나타낸 polysulphide와 반응한다.

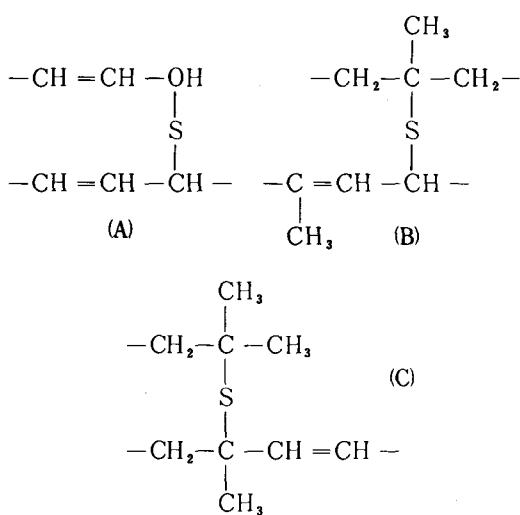


전형적인 논법에서 보면 polysulphide link가 실온에서 2~3시간내에 분열되지만 monosulphide로 전환되는 량은 거의 무시할 수 있을 정도이다. *n*-hexyl mercaptan이나 *n*-heptyl mercaptan 같은 고급 thiol을 piperidine과 함께 사용하면 실온에서 약 24시간 이내에 disulphide link가 분열된다. 따라서 thiolamine을 사용하면 polysulphide link와 disulphide link가 가능하게 된다. 또한 반응시간은 triphenyl phosphine의 경우보다 훨씬 짧다.

Methyl iodide는 천연고무와 더불어 개발된 첫 번째 chemical probe인데 첨가 배합이 용이하고 반응 생성물을 쉽사리 추출할 수 있다는 점에서 여러가지로 우수한 probe이다. (Meyer and Hohenemser, 1935⁷; Brown and Hauser, 1938¹⁶; Selker and Kemp, 1944¹⁷; Selker, 1948¹⁸). 천연 고무의 망목을 methyl iodide로 처리하면 trimethyl sulphonium iodide가 생긴다.

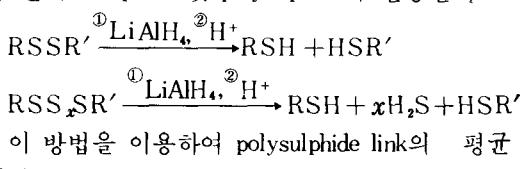
Model system을 이용한 초기의 연구에서 처음으로 얻은 결론은 이러한 생성물이 dialkenyl mo-

nosulphide (A)로 부터만 생긴다는 것이었는데, 그 후 Naylor (1945. 1949)¹⁹⁾ 와 Trego (1965)²⁰⁾ 등의 연구에서는 *t*-alkyl *sec*-alkenyl monosulphide (B) 와 *t*-alkyl *t*-alkenyl monosulphide (C) 와 같은 기타 monosulphide로 부터도 trimethyl sulphonium iodide가 생성된다고 하고 있다.



그러므로 가교 결합이 α -methylene group 사이에서 형성된다는 초창기의 결론은 methyl iodide를 이용한 실험 결과를 보아도 지지될 수 없는 것이다. Methyl iodide는 최소한 한 가지 점에서는 중요한 가치를 가지고 있다. 천연고무의 per-oxide 가교 결합은 methyl iodide로 장시간 처리하여도 내구성을 가지는 반면에 종래의 황 가황된 것은 가교가 대부분 상실된다. 이러한 연구 결과 (Moore, 1958²¹)는 황-천연고무 촉진 가황체에서는 C-C 가교는 무시할 수 있다는 명백한 증거가 되고 있다.

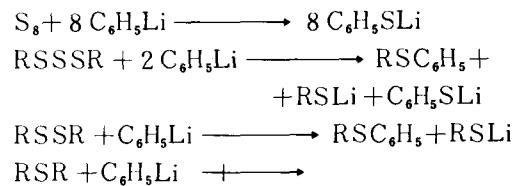
Lithium aluminum hydride 역시 probe로서 광 범위하게 이용되고 있다. [Studebaker and Nabors, 1959²²] ; Studebaker, 1970²³). 이 시약은 다음과 같이 disulphide 및 polysulphide와 반응한다.



이 방법을 이용하여 polysulphide link의 평균 길이를 추정하고는 있지만 이러한 분석법은 부

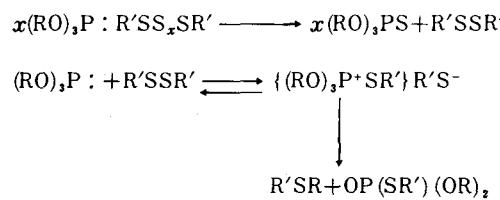
속되어 있는 기(group) 또는 고리형 구조중에 존재하는 polysulphide group을 고려하지 않고 있고 또 2. 1에서 정의를 내린바 있는 M_c , chem과 M_c , phys 사이에 명확한 구별을 할 수 없다는 이유로 해서 Saville, Watson¹²⁾ 등에 의해 (1967) 비판을 받고 있다.

Phenyl lithium은 polybutadiene에 관한 연구에 이용되고 있는데 (Gregg and Katrenick, 1970⁸⁾) 다음과 같은 반응에 그 근거를 두고 있다.



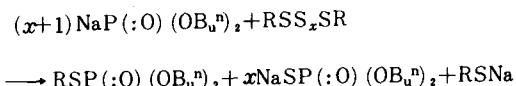
가수분해 되면 polysulphide sulphur와 같은 양으로 thiophenol 이 생성되는데 이 thiophenol 을 정량적으로 분리하여 Ultra-Violet Spectrophotometry로 정량적으로 분석한다.

Trialkyl phosphite는 triphenyl phosphine에 근사하지만 desulphurate polysulphide 뿐만 아니라 triphenyl phosphine과는 달리 단순한 disulphide를 분해시킨다.



위에서 $R = \text{alkyl}$, $R' = \text{aryl}$ 또는 alkyl 이다.
 Triphenyl phosphine의 경우처럼 처리시간이 길다.

다른 한편으로는 sodium dibutyl phosphite는 다음과 같이 25°C에서 약 24시간 이내에 disulphide link와 polysulphide link를 분해시킨다.



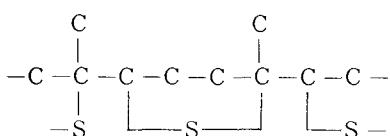
위에서 $x \geq 0$ 이고 $B_u^n = n\text{-butyl}$ 이다.

이러한 probe는 사용상 실제로 어려움이 많고 예측되는 가교 분열 이외에 망목을 열화시킨

다는 이유로 해서 thiolamine으로 대체되는 경향이 있다.

Spectrograph에 의한 분석법을 이용해서 촉진 황가황 반응을 연구한다는 것은 극히 제약을 받고 있음이 확인되고 있다. 적외선 분석의 경우 황 결합(bond)에 의한 적외선 흡수는 극히 약하고 황 가교와 명백히 관련된 peak는 전혀 나타나지 않고 있는 것이다(Linnig and Stewart, 1958²⁴; Linnig 등, 1964²⁵). 그러나 Raman Spectroscopy를 이용하여 최근에 몇 가지 흥미로운 결과를 얻고 있다.(Stewart and Linnig, 1967²⁶; Coleman 등, 1973²⁷).

열분해에서 생긴 단편들을 조사해 보면 망목 구조에 관해 제한된 정도의 정보를 얻게 된다. 이러한 형식의 가장 잘 알려진 실험은 아마도 Midgley²⁸ 등이 1932년에 수행한 것인데, 즉 실험식이 C_5H_8S 인 ebonite를 약 700°C 정도에서 열분해하여 dimethyl thiophene과 methyl ethyl thiophene의 혼합물을 얻었던 것이다. 이 실험의 결론은 ebonite의 기본 구조는 다음과 같다는 것 이었다.



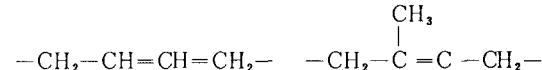
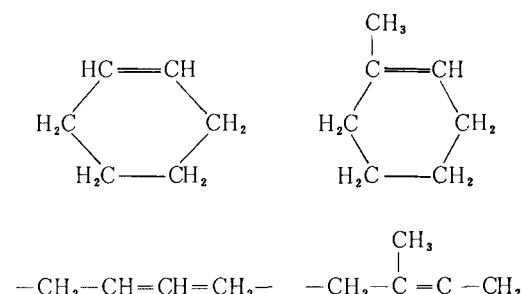
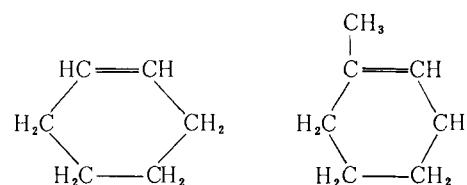
그러나 고온의 열분해 온도에서 나타날 수 있는 여러 가지 가능한 轉位에서 검토해 보면 이러한 접근방식에 자신을 가질 수가 없다.

따라서 고무 망목에 관한 연구에서 얻을 수 있는 정보량은 상세한 문자구조에 관한 한 제약되어 있다. $C-C$, monosulphide, disulphide 및 polysulphide 등의 가교의 상대적인 빈도에 관한 몇 가지 아이디어를 얻을 수 있지만 가교, 부속된 含黃성분, conjugate된 diene 단편등의 결합위치나 가능한 연쇄 절단 과정에 관해서는 거의 추론이 불가능하다.

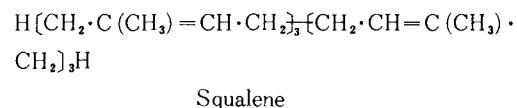
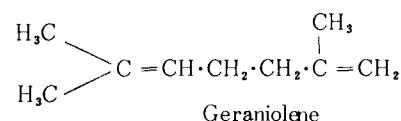
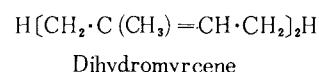
미세구조에 관해 보다 많이 파악코자할 때는 불포화 화합물 model을 이용해야 할 필요가 있다. Model로 사용되는 alkene은 고중합성 조건에서 반응을 정확하게 나타낸다는 보증은 없겠지만 있

을 수 있는 반응을 극히 잘 나타내며, 이들을 사용하므로써 이들 system에서 얻은 결과로 부터 나오는 여러 가지 예측에 의하여 실제의 고무 망목에 대하여 적용하여 개량을 하게 될 경우에는 타당성을 가지게 된다.

Model alkene을 이용한 초기의 연구는 cyclohexene과 1-methyl cyclohexene에 집중되었는데 이들 화합물은 각각 polybutadiene과 polyisoprene과 외형상 극히 유사성을 가지고 있다.

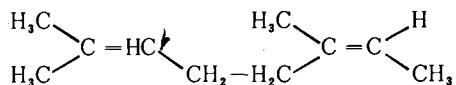
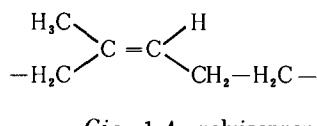
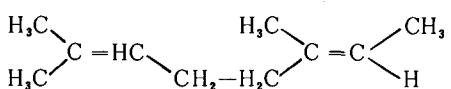
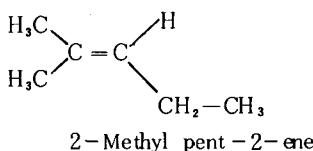


이들 model의 단점은 불포화 위치 하나 이상을 개입시키는 문자내 반응에 관한 어떤 정보를 주지 않는다는 것이다. 1946년 Farmer²⁹와 그의 공동 연구자들은 세 가지의 저분자량 isoprene polymer, 즉 dihydromyrcene, geraniolene 및 squalene을 이러한 문자내 반응을 개입시킬 수 있는 model alkene으로 이용했다.



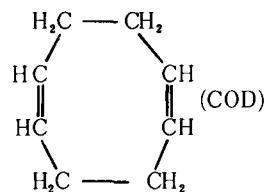
특히 최근 BPRPA/NRPRA/MRPRA 연구팀의 철저한 연구 결과 문자간 연쇄반응과 문자내 + 문자간의 연쇄반응을 각각 연구하는데는 2-met-

hyl pent-2-ene과 *trans*-2, 6-diemthyl octa-2, 6-diene (dihydromyrcene)이 좋다고 하고 있다. (보다 적절한 *cis*-isomer보다 *trans*-octadiene을 선택한 이유는 *trans*-isomer가 소요의 순도로 쉽사리 구할 수 있기 때문이다).



Cis-2, 6-dimethylocta-2, 6-diene

Polybutadiene의 model로서는 cyclohexene과 특히 최근에는 *cis*, *cis*-1, 5-cyclooctadiene (COD)을 사용하고 있다(Gregg and Katrenick, 1970⁹).

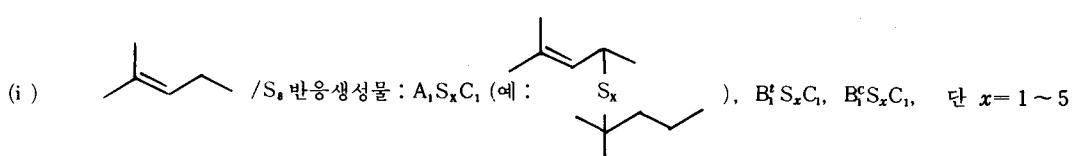
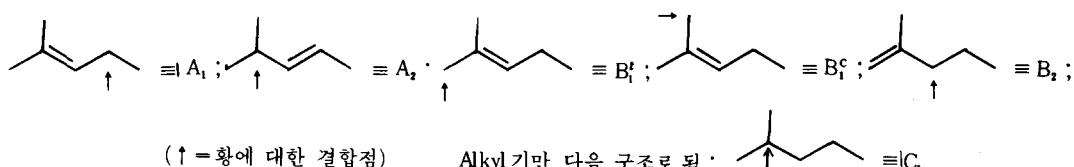


이들을 황 가황계로 처리하면 광범위한 생성물이 얻어진다. 천연고무의 경우 Saville과 Watson¹²이 요약한 바를 Table 8.2에 나타냈다.

Table 8.2 황 및 가황첨가제와 천연고무 탄화수소의 저분자량 유사체와의 반응에서 분리된 생성물의 구조(140°C) (Saville and Watson, 1967)¹²

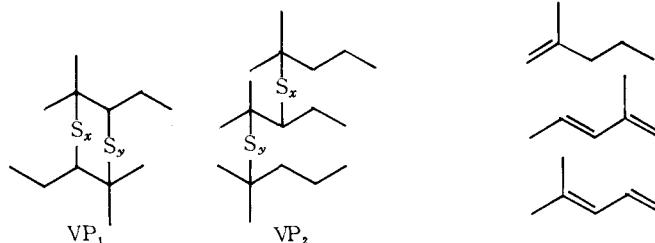


가교결합 생성물은 alkenyl기와 alkyl기가 말단에 있는 하나 이상의 S원자로 된 연쇄로 되어 있음.
Alkenyl기는 다음과 같다.



(x=1이면 alkenyl기 A₁ 및 B₁도 몇가지 분자내의 가교 말단에서 나타남).

및

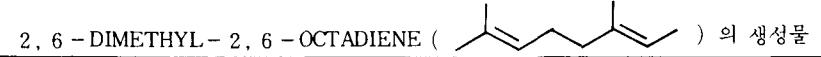


Vicinal polysulphide는 환원되면 1, 2 - di thiol 을 생성함.

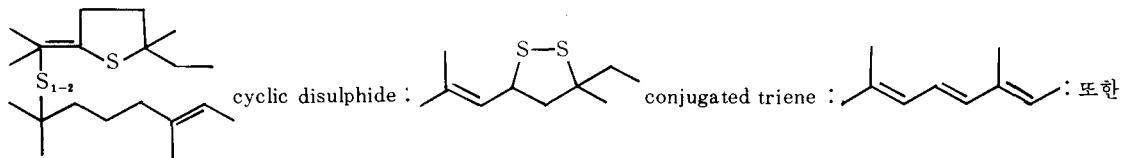
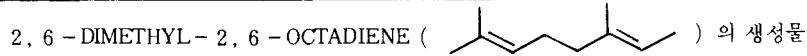
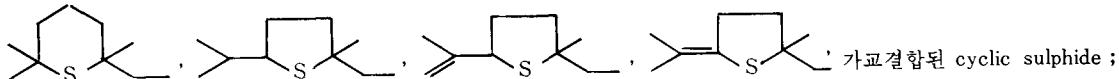
Olefin계 생성물 :

(ii) 촉진가황, 즉

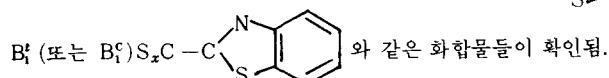
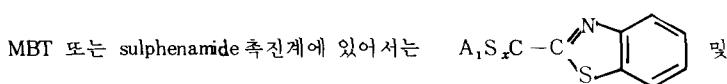
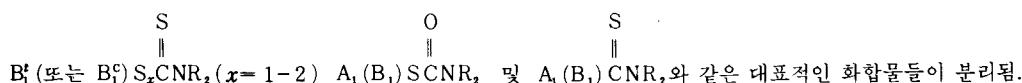
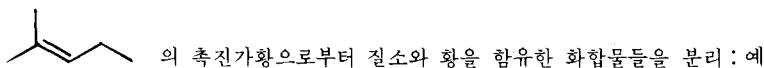
ZnO계 :

Di-및 polysulphide ($x \geq 2$) : $A_1S_xA_1$, $A_1S_xB_1^t$, $A_1S_xB_1^c$, $B_1^tS_xB_1^t$, $B_1^tS_xB_1^c$, $B_1^cS_xB_1^c$, 때로는 $A_1S_xC_1$, $B_1^tS_xC_1$, 및 $B_1^cS_xC_1$.Monosulphide : 분리된 생성물들은 di-및 polysulphide의 경우 ($x=1$) 와 A_1SA_2 , $B_1^tSA_2$, $B_1^cSA_2$, A_1SB_2 , $B_1^tSB_2$, $B_1^cSB_2$ 가 있음.

다음 추가로 생성된 것은 mono-olefin 1 단위에서는 나타나지 않는 것들임 : cyclic monosulphide ;



상당히 이성질화된 olefin과 탈수소화된 olefin,



2.3 천연고무 및 Polybutadiene과의 반응 과정

고무 망목에 관한 직접적인 연구와 model alkene의 분석을 통하여 촉진 가황반응 과정을 상당히 파악할 수 있게 되었다. 천연고무의 경우 Fig. 8.4의 반응 순서로 '가황이 진행된다는 확증이 현재 있다.

활성 황화제 또는 가황제 (sulphurating agent)

자체는 다단계 반응에 의해 생성된다. 그 첫번 째 단계중에는 ZnO, 지방산 및 촉진제를 반응 시켜 고무중에서 그대로 선구물질(precursor) (I)을 생성시키는 과정이 포함된다. 소위 촉진제라고 하는 것들 중 가장 보편적인 것들은 thiiazole류, sulphenamide류 및 thiuram disulphide 류가 있는데 이들은 기타 몇가지 중요한 것들과 함께 Table. 8.3에 나와 있다.

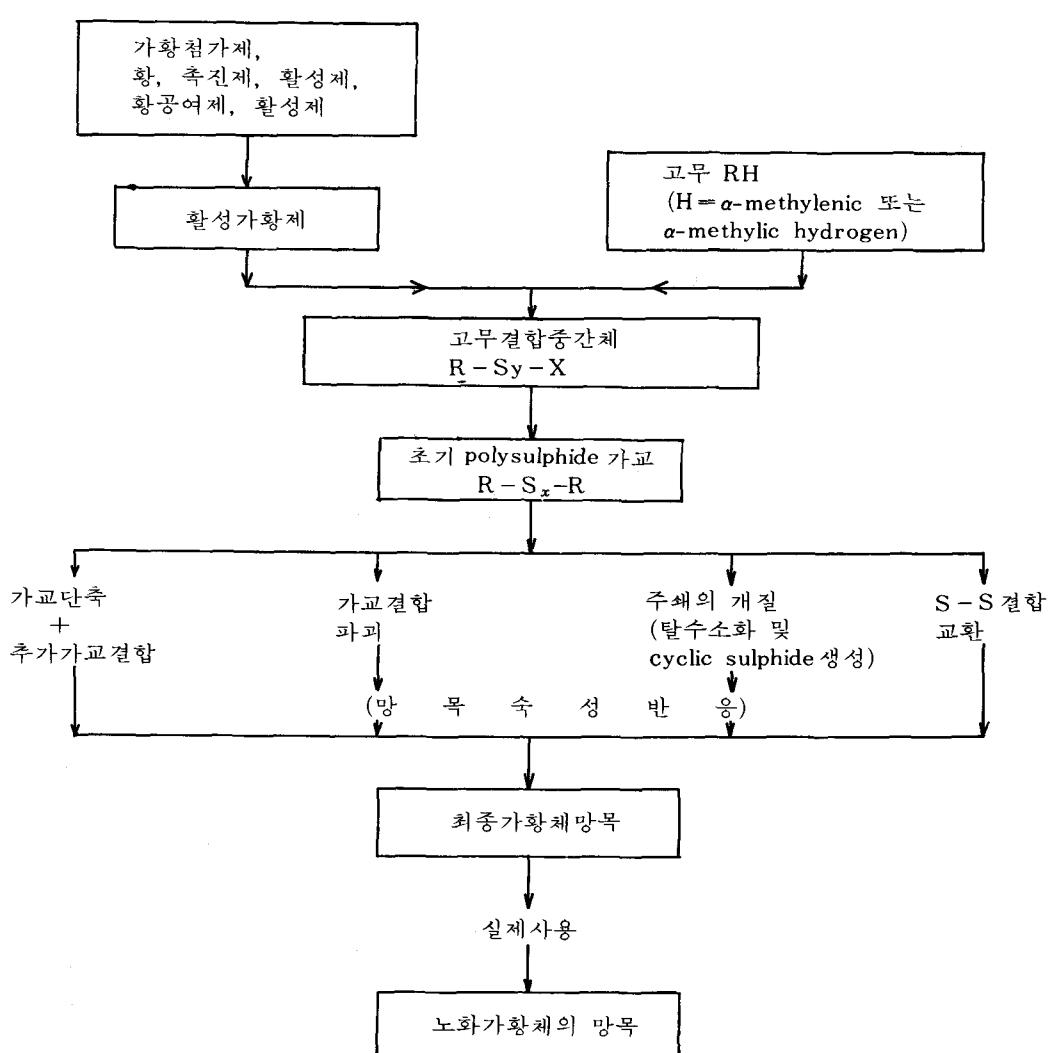
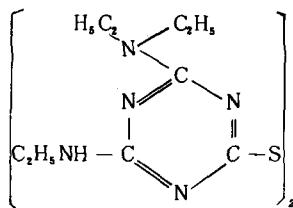


Fig. 8.4. 촉진제와 활성화제의 존재하에서 천연고무의 황가황 반응 과정 (Porter, 1968)³³⁾

Table 8.3 Diene 고무의 가황용으로 활과 함께 사용되는 대표적인 촉진제

유형 및 예	구조식	비고
Thiazoles Mercaptobenzothiazole (MBT)		MTB와 그 유도체는 diene과 함께 사용한 촉진제의 主 group을 형성함. MBT는 강력한 효과를 나타내지만 scorch 경향이 있음
Dibenzothiazyl disulphide (MBTS)		
Sulphenamides N-cyclohexyl benzo thiazyl sulphenamide (CBS)		지효성 semi-ultra촉진제, 广用
N-oxydiethyl benzothiazyl sulphenamide (NOBS)		CBS 와 유사함
Dithiocarbamates Zinc diethyl dithiocarbamate (ZDC or ZDEC)		초촉진제. 이것과 기타 dithiocarbamate 류는 보통 고무가공에서도 지나치게 빠름. 라텍스 공업에 이용.
Thiuram sulphides Tetramethyl thiuram disulphide (TMT 또는 TMD)		초촉진제 겸 가황제
Tetramethyl thiuram monosulphide (TMTD)		초촉진제. TMTD처럼 기타 촉진제와 함께 소량 사용
Xanthates Zinc isopropyl xanthate (ZIX)		초촉진제
Triazines 2-Ethylamino-4-diethyl amino-6-mercaptoptriazine		

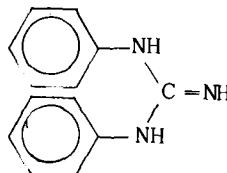
위 화합물들의 disulphide
산화반응 생성물



CBS 처럼 유사한 지효성 임.
耐逆加黃性

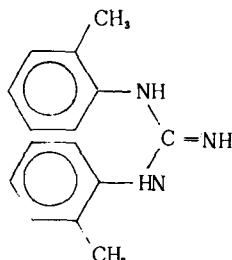
Guanidines

Diphenyl guanidine (DPG)



中速촉진제. 기타 촉진제와 함께
多用되고 있음, MBT와의 상승작
용이 있음

Di-o-tolyl guanidine
(DOTG)



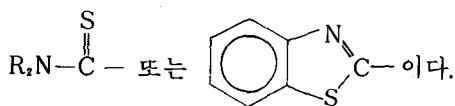
中速촉진제로 CR-용
가소제로도 사용됨.

수용성 촉진제 : 위에 나온 것들 중에는 수용성으로 latex 공업에 사용되는 몇몇 촉진제가 있는데 이 들은 대개가 나트륨염으로서 MBT(SMBT)의 나트륨염, sodium diethyl dithiocarbamate(EDC 또는 SEDC) 및 sodium isopropyl xanthate (SIX)가 여기에 속함.

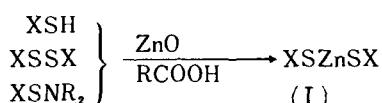
Table 8. 3에서 세가지 유형은 다음과 같은
것들로 나타낼 수 있다.



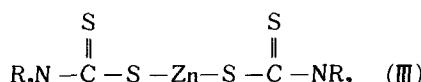
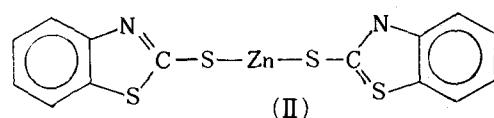
위의 식에서 X는



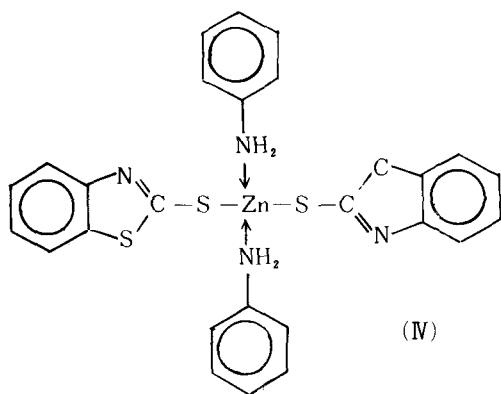
따라서 제 1 단계를 개략적으로 나타내면 다음
과 같다.



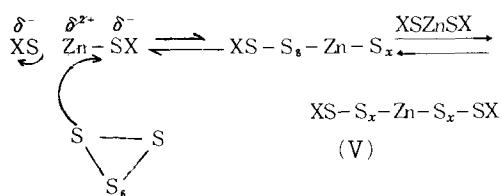
이들 경우에 있어서 선구물질(I)은 zinc benzothiazole-2-thiolate(ZMBT) (II)이거나 zinc dialkyl dithiocarbamate (ZDC) (III)가 된다.



ZMBT와 ZDC가 고무에 대한 용해성이 극히
작지만 질소 염기(고무중에서 자연적으로 생긴
것 또는 첨가된 것) 또는 zinc carboxylate 와의
配位 생성물은 극히 용해성이 크다. 대표적인
ligand complex는 다음과 같은 것이다.



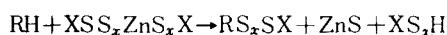
선구불질(I) 또는 이것의 치화합물(예: IV)은 황과 반응하여 perthiomercaptide(V)를 생성하는 것으로 생각된다.



또한 perthiomercaptide는 tetramethyl thiuram disulphide 같은 어떤 “황공여제”가 아연 치화합물과 반응할 때 생성되는 것으로 생각된다. 따라서 원소상태의 황을 사용하지 않고 촉진 황 가황제의 경우와 극히 유사한 메카니즘에 의해 고무를 가황시킬 수 있다.

Zinc perthiomercaptide는 분리되는 것은 아니더라도 활성 가황제라고 보편적으로 생각하고 있다. 그러나 이론상 완전히 부합되는 것은 아니지만 두 가지 실험 결과가 나와 있다.

가황의 두 번째 단계에서는 zinc perthiomercaptide가 고무 탄화수소와 반응해서 고무와 결합한 중간체인 RS_xX 를 생성시키는 것으로 생각된다.



이런 중간체가 생성되는데 대한 증거는 황공여제인 tetramethyl thiuram disulphide로 된 system에 대해 분명히 나타나고 있다(Fig. 8.5 및

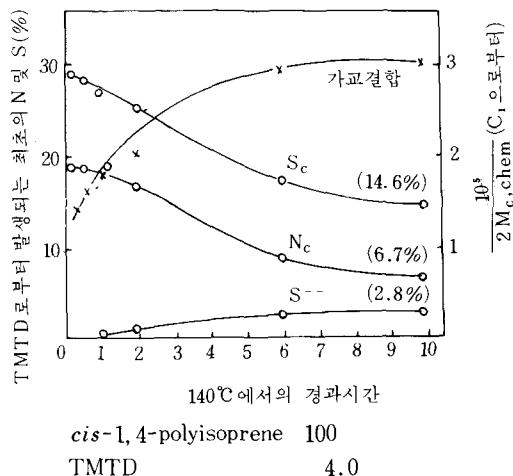


Fig. 8.5 망목중에 결합된 TMTD중의 최초의 황(Sc), 질소(Nc) 또는 zinc sulphide(S²⁻) 및 화학가교(2Mc,chem)⁻¹ 정도와 140°C에서의 가황시간과의 관계(Moore and Watson, 1964)³⁰

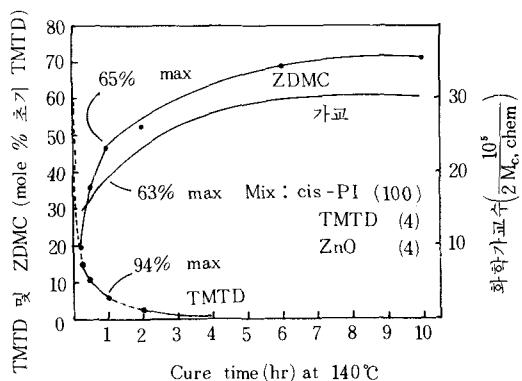
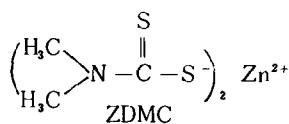
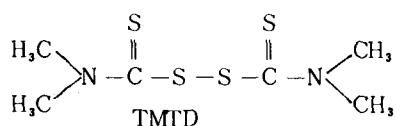


Fig. 8.6 140°C에서 TMTD와 ZnO로 cis-1,4-polyisoprene 가황시 ZDMC와 가교의 생성속도 및 TMTD의 반응속도(Moore and Watson, 1964)³⁰

Fig. 8.6). 이 증거를 요약하면 다음과 같다.

1. TMTD는 zinc dimethyl dithiocarbamate가 생성되는 것보다 2~4 배나 더 큰 속도로 1차 반응 과정에서 고무 탄화수소와 반응한다. 따라서 ZDMC는 TMTD 이외의 기인 $(CH_3)_2\cdot C(:S)\cdot S-$ 를 함유하는 화합물로부터 생성된다.



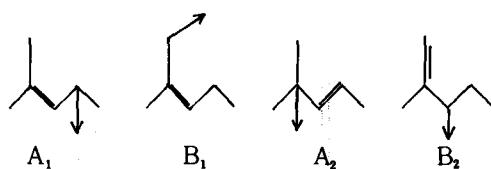
2. 나중 단계보다는 반응 초기 단계에서 다량의 질소와 황이 고무와 결합하며 그 결합되는 량은 ZDMC와 가교가 생성됨에 따라 감소한다.

3. Zinc oxide 이외의 여분의 망목 물질이 가황 초기 단계에서 망목으로부터 제거되면 이 망목은 더 한층 가교형성을 할 수 있게 되고 보다 많은 량의 ZDMC가 생성된다.

TMDT 가황계는 물론이고 종래의 촉진 황가황계에 있어서 ^{14}C 으로 label 시킨 촉진제 (Parke 등, 1970)³¹⁾를 사용하여 고무에 결합된 중간체가 존재한다는 증거를 찾아내었다.

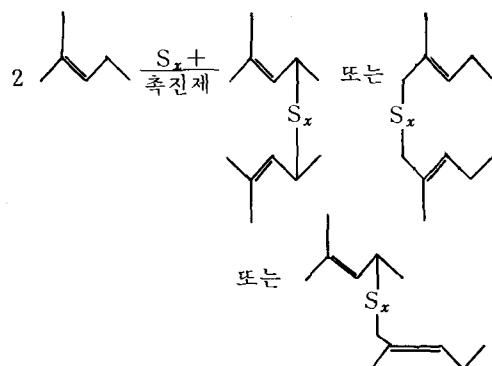
그 다음의 연구에서는 주로 부속된 원자단(즉 부속기)들이 노화에 미치는 영향에 관점을 두어 Parks 등³²⁾이 확인한 바로서는 zinc (ZnO로서) 가부속기의 생성속도와 부속기 중의 황/촉진제 비율에 영향을 주고 있더라도 부속기의 생성에는 필요한 것이 아니라는 점이다. Zinc가 없이 부속기가 생성된다는 것은 고무와 zinc perthiomercaptide가 반응해서 부속기가 생긴다는 가정에 입각한 위의 이론에 의해서는 예측 불가능하다.

위의 이론 결과는 2-methyl pent-2-ene을 model compound로 사용해서 얻은 것이다. 더욱 기고무에 결합된 중간체의 상세한 구조와 관련된 정보도 얻게 되었다. 생성된 화합물중의 하나인 RSSC ($:\text{S}(\text{CH}_3)_2$)는 ZnO와 alkene을 140°C에서 수시간 가열했을 때 가교 결합된 sulphide를 생성시켰다. 여러가지 부속기의 결합위치도 나타났는데 다음의 네가지 유형이 명확히 파악되었다.



위의 그림에서 화살표는 네가지의 sulphide 결합 위치를 나타내는 것으로서 대체로 A₁, A₂, B₁ 및 B₂라는 표시를 사용한다.

Model compound인 2-methyl pent-2-ene과 천연고무의 경우 초기 가교 결합은 대개가 polysulphide 결합이지만 반응이 진행함에 따라 가교 길이가 짧아 진다는 것이 밝혀졌는데 polysulphide 결합은 disulphide 결합과 monosulphide 결합으로 바뀌지게 된다. 최초의 model compound인 polysulphide는 A₁ 방식과 B₁ 방식으로 결합하게 된다.



B₁S 구조 对 A₁S 구조의 비는 zinc mercaptide와 배위하던지 또는 자연적으로 첨가되는 것 이던지 인위적으로 첨가되는 amine류와 carboxylate류 같은 전자 공여성 ligand가 있으면 상당히 증가된다.

ZMBT와 ZDMC에 의해 가교 길이의 단축이 촉진되며 zinc sulphide 및 추가로 있는 sulphide 가교의 A₂S—구조와 B₂S—구조의 형성이 수반된다.

2-methyl pent-2-ene의 disulphide 및 trisulphide의 조성을 나타낸 Table 8.4 (Porter, 1968)³³⁾의 데이터를 고려하면 가교 길이의 단축 결과로

서 나타나는 생성물의 복잡성에 관해서 다소간 알 수 있게 된다. 실제의 고무(model compound 또는 구별이 됨) 중에 있는 상응하는 반응 생성물이 여러가지로 혼합 또는 융합하면 가황체의 기계적 특성과 노화특성에 모두 중요한 영향을 미치게 된다고 믿는데 이유가 있다.

융합이 여러가지로 되면 가교 길이 단축과 추가의 가교 반응이 동시에 일어나는 열분해 반응 속도와 그 정도에 영향을 미치게 되는데 model compound의 경우를 보면 다음과 같다.

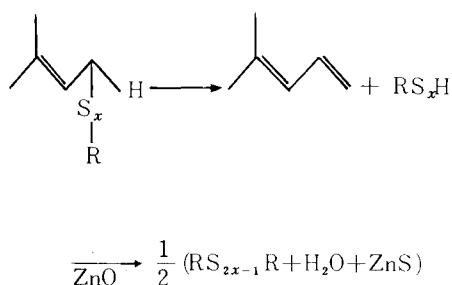


Table 8.4 2-methyl pent-2-ene과 ZnO 존재하에 ZDMC-pyridine 치화합물과 methylpentenyl di- 및 trisulphide와의 반응(140°C, 4시간) 시에 생성된 monosulphide와 disulphide의 조성

생성물	반응물			
	A ₁ SSA ₁	B ₁ SSB ₁	A ₁ SSSA ₁	B ₁ SSSB ₁
A ₁ SB ₂	-	6.2	2.0	9.5
A ₁ SA ₂	11.1	-	6.7	-
A ₁ SA ₁	15.7	4.2	21.4	7.2
B ₁ SB ₂	4.0	46.3	7.8	20.0
A ₁ SB ₁	2.6	-	5.3	5.4
A ₁ SB ₁	3.3	7.0	10.6	13.4
B ₁ SB ₁	1.3	7.6	3.2	16.0
A ₁ SSA ₂	-	-	0.8	-
A ₁ SSA ₁	56.1	3.8	24.7	7.8
A ₁ SSB ₁	2.6	5.3	8.6	10.5
B ₁ SSB ₁	-	12.2	1.2	3.9

이 반응속도는 A 형식보다 B 형식의 sulphide에서 보다 빠르게 나타나는데 그 이유는 A형식 보다 신속하게 탈황되므로 해서 열분해 반응에

필요한 B 형식의 물질이 거의 없기 때문에 B 형식과의 반응은 거의 없다. 또 반응으로 인해 가교 결합이 파괴될 뿐만 아니라 conjugated diene이 생성된다.

기술적으로 보다 중요성이 있는 것은 cyclic sulphide를 생성시키는 불필요한 망목 속성 반응이다. *Trans*-2,6-dimethyl octa-2,6-diene을 이용한 model compound 연구 결과를 보면 conjugated triene은 물론 cyclic mono- 및 disulphide는 BS 구조 보다 AS 구조에서 많이 생성될 수 있고 촉진제에 의해 생성정도가 억제된다는 것이다 (Table 8.5 : Porter, 1968).³³⁾

여러가지 망목 가교 반응에 대한 결과는 Fig. 8.7 과 Fig. 8.8에서 명백히 알 수 있다. 종래의 "high sulfur : accelerator ratio system"에 있어서 AS-group은 model compound의 실험 결과를 보더라도 그 효과가 탁월하다. 따라서 polysulphide가교가 많이 파괴된다하더라도 열분해와 cyclic sulphide 과정이 우세한 속성 반응이기 때문에 monosulphide link 와의 극히 부분적인 치환만 있게된다. "Low sulfur : accelerator system"의 경우에 있어서는 polysulphide group이 신속히 소멸되지만 monosulphide link가 우세한 전체 망목 농도에는 변화가 거의 없다. 이러한 계에 있어

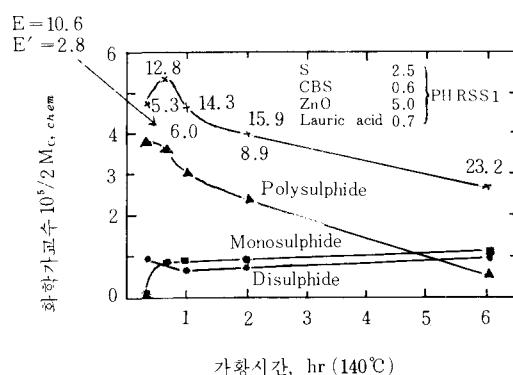


Fig. 8.7. 高黃 : 촉진제 比 (2.5 : 0.6) 일 때 NR의 140°C에서의 CBS 촉진 황가황 과정

(×) : 총 가교수, (▲) : polysulphide, (■) : monosulphide, (●) : disulphide

총 가교수에 대한 곡선에서 위 아래쪽의 숫자는 각각 E와 E'의 값임(Moore, 1965).³⁷⁾

Table 8.5 *Trans*-2, 6-dimethylocta-2, 6-diene 의 황화반응시에 생성된 주체 개질의 상대적인 몰 수득율과 가교 말단 형식과의 상관관계

가황계 [※] - 2 - Methyl pent - 2 - ene중에서의 가교 BS - : AS - 의 比	<i>Trans</i> -2, 6-dimethylocta-2, 6-diene (T)에 대한 상대적인 몰 수득율				
	Conjugated diene	Conjugated triene	Cyclic monosulphide	Cyclic disulphide	
1	0.5	1.0	0.4	1.1	0.9
2	4.8	1.0	0.3	0.1	0.07

※ 1 : 황 2, ZDMC 2, ZnO 2, T. 20 중량부를 100°C에서 90시간 가열

2 : 황 0.4, CBS 6, ZnO 5, 프로피온산 0.55, T. 20 중량부를 140°C에서 2시간 가열.

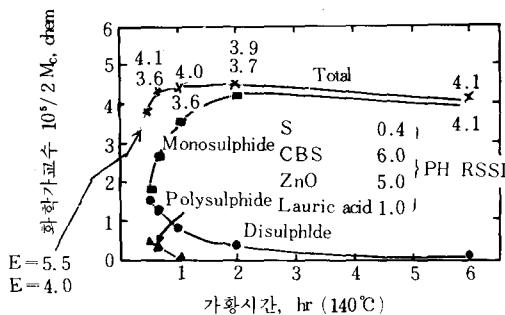


Fig. 8.8 低黃 : 촉진제 比(0.4 : 6.0)일 때 NR의 140°C에서의 CBS 촉진 황가황 과정

(×) : 총 가교수, (▲) : polysulphide,
(■) : monosulphide, (●) : disulphide,
총 가교수에 대한 곡선에서 위 아래쪽의 숫자
자는 각각 E와 E' 값임 (Moore, 1965).³⁷⁾

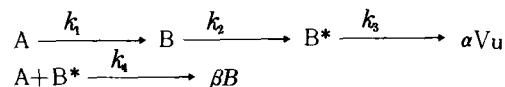
서 황은 보다 효과적으로 사용되며 E와 E'의
값은 종래의 계에 대한 경우보다 훨씬 작다. 가
황계가 low sulfur : high accelerator 원칙에 따른
것을 보편적으로 EV system (유효 가황계: effi-
cient vulcanization system)이라 한다.

위의 반응 도식 (scheme)에서 빠진 것은 여러가
지 촉진 황 가황계에서 나타나는 초기 지연 단
계를 적절히 고려하지 않고 있는 것이다. Coran
(1964, 1965)³⁸⁾과 Campbell 및 Wise(1964)³⁹⁾ 등이
발표한 논문을 보면 이들은 실험적인 관찰로 부
터 훨씬 구체적으로 된 모형

도식 (model

reaction scheme)을 발전시키고 있다. 이들이 행
한 실험에 있어서 한가지 중요한 관찰 결과는
촉진제 존재하에 가교가 생성되기 시작할 뿐이
며 이때의 황과의 반응 생성물은 소멸해 버린다
는 점이다.

Coran(1964)³⁸⁾이 제안한 반응 도식은 다음과
같이 간단한 식으로 나타낼 수 있다.



위의 식에서

A : 촉진제 및/또는 이것의 (황, Zn⁺⁺등과의)
반응 생성물,

B : 가교 선구체 (precursor).

B* : 자유 라디칼 일 수도 있는 활성 형태의 B,
Vu : 하나의 가교,

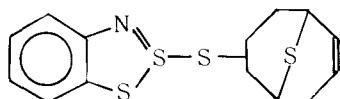
α 와 β : 화학량론적인 값을 조절하는 값이고
 k_1 , k_2 , k_3 및 k_4 는 속도계수이다.

이러한 반응 도식의 특징은 활성의 가교 선
구체인 B*를 소모하여 가교를 중단시키는 작용
을 하며 속도계수 (k_4)가 있는 두번째 식으로 나
타내어지는 반응이다. 따라서 k_1/k_4 가 커질 경
우에는 가황반응은 오랜 시간동안 지연된 후 A
가 소모되는 때에 가교가 급속히 생성되는 특징
을 나타낸다. 이러한 지연 과정이 존재한다는
것은 상당히 기술적으로 중요성을 가지고 있으
며, 다음에서도 잘 알 수 있겠지만 예비(前) 가

황 억제제 개발을 위해 계속 연구가 진행되고 있다.

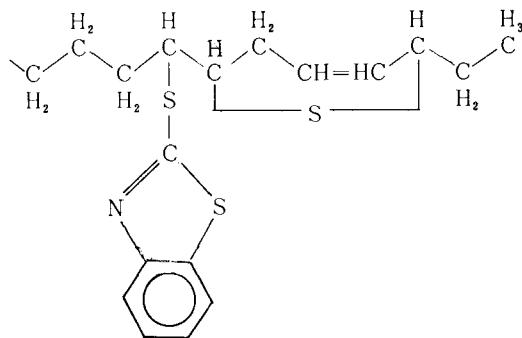
Polybutadiene의 가황에 관한 연구도 체적 팽윤 측정, chemical probe 및 model compound의 반응 연구등을 종합 이용하여 수행된 바 있다(Gregg and Katrencik, 1970)⁸⁾. 즉, monosulphide가 생성되지 않는 조건하에서 *cis*-1, 4-polybutadiene 화합물을 가황처리하고, Flory-Rehner식을 이용하여 평형 팽윤 측정으로부터 Mc, phys의 값을 구하며, 다소 보완된 Moore-Watson 보정 곡선에 의해 Mc, phys으로부터 Mc, chem의 값을 구한 다음 가황체를 phenyl lithium(chemical probe로 사용: 2.2 참조)로 처리하므로서 phenyl lithium이 disulphide 결합과 polysulphide 결합을 모두 분해시키므로서 고무를 효과적으로 탈황(devulcanization)시켰던 것이다. 탈황된 고무의 분자량을 측정해 본 결과 최초 원료 고무보다 약 20%정도 적은 값으로 나타났다. (M_n 은 47000에서 39000으로 감소).

COD(2.2 참조)를 동일한 가황계(황1.25, ZnO 3.0, diphenyl guanidine 0.75, mercaptobenzothiazole disulphide 0.45)를 가진 model compound를 사용해서 확인된 결과는 MBTS가 반응하여 다음과 같은 생성물을 생성시켰다는 것이다.

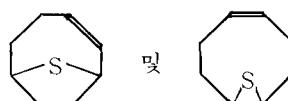


모형 반응계에서 이 화합물이 생성되었다는 것은 부속되어 있는 기(group)가 실제의 고무중에서는 monosulphide group이며 인접한 분자내의 고리형 sulphide가 부수되어 있음을 제시하는 것이며, 또한 diphenyl guanidine과 ZnO가 모두 미반응인 상태로 회수 되었고 천연 고무와 이에 상응하는 모델과는 달리 zinc sulphide가 전혀 생성되지 않았음을 확인한 것이다. 더우기 실제의 polybutadiene 가황체에서는 무시할 수 있을 정도의 zinc sulphide가 생성되었는데 Gregg과 Katrencik의 논문에서는 ZnO가 미반응 상태였음을 암시하고 있다. 이들 결과로부터 제시하고 있는

것은 polyisoprene에 비해 polybutadiene의 가황과정은 극히 상이한데 이런 과정은 극히 있을것 같지도 않고 zinc perthiomercaptide를 개재시키는 아론에는 수정이 필요하다는 점이다. 이러한 조치가 필요하다는 것은 Parks³²⁾등의 부속기에

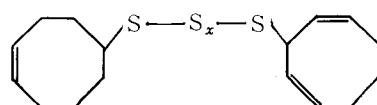


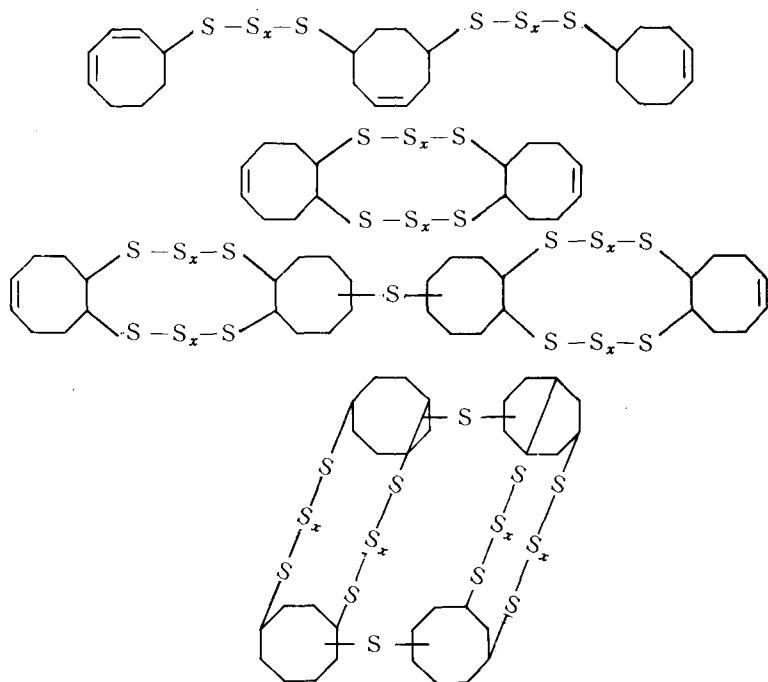
대한 연구 논문(1972)에서 이미 나온바 있다. 모형 반응(model reaction)에서 다음과 같은 두 가지의 다른 *trans*-annular sulphide도 생성되었다.



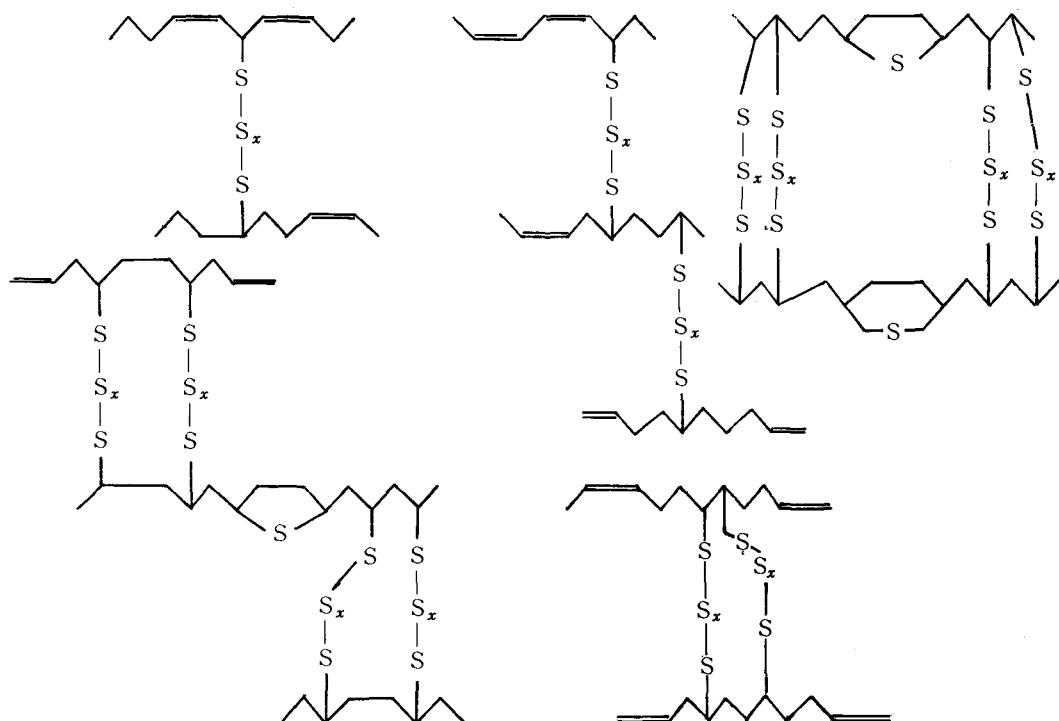
첫번째 것은 분자내 고리형 sulphide에 대해 있을 수 있는 모델이고 두번째 것은 불안정한 episyphide인데 인접해서 가교결합된 구조를 생성시킬 때 중요한 중간체인 것으로 생각된다.

Trans-annular화합물외에도 다수의 가교 결합된 구조를 얻었는데 이들을 LiAlH₄로 분해시켜 그 생성물들을 분석해 본 결과 내린 결론은 model system에서의 가교 결합된 생성물들은 다음과 같은 것들이라는 것이다.





또한 다음과 같은 구조가 실제로 polybutadiene 가황체 중에 존재한다는 것을 암시하는 것이기도 하다.



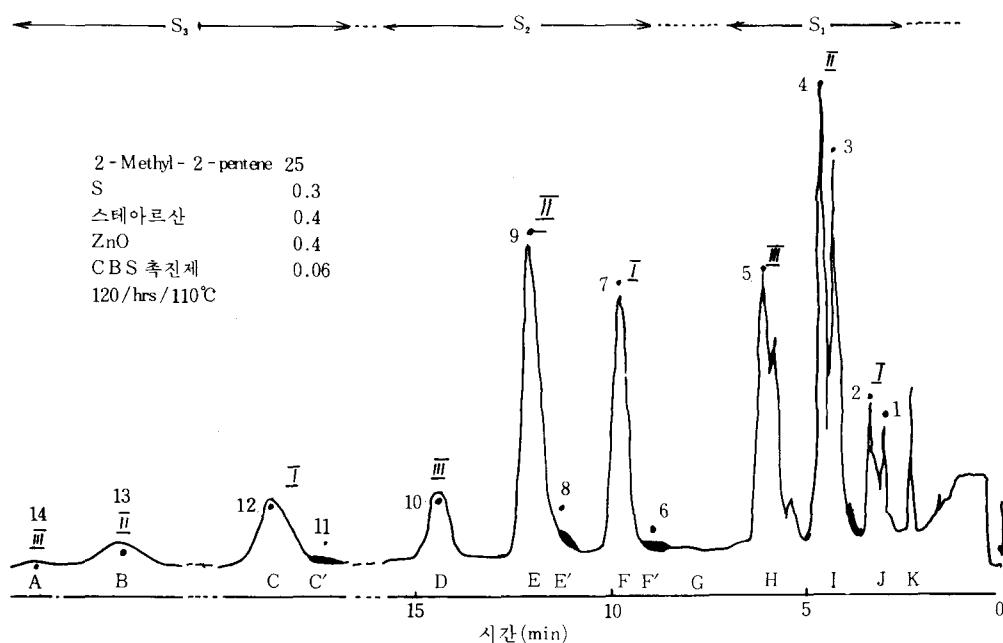
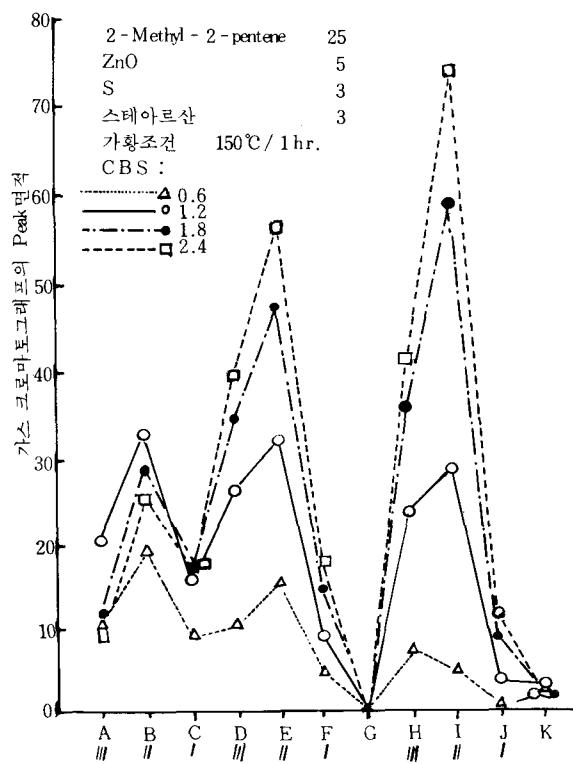


Fig. 8.9. MCV생성물의 GC스펙트럼. 유효가황조건 및 고농도시약 사용

S_1 : monosulphide, S_2 : disulphide,
 S_3 : trisulphide, (Lautenschlager, 1977)³⁸⁾

여러가지 구조가 분포되어 있다는 것은 가교 결합 집단이 상당한 부분 있음을 나타내는 것이다. 선택된 model compound에 의해서는 실제 고무에 있는 인접한 가교 결합 집단이나 기타 가교 결합 집단의 범위에 관한 신빙성있는 정보를 얻을 수가 없다는 점에 대해서는 논의의 여지가 있다고 하더라도 Gregg와 Katrencik가 계산한 바에 의하면 model system의 가교 결합 밀도는 실제 고무중에 존재하고 있는 것과 유사하다는 것 이었다.

가황 화학에 관한 연구가 일상적인 기술 조사의 일부가 되고 있다면 일정한 가황조건(예: 황의 량, 촉진제의 량, 가황 시간, 가황 온도) 하에서의 고무와 황 사이의 반응 생성물의 분포에 대한 정보를 극히 신속하게 주는 어떤 기술을 개발해야 할 필요가 있는 것이다. 이러한 측면에서 Lautenschlaeger(1977)³⁸⁾가 가장 바람직한 기여를 한 바 있다. 즉 model compound로서 2-methyl-2-pentene을 사용하고 이 화합물을 pyrex관속에서 전형적인 가황계와 더불어

Fig. 8.10. 촉진제 첨가량 변화와 생성물의 분포 (Lautenschlaeger, 1977)³⁸⁾

100°C ~ 150°C의 온도 범위에서 10~100분간 가열하여 얻은 반응 생성물의 크로마토그래피 분석으로 얻은 대표적인 스펙트럼은 Fig. 8.9에 나와 있다.

생성물들은 flame ionization 및 광도 측정법으로 확인하였고 질량 분광 분석법을 이용하여 각 생성물을 확인하였다. 나타난 결과를 보면 반응 생성물 중에는 최소한 세가지 monosulphide, 세 가지 disulphide 및 세 가지 trisulphide가 함유되어 있음을 알 수 있다.

140°C에서 모의 가황 (simulated vulcanization) 을 해본 경우에 있어서 알 수 있는 것은 Table 8.6에서와 같이 시간에 따라 sulphide 분포가 달라진다는 점이다. 이들 결과는 이미 발표된 MRPRA 연구 결과와 일치하는 것으로, 특히 disulphide와 고급 sulphide가 전이 생성물이라는 것을 알 수 있다. 더우기 이들 결과는 가황이 진행함에 따라 각각의 sulphide의 분포가 변하는 방식에 관한 정보를 제공하고 있는 것이다.

이러한 방법이 개발되었다는 것은 적절하게 짧은 시간에 처리 변수가 생성물의 분포에 미치는 영향에 관한 정보를 얻을 수 있다는 것을 뜻한다. 예를 들자면 Fig. 8.10을 보면 sulphide의 분포가 촉진제량에 따라 영향을 받고 있음을

알 수 있다.

이러한 연구는 model compound 사용시 여건에 따라 달라지겠지만 흥미로운 것은 촉진제의 종류를 달리한 formulation에 대한 model compound 중의 sulphide의 총 함량과 고무 가황체의 인장 모듈러스 사이에 극히 양호한 상관 관계가 성립된다는 점이다.

Table 8.6 가황시간이 model compound 가황체 (MCV : model compound vulcanizate) 중의 sulphide의 수득율과 분포에 미치는 영향

가 황 온 도 140°C	Monosulphide			Disulphide			Trisulphide		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
(min)									
10	-	-	-	-	-	1	-	1	1
30	-	8	7	2	10	11	5	17	17
60	4	33	26	9	34	28	15	32	20
90	9	50	34	11	40	27	19	28	12
120	16	64	41	12	43	30	22	19	4
180	17	69	44	17	45	21	21	17	3
300	18	68	41	25	36	9	7	12	1

배합 : 2-methyl - 2-pentene 100 ; CBS 1.2 ;
sulphur 2.5 ; zinc oxide 3 ; stearic acid 3

基礎高工技術

內容

1. 고무工業의 沿革 및 現況
2. 天然고무 및 合成고무
3. 고무의 構造와 特性
4. 고무用配合藥品

5. 고무 配合設計

6. 고무 加工 技術

7. 試驗方法

韓國高工學會編
A 5 版 400페이지
定價 ₩ 12,000 送料 ₩ 950

*本學會 會員에 限하여 價格 割引 서비스 斷行 卷當 ₩ 11,750 (送料包含)

*仔細한 것은 本韓國高工學會 事務局으로 問議하시기 바랍니다.

Tel. (02) - 266 - 7229