

Diene 고무의 반응성(Ⅱ)

- 가황반응 - (下)

권 등 용*

2.4 촉진 황 가황 이론에 대한 기술적인 의미

연구 결과의 근본적인 기술적 의미를 상세하게 고려하기전에 먼저 공업적으로 허용되는 가황계의 필요조건을 고려해 보는 것이 좋겠다.

이러한 조건들은 가황계마다 서로가 상이하기 때문에 가장 보편적인 경우이외에 이상적인 가황계에 대해 개괄적인 정의를 내린다는 것은 불가능하다.

촉진 황 형식의 가황계를 비롯하여 각종 가황계의 가장 보편적 요구 특징은 다음과 같이 요약된다.

- 1.系の 가격이 저렴하고 무독성이어야 한다.
- 2.고무에 신속한 분산과 용해성이 있어야 한다.
- 3.저장중 미가황 배합물의 안정성에 영향을 주어서는 안된다.
- 4.혼합, 압출, 칼렌더링 또는 기타 가황전 가공시에 조기 가황(scorching)을 쉽게 일으켜서는 안된다.
- 5.넓은 온도 범위에서 기능을 발휘할 수 있어야만 여러가지 제조 공정에 사용할 수 있다.
- 6.적당한 지연 작용으로 모듈러스 같은 중요한 특성이 적정치에 신속하게 도달하고, 평탄

가황이 될 수 있어야 한다.

7. 휘발물질의 생성이나 主鎖의 절단같은 바람직하지 못한 부작용은 최소한도로 되어야 한다.

8.系는 충전제나 노화 방지제와 같은 고무 배합제의 기타 성분과 역반응해서는 안된다.

9.系는 가황체에 있어서 인열저항과 인장 강도가 크고 양호한 내노화성등 필요특성을 발휘해야 한다.

황은 가장 저렴한 가황제이기는 하나 일반적으로 독성을 주는 것으로 알려져 있다. 다른 한편으로는 유기 촉진제, 특히 보다 현대적인 지효성 유기 촉진제들은 가격이 비싸고, 생물학적인 활성이 화학적인 활성과 긴밀한 관련을 가지고 있다는 점에서 이들의 독물학상 여러가지 특징에 대해 몇가지 의문을 제기하지 않을 수는 없다. 따라서 경제적이며 환경적인 이유로 해서 촉진제량을 작게 사용하도록 하는 압력이 나오고 있는 형편이다.

가황체에 요구되는 기계적 성질을 얻자면 가황계성분이 고무중에 완전히 용해하지는 않더라도 분산이 잘 되어야 한다. 고무와 첨가제가 혼합공정(밀폐, 압출, mill등)에서 나타나는 현상은 가황이 되기전에, 저장 때보다 혼합중의 높은 온도로 인하여 첨가제의 안정성이 대체로 커진다는 점이다. 따라서 배합물을 냉각시켜 저장해 두면, 고무에 대한 용해도가 작은 첨가제가

* 특허청약분화학과, 이학박사

배합되어 있을 때는 이 첨가제가 고무속에서 그대로 결정을 형성하여 부분적으로 떨어져 나오게 되므로 결과적으로 분산이 불량해진다. 만일 가황 반응도중 이들 성분이 높은 온도에서 재용해하여 확산될 시간을 가지기도 전에 가교결합이 시작된다면 불균일한 가교결합이 되어 버린다. 이런 이유로해서 지효성 촉진제를 사용하면 다소 도움이 된다.

산화 아연과 지방산과의 즉석 반응으로 생성된 염이 분리되어 버리면 크리프 (creep)와 저온압축영구 줄음율 (compression set) 등의 특성에 현저하게 영향을 미치기 때문에 이들 염이 가용성이어야 한다는 점이다. 축쇄 지방산의 아연염, 즉 2-에틸 헥산산 아연같은 것은 특히 가용성의 유효 가황계 (EV (efficient vulcanization) system)와 더불어 사용하면 특히 효과가 있다.

미가황 배합물의 저장 안전성은 초촉진제를 사용하지 않는한 촉진 가황계에 있어서는 심각한 문제가 되지 않는다. 보다 심각한 문제는 배합제의 배합공정이나 성형도중 배합물의 스킨오치 경향인 점이다.

이상적인 것은 가공공정 중에는 가황이 진행되지 않다가 배합물이 일단 성형된 후 가황 온도에서 가황이 신속히 진행되어야 하는 것이다. 더우기 가교결합이 분해되는 경향이 없어야 하고 최적 결과를 얻는데 필요로 하는 가황시간보다 더 장시간 (이것은 두께가 두꺼운 제품에서 빈번히 발생함) 동안 배합물의 일부를 가황 처리해야 한다는 등의 부작용이 있어서는 안된다.

이러한 조건에 관한 원만한 연구에서 Russell 등 (1964)³⁹⁾은 전반적인 가황 반응에는 네가지의 명백한 반응 영역이 있음을 확인했던 것이다.

- 즉, 1. 화학적인 유도기간,
2. 필수적인 1차 가교 반응,
3. 장시간의 가황시간에서만 관찰되는 느린 가교 반응,
4. 망목 분해 반응 (Fig. 8.11)

이들 반응 영역을 앞서 설명한 촉진 황 가황과정의 각 단계에다 관련을 시키기는 어렵다. Fig. 8.11에 있는 곡선은 cure-rheometer를 사용해서 직접 얻은 것이기 때문에 가황계와 가공조

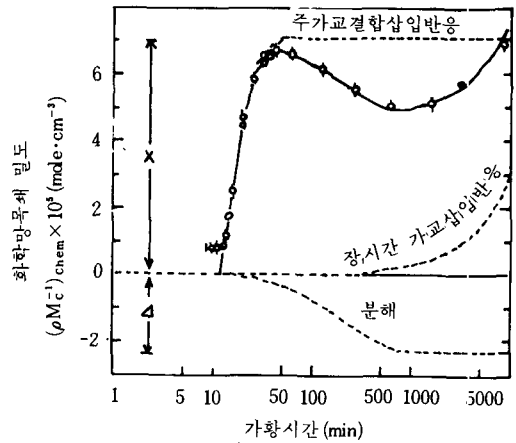


Fig. 8. 11. 가황공정의 반응속도론적 분석 (Russell, 1963)³⁹⁾

배합 : NR 100, S₈ 2.0, MBTS 1.0, ZnO 5.0-스테인산 1.0, 가황조건 140°C,
 개별 반응에서 얻은 예측값
 — data에 의한 계산 곡선

건을 여러가지로 변화시켰을때 전체 반응에 미치는 영향을 연구하기가 비교적 쉬워진다. 이러한 접근방법이 제약을 받는 주요인은 가황공정의 가교결합 단축 단계에 대한 정보를 전혀 제공하지 못하며 노화시 이러한 가교결합 단축이 개입되는지에 관한 아무런 표시도 얻을 수가 없고 특수한 분자 반응에 명백하게 관련을 가질 수 없다는데 있다.

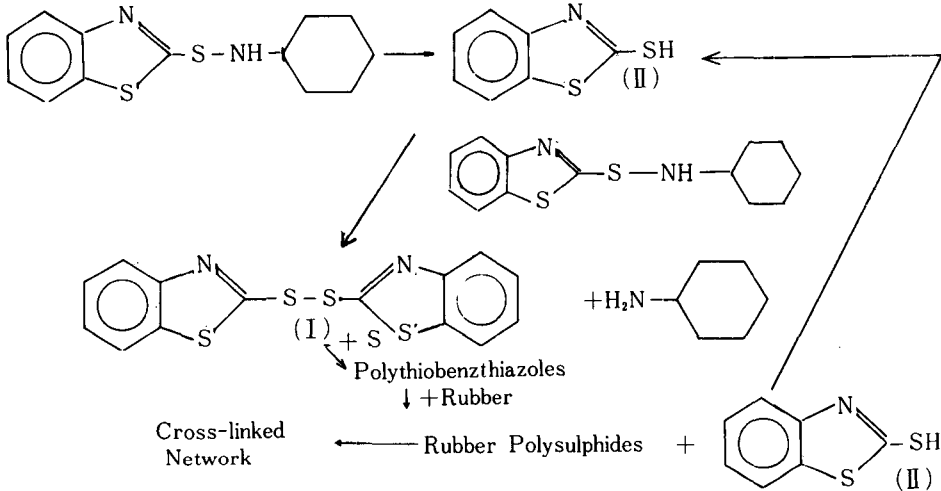
1940년대에 있어서 scorch문제 (가공 온도에서의 극히 짧은 화학적 유도기간에 기인함)가 furnace black의 경우에서 심각하게 대두되기 시작하여 channel black을 보강 충전제로 대체해서 사용하게까지 되었다.

Channel black을 사용했을 때 널리 사용되었던 mercaptobenzothiazole 촉진제는 furnace black과는 "scorch性"을 초래했다. 이로인해 극히 성공적으로 사용되고 있던 cyclohexyl benzothiazyl sulphenamide (CBS)로 대표되는 sulphenamide 촉진제가 출현하게 되었고 여기서 알 수 있었던 것은 (Campbell and Wise, 1964)³⁹⁾ 촉진제 유도기간의 종료는 가황제의 기타 성분과 화학 반응을 한 다음 최초의 촉진제가 마지막으로 소멸되는 시간과 일치한다는 점이다.

여기서 추측한 것은 가교 결합이 생긴 고무와 polybenzthiazole과의 사이에 일어나는 반응보다는 오히려 촉진제와 polythiobenzthiazole과의 사이에 일어나는 반응으로 인하여 지연 효과가 나타난다는 것이었다. 따라서 첫번째 단계에서 sulphenamide는 억제제로서의 기능을 했으나, 그

가공 안정성에 대한 개량은 N-nitrosodiphenylamine, phthalic anhydride 및 benzoic acid같은 가황 지연제를 사용하면 되었지만 이들 지연제는 유도 시간을 길게할 뿐만 아니라 그 다음의 가교 결합 삽입 반응 속도를 감소시켰다.

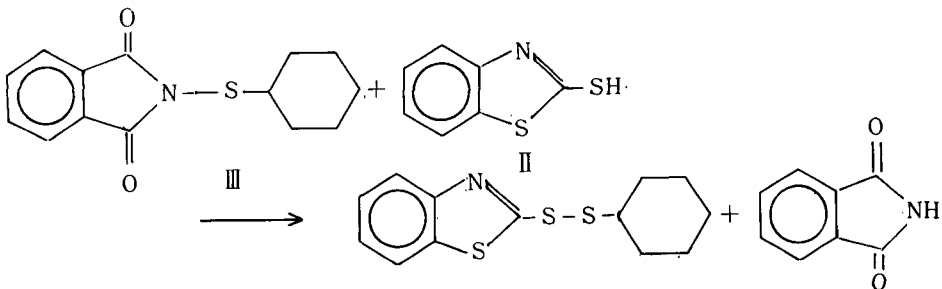
1970년대에는 N-(cyclohexylthio) phthalimide (III)



다음의 반응에서 반응을 촉진시켜 가교 결합을 시키고 일단 초기의 촉진제가 거의 완전히 소멸되고 난 뒤에는 반응이 진행될 수 있는 반응물을 생성시켰던 것이다.

Leib등(1970)⁴⁰⁾이 제안한 또 다른 반응 메카니즘에서는 위와 같은 반응 순서를 거친다고 했다.

같은 phthalimide유도체 개발에 관심이 많았는데 (Santogard PVI) 이 화합물은 가황 온도에서 가교 결합 삽입 속도에 영향을 미치지 않고서도 처리 온도에서 유도 시간을 길게 해 준다. 이러한 기능을 가진 물질은 사전 가황 억제제로 알려져 있다(PVIs). 유도시간이 길다는 것은 MBT (II)를 정화하는 다음 반응에 기인하는 것이다⁴⁰⁾



이 제안에 따르면 가교 결합 초기의 지연 현상은 효과적인 촉진제인 dibenzthiazyl disulphide (I)의 농도를 생성시켜야 한다는 필요성에 기인하는 것이다. 이것은 MBT가 자체촉매(II)가 됨과 아울러 자체촉매 과정으로 된다는 것이다.

Son등에 의해 또 다른 이론이 제기되었다. Anand등⁴¹⁾은 가황 지연제의 농도가 유도 반응, 가교 결합 삽입 반응 및 분해 반응에 미치는 영향에 관해 체계적인 연구를 하였다(1977). 그러나 이들은 장시간의 가교 결합 삽입 반응에 관

해서는 관찰을 하지 못했다). 이들이 확인한 사실로서는 PVI함량이 증가되면 대표적인 처리 온도(예: 120°C)에서의 유도 기간을 아주 길게 하지만 전형적인 가황 온도(예: 150°C)에서는 그량은 훨씬 작다는 것이었다. 또한 가교 결합 삽입반응에 미치는 영향은 극히 작으나 PVI량을 크게 했을때는 망목분해 반응속도가 다소 증가되었는데, 이것은 급격한 가황을 피해야 하는 두꺼운 제품들에 대해서는 거의 만족스럽지 못함을 가르키고 있는 것이다.

사전 가황 억제제의 화학과 기술에 대한 종합적인 검토가 최근 발표된 바 있다(Trivette et al, 1977)⁴²⁾

가황계를 변화시키거나 가황 조건을 바꿀 때 미치는 영향을 요약해 보고자 시도하는 것은 최소한 다섯가지 상이한 과정, 즉 유도기간 조절, 주가교 결합, 가교 결합 단축, 장시간 가교 결합 및 망목 분해등의 과정이 개입되기 때문에 과도하게 간소화해야 한다. 어떤 경우에 있어서 이들 반응간의 균형을 변화시킬 수 있다는 것은 알고 있으나 가황체의 특성에 어떤 영향을 미치는가를 자신있게 예측하기란 더욱 어렵다.

이것은 우리들이 인장강도의 중요성을 고려해 보면 명백하게 입증 된다. 고무에 있어서 다음과 같은 기능을 추측한다는 것은 합리적이다.

1. 가황시에 생성된 결정화에 대한 장애를 비롯한 고무의 결정화 능력,
2. 망목쇄 밀도,
3. 사슬 절단시에 생기는 것을 포함해서 완전 가용성 물질 및 free chain end,
4. 가교 결합의 화학 특성,
5. Tg에 영향을 주는 고리형 및 부속된 sulphide group같은 기타 인자들.

인장 강도를 결정짓는 주요소는 가황체의 결정화 능력인데 결정성 고무 가황체의 인장 강도는 비결정질 고무의 경우보다 훨씬 크다.

두번째 중요한 인자는 가교 결합 밀도이다. 보편적으로 관찰되고 있는 것은 비결정질 가황체와 결정질 가황체의 경우 인장 강도는 가교 결합 밀도가 증가하면서 최대치를 통과한다(Fig 8.12).

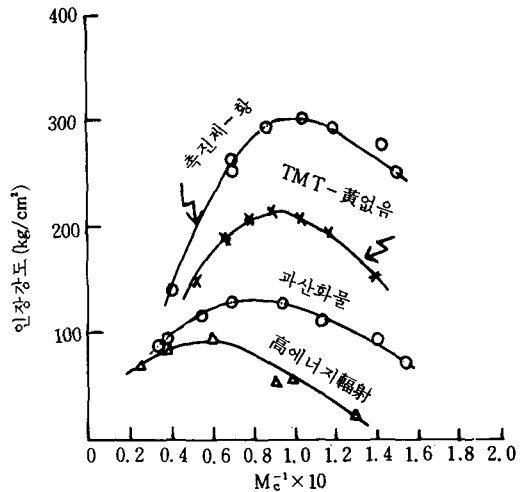


Fig. 8. 12. 순수 NR가황체의 인장강도와 각종 가황계의 1/Mc와의 관계(Greensmith, 1963)⁴³⁾

이것을 설명하기 위한 여러가지 이론이 Greensmith등⁴³⁾에 의해 토의된 바 있고(1963) 전형적으로 이들은 모든 망목쇄가 중합체 자체에 가해진 stress를 공유할 수 있는 능력에다 관련을 맺고 있다.

Greensmith⁴³⁾등은 천연 고무의 인장 강도는 가황 반응 메카니즘에 따라 다음의 순서로 감소한다고 보고했다.

촉진제-황 > TMT-황없음 > 과산화물 > 고에너지복사

이 관찰 결과를 Mullins⁴⁴⁾가 이용하여 인장 강도는 가교 결합 형태에 따라 다음 순서로 감소한다고 결론지었다(1964).

polysulphidic > monosulphidic > carbon-carbon.

즉 위의 결과는 가장 약한 결합의 결합 강도에 대하여 逆順이다.

이 결과에 대한 이유를 밝히기 위해 한가지 가설이 나왔었는데, 즉 가장 약한 결합은 불안정하고 stress를 받으면 파괴되어 파괴 임계점에서 stress분산을 위한 항복(yield) 메카니즘을 나타내기 때문에 가장 강한 고무를 만들게 된다는 것이다.

그러나 이런 가설에 일치하지 않는 몇가지 증거가 있다. 즉 Lal의 실험(1970)⁴⁵⁾에 의하면 기존 천연 고무 가황체의 多黃가교 결합의 삽입

및 제거를 모두 실험 해 본 결과 多黃가교 결합의 특성과 강도와와의 사이에는 아무런 의존성이 없었다는 점이다. 또한 carbon black을 충전한 천연 고무를 종래의 촉진황 및 EV system (Desramault and Brydson, 1970)⁴⁶⁾으로 가황 처리한 가황체에 대해서도 관찰 하였다. 인장강도와 300% 모듈러스를 plot해 본 결과 가교 결합 형식에 따른 의존성은 전혀 나타나지 않았다.

이들 결과를 종합해 보면 사용된 가황계가 실제의 가교 결합 특성에 대한 것보다는 고무의 결정화 능력에 영향을 미치는 방식에 보다 관련이 많다는 점이다. 물론 ethylene-propylene 고무의 경우에 있어서는 인장강도와 가교 결합 밀도 사이의 곡선에서 최대치는 원료 고무에서 결정화도 (degree of crystallinity)가 증가할 수록 가교 결합 밀도가 0인쪽을 향하고 있다는 것이다. 또한 관심을 끄는 것은 가교 결합 분포가 결정화도에 어떤 방식으로 영향을 미치는가를 고려해 보는 일이다. 복사에 의해 가교 결합된 가황체에 있어서 합리적으로 기대할 수 있는 것은 가교 결합의 분포가 무질서하다는 점이다. 다른 한편으로 촉진황 가황에 있어서 가교 결합단축 단계에서 가교 결합으로부터 압출되어 나온 황은 이 가교 결합 인접부분에서 보다 많은 반응을 일으켜 가교 결합 분포가 규칙적이 된다고 할 수 있다. 주어진 전반적인 가교 결합 밀도에 있어서 일부 가황체의 가교 결합 농도에 의해 망목 점점사이의 어디던지에 길이가 긴 사슬을 생성시킬 수 있다. 이러한 길이는 길이가 긴 사슬의 빈도수가 거의 없는 무질서하게 가교 결합된 구조에서 보다는(결정성 고무에서) 훨씬 용이하게 결정화할 수 있음을 추측할 수 있다. 이러한 개념은 일부 예비적이고 정량적인 논법의 주제가 되어 있다. (Gehman, 1969)⁴⁷⁾

이러한 가설에 대한 결정적인 실험은 상이한 가황계에 대해서 SBR고무가 별개의 인장 강도-가교 결합 밀도 곡선을 주는지의 여부를 점검해 보는 일이다. 만일 긍정적이라면 이 가설은 결정화 과정을 포함하는 것으로서 SBR이 비결정질이기 때문에 이 가설은 기대할 수 없고, 발표된 데이터는 다소 분명치 않게된다.

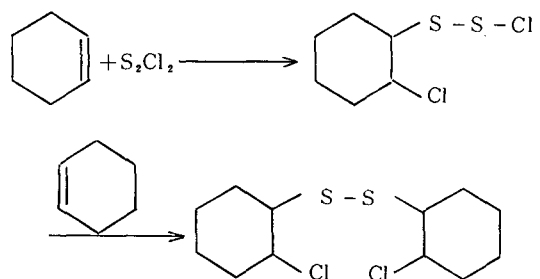
촉진 황 가황 및 과산화물 가교 SBR 고무의 강도특성에 관한 연구 (Fedors and Landel, 1965)⁹⁾에 의하면 과산화물 가교 고무는 황가황 고무보다 강도가 작다. 그러나 과산화물 가교 고무는 황가황 고무보다 가교 결합 밀도가 크고(황가황 고무는 가교 결합 밀도의 범위에 맞는 것이었음), 가교 결합 정도가 극히 큰 황가황 고무의 강도는 과산화물 가교 고무의 강도에 근사한 값을 나타내었다. 이 논문에 제시된 데이터는 단일의 인장강도-가교 결합 밀도곡선과 일치하는 것 같지는 않은데, 이것은 인장강도는 가교 결합이 sulphide형이나 carbon-carbon형이나 하는 것에 따라 달라지는 것은 아니라는 것을 뜻하는 것이다.

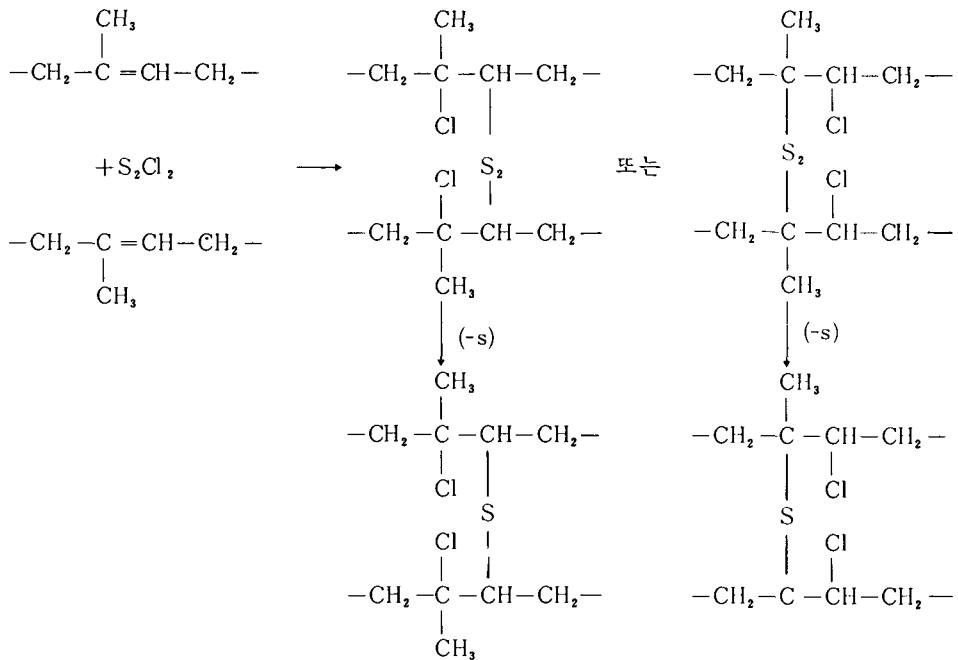
3. 黃含有 화합물에 의한 가황

몇가지 황 함유 화합물들이 천연고무를 가황시킬 수 있다는 것은 오래전부터 알려졌다. 예를 들자면 1846년 Alexander Parkes가 확인한 것으로 천연고무를 실온에서 염화황으로 가황시킬 수 있었다는 것이다(영국특허 제11, 146호).

이러한 자극적이고 휘발성인 물질을 취급할 때 생기는 문제점들로 인하여 이 “냉가황법”을 침지제품이나 방수가공천 같은 얇은 필름에만 제한되어 적용하고 있는데 이 방법은 그다지 변함없이 계속 사용되고 있다.

초기의 연구(예: Weber, 1894)⁴⁸⁾에서는 완전히 가교 결합된 물질의 실험식이 $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$ 라고 했지만 그 후 Meyer and Mark(1928)⁴⁹⁾에 의하면 황 1 원자가 S_2Cl_2 1 분자마다 계속해서 방출된다는 것이 확인되었다. Cyclohexane을 model





compound로 사용한 Vidwans의 연구⁵⁰⁾(1959)에서는 초기 반응은 거의 정량적이고 반응속도가 1차였고 그 반응 메카니즘은 앞의 페이지에 있는 바와 같은 것이라고 제안했다.

따라서 요약하자면 “냉가황”도중 위와 같은 반응이 일어나는 것으로 생각하고 있다.

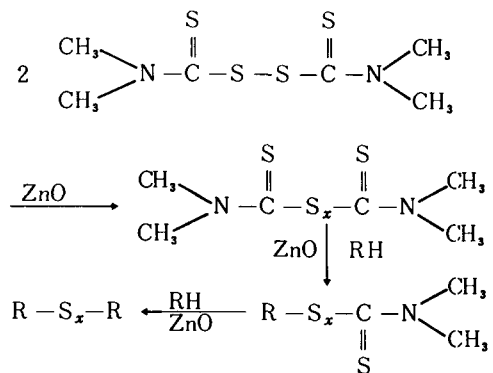
1세기 이상 “Parkes법”이 계속 사용되고 있는 반면 “Peachey-Skipsey법”(Peachey and Skipsey, 1921)⁵¹⁾은 공업적으로 短命에 그쳤다. 두께가 얇은 고무판이나 고무를 피복한 직물을 SO₂로 처리한 후 통기(aeration)했다가 황화수소로 처리했던 것이다. 이러한 가황계의 활성이 큰 것은 다음과 같은 반응식에 따라 고무중에서 그대로 발생기 황이 생성되기 때문이다.



상업적인 성공을 이런 방법에서는 별로 볼 수 없더라도 이 방법이 변형되어 영국의 한 회사에서 1950년경까지 사용되고 있었다.

원소상태의 황 대신에 황 공여체를 1920년대 초기이래 사용하고 있는데 그 이유는 산화아연과 더불어 촉진제인 tetramethyl thiuram disulphide와 tetraethyl thiuram disulphide을 사용하여 종래의 촉진황계에 비해서 노화특성이 개선된

가황체를 얻었기 때문이다. 수년동안 disulphide로부터 황원자 하나를 빼내므로서 그 자체가 촉진제와 상응하는 monosulphide를 얻으므로써 가황반응이 일어나는 것으로 믿고 있었다. 그 이후 증명된 바에 의하면(Scheele et al., 1956⁵²⁾; Moore, 1965)⁵³⁾ 고도로 복잡한 반응 메카니즘이 개입된다는 것이다. 실제로 disulphide는 산화아연과 반응해서 tetraalkyl thiuram polysulphide를 생성한 다음 이것이 고무분자와 반응했다가 다시 산화아연과 반응해서 고무가 결합된 중간체인 polysulphide를 생성하고 이 polysulphide가 고무 결합을 하므로서 결과적으로 monosulphide



가교 결합을 생성시키게 된다.

이들의 양호한 내노화성 외에도 가황체는 극히 장시간의 가황시간에 따른 反轉(逆加黃) 경향이 거의 없다. 다른 한편으로는 이들은 scorch time 이 극히 짧고 가황이 다소 느리며 blooming의 경향이 있으며 종래의 황 가황계의 것보다 가교 결합밀도가 훨씬 작다. 이런 이유로 해서 EV가황계 또는 우레탄 가교 결합제로 된 계가 일반적으로 바람직하다(4.5 절 참조).

몇가지 기타 황공여체에 대해서 검토된바 있는데 한 연구(Ascroft et al., 1969)⁵³⁾의 경우를 보면 tetramethyl thiuram disulphide, tetraisopropyl thiuram disulphide, dimorpholyl disulphide, diisopropyl xanthogen disulphide 및 diisopropyl thiophosphoryl disulphide를 단독 또는 혼합해서 비교하고 있다. Dimorpholyl disulphide와 thiophosphoryl disulphide과의 혼합물의 특징은 장시간의 유도기간을 거친 후에 가황속도가 빠르다는 점이다.

N, N' - dithiobismorpholine으로도 알려진 dimorpholyl disulphide는 가황제로 시판되고 있다.

실제적인 이해보다도 다소 이론적인 것은 어떠한 2관능성 수黃系는 diene고무를 가교 결합시킨다는 사실이다. 이에 속하는 것으로는 1,3-dimercaptobenzene과 bis-thiol acid같은 bis-thiol류가 있다. 상응하는 1관능성 물질은 고무를 가교 결합시키지 않는다는 사실은 종래의 가황 반응에는 공유 가교 결합이 포함된다는 것을 입증하는 증거의 일부로 생각되어온 것이다. (기타 증거로는 diene고무 가황체가 공유식으로 단순한 올레핀을 결합시키며, C-S와 S-S 결합을 절단하는 시약은 가황체를 점차로 더욱 용해성으로 만들고, 완전한 것은 아니지만 영구 망목 개념에 입각한 고무탄성의 통계역학적 이론을 잘 예측할 수 있게 해준다는 점이다).

1925년에 나온 Le Blanc-Kröger 법⁵⁴⁾의 경우에는 이 방법에서는 sulphur monothiocyanate와 sulphur dithiocyanate를 이황화 탄소중에 첨가하여 사용하고 있다. 이 방법의 메카니즘과 공업적으로 이용되는 정도는 모두 불분명하다. 정상적인 주위 온도에서 고무를 가교 결합시키는 것으로 알려져 있는 ethyl thiosulphite의 사용에 관해서도 마

찬가지로 언급할 수 있다.

4. 황 또는 황화합물을 사용않는 가황

수년여 동안 여러가지 물질이 diene고무를 가교 결합시킨다는 것에 대해서는 알려져 있다.

Diene고무 그 자체의 경우만 아니라면 기타 합성 고무에 있어서도 특별한 가치를 부여할 수 있는 것들도 있고, 기타의 것들도 이론적으로 흥미를 끌고 있는 것이다. 여기서는 이러한 두가지 중에서 가장 중요한 것에 대해 간단히 고찰해 보기로 한다.

4.1 셀레늄 및 텔루륨

두가지 원소는 주기율표에서 황과 같은 동일한 족에 존재하는 것으로 모두가 diene고무를 가황시킬 수 있다. 이들을 종래의 축진황 천연 고무 가황체에서 보편적으로 생각하고 있는 것보다 큰 내열성의 천연고무 가황체 제조에 사용하는 몇가지 제약을 받고 있다. 악취와 독성 등 취급상의 문제점과 고가격등의 이유로해서 사용처는 극소수에 불과하다.

4.2 과산화물

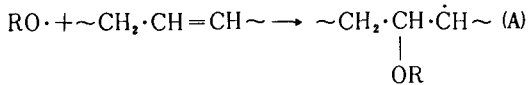
과산화물들을 diene고무용 가교제로 먼저 사용한 것은 1915년 Ostrosmlenski⁵⁵⁾가 benzoyl peroxide로 천연고무를 가교 결합시키고 부터이다. 이 물질은 dicumyl peroxide가 도입되기까지 (Braden et al., 1954⁵⁶⁾; Braden and Fletcher, 1955⁵⁷⁾) 연구실에서 진기한 물질로 취급되었었다. 이러한 과산화물로 가교 결합시킨 천연고무는 compression set와 creep가 작고 투명성이 큰 배합고무로 만들 수 있으며 황가황 고무에서 나타나는 열륙(예: 구리와 접촉시)이 없다는 특징이 있다. 다른 한편으로 이런 가황계의 단점은 가황체의 인장강도가 작고 熱間 인열 강도도 작으며 가황시 가황속도가 느리고 지효성(delayed action)이 부족하다는 것이다. 이러한 단점들로 인해 diene고무에 사용할 때에는 큰 제약을 받고 있다.

2.1에서 t-butyl peroxide로 천연고무를 가황시킨 Moore와 Watson의 연구에 대해 언급

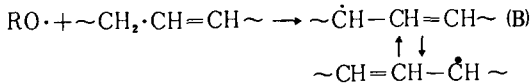
하였는데 이때의 반응도 요약한 바 있다. 그러나 여기서 주목해야 할 것은 다른 과산화물 및 다른 고무를 사용할 경우에 있어서 추가적인 반응이 가능하다는 것이다. Ethylene-propylene 고무용 가황제로서 과산화물의 공업적인 중요성은 특히 주목되고 있는 것이다. 이 경우에 있어서 diene 고무에서 나타날 수 있는 가장 중요한 반응에 한해서 언급 하자면 다음과 같다.

과산화물 (ROOR)이 분해하여 radical (RO·)이 되면 이 radical은 다음의 두가지 반응과정중 어느 한가지 반응 과정으로 diene고무와 반응하게 된다.

1. 이중결합에 대한 결합

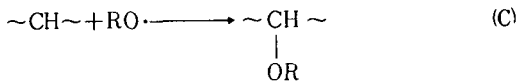


2. Allylic hydrogen의 abstraction



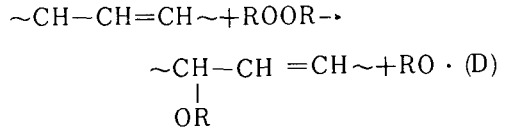
이 반응 (A)는 diene 중합체의 이중결합을 통해 일어나는 중합반응의 초기단계를 형성하는 것이다. 다시 이 반응에 용매, 단량체 및 중합체쪽으로 연쇄이동 (chain transfer), 연쇄종결반응 및 산화방지제로부터 나오는 라디칼을 포함하는 free radical에 의한 억제반응 등과 같이 이중결합 중합반응과 관련된 기타의 반응 메카니즘이 개입된다.

이런 중합반응이 종결될 수 있는 한가지 가능한 형식은 initiator fragment (RO·)와의 combination에 의한 반응이다.

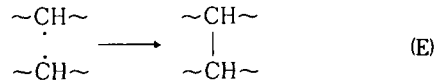


t-Butyl peroxide같은 dialkyl peroxide와 천연고무의 경우 결합된 fragment가 관찰된 바가 없는데, 이것은 반응 (C)도 반응 (A)도 어느 것이나 일어나지 않았음을 뜻하는 것이다. 다른 한편으로는 이들 fragment가 benzoyl peroxide를 사용했을 때는 발견되고 있는데 이런 현상은 반응 (A)

나 (C)로 부터 나타나는 것이던지 다음과 같은 비효율적인 반응에 의한 것으로 해석된다.

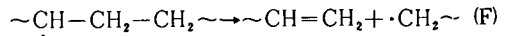


초기반응이 주로 반응 메카니즘 (B)에 의해 일어난다면 가교 결합은 종결반응 (E)나 이와 극히 유사한 반응 (예로서 methyl기를 개입시키는 반응)에 따라 일어나게 된다.

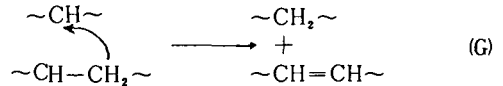


다음과 같이 다시 더 반응이 일어나게 되면 가황제로서의 과산화물의 효능에 영향을 미치게 된다.

1. Radical의 파괴 없이 연쇄절단:



2. 두분자 불균등화 반응 (bimolecular disproportionation)에 의한 radical 파괴:



첫번째 접근방식으로서의 반응 (A)와 그 중간과정은 소비된 과산화물 (분자당 생성되는 가교 결합의 수, 이것을 보편적으로 과산화물 가교 결합 효율의 척도로 함)을 크게해주는 경향이 있다고 할 수 있다. 다른 한편으로는 반응 (C), (D), (E), (F) 및 (G)는 이러한 효율을 감소시키는 경향이 있다. 우세한 반응이 (B)이고 그 다음 반응이 (E)인 계에 있어서 이 효율은 약 1이 된다.

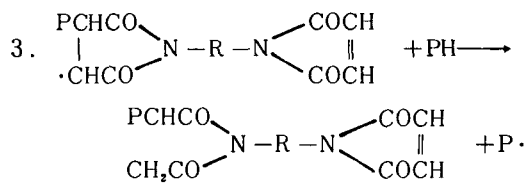
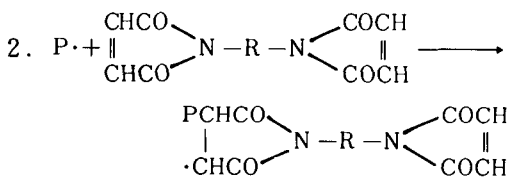
1, 4 - Polyisoprene (천연 cis-, 합성 cis- 및 trans-)의 경우에 있어서 t-butyl peroxide와 dicumyl peroxide같은 과산화물의 효율은 거의 1인데 이것이 뜻하는 바로서는 반응 (B)와 (E)가 우선적이고 반응 (F)를 거쳐서는 여하한 연쇄절단도 나타나지 않는다는 것이다. 다른 한편으로 benzoyl peroxide는 천연고무의 경우에서 효율이 작다.

Cis-polybutadiene과 trans-polybutadiene은 모두 1보다 훨씬 큰 효율을 나타내기 때문에 다소 상이한 양상을 보이고 있다. 이렇게 큰 효율은 vinyl (1, 2-) 함량의 증가에 따라 마찬가지로 증가함이 밝혀졌다. 예를 들자면, Kraus의 연구 결과를 보면 (1963)⁵⁸⁾ vinyl 함량이 10%인 polybutadiene의 가교 결합 효율은 약 2 정도인 반면 1,2-가 98%인 중합체의 경우는 100 이상 이었다는 것이다. 여기서 타당성있게 추측할 수 있는 것은 이렇게 큰 효율은 반응(A)에 의해 개시된 중합반응 과정에 기인한 것이라는 점이지만 부속된 vinyl 기는 물론이고 주쇄의 이중결합을 통해 이런 중합반응 가교 결합이 일어난다는 더욱 확실한 증거가 있다는데 주목해야 할 것이다. 촉진황 가황의 경우처럼 polybutadiene과 polyisoprene과의 사이에 중요하기는 하나 그다지 잘 알려지지 않는 차이점이 있다.

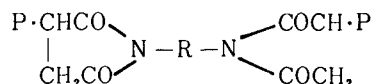
한층 더 복잡한 것은 SBR은 polybutadiene 처럼 거동을 하지만 천연고무와 과산화물과의 가교 결합 효율은 거의 1에 가깝다는 점이다.

과산화물 가황에서 여러가지 제약요인 중 가장 심각한 두가지는 가황속도가 느리고 scorching이 일어난다는 점이다. 첫번째 문제는 coagent 첨가로 감소시킬 수 있는데, 이런 coagent의 대표적인 것들로는 trimethylolpropane trimethacrylate와 triallylcyanurate 같은 polyunsaturated compound가 있다. 이들 화합물은 polymer chain에 graft 되므로서 가교 결합 위치를 추가해주게 되어 결과적으로 가황 효율을 증가시켜 주는 것이다. 또한 과산화물을 사용해서 N, N'-metaphenylene dimaleimide같은 bis-maleimide를 포함하는 가황반응을 개시시킬 수 있다. 이 반응의 한가지 가능한 메카니즘은 다음과 같다.

1. 고무분자 + 과산화물 → "고무 라디칼" (P·)



4. (2)와 (3)의 반복 : 이 반응은 두가지 polymer chain 간의 가교 결합임



과산화물을 함유한 배합물의 scorching은 N-nitrosodiphenylamine 같은 라디칼捕捉劑를 사용하여 감소시켰다(Chow and Knight, 1977)⁵⁹⁾. 이러한 라디칼 捕捉劑(radical scavenger)는 peroxide-maleimide system에 있어서 특히 유용한데, 그 이유는 scorching 가능성은 과산화물의 개시반응 단계에 거의 의존하고 있고, 과산화물의 농도를 조절하고 捕捉劑를 사용하므로서 조절이 가능하지만 가황속도는 대개가 maleimide의 농도에 따라 조절되기 때문이다.

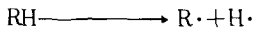
이와 같이 scorch 거동과 가황속도는 어느 정도 상호간에 의존성이 없는 것이다.

과산화물에 의한 가황반응의 메카니즘은 Loan⁶⁰⁾에 의해 그 주쇄가 종합적으로 검토된 바 있고(1967), Elliott와 Tidd⁶¹⁾가 그 기술에 대한 검토를 한 바 있다(1974).

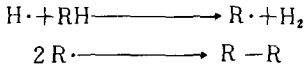
4.3 방사선 가황

Diene고무를 고에너지 방사선에 노출시켜 가교 결합 시킬 수 있는데 생성된 가교 결합의 수는 照射量(대표적으로 약 40Mrad)에 비례하나 線量率(dose rate)과는 무관하다. 이 수는 free radical과 반응하는 기타 화공약품이나 산화 방지제가 존재하면 감소한다. 따라서 free radical mechanism이라는 걸이 명백해진다.

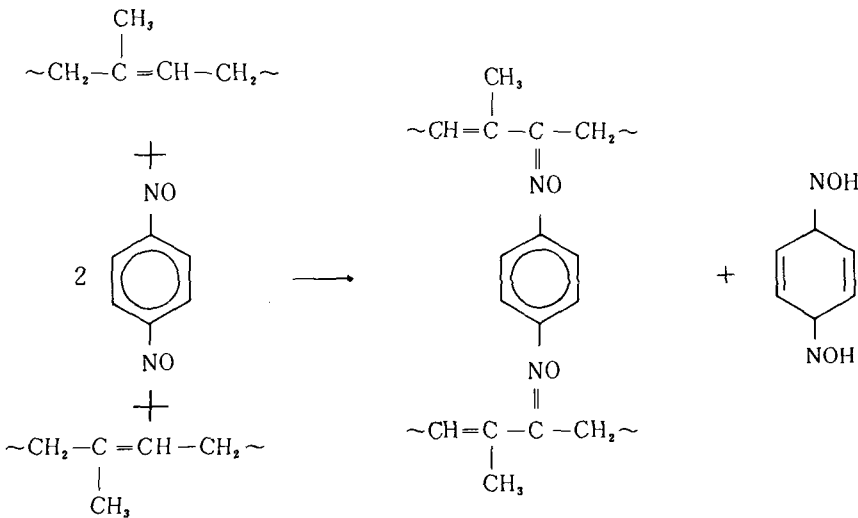
가교 결합 도중 수소 가스가 방출되는데 생성되는 가교 결합당 수소 한 분자가 생성된다. 따라서 다음과 같은 반응이 우세하게 일어나는 것으로 생각할 수 있다.



(RH : 고무 탄화수소)



그러나 약간의 연쇄 절단이 일어나기는 하지만 대표적인 가교 결합 : 절단의 비는 10 : 1이다. 방사선으로 가교 결합된 고무는 종래의 축진



이 니트로소 화합물을 직접 첨가해도 되지만 毒害를 줄이기 위해 니트로 화합물을 환원시키던지 옥시드를 산화시켜 즉석에서 제조하는 방식으로 첨가하는 편이 바람직하다. 이런 형식의 가황제는 diene고무와 더불어 현재 사용되고 있는 것으로는 알려져 있지 않지만 butyl고무에 있어서는 그 용도가 약간 인정된다.

4.5 Urethane계 가교 결합제

이것은 최근에 개발된 가황제인데 가장 중요한 비황 가황제 (non-sulphur curing system)가 될 가망성이 있다. 이 가황제의 원리는 1차 단계

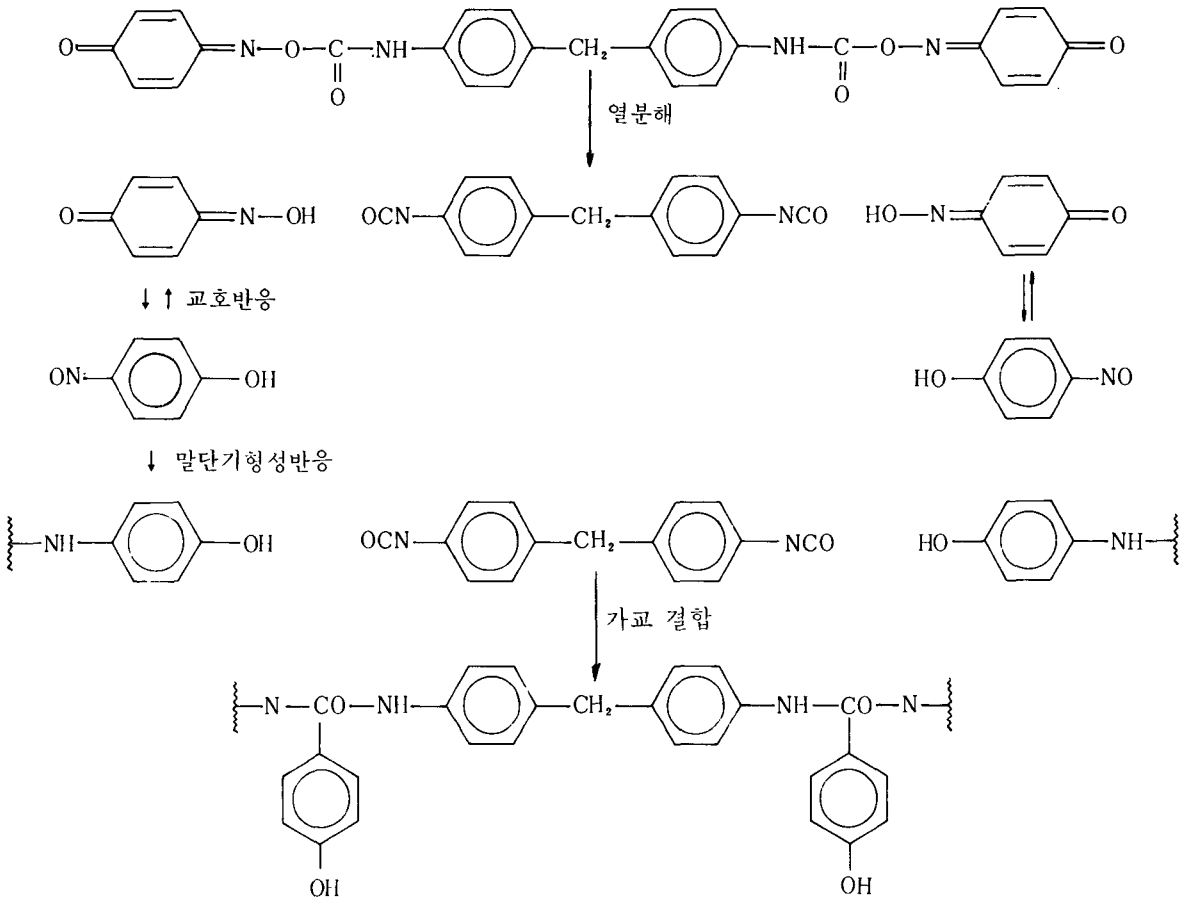
황 가황제로 제조된 것보다 기계적인 특성이 다소 약하므로 공업적인 중요성을 아직 인정받지 못하고 있다. 원칙적으로 이 방법은 독성 물질 같은 추출 가능한 물질이 없는 가황제를 제조할 수 있다는데서 관심을 끌고 있다.

4.4 Nitroso화합물 및 이들 유도체

니트로소 화합물은 diene polymer와 반응해서 여러가지 가교 결합을 생성한다. 한가지 가능한 반응을 보면 다음 반응식과 같다.

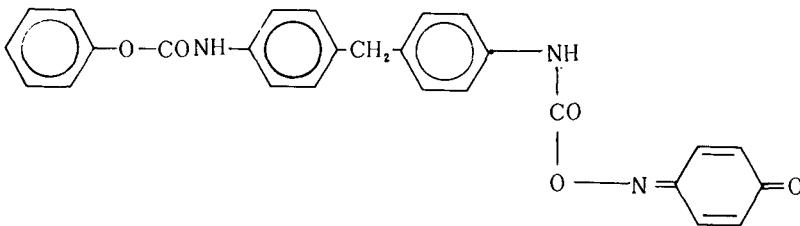
에서 고무 chain에다 nitrosophenol을 결합시켜 aminophenol group을 생성시킨다는데 있다. 상이한 chain에 있는 aminophenol을 diisocyanate와 결합시켜 urea linkage를 생성시킨다. 이것에 의한 가황제는 耐逆加黃性 (reversion resistance)이 양호 (이것은 두꺼운 부분을 가황시키고자 할 때 특히 매력적인 특징임)하며 천연고무의 경우 耐老 (酸化)성이 크게 개량된다.

Nitrosophenol과 diisocyanate를 따로 첨가해도 되지만 독성을 고려해서 부가 생성물 (adduct) 형태로 첨가하는 것이 좋다. 대표적인 di-adduct의 경우에 있어서의 반응을 다음과 같이 나타낼 수 있다.



위에 나온 가황제에서 isocyanate가 2 차 아민과 반응함에 있어서 zinc dimethyl dithiocarbamate 존재하에 페놀의 hydroxyl 기에서 몇가지 반응이 일어날 수도 있다는 것이 알려졌다. 양호한 sco-

rch안정성을 얻자면 di-adduct 대신에 blocking phenol 이 함께 있는 nitrosophenol 과 diisocyanate 와의 monoadduct 를 사용한다.



이러한 mono-adduct를 사용할 때는 zinc dimethyl dithiocarbamate를 촉매로 사용하고 calcium oxide를 건조제 및 안정제로 사용한다. Scorch 안전성을 3-mercapto-propyl trimethoxy silane같은 mercapto-silane을 첨가하여 개선했다(Baker and Newell, 1977).⁶²⁾

Urethane 가황계는 촉진황 가황계와 혼화성이 있는데 urethane 가황계 중 일부(50%까지)를 urethane 가황계가 나타내는 양호한 耐逆加黃性과 항산화성에 해가 되지 않는 저렴한 황가황계로 대체할 수 있다.

Urethane 및 urethane-황 가황계는 다음과 같이 두가지 주응용분야가 있다고 할 수 있다.

① 대형 트럭 및 비포장 도로용 타이어, 방형재(dock fender) 및 고무피복 로울러 같이 균일

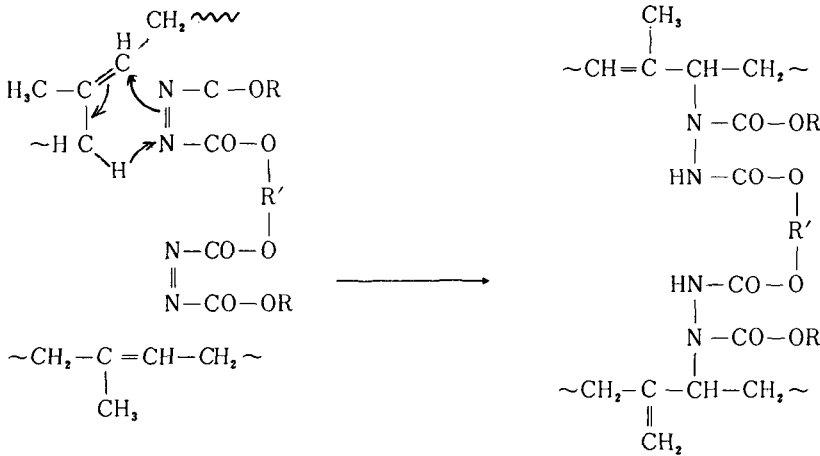
가황 상태로 하기가 어려운 부피가 큰 제품의 가황.

② 과거에는 보다 전문적인 용도를 가진 합성고무를 사용할 때 필요로 하게 되는 고온 저항성과 양호한 탄성 및 동적 특성을 가진 diene 고무 가황체 제조. 이런 분야의 용도에는 스프링, 차량 懸垂부품 및 엔진 마운팅(engine mounting)이 있다.

4.6 Bisazoester 류

이런 종류의 가황제는 공업적인 응용 분야가 없는 것으로 알려져 있으나 학술적인 측면에서는 관심을 끌고 있다.

가교 결합은 다음과 같이 "ene"형 반응의 예에 속하는 첨가반응 과정에 따라 일어난다.



Flory(1949)⁶¹⁾는 이 가황계를 사용하여 화학적인 가교 결합 밀도와 물리적인 가교 결합밀도간의 1차 상관관계를 구명했다. 원래는 이 반응이 정량적이라고 생각했으나 그후 가교결합이 크게 될수록 가교 결합체가 소모된다는데는 논쟁이 있었다(Bateman *et al.*, 1963).⁶⁰⁾

4.7 페놀수지 가황계

Diene고무에 페놀수지를 가황계로 사용한 초

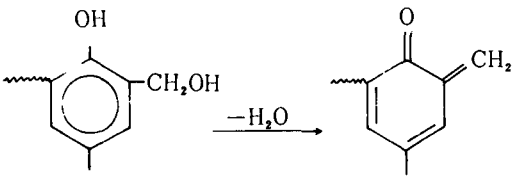
기 연구는 50여년 전에 이미 수행되었다(Hönel, 1936).⁶³⁾ 페놀수지 가황계는 여하한 비율로도 천연고무와 반응하여 각종 상이한 硬度의 제품들을 제조할 수 있기 때문에 흥미있는 것이다.

더우기 고무용 가황계 또는 노화방지제로 개질할 수도 있다. 이들 가황계는 양호한 耐逆加黃性を 지니고 있다.

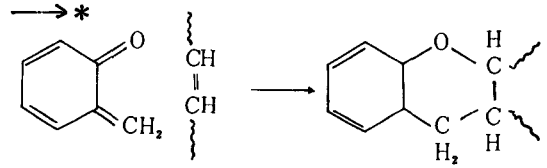
페놀수지를 이용하여 고무를 가황시키는 최초의 체계적 연구는 2차대전 중 Dutch Research

Institute의 Rubber-sticking에서 수행되었다(Van der Meer, 1944, 1945).⁶⁴⁾

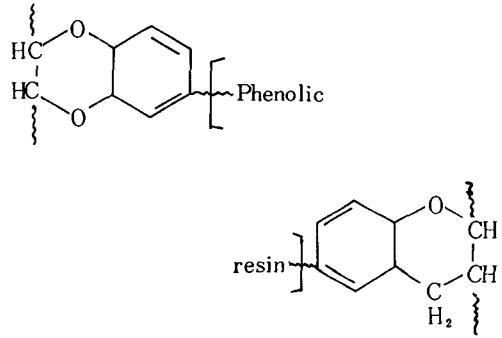
가황 메카니즘은 완전히 구명되지 않았으나 일반적으로 고려되고 있는 것으로는 첫 반응단계에서 o-methylol phenol로부터 물이 제거되므로 methylene quinone 구조가 생성되는 과정을 내포하는 점이다.



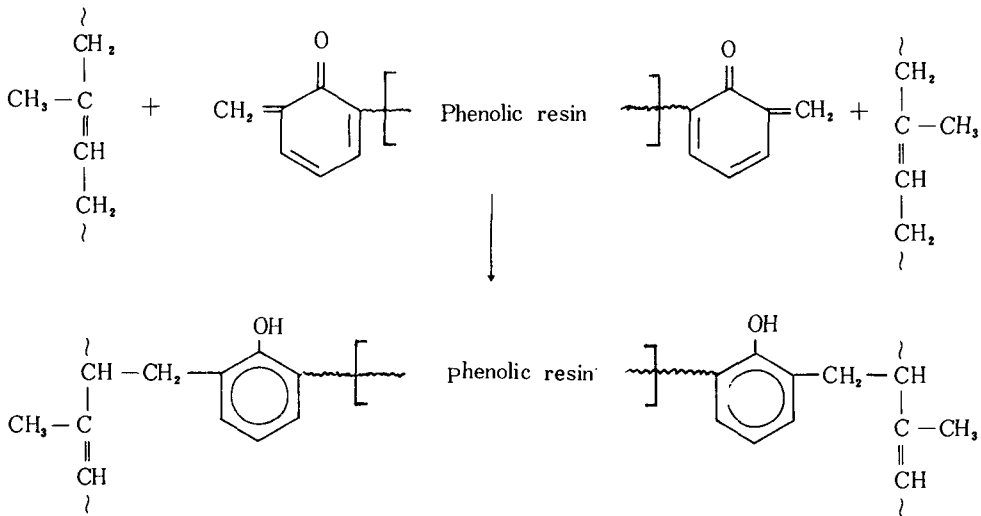
이 초기 물질은 o-methylol phenol 그 자체가 든지 몇개의 이런 group을 가진 페놀 수지이다. o-Methylol phenol의 경우에서 확인된 점은 물이 제거된 후 이중결합과의 축합반응으로 Chroman ring이 형성된다는 것이다. →*



따라서 다관능성 페놀수지의 경우에서 수지와 두가지 Chroman ring을 통하여 가교결합이 일어난다고 가정해온 것이다.



또 다른 이론에 의하면 α-methylene group에서 반응이 일어나서 반응중간체로서 methylene quinone 또는 그 유도체가 생긴다는 것이다. →**



→** 첫번째 메카니즘에서는 에테르 결합이 생김과 아울러 가황이 진행됨에 따라 페놀의 hydroxyl 농도가 감소하지만 두번째 메카니즘에서

는 이들 두가지 가능성 사이에 구분을 짓고자한 실험결과는 다소 애매한 점이 있다(Elliott와 Tidd, 1974).⁶⁵⁾

페놀수지는 고무의 결정화 성능에 장애를 주므로서 각종 기계적인 성질에 나쁜 영향을 주기 때문에 천연고무용 가황제로서의 용도는 거의 없고 비결정성 고무에는 耐逆加黃性을 주기는 하나 광범위한 용도는 없으므로 부틸고무에 대해서만 주로 사용되고 있다.

참 고 문 헌

- 1) Höhn, J. B., *Gummi-Zfg*, 14, 17, 33 (1899)
- 2) Ostwald, W., *Koll-Z*, 6, 136 (1910)
- 3) Erdmann, H., *Ann.*, 362, 133 (1908)
- 4) Spence, D. and Scott, J. H., *Koll-Z*, 8, 304 (1911)
- 5) Spence, D. and Young, J., *Koll-Z*, 11, 28 (1912)
- 6) Staudinger, H. and Fritsch, J., *Helv. Chim.* 5, 785 (1922)
- 7) Meyer, K. H. and Hohenemser, W., *Helv. Chim. Acta.*, 18, 1061 (1935)
- 8) Gregg, E. C. and Katrenick, S. E., *Rubber Chem. Technol.*, 43, 549 (1970)
- 9) Flory, P. J., Rabjohn, N. and Shaffer, M. C., *J. Polymer Sci.*, 4, 225 (1949)
- 10) Moore, C. G. and Watson, W. F., *J. Polymer Sci.*, 19, 237 (1956)
- 11) Treloar, L. R. G., *The Physics of Rubber Elasticity*, (3rd edn.) Clarendon Press, Oxford (1975)
- 12) Saville, B. and Watson, A. A., *Rubber Chem. Technol.*, 40, 100, 108 (1967)
- 13) Mullins, L., *J. Polymer Sci.*, 19, 225 (1956)
- 14) Mullins, L., *Appl. Polymer Sci.*, 2, 1 (1959)
- 15) Moore, C. G. and Trego, B. R., *J. Appl. Polymer Sci.*, 5, 299 (1961)
- 16) Brown, J. R. and Hauser, E. A., *Ind. Eng. Chem.*, 30, 1291 (1938)
- 17) Selker, M. L. and Kemp, A. R., *Ind. Eng. Chem.*, 36, 16, 20 (1944)
- 18) Selker, M. L., *Ind. Eng. Chem.*, 40, 1467 (1948)
- 19) Naylor, R. F., *J. Chem. Soc.*, 1106 (1947); 2749 (1949).
- 20) Trego, B. R., University of London, Ph.D. Thesis (1965)
- 21) Moore, C. G., *J. Polymer Sci.*, 32, 503 (1958)
- 22) Studebaker, M. L. and Nabors, L. G., *Rubber Chem. Technol.*, 32, 941 (1959)
- 23) Studebaker, M. L., *Rubber Chem. Technol.*, 43, 624 (1970)
- 24) Linnig, F. J. and Stewart, J. E., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 60, 9 (1948); *Rubber Chem. Technol.*, 31, 719 (1958)
- 25) Linnig, F. J., Parks, E. J. and Stewart, J. E., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, A68, 499 (1964)
- 26) Stewart, J. E. and Linnig, F. J., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, A71, 19 (1967)
- 27) Coleman, M. M., Shelton, J. R. and Koenig, J. L., *Rubber Chem. Technol.*, 46, 938 (1973)
- 28) Midgley, T., Herne, A. L., and Shepard, A. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 2953 (1932)
- 29) Farmer, E. H., Chapter in *Advances in Colloid Science Vol. II - Scientific Progress in the Field of Rubber and Synthetic Elastomers* (Eds. H. Mark and G. R. Whitby), Interscience, New York (1946)
- 30) Moore, C. G. and Watson, A. A., *J. Appl. Polymer Sci.*, 8, 581 (1964)
- 31) Parks, C. R., Parker, D. K., Chapman, D. A., and Cox, W. L., *Rubber Chem. Technol.*, 43, 572 (1970)
- 32) Parks, C. R., Parker, D. K. and Chapman, D. A., *Rubber Chem. Technol.*, 45, 467 (1972)
- 33) Porter, M., "The Chemistry of Sulphur Vulcanization of Natural Rubber," Chapter in *the Chemistry of Sulphides*, (Ed. A. V. To-

- bolsky), Interscience, New York (1968)
- 34) Bateman, L. Moore, C. G., Porter, M. and Saville, B., "Chemistry of Vulcanization" Chapter 15 of The Chemistry and Physics of Rubber-like Substance, (Ed. L. Bateman), Applied Sciences, London (1963).
- 35) Coran, A. Y., *Rubber Chem. Technol.*, **37**, 668, 673, 679, 689 (1964); **38**, 1 (1965)
- 36) Campbell, R. H. and Wise, R. W., *Rubber Chem. Technol.*, **37**, 635, 650 (1964)
- 37) Moore, C. G., Chapter in Proceedings NRPR Jubilee Conference Cambridge (Ed. L. Mullins) Maclaren, London (1965)
- 38) Lautenschlaeger, F. K., Paper presented to the International Rubber Conference, Brighton, England (May 1977)
- 39) Russell, R. M., Smith, D. A. and Welding, G. N., *Rubber Chem. Technol.*, **37**, 576 (1964)
- 40) Leib, R. I., Sullivan, A. B. and Trivette, C. D., *Rubber Chem. Technol.*, **43**, 1188 (1970)
- 41) Anand, R., Blackley, D. C. and Lee, K. S., Paper presented to the International Rubber Conference, Brighton, England (May 1977)
- 42) Trivette, C. D., Morita, E. and Maender, O. W., *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 570 (1977)
- 43) Greensmith, H. W., Mullins, L. and Thomas, A. G., Chapter 10 of The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances (Ed. L. Bateman). Applied Science, London (1963)
- 44) Mullins, L., "Relationship between Structure and Properties" in Proc. NRPR Jubilee Conf. Cambridge, 1964 (Ed. L. Mullins), Maclaren, London (1965)
- 45) Lal, J., *Rubber Chem. Technol.*, **43**, 664 (1970)
- 46) Desramault, R. and Brydson, J. A., National College of Rubber Technology - Unpublished work (1970)
- 47) Gehman, S. D., *Rubber Chem. Technol.*, **42**, 659 (1969)
- 48) Weber, C. O., *J. Soc. Chem. Ind.*, **13**, 13 (1894)
- 50) Vidwans, D. B., University of London, Ph. D. Thesis (1959)
- 51) Peachey, S. J. and Skipsey, A., *J. Soc. Chem. Ind.*, **40**, 5 (1921)
- 52) Scheele, W., Lorenz, O. and Dummer, W., *Rubber Chem. Technol.*, **29**, 1 (1956)
- 53) Ascroft, K., Robinson, K. J. and Stuekey, J. E., *J. Inst. Rubber Ind.*, **3**, 159 (1969)
- 54) Le Blanc, M. and Kröger, M., German Patent 408306 (1925)
- 55) Ostrosmislenskii, I. I., *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **47**, 1885 (1915)
- 56) Braden, M., Fletcher, W. P. and McSwenny, G. P., *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **30**, 44 (1954)
- 57) Braden, M. and Fletcher, W. P., *Trans. IRI*, **31**, 155 (1955)
- 58) Kraus, G., *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 1257 (1963)
- 59) Chow, Y. W. and Knight, G. T., Paper presented to the International Rubber Conference, Brighton, England (May 1977)
- 60) Loan, L. D., *Rubber Chem. Technol.*, **40**, 149 (1967)
- 61) Elliot, D. J. and Tidd, B. K., "Developments in Curing Systems for Natural Rubber," Chapter in Annual Report of the Progress of Rubber Technology 1973~74, Institution of the Rubber Industry., London.
- 62) Baker, C. S. L. and Newell, R., *NR Technology*, **8**, (Part 2), 33 (1977)
- 63) Hönel, H., French Patent 804552 (1936)
- 64) Van der Meer, S., *Rubber Chem. Technol.*, **18**, 853 (1945)