

단신

서론

아연이온이 포함된 ZDBC 촉진제가 실리카로 충전된 천연고무 복합소재의 가황 및 물성에 미치는 영향

김성민 · 김광제[†]

동아타이어공업(주)

(2013년 11월 19일 접수, 2013년 12월 7일 수정,
2013년 12월 27일 채택)

Effect of Zinc Ion Containing ZDBC on the Vulcanization and Mechanical Properties of Silica Filled Natural Rubber

Sung Min Kim and Kwang-Jea Kim[†]

Dong Ah Tire & Rubber Co., Ltd.,

Gyeongnam, Yangsan 626-110, Korea

(Received November 19, 2013; Revised December 7,
2013; Accepted December 27, 2013)

초록: 아연이온이 포함된 thiuram 구조를 가진 zinc dibutyldithiocarbamate(ZDBC)와 아연이온을 포함하고 있지 않은 thiuram 계 촉진제인 tetramethylthiuram disulfide(TMTD), dipentamethylenethiuram tetrasulfide(DPTT)를 실리카가 충전된 천연고무에 첨가하여 가황특성 및 기계적 물성(모듈러스, 인장강도, 신장률)에 미치는 영향을 비교 평가하였다. ZDBC는 가장 빠른 반응개시시간(t_{10})과 높은 보강성(R.I.), 그리고 marching 거동을 보였다. 메커니즘을 고찰하고 제시하였다.

Abstract: Zinc ion containing thiuram type accelerator zinc dibutyldithiocarbamate (ZDBC) was compared to other thiuram type accelerators (tetramethylthiuram disulfide (TMTD) and dipentamethylenethiuram tetrasulfide (DPTT)) in silica filled natural rubber (NR) compound upon vulcanization and mechanical properties (modulus, tensile strength, and elongation %). ZDBC added compound showed the fastest cure time (t_{10}) and the highest reinforcement index (R.I.) among them and showed a marching behavior. The mechanism was reviewed and a new mechanism was proposed.

Keywords: zinc ion containing accelerator (ZDBC), silica, natural rubber, vulcanization characteristics, physical properties.

아연이온(Zn^{2+})은 고무의 가교에 있어서 활성제로서 중요한 역할을 할 뿐만 아니라 가교밀도를 증가시키는 등 다양한 역할을 한다.¹ 아연이온이 포함된 촉진제의 종류로는 zinc dimethyldithiocarbamate(ZDMC), zinc diethyldithiocarbamate(ZDEC), zinc dibutyldithiocarbamate(ZDBC) 등이 있으며 카본블랙이 충전된 고무 컴파운드에 활성제, 안정제, 내열성 개선 등의 다양한 목적으로 첨가하여 사용되어 왔다. 고무를 가황시키는 방법이 발견된 후,² 고무소재의 가교반응을 촉진시키기 위하여 여러 촉진제들이 개발되고 그에 대한 연구활동이 진행되었지만^{3,4} 이는 주로 카본블랙이 충전된 컴파운드에 적용하여 이루어진 결과이다.

고무복합소재 내에서 실리카의 보강효과가⁵ 최초로 소개되었고, 이 후 실리카-실란이 첨가된 고무복합소재를 타이어에 적용하였을 시 카본블랙에 비해 회전저항력이나 노면접지력의 우수함이 소개되었다.⁶ 또한 복합소재에 첨가된 실리카-실란에 대한 다양한 연구가 이루어졌으며 이중 물리적 특성에 미치는 영향,^{7,8} 가공조건(수분,⁹⁻¹¹ 작업온도^{10,11}) 및 가공기기,¹² 촉진제 종류에^{13,14} 따른 영향, 구조발달 상수(α_f)¹⁵ 등이 있었다. 세계적으로 기술력이 우수한 타이어 제조회사에서는 이미 실리카 복합소재를 승용차용 타이어에 적용하여 연비 및 노면접지력을 향상시키고 있고 현재 방진고무제품 등 일반 고무제품으로도 사용이 확대되고 있는 추세이다.^{16,17} 한편, 실리카는 표면에 히드록시기(hydroxyl group, -OH)가 존재하므로 카본블랙과 비교했을 시 그 구조나 특성 등이 다르기 때문에 각각의 시스템에서 촉진제가 가황에 미치는 영향은 차이를 보일 것이라고 예측할 수 있다. 저자는 아연이온이 포함된 활성제가 실리카 컴파운드에 미치는 영향에 대해 이미 소개한 바 있다.^{14,18} 하지만, 아연이온이 포함된 촉진제가 실리카가 충전된 천연고무 복합소재 내에서 가황 특성 및 물성에 미치는 영향에 대해서는 심도있게 토론하지는 못하였다.

본 연구에서는 기존 연구를¹⁴ 보충하여 아연이온이 미치는 영향을 집중적으로 관찰하기 위해 아연이온이 존재하지 않는 thiuram 계(R_2NCS-) 촉진제인 tetramethylthiuram disulfide(TMTD), dipentamethylenethiuram tetrasulfide(DPTT)와 아연이온이 포함된 thiuram 계 촉진제인 zinc dibutyldithiocarbamate(ZDBC)를 사용하여 실리카가 충전된 천연고무 컴파운드 내에서 아연이온이 가황특성 및 기계적 물성에 미치는 영향들을 비교평가하고 그 메커니즘을 고찰하고 설명하고자 한다.

실험

실험 재료. 실험에 사용한 촉진제의 구조는 Figure 1에 나타내었고 배합조성은 Table 1에 요약하였다.

배합. 본 실험에 사용한 혼합기는 internal mixer(tip

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kkim@dongahtire.co.kr

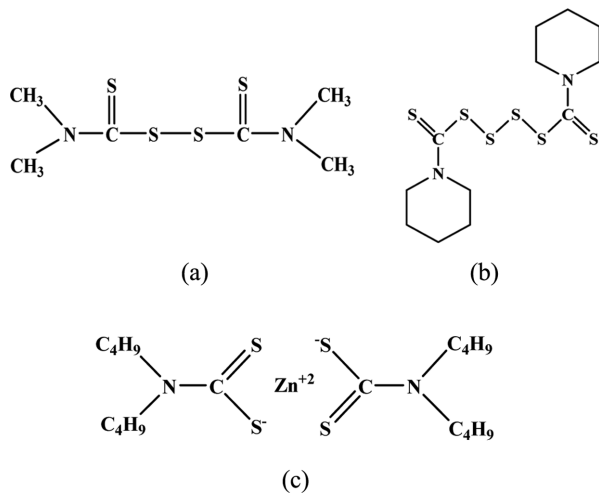


Figure 1. Chemical structure of thiuram type accelerators: (a) TMTD; (b) DPTT; (c) ZDBC.

Table 1. Experimental Formulations

(unit: phr)				
Materials	T1	T2	T3	Product name
NR ^a	100	100	100	CV 50
Silica	40	40	40	LK955-1
Silane	4	4	4	Si-69 ^b
ZnO	5	5	5	ZnO#S
Stearic Acid	2	2	2	Stearic Acid
PEG ^c	2	2	2	KONION
Sulfur	2	2	2	MIDAS SP 325
TMTD	1	-	-	TT
DPTT	-	1	-	EKALAND DPTT C
ZDBC	-	-	1	PERKACIT ZDBC-pdr-d

^aNatural Rubber. ^bTESPT(bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfide).

^cPoly(ethylene glycol).

clearance: 0.2 mm, volume: 1.6 L, tangential rotor, manufacturer: Bongshin Casting & Machinery Co., Ltd., S. Korea)이며 모든 컴파운드에 대하여 fill factor: 0.7, RPM: 44의 가공조건을 적용했다. 2-롤밀(two roll mill)은 앞뒤 롤의 속도 비가 1:1.2이고 앞 롤의 회전수는 19 rpm인 대웅기계공업사(S. Korea)의 제품을 사용하였다. Table 2에 작업순서와 시간을 나타내었다.

가황특성평가. ASTM D 2084를 참고하여 각각의 배합물을 160 °C에서 20분 동안, biconical rotor(진동 주파수: 100회/min(1.66 Hz, 진폭: 3°)를 장착한 가압 회전 방식의 레오미터

Table 2. Mixing Procedure

Step 1: MB1	
Time (min.sec.)	Action
0.00	ram open; add rubber
0.10	ram close
1.00	ram open; add silica and silane (1/2), and additives
1.10	ram close
3.00	ram open; add silica and silane (1/2)
3.10	ram close
5.00	ram open; sweep
6.00	ram close
8.00	dump
Step 2: MB2	
Time (min.)	Action
0.00	load MB1 and add sulfur and accelerators (TMTD, DPTT, ZDBC)
4.00	dump

(Pressurized Rotational Rheometer, Daekyung Engineering Co., Ltd., model DRM-100, S. Korea)를 사용하여 TMTD, DPTT, ZDBC가 첨가된 복합소재의 가황특성(t_{10} , t_{90} , T_{min} , T_{max})을 측정하였다. t_{10} 은 최저 토크값에서 최대와 최저 토크값 차이의 10% 지점에 도달한 경우 이에 해당하는 시간, t_{90} 은 최저 토크값에서 최대와 최저 토크값 차이의 90% 지점에 도달한 경우 이에 해당하는 시간, T_{min} 는 최저 토크값, T_{max} 는 최대 토크값을 의미한다.

가황조건평가. 물성 평가를 위하여 제조된 MB2는 고온압축기(hot press, DAE LIP IRON WORKS CO.)를 이용하여 160 °C에서 각 배합에 따른 적절한 가황 시간($t_{90} + 90$ sec)을 측정하고 시험 시편은 압력조건 하에서 제조하였다.

기계적 물성평가. 각 컴파운드의 기계적 물성은 ASTM D412에 의해 측정하였다. 인장테스트는 시트형태의 최종 가황물을 아령 3호 시편으로 제작하고, 만능인장기(Universal Testing Machine, Instron 3365, USA)를 이용하여 500 mm/min의 속도로 모듈러스와 인장강도, 신장률을 측정하였다. 또한 보강성을 비교하기 위해 다음 R.I. 지수(Reinforcement Index)를 사용하여 계산하였다.

$$\text{Reinforcement index} = \frac{300\% \text{ modulus}}{100\% \text{ modulus}} \quad (1)$$

결과 및 토론

가황특성. 가황특성에 대한 결과는 Table 3에 요약하였고,

Table 3. Vulcanization Properties of Silica Filled Natural Rubber Compounds with Various Accelerators

	T_{min} (Nm)	T_{max} (Nm)	t_{10} (sec)	t_{90} (sec)
TMTD	0.4	3.5	98	161
DPTT	0.3	3.2	106	213
ZDBC	0.4	2.9	64	184

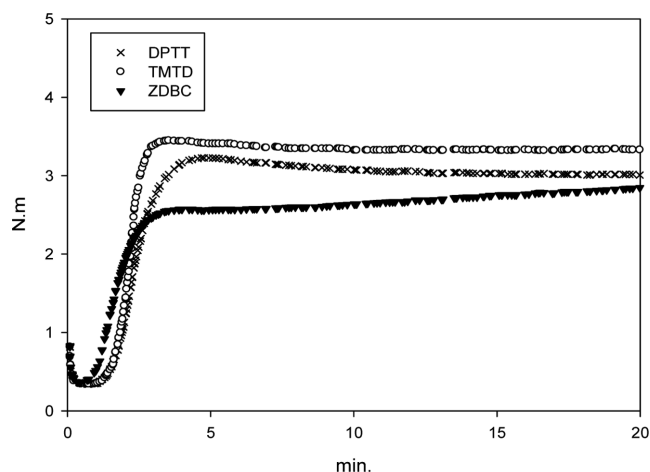
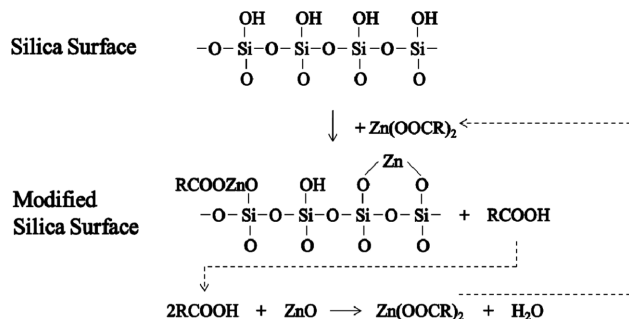
**Figure 2.** Cure characteristics of the silica-filled natural rubber vulcanizates upon various accelerators.**Figure 3.** Soluble zinc reaction with silica (redrawn from Norman).¹⁹

Figure 2에 가황반응곡선(160 °C에서 20분 측정)을 나타냈었다.

아연이온을 포함하고 있는 촉진제인 ZDBC는 $T_{max-min}$ 과 t_{10} 값이 2.5 Nm와 64 sec를 나타냈다. Dithiocarbamate 구조를 가진 thiuram계 촉진제는 초촉진제로써 카본블랙입자가 충전된 천연고무 시스템에서 매우 낮은 스코치 안정성과 빠른 가류 속도, 높은 가교 밀도를 나타낸다.⁴ 실리카입자가 충전된 본 실험에서도 빠른 가류 속도를 나타내는 등 비슷한 경향을 보였다. 일반적으로 현장에서는 스코치 안정성을 높이기 위해서는 지연작용이 가능한 다른 촉진제와 혼합하여 사용한다. 한편, 아연이온이 가교 속도 및 밀도에 미치는 영향에 대하여 살펴보면 몇몇 연구들이 있었다.^{1,3,4,18,19} Bateman은 dithio-

Table 4. Mechanical Properties of Silica Filled Natural Rubber Compounds with Various Accelerators

	TMTD	DPTT	ZDBC
100% Modulus (MPa)	2.0	1.8	1.8
300% Modulus (MPa)	7.5	6.0	10.1
Reinforcement index	3.8	3.3	5.6
Tensile strength (MPa)	26.8	26.4	13.2
Elongation at break(%)	630	690	350

carbamate 구조를 가진 thiuram계 촉진제의 경우에 아연이온이 아민분자 등과 리간드(ligand) 형태를 이루면서 황화반응(sulfurization)의 속도를 증가시킨다고 설명하였다.^{3,18} 또한 Norman은¹⁹ 용해성 아연 중간체가 실리카의 실란올 그룹과 우선적으로 결합함으로써 가류를 빠르게 한다고 설명하였다(Figure 3).

본 연구결과 역시 ZDBC를 사용한 경우 TMTD와 DPTT에 비해 반응개시시간이 빠르게 나타남으로써 위의 설명과 일치함을 볼 수 있었다.¹⁹ 하지만, 시간이 지남에 따라 평형에 도달하지 않고 점점 가황 반응이 진행되는 marching 거동이 나타남을 보였다(Figure 2). 이에 대한 설명은 뒤에서 다시 논의하였다.

기계적 물성. 기계적 물성을 측정한 인장시험 결과는 Table 4에 요약하였다.

아연이온이 포함된 촉진제(ZDBC)는 포함되지 않은 촉진제(TMTD, DPTT)에 비해 높은 300% 모듈러스(가장 큰 R.I. 수치)를 보였지만 인장강도와 신장률은 작게 나타났다. 이것은 가황 후 고무사슬 사이에 결합된 황의 사슬 길이가차에 기인하는 것으로 판단된다. 아연이온이 포함된 구조가 포함되지 않은 경우에 비해 가황반응에 참여한 황(free sulfur)을 고무사슬 사이에 저분자 형태로 결합시키는 것으로 알려져 있다.^{20,21} 이는 본 연구결과에서 보여준 저분자의 황으로 가교된 컴파운드의 특징인 변형에 대한 큰 저항력으로 인해 높은 모듈러스와 낮은 신장률 값을 나타내는 결과를 이론적으로 설명해준다.

일반적으로 아연이온은 가황반응에 도움을 주는 요소로 알려져 있다. 예를 들어, 아연이온이 포함된 다른 구조의 계면활성제(예: zinc surfactant)가 첨가되었을 시 아연이온의 확장 및 수축 메커니즘에 의하여 리간드구조가 형성되고 가교밀도를 증가시켜 고무 복합소재의 기계적 물성은 증가한다.¹⁸ 한편, marching 거동(Figure 2)은 가교시간이 증가함에 따라 가교밀도($T_{max-min}$)를 증가시키고 이에 따라 기계적 물성(인장강도)도 증가한다고 알려져 있다.^{22,23} 위의 메커니즘에 의해 zinc surfactant가 리버전(reversion)을 개선시키는 역할을 하는 것에 대한 결과는 이전에 보고된 바가 있다.²⁴ 따라서 본 연구에서 관찰한 marching 거동 특성을 리버전이 발생하는 컴파

운드에 적용하면 컴파운드의 물성저하방지에 기여할 것으로 판단된다.

본 실험에서 실리카 복합소재 내 thiuram계 촉진제의 가황 특성은 빠른 가류속도를 나타내며, 그 중 특히 아연이온이 포함된 촉진제는 marching 거동이 나타나는 것을 관찰하였다.

Thiuram계 촉진제가 thiazole이나 sulfenamide계보다 빠른 가류속도를 나타내는 것은 그 구조적 특성에 기인한다.²⁵ 즉, thiuram계 촉진제는 dithiocarbamate radical($R_2N(C=S)S^\bullet$)과 persulfenyl radical($R_2N(C=S)SS_x^\bullet$)이 동시에 존재한다. Persulfenyl radical($R_2N(C=S)SS_x^\bullet$)은 공명구조($R_2NCS_{x-1}S_3^\bullet$)를 이루어 상대적으로 안정한 상태로 존재한다.²⁵ 이 공명구조를 이루는 라디칼은 반응성이 매우 뛰어나기 때문에 고무의 이중결합과 반응시 빠르게 반응하여 황이 고무사슬 사이에서 가교 역할을 하는데 도움을 준다.

반응성이 우수한 실리카의 실라놀기가 가교시스템 내 ZnO를 흡수하여 고무컴파운드내의 가교반응을 방해한다고 알려져 있다.²⁶ 하지만, 위 반응을 더 자세히 관찰해보면 아연이온이 컴파운드의 반응개시속도는 빠르게 하는 반면, marching 거동을 유발하는 것을 알 수 있다.

아연이온과 실리카의 반응메커니즘은 산($R-COOH$)과 ZnO가 반응하여 아연화합물인 zinc fatty acid($Zn(OOCR)_2$)와 물이 생성되고(Figure 4), 이때 발생한 zinc fatty acid는 용해성

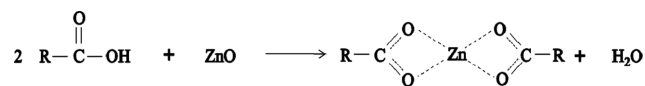


Figure 4. Zinc oxide reaction with acid (redraw from ref.19).

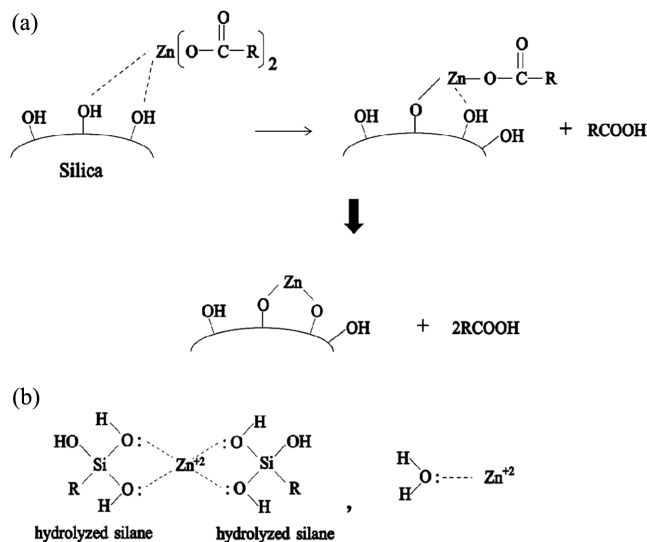


Figure 5. (a) Zinc ion reaction with hydroxyl group on silica surface /redraw from ref.19; (b) Zinc ion interaction with hydroxyl group in silane.

아연(soluble zinc)이 되어 실리카 표면의 극성을 띠는 히드록시기와 결합한다고 알려져 있다(Figure 5(a)).¹⁹ 위와 동일한 메커니즘으로 아연이온은 가수분해반응을 거친 실란의 히드록시기와 결합하여 용해성 아연을 형성하고, 같은 원리로 물 분자의 히드록시기와 상호작용을 하는 것으로 판단된다(Figure 5(b)). 그러므로 아연이온을 포함한 중간체는 실리카 표면의 히드록시기와 우선적으로 반응함으로써 반응개시시간을 빠르게 하는데 기여한다. 하지만, 실리카 표면에 화학적으로 또는 극성에 기인한 인력에 의해 결합한 아연이온(Figure 5(a))은¹⁹ 운동성이 자유로운 아연화합물(예, zinc fatty acid, zinc oxide)에 비해 고무 컴파운드 내에서 고무사슬과의 입체장애(steric hindrance)로 인해 이동성(mobility)이 떨어짐으로 고무 이중결합과의 가교반응에 제한적으로 참여하며, 반응이 진행됨에 따라 그 일부분이 가교반응에 지속적으로 참여하는 것으로 판단된다. 이것은 Figure 2에서 ZDBC가 marching 거동을 보여주는 것을 간접적으로 설명한다.

결론

아연이온이 포함된 thiuram계 촉진제와 아연이온이 포함되지 않는 thiuram계 촉진제가 실리카로 충전된 천연고무 복합소재 내에서 가황 특성(t_{10} , t_{90} , T_{max} , T_{min}) 및 기계적 물성(R.I., 인장강도, 신장률)에 미치는 영향을 비교검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 즉, 실리카/천연고무 시스템에서 아연이온이 포함된 ZDBC가 첨가된 복합소재는 아연이온이 포함되지 않는 TMTD, DPTT가 첨가된 복합소재와 비교하여 빠른 반응개시속도(t_{10})와 낮은 가교밀도($T_{max-min}$)를 보였다. 하지만, ZDBC가 첨가된 복합소재의 R.I. 값은 TMTD와 DPTT보다 높게 나타났으며, 시간이 지남에 따라 marching 거동을 보였다. 이는 실리카 표면의 히드록시기와 아연이온의 화학적 결합에 의한 것으로 해석된다.

참고문헌

1. A. Y. Coran, *Rubber Chem. Technol.*, **38**, 1 (1965).
2. C. Goodyear, U.S. Patent 3,633 (1844).
3. L. Bateman, C. G. Moore, M. Porter, and B. Saville, *The Chemistry and Physics of Rubber like Substances*, John Wiley and Sons, New York, 1963.
4. A. Y. Coran, *Science and Technology of Rubber*, Academic Press, New York, 2005.
5. M. P. Wagner, *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 703 (1976).
6. R. Rauline, Michelin, Eur. Patent EP0501, 227 (1991).
7. K. J. Kim and J. Vanderkooi, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **55**, 518 (2002).
8. R. K. Gupta, E. Kennal, and K. J. Kim, *Polymer Nanocomposites Handbook*, CRC Press, Boca Raton, 2009.
9. K. J. Kim and J. Vanderkooi, *Composite Interfaces*, **11**, 471 (2004).

10. K. J. Kim and J. Vanderkooi, *Rubber Chem. Technol.*, **78**, 84 (2005).
11. K. J. Kim and J. Vanderkooi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, 623 (2005).
12. S. M. Kim and K. J. Kim, *Polymer(Korea)*, **36**, 637 (2012).
13. S. M. Kim and K. J. Kim, *Polymer(Korea)*, **36**, 235 (2012).
14. S. M. Kim and K. J. Kim, *Polymer(Korea)*, **37**, 269 (2013).
15. K. J. Kim, *Asian J. Chem.*, **25**, 5119 (2013).
16. K. J. Kim and S. G. Shin, Dongah Tire & Rubber, Korea Patent 10-13195910000 (2013).
17. T. R. Barbee, R. D. Davis, A. J. Dias, S. W. Mowry, and M. B. Rodgers, ExxonMobil Chemical, Eur. Patent EP2,231,766 (2008).
18. K. J. Kim and J. Vanderkooi, *Int. Polym. Proc.*, **17**, 192 (2002).
19. N. Hewitt, *Compounding Precipitated Silica in Elastomers*, William Andrew Inc., New York, 2007.
20. A. Y. Coran, *Rubber Chem. Technol.*, **37**, 679 (1964).
21. R. H. Campbell and R. W. Wise, *Rubber Chem. Technol.*, **37**, 635 (1964).
22. A. N. Gent, *Engineering with Rubber: How to Design Rubber Components*, Hanser, Munich, 2001.
23. J. S. Dick and R. A. Annicelli, *Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance*, Hanser, Munich, 2001.
24. K. J. Kim and J. Vanderkooi, *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**, 772 (2004).
25. M. M. Coleman, J. R. Shelton, and J. K. Koenig, *Rubber Chem. Technol.*, **46**, 938 (1973).
26. Harwick Standard, *Rubber World*, **244**, 123 (2013).