

加黃促進劑와 加黃促進理論(I)

白 奉 基 編

1. 促進劑의 開發歷史
2. 促進劑의 化學構造
3. 加黃 및 促進劑의 活性
4. 溫度係數
5. 다른 配合劑의 影響
6. 促進機構

1. 促進劑 開發歷史

促進劑와 加黃理論을 論議함에 있어 고무工業의 始初인 1839年 Goodyear의 硫黃에 依한 加黃方法의 發見을 먼저 論하지 않을 수 없다. 그러나 硫黃만의 使用은 必要로 하는 加黃에 長時間을 要함으로 大端히 非効率의이다. 當時 Goodyear는 고무의 硫黃反應을 促進시키기爲하여 鹽基性 炭酸鉛의 使用方法에 關하여 說明하였다. 其後 數年間 多數의 無機化合物들이 加黃 促進用으로 發見되었고 鹽基性 炭酸鉛은 一次 促進劑로서 一酸化鉛으로 代置되었다. 無機促進劑는 硫黃 單獨 加黃을 크게 改良시키기는 하였으나 不完全하였던 것이다.

1900年 初期에 鹽基性 有機促進劑의 促進效果가 發見되었다. 1906年에 Oenslager는 Aniline 및 Amine系化合物이 고무의 硫黃加黃을 促進시킨다는 것을 發見했으며 獨逸에서는 1912年에 Hoffman 및 Gottlob가 10^{-8} 또는 그 以上の 이온 恒數를 가진 鹽基性 有機 또는 無機化合物의 使用方法에 對한 特許를 얻었다. 그 結果 Aniline

은 毒性이 있음에도 不拘하고 廣範圍하게 使用하게 되었다. 이와 同時에 Aldehyde amine 縮合物이 出現되었다. 이 期間에 開發되었던 다른 鹽基性 促進劑는 Diphenylguanidine(DPG)과 같은 Aryl guanidine 이었다. 이 Guanidine은 1920年代에 廣範圍하게 使用되었다.

Dithiocarbamate系 促進劑는 1910年頃부터 使用되었다. 이들 化合物로부터 Thiuram sulfide가 開發되었다. 이 Thiuram系 促進劑는 低溫 및 高溫早期 加黃用으로 至今도 널리 쓰이고 있는 것이다.

1920年頃에 亞鉛華 및 스테아린酸이 促進劑에 依한 硫黃 加黃, 特히 Thiuram sulfide 및 Dithiocarbamate와 같은 二硫化炭素로 부터 誘導한 促進劑使用의 加黃에 活性劑로서 效果的이라는 것이 發見되었다.

Mercaptobenzothiazole 및 그 誘導體

1900年初에 亦是 Oenslager가 發見한 Thiocarbanilide도 加黃促進劑로 使用되었다. 加黃促進劑로서의 Thiocarbanilide의 反應機構를 決定하기爲한 研究過程에서 Bedford, Sebrell, Bruni 및 Romani는 1921年에 Benzothiazole-z-thiol 또는 Mercaptobenzothiazole(MBT)의 促進效果를 發見하였다. 더욱 이 化合物의 誘導體는 早期加黃을 遲延시킨다는 것도 發見하였다. 이들 誘導體中 가장 重要한 것은 α , α' -dithiobis(Benzothiazole)(MBTS) 및 "Ureka C"(α -benzothiazylthiolbenzoate) 등이다.

加工安全性이 좋은 MBT 誘導體를 研究하는 過程에서 Zaucker 및 Bogemann 은 1934 年에 Sulfenamide 系의 加黃促進의 遲延作用 效果를 發見하였다. 1937 年에 Harman 은 N-Cyclohexyl-benzothiazole- α -sulfenamide(Santocure)를 促進劑로 使用하는 方法을 發見하였다. 이 以後의 研究는 主로 Scorch 遲延性의 Sulfenamide 의 開發에 集中되었다. 第二次大戰直後 Alkali 性 (Scorch 傾向이 더 많은) Furnace black 의 開發로 遲延性 作用이 보다 큰 Sulfenamide 系 促進劑의 開發이 必要하게 되었다.

現在 出現되고 있는 Scorch 遲延作用이 가장 높은 Sulfenamide 系 促進劑는 2-(N-morpholiniothio) benzothiazole(Santocure MOR 및 NOBS special), N, N-diisopropyl-benzothiazole-z-sulfenamide(DIBS 및 DIPAC), α -(2, 6-dimethyl-morpholiniothio)-benzothiazole("Santocure" 26) 및 N, N-dicyclohexyl-benzothiazole-2-sulfenamide ("Vulcacit" DZ) 等이다.

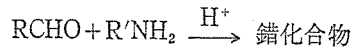
2. 促進劑의 化學構造

現在 고무工業用으로 使用되고 있는 主要 促

進劑는 Aryl 置換 Guanidine, Aldehyde-amine 縮合物, Dithiocarbamate 및 Thiuram sulfide, Thiazole, 一次 α -mercaptobenzothiazole 또는 MBT 및 α , α -dithiobis(Benzothiazole) (MBTS), Benzothiazole- α -sulfenamide, 1, 3-bis-(Benzothiazole- α -yl-thiomethyl) urea 와 같은 α -mercaptobenzothiazole 의 誘導體 및 MBT 의 亞鉛鹽 等이다.

Aldehyde-amines

Aldehyde-amine 系 促進劑는 그 名稱과 같이 Aldehyde 와 Amine 을 縮合하여 만든 것이다. 縮合物의 第一次 生成物의 하나는 Aldimine 이다. 그러나 이 化合物은 反應을 繼續하여 錯化合物의 混合物를 生成시킨다.



이와 같은 促進劑의 製造에 工業的으로 使用되는 Aldehyde 는 Formaldehyde, Acetaldehyde, Butraldehyde, Heptaldehyde 및 α -ethyl- β -acrolein 等이다. Amine 類로서는 Aniline, p-toluidine, Butylamine 및 Ammonia 等이다. 現在 이들 促進劑는 使用이 制限되어 있다. <表 1>에 現在 使用되고 있는 이 系統의 促進劑를 例示하였다.

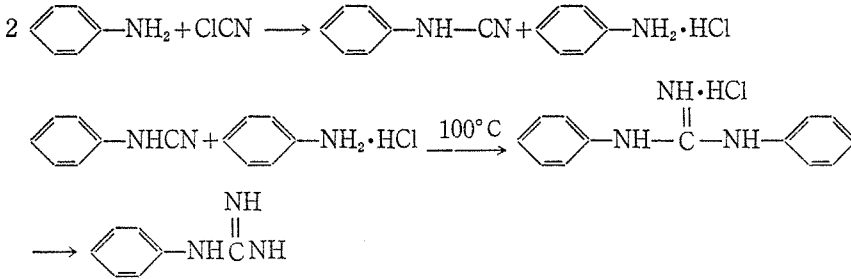
<表 1>

고무工業用 Aldehyde-amine 系 促進劑

商 品 名	供 給 社	反 應 物 質	
		Aldehyde	Amine
A-22	Monsanto Chemical Co.	Butyraldehyde	Aniline
A-100	Monsanto Chemical Co.	Butyraldehyde Acetaldehyde	Aniline
Accelerator "8"	E. I. duPont deNemours & Co.	Formaldehyde	p-Toluidine
Accelerator "808"	E. I. duPont deNemours & Co.	Butyraldehyde	Aniline
Accelerator "833"	E. I. duPont deNemours & Co.	Butyraldehyde	Butylamine
Aldehyde ammonia	City Chemical Corp.	Acetaldehyde	Ammonia
"Beutene"	Naugatuck Chemical Div. of U. S. Rubber Co.	Butyraldehyde	Aniline
Hepetene base	Naugatuck Chemical Div. of U. S. Rubber Co.	Heptaldehyde	Aniline
Hexam ethylene-tetramine	E. I. duPont deNemours & Co.	Formaldehyde	Ammonia
Phenex	C. P. Hall Co.	Ethyl- β -propyl Acrolein	Aniline
Trimene base	Naugatuck Chemical Div. of U. S. Rubber Co.	Ethylchloride Formaldehyde	Aniline

Arylguanidine

고무工業用으로 使用되고 있는 Guanidine 系 促進劑는 Diphenyl-guanidine(DPG) di-o-tolyl-guanidine(DOTG) 및 Triphenyl-guanidine(TPG) 等이다. 이들 化合物은 Aniline 또는 o-toluidine 을 鹽化 Cyan 과 反應시켜 만든다. Aniline



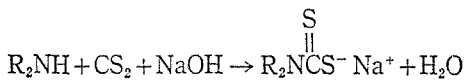
Diphenylguanidine (DPG)

hydrochloride 와 加熱시켰을 때 生成된 Phenyl cyanamide 中間體는 反應을 繼續하여 相應하는 Guanidine chloride 를 生成한다.

이 鹽을 中性化시키면 Guanidine 이 生成된다. Guanidine 은 主로 二次 促進劑로 使用된다.

Dithiocarbamate

Dithiocarbamate 는 加黃을 大端히 빠르게 하므로 主로 超促進劑로 使用된다. 이 系統의 促進劑는 二次 Amine 을 二硫化炭素 및 有機 또는 無機鹽基와 反應시켜 製造한다.



고무工業用 Dithiocarbamate 는 Piperidine, Diethylamine, Dimethyl amine, Dibenzyl amine 및 Dibutyl amine 으로부터 만든다. 有機 및 無機 陽이온에는 Zn, Bi, Ni, Cu, Pb, Se, Te 및 N, N-dimethyl cyclohexyl ammonium 等이 있다. 고무工業用 Dithiocarbamate 에는 <表 2> 와 같은 것이 있다.

<表 2> 고무工業用 Dithiocarbamate 促進劑

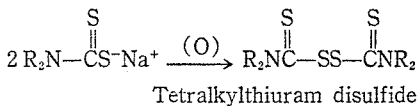
商 品 名	供 給 社	構 造	化 學 名
Accelerator 552	E. I duPont deNemours & Co., Ltd.		Piperidinium pentamethylene Dithiocarbamate
Aceto ZDMD	Aceto Chemical Co.		Zinc dimethyl-dithiocarbamate
Methazate	Naugatuck Chemical		
Methyl Ziram	Pennsalt Chemical Corp.		
Methyl Zimate	R.T. Vanderbilt Co.		
Aceto ZDED	Aceto Chemical Co.		Zinc diethyl-dithiocarbamate
Ethazate	Naugatuck Chemical		
Ethyl Ziram	Pennsalt Chemical Corp.		
Ethyl Zimate	R. T. Vanderbilt Co.		
Arazate	Naugatuck Chemical		Zinc dibenzyl-dithiocarbamate

Butazate Butyl Ziram Butyl Zimate	Naugatuck Chemical Pennsalt Chemical Corp. R. T. Vanderbilt Co.	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \text{NCS} \right]_2 \text{Zn}$	Zinc dibutyl-dithio-dithio carbamate
ZPD-Henley	Henley & Co., Inc.	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{11} \\ \text{C}_6\text{H}_{11} \end{array} \text{NCS} \right]_2 \text{Zn}$	Zinc pentamethylene- dithiocarbamate
Bismate	R. T. Vanderbilt Co.	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{NCS} \right]_3 \text{Bi}_2$	Bismuth dimethyldithio- carbamate
BTN-Henley	Henley & Co., Inc.	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \text{NCS} \right]_2 \text{Ni}$	Nickel dibutyl-dithio- carbamate
Cumate	R. T. Vanderbilt Co.	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{NCS} \right]_2 \text{Cu}$	Copper dimethyldithio- carbamate
Ethyl Seleram	Pennsalt Chemical	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{NCS} \right]_4 \text{Se}$	Selenium diethyl dithiocarbamate
Ethyl Selenac	R. T. Vanderbilt Co.		
Ledate	R. T. Vanderbilt Co.	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{NCS} \right]_2 \text{Pb}$	Lead dimethyldithiocarbamate
Methyl Selenac	R. T. Vanderbilt Co.	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{NCS} \right]_4 \text{Se}$	Selenium dimethyldithio- carbamate
Methyl Tellurac	R. T. Vanderbilt Co.	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{NCS} \right]_4 \text{Te}$	Tellurium dimethyldithiocarbamate

Thiuram sulfide

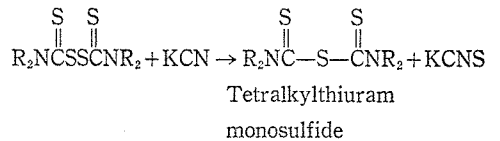
Thiuram sulfide 도亦是 加黃을 빠르게 한다. 더욱 無硫黃 Thiuram sulfide 加黃物은 鹽化物이 좋다.

Thiuram disulfide 는 Dithiocarbamate 를 酸化시켜서 만든다.



고무工業用으로 使用되고 있는 Thiuram disulfide 系의 促進劑는 Tetramethyl thiuram disulfide, tetraethylthiuram disulfide, tetrabutylthiuram disulfide 및

dipentamethylenethiuram disulfide 等이다. Thiuram monosulfide 의 誘導體도亦是 使用되고 있다. 이들 化合物은 相當하는 二硫化物과 KCN (Potassium cyanide) 을 反應시켜 만든다.



硫黃 原子中 하나가 二硫化物 連鎖에서 떨어져 나와 Potassium thiocyanate 를 形成한다. 고무 工業用 Thiuram disulfide 를 <表 3> 에 나타 내었다.

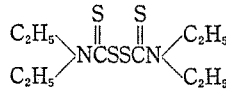
<表 3>

고무工業用 Thiuram sulfide

商 品 名	供 給 社	化 學 構 造	化 學 名
Aceto TMTD	Aceto Chemical Co.	$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{S} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3-\text{N}-\text{C}-\text{SS}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Tetramethylthiuram disulfide
Cyuram DS	American Cyanamid		

Methylthiuram	Pennsalt Chemical
Thiurad	Monsanto Chemical
Thiuram M	E. I. duPont deNemours
TMT-Henley	Henley & Co., Ltd.
Methyl Tuads	R. T. Vanderbilt Co.
Tuex	Naugatuck Chemical
Vulcacure TMD	Alco Oil & Chemicals

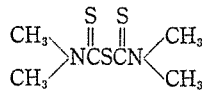
Aceto TETD Aceto Chemical Co.



Tetraethylthiuram disulfide

Ethylthiuram	Pennsalt Chemical
Ethyl Tuex	Naugatuck Chemical
Thiuram E	E. I. duPont deNemours
Ethyl Tuads	R. T. Vanderbilt Co.

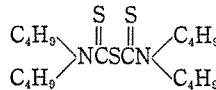
Aceto TMTM Aceto Chemical Co.



Tetramethylthiuram monosulfide

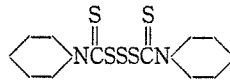
Cyruam MS	American Cyanamide
Monex	Naugatuck Chemical
Mono-Thiurad	Monsanto Chemical
Thionex	E. I. duPont deNemours
TMTM-Henley	Henley & Co., Ltd.
Unads	R. T. Vanderbilt Co.

Pentex Naugatuck Chemical



Tetrabutylthiuram monosulfide

Sulfads R. T. Vanderbilt Co.



Dipentamethylenethiuram tetrasulfide

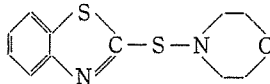
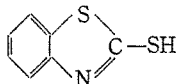
Tetrone A E. I. duPont deNemours

α-Mercaptobenzothiazole(MBT) 및 二誘導體

(Benzothiazole), Benzothiazol-α-thiol의 亞鉛鹽 1, 3-bis-(Benzothiazole-2-yl-thiomethyl) urea 및 多數의 Sulfenamide의 誘導體 等이다. 이들 化合物을 <表 4>에 나타 내었다.

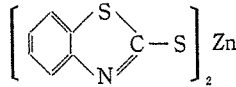
Thiazole系 促進劑는 Scorch 遲延性이 顯著하므로 고무工業에 있어서 가장 重要한 配合劑이다. 고무工業用으로 使用되는 것은 二硫化物인 α, 2'-dithiobis

<表 4> 고무工業用 Thiazole 및 Sulfenamide系 促進劑

商 品 名	供 給 社	化 學 構 造	化 學 名
Santocure MOR	Monsanto Chemical		2-(Morpholinothio)-benzothiazole
Amax	R. T. Vanderbilt Co.		
NOBS Special	American Cyanamide		
Captax	R. T. Vanderbilt Co.		Benzothiazole-2-thiol
MBT	American Cyanamide		
Mertax	Monsanto Chemical		
Rotax	R. T. Vanderbilt Co.		
Thiotax	Monsanto Chemical		

Vulcacit Merkaptο Farbenfabriken Bayer

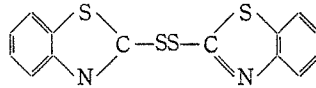
OXAF Naugatuck Chemical



Benzothiazole-2-thiol, zinc salt

Vulcacit ZM Farbenfabriken Bayer
 Vulcacure ZT Alco Oil & Chemical Co.
 Zenite E. I. duPont deNemours
 Zetax R. T. Vanderbilt Co.
 ZMBT American Cyanamid

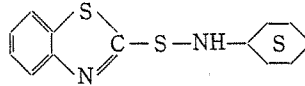
Altax R. T. Vanderbilt Co.



2, 2-Dithiobis (Benzothiazole)

MBTS American Cyanamid
 Thiofide Monsanto Chemical
 Vulcacit DM Farbenfabriken Bayer

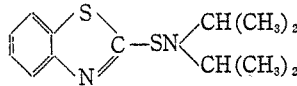
Santocure Monsanto Chemical



N-Cyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide

Conac S E. I. duPont DeNemours
 Cydac accelerator flaked American Cyanamid
 Delac-S Naugatuck Chemical
 Vulcacit CZ Farbenfabriken Bayer

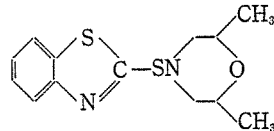
Dibs American Cyanamid



N, N-Diisopropylbenzothiazole-2-sulfenamide

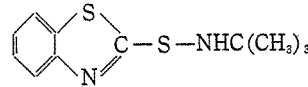
DIPAC Pennsalt Chemical

Santocure 26 Monsanto Chemical



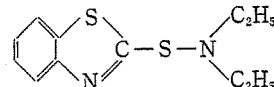
2-(2, 6-Dimethylmorpholinthio)-benzothiazole

Santocure NS Monsanto Chemical



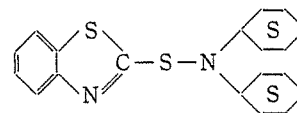
N-tert-butylbenzothiazole-2-sulfenamide

Vulcacit AZ Farbenfabriken Bayer

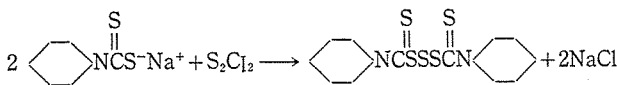


N, N-diethylbenzothiazole-2-sulfenamide

Vulcacit DZ Farbenfabriken Bayer



N, N-dicyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide



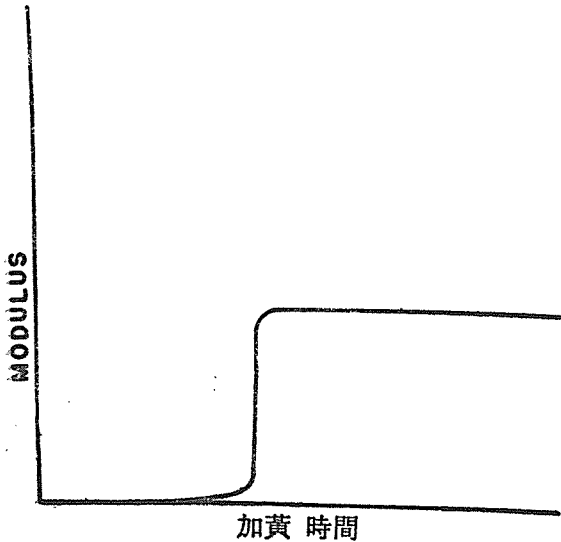
Diphentamethylenethiuram Tetrasulfide

Sulfenamide 는 2-mercaptobenzothiazole의 Amine鹽의 酸化 또는 2-mercaptobenzothiazole을

N-Chloroamine 과 反應시켜서 만든다.

(工業的方法)

理想的인 促進劑는 (그림 2)와 같이 加黃曲線이 上昇한다. 誘導期間은 加工에 必要한 時間과 꼭 같으며 이 時間이 지나면 配合物은 大端히 빨리 加黃되고 加黃의 元狀復歸現象은 일어나지 않는다.

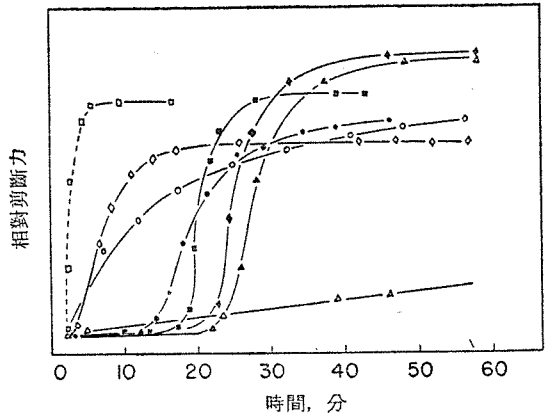


(그림 2) 理想的인 Modulus 加黃時間의 曲線

活性에 미치는 促進劑構造의 影響

(그림 3)에 天然고무에 여러가지 種類의 促進劑를 使用한 加黃曲線을 나타내었다.

Dimethyldithiocarbamate 亞鉛鹽은 誘導期間이나 Scorch time(早期加黃時間)이 없고 加黃速度는 大端히 빠르다. DPG는 誘導期間이 짧고 加黃速度도 느리다. MBT는 誘導期間이 DPG보다 若干 길고 加黃速度도 若干 빠르다. 그러나 이 促進劑는 誘導期間이나 早期加黃時間이 너무 짧기 때문에 工場加工에 있어서는 充分히 安全한 것이 못된다. 단지 MBT의 Sulfenamide 化合物은 加黃時間이 빠른데도 早期加黃時間이 安全하여 타이어 配合 및 Banbury, Roll 및 押出機 등에서 苛酷한 加工을 해야 하는 配合고무에 理想的인 促進劑이다.



(그림 3) 144°C에서 Agfa Vulkameter로 測定한 促進劑의 加黃特性의 比較

基本配合

NR : 100, ZnO : 5.0, 스테아린酸 : 2.1
 硫黃 : 2.5, 促進劑 : 1.0 phr의 MBT에 對
 等한 Mole

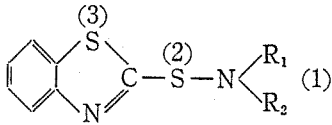
- △ 無促進劑
- ◎ MBTS
- ◎ DPG
- NCBS
- ZDMDC
- ▲ NBBS
- ◇ MBT
- ◆ Nt-BBS

MBT 및 그 誘導體

促進劑中 Thiazole 類는 고무工業에 있어서 가장 重要하다. Thiazole 促進劑中 Sulfenamide가 特別히 人氣가 좋은 것은 優秀한 早期加黃 遲延性 및 Stress-strain 性質을 고무에 賦與하기 때문이다. Thiazole系 促進劑 使用의 配合고무는 다른 促進劑를 使用한 고무보다 加黃元狀復歸現象이 적으므로 타이어 및 餘他 厚物의 加黃에 特別히 有用하다.

Vulkameter로 測定한 加黃曲線 및 여러가지 種類의 Sulfenamide의 加黃特性을 檢討해보면 促進劑의 化學的 構造가 加黃促進速度나 早期加黃에 顯著한 影響을 준다는 것을 알 수 있다. 促進劑의 化學的 效果를 보다더 깊이 觀察하기 爲하여 여러가지 Benzothiazole sulfenamide에 關

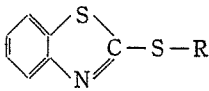
하여 研究하였다. 促進劑의 活性化에 主要役割을 한다고 推定되어지는 分子의 構造形狀을 아래에 나타내었다.



여기서 (1)은 Amine 部分의 分子의 鹽基性濃度 및 立體影響, (2)는 硫黃-窒素結合의 結合強度 및 (3)은 Mercaptobenzothiazole 基를 말한다.

〈表 5〉 Mooney scorch 및 加黃速度에 미치는 Sulfenamide 構造의 效果

(Mooney scorch 對 SBR-HAF 配合고무(a)에 있어서의 Amine pKb)



R 基	遊離 Amine 的 pKb	Mooney 粘度 (135°C에서 10 pt/min)	相對加黃速度 135°C, Mooney 加塑計
R = -N	3.3	29.8	1.9
-NH	3.7	32.7	3.9
-NH	4.2	31.8	4.0
-N	6.2	42.4	4.4
-N	6.2	45.2	4.9

(a) 配合고무

SBR 1500	100	Stantoflex DD	1.5
HAF	50	硫黃	1.75
ZnO	4.0	Sulfenamide	0.0045 mole/100 phr RHC

스테아린酸 2.0
Para-Flux 10.0

Amine 構造

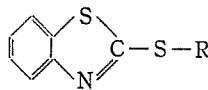
鹽基性強度: 促進劑 活性化에 影響을 주는 한가

지 因子는 Sulfenamide 製造 原料로 使用한 Amine 的 濃度인 것 같다. 一般的으로 鹽基性이 強한 Amine 으로 부터 만든 Sulfenamide 는 加黃을 빠르게 한다.

〈表 6〉에 몇 가지 非障害 Amine(Unhindered amine)의 pKb 對 Mooney scorch time 및 이들 Amine 으로 부터 誘導한 Sulfenamide 的 相對加黃速度를 比較하였다. 이 Data 로 부터 鹽基性이 強한 Amine 으로 부터 만든 Sulfenamide 는 Scorch 傾向이 크고 따라서 加黃이 빠른 配合고무를 만든다는 것을 알 수 있다.

立體障害(Steric hindrance): 促進劑의 舉動에 影響을 미치는 第二의 因子는 Sulfenamide 를 만든 Amine 的 Alkyl 또는 Aryl 基의 立體障害이다. 立體障害가 增加하면 Scorch 時間도 增加한다. 이를 〈表 6〉에 例示하였다. 立體障害가 보다 큰 Amine 으로 부터 誘導한 Sulfenamide 는 架橋速度(即 相對加黃速度)가 느리다. Mooney scorch 時間이 길수록 좋으나 加黃速度가 減少하면 促進劑로서 不適合하다.

〈表 6〉 Mooney scorch 및 加黃速度에 미치는 Amine 分枝의 立體障害 效果



R Radical	Amine 分枝 的 pKb	Mooney scorch (135°C에서 10 pt/分)	相對加黃速度 135°C, Mooney 可塑計
-NH	3.7	27.6	3.6
-N C(CH ₃) ₃	4.2	29.7	4.6
-N	6.2	37.4	4.9
-N	3.9	46.5	10.6

配合

SBR 1500	100	Para-Flux	10.0
HAF	50	Santoflex DD	1.5
ZnO	4.0	硫黃	1.75
스테아린酸	2.0	促進劑	0.0045 mole/100 phr RHC

Sulfenamide 結合強度

Sulfenamide 의 가장 弱한 結合은 硫黃—窒素 結合이며 Amine 및 Mercaptobenzothiazole 分枝가 實際的인 硫化促進劑 役割을 하는 것이다.

Mercaptobenzothiazole 基의 構造의 變化

1933年 Sebrell 및 Boord 는 2-mercaptobenzothiazole 및 2-mercaptobenzoxazole(그림 2 의 第 3 의 位置에 있는 原子가 各各 S 또는 O)의 促進劑로서의 效果를 比較試驗하였다. MBT 는 훨씬 더 效果가 컸다.

最近에 이들 두가지 化合物을 D'Amico 및 Morita 가 만들어 天然고무—HAF 配合고무(表 7)에서 試驗을 實施하였다. 이 試驗結果 비록 모든 促進劑가 促進劑 活性을 나타내고 있었지만 단지 2-mercaptobenzothiazole 만이 滿足한 活性을 나타내었다.

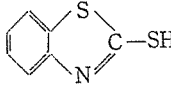
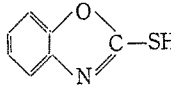
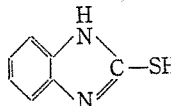
4 溫度係數

이미 指摘한바와 같이 Scorch 時間은 溫度에 따라 달라지며 高溫에서의 Scorch 時間은 低溫에서 보다 짧다. 硫化時間 및 加黃時間에서도 마찬가지다. 이것은 即 反應速度는 時間에 따라 달라진다는 것을 意味하는 것이다.

18° F(10° C)의 溫度差異에서의 反應速度比를 그 反應速度의 溫度係數라 한다. 大部分의 化學反應에서는 이비가 α 에 가깝다. 이數値는 200° F乃至 400° F의 加黃溫度 範圍에서 Scorch, 硫化 및 加黃의 溫度係數에도 適用된다. 이것은 即 每 18° F 增加에 加黃速度는 2배가 되고(加黃時間은 二分之一로 短縮되고), 每 18° F 減少에 따라 加黃

〈表 7〉 Benzothiazole-2-thiol 系 促進劑의 加黃特性

配合 : 天然고무	100.0
HAF	50.0
ZnO	5.0
스테아린酸	3.0
Para-Flux	3.0
Phenyl-β-naphthylamine	1.0
硫黃	2.5
促進劑	0.5
加黃	45分 × 144° C

配 合	Mooney scorch, 135° C(10 pt, Rise)	300% Modulus (psi)	引張強力 (psi)
	7.2	1460	2830
	17.7	560	1350
	26.8	400	1000

速度는 二分之一로 줄어든다. (加黃時間은 2배로 된다). 溫度係數가 2가 아닐때는 時間關係를 說明하기가 어렵다. 알아두어야 할 것은 溫度係數란 “速度比”란 概念이다. 低溫에서 高溫으로 올라갈수록 加黃速度는 溫度係數因子에 依하여 增加된다. 그러나 加黃時間은 同一因子에 依해서도 減少된다. 萬一 溫度係數가 2.30이고 그 溫度가 18° F로 上昇했다면 이와 同一한 加黃時間은 2.30으로 除함으로써 얻을 수 있고 따라서 溫度係數가 2일 때보다 짧아진다.

(次號에 繼續) (筆者: 本會技術課長)