

## 有機促進劑 存在時的 加黃에 關하여

白 南 哲※

### 1. 有機促進劑에 關한 一般의 事項

#### i) 有機促進劑의 意義

Goodyear<sup>1)</sup> 및 二時代의 사람들<sup>2)</sup>에 의하여 開發되어 約 50年前까지 一般의 使用되던 加黃方法은 天然고무에 黃탄을 加하거나 或은 黃과 無機促進劑를 加하여 加黃體를 만들때에 多量의 黃을 넣고 比較의 高溫에서 長時間 加黃하여야만 했다. 이와같은 條件下에서는 加黃體의 耐老化性이 좋지 못하였고 一般의 暗色에다 黃의 「불루밍」이 심하게 나타났었다. 過加黃의 危險이 大端히 컸었고 物理的性質의 劣下가 急激히 나타났었다. 現在의 標準狀態에 比하면 고무製品의 貯藏安定性 및 耐老化性이 滿足스럽지 못하였다. 그뿐만 아니라 高溫에서는 完全히 不適合한것이였다.

無機促進劑만을 含有하는 或은 促進劑를 全然含有하지 않는 配合은 現在에는 거의 使用하지 않는다.

고무加黃時에 有機化合物을 導入하는 方法은 50年보

다 더 以前에 始作되었고 고무製品을 위한 配合에 革命的 變化를 가져왔다. 이 事實은 加黃方法의 發見以來 工業界에서 이루어진 가장 重要한 進步의 하나였었다. 첫째로 有機促進劑는 加黃時間을 크게 短縮시킨다는 事實을 알게 되었고 둘째로 異種의 原料고무의 加黃舉動의 差異가 없어진다는 것도 알게 되었다<sup>3)</sup>. 이렇게 하여 漸次로 이들의 重要한 利點을 알게 되었고 고무製品의 品質을 改良하는데 있어서 工業界에서 없어서는 않된다는 事實을 알았다. 加黃時間의 短縮과 加黃溫度의 相當한 低下는 고무가 감당하여야할 여러 條件들을 完化시키게 된다는 利點을 가져왔다. 또한 最適 物理的性質을 갖게하기 위한 黃의量을 減少시켰고 耐老化性이 向上되었으며 또 黃의 「불루밍」을 防止할 수가 있게되었다. 少量의 黃을 使用함으로써 얻게된 하나의 重要한 結果는 平坦加黃曲線(平坦效果), 卽 長時間의 加黃에도 過加黃의 危險性이 없고 大形의 고무配合物도 完全하게 加黃된다는 것이다.

Table. Comparison of properties of vulcanizates with organic and inorganic accelerators

Vulcanization time at 4 atm gauge (151°C)	100 parts by weight smoked sheets 9 parts by weight sulphur		100 parts by weight smoked sheets 9 parts by weight Sulphur 5 parts by weight magnesium oxide		100 parts by weight smoked sheets 6 parts by weight sulphur 10 parts by weight litharge		Vulcanization time at 2.5 atm gauge (138°C)	160 parts by weight smoked sheets. 10 parts by weight zinc oxide 1.75 parts by weight sulphur. 1 parts by weight benzthiazyl-N-diethyl-sulphenamide	
	Tensile strength (kg/cm <sup>2</sup> )	Elongation break at (%)	Tensile strength (kg/cm <sup>2</sup> )	Elongation at break (%)	Tensile strength (kg/cm <sup>2</sup> )	Elongation at break (%)		Tensile strength (kg/cm <sup>2</sup> )	Elongation at break (%)
10min	9	1085S	78	920S	186	890S	10min	—	—
20min	30	1170S	154	945S	174	890S	15min	6	780
30min	42	1065S	161	900S	170	890(S)	20min	180	730
40min	72	1090S	154	815S	152	870	30min	226	725
60min	102	1020S	58	545	152	875	40min	240	730
80min	117	945S	32	400	143	890	60min	228	715
120min	20	420S	—	—	136	830	75min	226	705

S=Strong sulphur blooming

(S)=Weak sulphur blooming

有機促進劑의 어떠한 것은 耐老化性이 좋고 透明한 加黃體를 만들수 있게 한다. 그뿐만아니라 有機促進劑를 導入시키므로써 有色의 고무製品을 만들기 위하여 그때까지는 無機顏料만이 使用可能하였던 것이 有機顏料도 可能하게 되었다. 따라서 色調의 濃淡의 程度範圍가 크게 增大 되었다. 또한 補強充塡劑로서의 카아본 블랙(그중 어떠한 것은 加黃을 지연시키기는——)의 用途範圍가 擴大되었다.

有機促進劑는 合成고무에 있어서 特別 重要하다. 왜냐하면 合成고무는 몇몇을 除外하고는 黃 或은 無機促進劑만으로는 加黃되지 않기 때문이다.

### ii) 有機促進劑의 歷史的發展<sup>5)</sup>

前述한 바가 있지만은 非濟經의인 長時間의 加黃을 短縮시키는데 처음으로 使用된 物質은 無機物로서 主로 金屬칼슘, 마그네슘 및 鉛의 酸化物들이었다. Charles Goodyear 가 初創期에 使用한 促進劑는 鹽基性 炭酸鉛이었으나 그때에는 그 自身이 고무와의 關連性을 알지 못하였었다. 이들 無機促進劑가 近代에와서 거의 完全하게 有機化合物에 依하여 驅逐된 것이다.

1906년에서 1909년 사이에 行하여진 合成고무에 對한 最初의 研究에서<sup>7)</sup> Fritz Hofmann 및 그의 共同研究者들은 無機促進劑 存在時의 加黃은 거의 이루어지지 않았으며 또한 酸化로 말미아아 파괴되어 버린다는 事實을 알았다. 이어서 다른 科學者들은 合成고무의 酸化에對한 抵抗性을 높이기 위하여 一連의 有機鹽基들을 使用하여 加黃한 結果, piperidine 을 含有하는 試料가 덜 酸化되었고 또한 加黃도 놀랄만큼 잘 된다는 것을 發見하였다. 이 事實을 天然고무에 適用시킨 結果도 少量의 強有有機鹽基로 加黃을 크게 促進시킴을 알 수가 있었다. 이 發見을 追跡, 擴大하여 有機促進分野에서 처음으로 特許를 獲得하기에 이르렀다.

이 特許의 請求範圍는 다음의 것 들이 包含되어 있다. 卽, dibutyl amine, ethylene cyclohexyl amine, piperidine 과 같은 aliphatic, cycloaliphatic 및 heterocyclic amine 類, aliphatic 및 aromatic 鹽基와 二黃化炭素와의 反應生成物, N-pentamethylene-ammonium dithiocarbamate 와 같은 二置換 dithiocarbamic acids 의 ammonium 鹽, acetaldehyde ammonia 와 hexamethylene tetramine 등의 aliphatic aldehyde 와 ammonia 와의 縮合生成物들이다.

Dithiocarbamates 를 맨 처음에 使用한 사람은 Hofmann 과 Gottlob 이나 이들은 이 化合物을 써서 加黃하였을때에 ZnO 의 影響을 認知하지 못하였었다. 그러나 곧 ZnO 가 加黃促進에 影響을 주며 또한 이를 補強한다는 事實을 發見하였다. 이 効果는 매우 重要한 것

이어서 現在에 있어서도 특수한 경우를 除外하고는 ZnO 와 促進劑는 併用되고 있다. 또한 1919年 以後부터는 zinc dithiocarbamates 에 對하여도 適用되게끔 되었다.

Diamond Rubber Co. 에서 일하고 있던 독일의 化學者, Oenslager<sup>8)</sup>는 1906년에 벌써 有機加黃促進劑를 發見하여 使用하고 있었다. 맨 처음에 그는 aniline 을 써서 促進效果를 얻는데 成功하였으나 aniline 이 有毒性인 것이었기 때문에 이代身에 thiocarbamilide 및 기타의 化合物을 使用하였다. Oenslager 의 이 發見은 유럽에서는 發表되지 않았으며 따라서 第一次世界大戰이 끝나기 前까지는 世上에 알려지지 못하였었다.

有機加黃促進劑의 研究者들 中에는 英國의 Peachey 가 있다. Peachey 는 P-nitrosomethyl aniline 및 aromatic amine 과 formaldehyde 와의 縮合生成物의 使用에 關한 特許를 얻었었다. 그보다 먼저 D. Spence 는 有機鹽基들 및 기타化合物을 促進劑로 使用하였다고 主張한 일도 있다.

促進劑는 事實上 第一次世界大戰前에 使用可能케 되었으나 이에 對한 眞價는 1920年以後에 가서 認定받게 되었다. 그 當時 짧은 期間동안에 促進劑發明을 위한 流行의인 研究熱이 일어났고 헤아릴수없을 程度의 많은 特許와 研究論文이 發表되었었다. 그 中 처음으로 나타난 것들은 dithiocarbamates, aldehyde ammonia, hexamethylene tetramine 및 diaryl thiourea 였었다.

이외의 促進劑로서는 alkali alcoholates 와 CS<sub>2</sub> 와의 反應生成物, alkyl xanthogenates 및 그의 金屬鹽, 그리고 alkyl xanthogen-mono 및 disulfide 들이 있었다. 그러나 이들은 덜 効果의이었고 aldehyde amine 系 縮合生成物이 보다 낫은 것으로 發展하게 되었다. 이들은 主로 飽和 및 不飽和 aliphatic aldehyde 와 ammonia aromatic 및 amines 과의 縮合生成物들 이었다. 이들 中의 代表的인 것은 tricrotonylidene tetramine, ethylidene aniline, butylidene aniline, heptylidene aniline, crotonylidene aniline 및 methyl propyl acroleine aniline 들이다. 이 中 몇몇은 그 效果가 매우 좋은 것으로 아직 도 오늘날 使用되고 있는 것이 있다.

1922年頃에 새로운 種類의 促進劑, 卽 diaryl guanidines 이 나타났고 이것은 곧 o-tolyl biguanide 와 같은 a ryl biguanides 로 發展되었었다. 이 促進劑는 꽤 오랜 동안 가장 널리 使用되었었다. O-tolyl biguanides 를 除外하고는 現在에 있어서도 대개의 경우 다단 二次促進劑로 mercapto arylenethiazole 系列의 誘導體들과 함께 使用되고 있다.

1921年은 有機促進劑의 開發에 있어 많은 發展을 갖은 해 이다. C. W. Bedford 및 L. B. Sebrell 은 美

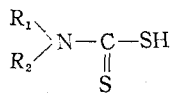
國에서 G. Brun: 및 E. Roman: 는 伊太利에서 各各 獨立的으로 2-mercapto benzothiazole, 그의 同族體, 그의 disulfides 및 그의 金屬鹽들이 特有的 性質을 나타내는 効果的인 促進劑라는 事實을 發見하였다. 그後에 2-mercapto thiazole 및 그의 同族體와 같은 thiazole 誘導體를 發見하였고 2-mercapto thiazoline 도 이 部類에 屬하게 되었다.

이와 같은 새로운 促進劑의 發見이 有은後에 모든 努力이 여기에 集中되어 加黃開始를 늦게하므로써 加工 操作의 安定을 꾀하는 方向으로 開發이 進行되어 dithiocarbamates 및 mercapto aryene thiazoles 系 促進劑가 이를 可能케 한다는 것을 알게 되었다.

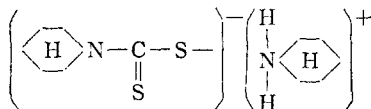
또한 超促進劑인 ammonium dithiocarbamaes 를 改質하는 試圖에서 zinc dialkyl dithiocarbamates 를 얻게 되었고 dithiocarbamates 의 mercaptan sulfur 를 置換하는 試圖에서 tetramethyl thiuram disulfide, tetramethyl thiuram monosulfide 및 thiuram tetrasulfides 와 같은것을 얻게 되었다. 이들 促進劑는 아직까지도 超促進劑로 廣範圍하게 使用되고 있다.

2-mercaptobenzothiazole 의 誘導體系列은 가장 重要한 것이 되었고 特히 代表的인 것으로는 C. W. Bedford 및 L. B. Sebrell, G. Bruni 및 E. Romani 가 發見한 dibenzothiazyl disulfide 를 들 수가 있다.

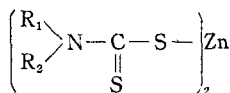
1. Dialkyldithiocarbamic acid



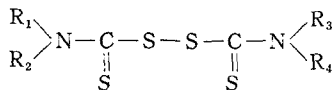
2. N-pentamethylene ammonium-N'-pentamethylene dithiocarbamate or N-pentamethylene dithiocarbamic acid piperidine



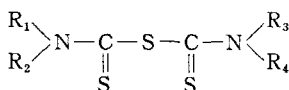
3. Zinc dialkyl dithiocarbamate



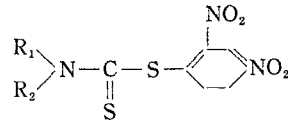
4. Tetramethyl thiuram disulfide



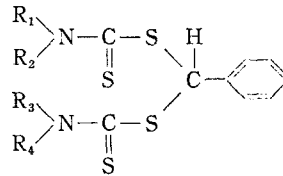
5. Tetra-alkylthiuram monosulfide



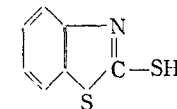
6. 2,4-dinitrophenyl-N-dialkyldithiourethan



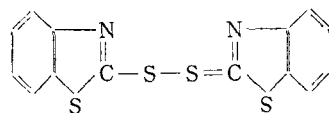
7. Benzal-bis-N-dialkyl dithiourethan



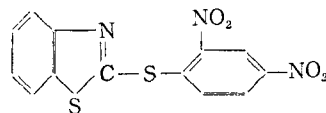
8. 2-mercaptobenzothiazole



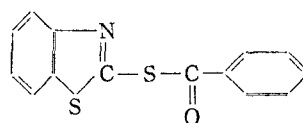
9. Dibenzothiazyl disulfide



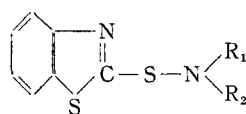
10. 2-benzothiazyl-S-2,4-dinitrophenyl thioether



11. S-benzoyl-2-mercaptobenzothiazole



12. Benzothiazyl-2-N,N-dialkylsulphenamide



iii) 有機促進劑의 分類

有機促進劑는 그 종류가 너무 많아서 專門家일지라도 이를 分類하는데 困難을 볼 程度이다.

天然 고무 만을 使用할 때에는 促進劑는 그들의 效果에 따라서 다음의 범주로 分類하였었다.

超促進劑(Ultra-accelerators)

準超 " (Semi-ultra-accelerators)

中速 " (Medium-fast-accelerators)

低速 " (Slow-accelerators)

이와같은 分類는 現在에도 가끔 適用되나 合成 고무의 需要增加에 따라 이 分類는 主張하기가 困難한 경우가 생긴다. 例를들면 天然 고무에 對하여는 超促進劑에 屬하는 것도 어떠한 合成 고무에 對하여는 低速促進

劑 또는 오히려 加黃을 遲延시키는 效果를 갖어오는 수가 있다. 또한 從來의 分類法에 依하면 몇몇 促進劑가 相互間에 아주 恰似하고 緊密한 關係가 있음에도 不拘하고 다른 범주에 屬하게 되는 수가 있으며 또 外에도 比較的 低速促進劑인 두組의 것을 併用하면 速成 加黃系가 된다는 事實等으로 미루어 볼때에 從前의 分類法이 오늘날에 와서는 適合하지 못하다고 여겨진다.

從前의 分類法은 化合物 各各의 效果에 따라서 나누어진 것이지만은 化合物의 化學構造가 비슷한것은 기술적으로 비슷한 效果를 나타내므로 化學構造上的 原子團 또는 官能基에 따르는 것이 正當한 分類法이라고도 생각할 수가 있다.

이 方法에 따라 가장 重要한 促進劑를 分類하면 다음과 같다.

1. Dithiocarbamates
  - (a) Ammonium salts
  - (b) Metal salts
2. Xanthates
3. Thiurams
  - (a) Thiuram monosulfides
  - (b) Thiuram disulfides
4. Thiazole accelerators
  - (a) Mercapto accelerators
  - (b) Sulphenamide accelerators
5. Aldehyde amine accelerators
6. Basic accelerators
  - (a) Guanidine accelerators
  - (b) Other basic accelerators

大槪의 경우 上記한 方法으로 分類할수가 있으나 특수고무에 사용되는 몇가지의 促進劑에 있어서 難點이 있었다. 卽, polychloroprene, butyl rubber 및 기타의 몇몇 彈性體에 對하여는 特殊한 促進劑가 사용되었다.

다음節부터 重要한 各各의 促進劑에 對하여 그들의 使用時의 技術的인 問題點 및 化學作用에 對하여 詳論하기로 한다.

Dithiocarbamate, xanthate 및 thiuram 促進劑는 그들의 化學作用이 恰似하므로 이들을 區別하기가 困難하여 한데 묶어서 考察하기로 한다.

## 2. Dithiocarbamate, Xanthate 및 Thiuram 促進劑의 技術的 意義

### i) Dithiocarbamates 의 技術的 意義

#### a) dithiocarbamic acids 의 ammonium salts

이 group에 屬하는 두가지의 代表的인 化合物은 N-pentamethylene ammonium-N'-pentamethylene dithio-

carbamate 및 N-cyclohexylethyl-ammonium-N'-cyclohexylethyl dithiocarbamate 이다.

이들은 특수한 위치에 놓여 있다. 卽 化學作用이 너무 強하기 때문에 使用時는 특별히 注意하여야 한다. 이 두促進劑는 앞서 말한 바와같이 促進力이 強하므로 配合物의 「물」作業時에 黃과 促進劑를 添加한 後에는 scorch가 이리나기 쉬우므로 「물」의 溫度와 作業時間에 注意하여야 하며 「물」作業이 끝난 配合物을 溫室에서 放置하였을 때에는 24時間以內에 scorch되므로 이 때에도 注意가 要하다.

Scorch를 防止하기 위하여는 黃이 含有된 batch와 促進劑인 dithiocarbamate가 든 batch를 各各 따로히 만들어놓으면 貯藏安定性도 좋고 또 加工性도 좋으며 取扱이 便利하다.

加黃할 때에는 이 두 batch를 混合, 加工한後 8時間以內에 處理하여야 한다.

Benzene 및 水溶性 促進劑를 써서 浸漬製品, 卽 장갑 또는 풍선등을 만들 때에는 于先 黃만을 含有하는 溶液에다 浸漬한後 용매를 증발시키고 다음에 ammonium dithiocarbamate가 benzene에 녹아 있는 溶液에 몇초동안 담근後 benzene을 날려버리고 더운空氣로 加黃하면 된다.

織物에 latex를 浸혀 加黃할 때나 加黃形 接着劑 溶液을 만들 때에도 두가지의 고무溶液을 만든 다음 上記한 方法으로 處理하면 된다.

Ammonium dithiocarbamate를 水溶性 促進劑로하여 latex 製品을 만드는데 使用할 때에는 一般的으로 latex가 低溫에서 加工處理되기 때문에 scorching等 加黃速度面에서 특별하게 念慮할 必要는 없다.

그러나 水溶性 促進劑는 latex 加工에 있어서 一般的으로 單獨으로는 使用되지 않으므로 非水溶性인 促進劑와 함께 使用하는 것이 便利하다. 이렇게 併用하면 水溶性 및 非水溶性 促進劑를 各各 單獨으로 使用할때 보다 더 큰 效果를 나타내게 된다.

Ammonium dithiocarbamate를 使用할 때에는 zinc oxide(亞鉛華)를 併用하여야 하며 脂肪酸은 添加하지 않아도 좋다. 또한 ammonium dithiocarbamate는 少量의 2-mercapto-benzothiazole을 添加함으로써 完全한 빠른 加黃效果를 나타낸다.

이 促進劑를 含有하는 配合物은 加黃時에 나타나는 平坦效果가 매우 짧으며 따라서 보통 加黃은 低溫에서 行하여진다. 115°C를 넘지 않게 하는 것이 좋다.

Ammonium dithiocarbamate는 無味, 若干의 냄새가 나며, 加黃體를 變色치 않으며, 主로 自體加黃形 配合物, 速成硬化製品의 製造, 浸漬品 등에 使用되며, 天

然고무 및 SBR 에 가장 効果的이다.

이 促進劑의 貯藏期間은 約 6 個月이며 또한 이 化合物은 Fe(鐵)에 依하여 急速히 分解됨으로 鐵製容器를 쓰지 말아야한다. 피부와 오랫동안 접촉하면 皮膚를 상하게 하므로 이를 注意하여야한다.

b) Dithiocarbamic acids의 sodium salts.

Sodium dithiocarbamates 中에서 가장 잘 알려져 있는 것은 sodium-N-cyclohexylethyl dithiocarbamate 및 sodium-N-dibutyl dithiocarbamate 이다. 이들은 金屬鹽이기 때문에 ammonium dithiocarbamates 보다 加黃速度가 顯著하게 낮다. 왜냐하면 이들이 水溶性이므로 주로 latex 製品을 만드는데 使用되기 때문이며 sodium 鹽을 含有하는 latex 化合物은 ammonium 鹽의 그것보다 더 오랫동안 저장할 수가 있다.

이 Na 鹽을 含有하는 化合物은 latex 工業에서의 모든 加黃方法에 適合하며, 約 12°C 에서는 特別 짧은 時間동안에 加黃되는 것이다. 一定溫度에서는 ammonium 鹽일때 보다는 더 긴 時間의 加黃이 必要하게 된다. 可能的 한 限, 加黃溫度는 125°C 를 超過하지 않는것이 좋으며 이 理由로서는 加黃時 平坦效果가 매우 짧게 나타난다는 등의 좋지 못한 現象이 이어나기 때문이다.

水溶性 促進劑로서의 特性은 ammonium 鹽의 경우와 비슷하다. 또한 ZnO. 依하여 活性化되며 脂肪酸이 不必要한 點등도 같으며 其他 여러面에 있어서 同一한 것이 많다.

c) Dithiocarbamic acid의 zinc salts

이 zinc 鹽이 dithiocarbamate 中에서 가장 重要的 促進劑이며 손쉽게 구할 수가 있다. 이中 가장 잘 알려진 zinc 鹽은 zinc-N-dimethyl dithiocarbamate, zinc-N-diethyl, zinc-N-dibutyl, zinc-N-ethylphenyl 및 zinc-N-pentamethylene dithiocarbamate 이다.

Ammonium dithiocarbamate 와 比較할 때에 이 Zinc dithiocarbamate 는 單獨으로도 使用可能하며 또한 加黃速度를 늦게 하므로 latex 가 아닌 固形의 고무彈性體에도 適用된다. 이 zinc 鹽은 ammonium 鹽이나 sodium 鹽일때 처럼 配合過程에서 黃과 促進劑를 各々 따로 含有하는 batch 를 만들 必要는 없으나 모든 工程에서 超促進劑로서 注意할 點은 그대로 지켜야 한다.

Zinc 鹽을 第一次促進劑로한 化合物은 hot air 또는 steam 加黃方法이 가장 適合하다. Press 加黃時에는 이 第一次促進劑의 加黃開始點이 너무 빨리 일어나므로 化合物의 흐름時間(flow period)과의 關係때문에 使用되지 못한다.

Zinc 鹽 促進劑를 含有하는 配合고무의 加黃은 115~125°C 에서 짧은 時間에 이루어진다. 보다 높은 溫度에서는 Na 鹽일때와 마찬가지로 平坦效果가 짧게 나타

나며 過加黃의 危險이 따른다.

極少量의 tetramethyl thiuram disulfide 惑은 dibenzothiazyl disulfide 또는 2-mercaptobenzo imidazole 을 添加하면 加工安定성이 向上되며, 저장安定성이 改善되고 加黃開始點이 늦추어 진다.

대개의 zinc dithiocarbamate 促進劑, 中 特別히 zinc-N-ethylphenyl dithiocarbamate 는 自體加黃形 化合物 및 接着劑 溶液에 가장 適合하다.

浸漬製品을 위한 加黃에 있어서는 zinc-N-ethylphenyl dithiocarbamate 및 cyclohexylethylamine 의 併用이 특수한 利點을 보여준다. Zinc 鹽 促進劑도 ZnO 에 依하여 活性化되며 脂肪酸의 添加는 오히려 加黃體의 力學的性質에 좋은 영향을 준다

少量의 zinc 鹽 促進劑를 benzothiazole 促進劑에 加하면 活性化劑로 極히 좋은 역할을 하게된다. 뿐만 아니라 zinc 鹽 促進劑는 2-mercaptobenzothiazole, tetramethyl thiuram disulfide 등과 併用하면 부틸고무에 對해서 強力한 促進活性化 效果를 나타낸다. 이 促進劑는 또 EPDM(ethylene propylene terpolymer)配合에도 使用된다.

前述한 바와같이 zinc dithiocarbamate 는 고무彈性體에 單獨으로 使用될수 있고 勿論 併用도 可能하며 透明한 製品, 白色製品등 特別히 食品과 接觸하는 製品이나 醫料用으로 使用할 目的의 고무製品 製造에 有用하다.

이 促進劑는 天然고무, SBR, NBR 및 IIR 에 適用되며 신발類, sole 類, 工業用고무用品등 各種製品 製造에 使用된다. latex 製品을 위하여는 非水溶性 促進劑로 大量 使用된다.

d) Dithiocarbamic acid의 Se-, Te-鹽

이 促進劑는 高價이기 때문에 特殊한 目的 以外에는 잘 使用되지 않는다. 이들은 一般적으로 butyl 고무, hypalon 惑은 EPDM(ethylene-propylene terpolymer) 등 配合에 使用된다. 이들도 超促進劑에 屬하며 加黃促進速度가 매우 빠르다.

e) 其他 carbamic acid의 鹽들

여기에 屬하는 促進劑로서는 Pb, Cd, Cu 및 Bi 의 鹽들이 있다.

이들中 實際로 使用되고 있는 化合物로서 다음과 같은 것들이 있다.

- (a) Lead pentamethylene dithiocarbamate
  - (b) Cadmium pentamethylene dithiocarbamate
  - (c) Copper dimethyl dithiocarbamate
  - (d) Bismuth dimethyl dithiocarbamate
- (102P 에 계속)

4 가지 성분으로分離되는데 이러한 것 중 例로서  $R_f = 0.88$ 인 것과 color 2에서 beige色인 것은 DPG인 것으로 確認 할수있다. SBR의 one dimensional development는 5個의 點으로 나타나는데 이러한 것은 既知의 性分과 同一하게 PMH( $R_f=0.79$ ), MBTS( $R_f=0.63$ ), TMTM ( $R_f=0.34$ ), PIPD( $R_f=0.26$ )等 인지 알

수 있다.

IIR에 對한 結果는 table IX에 나타난 것과 같이 알 수 있으며 이러한 結果로서 加黃된 고무에 有機化學 藥品을 分析 하는데 適當한 方法이라는 것을 나타내고 있다.

Table VIII

One dimensional chromatogram of extract from vulcanized NR

$R_f$ value (Choroform/benzene)	Color 1	Color 11	Identified as
0.95	—	Sepia	NR
0.77	—	Beige	PHM
0.65	—	Citrus green	MBTS
0.59	—	Citrus green	
0.37	Salmon pink	Gray	
0.20	—	Brownish white	
0.00	Brownish white	Yellow beige	DPG?

Table IX

One dimensional chromatogram of extract from vulcanized IIR

$R_f$ Value (Chloroform/Benzene)	Color 1	Color 2	Identified as
0.96	—	Bistre	IIR
0.86	Lemon yellow	Mustard	PPNA
0.74	Citronelle	Lemon yellow	CDMDC
0.67	Lemon yellow	White	ZEPDC
0.46	Dark blue green	White	
0.19	Orchid pink	Brownish white	
0.16	Lemon yellow	Citron yellow	TDDEC
0.07	—	Warm gray	
0.00	—	Grayish brown	

< 結 論 >

多様하고도 性能이 좋은 機器 및 方法들이 있지만 加黃된 고무中 有機化合物을 分析하는데는 簡便하면서도 裝置面에서 低廉한 TLC를 利用하며는 迅速하고도 危險성을 띄지 않고 수행 할 수 있다.

그리고 加黃고무中 有機化學 藥品을 分析하는데에 one dimensional 과 two dimensional chromatography를 利用하는데 여기서는 24가지 促進劑와 19가지 老化

防止劑를 確認 할수있고 操作에서는 chloroform benzene(10/9) solvent와 silica gel을 板위에 발라 one direction으로 展開하고 ethanol로 다른 方向으로 展開한다.

그리고나서 發色試藥인 formalin: sulfuric acid(1/4)로 spray 하고나서 120°C에서 한時間 가량 乾燥시킨 다음 알고자 하는 물질을  $R_f$  値와 spot色相으로 43가지 有機藥品과 加黃된 고무를 確認할수있다.

79 page에서

文 獻

1) India Rubber Journ., 61, 433 (1936)  
 2) Th. Hancock: Personal Narrative (1857)  
 3) K. Gottlob: Gummiztg., 30, 303 (1916)

4. G. Oenslager: Ind. Engng. Chem., 25, 232(1933)  
 5) W. Hofmann: "Kautschuk-Handbuch," Berliner union, Stuttgart (1961), Vol. 4, p.281  
 6) U.S.P. 3633 (1844); Ch. Goodyear  
 7) M. Bögemann: Ang. Chem., 51, 113 (1938)  
 8) G. Oenilager.: Ind. Engng. Chem. 25, 232(1933)