

有機加黃促進劑의 效果(Ⅲ)

—鹽基性促進劑에 依한 加黃—

白南哲*

1. 緒言

鹽基性促進劑는 有機加黃促進劑를 化學構造上으로 分類할 때에 암모니아誘導體에 屬한다. 即

- ㄱ) 알데히드-암모니아類(aldehyde-ammonias)
- ㄴ) 알데히드-아민類(aldehyde-amines)
- ㄷ) 구아니딘類(guanidines)

다시 말하면 이들은 化學成分上으로 볼때에 含窒素化合物이며 上記한 세가지로 다시 分類된다.

促進力의 效果面에서 본 分類에 있어서는 알데히드

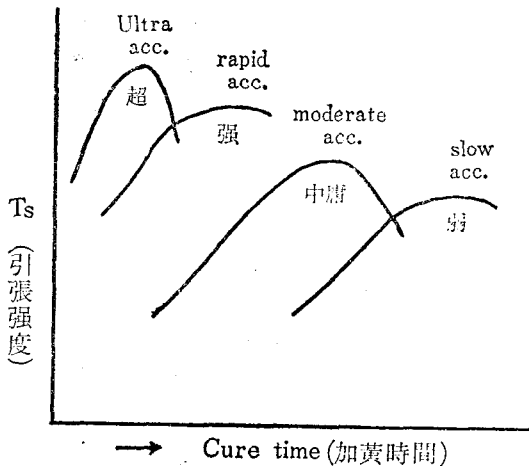


그림 1. 促進效力

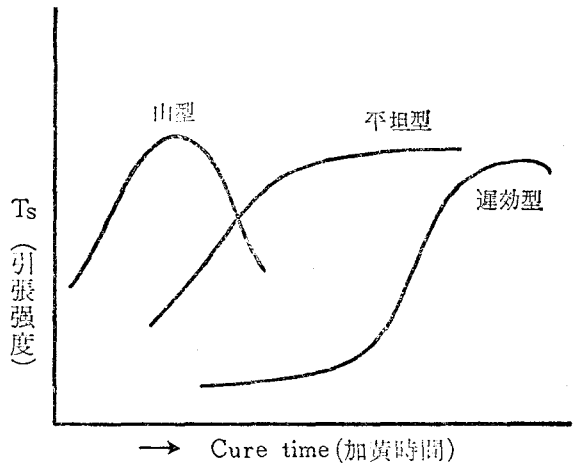


그림 2. 加黃曲線型狀

—암모니아系는 弱促進劑(slow accelerators), 구아니딘系는 中庸促進劑(moderate accelerators)에 屬하며 알데히드-아민系는 種類에 따라서 弱, 中庸 또는 強促進劑(rapid accelerators)에 所屬된다(그림 1 參照).

加黃曲線의 型狀에 따라 分類하면 알데히드-암모니아系 및 구아니딘系는 山形曲線型이며 알데히드-아민系는 平坦曲線型이다(그림 2 參照).

이제 化學成分別 3種의 各各의 一般의인 特徵을 살펴보면 다음과 같다.

- ㄱ) 알데히드-암모니아類(aldehyde-ammonias)

脂肪族알데히드와 암모니아와의 縮合反應生成物이다 相當히 高溫에서 促進效果가 나타나며 現在는 廣範圍

하게 사용되지 못하는 품목이다. 여기에 屬하는 藥品으로는 acetaldehyde-ammonia(AC), crotonaldehyde-ammonia(CA) 또는 hexamethylene tetramine(H) 등이 있다. AC는 着色성이 있고 亞鉛華없이 單獨으로 使用할 때에는 大端히 낮은 모듈러스의 加黃고무를 만든다. 또한 弱促進劑이지만은 스크오치성이 크다. CA는 加黃開始가 느리며 따라서 加工上 安定성이 크다. H는 着色성이 없고 거의 모든 경우 M, DM 등과 併用된다. 皮膚에 炎症을 일으키기 쉽고 吸濕성이 크기 때문에 이點 注意하여야 한다.

보통 이 部類의 促進劑는 合成고무에는 거의 使用되지 않는다.

ㄴ) 알데히드—아민類(aldehyde-amines)

脂肪族알데히드 및 脂肪族, 芳香族아민을 作用시켜서 만든 縮合生成物로서 acetaldehyde aniline(K) 또는 butylaldehyde aniline(#8) 등의 市販品이 있다. 이들은 縮合生成物이기 때문에 複雜한 構造를 하고 있어 아직도 化學적으로 明確하게 그의 構造가 究明되지 못하고 있다. 보통 樹脂狀 또는 液狀으로 되어있고 色狀도 大概가 赤褐色 또는 黑褐色으로 되어 있어 自然的으로 使用이 制限되고 있다. 平坦加黃성이 顯著하여 耐老化성이 極히 좋은 또한 柔軟성이 뛰어난 加黃體를 만드는 特徵이 있다.

單獨으로 使用할 때에, 相當히 높은 加黃溫度라야만 되며 스크오치성은 적다. #8 (butylaldehyde aniline)은 強促進劑級이며 餘他的 것들은 보통 thiuram類나 thiazol類와 併用하는 例가 많다. 이때에는 SBR 또는 NBR에도 使用할 수 있으며 #8은 CR에도 効力을 나타낸다.

ㄷ) 구아니딘類(guanidines)

이 部類에 屬하는 促進劑는 D로 널리 알려진 diphenyl guanidine을 爲始하여 di-o-tolyl guanidine(DT), o-tolyl biguanide(BG) 또는 anhydroformaldehyde-*p*-toluidine 등이 있다. 過去에는 가장 一般의인 促進劑로 多量 使用되었으나 近來에는 酸性促進劑와의 併用으로 높은 利用度를 가지고 있다. 鹽基性促進劑의 代表的인 것이며 單獨으로는 거의 使用되지 않는다.

一般的으로 加黃고무를 딱딱하게 하며 모듈러스를 높인다. 汚染성이 있고 平坦加黃성이 없는 點에 留意하여야 한다.

2. 알데히드—아민系 및 알데히드—아민系 促進劑의 技術的 效果

이 部類에 屬하는 促進劑들은 同一한 部類이지만은

各各의 性質 및 效果가 顯著하게 달리 나타나는 경우가 많으므로 몇가지 잘 알려져 있는 促進劑에 對하여 考察하여 보기로 한다.

i) 부틸알데히드 아닐린 (butylaldehyde aniline)

이 促進劑는 #8로 알려져 있다. 強力한 促進力이 있으므로 스크오치성이 크고 加黃開始가 大端히 빠르게 나타난다. 配合工程에서 罨 끝에 이것을 添加하도록 한다. 液體이기 때문에 分散이 容易하다. 이와같은 傾向이 있어 옛날에는 이 藥品을 準超促進劑(semi-ultra-accelerator)로 分類하였었다. 이 促進劑의 特徵은 이것을 使用하여 만든 加黃體의 加黃도가 大端히 높다는 것이며 다른 促進劑로는 이것보다 더 높은 加黃도를 내지 못한다는 것이다.

이 促進劑는 프레스, 스티임 또는 熱空氣등의 모든 方法으로 加黃이 可能하나 프레스加黃일 때에는 加黃開始가 빠르다는 事實을 念頭에 두어야 한다. 따라서 높은 加黃溫度는 피하여야 하며 모듈러스面에서 金型內에서의 未加黃고무의 흐름이 길지 않도록 한다.

이 促進劑를 使用한 天然고무 配合고무의 加黃體는 過加黃등에 依한 解重合과 같은 現象은 거의 나타나지 않는다.

Butylaldehyde aniline을 使用하였을 때에는 dithiocarbamate, thiuram 또는 thiazol 促進劑를 썼을 때와 마찬가지로 加黃開始가 손쉽게 遲延되지 않는다. Diphenyl nitrosamine과 같은 遲延劑도 큰 效果를 나타내지 못하며 보통 酸性遲延劑도 어느程度 加黃時間을 延長시켜 줄 따름이다.

mercapto 및 sulphenamide 促進劑와 같은 超促進劑는 butylaldehyde aniline을 活性化시킨다. 反對로 butylaldehyde aniline은 M 또는 CZ 등에 對한 活性化效果가 顯著하다. 極少量일지라도 놀렐만한 二次促進效果를 나타낸다.

이 促進劑를 써서 만든 加黃體는 훌륭한 化學的 性質을 가진다. 모듈러스가 높은 가장 높은 彈性을 갖게할 수 있으며 뛰어난 動力學的 性質을 지니게 할 수가 있다. 따라서 苛酷한 條件下에서 使用되는 製品, 例를 들면 機械用 또는 自動車用고무部品, 타이어, 타이어튜브, 콘베어벨트 및 其他의 벨트등에 使用하던 좋다. 이 促進劑는 液體이기 때문에 再生고무가 들어있는 配合고무에 適合하다. 또한 NR, SBR 및 NBR을 써서 에보나이트를 만들 때에 훌륭한 效果를 나타낸다. 다만 이것을 써서 만든 製品은 色相이 좋지않고 惡劣한 냄새가 나므로 食品에 接觸되는 容器등에는 使用할 수 없다.

이 butylaldehyde aniline은 NR, SBR, NBR 뿐만 아니라 CR, BR 및 IR에도 使用할 수 있다.

ii) 크로톤알데히드—암모니아(crotonaldehyde ammonia)

Butylaldehyde aniline 과는 달리 이것은 弱促進劑에 屬하며, “slow” 또는 “medium strong” accelerator 로 表現한다. 加黃開始가 늦고 이것을 含有하는 配合고무를 오랜동안 저장할 수 있고 加工安定性이 크다. 全體加黃時間은 꽤 길어지며 높은 架橋度는 期待할 수 없다.

보다빠른 加黃速度 및 보다높은 加黃度를 얻을려고 하면 dithiocarbamates, thiurams, mercapto 및 sulfenamides 또는 butylaldehyde aniline 등과 併用하면 可能하다.

이 促進劑를 使用한 配合고무는 보통 프레스 또는 스티임加黃이 바람직하며 熱空氣로의 加黃은 加黃開始가 너무 늦기 때문에 適合하지 못하다. 이것을 含有하는 配合고무는 加黃時 廣範圍한 平坦效果를 나타내기는 하지마는 効力이 큰 酸化防止劑를 添加할 必要가 있다.

軟質고무를 만들때에는 亞鉛華가 반드시 必要하나 예보나이트製造時에는 絶對로 넣지말아야 한다. 외나하면 長時間의 加黃으로도 亞鉛華가 들어있으면 딱딱한 製品이 되지 않기 때문이다.

Crotonaldehyde ammonia 는 모듈러스가 낮은 加黃體를 만든다. 主用途는 butylaldehyde aniline 과 마찬가지로 機械用部品이며, 再生고무를 使用한 配合고무에 또는 NR, SBR 및 NBR 등으로 예보나이트를 만들 때에 單獨으로나 butylaldehyde aniline 과 함께 使用된다.

이 促進劑도 亦是 製品을 黑褐色으로 變色시키기 때문에 暗色の 製品을 만드는데 使用하도록 하는것이 좋다.

醫藥品用 또는 食品用製品에는 그의 惡劣한 냄새 때문에 使用하지 못한다.

Crotonaldehyde ammonia 는 주로 天然고무 및 SBR 에 使用된다.

iii) 헥사메틸렌 테트라민(hexamethylene tetramine)

알데히드—암모니아系에 屬하므로 弱促進劑의 性質을 나타내지만 加黃開始가 比較的 빨리 이리나며 加黃度가 높은 加黃體는 만들지 않는다. 그리고 過加黃時에 解重合을 이끄는 傾向이 크다. 이와같은 理由때문에 1920年代初에는 가장 重要한 促進劑였던 것이 近來에는 그의 聲價가 많이 減少되었다.

그러나 2次促進劑로서의 重要性은 아직도 지니고 있으며 구아니딘促進劑 및 butylaldehyde aniline 에 比하면 그리 強力하지 못하지만 強力한 活性化效果를 가지고 있다. 한가지 特記할 것은 다른 모든 鹽基性

2次促進劑가 지니고 있는 黑褐色으로의 變色은 이리나지 않으며 오히려 여러경우에 있어서 色調를 鮮明하게 하는 效果를 나타낸다.

前述한 바와 같이 이 促進劑는 加黃이 느리기 때문에, 고무로올러와 같이 고무層이 두꺼운 製品을 만드는데 使用하게끔 開發되었다. 그러나 促進作用이 充分하지 못하고 加黃體의 架橋度도 未洽하기 때문에 구아니딘類와 함께 使用하여 缺點을 補完하는 方法이 講究되고 있다.

完全한 加黃作用은 亞鉛華가 存在할 때에 비로소 發揮되며 이 경우에는 스테아르酸과같은 脂肪酸은 不必要하며 이것이 오히려 促進劑의 作用을 遲延시키는 結果를 招來한다. H를 主促進劑로 한 配合고무는 프레스 및 스티임加黃일 때가 좋고 熱空氣中에서는 加黃이 잘 되지 않는다. 다른 1次促進劑들과 併用하면 모든 加黃方法에 適用시킬 수 있다.

H 탄을 썬서 만든 加黃體는 모듈러스, 引張強度 또는 反發彈性등의 力學的性質이 充分하지 못하다. 앞서도 言及하였지만 加黃體의 耐熱老化性이 좋지 못하기 때문에 酸化防止劑를 使用하여야 한다.

H를 2次促進劑로 使用하여 加黃體를 만들었을 때의 加黃體의 性質은 여기서 使用한 1次促進劑에 따라 左右된다. 그러나 H는 다른 2次促進劑보다 그 效果가 弱하기 때문에 구아니딘類나 butylaldehyde aniline 등과 1次促進劑를 併用하여 만든 加黃體보다는 力學的性質이 좋지 못하다.

앞서 말한 바 있지만 고무로올러와 같이 두꺼운 고무層의 製品을 만들때에는 보통 H 單獨보다도 구아니딘類 또는 anhydroformaldehyde-p-toluidine 과 함께 使用하는 것이 좋다.

用途로는 신발걸창, 外科用品, 콘베어벨트 또는 타이어등에 適用된다. 食品用製品에는 不適當하다.

吸濕性이 強하므로 留意할 必要가 있다. 주로 NR 및 SBR 에 使用되나 BR 또는 IR 에도 使用可能하다.

一般的으로 M, DM 의 2次促進劑로 鮮명한 色調의 製品用으로 利用된다. 透明製品生産에도 適合하다.

iv) 안히드로포름알데히드—P-톨루이딘(anhydroformaldehyde-p-toluidine)

이 促進劑는 加黃開始가 大端히 느리고 效果面에서 그의 作用이 오래동안 持續되기 때문에 長時間의 加黃이 必要로는 고무配合에 利用된다. 過加黃에 따르는 解重合에 依한 軟化는 이리나지 않는다.

이것은 配合工程에서 未加黃고무를 軟하게 함으로 作業을 容易하게 하며 加黃體의 硬度를 높이는 일도 없다. H와 併用하면 加黃開始를 보다 빨리 할 수가 있

다. M 또는 DM 등과 併用하면 穩健한 2次促進劑로 作用하여 폭넓은 平坦效果를 나타낸다.

보다 많은 黃, 即 4~6% 를 配合하며 가장 좋은 結果를 가져오기 때문에 黃이 過量 配合되었다고 하여 念慮할 必要는 없다.

高度로 活性인 促進劑, mercapto, thiurams 또는 dithiocarbamates 등과 併用하면 加黃速度를 增大시킬 수가 있다.

亞鉛華를 添加함으로써 充分한 加黃效果를 낼 수가 있으며 이때에 脂肪酸는 必要하지 않다. 이 促進劑를 使用한 配合고무는 프레스에 依한 加黃도 可能하나 스티립에 依한 加黃方法이 가장 좋고 熱空氣로의 加黃은 加黃速度가 너무 느리기 때문에 一般的으로 不可能하다.

이것을 使用한 加黃體는 長時間의 熱을 받았기 때문에 製品고무의 力學的 性質이 티아졸系の 促進劑를 써서 短時間에 만들어낸 加黃體의 그것보다는 引張強度 또는 모듈러스면에 있어서 많이 떨어진다. 이 促進劑를 使用하여 만든 加黃體는 暗색이 되며 고약한 냄새와 獨特한 맛을 지니게 된다. 耐老化性이 좋지 못함으로 酸化防止劑를 加할 必要가 있다.

이 促進劑는 주로 天然고무에 適合하며 고무層이 두꺼운, 色調가 짙은, 長時間의 加黃이 要하는 製品生産에 利用된다.

3. 구아니딘系促進劑의 技術의 效果

i) 구아니딘促進劑

가장 잘 알려진 구아니딘促進劑는 diphenyl guanidine (D, DPG), di-o-tolyl guanidine(DT) 및 o-tolyl biguanide (BG)이다.

구아니딘類는 加黃開始가 比較的 느린 弱促進劑이다. 따라서 配合고무의 工程安定性 및 저장安定性이 좋다. DT는 D보다 더 安定하며 BG는 그보다도 더 安定하다. 이 系列의 促進劑도 加黃過程에서 促進效果가 길게 作用하기 때문에 只今까지 다른 促進劑의 例에서도 본 바와 같이 單獨使用時에 두꺼운 고무配合物을 오랫동안 加黃하여도 均質의 加黃體를 얻을 수가 있다. anhydroformaldehyde-p-toluidine 과는 對照的으로 guanidine 類는 높은 架橋度의 加黃體를 만드며 저장時에도 後加黃이 進行되어 加黃度를 높인다. 이것은 또한 2次促進劑로서 強力한 活性效果를 가지고 있다. 이것이 促進劑 M 와 作用하면 特別히 強力하여진다. dithiocarbamates 와 thiurams 도 活性化되나 이들과는 거의 併用되지 않는다. mercapto 促進劑와 sulfenamides 에 對한 구아니딘系의 促進效果는 前者가 더 크다.

구아니딘系促進劑는 그들의 活性에 있어서 서로 큰 差異를 보이고 있다. 例를 들면 DT는 D 및 BG 보다 活性化效果가 훨씬 더 強力하다. 即, 量的으로 約 20% 적은 配合으로 同一한 物性을 얻을 수가 있다. 한편 DT 및 D는 mercapto 促進劑와 併用하면 加黃開始가 빨라지며, BG는 同一條件下에서는 높은 工程安定性을 가지며 스크오치의 危險性을 減少시킨다.

D, DT 및 BG는 不溶性이며 粒子가 微少하기 때문에 分散性이 좋지 못함으로 마스터벡치로 하거나 기름에 녹여 페이스트狀으로 하여 使用하는 便이 加工上 有利하다.

구아니딘系를 2次促進劑로 使用한 配合고무는 모든 加黃方法에 適用된다. 過加黃으로 因한 解重合現象代身에 오히려 모듈러스가 上昇하는 特性을 지니고 있다 그러나 1次促進劑로 使用하였을 때에는 加黃開始가 늦기 때문에 보통 熱空氣에 依한 加黃方法은 適合하지 못하다.

亞鉛華가 없어도 加黃이 可能하나(BG를 使用하였을 때) 보통은 充分한 量의 亞鉛華가 드러가야만 完全한 促進效果를 發揮할 수가 있다. 이때에 脂肪酸는 不必要하다. 외나하면 이들을 2次促進劑로 使用할때에도 脂肪酸는 加黃을 遲延시키기 때문이다. 한편 구아니딘을 1次促進劑로 使用할 때에도 脂肪酸의 量이 너무 많으면 配合고무의 加黃을 오히려 妨害하며 加黃體의 力學的性質을 損傷시키는 結果를 가져온다.

구아니딘類를 1次促進劑로 써서 만든 加黃體의 力學的性質은 hexamethylene tetramine 또는 anhydroformaldehyde-p-toluidine 을 使用하여 만든 것 보다 더 性質이 좋음으로 後者の 2種을 구아니딘의 2次促進劑로 쓰는 수도 있다. 이때에는 特別히 加黃時間을 延長하거나 製品고무를 저장할 때에도 모듈러스는 繼續 增加한다. 酸化防止劑를 加하면 더욱 좋다.

구아니딘促進劑는 이것을 使用하여 만든 加黃體의 色을 褐色으로 變色시키며 이점에 있어서는 D가 가장 甚하다. Diphenyl guanidine 및 di-o-tolyl guanidine 은 加黃體에 獨特한 냄새와 쓴맛을 남긴다. 이점에 있어서는 o-tolyl biguanide가 第一 無難하다. 이와같은 事實 및 溶解度가 작다는 것으로 o-tolyl biguanide가 唯一한 非揮發性인 鹽基性促進劑이며 食器에 使用될 수 있다는 理由를 알 수가 있다.

一般的으로 말하여 구아니딘類를 活性 2次促進劑로 使用하였을 때의 加黃體의 力學的性質이 가장 좋다. 即, 모듈러스, 引張強度 및 反撥彈性, 動的性質, 低蓄熱性 및 耐老化性등이 가장 훌륭한 加黃體를 구아니딘 促進劑를 使用함으로써 얻을 수가 있다. 구아니딘類를 2次促進劑로 쓰면 앞서 말한 加黃體의 變色은 덜 이리나

다. 이것은 使用比가 적어졌기 때문이다. 그러나 냄새와 쓴맛은 2次促進劑로 使用하여도 甚하게 난타난다. 이點에 있어서도 *o*-tolyl biguanide는 滿足할만한 結果를 가져온다.

Diphenyl guanidine 및 di-*o*-tolyl guanidine은 1次促進劑로서도 重要하지 않으며 이들은 때때로 遲延性인 알데히드-아민促進劑, 즉 hexamethylene tetramine 및 anhydroformaldehyde-*p*-toluidine 등과 併用하여 長時間의 加黃이 必要로 되는 두꺼운 製品을 만드는데 使用된다

o-tolyl biguanide는 거의 不溶性이기 때문에 同一配合物 自體內에서나 相接한 加黃體間에서도 移行(migration)現象은 나타나지 않는다.

이것은 또한 強한 鹽基性을 지니고 있음으로 酸性成分을 含有하고 있는 것이나 加黃工程에서 酸이 生成되는 製品을 만들 때에 適合하다. 어떠한 경우에는 強力한 中和作用을 하는 polyethylene polyamine類와 併用할 때가 있다.

앞에서도 言及한 바 있지는 *o*-tolyl biguanide는 食品과 接하는 容器등에 使用할 수 있음으로 이 分野에서는 自然히 重要한 促進劑가 되며 1次促進劑로는 勿論이러니와 2次促進劑로도 thiuram類와 併用할 수가 있다.

구아니딘類는 2次促進劑로 廣範圍하게 使用된다. 즉, 모든 工業用 고무製品, 타이어, 신발類 및 케이블 등이 그것이다.

Mercapto 促進劑를 含有하는 配合物에 併用하면 超促進劑效果를 나타낼 수가 있고 이렇게 하여 만든 加黃體는 훌륭한 耐老化性製品이 된다.

이 促進劑는, NR, SBR, NBR, BR 및 IR에 使用할 수가 있다.

Polychloroprene 配合에 있어서는 구아니딘 促進劑는 CR에 使用되는 特殊한 촉진제(ethylene thiourea)의 有無에 不拘하고 TT(TMTD)와 併用된다. 이 促進劑系의 併用效果는 加黃度가 普通以上으로 높은 加黃體를 만드며 加工安定性이 좋다.

구아니딘類를 M 또는 thiuram 促進劑와 併用하면 高彈性的인 引裂抵抗이 좋은 加黃體를 만든다.

ii) 기타 아민促進劑

기타 아민促進劑中에서 重要性을 지닌 化合物로는 polyethylene polyamines, cyclohexyl ethyl amine, dibutyl amine 및 thiocarbanilide를 들 수가 있다. 이들은 加黃速度面에서 加黃體에 미치는 影響이 各各 다르다. Polyethylene polyamines는 準超促進劑라고 하리만큼 加黃速度가 빠르다. 한편 cyclohexyl ethyl amine 및 dibutyl

amine은 sole 促進劑의 役割을 하며 thiocarbanilide는 加黃이 느리다.

Polyethylene polyamines는 分散이 잘되나 加工安定性이 좋지 못함으로 配合工程의 맨 나중에 添加한다. 이 促進劑를 含有하는 配合 고무는 加黃後의 物性에서 急傾斜의 加黃曲線을 나타낸다. 즉 加黃度가 높은 다시말하면 剛性이 큰 加黃體를 만든다. 이 事實은 強力한 鹽基性反應 및 加黃活性을 가지고 있는 polyethylene polyamines가 carbamates, thiurams 또는 mercapto 促進劑에 對하여 強한 活性效果를 나타내기 때문이며 따라서 加黃速度가 빠르고 높은 架橋度를 부여하게 되는 것이다.

이때에 加黃活性化를 爲하여 ZnO 및 脂肪酸은 不必要하다. ZnO는 스코오치傾向을 增大시키고 脂肪酸은 오히려 加黃開始를 遲延시킨다.

Polyethylene polyamines와 比較할 때에 cyclohexyl ethyl amine 및 dibutyl amine은 加黃開始가 늦으며 加黃曲線이 平坦하다. 즉 加黃速度가 느리며 加黃度가 낮은 彈性體를 만든다.

이 두 促進劑는 2次促進劑로 作用할 때에는 1次促進劑를 強力하게 活性化하기 때문에 低溫에서도 加黃速度가 굉장히 빠르며 어떠한 경우에도 室溫에서도 加黃이 이루어진다. 특히 dithiocarbamates, 이를테면 zinc-*N*-ethyl dithiocarbamate에 對하여 그 效果가 顯著하게 나타난다.

ZnO는 加黃作用을 完結시키는데 必要하나 脂肪酸은 不必要하다.

이 두 促進劑를 使用할 때에는 廣範圍하게 加黃速度를 調整할 수가 있기 때문에 어떠한 加黃方法으로라도 加工이 可能하다.

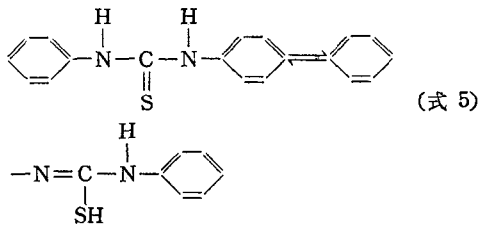
이 促進劑를 써서 만든 加黃體의 物性は 그다지 좋지 못하다. 즉 모듈러스 또는 引張強度가 낮으며 酸化防止劑를 加하지 않는限 耐老化性도 좋지 않다.

이들 促進劑도 加黃體를 褐色으로 變色시키며 獨特한 아연냄새를 풍긴다. 그러나 맛에는 影響을 미치지 않는다. 따라서 이 두 促進劑는 주로 2次促進劑로 使用되며 특히 zinc dithiocarbamates와 併用된다.

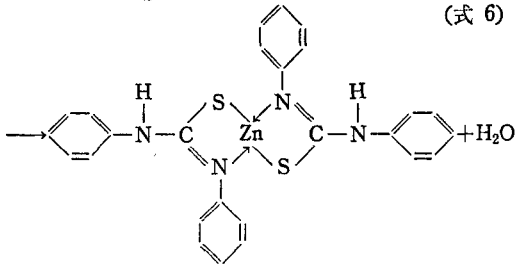
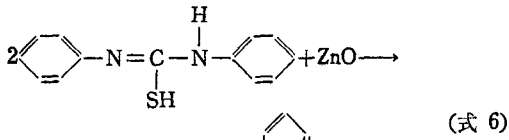
Thiocarbanilide는 過去에는 많이 使用되었으나 加黃速度가 늦고 加黃開始가 比較的 빠르기 때문에 近來에는 거의 使用되지 않는다. 이 促進劑를 使用할 때에는 配合工程時에 스코오치가 이리날 危險性이 있음으로 注意하여야 한다. 常溫에서의 貯藏安定性은 좋다.

이 促進劑를 써서 만든 加黃體의 力學的 性質은 엄격한 規格이 要求될 때에는 適合하지 못하다. 즉 모듈러스는 약간 높은 편이며 引張強度 및 耐老化性등도 좋은 편이 못된다.

態에 놓인다(式 5)·



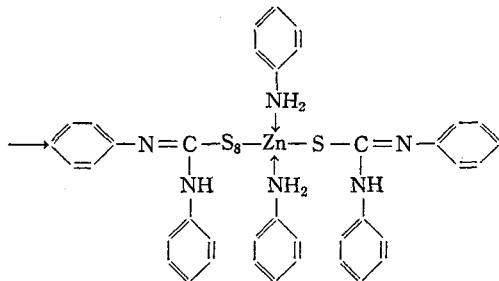
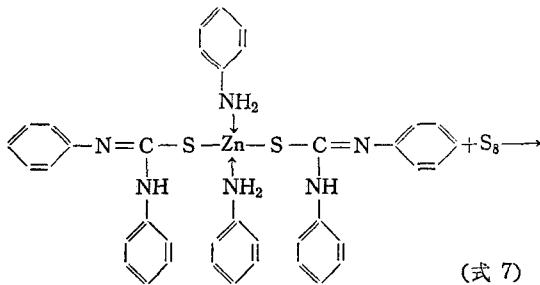
式 6 은 ene-thiol 形이 亞鉛華(ZnO)와 反應하는 것을 나타내는 것이며 促進劑가 活性化됨을 뜻하는 것이다.



亞鉛錯化合物의 構造는 thiazol 및 dithio-carbamate 錯化合物을 連想케 한다. 즉 促進劑의 活性化反應이 恰似하기 때문이다.

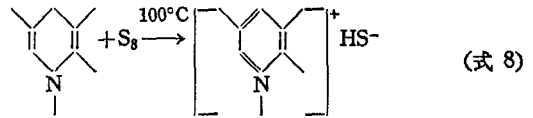
Bedford 및 Sebrell 에 依하면 thiocarbanilide 로부터 形成된 亞鉛錯化合物은 아민을 附加한다. 이와같은 附加化合物은 結果적으로 黃을 活性化시킨다(式 7).

많은 黃原子를 가지고 있는 促進劑分子로 부터 그中 몇 黃原子가 分裂되어나와 다시 活性形으로 되고 架橋 結合反應에 作用하게 된다.



Twiss 및 Brazier, 또는 Howson 에 따르면 알데히드-아민 促進劑는 ZnO 에 依하여 똑같은 程度로 活性化되지 않는다고 한다. 즉 hexamethylene tetramine 은 다른 알데히드-아민 促進劑보다 훨씬 많이 活性化된다고 한다.

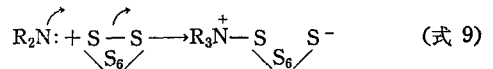
그러나 어떠한 種類는 黃과 直接作用하여 암모늄多 黃化物을 形成하는 것이라고 생각하고 있다. 예를 들면 dihydropyridine 구조를 가진 아닐린 및 부틸알데히드와의 縮合生成物을 黃과함께 100°C로 加熱하면 pyridinium hydrosulphides 가 一次生成物로 만들어 진다(式 8)



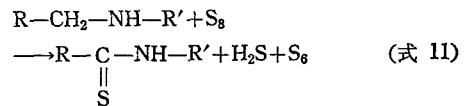
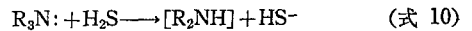
H₂S의 効果와 關連하여 이미 言及한 바 있지만 hydrosulfide 는 S₈와 反應할 수가 있으며 또 이것을 活性化시킨다.

強鹽基인 이 polysulfides 를 分離시켜 얻을 수가 있으나 이中的 黃이 고루에 移行하여 結合黃이 되는 事實에 對하여는 滿足할만하게 解明되지 못하고 있다.

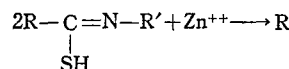
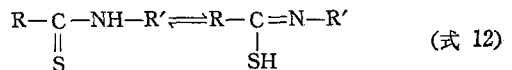
Krebs 및 共同研究者들은 아민이 黃과 反應하면 式 2 및 式 3에서 보는 바와 같이 S₈環이 不均等分裂하여 아민이 親核試藥으로 附加하게 된다고 하였다(式 9).

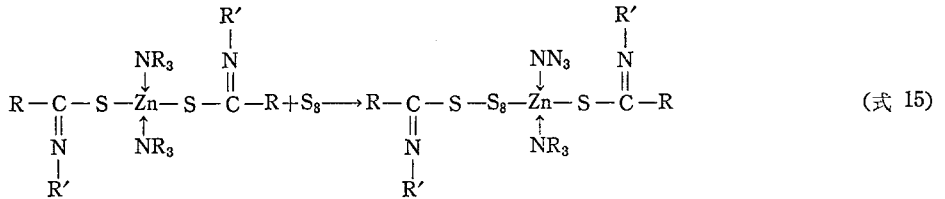
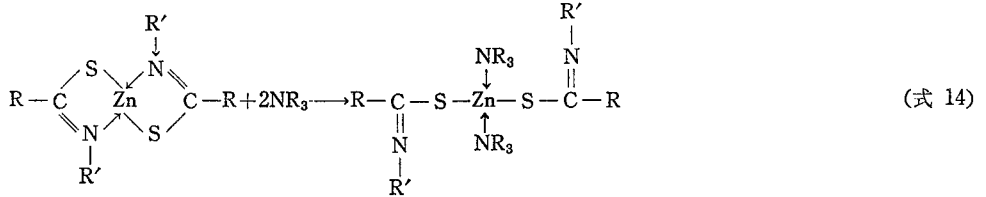
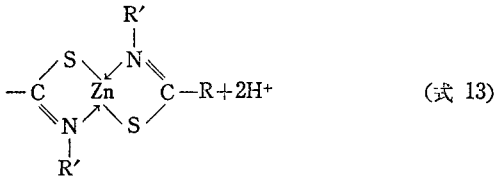


黃分子에서 均等分裂이 이러날 경우는 특히 水素黃化物 黃化物 및 黃이온등의 親核物質에 크게 影響을 받는다고 알려져 있다. 式 10 은 아민에 對한 黃化水素의 反應을 보여주고 있다. 式 11 은 黃과 아민의 反應으로 H₂S가 生成되는 것을 나타낸다.



亞鉛이온 存在下에서는 thioamide 와의 作用으로 亞鉛錯化合物이 形成되며 이것이 黃을 다시 活性化시킨다(式 12 & 13).





只今까지 說明한 여러方程式에서 鹽基性促進劑로부터 形成된 黃含有反應生成物は 高分子鎖의 反應性位置에서 反應하여 結果的으로 架橋結合을 이룩하게 된다.

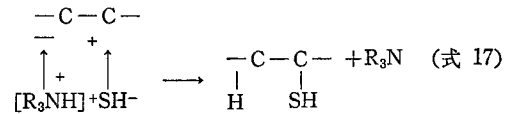
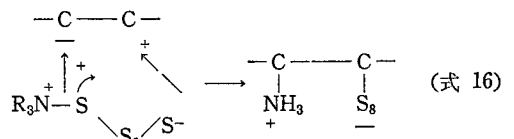
ii) 鹽基性促進劑와 黃과의 架橋結合反應

鹽基性促進劑가 使用될 때에는 高分子鎖에 對한 反應은 이온性이 된다고 생각하고 있다. 이와같이 한 아민이 高分子鎖에 作用할 때에는 分子鎖의 二重結合이 있는 位置에 電子雲이 뭉쳐서 反應性이 커지게 되며 同時에 아민黃化合物과의 反應으로 아민基와 黃이온이 分子鎖에 들어붙게 된다. 이 경우에는 α-메틸렌炭素原子의 水素가 떨어져 나가고 活性化된 黃分子와 置換反應이 이루어진 것이다.

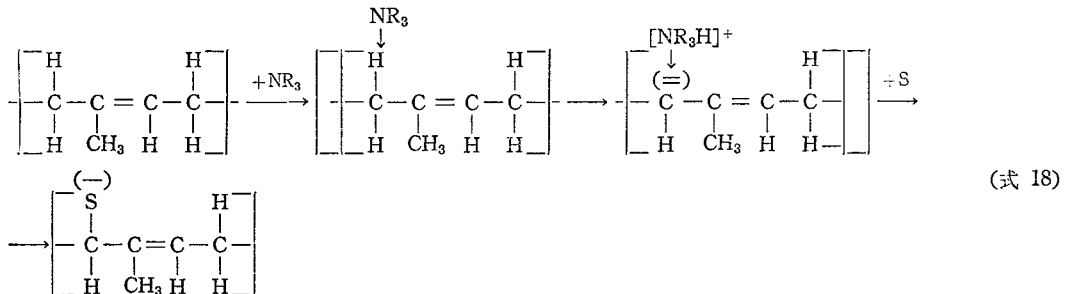
이온性附加反應에 對하여 다음식이 說明하여 주고 있다. (式 16 17) 加黃後에는 促進劑의 少量이나나 抽出하여 낼 수가 없다. 勿論 축진제原形대로 또는 變形된 狀態로 라도 그러하다. 따라서 一部가 高分子鎖에 附加하였을 것으로 생각하고 있고 또한 附加生成物은 加黃이 完了되어도 變化되지 않은채 그대로 남아있는

이 鑄化合物은 thiocarbanilide 에 關하여 說明한 方法과 마찬가지로 黃을 活性化시킬 수가 있고 다시 아민이 反應에 큰 影響을 미치게 한다(式 14 & 15).

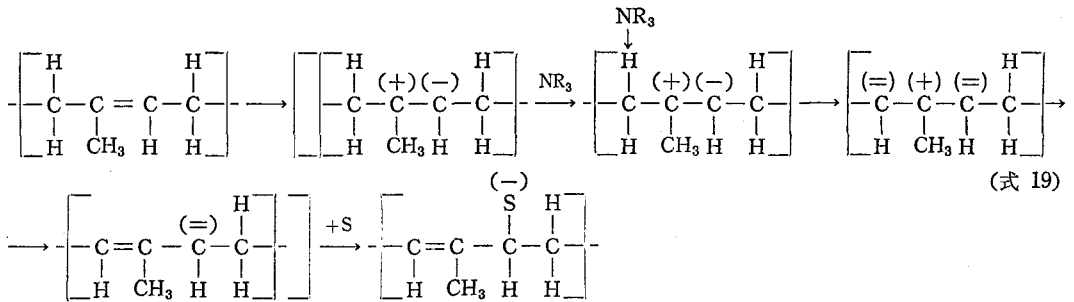
것으로 思慮된다.



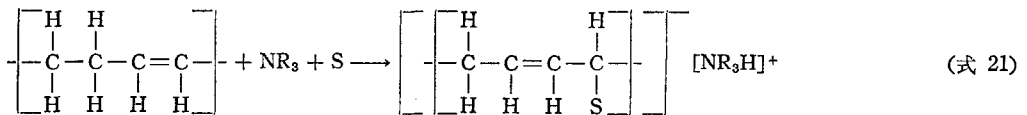
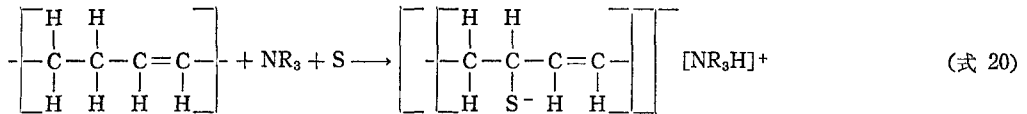
式 18 을 보면 高分子에 아민이 附加하여 中間體를 만들고 여기에 黃이 結果的으로 드러붙는 것으로 생각하며 이때에 構造單位의 二重結合은 그대로 남게 된다 그러나 이와같은 경우는 자주 있는 것으로서 式 16 및 式 17 에서와 같이 黃이 二重結合에 完全하게 結合되는 것 과는 다르다. 즉 式 18 의 $[\text{NR}_3\text{H}]^+$ 와의 置換反應으로 여기에 黃이 드러붙는 경우는 可能하다고 보는 것이다. 一般的으로 天然고무의 경우 反應은 α-位置의 메틸렌基에서 이리나며 이때에 메틸基는 電子供與體의 效果를 나타낸다. 그래서 二重結合이 그대로 남아있거나 옆의 炭素로 옮겨가게 된다.



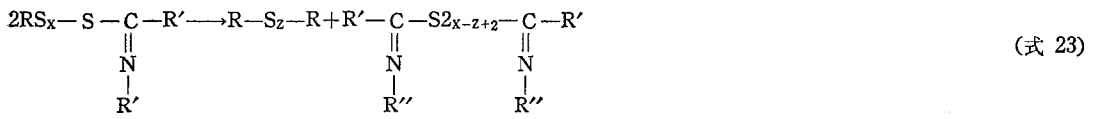
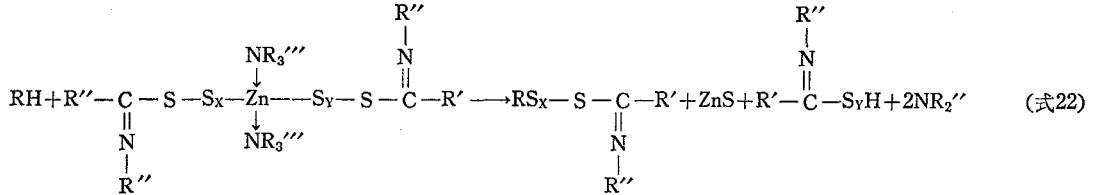
式 19는 二重結合의 位置가 α -炭素로 옮겨지고 황이 原二重結合의 炭素에 붙게 된다.



式 20 및 式 21은 鹽基性 아민 促進劑存在下에서 高分子鎖에 黃이 드리붙는 機構를 말하는 것이며 式 20은 二重結合의 位置가 變하지 않는 이온性置換反應을 보 여주고 있고 式 21은 二重結合의 移動을 보여주는 예 이다.



다음의 式 22 및 式 23은 亞鉛-黃-아민錯化合物 存在下의 고무分子와의 反應을 나타내고 있으며 이 反應은 zinc dithiocarbamates 或은 zinc thiazoles 와 恰似함을 보여주고 있다.



結 言

以上으로 3회에 걸쳐 “有機加黃促進劑에 의한 效果”를 끝맺고져 한다.

效果(III에서는 實例를 들지 못하였으므로 이點에 對하여 사과드리는 바이며 促進劑메이커 各社의 카탈로그를 參照하시기 바란다. 實際의 및 理論의인 面에서 조금이라도 도움이 된다면 多幸하게 생각한다.

文 獻

1. W. Hofmann, *Vulcanization and Vulcanizing Agents*, Maclaren and Sons Ltd., 1967 p.175~193
2. G.F. Bloomfield: *Rubber Chem. Tech.*, 21, 543 (1948)
3. G.B. Kratz: *Ind. Engng. Chem.*, 12, 317(1920)
4. C.W. Bedford: *Ind. Engng.Chem.*, 13, 1034(1921)