

有機 고무藥品의 諸問題

日本大內新興化學工業株式會社

고무 연구부櫻本裕助

1. 序

有機 고무藥品이 使用되기 始作해서부터 이미 50年 以上이나 經過하고 있으나 代表的인 加硫促進劑인 슬렌아미드가 市場에 나오기 부더는 工業的價値가 큰 新製品的數는 적으며 큰 變化는 없다. 새로운 아이디어에 根基한 特許등도 나와있으나 實用化는 極히 限定되어 있다. 加硫에는 有機加硫促進劑 以外에 거의 大部分이 金없이 無機化合物(例를들면 酸化亞鉛)이 使用되어 그것이 加硫性能이나 加硫物의 物性에 큰 影響을 줌도 報告되어 있다¹⁾. 有機化合物뿐 아니라 이들 重要한 役割을 演出하는 無機化合物에 對해서도 더욱 檢討되어야 할것으로 생각하나 今番은 이에 對해서는 言及하지 않고 둔다.

더우기 最近에 이르러 衛生上의 問題나 公害가 重要視되어 持히 老化防止劑에 對해서는 물, 溶劑에 依한 抽出性이 적은것이 耐老化性과의 關聯도 있고 活題로도 되어 있다. 以上과 같은 見地로부터 有機 고무藥品의 問題點이나 몇個人가의 實驗結果를 列記해 보았다.

2. 加硫系

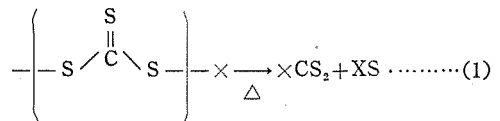
2. 1. 인시튜우(in situ)加硫

폴리머社의 發表에 依하면 고무에 2개의 成分을 配合하여 그 第一成分으로서는 加硫時에 分解해서 二硫化炭素를 發生하는것을 配合하고 第二成分으로서는 아민 또는 이민을 加硫時에 遊離하는것과 같은 것을 配合하는 方法이다. 이 兩成分의 分離生成物로부터 加硫促進劑로서의 디치오칼바네이트가 生成해서 加硫促進力을 發揮한다.

即 二硫化炭素 發生源으로서의 第一成分은 一般式 $(CS_{2+n})_x$ 의 폴리치오 칼바네이트로서 여기서 n 은 約

0~5까지의 數이며 x 는 約 4~100까지의 數이다.

아민 또는 이민을 遊離하는 能力을 갖는 第二成分은 $\begin{matrix} O & H \\ || & | \\ R_1 > N - C - N - R' \end{matrix}$ 의 一般式을 갖는 브록크린 이소시아나아트로서 여기서 R' 는 4~18개의 炭素原子를 갖는 아릴基, 또는 알킬基이며, R_1, R_2 는 炭素原子 1~8個를 갖는 炭化水素基, 또는 R_1, R_2 가 併合한 2~7개의 炭素原子를 갖는 二價의 炭化水素基, 或은 1個乃至 2以上의 酸素, 硫黃 또는 窒素의 配位原子를 가진 2~8개의 炭素原子를 갖는 R_1, R_2 가 併合한 二價의 非酸基이다. 이 폴리치오칼바네이트의 一般式에서 $n=1$ 의 境遇는 폴리트리치오칼바네이트 이지만 그때의 分解는 다음과 같이 된다.



따라서 硫黃도 放出되므로 硫黃을 添加하지 않고서도 加硫를 할수 있다.

實際로 $n=0$ 의 경우에는 硫黃이 꼭 必要하다.

또 第二成分은 다음과 같은 式에 따라서 아민 또는 이민을 放出한다.

表 1 配 合²⁾

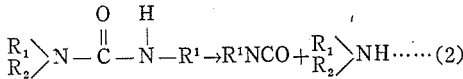
SBR	65.0
BR	35.0
芳香族油	40.6
카아본블랙	70.0
스테아린酸	1.0
酸化亞鉛	2.0
加工油	2.5
2,2,4-트리메틸-디히드로키노린重合體	2.0
N,N'-비스(1-메틸-해푸칠)-p-페니렌디아민	1.7

表 2 코온型 加硫計의 데이터²⁾

試料記號	폴리치오칼보네이트 (phr)	아민브류크의 이소시아나이트 (phr)	硫黃 (phr)	코온型 加硫計의 데이터					
				性 能	溫 度 (°F)				
					360	330	280	240	220
A	1.65	DMA/TDI(1.32)	1.65	加硫時間	1.60	※	—	—	—
				스코오치時間	0.62	※	3.8	18.0	64.0
B	1.65	DMA/TDI(2.08)	0.99	最大트루크	88.0	—	—	—	—
				加硫時間	1.37	3.40	—	—	—
				스코오치時間	0.48	0.95	4.5	24.0	65.3
				加硫速度	88.4	43.5	9.25	1.74	0.79
C	1.65	DMA/PCI(3.12)	0.99	最大트루크	71.5	—	—	—	—
				加硫時間	1.63	3.75	—	—	—
				스코오치時間	0.60	1.35	4.4	20.0	48.5
				加硫速度	58.2	26.3	7.36	1.87	0.84
D	1.65	DMA/MDI(2.68)	0.99	最大트루크	85.0	—	—	—	—
				加硫時間	1.72	4.80	—	—	—
				스코오치時間	0.67	1.25	7.8	44.0	137.5
				加硫速度	61.8	22.2	3.30	0.35	0.125
E	1.65	DMA/MDI(1.98)	1.65	加硫時間	2.30	※	—	—	※
				스코오치時間	0.82	※	5.8	2.76	※
F	1.65	DMA/PAPI(2.82)	0.99	最大트루크	75.0	—	—	—	—
				加硫時間	2.04	5.40	—	—	—
				스코오치時間	0.85	1.20	6.7	34.0	86.0
				加硫速度	51.2	20.0	4.17	0.70	0.34
G	1.65	DMA/TPMT(2.64)	0.99	最大트루크	70.0	—	—	—	—
				加硫時間	3.30	10.0	—	—	—
				스코오치時間	1.28	3.20	16.4	84.0	218.0
				加硫速度	26.8	8.3	1.14	0.14	0.06
H	1.65	PYR/MDI(1.96)	1.32	最大트루크	87.0	83.0	—	—	—
				加硫時間	2.05	5.70	—	—	—
				스코오치時間	0.80	1.30	13.4	92.0	249.5
				加硫速度	60.0	17.2	2.0	0.15	0.055
I	1.65	PYR/PAPI(2.03)	1.32	最大트루크	87.0	82.0	—	—	※
				加硫時間	2.40	6.90	—	—	※
				스코오치時間	0.85	1.40	10.6	69.0	※
				加硫速度	50.0	15.8	2.14	0.19	※
J	1.65	PIP/TDI(1.72)	1.65	加硫時間	1.77	※	—	—	—
				스코오치時間	0.58	※	4.0	17.0	58.0
K	1.65	PIP/MDI(2.09)	1.65	加硫時間	2.40	※	—	—	※
				스코오치時間	0.35	※	7.8	43.0	※
L	1.65	MePIZ/MDI(2.22)	1.65	加硫時間	2.10	※	—	—	—
				스코오치時間	0.80	※	6.4	31.6	119.0
M	1.65	DBA/MDI(2.53)	1.65	加硫時間	2.75	※	—	—	※
				스코오치時間	0.65	※	6.8	43.0	※
N	1.65	DHA/MDI(3.10)	1.65	加硫時間	2.85	※	—	※	※
				스코오치時間	0.65	※	7.5	※	※
				最大트루크	59.4	—	—	—	—
				加硫時間	3.75	6.70	—	—	—
콘트롤	無	無	1.65	스코오치時間	1.30	2.75	12.5	50.7	96.3
				加硫速度	33.9	15.9	4.42	0.94	0.48
				加硫時間	3.75	6.70	—	—	—

콘트롤은 2-몰호리노 벤조치아졸 슬렌아미드 1,25 phr

- ……未計算된 데이터
- ※……그溫度로선 決定하지 않은 性能을 表示한다.
- DMA……디메칠아민
- DIP……피페리딘
- PYR……피로리딘
- MePIZ……1-메칠피페라딘
- DBA……디부칠아민
- DHA……디핵실아민
- TDI……톨렌디이소시아나아트
- MDI……디페닐메탄-*p*, *p'*-디이소시아나아트
- PCI……*p*-크로토펴닐이소시아나아트
- PPI……폴리메치렌폴리페닐이소시아나아트
- TPMT……트리페닐메탄트리이소시아나아트
- ODI……옥타데실이소시아나아트



上記式(1)의 CS₂ (二硫化炭素) 와 式(2)의 $\text{R}_1 \rangle \text{NH}$ (아민)이 反應해서 고무속에서 加硫促進劑를 生成한다.

이 加硫系는 耐스크오치 性能이 優秀하며, 또한 極히 急速한 加硫를 行하는 加硫系라고 되어있다.

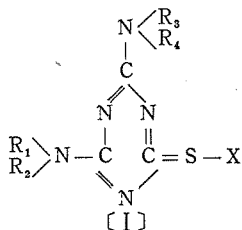
上記의 方式에 依하여 表1에 表示하는 配合으로 混練해서 코온型 加硫計로 行한 實驗結果를 表2에 表示한다.

2.2 트리아딘 誘導體에 依한 加硫

이것은 디엔系 고무用的 遲効性 促進劑로서 普通의 加硫促進劑보다 相當히 經濟的이며 加工安定性도 좋으나 單 加硫促進劑와의 併用이 바람직하며 디벤조치아졸디스피드 等の 加硫促進劑를 含有하는 加硫促進劑組成物의 特許도 나와있다⁹⁾.

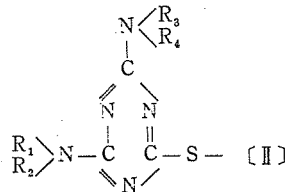
디엔系 고무의 硫黃加硫用的 加硫促進劑로서 周知되어있는 1,3,5-트리아딘의 誘導體⁴⁾는 [1]에 表示하는 것과 같은 一般式으로서

여기서 R₁ 및 R₂는 水素 또는 各各 OH, OR 또는 CN 등의 基로 置換 할 수 있는 알킬 또는 알케닐基, 시크



로알킬 또는 아랄킬基를 表示하며 R₃ 및 R₄는 OH OR 또는 CN 등의 基로 置換 할수있는 알킬, 알케닐,

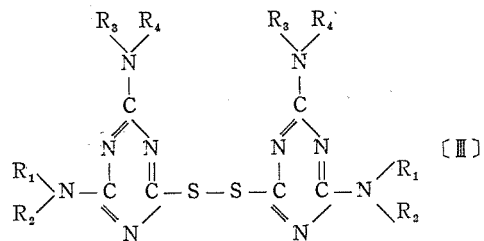
시크로알킬, 아릴 또는 아랄킬 等を 表示하며 x는 水素原子 또는 一般式[II]로 表示되는基,



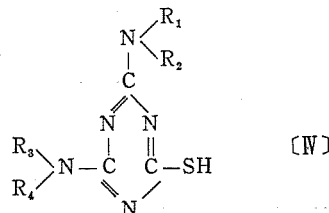
또는 -S-R₅ (여기서 R₅는 알킬, 아릴, 아랄킬 또는 벤조치아질基를 表示한다)를 表示하든가 또는 (x = -N $\langle \begin{matrix} \text{R}_6 \\ \text{R}_7 \end{matrix} \rangle$) (여기서 R₆는 水素原子, 알킬, 아랄킬 또는 시크로알킬基를 表示하며 R₇은 알킬, 아랄킬, 또는 시크로알킬基를 表示하며 基R₆과 R₇은 他의 異種原子를 含有하는 境遇도 또는 環을 形成하고 있어도 좋다)이다³⁾⁴⁾.

이것은 그 添加量이 極히 少量이라도 引張應力이 높으며 加硫返戻가 작은 加硫物을 준다고하는 特性을 갖고있다. 卽 이 同族體인 비스-(2-에칠아미노-4-디에칠아미노-트리아딘-6-일)-디슬피드는 少量 配合이라도 높은 引張應力의 加硫物을 준다(表3).

然이나 이것은 加硫速度가 늦다고하는 缺點을 갖고 있으며 如斯한 缺點을 防止하기 爲해서 Kempermann³⁾은 一般式[III]에서 表示되는 化合物(R₁~R₄의 1個는 水素原子를 表示하며 나머지 3個는 同一 또는 相異한 C₁~C₄의 分岐 또는 直鎖의 알킬基를 表示한다)



1,3,5-트리아딘-디슬피드類와 메타카프탄系 加硫促進劑 및 경우에 따라서 치우람系 加硫促進劑와의 混合物을 天然고무나 其他의 하로젠을 不含有하는 디엔系 合成고무의 硫黃, 硫黃放出物質에 依한 加硫時에 使用하면 加硫時間이 短縮된다고 하고있다. 이경우의 加硫促進劑로서는 디벤조치아졸디슬피드(MB+S)가 가



에칠기의數

- 0 2,4-비스-(아미노)-6-멜카푸토리아딘
- 1 2-아미노-4-에칠아미노-6-멜카푸토리아딘
- 2 3,4-비스-(에칠아미노)-6-멜카푸토리아딘
- 3 2-에칠아미노-4-디에칠아미노-6-멜카푸토리아딘
- 4 2,4-비스-(디에칠아미노)-6-멜카푸토리아딘

장 좋다고 되어있다(表 4)

또 Westlinning⁵⁾도 一般式[IV], [V], [VI]에 表示한다.

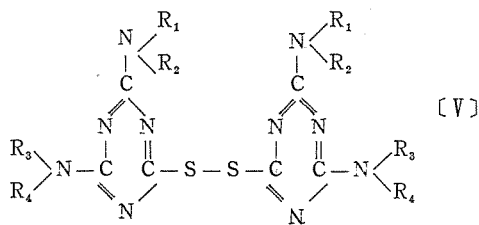
150°C加硫

種 類	配合量(phr)	加硫時間 (min)	300% 引張應力 (kg/cm ²)	加硫返戻率※
비스-(2-에칠아미노-4-디에칠-아미노-토리아딘-6-일)디설피드	0.3	20	123	96
N-시크로헥실-펜조치아졸-2-술펜아미드	0.5	11	122	86

160°C加硫

種 類	配合量(phr)	加硫時間 (min)	300% 引張應力 (kg/cm ²)	加硫返戻率
비스-(2-에칠아미노-4-디에칠-아미노-토리아딘-6-일)디설피드	0.3	12.5	114	87
N-시크로헥실-펜조치아졸-2-술펜아미드	0.5	6.0	116	75

$$※ R = \frac{30\text{min}/170^\circ\text{C의 } 300\% \text{ 引張應力}}{150^\circ\text{C에 있어서의 最大의 } 300\% \text{ 引張應力}} \times 100$$

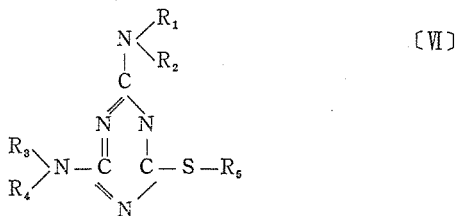


에칠기의數

- 0 비스[2,4-비스-(아미노)-6-토리아디닐] 디설피드
- 1 비스-[아미노-4-에칠아미노-6-토리아디닐] 디설피드
- 2 비스-[2,4-비스-(에칠아미노)-6-토리아디닐] 디설피드
- 3 비스-[2-에칠아미노-4-디에칠아미노-6-토리아디닐] 디설피드
- 4 비스-[2,4-비스-(디에칠아미노)-6-토리아디닐] 디설피드

表 3 加硫試驗(1)³⁾

配合	스모오크도사이트 RSS No. 1	100
	파아네스블랙	45
	酸化亞鉛	5
	芳香族오일	4
	스테아린酸	3
	페닐-β-나프칠아민	0.75
	N-페닐-N'-이소프로필	1.5
	필-p-페니렌디아민	
	硫黃	2.35
	加硫促進劑	變種變量



에칠기의數

- 1 N-시크로헥실-6-(2-아미노-4-에칠아미노-토리아딘)술펜아미드
- 2 N-시크로헥실-6-(2,4-비스-에칠아미노-토리아딘)술펜아미드
- 3 N-시크로헥실-6-(2-에칠아미노-4-디에칠아미노-토리아딘)술펜아미드
- 4 N-시크로헥실-6-(2,4-비스-디에칠아미노-토리아딘)술펜아미드

一連의 토리아딘系 化合物에 對해서 實驗하고 그 配合物은 加硫返戻가 적으며 또 加硫物은 動的 發熱性도 적으며 天然고무, 合成고무 어느경우를 不問하고 配合物의 加工 安全性이 높으며 架橋效率도 높다고 하고

있다.

디메카푸트리아딘의 슬펜아미드의 配合物의 加硫速度는 멜카푸탄類의 併用に 依해서 增大할 수 있다.

또 플리-2-디에칠아미노리토아디닐-4,6-디술퍼드를 使用하면 硫黃값이도 SBR을 架橋할수있으며 그 加硫物은 耐疲勞性이 우수하게 되어있다.

트리아딘 誘導體를 含有하는 SBR 加硫物의 托루크值와 에칠置換基의 數와의 關係를 圖1에 表示한다. 이 에 依하면 에칠基가 2個 또는 3個 置換된 경우가 가장

托루크值가 크며 이것은 反應速度 定數의 傾向에 있어서의 150°C加硫物에 動的 變形을 부여한 경우의 發熱 溫度의 比較를 表示한다.

表 4 加硫試驗(2)³⁾

配合 表3과 同

비스-(2-에칠아미노-4-디에칠아미노-트리아딘-6-일)디술퍼드를 托리아딘系 加硫促進劑라고 略稱한다,

No.	加硫促進劑 種類	添加量(phr)	(1) 스크오치 時間120°C (min)	(2) 150°C 에 있어 서의 最高의 30 0% 引張應力 (kg/cm ²)	(3) 150°C 에 있어 서의 t ₉₀ (min)	(4) 引張 強度 (kg/cm ²)	(5) 伸張 硬 度 (%)	(6) (쇼어 A)	(7) 反撥 彈性率 (%)
1	디벤조치아졸디술퍼드	0.5	16	100	11	230	550	58	49
2	트리아딘系 加硫促進劑 디벤조치아졸디술퍼드	0.25 0.25	22	142	9	265	530	62	52
3	트리아딘系 加硫促進劑	0.5	25	147	15	255	510	60	51
4	멜카푸트벤조치아졸	0.5	9	116	8.5	240	540	58	48
5	트리아딘系 加硫促進劑 멜카푸트벤조치아졸	0.25 0.25	15	147	9	265	540	62	50
6	트리아딘系 加硫促進劑	0.5	21	159	13.5	270	500	62	50
7	디벤조치아졸디술퍼드 디페닐구아디딘	0.25 0.25	13	111	10	235	550	59	49

(1) 스크오치時間 應力值/加熱時間 曲線으로부터 얻어지는 무우니이스크오치 時間(DIN 53524參照)으로부터의 推定, 最少로부터 20포인트에 依한 300%伸長率에 있어서의 應力值의 增加(段階加熱)

(2) 300% 引張應力 300%伸長率에 있어서의 모듈러

스(kg/cm²), DIN 53504, 시이트 2

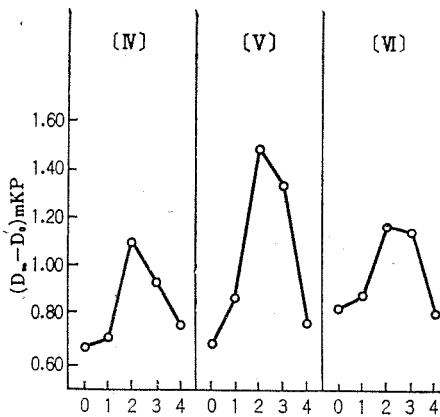
(3) t₉₀ 付與된 溫度에서의 300%伸長率에 있어서의 最大應力值가 90%에 達할때까지에 要하는 時間

(4) 引張強度 DIN 53504, 스탠다아드링 R₁

(5) 伸率 DIN 53504, 시이트1, 스탠다아드링 R₁

(6) 硬度 DIN 53505, 렌지(Range) A

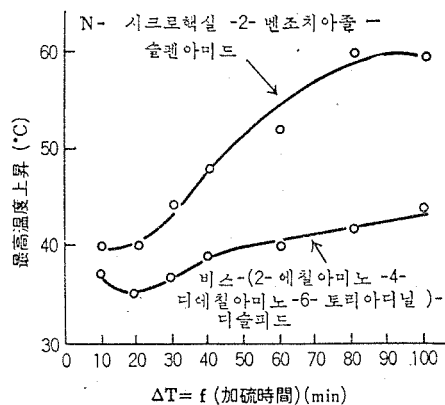
(7) 反撥 彈性率 DIN 53512



에칠基의數

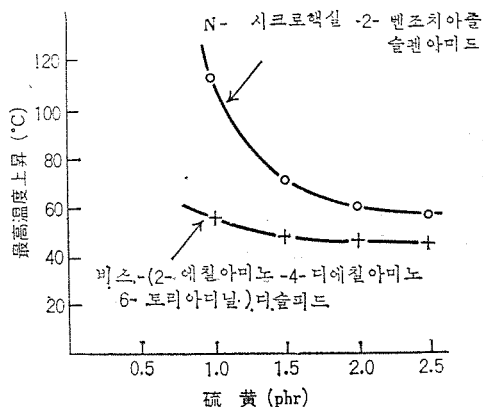
配合 SBR1500 : 100, HAF 블랙 : 50, 酸化亞鉛 : 3, 스테아린酸 : 2, 加硫促進劑 : 5mm/mol, 硫黃 : 7.5mm/mol 加硫溫度 : 150°C

圖 1 2,4-비스-아미노-멜카푸트트리아딘 및 그誘導體의 에칠置換基의數와 그 SBR配合物의 托루크值의關係⁵⁾

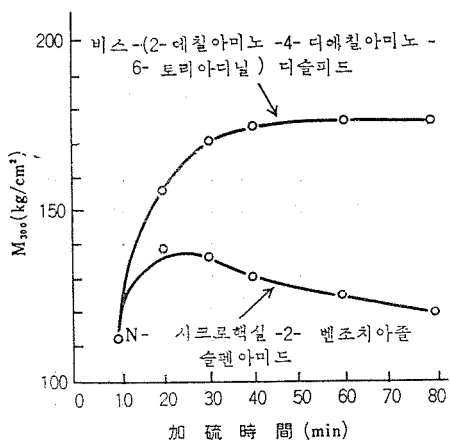


配合 天然 고무 : 100, HAF 블랙 40, 스테아린酸 : 2, 硫黃 : 2.5, 加硫促進劑 : 0.5, 加硫溫度 50°C

圖 2 天然고무加硫物의 動的發熱과 加硫時間의 關係⁵⁾



配合圖 2와 同, 加硫溫度: 150°C
圖 3 天然고무 加硫物의 動的發熱과 硫黃配合量의關係⁵⁾



配合 IR : 100, HAF 블랙 : 50, 酸化亞鉛 : 5, 스테아린酸 : 3, 硫黃 : 2.5, 加硫促進劑 : 0.6
圖 4 포리이소프렌配合物의 M₃₀₀과 加硫時間의關係⁵⁾

이 圖로부터 보아도 비스-(2-에칠아미노-4-디에칠아미노-6-트리아디닐) 디스ulfide에 의한 加硫物의 發熱性이 N-시크로헥실-2-벤조치아졸술펜아미드 加硫物에 比해서 낮음을 알수있다. 또 硫黃의 配合量을 變更한 150°C, 60分加硫物에 對해 檢討했으나 同様の 結果를 얻고있다. (圖3). 한편 M₃₀₀(300% 引張應力)에 對해서는 圖4에 表示하는 結果가 IR, HAF블랙 配合物에 對해서 얻어져있으며 N-시크로헥실-2-벤조치아졸술펜아미드에 의한 加硫物에 比해서 비스-(2-에칠아미노-4-디에칠아미노-6-트리아디닐) 디스ulfide에 의한 加硫物은 높은 M₃₀₀을 表示하고있다.

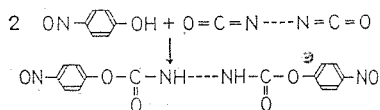
其外 2, 4, 6-트리스(1-아디리디닐)-1, 3, 5-트리아딘을 펠옥시드와 併用해서 加硫하는것도 發表되어있다⁶⁾.

바이엘社(西獨)로부터는 Triacit 20(토리아딘 誘導體), Triacit 21(92%의 Triacit 20과 8%의 테트라 메칠 치우람 모노스ulfide의 混合品), Triacit 22 (46%의 Triacit 20과 46%의 MBTS, 8%의 테트라메칠치우람 디스ulfide의 混合品), Triacit 23(33%의 Triacit 20과 33%의 MBTS와 34%의 테트라 메칠 치우람 디스ulfide의 混合品) 이 市販되고있다⁷⁾.

2.3 우레탄加硫

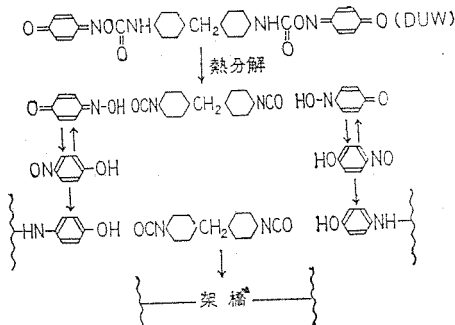
고무에 對한 니트로소 化合物의 反應은 Cain등⁸⁾에 依해서 發表되어있으며 p-니트로소아니린類나 p-니트로소페놀類가 天然고무에 結合해서 老化防止劑의 役割을 한다고 되어있다.

p-니트로소페놀과 天然고무를 100°C, 60分 또는 140°C, 30分加熱하면 적어도 50%의 比率로 고무에 페놀基가 結合된다고 되어있다⁹⁾¹⁰⁾. 또 天然고무에 p-니트로소페놀과 톨루엔-2,4-디이소시아나아트(TDI)나 디시 크로 헥실 메탄-4,4'-디이소시아나아트(HW)를 配合하였든바 스크오치를 안일으키고서 加硫反應을 表示했다. 또 p-니트로소페놀과 HW를 물 썩 100°C의 톨루엔 속에서 反應시키면 分解點 154~156°C의 淡褐色의 沈澱이 理論上 얻어졌다. p-니트로소페놀과 HW의 反應式은 다음과 같이 推定되었다.



p-니트로소페놀과 TDI도 反應해서 結晶狀의 디우레탄을 生成한다.

그래서 다음에 表示하는 DUW를 天然고무속에 配合하여 加熱했든바 加硫가 일어나 p-니트로소페놀과 HW의 경우와 같은 樣相의 加硫反應이 일어났다. DUW가 分解되어서 디이소시아나아트와 p-니트로소페놀을 發生한 結果라고 생각된다. TDI에 對해서도 同様の것이 생각될수있다. 結局 우레탄 架橋의 原理는 다음과 같이 된다.



이 加硫系의 特徵으로서는 遊離의 니트로소化合物을 取扱하지않아도 좋은 加硫返戻나 耐候性에도 뛰어난

當時는 完全히 輸入品에 依存하고 있었으며 國産化가 開始된 것은 1931년이 되고서부터였다. 그 後 太平洋戰爭의 初에 카아본블랙 不足에 對應해서 多數의 生産會社가 나타났다.

太平洋戰爭後

戰後에 있어서의 고무用藥品中에서 가장 發展한 것은 카아본블랙과 有機고무藥品일 것이다. 카아본블랙은 自動車타이어의 補強劑로서 또 有機고무 藥品은 新고무消費의 增大에 따라서 特히 老防劑는 合成고무의 出現에 依하여 加硫促進劑의 수요보다도 上廻하는 顯著한 伸長을 表示했다.

◎ 카아본 블랙 第2次大戰中에 美國에서 合成고무에 뛰어난 補強劑가 있는 파아네스 블랙이 開發되어 以後 炭질블랙에 代替되어 갔다. 日本서는 1950년에 東海電極製造(現在의 東海카아본)가 自社에서 開發한 技術에 依하여 고무用 오일파아네스(FEF)의 生産開始를 行한것을 始初로하여 그後 數社가 잇따라서 自己技術에 依據 카아본블랙의 生産에 着手했다. 또 1953년에는 耐摩耗性이 큰 國産初의 HAF. 이어서 ISAF가 生産되어 徐徐히 國産品の 地位는 向上했으나 아직 完全히 國産化를 보기에 는 이르지 않았다. 然이나 1959년부터 1961년에 걸쳐서 國內既存메이커 2社와 새로이 큰 化學會社 2社가 各各 技術導入이나 合板 會社를 創立하는 등 해서 供給能力이 增大하여 1961년의 消費量은 國産品이 輸入品을 追越하여 以後 自動車타이어의 急成長에 따라서 카아본 블랙도 크게 發展하여 1973년에는 合計 40萬 2,746噸의 生産量을 記錄했다. 그後 1973년의 後半에 일어난 石油危機에 依하여 1974년에는 多量의 輸入品, 고무業界의 不振 등으로 若干 低減해 있었으나 動가가 堅調하게 推移했기 때문에 大幅의 變動은 보이지 않는다.

○ 카아본블랙이 가장 伸長

고무工業에서의 消費量推移

戰後의 고무工業에 있어서의 主된 고무用藥品의 消費量은

表와 같으나 카아본블랙, 加硫促進劑나 老防劑의 有機고무藥品이 數量的으로 大幅의 伸長을 보이고 있다. 덧붙여서 1951년부터 고무工業의 新고무 消費量을 보면 1951년이 5萬 5,000噸, 1956년이 11萬 4,100噸, 1961년에는 25萬 3,500噸에 達하고 1966년이 39萬 4,000噸, 1971년에는 71萬 8,000噸, 그리고 1973년에는 最高인 88萬 7,000噸을 記錄했으나 1974年, 1975年의 不況의 影響을 받아서 2年 계속의 감소를 보여서 1975년에는 76萬 3,000噸으로 되었다.

如斯한 新고무消費量의 推移에 고무用약품도 거의 步調를 같이한 發展을 했다. 이中 카아본블랙의 消費量에 對해서 보면 1951年은 6,200噸으로서 이것도 輸入品이 많았다. 이미 前年의 1950년부터 本格的인 國産化가 開始되었으나 供給量은 아직 적으며 國産品이 輸入品을 上廻한 것은 1961年의 일이었다. 이때가 되면 國産메이커어도 增加하고 供給量도 大幅으로 擴大되어 以來 輸入品은 減少의 一途를 걸어갔다. 한편 消費量도 主 需要分野인 自動車타이어가 1959年頃부터 현저한 伸長을 보이게 될과 同時에 카아본블랙도 1959年에 3萬 200噸, 1961년이 5萬5,000噸, 1964년에는 10萬 1,200噸으로 10萬噸대로 올라가 5年後의 1969년에는 22萬7,000噸, 1973年은 37萬1,400噸으로 最高이며 그後는 減少를 더했었으나 今年은 前年을 上廻하는 消費가 期待되고 있다.

◎ 有機고무藥品 에 對해서 볼것 같으면 戰後의 伸長은 고무工業의 눈부신 發展을 看過할수는 없으나 이中 特히 1959년부터 合成고무의 國産이 開始된 以來 每年 新고무消費에 占하는 比率이 높아짐에 따라 老防劑의 수요가 加硫促進劑를 追越했다는 事實은 戰後의 有機 고무약품業界를 상징하는 것이었다. 消費量은 1952年에 加硫促進劑가 700噸, 老防劑가 570噸인데 對해 1975년에는 加硫促進劑가 1萬1,500噸, 老防劑가 2萬400噸으로 되어 있다.

(76. 8 日本 러버어 인드스트리誌)

< 17 p에서 계속 >

加硫物이 얻어지는것 등이 列舉된다. 또한 디이소시아 니아프나 디메틸디치오칼바민酸 亞鉛의 첨가에 依하여 架橋効率이나 加硫物의 物性등을 向上시켜서 硫黃加硫

物의 그것에 接近시키든가 p-니트로소페놀의 使用에 依한 汚染을 적게할수도 있다*).

<다음號에 繼續>

● 訂正

77. 6月號 8p의 “表 1 配合”에 있어서 $\frac{A의 11}{100}$ 을 $\frac{A의 12}{100}$ 으로 訂正함