

日本에 있어서의 加黃促進劑의 現狀과 그의 使用法

山 本 隆 造*

緒 言

最近 日本에 있어서도 原油의 價格引上에 따라 諸物價의 昂등을 招來하고 있고 고무業界도 例外없이 製品의 原價上昇을 겪고있는 狀態이다. 그런데 商品의 價格引上은 政策的으로 抑制하고 있어 製造會社쪽이 이윤의 폭을 좁히는 結果를 가져오는 實情이다. 따라서 이와같은 狀態를 무슨 手段으로든지 打破하고자 하는 試圖로 合理化에 의한 原價의 引下方法이 하나의 有効한 手段으로 여겨지게 되어 各社가 多樣하게 自己 나름 대로의 努力을 傾注하고 있다. 더우기 最近의 環境衛生思想의 向上으로 素材나 配合의 變更이 關係官廳이나 需要者들로부터 要求되어 이와 같은 狀況下에서의 技術革新을 하는 것이 고무技術者의 使命이며 또한 眞價를 發揮할 때임을 느끼게 되는 것이다.

日本에서는 “溫古而知新”이란 格言이 있어 于先 고무의 加工上 基本이 되는 加黃促進劑에 關하여 日本에 있어서의 生産의 推移, 加黃促進劑의 基本的性質, 새로운 加黃促進劑로서의 化合物 등을 考察하므로 因하여 새로운 技術開發에 도움이 될 수 있다면 多幸으로 생각 한다.

1. 고무의 消費 및 促進劑의 生産, 고무의 歷史

1979年 10月에 發表된 國際고무研究會(IRSG)에 의한 資料를 中心으로 日本고무工業會가 集計한 結果 世界의 新고무 消費量은 1,285萬噸에 達한다.

詳細한 內譯은 表 1에 나타낸 바와 같은 量의 美國, 소련, 日本의 順으로 되어있다.

表 1 Rubber consumption in world at 1979 (1000t)

	NR	SR	TOTAL
Total	3,850	9,000	12,850
USA	740	2,425	3,165
USSR	215	1,935	2,150
Japan	390	810	1,200
Korea	118	132	250
EEC	658	1,502	2,160

表中에서 보면 EEC가 있는데 여기에는 프랑스, 西獨, 英國, 이태리 및 네덜란드가 包含되어 있다.

더우기 1980년에는 1,320萬噸, 1985년에는 1,600萬噸, 1990년에는 1,920萬噸에 達할 것으로 報告되어 있다. 이에 對하여는 表 2에 詳細히 나타내고 있다.

今後 10年間에 關하여는 中共, 蘇聯등의 伸張率이 클 것으로 보이는데 比하여 美國, 日本, 西유럽 등에서는 伸張이 그리 크지 않을 것으로 豫想되고 있다.

表 2 Estimation of rubber consumption in world (1000t)

year	1980	1985	1990
total	13,200	16,000	19,200
USA	3,750	4,250	4,750
Asia Oceania	2,200	2,775	3,375
West Europe	2,975	3,400	3,850
East Europe	3,200	4,000	5,000

表中 Asia Oceania는 日本, 韓國, 대만, 캐나다, 中共, 태국, 인도, 말레이시아등의 國家가 包含되고 있다.

* 日本 大內新興化學工業株式會社

日本에 있어서의 加黃促進劑의 現狀과 그의 使用法

West-Europe에는 EEC諸國, 덴마크, 스웨덴, 오스트리아등이 包含되고 있고 East-Europe에는 蘇聯, 체코슬로바키아, 헝가리, 폴란드등이 포함되고 있다.

日本고무工業會가 發表한 1978年, 1979年の 日本에 있어서의 新 고무消費量은 表 3에 나타낸 바와 같다.

타이어關係, 工業用品中에서 自動車部品關係 등을 考慮하여 적어도 自動車産業에 對한 新 고무消費는 75% 以上の 占有率에 達하고 있다.

表 3 Rubber consumption in Japan (t)

	1978	1979
tire tube	667,200	749,500
motor	644,500	724,350
bicycle	7,000	7,870
other	15,700	17,280
industrial rubber articles	173,300	187,500
belt	27,000	29,000
hose	19,600	21,100

表 4 Organic rubber chemicals production in Japan (tons)

year	rubber consumption	accelerator	antioxidant	total
1970	779,000	10,983	21,129	33,409
1975	870,000	9,318	20,899	31,879
1976	960,000	12,292	20,436	34,613
1977	1,010,000	14,688	21,070	38,086
1978	1,096,000	16,985	22,526	41,911
1979	1,220,000	18,227	23,213	44,307

表 5 Production index of rubber industrial in Japan

year	motor cars	tires	carbon black	organic rubber accelerators
1970	100	100	100	100
1971	107.9	106.1	104.5	93.6
1972	119.8	120.3	115.7	110.3
1973	128.3	141.4	136.8	122.4
1974	120.1	136.0	127.5	109.5
1975	127.3	136.5	124.7	84.8
1976	143.8	145.0	138.7	111.9
1977	156.1	154.5	148.9	133.7
1978	175.3	170.9	172.7	154.6

other	126,700	137,200
other rubber articles	85,500	91,000
footwear	35,100	36,200
coated eabric	9,200	9,350
other	41,200	35,450
non-rubber industry	170,000	192,000
total	1,096,000	1,220,000

이들中 非고무工業用 新 고무消費量은 1978年에서는 17萬屯, 1979年에는 19萬 2千屯에 達하였고 主로 紙類, 纖維加工用, 接着劑, 建築材料, 塗料關係에 使用되고 있어 거의가 라텍스狀態로 消費되고 있다. 電線케이블 用에는 固形고무가 쓰여지고 있다.

다음에 日本에서의 新 고무消費量과 有機고무藥品 生産量의 最近 10年間의 推移를 表 4에 나타내었다.

新 고무消費量의 伸張에 比하여 特히 老化防止劑의 伸張이 大端히 적다. 이것은 毒性때문에 使用할 수 없게 된 品種, 統計上의 取扱 등에 基因하는 것으로 본다.

여기서 自動車産業을 中心한 고무工業의 生産指數의 推移를 比較하였다. 그의 結果를 表 5에 나타내었다.

즉 自動車의 生産에 對하여 타이어, 고무용카아본블랙의 生産은 比例하여 伸張되고 있는데 對하여 加黃促進劑는 크게 伸張되고 있지 못하다.

이것은 自動車産業의 臺頭に 의한 變動, 配合量의 變更, 輸入品의 영향등이 原因일 것으로 생각된다.

모터리제이션의 進展과 함께 고무의 使用量은 增加하며 要求되는 特性에 對應하여 種類도 많아지고 있다. 따라서 고무의 歷史는 近代化의 歷史이라고 말할 수 있다.

이와 같이 文化의 尺度라고도 할 수 있는 고무는 歷史적으로 벌써 11世紀에 使用되었고, 유럽人으로 最初로 고무에 接한 것은 콜롬버시이며 競技用공에 고무가 使用되고 있었다고 알려지고 있다.

表 6은 고무의 發見을 年代別로 나타낸 것이다.

表 6 Discovery of rubber

11th century	mayan in Mexico played with elastic ball
1493-1496	C.Columbus first Uropean who ever handled rubber
1615	J.De Torquemada waterproofing clothes
1736-1774	C.D.La Condaming and F. Fresneau the Paris Academy of Science
1761	L. Herissant and P.Macquer rubber solvents
1770	J. Priestley English scientist rub out pencil marks "Rubber"

그後 Torquemada 또는 Condaming 등이 고무를 研究하였으며, Herissant 등은 고무를 有機溶媒에 溶解하므로써 왓스製의 型에 注入하여 처음으로 型物을 만들었다. 그後에 Priestley는 지우개를 發見하여 이것에 Rubber라는 이름을 붙였다. 이로 부터 고무가 Rubber라고 불리워졌으며 原名인 고무의 "카우츄"보다 一般化 되고 있다.

表 7

English	rubber
Latin	gummi elasticum
Japanese	護謨
Korean	고무
German	gummi

French	gomme
Brazil	cautchu
Cah	tree
Utchu	weeping
English	caoutchouc
German	kautschuk
French	caoutchouc

Herissant등의 實驗이 基礎가 되어 Macintosh는 고무 리布的 工業化에 成功하였다.

그後, Goodyear, Hancock등의 黃에 의한 加黃法의 發見, Parkes의 冷加黃의 發見을 비롯하여 여러가지 加黃法이 發見되었다.

그後, Wickham이 고무樹의 種子를 브라질로 부터 密輸入하는데 成功하여 그때 부터 世界 各地에서 고무가 栽培되게 되었다.

Dunlop가 自轉車用 空氣吹入타이어의 製造에 成功하여 19世紀의 幕이 닫히고 20世紀의 변화한 幕이 열렸다.

表 8

1823	C.Macintosh b.p., 4, 804(1823) Industrial production of rubber coated fabric
1839	C.Goodyear usp., 3,633(1844) discover vulcanization method
1843	T.Hancock b.p., 9, 952 (1844) vulcanization method by sulfur
1864	A.Parkes b.p., 11, 147(1846) vulcanization by S ₂ Cl ₂
1851	S. Moulton b.p., 13, 721(1851) vulcanization by inorganic polysulfide
1854	Marcy usp., 11, 897(1854) vulcanization by Sb. Te.
1875	G.Bouchaldat Bull. Soc. Chim., 24 108(1875) polymerization of isopren
1876	Sir Henry A.Wickham Smuggle seed of Hevea Braziliensis from Amazon to London.
1888	John Boyd Dunlop b.p., 10, 607(1888) Pseumatic tyre in for bicycle.

19世紀의 Goodyear의 加黃法發見 以來 20世紀初까지의 架橋法發見의 推移를 表 9에 나타내었다.

表 9 Vulcanising agents

Date	Inventor	Vulcanising Agent
1839	GoodyearSulphur
1842	HancockSulphur
1846	ParkesSulphur chloride
1847	BurkeAntimony pentasulphides
1913	KlopstockHalogens of of Se and Te
1915	OstromislenskyPolynitrobenzenes
1915	OstromislenskyBenzoyl peroxide
1918	PeacheySO ₂ +H ₂ S
1918	BoggsSelenium
1921	BuizovDiazoaminobenzene and derivatives
1921	RomaniDisulphides of tetra-alkylthiurams
1925	Le Blanc and KrogerSulphur thiocyanates
1931	FisherQuinone halogens
1932	EdlandTellurium
1933	FisherPhenols or amines+oxidising agents
1934	Midgley, Henne and ShepardOrganic metal compounds
1936	FisherQuinone amines
1939	Rubber-StichtingActive phenol formaldehyde resins
1940	Dufraisse and CompagnonVulcanisation by active resin formation

이와 같이 加黃 또는 架橋方法이 發展된 以來 加黃 理論에 對하여도 몇번의 變遷이 있었다.

즉, 加黃이란 고무의 不飽和結合에 黃이 附加하여 되는 反應이라고 Weber가 化學反應論을 提唱한데 對하여 Ostwald는, 加黃은 고무에 黃이 吸着될 뿐이며 化學結合은 하지 않는다는 吸着論을 轉것이다. Kirchhof 는, 加黃이란 고무와 黃사이에 極히 弱한 結合이 形成 되어 있었는데 一部分의 破壞가 일어난 後 不安定狀態에서 安定狀態로 옮겨지는 것을 말하며 化學結合은 從屬의 所以 發生하는 現象이라는 中間說을 取하고 있다.

Skellon은 加黃이란 溶融된 黃과 고무가 固溶體를 形成하는 것으로 兩者間에는 化學結合도 形成하나 그의 結合은 弱한 것이라고 하였다. 또한 Stevens는 加黃이란 最初에 고무와 黃사이에 結合이 이루어지고 다음으로 加黃構造의 고무가 未加黃고무중에 分散된다고 하는 分散理論을 發表하였다.

表 10 Evolution of vulcanization theory

1903	C.O.Weber(Koll.Zeit., 1 33 65(1906) Chemical Reaction Theory
1910	W.O.Ostwald(Koll.Zeit., 6 136(1910) Adsorption Theory

1913	F.Kirchhof(Koll. Zeit., 13 49(1913) Stable state through scission of molecule
1914	Skellon (Koll. Zeit., 14 96(1914) Solid Solution Theory
1927	E.Wohlisch(Bio. Z., 35 406(1927) Micro-Brownian Motion Theory
1932	H.P.Stevens(J.S.C.I., 51 44T(1932)) Dispersion Theory
1936	W.Kuhn(Koll. Zeit., 76 258(1936)) Statistic Treatment of Elasticity
1942	E.H.Farmer(R.C.T., 15 765(1942)) α -methylene group

이에 對하여 Whölisch는 고무分子는 結合周圍의 內部 回轉이나 分子運動에 따라 複雜한 運動을 하며 여러가지 形態로 다음에서 다음으로 옮겨진다는 마이크로브라운運動을 하고 있다고 생각하였고, Kuhn은 彈性體에 統計力學的인 手法을 取하여 彈性現象을 解析하였다.

1942년에 들어가서 Farmer는 二要結合의 α -methylene 그룹의 水素가 熱的으로 不安定하여 加黃의 開始點은 이 位置임을 모델物質을 써서 證明하였다.

2. 有機加黃促進劑의 發展

Oenslager는 無機加黃促進劑를 配合하여 만든 加黃 고무製品의 品質이 均一하지 못하여 加黃速度를 調節 하고져 하는 一連의 研究를 進行하는 동안 아닐린(aniline)이 加黃促進效果를 나타낸다는 事實을 發見한 것이 有機加黃促進劑의 始初가 되었다.

또한 아닐린의 毒性을 改良하기 위하여 티오카바닐라이드(thiocarbanilide)(C)의 誘導에 이르렀다. 이어서 Ostwald는 피리딘, 퀴놀린, 디메틸아닐린 등의 中性 또는 鹽基性的 芳香族 窒素化合物의 加黃促進效果 및

老化防止效果를 明白히 하였다.

한편 바이에르社에서는 피페리딘, 피페리딘디티오카바메이트(PPD), 디메틸디티오카바메이트(MMC), 아세트알데히드암모니아(AC), 헥사메틸렌테트라민(H) 등 中性, 鹽基性 窒素 有機化合物에 對한 廣範圍한 特許를 取得하였다.

Peachey는 鹽基性이 아닌 파라-니트로소디메틸아닐린, 파라-니트로소페놀, N,N'-디메틸-para-페라페닐렌디아민등의 化合物 및 부틸알데히드아닐린(8) 아세트알데히드아닐린(K) 등을 加黃促進劑로서 特許를 얻었다.

表 11 Evolution of organic accelerators 1

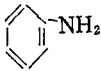



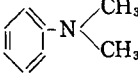

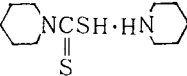

1906	Aniline 	Thiocarbanilide 	
	G.Oenslager I.E.C., 25 232(1933)		
1908	Pyridine 	Quinoline 	Dimethylaniline 
	W. Ostwald g.p., 221,310(1908)		
1912	Piperidine 		
	Bayer Co. g.p., 265, 221(1912)		
1912	Piperidinedithiocarbamate (Nocceler PPD)		
	Bayer Co. g.p., 266, 619(1912)		
1913	Dimethyldithiocarbamate		
	Bayer Co. g.p., 269, 512(1913)		

表 12 Evolution of organic accelerators 2

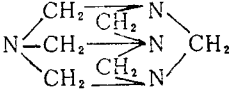
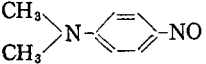
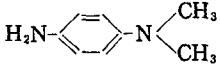
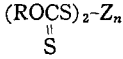
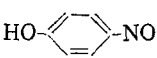
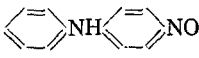
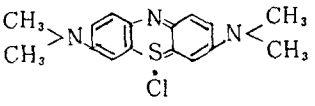
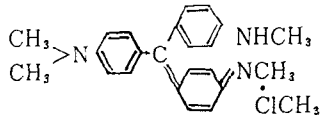
1914	Acetaldehydeammonia $(CH_3CH(OH) \cdot NH_2)_3$	Hexamethylenetetramine (Nocceler H)	
	Bayer C. g.p, 280, 198(1914)		
1914	P-Nitroso dimethylaniline		
	S.J.Peachey b.p., 4, 263(1914)		
1914	Butyraldehydeaniline (Nocceler 8)	Acetaldehydeaniline	
	S.J. Peachey b.p., 7, 370(1914)		
1914	N,N-Dimethyl-P-Phenylenediamine		
	S.J.Peachey b.p., 10, 833(1914)		

表 13 Evolution of organic accelerators 3

1915	Zinc alkylxanthate (Nocceler ZIX, Nocceler ZBZ)	$(ROCS)_2-Z_n$ 	J.Ostromislensky J.Russ.Phys.Chem.Soc., 47 1441(1915)
1916	P-Nitrosophenol		S.J.Peachey b.p., 101, 819(1916)
1918	Metal dialkylthiocabamate (Nocceler PZ, Nocceler EZ)	$(R)_2NCS-S$ -Me	G.Bruni usp., 1, 386, 153(1918)
1919	P-Nitrosodiphenylamine		S.J.Peachey b.p., 136, 716(1919)
1919	Methylene blue	Methyl violet	
			L. Gaisman, J.L.Rosebaum b.p., 141412(1919)

Ostromislensky는 窒素原子를 가지고 있지 않는 알킬잔테이트(ZIX, ZBX)의 加黃促進效果를 發見하였다. 1918年, Bruni는 금속디티오카바메이트(PZ, EZ)의 加黃促進效果를 明白히 하였다.

1919년에 이르러 테트라알킬티우람디설파이드(TT, TET)의 超促進效果를 明示하였다.

또한 Kratz 등은 加黃促進劑의 窒素原子에 基因되는 效果를 比較할 目的으로 구아니딘誘導體를 檢討하였고 특히 디케닐구아니딘(D)의 加黃促進效果에 對하여 明白히 하였다.

1921年 美國의 Bedford와 Sebrell, 그리고 Bruni와 Romani는 各各 獨立的으로 2-메르캅토벤조티아졸(M)을 發見하였고 지금까지의 加黃促進劑보다 스크오치性

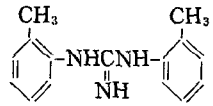
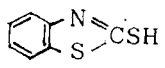
이 작고 耐老化性이 좋은 效果를 나타내므로 타이어用의 加黃促進劑로서 使用할 수 있게 되었다.

또한 Adams등은 부틸잔토크엔디설파이드의 加黃促進效果를 發見하였다.

Sebnell등은 1923년에 와서 디벤조티아질디설파이드(DM), 티오벤조티아졸의 Zn鹽(MZ) 등의 M을 加一層 改良하여 스크오치性이 좋은 加黃促進劑의 發見에 成功하였고, Pirelli社는 오르도-톨릴비구아니딘(BG)을 加黃促進劑로 特許를 얻었다.

이때 부터 더욱 스크오치性의 改良必要性이 높아져서 2,4-디니트로페닐-티오벤조티아졸(DBM), 2-(N, N'-디에틸티오카바모일티오)벤조티아졸(64)등의 디아졸誘導體가 出現하게 되었다.

表 14 Evolution of organic accelerators 4

1919	Tetraalkyl thiuramdisulfide (Nocceler TT, nocceler TET)	$(R)_4NCS-S$	S.B. Molony, W. Hells usp., 1, 558, 707(1919)
1920	Diphenyl guanidine (Nocceler D)	Diorthotolylguanidine (Nocceler DT)	
	G.D. Kratz, A.H.Flower, C.Coolige I.E.C., 12 317(1920)		
1921	2-Mercaptobenzothiazole (Nocceler M)		C.W. Bedford, L.B. Sebrell I.E.C., 13 1034(1921) G.Bruni.E. Romani India Rubber J., 62 63(1921)

- 1923 Butylxanthogendisulfide $(\text{BuOCS}-)_2$
 $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}$
 H.S.Adams. L.M.Meuser can.p., 236, 465(1923)

表 15 Evolution of organic accelerators 5

1923	Dibenzothiazyl disulfide (Nocceler DM)	$(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{C}=\text{S}-)_2$	Zinc 2-Mercaptobenzothiazole (Nocceler MZ)	$(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{C}=\text{S}-)_2\text{Zn}$
	L.B,Sebrell, C.W. Bedford usp., 1, 591, 440(1923)			
1924	Orthotolylbiguanide (Nocceler BG)			$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NHC}(\text{NH})=\text{NHC}(\text{NH})=\text{NH}_2$
	Pirelli Co. b.p., 201, 885(1924)			
1928	2,4-Dinitrophenyl-thiobenzo thiazole (Nocceler DBM)			$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2\text{N}=\text{C}=\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}$
	S.M. Cadwell usp., 1, 724, 180(1928)			
1929	2-(N,N-Diethyl thiocarbamoylthio) Benzothiazole (Nocceler 64)			$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{C}=\text{S}-\text{C}(=\text{S})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
	J. Teppema usp., 1, 838, 062(1929)			
1932	Dibenzothiazolemonosulfide			$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{C}=\text{S}-\text{C}(\text{S})\text{C}_6\text{H}_4$
	H.M.Bunbury, L.Orthner b.p., 379, 683(1932)			

表 16 Evolution of organic accelerators 6

1932	N-Diethylamino-2benzothiazolyl sulfenamide			$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{C}=\text{S}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
	E. Zauker, L. Orthner b.p., 379, 683(1932)			
1935	N-Oxydiethylene-2-benzothiazolyl sulfenamide (Nocceler MSA)			$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{C}=\text{S}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2$
	N-Piperidine-2-benzothiazolyl sulfenamide			$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{C}=\text{S}-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{10})$
	E. Tschunkeker, H.Kohler g.p., 615, 580(1935)			
1937	N-Cyclohexyl-2-benzothiazolyl sulfenamide (Nocceler CZ)			$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{C}=\text{S}-\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_{11})$
	M.W. Harman usp., 2, 100, 692(1937)			

1932년에 와서는 Zauker등이 N-S기를 함유하는 셀 페나마이드의 遲効性を 發見한 以來 N-디에틸아미노-2-벤조티아조릴셀페나마이드(AZ), N-옥시디에틸렌-

2-벤조티아조릴셀페나마이드(MSA), N-싸이클로헥 실-2-벤조티아조릴셀페나마이드(CZ)의 特許를 取得 하였다.

3. 加黃促進劑의 取扱方法

고무用 有機配合劑를 取扱하는 경우에는 無機配合藥品과 根本的으로 다르다는 事實에 留意하여야 한다. 즉 有機促進劑는 配合量이 比較的 少量이기 때문에 고무 配合物속에서의 分散을 極力完全하게 하여야 한다. 이를 위하여는 마스터벳치法, 適當한 原料로 케이스트狀으로 하는 法, 또는 不活性充填劑로 稀釋시킨 것을 使用케 한다는 등 여러 方法이 있다.

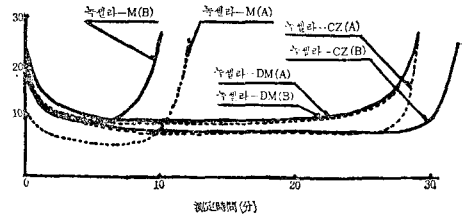
分散性的 判定法으로는 表 17에서 나타낸 바와 같이 주로 加黃物의 引張特性으로 判定하는 方法이 確實하다. 보통 有機고무藥品은 그의 使用 目的에 따라 配合工程上의 混合順序, 混合方法을 一定하게 하여야 한다. 예를 들면 素練促進劑는 黃 또는 老化防止劑가 存在하면 素練效果는 發揮되지 못한다. 또한 스코오치防止劑, 發泡劑 등 浮加順序를 달리하면 各各의 作用이 發揮되지 못하게 되므로 願하는 바 效果가 나타나지 않게 된다.

表 17 고무藥品의 分散性 判定法

- 1) 肉眼에 의한 判定
配合고무切斷面을 外觀으로부터 判定하는 方法
(예를 들면 分散이 나쁜쪽으로부터 1~10의 番號를 붙인다)
- 2) 顯微鏡에 의한 判定(ASTM D2663-69)
A法 肉眼判定法
B法 凝集塊카운트法
- 3) 트레이사에 의한 오토레이더오그래프를 利用하는 判定 (實用的이 못된다.)
- 4) 加黃體의 引張特性으로 判定(間接法)
加黃試驗片多數가 必要하며 T_B의 平均値의 不均一性으로 判定하는 方法

예를들면 그림 18에 나타낸 바와 같이 素練促進效果가 있는 녹셀라M을 素練促進劑로 使用하였을 때(A의

方法) 加黃促進效果는 素練效果 만큼 不安定하여 加黃의 컨트롤이 잘 되지 않는다.



測定時間分
그림 18 NOC 32 17 (1965)

또한 架橋劑로 쓰이는 有機過酸化物, 퀴논디옥심(GM) 등의 分解, 自然發生의 念慮가 있는 것이 있어 이들의 貯藏이나 取扱에는 特別히 注意하여야 한다. 現在에는 製造되지 않고 있으나 Cd誘導體와 같은 毒性이 있는 것도 過去에는 使用되었었다. 또 CR用 加黃促進劑인 #22도 現在 問題되고 있다.

보통 毒性이라고 하지만 表 19에 있는 여러 가지의 毒性이 있어 今後 注意할 必要가 있다.

表 19 毒性試驗

急性毒性	[LD ₅₀ 值]
腐食性毒性	[組織의 破壞]
刺戟性毒性	[炎症]
亞急性毒性	[90日間]
慢性毒性	[2年間]
發癌性	[2年間]
催奇性毒性	[胎兒]
突然變異性毒性	[遺傳因子]
神經毒性	[精神病]
其他	

또한 急性毒性의 尺度로 LD₅₀值가 使用되는데 加黃促進劑의 예를 表 20에 나타내었다.

表 20 LD₅₀ of accelerators

Chemical structure	Nocceler	mg/Kg	animal	FDA
Hexamethylenetetramine	H	200	rat	yes
Diethylthiourea	EUR	2,150	rat	yes
Diphenylguanidine	D	520	mouse	yes
Orthotolylbiguanide	BG	800	rat	none
Mercaptobenzothiazole	M	2,000	mouse	yes
Dibenzothiazylsulfide	DM	7,000	rat	yes
Zinc Mercaptobenzothiazole	MZ	5,000	rat	yes

Diethylthiocarbamoylmercaptobenzothiazole	64	6,000	rat	yes
Cyclohexylbenzothiazylsulfenamide	CZ	7,500	rat	yes
N-Oxydiethylenzothiazylsulfenamide	MSA	7,500	rat	yes
Dicyclohexylbenzothiazylsulfenamide	DZ	1,000	rat	none
Tetramethylthiuramdisulfide	TT	1,250	rat	yes
Tetraethylthiuramdisulfide	TET	2,050	R. B.	yes
Tetramethylthiurammonosulfide	TS	1,150	rat	yes
Piperidine pentamethylenedithiocarbamate	PPD	2,500	rat	yes
Zinc Dimethyldithiocarbamate	PZ	1,400	rat	yes
Zinc Diethyldithiocarbamate	EZ	2,500	rat	yes

加黃促進劑는 化成品이기 때문에 저장중에 熱, 빛, 濕氣 등에 의한 分解가 일어난다. 때문에 製造日자가 새로운 것을 使用하는 것이 無難하다.

예를들면 ZBX, PPD, EEC등은 3個月, P, SPX, ZIX 등은 6個月 以內에 使用함이 安全하다.

녹셀라CZ의 定溫加熱變化의 狀態를 그림 21에 나타내었다. 예를 들면 저장溫度 52°C에서는 5時間 以上에서는 安全하지 않으며 一年 以上 經過한 것은 使用하지 않는 것이 좋다.

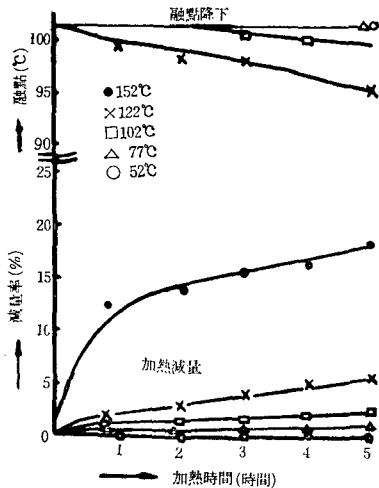


그림 21 녹셀라CZ의 定溫加熱變化

4. 加黃促進劑의 使用方法 및 分類方法

고무製品의 用途에 따라 原料고무를 선택하고 配合藥品의 종류, 量을 決定하는 段階를 一般的으로 「配合를 세우는 工程」이라고 말한다. 配合는 混練과 같은 加工工程, 加黃工程에서 定하여지는 加黃條件, 더우기 만들어진 製品의 性能 등에 重要한 影響을 주는 것이어서, 最終製品이 지니게 될 性能을 充足시킬 것과 손쉽게 나타낸다.

게 加工할 수 있을 것 및 配合單價가 싸야 한다는 것 등을 考慮하여 細心한 注意를 기울여야 한다.

加黃促進劑 使用目的은 加黃時間의 短縮, 加黃溫度의 低下이나 加黃이 빨라지면 型物製品인 경우 틀(型)속에서의 配合고무의 흐름이 나빠져서 成形不充分이 될 수 있고 또한 厚物製品에서는 加黃이 不均一하게 될 念慮가 있다. 따라서 金型에서 加黃할 때와 直接加黃할 때 등, 또는 加黃裝置에서 꺼집어 내는데 要하는 時間, 製品의 冷却速度등도 考慮하여 加黃時間에 適合한 促進劑를 選擇하여야 한다.

現今, 多量消費되는 加黃促進劑는 티아졸類, 티우람類, 구아니딘類가 中心이 되고 있다. 이 理由로는 이들만의 組合으로 量의 增減에 따라 거의 모든 고무製品을 製造할 수 있는 것이다.

年間을 통하여 同一 處方의 配合를 設定하였을 때, 季節이 바뀌는, 예를들면 初夏頃에 加工工程中, 스코오치가 생겨 作業에 混亂을 가져오는 일이 있으나 이 때에는 CZ나 MSA와 같은 遲効性促進劑를 써서 解決할 수가 있는 것이다.

이제 이들 促進劑의 特徵을 예로들면, D는 모듈러스가 높은 고무에 適合하며 M와 H의 併用은 透明고무에, TS, TT는 틀속에서의 흐름이 좋아지고, DM은 押出時 타는일이 없어 安全하며, M은 加工中 生地의 表面에 솟아나는 傾向이 있으며, 8은 平坦加黃效果가 있어 스코오치의 걱정이 없으며, PX는 自然加黃에 適合하다.

加黃促進劑를 使用함에 있어 考慮하여야 할 點은 促進劑의 特性을 잘 理解하고 適在適所에 使用하도록 하여야 한다.

加黃促進劑는 一定 溫度以上에서 活性化된다. 이 溫度를 臨界溫度라고 한다. 보통 이 溫度는 明確하지 않으며 모든 促進劑는 고무와 配合한 경우 臨界溫度 以下에서도 어느 程度 加黃能을 보이며 소위 스코오치現

이 스코오치性은 臨界溫度가 낮을수록 크며 臨界溫度가 낮은 促進劑는 주로 低溫加黃이나 自然加黃의 시멘트類, 라텍스등에 使用되던 效果를 發揮하게 된다.

最近에는 作業의 能率化와 함께 加工條件이 苛酷하여져서 스코오치防止는 重要한 問題로 되어 있다.

스코오치防止의 方法으로는 黃量의 切減, 加黃促進劑量의 減少등이 考慮되나 加黃體의 物性의 劣化가 일어나므로 그 限度가 있다.

Scorch retarder(스코오치지연제)의 使用 및 遲効性

따라서 加黃이 均一하게 된 고무를 만들려면 最適加黃에 到達한 後 物性變化가 적은 平坦效果를 나타내는 促進劑를 使用하는 것이 바람직하다.

보통 平坦效果가 큰 促進劑는 알데히드아민類, 알데히드아민類, 티아졸類 등이다.

또한 加黃促進劑는 加黃工程을 經過하는 동안 化學反應이 進行되기 때문에 加黃後에 反應系中에 남아 있는 促進劑, 또는 生成物이 阿米誘導體, 혹은 黃化合物로 因하여 老化防止效果를 나타내는 것이 많이 있다.

表 22 Critical temperature of accelerators

Name	Specific Gravity	Melting Point(°C)	Critical Temp. (°C)	Vulcanization Temp.(°C)
H	1.30	sublimate	130	145
No.8	0.95	liquid	120	130
C	1.30	145	80	125
D	1.13	144	141	138
DT	1.10	170	141	138
M	1.42	173	125	125
DM	1.45	170	130	130
MZ	1.63	200	110	125
TT	1.40	140	100	100
TS	1.35	103	105	121
PZ	2.00	245	100	100
ZIX	2.11	145	60	room temp.

促進劑의 併用이 現今 쓰여지고 있는 方法이다. 表 22에 주로 使用되는 加黃促進劑의 比重, 融點, 臨界溫度, 보통의 加黃溫度를 나타내었다.

그러나 臨界溫度는 決定的인 것은 못된다. 즉, 促進劑의 濃도가 커지면 그값이 低下하고 一般的으로 配合黃量과는 無關하다는등 嚴格한 것은 아니고 M 및 D의 併용으로 그값이 低下하기 때문에 加黃時間의 短縮이나 物性改良의 手段으로 여겨지는 것으로 생각된다.

一部の 加黃促進劑는 過加黃으로 加黃고무의 引張強度를 低下시키는 것이 있는데 促進劑에 따라서는 逆加黃(Reversion)을 일으키지 않는다. 오히려 平坦加黃(Plateau cure)의 效果를 가지고 있다.

고무는 熱의 不良導體이기 때문에 두꺼운 製品을 만들 때에는 加黃時 表面에 가까운 部分은 初期溫度가 높기 때문에 加黃이 빨리 進行되어 속까지의 完全加黃을 기다리면 表面은 過加黃이 되어 加黃溫度가 不均一하게 된다.

특히 PR, MZ 등은 老化防止目的으로 配合되는 때도 있다. 알데히드아민類, 티아졸類, 티우라類 등도 老化防止效果를 가지고 있다.

그러나 알데히드아민類, 구아니딘類 및 BZ, TP 등, 또는 CZ를 使用한 경우 加黃物을 着色시키기 때문에 白色, 鮮明白, 透明白製品에는 피하여야 한다.

着色되는 原因은 加黃時 고무表面에 솟아나와 있는 아민化合物이 日光에 쬐여서 光化學反應을 일으켜 着色되는 것으로 알려져 있다. 萬一, 變色된 化合物에 移行性이 있으면 汚染의 原因이 된다. 따라서 無着色을 目的으로 할 때에는 M, DM, MZ, MSA, 64등의 티아졸類를 主促進劑로 하고 여기에 二次促進劑로 H, TT, TET, PZ, EZ, PT등을 併用하면 된다.

各 促進劑의 加黃效果, 引張強度의 크기, 硬度, 平坦加黃效果, 耐酸化性 및 汚染性 등의 加黃物에 對한 影響을 表 23에 나타내었다.

表 23 Typical properties of accelerators

Name	Vulcanization Effect	Tensile Strength	Hardness	Plateau Effect	Antiaging	Colouring
H	Slow	Low	Low	No	No	None
No. 8	Rapid	High	Low	Yes	Yes	Colourd
C	Moderate	Low	Low	No	No	Colourd
D	Moderate	High	High	No	No	Colourd
DT	Moderate	High	High	No	No	Slightly
BC	Moderate	High	High	No	No	Slightly
M	Rapid	High	High	Yes	Yes	None
DM	Rapid	High	High	Yes	Yes	None
MZ	Rapid	High	High	Yes	Yes	None
CZ	Rapid	High	High	Yes	Yes	Slightly
MSA	Rapid	High	High	Yes	Yes	None
TT	Ultra	High	High	No	Yes	None
TS	Ultra	High	High	No	Yes	None
P	Ultra	High	High	No	No	None
PZ	Ultra	High	High	No	No	None
EZ	Ultra	High	High	No	No	None
BZ	Ultra	High	High	No	No	Slightly
PX	Ultra	High	High	No	No	None

表 24 Classification of organo-vulcanization accelerators

(A) Classification According to Chemical Structure

- | | |
|-------------------------------|------------------------------|
| a) Aldehyde-ammonia compounds | b) Aldehyde-amine compounds |
| c) Guanidine compounds | d) Thiazole compounds |
| e) Thiuramsulfide compounds | f) Dithiocarbamate compounds |
| g) Xanthate compounds | h) Thiourea compounds |

(B) Classification According to Acceleration Effect

- | | |
|--|-------------------------------------|
| a) Ultra vulcanization accelerators | b) Rapid vulcanization accelerators |
| c) Moderate vulcanization accelerators | d) Slow vulcanization accelerators |

(C) Classification According to Vulcanization Effect

- | | |
|--------------------------------|--------------------------------|
| a) Sharp curing accelerators | b) Plateau effect accelerators |
| c) Delayed action accelerators | |

(D) Classification According to Acidic and Basic Character

- | | |
|-------------------------|-----------------------|
| a) Acidic accelerators | b) Basic accelerators |
| c) Neutral accelerators | |

多種의 有機加黃促進劑를 分類整理 하므로서 理解를 增大시키도록 한 것을 다음에 적었다.

- (1) 化學的成分에 의한 分類
- (2) 加黃促進效果의 大小에 의한 分類
- (3) 加黃曲線의 形狀에 의한 分類
- (4) 酸, 鹽基에 의한 分類

化學成分에 의한 分類는 加黃促進劑를 化學적으로 研究하거나 그의 性質을 알아내는데 便利하다.

加黃促進效果의 大小에 의한 分類와 加黃曲線의 形狀에 의한 分類는 實際로 現場作業에 適合한 配合를 세우는데 便利하다.

酸, 鹽基에 의한 分類는 促進劑의 併用效果, 또는

서로의 影響을 미리 알고져 할 때에 便利하다.

化學的 成分의 分類에 關하여 Anon은 India Rubber World, 55, 190(1917)에서

- (1) 二黃化炭素附加生成物
- (2) 암모늄化合物
- (3) 아미노化合物
- (4) 피페리딘과 그의 誘導體
- (5) 퀴놀린과 그의 誘導體
- (6) 기타

의 6種으로 分類한 것이 처음이었고 以後 부터 계속해서 新規加黃促進劑가 發見되어 오늘에는 表에서 나타낸 바와 같은 分類가 이루어졌다.

(1) 알데히드-암모니아化合物

脂肪族알데히드와 암모니아의 縮合生成物로서 상당히 높은 溫度에서 加黃促進效果를 나타낸다. 種類가 적어져서 現在 녹셀라H뿐이다.

티아졸類, 티우람類와 併용으로 쓰여지며 着色性이 없는 것이 특징이다. 主된 것을 表 25에 나타내었다.

表 25 Organic accelerators

(B-1) Aldehyde-Ammonia-compounds	
Acetaldehyde-Ammonia	Nocceler AC
Hexamethylene tetramine	Nocceler H
Butylaldehyde-Ammonia	Vulkamel
Crotonaldehyde-Ammonia	Vulkaoit CT
Hydrobenzamide	Vulcazol
Hydrofuramide	Vulcazol A
Ethylchloride-Formaldehyde-Ammonia	Trimene Base

(2) 알데히드-아민化合物

脂肪族알데히드와 脂肪族 또는 芳香族아민의 縮合生成物이며 거의가 液狀 또는 樹脂狀으로 되어 있다.

거의 모두가 加黃體를 褐色 또는 黑色으로 着色한다. 平坦加黃性이 顯著하게 좋아서 耐老化性이 좋은 加黃 고무를 만든다.

이 種類도 類가 줄어 들어서 現在에는 녹셀라 8뿐이다.

表 26에 主된 것을 나타내었다.

表 26 Organic accelerators

(B-2) Aldehyde-Amine compounds	
Butylaldehyde-Dibutylamine	Nocceler 8
Acetaldehyde-Aniline	Nocceler K
Crotonaldehyde-Aniline	Cranax
Formaldehyde-Ethylamine	Vulcaid 777b

Anhydroformaldehyde-Aniline	Formaniline
-----------------------------	-------------

(3) 구아니딘化合物

高모듈러스 加黃고무용이며 直接 증기 加黃이 可能하나 着色性이 있으며 平坦性, 耐老化性은 없다. 單獨使用의 경우는 거의 없고 티아졸이나 티우람과의 併용으로 鹽基性 促進劑의 代表的인 것이다.

表 27에 主된 것을 나타내었다.

表 27 Organic accelerators

(B-3) Guanidine compounds	
Diphenylguanidine	Nocceler D
N,N'-Di-ortho-tolylguanidine	Nocceler DT
Ortho-tolylbiguanide	Nocceler BG
Di-ortho-tolylguanidine-dicatecholborate	Nocceler PR
N,N',N''-Triphenylguanidine	Vulcafor TPG
Diphenylguanidine-phthalate	Guantal
N-phenyl N'-ortho-tolylguanidine	POTG
Phenyl-tolyl-xylylguanidine	PTX

(4) 티오尿素化合物

스코오치性이 强하고 主로 二次 促進劑로 使用되고 있다. CR用 加黃促進劑로는 TMU EUR이 있다.

表 28에 主要品目を 나타내었다.

表 28 Organic accelerators

(B-4) Thiourea compounds	
Diphenylthiourea	Nocceler C
Di-ortho-tolylthiourea	Nocceler DOTU
Diethylthiourea	Nocceler EUR
Trimethylthiourea	Nocceler TMU
Dibutylthiourea	Pennzone B
Dimethyl-ethylthiourea	Thiate B
Tetramethylthiourea	NA-101

(5) 티아졸化合物

이系の 促進劑는 比較的 平坦한 加黃을 하며 加黃고무의 耐老化性을 좋게 한다. 또한 引張強度나 모듈러스가 높다는 등 많은 利點을 가지고 있어 現在 가장 廣範圍하게 使用되고 있다. 녹셀라M은 酸性促進劑의 代表的인 것이다.

셀펜아마이드의 効果는 CZ < NS < MSA < PSA < DZ의 順이다.

表 29에 主要品目を 紹介하였다.

表 29 Organic accelerators

(B-5) Thiazole compounde	
2-Mercaptobenzothiazole	Nocceler M
Dibenzothiazyl disulfide	Nocceler DM
4-Morpholinyl benzothiazyl disulfide	Nocceler MDB
N-Cyclohexyl-benzothiazyl sulphenamide	Nocceler CZ
N-Oxydiethylene-benzothiazyl sulphenamide	Nocceler MSA
N,N'-Dicyclohexyl-benzothiazyl sulphenamide	Nocceler DZ
N,N'-Diethyl-benzothiazyl sulphenamide	Vulkacit AZ
N-tert-butyl Benzothiazyl sulphenamide	Santocure NS
N,N'-Diethylthiocarbamoyl mercaptobenzothiazole	Nocceler 64
2,4-Dinitrophenyl mercaptobenzothiazole	Nocceler DBM
Cyclohexylamine salt of mercaptobenzothiazole	Nocceler M-60
Zinc mercaptobenzothiazole	Nocceler MZ
Copper mercaptobenzothiazole	Nocceler MCU
Sodium mercaptobenzothiazole	Picnoc 1
1,3-Bis(benzothiazyl mercaptomethyl) urea	El-Sixty
2-Benzothiazyl thiobenzoate	Ureca C

(6) 티우라실파이드化合物

스코오치성이 크나引張強度, 모둘러스가 큰 加黃고무를 만든다. 單獨으로는 흔히 使用되지 않으며 티아졸의 二次促進劑로 使用되는 일이 많다.

二黃化合物, 多黃化合物은 無黃加黃劑가 되고 특히 TT에 의한 加黃고무는 耐熱성이 좋다.

表 30에 主要品目を 나타내었다.

表 30 Organic accelerators

(B-6) Thiuramsulphide compounds	
Tetramethyl-thiuram disulphide	Nocceler TT
Tetraethyl-thiuram disulphide	Nocceler TET
Tetrabutyl-thiuram disulphide	Nocceler TBT
Dipentamethylene-thiuram disulphide	Robac PTD
Dipentamethylene-thiuram	

tetrasulphide	Nocceler TRA
Dipentamethylene-thiuram	
hexasulphide	Tetron A
Dimethyl-diphenyl-thiuram disulphide	Vulkacit J
Tetramethyl-thiuram monosulphide	Nocceler TS
Tetrabutyl-thiuram monosulphide	Pentex
Dipentamethylene-thiuram monosulphide	Robac PTM

(7) 디티오카바메이트化合物

分子構造上 二次아민 및 金屬의 종류에 따라 많은 種類가 있다.

促進力은 대단히 強하고 티아졸과 併用하거나 自然加黃用으로 使用된다.

表 31에 主要品目を 紹介하였다.

表 31 Organic Accelerators

(B-7) Dithiocarbamate compounds	
Sodium dimethyldithiocarbamate	Nocceler S
Sodium diethyldithiocarbamate	Nocceler SDC
Sodium di-n-butyl-dithiocarbamate	Nocceler TP
Zinc dimethyldithiocarbamate	Nocceler PZ
Zinc diethyldithiocarbamate	Nocceler EZ
Zinc di-n-butyl-dithiocarbamate	Nocceler BZ
Zinc N-ethylphenyldithiocarbamate	Nocceler PX
Zinc N-pentamethylenedithiocarbamate	Nocceler ZP
Zinc dibenzyl-dithiocarbamate	Robac ZBED
Zinc dimethyl-pentamethylene-dithiocarbamate	Robac ZL
Zinc pentamethylenedithiocarbamate piperidine complex	Robac ZPDX
Zinc dibutyl-dithiocarbamate dibutylamine complex	Robac ZBUDX
Piperidium pentamethylene-dithiocarbamate	Nocceler PPD
Pipecoline methyl-pentamethylene-dithiocarbamate	Nocceler P
Dimethylammonium-dimethyl-dithiocarbamate	Pennac DDD
Diethylammonium-diethyl-dithiocarbamate	Vulcafor DDCN
Dibutylammonium-dibutyl-dithiocarbamate	Robac DBUD

2, 4-Dinitrophenyl dimethyl-dithiocarbamate	Safex
Copper dimethyldithiocarbamate	Nocceler TTCU
Ferric dimethyldithiocarbamate	Nocceler TFFE
Tellurium diethyldithiocarbamate	Nocceler TTTE

(8) 잔테이트化合物

디티오카바메이트系 促進劑보다 促進力이 强하 거 의 모두 自然加黃用 고무湖料에 使用된다.

表 32에 主要品目を 나타내었다.

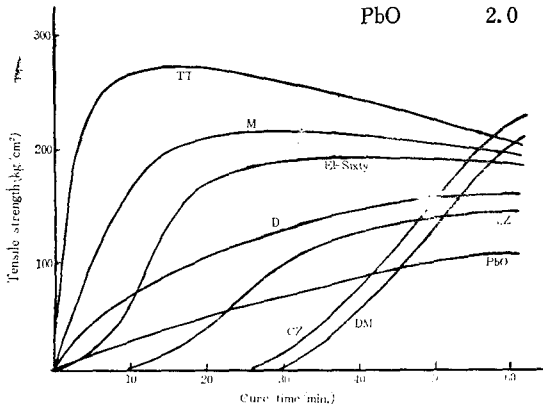
表 32 Organic accelerators

(B-8) Xanthate compounds .	
Zinc ethyl xanthate	Eveite XZ
Zinc isopropyl xanthate	Nocceler ZIX
Sodium isopropyl xanthate	Nocceler SPX
Potassium isopropyl xanthate	Enax
Zinc butyl xanthate	Nocceler ZBX
Butylxanthic disulphide	CPB

모든 加黃促進劑는 活性化의 大小에 따라 여러 種類 의 加黃促進效果를 나타낸다.

그림 32에 天然고무에 對한 各種 加黃促進劑의 加黃 曲線을 나타내었다.

Recipe	Accelerators
RSS 100	CZ 0.5
Zinc oxide 5	DM 0.8
CaCO ₃ 60	TT 0.12
	M 0.8
Stearic acid 0.75	El-Sixty 0.8
Sulfur 2.5	D 1.0
20 psi. cure	MZ 0.8
	PbO 2.0

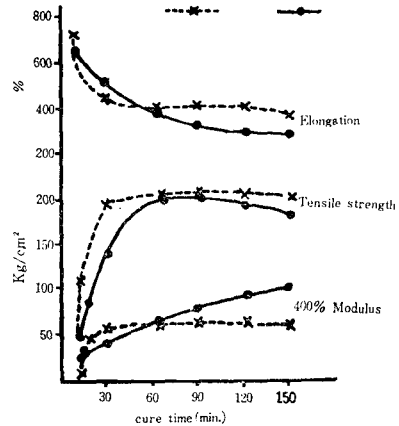


加黃促進劑 TS의 最適濃度가 0.35phr이며 마찬가지로의 促進效果를 나타내는 M의 濃度는 實驗的으로 1.50 phr임이 明白히 되었다.

두 加黃促進劑의 SER에 對한 加黃曲線을 表 33에 나타냈다.

表 33 Properties of vulcanizates by Nocceler TS and M

	Recipe	
SBR	100	100
Carbon black	50	50
Stearic acid	2	2
Softener	5	5
Zinc oxide	5	5
Sulfur	2	2
Nocceler TS	0.35	-
Nocceler M	-	1.50
Vulcanization temperature at 145°C		



加黃促進劑의 效果의 大小에 의한 分類는 使用量의 等價點의 決定이 困難하다는 것, 다른 配合劑의 影響을 考慮하여야 한다는點, 여러 溫度에서의 加黃速度를 決定하기가 困難하다는點등의 理由 때문에 全面的으로 滿足할 만한 分類法이라고 할 수는 없다.

보통 加黃促進劑는 그의 使用量이 增加할 수록 加黃速度는 빨라지며 스크오치性도 빨라지는 것이 거의 모든 傾向이지만 實際配合技術上의 立場에서는 加黃促進劑의 概略의 促進力의 大小를 알고 있으면 大端히 便利하다.

그리하여 純고무配合에서 配合量이 同一하다고 할 때의 促進力의 大小를 定하여 促進力이 작은 順으로 弱

促進劑, 中庸促進劑, 強促進劑, 超促進劑가 되며 그들의 基本的인 傾向을 나타낸 그림을 **그림 34**에 나타내었다.

表 35에는 促進效果에 對한 分類를 나타내었다.

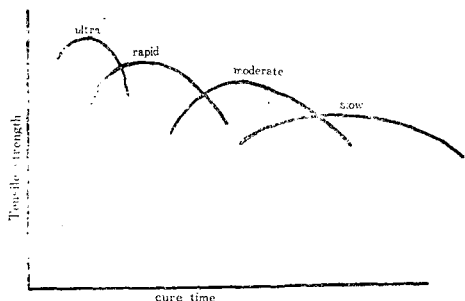


그림 34 Typical vulcanization curves according to acceleration effect

表 35 Classification according to acceleration effect

- a) Ultra vulcanization accelerators
TT, TET, TBT, TS, TRA, PPD, P, PZ, EZ, BZ, PX, S, SDC, TP, TTCU, TTFE, ZBX, EP-10, EP-20, EP-30, EP-40, EP-50.
- b) Rapid vulcanization accelerators
8, M, DM, MZ, M-60, 64, MDB, CZ, MSA, DZ, EP-60, F, MIX-1, MIX-2, MIX-3.
- c) Moderate vulcanization accelerators
C, D, DT, BG, DBM.
- d) Slow vulcanization accelerators
H, AC, K.

a)의 超促進劑에 屬하는 것은 티우람類, 디티오카바메이트類, 잔테이트類 등이며 促進力은 가장 큰 便이고 스크오치性도 크기 때문에 一般的인 用途의 것은 없으며 主로 低溫 또는 常溫에서 加黃하는 고무製品, 例를들면 고무引布, 라텍스製品, 고무糊料 등에 使用된다.

超促進劑의 使用量이 0.3phr을 넘으면 반드시 스크오치를 일으킬 危險性이 있기 때문에 使用上 注意할 必要가 있어, 이때에는 黃과 促進劑를 別途로 各各 配合한 2個의 맷치를 만들어 加黃直前에 兩맷치를 合하여 混練하는 分割配合法을 쓰면 스크오치의 危險性을 回避 할 수가 있다.

b)의 強促進劑에는 알데히드-아민類, 티아졸類, 및 MIX類가 있어 一般用으로 가장 널리 使用되고 있다.

스크오치를 일으키기 쉬운 것이 含有되어 있기 때문에 그의 對策을 생각할 必要가 있으며 併用하는 것이 보통이다.

c)의 中庸促進劑에는 티오尿素類, 구아니딘類가 包含된다.

거의 모두의 경우 티아졸類와 併用한다.

d)의 弱促進劑에는 알데히드-암모니아類, 알데히드-아닐린(녹셀라K)가 包含된다. 單獨으로는 使用되지 않으며 티아졸類와 併用하는 것이 보통이다.

보통 一般的인 加黃溫度에서 加黃促進劑의 品種에 따라 三種類의 加黃曲線을 그릴 수가 있다.

이들의 曲線은 스크오치時間, 加黃時間, 平坦時間, 逆加黃時間으로 成立되나 各部의 時間의 大小에 따라 曲線의 形狀이 定하여진다.

그림 36에 加黃曲線의 例를 나타내었다.

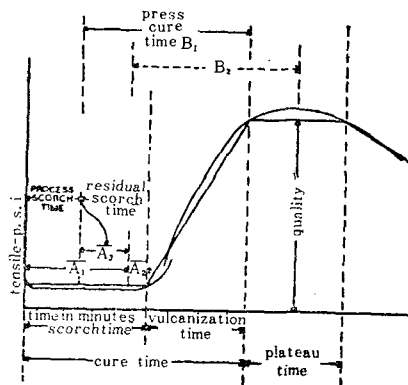


그림 36

三種의 加黃曲線의 基本圖를 **그림 37**에 나타내었다.

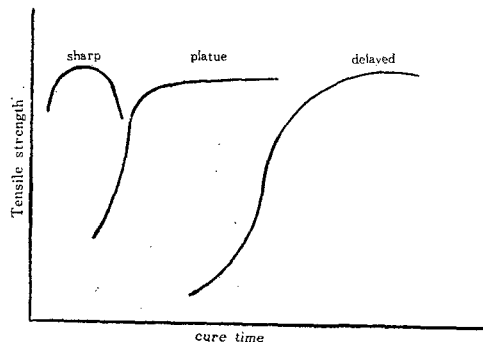


그림 37 Typical vulcanization curves according to vulcanization effect

그림 37에서 山型曲線의 경우는 스크오치時間, 加黃時間, 平坦時間, 逆加黃(Reversion)時間이 모두 짧다.

平坦加黃型은 스크오치時間, 加黃時間이 짧으나 平坦時間과 逆加黃時間은 둘다 길다.

遲効性型은 加黃時間이 짧고 스크오치時間, 平坦時間, 逆加黃이 모두 길다.

山型加黃曲線은 加黃時間이 길어지면 過加黃되어 耐老化性이 나빠지므로 加黃作業時 最適加黃時間을 正確히 지키도록 注意하여야 한다. 여기에 屬하는 促進劑에는 알데히드-암모니아類, 티우람類, 구아니딘類, 디티오카바메이트類 및 잔테이트類가 있다.

平坦 加黃曲線型은 過加黃의 念慮가 없기 때문에 加黃作業이 쉬운편이며 耐老化性도 좋다. 두꺼운 製品을 만드는데 適合하다. 알데히드-아민類, 티아졸類는 여기에 屬한다.

遲効性加黃曲線型은 스크오치의 危險性을 排除하기 爲 考案된 強促進劑이므로 加工上 가장 安全하다.

CZ, MSA, DZ와 같은 쉘펜아마이드, DM, 64 등이 여기에 屬한다.

平坦型에 上型을 併用한 경우는 山型으로 되는 것이 보통이다.

表 38에 加黃曲線型에 의한 促進劑의 分類를 나타낸다.

加黃促進劑效果는 그의 鹽基性에 基因하는 수가 많고 모두 木核的 性質을 가지고 있다. 그러나 加黃促進劑에는 OH基를 放出하는 式의 分離型의 것은 없고 付加型의 것이 全部이다.

表 38 Classification according to vulcanization effect

- a) Sharp curing accelerators
H, C, EUR, TMU, D, DT, BG, PR, TT, TET, TBT, TS, TRA, PPD, P, PZ, EZ, BZ, PX, S, SDC, TP, TTCU, TTFE, TTTE, ZBX, ZIX.
- b) Platue effect accelerators
8, M, DM, MZ, DBM, M-60, 64, MDB.
- c) Delayed action accelerators
DM, CZ, MSA, DZ.

2-메르캅토벤조티아졸은 싸이클렉실아민과 反應하여 鹽을 形成하며 녹셀라 M-60이란 商品名으로 라텍스用 加黃促進劑가 된다. 따라서 2-메르캅토벤조티아졸은 酸性促進劑라 할 수 있다.

또한 디티오카바메이트도 마찬가지로 아민과 鹽을 만들며 녹셀라 P, PPD등으로 라텍스用 加黃促進劑가

된다.

보통 메르캅벤조티아졸類, 全屬디티오카바메이트類, 티우람셀라이드類 및 잔테이트類는 酸性加黃促進劑이다.

한편 디-오도-톨릴구아니딘과 酸인 디카테콜보레이트와는 鹽을 形成하여 녹셀라 PR로서 CR用 加黃促進劑에 使用된다. 따라서 구아니딘類인 D, DT, BG 및 아민에 屬하는 녹셀라H, 8등은 鹽基性 加黃促進劑이다 故로 鹽으로 中和된 M-60, P, PPD 및 PR 등은 中性促進劑이다.

또한 CZ, MSA, DZ와 같은 쉘펜아마이드 등도 中性促進劑이다.

酸性, 鹽基性에 의한 加黃促進劑의 分類를 表 39에 나타내었다.

表 39 Classification according to acidic and basic character

- a) Acidic accele ators
M, DM, MZ, DBM, 64, MDB, TT, TET, TBT, TS, TRA, PZ, EZ, BZ, PX, S, SDC, TP, TTCU, TTFE, TTTE, ZBX, ZIX.
- b) Aasic accelerators
H, 8, D, DT, BG.
- c) Neutral accelerators
CZ, MSA, DZ, M-60, PPD, P, PR.

有機加黃促進劑를 그들의 特性에 따라 잘 使用하면 充分한 效果를 얻을 수 있으나 二種 또는 三種을 併用 하므로서 單獨使用時보다 더 좋은 效果를 나타내는 경우가 있다.

이와같은 理由로 이 效果를 노리는 實用配合이 盛行되고 있다. 또한 F, MIX, 1, 2, 3 등과 같이 使用이 容易하게 이미 混合된 促進劑도 있다.

促進劑를 併用하는 예에서 主動的으로 支配的인 促進劑를 가지고 作用하는 促進劑를 一次促進劑라고 하며 주로 티아졸類가 여기에 屬한다. 이에 對하여 補助的인 役割을 하는 促進劑를 二次促進劑라고 한다.

DM-EZ와 같은 酸性끼리의 組合으로 된 것은 스크오치時間은 相當平均이 되고 모듈러는 적으며 伸張率은 커지기 때문에 軟한 耐熱性인 加黃고무가 얻어진 다.

CZ-MSA의 中性끼리의 組合에서는 모두 相加平均值를 나타낸다.

8-D의 鹽基性끼리에서는 스크오치性, 着色性등에서 長點이 없음으로 거의 利用되지 않는다.

TS-CZ와 같은 賣性和 中性에서는 耐熱性和 靛性質(set)을 改善한다.

D-MSA의 中性-鹽基性에서는 加黃開始가 빨라지며, 또한 H는 CZ나 MSA등 셀렌아마이드의 貯藏安全劑로 作用한다.

모든 MIX系促進劑에 相當하는 酸性和 鹽基性的 組合에서는 促進劑는 相互活性化된다. 利點으로는 다음과 같은 것들이 있다.

- (1) 促進劑의 使用總量을 減少시킨다.
- (2) 加黃時間의 短縮이 可能
- (3) 低溫加黃可能
- (4) Ts, Md, Hd, 耐摩耗性등이 커진다.
- (5) 耐老化性의 改良
- (6) 加黃開始가 빨라 形態不良을 내지 않는다.

缺點으로는

- (1) 스크오치가 빨라진다.
- (2) 平坦性이 없어진다.
- (3) 두꺼운 製品의 加黃調節이 어려워진다.

이들 4種의 分類法에 따라 各各의 加黃促進劑의 所屬을 밝히므로서 促進劑로서의 作用, 使用法에 關하여 잘 納得이 있을 것으로 생각된다.

5. 새로운 加黃促進劑

스크오치를 일으키기 쉬운 鹽基性파네스블랙이 使用됨에 따라 우수한 物理的性質의 加黃고무를 만들기 위하여 벤조티아졸릴 셀렌아마이드의 需要가 急激히 增加하고 있다. 또한 스틸코오드接着用의 配合加黃促進劑로는 없어서는 안될 品目이 되었다.

各種合成고무의 出現으로 配合技術 또는 블랜드고무의 加黃등의 開發이 이루어져서 既存促進劑의 併用配合 뿐만 아니라 셀렌아마이드 그 自體의 改良이 이루어지고 있으며 最近의 傾向으로는 非對稱아민이 使用되고 있다. 이 理由는 大體로 프라이어머리아민의 셀렌아마이드 보다는 세컨다리아민 쪽이 遲效性을 나타내는 것으로 생각되고 있다.

加黃速度가 다른 複數의 고무블랜드의 加黃인 경우 加黃體物性의 低下를 防止하는 하나의 手段으로는 雙方의 原料고무에 對한 溶解度를 合하면 된다.

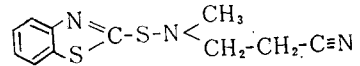
表 40에 主된 것을 나타내었다.

또 置換基에 不飽和基를 가지게하여 原料고무와의 分散을 增대하는 또하나의 手段이 될 것이다.

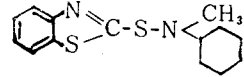
表 41에 不飽和基를 含有하는 벤조티아졸릴셀렌아마이드의 主된 것을 나타내었다.

表 40 Benzothiazoyl sulfenamides of unbalanced II-ry amine

USP., 3,190,942(1965)



FR.P., 2,037,001(1970)



G.P., 2,056,762(1971)

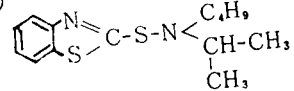
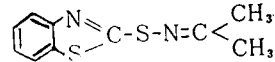
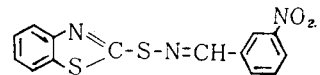


表 41 Benzothiazoyl sulfenamides of unsaturated amine

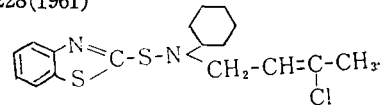
USP., 2,959,573(1960)



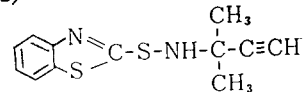
USP., 2,986,554(1961)



USP., 2,992,228(1961)



USP., 3,020,287(1962)

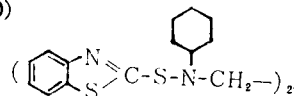


DM은 1分子中에 벤조티아졸릴기가 2分子 含有되어 있어 M보다 스크오치性을 상당히 改善하였다. 따라서 加黃開始, 遲效性등을 考慮하여 2作用基化合物로 벤조티아졸릴을 2分子結合시킨 構造의 비스벤조티아졸릴 化合物이 檢討되고 있다.

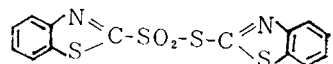
表 42에 主된 것을 나타내었다.

表 42 Bisbenzothiazolyl-thioderivatives

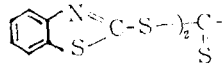
USP., 2,930,824(1960)



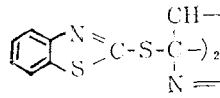
J.Soc.Rub.Ind., Japan,35 171(1962)



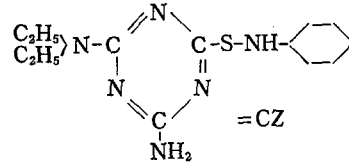
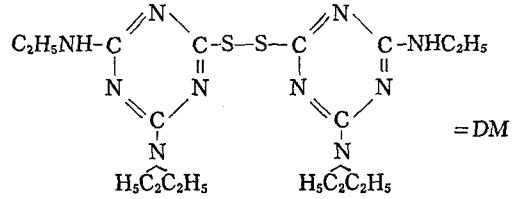
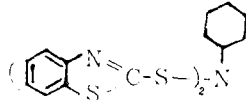
日特公 39-14051



USP., 3, 161, 639(1964)



G.P., 2, 104, 288(1971)



R.C.T., 43 1194(1970)

MSA와 黃의 等몰配合 및 디모르폴린 디설파이드(블록 R)와 DM의 等몰 配合에서는 化學量的으로 同一하나 加黃舉動은 다르다. 그래서 相加平均的인 化學構造인 2-(모르폴리노디티오)-벤조티아졸(녹셀라 MDB)을 使用하였더니 R-DM 併用과 類似한 結果가 나타났다.

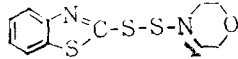
近年, 無黃加黃劑로서 티오셀펜아마이드의 有用性이 높아지고 있다.

이들의 代表例를 表 43에 나타내었다.

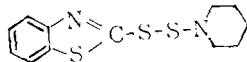
表 43 Dithiobenzothiazoyl derivatives

(Nocceler MDB)

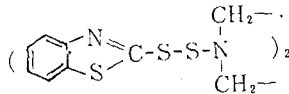
B.P., 849, 050(1960)



USP., 3, 118, 863(1964)



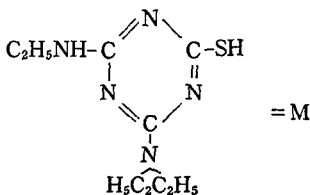
G.P., 2, 115, 294(1972)



아미노메르캅토 트리아진系의 加黃促進劑는 바이에르社와 共同으로 테구사社에 의하여 開發되었다. 이들 系列中 加黃舉動에 있어서 메르캅탄系는 M에 相當하고 디설파이드系의 것은 DM에 相當하며 셀펜아마이드系의 것은 遲效性이 있어 벤조티아졸系에 對比하고 있다. 그러나 發熱性이 적어 逆加黃(reversion)도 적고 遲效性이 크나 加黃開始가 늦어 다른 促進劑와 併用할 必要가 있다.

代表的인 것을 表 44에 나타내었다.

表 44 Triazine derivatives



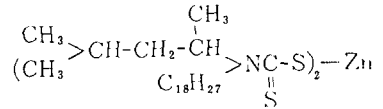
EPDM과 다른 디엔系 고무와의 블랜드의 共加黃의 경우에 雙方의 原料고무에 適當하게 溶解될 수 있는 長鎖 알킬디티오카바메이트가 檢討되었다.

代表的인 化合物을 表 45에 나타내었다. 또한 여러 가지의 舍隣디티오카바메이트도 加黃促進效果가 있음을 알게 되었다.

이의 代表的인 化合物을 表 46에 나타내었다.

表 45 Zinc dithiocarbamate of long chain alkyl

As vulcanization accelerators for EPDM-dien rubber blend



R.C.T., 44 1065(1971)

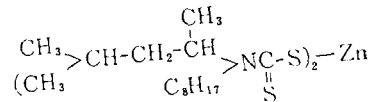
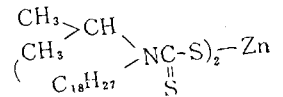
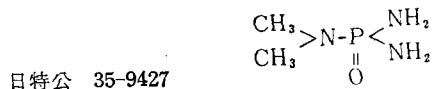
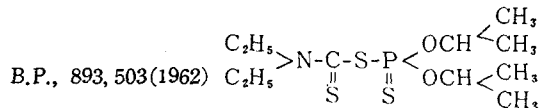


表 46 Phosphate derivatives as organic accelerator

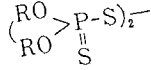


日特公 35-9427

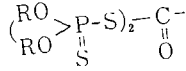


B.P., 893, 503(1962)

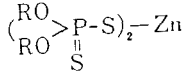
B.P., 894, 098(1962)



特公昭 51-23537



特開昭 52-40549



디티오카바믹셀펜아마이드는 벤조티아졸릴셀펜아마이드보다 強力한 促進效果가 있다. 또한 모르폴린誘導體는, 從來의 셀펜아마이드보다도 遲效性이 크며 큐아 라이트18(Cure Rite 18)로 市販되고 있는 品種이다. 티오셀폰아마이드는 스코오치遲延劑로 벤조티아졸릴 셀펜아마이드와 併用하여 遲効性を 增加시키고 있다.

포스피노티오일 아미노셀파이드는 벤조티아졸릴 셀펜아마이드에 比하여 加黃遲効性은 길지만 弱加黃促進劑에 相當한다. 그러나 셀펜아마이드나 DM과의 併用

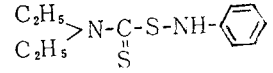
은 平坦加黃性を 增加하고 加黃時間을 短縮시킨다. 또 폴리에스테르 코오드에 對하여 耐熱劣化를 防止하는 作用도 지니고 있다.

表 47에 例를 들었다.

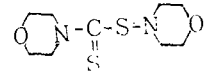
表 47 Thiocarbamoyl sulfenamide

India Rub. World, 123(2) 181(1950)

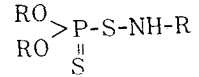
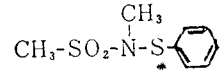
R.C.T., 35 644(1962)



R.C.T., 47 79(1974)



USP., 4, 065, 443(1977)



＝ 토 막 소 식 ＝

새로운 熱可塑性 알로이(thermoplastic alloy) 또는 폴리블렌드(polyblend)라 命名되는 樹脂가 美國의 플라스틱工業에서 脚光을 받고 있는 主要部分으로 登場하고 있다.

1978年度 基準, 고무와 改質된 폴리스티렌을 除外한 熱可塑性 알로이의 消費量은 약 700MM 파운드인데, 이는 260억파운드의 熱可塑性 樹脂 生産중에 3%以上 占有하는 셈이다. 1983년에는 13% 增加한 13억파운드에 달할 것으로 R.M. Kossoff & Associates Inc.가 The Future for Plastic Alloys 라는 研究調查報告書에서 推定하고 있다(表 參考).

向後 10年, 特殊樹脂의 混合 뿐만 아니라 高性能의 樹脂를 基盤으로 한 알로이는 큰 發展을 할 것으로 推定하고 있는데, 最近 商品化한 樹脂를 보면 아세탈 알로이, 폴리우레탄, 폴리아릴레이트(polyarylate), 아크릴, 플루오르카아본, 폴리프로필렌 등이다.

한편 熱硬化性 알로이는 에폭시와 니트릴로 構成된 알로이, 에폭시와 폴리술폰 및 케놀系 니트릴 등인데, 量的으로는 20~30백만 파운드의 少量에 不過하나 向後 航空機, 工業, 機械 및 關聯 使用處에서 高性能의 規定이 確立되면 이들의 販賣는 加速化될 것으로 보인다.

熱可塑性 알로이 製造業體는 代表的으로 General, Electric, du Pont, Allied Chemical, Borg-Warner, Schulman, Hoechst, Bayer, Teijin, Mitsubishi 등으로 會社相互間의 技術紛爭을 막기 위하여, 特許등에 關心을 기울이고 있다.

表. 美國의 熱可塑性 알로이의 消費展望(78~83)

單位: 백만파운드

	1978	1983
大量 消費		
고무로 改質된 폴리스티렌	2,033	2,913
中量 消費		
Noryl, ABS, PVC	508	910
少量 消費		
나일론, PBT, PE, PP		
熱可塑性 彈性體	163	299
極少量 消費		
아세탈	14	40
폴리카르보네이트		
폴리술폰, 其他		
	2,718	4,162

資料: R.M. Kossoff & Assoc., Inc.