

스코오치 防止劑

山 本 隆 造*

1. 서 론

加黃促進劑는 보통 일정온도 이상에서 急激히 促進 效果를 發揮하게 된다.

이 溫度를 臨界溫度라고 한다. 그런데 臨界溫度가 不明確한 促進劑가 많으며 고무에 配合하였을 때 臨界溫

度 以下에서도 서서히 加黃이 進行된다. 즉 스코오치 라는 現象을 나타나게 된다.

예를 들면 表 1은 文獻에 나타나 있는 모든 加黃促進劑의 臨界溫度이며 이들 促進劑를 各各 다른 加黃溫度로 加黃하였을 때에 臨界溫度가 높을 수록 最適加黃點에 到達하는 時間의 差가 서로 다르다는 것을 나타 내고 있다.

表 1. Effect of Accelerators on pre-vulcanization of NR mixtures

	Time Elapsed Prior to Vulcanization Min.			Critical Temperature (°C)
	At 100°C	At 120°C	At 140°C	
Isopropyl Xanthate	4.5	2.5	1.5	60
Piperidine Pentamethylene Dithiocarbamate	5.0	3.0	2.5	—
Zinc Diethyldithiocarbamate	9.0	4.5	3.5	—
Tetramethylthiuram Disulfide	31.0	9.0	3.5	100
Mercaptobenzothiazole	31.0	10.0	5.0	125
Diphenylguanidine	40.0	9.0	5.0	141
Hexamethylene Tetramine	37.0	15.0	7.5	130
Aldehyde-Ammonia	45.0	11.0	7.0	—
Dibenzothiazolyl Disulfide	60.0	40.0	7.5	130

G.A. Blokh; Organic Accelerators in the Vulcanization of Rubber p. 349 (1968)

즉, isopropyl xanthate(ZIX)는 加黃時間이 100°C에서는 4.5분이며, 140°C까지 上昇시키면 1.5분인데 比하여 tetramethylthiuram disulfide(TT)는 100°C에서 31분이며, 140°C에서는 3.5분으로 低溫에서의 加黃이 대단히 늦은 것으로 나타나 있다.

Dibenzothiazolyl disulfide(DM)에 關하여는 60分, 7.5分으로 그의 폭이 더욱 커지며 DM은 ZIX에 比하여 相當히 큰 스코오치 防止效果를 가지고 있다.

스코오치 現象을 보다 깊이 定義하면 다음과 같다. 즉, 여러가지 配合劑를 混合한 다음, 混練作業中, 칼렌더作業中, 押出作業中등의 加黃成型에 이르기까지의 作業中, 또는 混練生地의 貯藏中에 部分的으로 또는

* 日本 大內新興化學工業株式會社 大阪出張所 所長 工學博士

全面的으로 약간의 加黃이 일어나 可塑性이 줄어들고 彈性이 생키며 시이트의 表面이 울퉁불퉁 하여져서 다음의 作業工程이 困難하여지는 現象을 말한다. 이 스코오치 現象은 加黃促進劑의 種類나 處理될 때에 받는 溫度와 關係가 있다.

보통의 고무配合에서는 이 스코오치 現象이 여러가지의 害를 가져오기 때문에 加黃溫度 以下에서는 加黃을 停止시키고 加黃溫度로 加熟될 때에 加黃이 圓滑하게 이루어지게끔 하면 되는 셈이다.

스코오치를 防止하기 위하여는 現在 表 2에 나타낸 바와 같은 方法이 쓰여지고 있다.

表 2. 스코오치의 防止法

1. 配合고무 生地를 冷所에 놓아둔다.
2. 配合고무의 粘度를 低下시킨다.
3. 配合黃 및 促進劑量을 減少시킨다.
4. 遲効性 加黃促進劑를 使用한다.
5. 스코오치 防止劑를 配合한다.

즉, 1.은 混練時에 發生한 發熱狀態가 完全하게 發散되지 않은채 저장되면 蓄熱되어 스코오치를 일으키므로 고무生地를 冷所에 띄 놓으면 熱이 完全히 發散되어 스코오치를 防止할 수 있다. 그러나 大量生産 時에는 別途의 設備가 必要하다.

2.의 粘度를 低下시키는 方法은 混練時의 發熱을 어느程度 減少시킬 수가 있기 때문이다. 그러나 極端의 으로는 物性의 低下가 招來된다거나 混練時의 에너지 損失이 생키게 된다.

3.의 경우는 加黃系 配合劑의 減量으로 스코오치를 막을 수 있다. 그러나 架橋密度의 低下로 物性低下의 念慮가 있다.

4.의 遲効性 加黃促進劑를 使用하므로써 스코오치를 抑制할 수가 있다.

現在 遲効性 加黃促進劑는, DM, CZ, NS, MSA, DZ 등 品種도 많아 졌지만 보통 遲効性이 큰 것일수록 값이 높아지며 加黃特性도 달라지므로 加黃工程, 加黃體物性 등을 잘 생각하여 適合한 것을 골라서 使用 하여야 한다.

5.의 스코오치 防止劑를 使用하는 경우 이 防止劑의 價格, 加黃條件, 可塑性 등을 잘 생각하여 쓰도록 하여야 한다.

以上과 같은 長點과 缺點이 있으며 實際 使用의 경우 이들의 併用技術이 노하우가 되어 있으므로 現場에서의 使用에 있어서 이 點을 考慮 하여야 할 것이다.

2. 黃一加黃用 스코오치 防止劑의 種類

스코오치를 防止할 目的으로 使用되는 有機 配合劑를 스코오치 防止劑라고 말한다. 또는 스코오치리타더(早期加黃 防止劑)라고도 불리운다.

이경우 當然히 스코오치를 防止할지라도 正規의 加黃進行 工程을 阻害하지 않는 것이 理想的이다.

表 3에 天然고무, SBR, NBR과 같은 디엔系 고무의 黃一加黃時의 스코오치 防止劑로서 現在 市販되고 있는 種類를 나타 내었다.

表 3. Scorch Retarders(I)

A. Sulfur Vulcanization for diene Rubbers

a. Organic Acid

1. Phthalic Anhydride(Sconoc No.5)
2. Salicylic Acid(Retarder W)
3. Acetyl Salicylic Acid(Retarder ASA)
4. Benzoic Acid(Retarder BA)
5. Malic Acid

6. Terpene-Resin Acid Blend(Turgum S)

b. Nitroso Compound

N-Nitroso Diphenylamine(Sconoc)

c. Sulfenamide Compounds

1. N-(Cyclohexylthio) Phthalimide(Santogard PVI)
2. Sulfoneamide Compound(Vulkalent E)

이들의 스코오치 防止劑는 그의 作用으로 보아 有機酸, 니트로소化合物, 설펜아미드化合物의 3種類로 分類할 수가 있다.

有機酸系 스코오치 防止劑의 代表例로서는 프탈酸無水物이 있으나 이것은 結晶性이기 때문에 잘 分散되도록 界面活性劑로 表面 處理를 하거나 웨이스트 狀으로 加工하여 混練이 손쉽게 되도록 하였으며, 날려서 皮膚에 다아므로 하여 炎症 또는 기타의 障害가 일어나지 않도록 하였다.

이와 같이 加工된 푸탈酸은 디엔系 고무의 黃一加黃에 使用되며 모든 加黃促進劑의 스코오치를 防止하고 作業 安定性을 增大 시킨다. 特히 鹽基性 加黃促進劑를 使用하는 경우에 効果적이다. 불름하지 않으며 非汚染性이며 白色, 淡色製品등 모든 製品 製造에 使用할 수가 있다.

니트로소化合物系 스코오치 防止劑의 代表例로는 N-니트로소디페닐아민이 있으며 이것은 發癌性이 없는

것으로 알려진 것의 하나로서 天然고무, IR, BR, SBR 등 푸탈酸無水物과 마찬가지로 디엔系고무의 黃一加黃에 使用되며 모든 加黃促進劑의 스크오치를 防止한다.

加工中에는 良好한 遲延作用을 나타내며 加黃溫度에서는 고무의 加黃反應을 거의 阻害하지 않는다. 또한 分散性이 좋고 약간의 素練促進力도 있으며 加黃고무의 耐屈曲性을 改良시킨다. 다만 어느 程度의 汚染性이 있다.

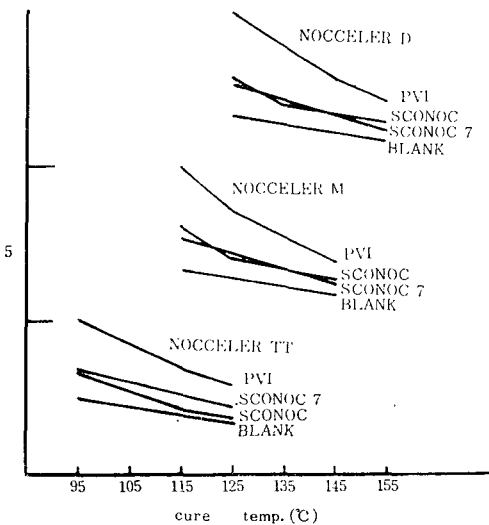
셀렌아미드系 化合物의 스크오치 防止劑의 代表例로는 N-(시클로헥실티오)프탈이미드가 있으며 이것은 가장 強力한 스크오치 防止劑로서 特히 셀렌아미드系 또는 티아졸系 促進劑에 作用하여 加工安定性的 調整이 可能하다.

加黃特性이나 加黃體 物性에 影響을 미치지 않으며 發泡性, 汚染性도 없다. 또한 未加黃 生地의 貯藏安定性을 顯著하게 改良하는 것이 特徵의 하나이다.

表 4에 있는 SCONOC 7은 푸탈酸無水物을 加工한 것이고, SCONOC는 N-니트로소디페닐아민, PVI가 N-(시클로헥실티오)프탈이미드 이다. 이들 3種의 代表的

表 4. Effect of each Retarder to each Accelerator

Recipe	
NR No.1	100
Zinc Oxide	5
Stearic Acid	1
Sulfur	3.2
Accelerator	1/200mol.
Retarder	1/200mol.



인 스크오치 防止劑의 各種 加黃促進劑에 對한 스크오치 防止效果를 表 4에 나타 내었다.

즉, 各 加黃時間과 무오니스크오치 5點 上昇 時間과의 關係를 보면 SCONOC 7은 모든 加黃促進劑의 경우에도 無添加 試料과 마찬가지로 直線을 보이기 때문에 리타더로서의 效果를 나타내지만 여기에 對하여 SCONOC 및 PVI는 變曲點을 보이고 있다.

低溫側에서 t_5 值의 差가 커지며 高溫側에서는 그의 差가 좁아져서 리타더로서 보다는 오히려 抑制劑로서의 作用을 나타내고 있다.

3. 有機酸系 스크오치 防止劑의 反應機構

1906年 George Oensleger가 아닐린 및 티오카바닐라이드 등의 有機 加黃促進劑를 發見하기 以前에는 고무에 黃을 섞을 때에 促進劑로 金屬酸化物을 加하였었다. 이들은 아직도 無機 加黃促進劑라고 불리우고 있지만 現在는 거의 쓰여지고 있지 않다.

表 5에 나타낸 것은 無機 加黃促進劑의 例이나 모두 鹽基性 化合物이며 酸性 化合物은 舍有되어 있지 않다.

表 5. Inorganic accelerators

Litharge
Magnesia
Calcium oxide
Zinc oxide
Ammonia
Sodium hydroxide

오래 前부터 加黃促進效果의 原因은 이들 無機化合物의 鹽基性에 의한 것이라는 Webber[Kolloid. Z., (1906) 1, 33, 65]의 說이 있다.

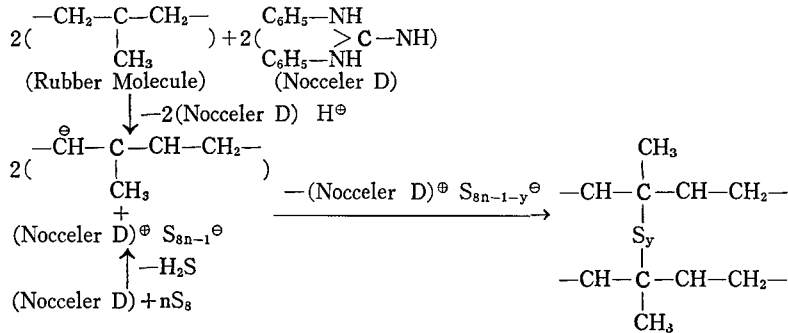
따라서 鹽基性 無機 加黃促進劑의 效果는 그의 鹽基度에 比例한다고 알려져 왔으나 고무에 溶解한다는 것이 無機 加黃促進劑의 必要條件이기 때문에 고무中에 이들이 손쉽게 溶解할 수 있도록 하는 樹脂質, 特히 스테아르酸의 存在가 반드시 必要한 것이라고 說明하고 있다.

한편 黃의 아민溶液에 強力한 라디칼이 存在하고 있다는 것은 ESR에 의하여 檢出되었으며 鹽基度가 높을수록 라디칼 濃度가 높다는 現象이 發見되었다.

이것은 아민에 의한 黃環의 開裂과 이어서 폴리셀과이드鎖의 라디칼 解離에 의한 것이다.

代表的인 鹽基性 加黃促進劑 DPG의 加黃促進反應은 表 6에서 보는 바와 같다고 생각된다.

表 6. Acceleration Mechanism of Nocceler D



G.A. Blokh; Organic Accelerators in the Vulcanization of Rubber. p.257 (1969).

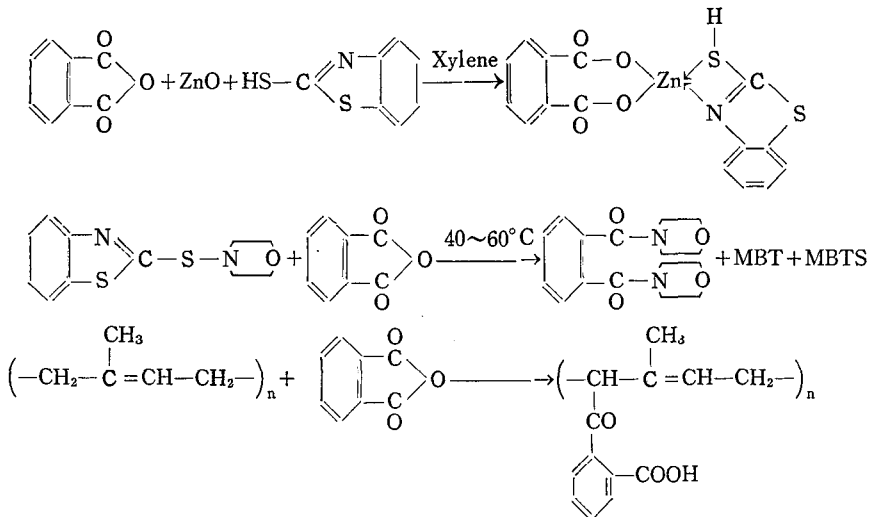
즉, 고무분자와 황이 加黃促進劑에 의하여 活性化되며, 폴리설파이드 化合物과 活性化된 고무분자와의 反應으로 架橋가 形成되는 것으로 생각된다.

따라서 促進劑 D 配合系에 ฟู탈酸無水物이 共存하는 경우 配合系中の PHI가 작아져서 加黃促進과는 反對現

象인 加黃停止反應이 된다. 그것은 鹽基性인 D가 ฟู탈酸에 의하여 中和되어 複鹽을 形成하고 加黃促進劑의 活性中間體의 生成을 防害하는 탓으로 생각된다.

實際로 表 7에 나타낸 바와 같이 크실렌中에서 MBT, ZnO, ฟู탈酸無水物들로 부터 1:1:1의 錯化合物이 생

表 7



RCT. 49 118 (1976)

긴 것이 確認되었다. 기타 ฟู탈酸無水物은 遲効性 加黃反應과 關係되는 現象으로 MSA와의 交換反應, 고무분자에 對한 付가에 의하여 카아본酸의 生成등도 確認되고 있다.

이들의 反應機構로부터 推測하여 ฟู탈酸無水物을 스코오치 防止劑로 配合한 경우 加黃도가 低下하는 事實은 避할 수 없다.

表 8에 나타낸 바와 같이 각 스코오치 防止劑를 配合한 고무의 ODR Model-1의 140°C에서의 最高振幅을 測定한 結果 ฟู탈酸無水物은 無添加의 경우나 기타 스코오치 防止劑를 配合한 경우에 比較하여 적은 값을 나타내고 있다.

이것은 모듈러스의 低下를 나타내는 것으로서 加黃도가 低下되고 있다는 것을 意味하는 것으로 생각된다.

表 8. Each Scorch Retarder and M_{HF} at 140°C

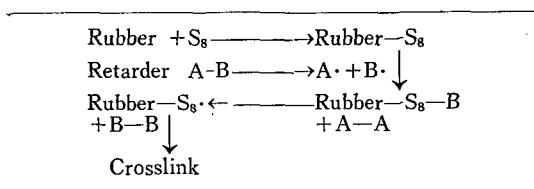
Recipe	mol/200 mol/500 mol/1000		
	RSS #1	100	
HAF Black	50		
Zinc Oxide	5		
Stearic Acid	3		
Sulfur	2.5		
NOCCELER MSA	0.5		
SCONOC	0.99	0.40	0.20
SCONOC #7	0.74	0.30	0.15
PVI	1.31	0.52	0.26
Blank	40.1	40.1	40.1
SCONOC	38.2	39.8	39.6
SCONOC #7	37.1	38.5	38.7
PVI	37.4	39.3	39.5

4. 라디칼 發生型 스코오치 防止劑의 反應機構

黃-加黃反應은 加黃促進劑에 따라 고무分子와 黃이 活性化되어 서로 結合하므로써 架橋를 形成하나 成長 段階에 있어서 라디칼의 進行하고 있다는 것이 確 認되었다.

表 9는 라디칼發生劑에 의한 스코오치 防止機構를 나타내는 것이다.

表 9. Accelerator



즉, 라디칼 發生劑인 스코오치 防止劑가 라디칼分解 하여 그의 라디칼이 라디칼 受容體로 作用하면 加黃反應은 一時的으로 抑制된다.

더욱, 一定時間 加熱된 狀態에서 經過하므로써 고무 分子나 黃에 結合하고 있는 스코오치 防止劑의 라디칼 이, 分離하여 다시 元來의 形態로 되거나 또는 다른 것 과 結合하여 安定化되면 一時的으로 停止한 加黃反應 이 再開되어 加黃이 進行된다.

따라서 表 9에 있어서 發生한 푸리라디칼 B·가 NO· 또는 Cl·이라면 N_2O_2 나 Cl_2 가 生成되는 한편 相對라디

칼 A·그룹이 安定化 되어 그 以上 고무分子로부터의 라디칼的인 水素脫離은 일으키지 않는 狀態가 된다. 이 와 같은 化學構造의 라디칼試劑가 스코오치 防止劑로 서 有效하다.

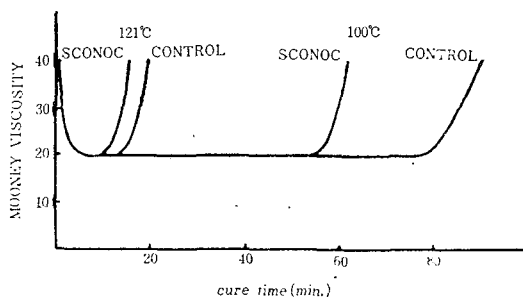
예를 들면 SCONOC는 니트로소라디칼의 相對라디칼 그룹이 디페닐아미노라디칼이며 二量化가 이루어질 것 으로 생각되며 結果로서 아조化合物을 生成하기 때문 에 着色성은 있으나 老化 防止效果를 가지는 것으로 생각된다.

實際로 表 10에 나타낸 바와 같이 SCONOC를 使用 한 加黃體는 耐老성이 우수하다.

또, 表 11에 나타낸 바와 같이 強力한 라디칼發生劑 인 2-티오클로로벤조티아졸을 스코오치 防止劑로 使用 한 경우 스코오치 效果는 勿論, 切斷時의 伸張, 硬度的

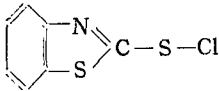
表 10. Anti-Age Effect of SCONOC

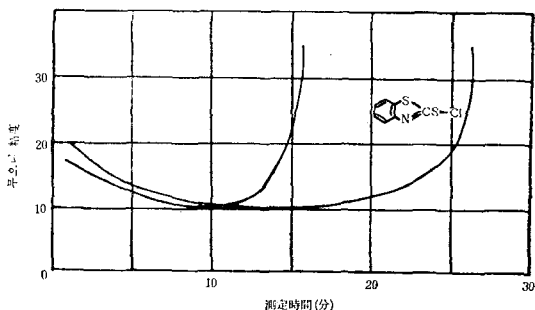
Pale Clape	100	100
Zinc Oxide	5	5
Stearic Acid	1	1
Sulfur	3	3
Nocceler Mix No.1	0.8	0.8
HAF Carbon Black	50	50
SCONOC	—	0.5
Vulcanization At 140°C × 15min.		
Ts(kg/cm ²)	144	186
Eg(%)	374	403
Hd	71	70
After 100°C × 48 hrs. Aged		
Ts	76	134
Eg	187	232
Hd	69	69
After 100° × 168hrs. Aged		
Ts	25	36
Eg	43	66
Hd	64	62



값으로부터 스코오치를 抑制한 以後의 加黃開始를 鋭敏하게 進行시키고 있다는 것을 알 수가 있다.

表 11. Effect of 2-Thio-chloro-benzothiazole as Scorch Retarder

Recipe			
RSS #3	100	100	
ZnO	5	5	
Sulfur	3	3	
Stearic Acid	1	1	
Nocceler M	0.5	0.5	
Nocceler H	0.5	0.5	
	—	—	0.5
141°C × cure min.			
Ts(kg/cm ²)	7	230	220
	10	261	241
	15	253	250
T-g(%)	7	800	807
	10	794	770
	15	788	745
Hs(Shore)	7	37	37
	10	39	48
	15	43	46



benzothiazolylsulfenylchloride의 早期加黃防止作用(添加量 0.003 몰 (0.51g)/100g 고무)

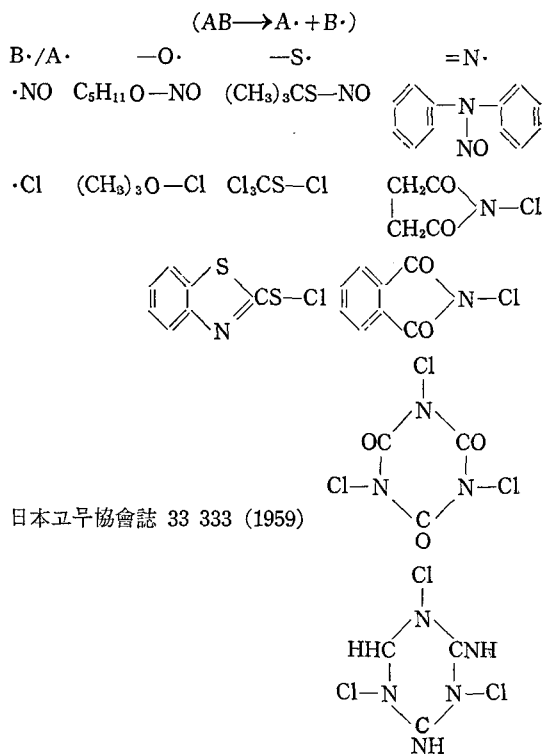
이들의 事實로부터 加黃體의 物性は 殘存라디칼그룹 A·의 영향을 크게 받는다.

表 12에 나타난 라디칼試劑가 스코오치 防止劑로서 檢討되었다.

즉, 發生라디칼 B·는 니트로소基 및 鹽素基 라디칼로서 相對 라디칼그룹 A·의 -O·, -S·, -N·의 組合을 생각한 것이 된다.

모든 化合物은 強力한 스코오치 防止劑로서의 效果를 가지고 있다.

表 12. Classification of radical acceptor type scorch retarder



5. 설펜아미드系 스코오치 防止劑의 反應機構

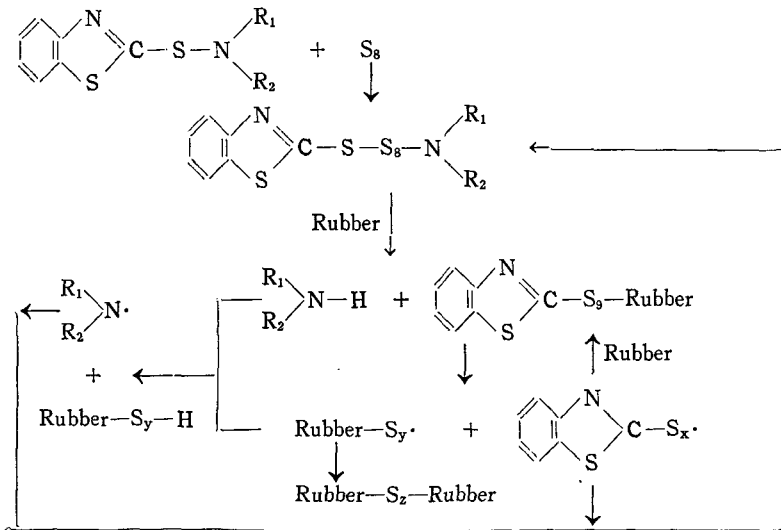
설펜아미드系 加黃促進劑의 遲効性 加黃反應을 表 13에 나타내었다.

설펜아미드系 加黃促進劑의 遲効性 加黃反應은 설펜아미드그룹으로의 遊離黃의 插入反應으로부터 開始되어 促進劑 多黃化合物과 고무와의 反應, 더욱이 加黃促進劑 殘基 및 아민의 遊離, 고무의 티일라디칼끼리의 結合에 의한 黃架橋 形成, 促進劑 殘基와 아민의 結合에 의하여 促進劑 多黃化合物의 形成등의 反應을 생각할 수 있고 고무 티일라디칼과 아민의 結合이 加黃을 妨害하는 것이라고 생각하고 있다.

이와 같이 설펜아미드 化合物의 遲効性的 機構는 不安定한 多黃化合物과 아민의 反應生成物이 安全하도록 遲効性を 增大시키는 것이 되기 때문에 CZ, NS, MSA, DZ 등 各各의 遲効性的 程度가 달리 나타나게 되는 것이다.

따라서 PVI는 加黃中の 多黃化合物과 反應하여 설펜

表 13. Reaction Mechanism of Sulfenamide Accelerators



아미드 그룹으로의 황의 挿入反應이 일어나기 때문에 活性的 中間體인 多黃化物을 不活性化 시키므로서 遲効性이 增加되는 것으로 생각되고 있다.

더욱이 설펜아미드 그룹에 基因한 MBT와의 交換反應이 손쉽게 일어나므로 해서 MBT의 捕捉에 의한 遲効性의 增加가 생각된다.

表 14에 PVI와 MBT의 交換反應을 나타내었다.

PVI와 MBT가 交換되어 아민化合物 및 디설파이드를 生成한다.

이것이 遲効性의 原因의 하나가 되는 것이다. 이들의 反應을 考慮하여 加黃反應에 對한 PVI의 作用을 表

15와 같이 생각하였다.

表 14. Exchange Reaction With Mbt of Pvi

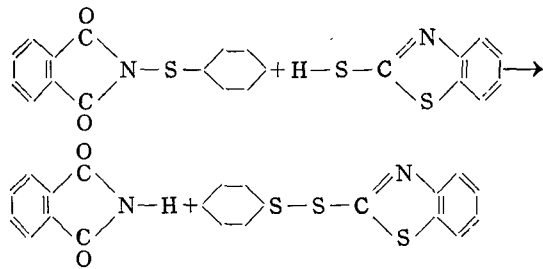
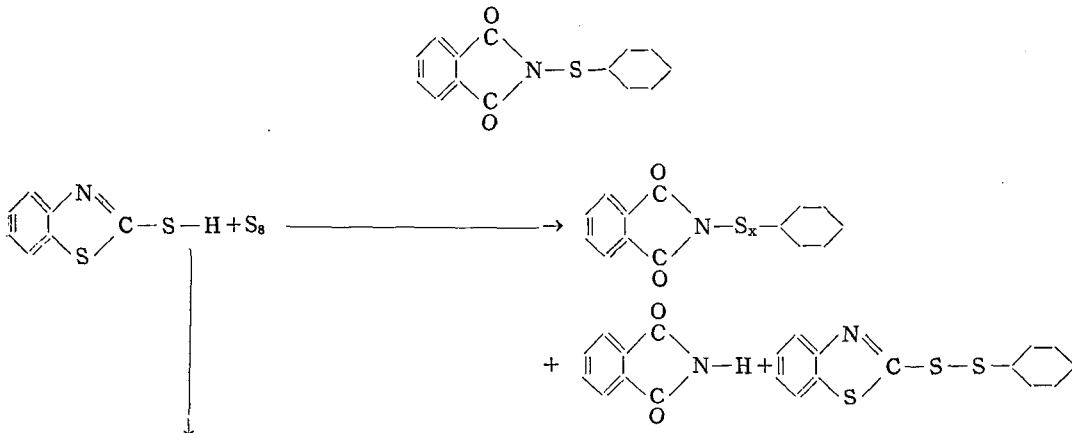
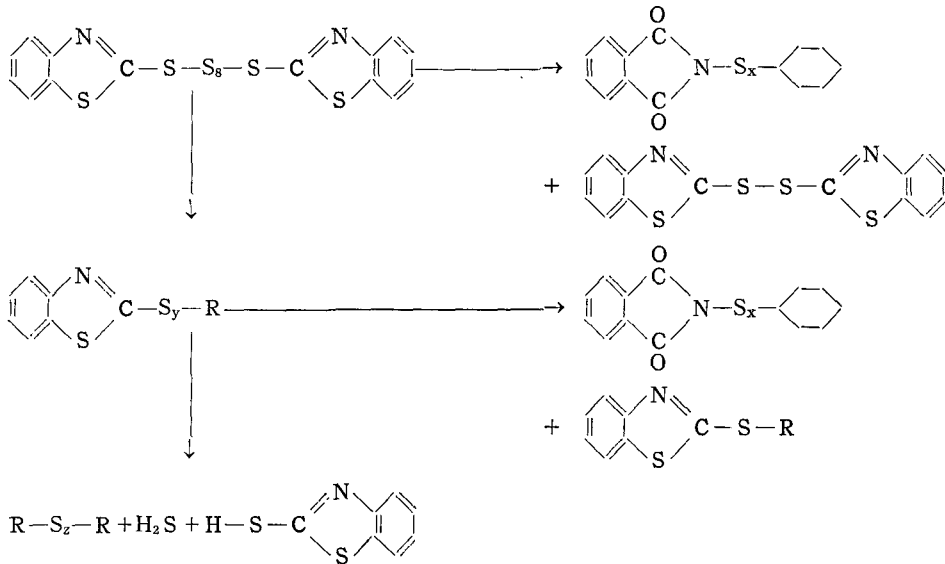


表 15. Antiscorch Reaction of Santogard PVI





티아졸系 加黃促進劑에 의한 黃加黃의 경우 表 15에 나타낸 바와 같이 PVI는 遊離黃, 促進劑-폴리설파이드-促進劑, 고무-폴리설파이드-促進劑로 부터의 黃原子에 의한 설펜아미드 그룹으로의 挿入反應에 의한 脫黃, 또는 添加, 或은 反應生成物로서의 MBT의 交換反應에 의한 不活性化등에 의하여 加黃反應을 遲延시키는 것이라고 생각된다.

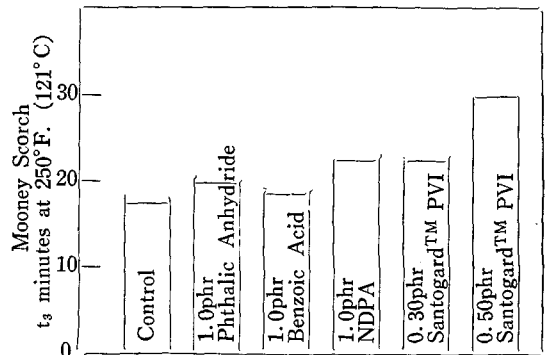
6. 各種 스코오치 防止劑의 스코오치 防止效果

表 16에 各種 스코오치 防止劑의 效果를 나타내었다 表에서 DM-D, 黃加黃配合에 있어서는 有機酸 및

表 16.

Smoked Sheets	86.7
SBR 1502	13.3
FEF Carbon Black	40.0
Zinc Oxide	5.0
Whiting	13.3
Hard Clay	6.7
Stearic Acid	1.3
Flectol H	0.7
Process Oil	8.0
Thiofide (MBTS)	0.8
DPG	0.3
Sulfur	2.4
Retarder	As Indicated

NR/SBR blend



Santogard PVI and Other Retarders
Rubber Digest 23 No.2 121 (1971)

表 17. Effect of Each Scorch Retarders (1)

Recipe	
NR	100
Whitite Carbon	30
Zinc Oxide	5
Stearic Acid	1
Sulfur	2.5

Accelerator MBT	1.0
Accelerator TMTM	0.4
Accelerator ZnMDC	0.4

PA(Phtharic Anhydride)	0.5
NDPA	0.5
Santogard PVI	0.5

Scorch Test

	MBT, ML-125° C.		TMTM, ML-125° C.		ZnMDC, ML-120° C.	
	t ₅	t _{d30}	t ₅	t _{d30}	t ₅	t _{d30}
—	6.3	1.5	9.0	1.1	3.7	1.0
PA	7.8	1.2	10.2	1.2	4.4	1.0
NDPA	8.4	2.9	11.1	2.1	7.6	1.9
PVI	8.4	3.4	14.9	1.4	6.2	1.3

Cure Test

	M ₃₀₀	T _B	E _B	H _S
—	71	211	740	36
MBT	59	179	750	33
(10min.) NDPA	76	214	740	36
PVI	75	218	740	36
—	139	290	690	47
TMTM	130	290	700	46
(10min.) NDPA	173	306	660	50
PVI	143	295	710	46
—	127	311	730	44
ZnMDC	100	271	730	42
(5min.) NDPA	148	340	720	48
PVI	126	313	720	44

J.S.R.I., Japan. 50 684 (1977)

N-니트로소디페닐아민(NDPA)이 1.0phr의 配合濃도에 對하여 PVI의 경우에는 0.3phr의 配合濃도와 同一하다는 結果가 나왔다.

白色充填劑 天然고무配合에 있어서 各種 스코오치 防止劑의 效果를 表 17에 나타내었다.

푸탈酸無水物은 使用된 加黃促進劑에 對한 選擇성이 다른 스코오치 防止劑에 比하여 적은 편이나 모든 경우에 加黃度가 減少하기 때문에 모듈러스, 引張強度의 低下가 顯著하다.

NDPA는 加黃促進劑 ZnMDC에 對하여는 상당한 스코오치 防止效果가 있어 모든 경우에 모듈러스, 引張強度등의 增加가 뛰어나다.

티오푸탈이미드는 加黃促進劑의 差에 의한 영향은 比較的 적은 편이다.

스코오치 防止劑의 使用上의 注意事項은, 스코오치 防止劑는 混練作業의 初期에 添加하여야 한다는 것이다.

또한 고무中으로의 分散을 完全하게 하여야 한다. 純白色이나 鮮明色 製品에는 보통 有機酸이 使用된다. 有機酸의 使用量은 0.5~0.75phr이 正常이다. 有機酸系의 것은 限度以上 使用하면 表 8 또는 表 17에 나타낸 바와 같이 加黃促進劑의 作用을 鈍하게 만들며 마치

加黃促進劑의 使用量을 減少시킨 것과 同一한 結果를 招來하여 經濟的으로 損失을 가져온다는 事實에 留意할 必要가 있다.

또한 原料고무가 NBR인 경우에는 푸탈酸無水物이 有效한 스코오치 防止劑로 作用한다고 알려져 있다.

N-니트로소디페닐아민은 보통 0.5phr을 配合하는 것이 正常이나 아민化合物이기 때문에 加黃고무를 若干着色하게 된다. 또한 N-니트로소디페닐아민은 使用되는 促進劑와 選擇성이 있어 예를들면 表 18에서와 같이 促進劑 C, TT에 對하여는 좋은 편이 못되는 것으로 안다.

表 18. Effect of Retarders and Accelerators

	Recipe			
	100	100	100	100
NR 1	100	100	100	100
Zinc Oxide	5	5	5	5
Stearic Acid	1	1	1	1
Sulfur	3.2	3.2	3.2	3.2
Nocceler C(mol/200)	1.14	—	—	—
Nocceler D(mol/200)	—	1.11	0	—
Nocceler M(mol/200)	—	—	0.84	—
Nocceler TT(mol/200)	—	—	—	1.20
Sconoc 7(mol/200)				0.74
Sconoc (mol/200)				0.99
Santogard PVI (mol/200)				1.31
Mooney Scorch Test at 125° C				
	MV	T ₅	t _{d30}	
—	20.3	6'45"	3'10"	
C	Sconoc 7	19.3	8'12"	5'10"
	Sconoc	20.5	6'49"	8'00"
	PVI	13.2	33'15"	89'54"
—	20.3	9'08"	7'01"	
D	Sconoc 7	13.5	15'06"	16'52"
	Sconoc	17.0	14'34"	10'22"
	PVI	12.3	37'02"	18'23"
—	20.4	7'58"	1'58"	
M	Sconoc 7	14.0	20'10"	3'57"
	Sconoc	10.0	20'03"	5'08"
	PVI	10.0	49'28"	7'15"
—	14.9	9'50"	2'58"	
TT	Sconoc 7	12.9	13'07"	3'42"
	Sconoc	13.8	10'40"	2'52"
	PVI	8.3	25'31"	4'37"

마찬가지로 푸탈酸無水物에도 選擇性이 있어 SCO NOC와 同一한 傾向을 나타낸다.

PVI에 對하여는 添加量이 많기 때문에 스코오치 防止效果도 크지만 物性이 低下하는 傾向이 있다.

7. MB의 스코오치 防止性

스코오치 防止劑가 아닌 一般配合劑가 스코오치에 影響을 미치는 것이 있다.

老化防止劑인 MB는 M과 같은 酸性促進劑를 사용한 경우 스코오치 防止劑로서 作用한다.

즉, 表 19에서와 같이 M은 무으니스코오치 t_5 時間을 遲延시킨다. 그러나 D, CZ의 경우는 스코오치를 빠르게 하지만 MB의 濃度依存度가 크다고 한다.

이 實驗에 의하면 MB를 老化防止劑로 使用할 때의 正常使用量 0.5phr가 상당히 큰 影響을 받게 되는 것이다.

또한 老化防止劑 NS-10-N은 티오우레아構造이기 때문에 오히려 加黃에 影響을 미쳐 스코오치를 일으킨다.

表 19. Effect of MB as Scorch Retarder

Recipe			
RSS 3			100
Noctizer SZ			0.25
HAF Black			50
Pine tar			3
Stearic Acid			4
Zinc Oxide			5
Sulfur			2.5
Nocceler M			1.0
Nocceler D			1.0
Nocceler CZ			0.6

Mooney 5 PT. UP mim.			
		MB 0.5	MB 1.0
M	8'30"	11'30"	13'00"
D	19'00"	14'00"	13'00"
CZ	14'30"	11'30"	12'30"

NOC. 16 6 (1959)

老化防止劑 뿐만 아니라 다른 配合劑, 예를 들면 酸性을 나타내는 充填劑는 加黃을 늦추기 때문에 이와같은 뜻에서는 스코오치를 抑制할 수가 있다.

8. 黃加黃 以外일때의 스코오치 防止劑

黃加黃 以外的 加黃時에 使用되는 市販 스코오치 防止劑의 예를 表 20에 나타내었다.

부틸고무의 옥심加黃의 경우, 特別 p-키논옥심과 鉛丹을 併用할 때에 스코오치의 問題가 發生한다.

表 20. Scorch Retarders (II)

B. Retarder for Synthetic Rubbers

a. Oxim Vulcanization for IIR

1. Octadecylamine
2. Dibenzylamine
3. Thiocarbamilide (Nocceler C)
4. Ni-Dibutyl Dithiocarbamate (Nocrac NBC)

b. Retarder for CR

1. Sodium Acetate
2. Nocceler M, DM, TS.

c. Retarder for Viton A

Cu-inhibitor-65

有効한 스코오치 防止效果가 있는 化合物로는 옥타데실아민, 디벤질아민등의 아민類가 있다[J.P. Hawth; I.E.C., 40, 2314 (1948)]

또한 加黃促進劑C도 이系の 스코오치 防止가 可能하며 使用量은 1phr 内外면 된다고 한다.

키노이드加黃은 p-키논옥심 또는 그의 誘導體가 酸化劑에 의하여 디니트로소벤젠이 되고 이 디니트로소벤젠이 고무와 反應하여 架橋構造를 形成하게 된다.

表 21에 부틸고무—GM—DM加黃系에 있어서 老化防止劑를 共存시켰을 때의 스코오치에 對한 影響을 檢討한 結果를 나타내었다.

加黃促進劑C, NS-6, MB, 224 등은 스코오치를 抑制하나 이것은 酸化劑로서의 DM을 不活性으로 하기 때문인 것으로 생각된다.

또한 SCONOC가 스코오치를 促進한다는 結果를 얻었는데 SCONOC는 GM을 酸化시키는 效果가 있다고 생각된다.

表 22는 DGM—鉛丹系의 스코오치에 對한 影響을 檢討한 結果를 나타낸 것이다.

GM—DM系와 마찬가지로 아민系 老化防止劑나 페놀系 老化防止劑도 스코오치를 防止한다는 同一한 結果가 나왔다.

CR의 경우 促進劑로서 PR을 使用하였을 때 스코오

表 21. Effect of each Nocrac as Scorch Retarder in IIR GM Cure System

Recipe		
Polysar Butyl 400		100
Zinc Oxide		5
Stearic Acid		1
HAF Black		50
VULNOC GM		2
Nocceler DM		4
Mooney Scorch Test at 125°C		
	phr.	t ₅ t ₄₃₀
Blank		5'22'' 2'13''
Sconoc	0.91	1'25'' 0'47''
Nocrac C	0.97	8'22'' 3'38''
Nocrac 224	1.00	6'07'' 3'35''
Nocrac 810-NA	1.03	5'58'' 2'35''
Nocrac MB	0.69	6'23'' 3'44''
Nocrac 200	1.00	5'23'' 2'19''
Nocrac NS-6	1.55	8'12'' 5'58''

表 22. Effect of each Nocrac as Scorch Retarder in IIR DGM Cure System

Recipe		
Polysar Butyl 400		100
Zinc Oxide		5
Stearic Acid		1
Vulnoc DGM		6
Pb ₃ O ₄		10
Mooney Scorch Test at 125°C		
	phr.	t ₅ t ₄₃₀
Blank		7'30'' 2'46''
Nocrac 224	1.00	8'00'' 2'45''
Nocrac D	1.00	8'07'' 2'47''
Nocrac 200	1.00	9'06'' 2'39''
Nocrac MB	0.69	8'56'' 2'36''

치 防止劑로 醋酸소오다를 쓸수가 있다. 使用量은 1phr 이 보통이다. 다만 NA-22를 使用하면 効果는 없어진 다.

또한 表 23에 나타낸 바와 같이 티오우레아系 配合 에서 W타입일 때에는 M, TT 등이 스크오치 防止劑 로서 有效하다. TS, DM도 同一한 效果가 있다.

表 23. Effect of Nocceler TT and M as Scorch Retarder in CR Thiourea Cure System

Recipe			
Neoprene W	100	100	100
MgO	4	4	4
ZnO	5	5	5
Stearic Acid	0.5	0.5	0.5
HAF Black	50	50	50
Light Process Oil	10	10	10
Nocrac D	2	2	2
NA-22	1	—	—
Nocceler EUR	—	1	—
NA-101	—	—	1
Mooney Scorch Test at 125°C			
		t ₅	t ₄₃₀
—		5'07''	4'35''
NA-22 + TT (0.5)		6'50''	5'45''
+ M (0.5)		7'34''	5'00''
—		3'58''	2'08''
EUR + TT (0.5)		5'35''	1'27''
+ M (0.5)		5'11''	1'52''
—		8'34''	17'41''
NA-101 + TT (0.5)		17'27''	7'36''
+ M (0.5)		12'00''	5'36''

9. 結 論

스크오치는 貴重한 고무原料를 헛되이 할 뿐만 아니 라 配合藥品 및 混練이나 加工作業에 所要된 諸費用가 지도 낭비하는 것이 되기 때문에 고무工場에 있어서는 스크오치를 防止하는 것이 重要한 問題가 된다.

고무製品의 種類에 따라서는 스크오치를 일으키기 쉬 운 狀態에서 作業하여야만 하는 경우가 생기며, 특히 石炭, 石油등의 節約, 生産速度를 빨리하는 등의 合理化上, 또는 低溫短時間加黃을 할 때에는 必然的으로 加黃促進劑를 強하게 使用하여야 하므로 이와 같은 경우 에는 스크오치 防止劑가 必要하게 된다.

특히 最近에는 混練裝置의 大型化나 混練時間의 短縮등의 合理化에 따라서 混練時의 溫度上昇에 의한 스 크오치의 傾向이 커져서 스크오치 防止劑의 配合이 不 可欠한 藥品이 된다.

理想的인 스크오치 防止劑는 表 24에서 나타낸 바와 같이 加黃溫度 以下에서는 絶對로 스크오치를 일으키