

加黃促進劑 (I)

崔 世 永*

1. 加黃現象

未加黃 原料고무는 彈性을 갖는 物質이기 때문에 이미 18世紀頃부터 防水布나 지우개等に 使用되어왔으나 熱에 대하여 不安定할뿐만 아니라 彈性的 變化가 크다는 等の 欠點이 있어 그 用途는 그리 넓지않았다. 1839年 Charles Goodyear가 生고무에 黃을 섞어 이것을 黃의 融點 이상으로 加熱하여 熱安定性이 있는 고무를 만들었다. 이 黃을 고무에 加하여 加熱하는 方法, 다시 말하면 「加黃法」의 發明이 近代 고무工業의 基礎가 되었다. 또 1906年 George Oensleger가 Aniline 및 티오카바닐라이드 等の 有機化合物 加黃에 對한 促進效力을 發見한 이래 고무加工에 있어서의 作業능률 및 고무의 品質이 현저하게 향상되었다. 이때문에 이들 가황촉진제를 사용하는 것은 유효한 수단으로서 크게 發展되어왔다. 따라서 이 有機加黃促進劑의 發明은 加黃法의 發明과 같은 위치에

있어 고무공업의 획기적인 發展단계에 이르렀다. 加黃法 發見초기에 있어서는 고무에 黃을 混合할 때 石灰, 납, 마그네시아等的 金屬산화물을 加하였다. 이들은 지금도 무기촉진제라는 이름으로 불려지고 있지만 現在에는 그다지 사용되지 않는다. 그후 유기촉진제가 쓰이게 된후 加黃온도가 저하되고, 또한 가황 시간이 현저하게 단축되면서 가황 제품의 성질이 현저히 改善되었다. 有機促進劑 및 無機促進劑를 사용한 加黃物性的 例를 表 1에 나타낸다.

그러나 加黃機構에 관하여는 미해결의 문제도 많고 巨大고무分子相互를 黃으로 결합하는 反應이 고무의 加黃이라고 믿게 되었다.

일반적으로 가황이라는 것은 鎖狀高分子가 황과 기타의 가황처리제에 의하여 3차원 망상구조로 되는 것이다. 가황처리에 의하여 생고무의 성질은 表 2와 같이 변화한다.

가황후의 물성을 고려하여 그 목적에 부합하는 고

(Manufacturing properties unvulcanized)	→ vulcanization →	(Use properties vulcanized)
Soluble		Insoluble
Tacky		Non-tacky
Thermoplastic		Non-thermoplastic
Low Viscosity		High Viscosity
High Softness		Low Softness
Low Modulus		High Modulus
Low Tensile Strength		High Tensile Strength
High Elongation		Low Elongation
Low Hardness		High Hardness
High Compression Set		Low Compression Set
Low Rebound		High Rebound
High Solvent Swell		Low Solvent Swell

表 2 未加黃 및 加黃物性的 比較

무제품을 제조하는 것이 고무공업이다. L. Batman
이나 F. H. Farmer는 黃과 olefin에 의한 加黃의 mo
del 실험에 의하여 미리 2중결합에 인접하는 α -me-

thylene group의 位置에 수소를 빼는 반응을 일으켜
그 위치에 黃이 반응하여 최초의 黃반응이 일어난다
는 것을 밝혔다. Cyclohexane과 황의 반응을 表 3에

	(1)	(2)	(3)	(4)
天然 고무	100	100	100	100
Sulfur	8	8	3	3
亞鉛華	—	5	5	5
Stearic acid	—	—	1	1
2-mercaptoben- zothiazol	—	—	1	1
老化防止劑	—	—	—	—
	108	113	111	111

加黃條件 : 141°C, S : 500% 신장 modulus (psi) — T : 引張強度 (psi) E : 伸張率 (%)

加黃時間 (分)	(1)			(2)			(3)			(4)		
	S	T	E	S	T	E	S	T	E	S	T	E
10	—	—	—	—	—	—	495	3150	780	545	3320	775
20	—	—	—	—	—	—	580	3570	790	660	3570	770
30	—	—	—	—	—	—	560	3360	795	585	3510	790
45	—	—	—	—	—	—	540	3340	800	510	3330	800
60	僅少加黃			150	1260	995	510	3430	810	485	3340	800
90	—	—	—	—	—	—	465	3280	830	430	3000	810
120	130	1200	1070	235	1950	950	—	—	—	—	—	—
150	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
180	210	1800	1080	290	2840	910	—	—	—	—	—	—
240	235	2710	955	355	3200	860	—	—	—	—	—	—
300	275	3220	965	440	3500	855	—	—	—	—	—	—
360	365	3650	930	605	3630	840	—	—	—	—	—	—

加黃條件 : 141°C, 老化條件 : air pump 法 127°C × 80 psi × 5時間

加黃時間 (分)	(1)			(2)			(3)			(4)		
	S	T	E	S	T	E	S	T	E	S	T	E
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	—	—	—	—	—	—	—	500	320	—	920	480
30	—	—	—	—	—	—	—	520	450	860	1270	550
45	—	—	—	—	—	—	—	475	485	730	1250	580
60	—	—	—	—	—	—	—	400	465	690	1440	630
90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
120	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
150	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
180	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
240	引張強度 없음			引張強度 없음			—	—	—	—	—	—
300	"			"			—	—	—	—	—	—
360	"			"			—	—	—	—	—	—

表 1. 加黃促進劑의 效果

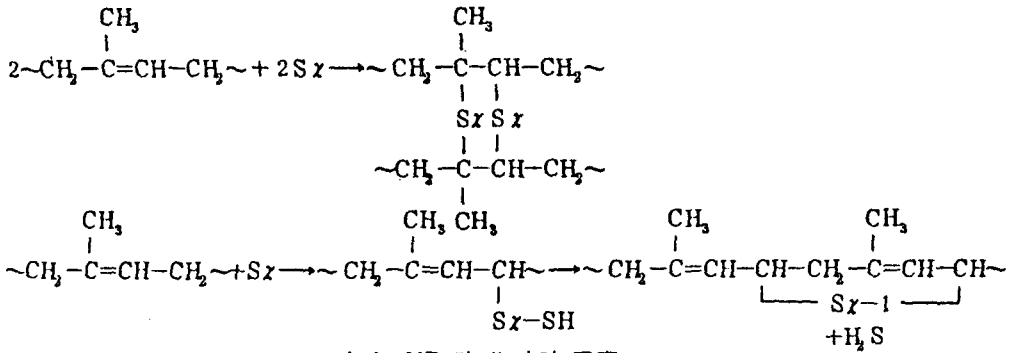


表 4 NR 과 황과의 反應

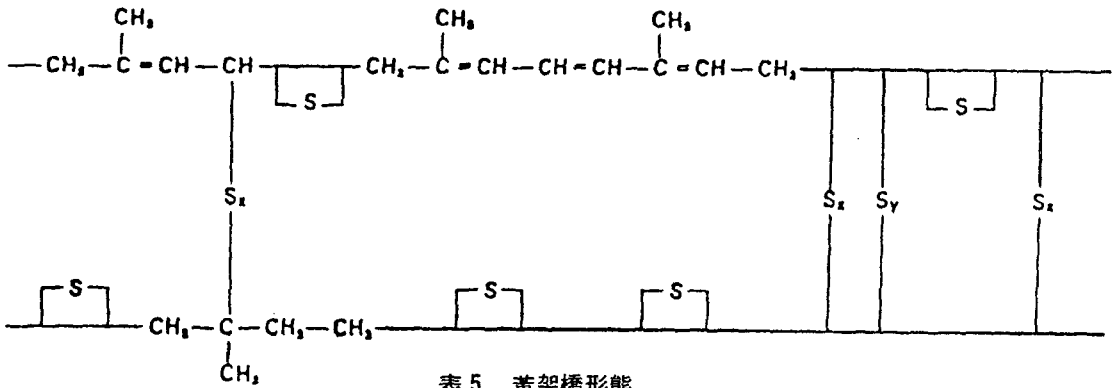


表 5 黃架橋形態

高分子化合物	Model 化合物	反應位置	結合 에너지 (Kcal/mol)
N R	스쿠와렌 디개라닐	CH_2 $\text{CH}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}-$ $\text{CH}_2 \quad \text{CH}_3$	(1) 84.0 (2) 80.2 (3) 77.1
B R	올레인산 메틸시클로헥센	$-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-$ $\text{CH}_2 \quad \text{CH}_3$	79.8
Polyolefine	파라핀	$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}-$	(1) 86.0 (2) 89.0
Polystyrene	쿠멘	$-\text{CH}_2-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}-\text{CH}_2-$	74.0
	1.3.5.트리메틸 시크로헥센	$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-$	71.4

表 6. Model化合物과 結合energy

또한 가황조작이 계속되는 경우 결합황의 전이, 탈리 및 폴리머의 구조변화 등이 일어난다. E·H·Farmer의 기구에 의하면 가황은 탄소-수소결합이 energy적으로 약한 곳에서 開始된다는 것이다. 여기서 각종의 고무 model化合物의 綜合energy를 表 6에 나타낸다.

이와같이 化學變化를 일으켜 황가교환 고무는 表 2와 같은 물성변화를 나타내며 이들의 물성은 가교황의 밀도와 관계가 있다. 결합황량과 각종의 고무 물성과의 관계는 다음과 같다.

먼저 切斷時力, 切斷時 伸張力과 결합황량과의 關係를 表 2에 나타낸다.

그림 2에서 결합황량의 증가와 함께 절단시 신장률은 연속적으로 값이 작아지고 있지만 切斷時力은 4% 附近의 결합황상태에 작은 peak가 보인다.

이 범위가 실제로 각종 고무제품으로 사용되고 있는 物性이다. 또 결합황이 15% 이상의 범위에서는 소위 에보나이트상이 되어 그 物性범위에서 에보나이트로서 실용화되고 있다. 에보나이트의 配合例를 表 7에 나타낸다.

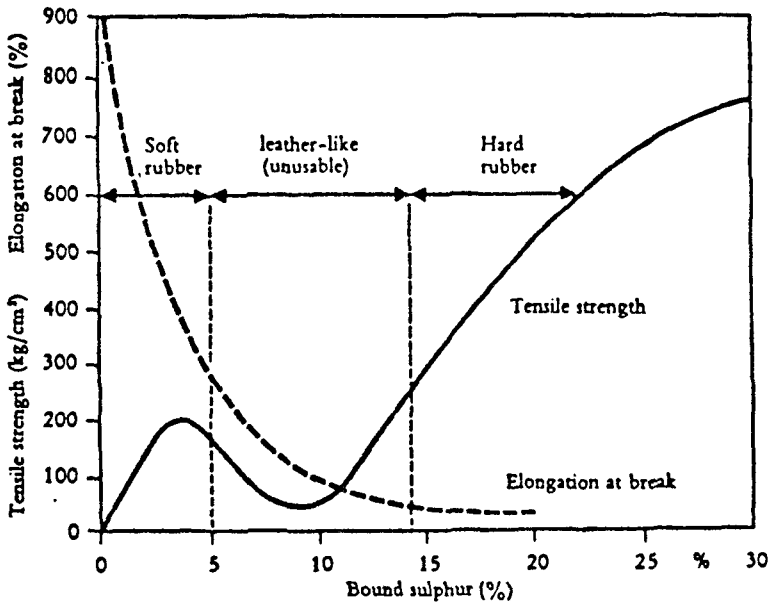


그림 2 결합황량과 加黃物性

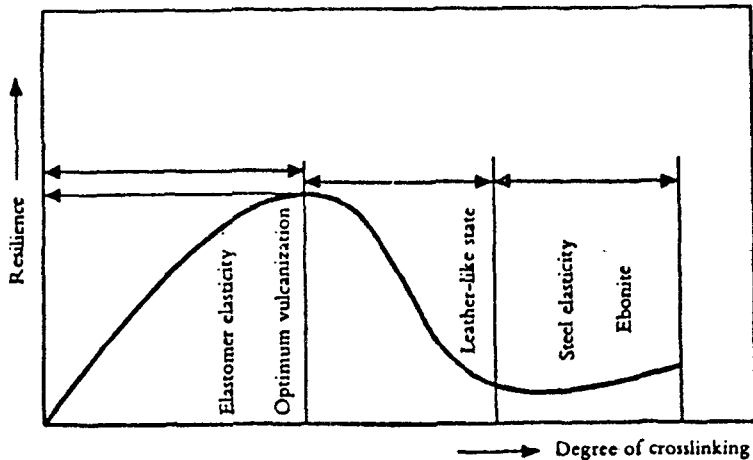


그림 3 反發彈性과 結合黃量

Ebonite(高級品)		Ebonite(中級品)		Ebonite(低級品)	
Smoked sheet	10	Smoked sheet	20	Tire 재생고무	25
Hard asphalt	0.5	再生고무	25	油	2.5
黃	45	Ebonite 粉末	32	Hard asphalt	2.5
Selenium	2	파인탈	3	硬質고무粉	3
促進劑 變數		Carbon black	2	Clay	35
		輕質magnesia	0.5	Lime	4
		黃	16	黃	7
		促進劑 變數		促進劑 變數	

表 7. Ebonite 配合例

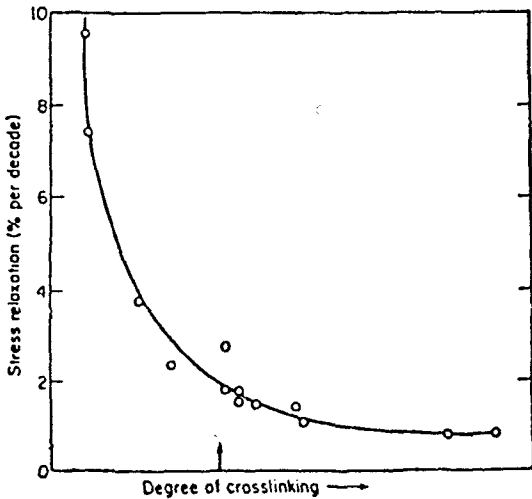


그림 4. 應力緩和와 結合黃量

다음에 고무탄성의 代表的인 物性으로 반발탄성이 있는데 가교황량과 반발탄성과의 관계는 그림 3과 같고 탄성이 최대점에서 가황고무제품으로서 실용화되고 있다.

그리고 결합황량과 가황고무의 물성과의 관계에 있어서, 결합황량과 응력완화와의 관계에 측정되어져 있다. 그림 4에서 보이는 바와같이 결합황량이 증가함에 따라 일정치에 가깝게 된다.

일반적으로 고무제품으로 쓰여지고 있는 연질고무 범위에서는 일반적인 물성과 가교황량과의 관계는 그림 5와 같은 성질을 나타낸다.

2. 加黃曲線

소정의 배합약품을 혼합한 고무를 가열 하므로서

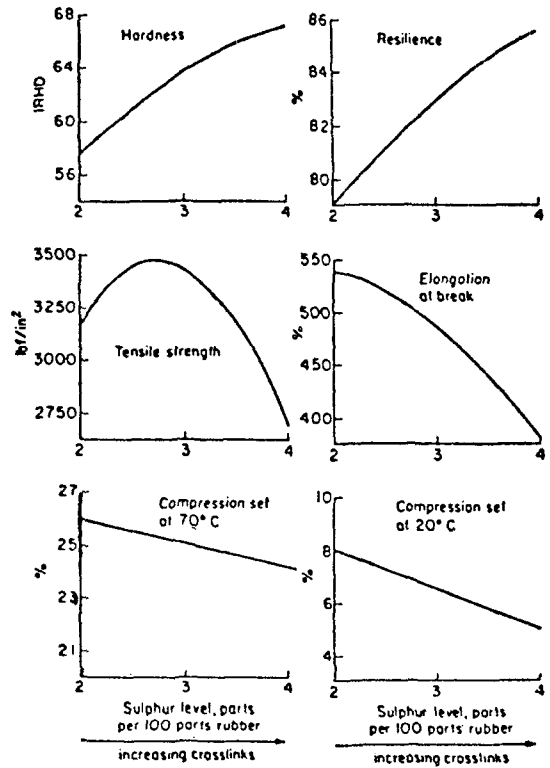


그림 5. 加黃物性和 結合黃量

유연한 상태로 부터 탄성상태를 나타낸다. 이를 가황이라 하는데 가황물성에 대하여 시간을 플로트하면 일반적으로 그림 6과 같은 곡선을 얻는다. 그림 중 T곡선은 引張強度, M곡선은 modulus, E곡선은 신장률, SET 곡선은 영구줄음률을 나타낸다. 가황상태는 일반적으로 T 곡선에서 나타나는 곡선으로 판정되며, 이 곡선을 가황곡선이라고 한다. 최고 인장강도를 나타내는 점을 최적가황점(optimum cure point)이라 하고 거기에 도달하는 시간의 대소에 따라 가황이 빠르다, 느리다 하는 표현이 사용된다. 가황촉진이라는 것은 최적가황점에 도달하는 시간을 단축시키는 것으로 즉 소정의 가황온도에서 단시간에 가황점에 도달한다.

결국 가황이 이루어 질수록 가황촉진력이 커지고, 또 가황시간을 일정하게한 경우에 가황이 이루어지는데 필요한 온도가 낮으면 낮을수록 가황촉진력이 커진다고 한다. 가황곡선을 더욱 상세히 표시하면 그림 7과 같이 된다.

加黃促進劑(I)

가공과정중 또는 저장중에 축,성형,가황이전에 이미 몰드플로우가 나쁘게 되는 현상의 하나가 스코오치이다. 스코오치를 측정하는 시험기는 보통 무우니점도계를 사용하는데 무우니점도계를 사용한 경우 전형적인 측정결과는 그림 8에 나타냈다. 최저 점도에서 5 point 상승한 점을 편의상 scorch time으로 규정하고 있다. 가황이 진행되고 가교수가 증가함에 따라서 탄성율이 증대되고 인장강도는 최대로 증대되는 peak를 거쳐 감소한다.

일반적으로 가황곡선을 나타내면 그림 9와같이 된다.

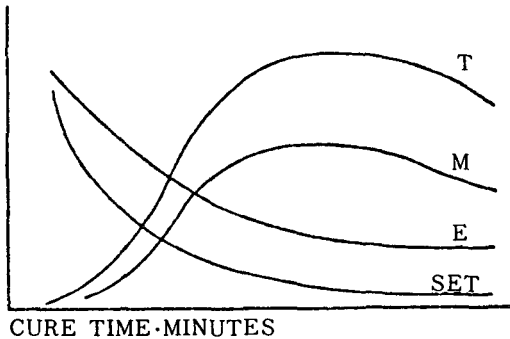


그림 6. 加黃物性和 時間關係

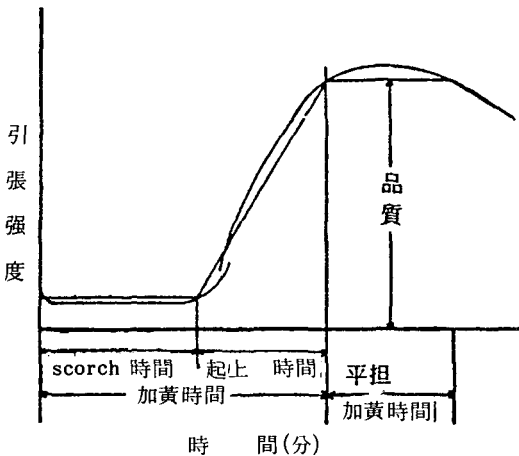


그림 7. 加黃促進劑와 加黃時間

Press에서 고무를 가황하는 상태에서 변형을 주고 변형의 크기와 응력의 관계를 측정하면 press加黃時加黃진행상태가 測定된다. 이 原理로서 개발된 것으로 Vulca meter, Curo meter, Oscillating discrheometer, Viscurometer, Curelastometer 등이 있다. 일정변형진폭을 주는 진동시의 응력을 측정하거나, 일

정응력진폭시의 변형의 크기를 측정하는 것도 있지만 원리는 동일하다. Rheometer의 測定결과 model을 그림 10에 나타낸다.

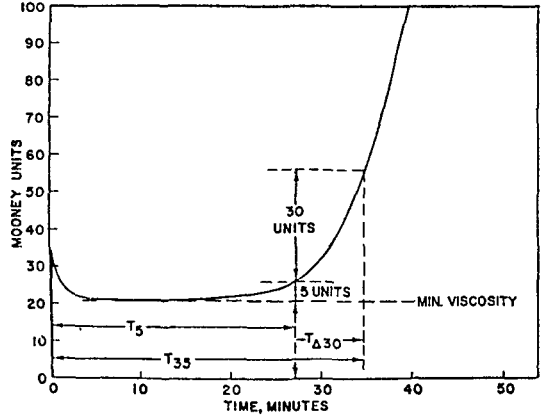


그림 8. Mooney scorch 曲線

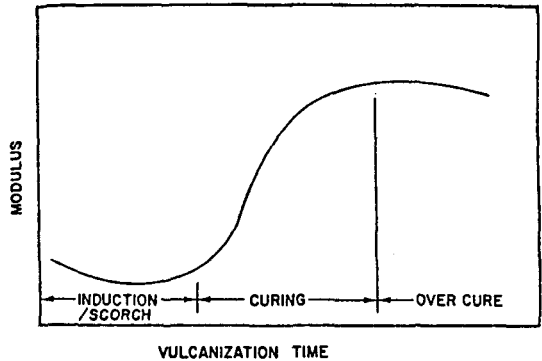


그림 9. 加黃曲線

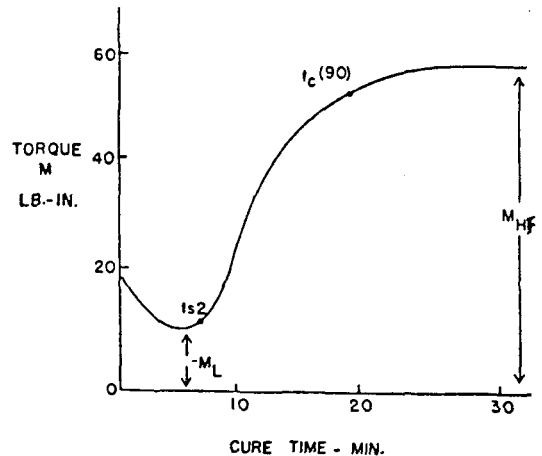


그림 10. Rheometer 曲線

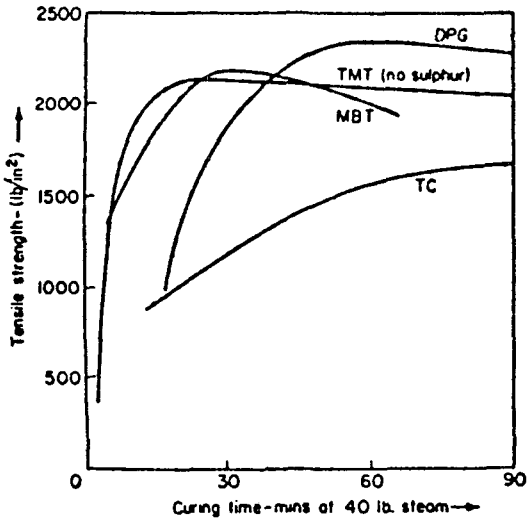


그림 11. 代表的인 促進劑에 의한 加黃曲線

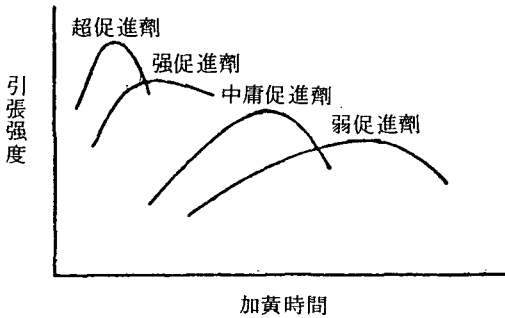


그림 12. 加黃促進力과 加黃曲線

여기서 M_L 은 最小 톨크치, M_{HF} 는 最大 톨크치로 t_s 2 가 스크오치 타임, t_c (90) 이 90% 가황시간으로 나타내고 있다. 실제의 加黃에 있어서는 각 가황촉진제는 각각 다른 곡선을 그린다.

주요한 촉진제에 의한 가황곡선을 그림 11에 나타낸다.

TC (Nocceler-C) 와 MBT (Nocceler-M) 을 비교하면 가황촉진력은 M 이 크다. 또 DPG (Nocceler-D) 는 염기성 촉진제이기 때문에 인장강도가 크게 되지만 가황촉진력으로서 中庸이다. 가황촉진력의 대소에 따른 각종의 가황곡선을 그림 12에 나타낸다.

실제로 각 형태에 속하는 촉진제는 다음과 같다

초촉진제

- a) 티우람系 (例 Nocceler-TT)
- b) 디티오카바메트系 (例 Nocceler-TRA)
- c) 크산테트系 (例 Nocceler-ZBX)

강촉진제

- a) 알데히드 아민系 (例 Nocceler-#8)
- b) 티아졸系 (例 Nocceler-M)
- c) 슬폰아미드系 (例 Nocceler-MSA)

중용촉진제

- a) 구아니딘系 (例 Nocceler-D)
- b) 티오우레아系 (例 Nocceler-C)

약촉진제

- a) 알데히드·암모니아系 (例 Nocceler-H)

또 그림 11에서 MBT (Nocceler-M) 과 TMT (Nocceler-TT, 무황가황) 를 比較하면 MBT 보다 TMT 의 편이 평탄한 곡선을 그린다. 그 때문에 한편으로는 MBT 는 山型 곡선을 그리고 있다 이러한 모양으로 가황촉진제는 형상이 다른 가황곡선을 나타낸다. 가황곡선의 형상의 차이에 의한 예를 그림 13에 나타낸다.

각각의 형태에 속하는 촉진제는 다음의 종류가 있다.

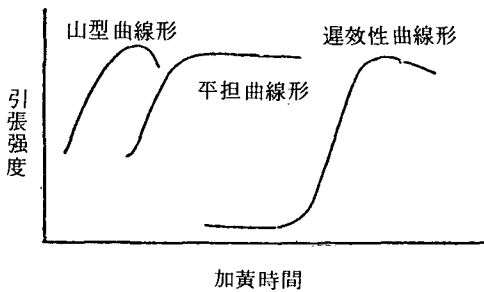


그림 13. 加黃曲線の 代表的인 形狀

山型곡선形

- a) 알데히드·암모니아系 (例 Nocceler-H)
- b) 티오우레아系 (例 Nocceler-C)
- c) 구아니딘系 (例 Nocceler-D)
- d) 티우람系 (단, 고온가황의 경우) (例 Nocceler-TET)
- e) 디티오카르바메이트系 (例 Nocceler-TRA)
- f) 크산테트系 (例 Nocceler-ZBX)

평탄곡선形

- a) 알데히드·아민系 (例 Nocceler-8)
- b) 티아졸系 (例 Nocceler-M)
- c) 티우람系 (例 단, 저온가황의 경우) (Nocceler-TT)

지효성곡선形

- a) 티아졸系 (例 Nocceler-DM)
- b) 솔폰아미드系 (例 Nocceler-MSA)

3. 加黃促進劑의 種類

가황촉진제의 분류方法은 일찍부터 여러가지가 제안되어 왔으나 결국은 (1) 化學的成分에 의한 分類 (2) 촉진력의 대소에 의한 分類 (3) 가황곡선의 形狀에 의한 分類 (4) 酸, 鹼基性에 의한 分類等의 4 개로 大別하는 것이 便利하다.

化學的成分에 의한 分類는 加黃촉진제를 化學적으로 연구하거나 그 성질을 아는 데에 便利하다. 촉진력의 大小에 의한 分類, 가황곡선의 形狀에 의한 分類는 실제로 現場作業에 적합한 배합을 설계하는 경우에 좋다. 또 산, 염기성에 의한 분류는 촉진제의 병용을 행한 경우, 실험전에 병용효과 또는 영향을 예견하는데 便利하다. 여기서는 化學的成分에 의한 분류에 따라 각종 가황촉진제를 열거한다.

(A) 無機加黃促進劑

염기성 무기화합물의 가황촉진 효과는 대체로 그 염기도에 비례한다. 이들은 고무에 불용성이기 때문에 유기산과 같이 무기촉진제와 고무에 가용성의 염을 만드는 물질이 공존하지 않으면 안된다. 事實 벤젠에 용해하지 않는 납비누는 가황촉진력은 없으나, 용해하는 것은 촉진력이 크다. 즉 配合한 金屬化合物이 금속비누를 만들고 그것이 고무에 용해하는 것이 무기촉진제로서의 우선적인 성질이다. 예를들면 아연화는 염기성이 강하고 황만의 配合에서는 촉진作用이 없으나 이것은 아연비누가 고무에 용해하지 않기 때문이다. 금속비누가 고무에 용해하는 것 같은 화합물을 아연화와 같이 가하여 加黃하면 강력한 촉진력을 나타낸다. 오늘날에는 특별한 용도가 없는 한, 고무가황촉진제로서 무기화합물이 사용되지 않고 있다.

(1) 리사-지

무기가황촉진제 가운데서도 상당히 사용되고 있는 것으로 중량비에 의하여 촉진력을 비교하면 마그네시아 보다 현저히 나쁘나 압력을 가하지 않는 열공기 가황의 경우 기포가 발생하지 않는 형태로 되기 때문에 고무신등에 쓰여지고 있다. 리사-지를 촉진제로 하는 경우에는 유기산을 증가하여도 리사-지의 배합량이 적어진다. 산으로서서는 파인타르가 좋고 이것을

5 phr 가하면 리사-지는 10phr 로서 充分하다. 또 황이 많아도 노화성은 나쁘므로 3 phr 이 좋다. 그러나 리사-지배합고무는 타기쉬우므로 roll 作業 및 혼합된 고무의 저장에 주의하지 않으면 안된다. 또 가황후 黃化鉛生成때문에 검게되므로 흑색 이외의 제품에는 사용치 않는다. 리사-지 이외의 가황촉진제로서 유효한 납화합물은 염기성탄산염, 염기성 초산염, 팔미친산염, 올레인산염이 있다.

(2) 마그네시아

酸化마그네슘은 강력한 무기가황촉진제의 하나이다. 값이 싸기 때문에 공업용품이나 ebonite에 잘 사용되었지만, 耐老化性, 加工性이 나쁘기 때문에 사용되지 않는다. 즉 吸濕에 의한 變質이 있으므로 주의를 要한다.

(3) 생석회

생석회 또는 소석회의 형태로 사용되는 마그네시아는 거의 똑같이 강력하지만 결점도 마그네시아와 같이 2.5~3.5phr 로 사용하는 것이다. 실제로 생석회는 분쇄하기 어렵고 고무중에 分散이 나빠 공업적으로 사용하기 곤란하다.

(4) 아연화

유기촉진제의 助劑로서 대단히 중요한 것이나 이것만을 單獨으로 加黃促進劑로 使用할 경우 가황력이 약하다.

(5) 암모니아

암모니아의 가황촉진효력은 크지만 특히 다른 촉진제의 촉진력을 강화하는 作用이 크다. 가열중 암모니아를 發生하는 化合物 또는 黃化암몬, 다황화암몬의 형태로도 사용되고 있다.

(6) 가성소오다

가성소오다는 대단히 강력한 촉진력이 있지만 스코오치가 일어나기 쉬우며 평탄가황이 없고 역가황의 경향이 강하며 0.5phr 이상이 되면 가황이 늦어지고 耐노화성도 거의 없으므로 실용화 되지 않고 있다.

(B) 有機加黃促進劑

고무용 가황촉진제는 거의 전부가 유기 가황촉진제로서 원료고무의 종류나 가공조건의 차이에 따라 각각 다른 효과의 것이 점차로 개발되고 있으므로 그

종류도 대단히 많다.

(1) 알데히드 암모니아系 가황촉진제

脂肪族 알데히드와 암모니아와의 反應生成物로서 오늘날에는 그 종류도 적지않게 되었다. 이 부류에 屬하는 것으로는 Nocceler-H가 있다. 獨單으로는 可成이고 高溫에서가 아니고는 가황촉진제로서 作用치 않으나 착색성이 없는것이 특징이다. 거의 단독으로 사용되지 않고 M, DM, D 등과의 併用이 많다. 피부에 염증을 일으키기 쉽고 또 흡습성이 크기 때문에 취급에 약간의 注意가 必要하다. 고무원료에 대한 溶해성이 적기 때문에 건조상태의 微粉末로 하여서 고무중에 분산을 좋게한다. 이 部類에 屬하는 것으로는 Nocceler-H 外에 다음의 것이 있다.

아세트알데히드 암모니아	Nocceler-AC.
	Vulkacit A
부틸알데히드 암모니아	Vulkamel
클로톤알데히드 암모니아	Vulkacit CT
하이드로 벤즈알데히드	Vulkazol
하이드로 프라미드	Vulkazol A
헥사메틸렌테트라미드	Nocceler H

(2) 알데히드아민系 가황촉진제

脂肪族알데히드와 脂肪族, 芳香族아민의 縮合生成物로서 종류는 많다. 이 부류에 屬하는 것에는 Nocceler # 8 이 있다. 縮合生成物이기때문에 一定한 화학구조를 보이지 않는 적갈색 액체이다.

가황물을 착색시키기 때문에 사용제한이 있지만 平坦가황성이 있고, 耐노화성도 良好하고 加黃物을 유연하게 하는 특징이 있다.

단독사용의 경우는 비교적 고온가황을 要求하지만 스코오치성이 적다. 特히 재생고무에 有效하다. 티우람系, 티아졸系가황촉진제와 併用하여 SBR 또는 NR 에도 사용되며 CR 에도 유효한 촉진제이다. 이 부류에 속하는 것은 Nocceler # 8 외에 다음의 것이 있다.

아세트 알데히드 아닐린	Nocceler-K, Vulcone
안하이드로 포름 알데히드아닐린	Formaniine
클로톤 알데히드아닐린	Cranax
포름 알데히드 에틸아민	Vulcaid 777 b
부틸알데히드 부틸아민	Nocceler # 8, Accelerator 833

(3) 구아니딘系 加黃促進劑

염기성가황촉진제로서 제일널리 사용되고 있는 것의 하나이다. 二置換구아니딘과 3 치환구아니딘 및 바이구아니딘의 3 종류가 있지만 2 치환구아니딘이 가황촉진력도 좋다. 일반적으로 白色, 무취, 무독임과 동시에 대부분은 非흡습성의 대단히 안정된 촉진제로서 공기중에 영구히 방치하여도 변질하지 않는다. 高 modulus 의 제품이 얻어지는 직접증기가황, press 가황에도 적합하다. 그러나 가황고무를 다소 착색시키며 가황은 알데히드 아민류 정도로 輕탄하지 않다. 또 耐노화성도 그다지 좋지 않다. 단독사용보다는 티아졸계, 치우람계 가황촉진제와의 併用에서 그 효과를 發揮한다. 이 部類에 屬하는 것에는 Nocceler-D, DT, BG, PR 이 있다.

PR 은 CR 전용의 촉진제로서 NR, SBR 은 티아졸系, 티우람系촉진제의 活性劑가 된다. 이외에 다음의 것이 있다.

Diphenylguanidine	Nocceler-D, Soxinol D
Diphenylguanidineepthalate	Guantal
N, N', N''-tolylphenylguanidine	TPG
Diorthotolylguanidine	Nocceler-DT, Soxinol DT
N-phenyl N'-orthotolylguanidine	POTG
Phenyltolylxyleguanidine	PTX
Diorthotolylbiguanidine	Nocceler-BG
Diorthotolylguanidine dicatecholborate	Nocceler-PR

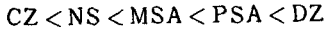
(4) 티오우레아系 가황촉진제

아민과 2 황화탄소와의 反應生成物로서 티오우레아 유도체이다. 이계의 것은 스코오치가 빨라 비교적 촉진력이 아닐린보다 약하므로 오늘날에는 그다지 사용되지 않는다. 그러나 CR 用으로서는 Nocceler # 22, TMU, EUR 등이 有效한 촉진제로서 쓰이고 있다. 그외의 汎用고무에는 2次 가황촉진제로서 Nocceler-C 가 많이 쓰이고 있다. 이계에 屬하는 것으로서 다음의 것이 있다.

Diethylethiourea	Nocceler-EUR
Dibutylthiourea	Acceler-BUR
Di-ortho-tolylthiourea	Soxinol-T
Diphenylthiourea	Nocceler-C
Sym. Di-orthotolylthiourea	DOTU
Tetramethylthiourea	# 101

(5) 티아졸系 加黃促進劑

2-티오 벤조티아졸의 유도체로서 가장 널리 사용되고 있는 것으로서 생산량도 가장 많다. 代表的인 것은 Nocceler-M로서 이것은 고무에 容易하게 分散되고 高 modulus를 주고인장강도도 상당히 크다. 가황은 평탄이고 가황물의 내노화성도 좋다. 또한 오염도 잘되지 않는다. 그러나 M은 스크오치가 되기 쉬우므로 DM이 쓰여지게 되었다. M과 DM도 염기성가황촉진제와 併用하는것보다는 活性化되어 고무를 着色하지 않는다. 또 MZ는 latex에도 사용된다 또한 지효성가황촉진제로서 술폰아미드系 化合物이 있다. 지효성의 성능은



의 順으로 된다.

일반적으로 티아졸系의 것은 가황고무에 쓴맛을 부여하는것이 최대의 결점이므로 식품용 고무에는 적합치 않다. 물론 어느 合成고무에도 촉진제로서 사용되지만 CR에는 지연제로서 역할하는 경우도 있는 것에 유의할 必要가 있다. 이系의 것으로 다음과 같은 종류가 있다.

- 2-Mercaptobenzothiazole Nocceler-M. Sanceler-M
- Dibenzothiazyl disulfide Nocceler-DM.
- Sanceler-DM
- N-cyclohexyl 2-benzothiazole Nocceler-MSA,
- sulfenamide Sanceler-NOB
- N, N'-diisopropyl 2-benzothiazole
- sulfenamide Nocceler-MZ
- Copper-2-mercaptobenzothiazole Nocceler-MCU
- Natrium·2-mercaptobenzothiazole Vicnoc # 1
- Cyclohexylamine·2-mercaptobenzothiazole
- Nocceler-M-60
- (N·N'-Diethylthiocabamoyl 2-mercaptobenzothiazole
- Nocceler-64
- 2-(2,4-Dinitrophenyl) mercaptobenzothiazole
- Nocceler-DBM
- 2-(4-Molpolynyldithio) benzothiazole Nocceler-MDB

- Piperidine pentamethylene dithiocarbamate
- Pipercoline pipecolyl dithiocarbamate
- Zinc dimethyl dithiocarbamate
- Zinc di-n-ethyl dithiocarbamate
- Zinc dibutyl dithiocarbamate
- Zinc N-Ethyl phenyl dithiocarbamate

(6) 티우람계 가황촉진제

티우람 설파이드라고 하는 名稱은 고무공업에서 쓰여지고 있는 慣用語로서 비스(티오카바모일)설파이드의 유도체이다. 熱에 對하여 불안정한 化學구조이다. 이 部類 中에는 一黃化合物, 二黃化合物, 多黃化合物이 있고 주로 固體의 것이 使用되고 있다. 그러나 초촉진제이기 때문에 스크오치성은 크지만 착색성이 없고 항장력, 모듈러스가 큰 가황고무를 제조한다.

일반적인 加黃은도에서는 평탄가황이 되지 않지만 저온에서는 평탄가황을 하고 耐老化性은 良好하다. 一般的으로 一黃化合物, 즉 Nocceler-TS의 편이 2黃化合物, 즉 Nocceler-TT, TET보다 스크오치는 적다. 單獨으로 사용되는 경우는 거의 없고, 티아졸系 가황촉진제의 活性化를 위한 併用, 결국 2차촉진제로서 使用된다. 2黃化合物 및 多黃化合物은 무황가황이 된다. 특히 TT에 의한 무황가황물은 耐熱性이 우수하다. 대부분의 合成고무에 촉진제로서 使用된다. 단지 CR에 對하여서는 형태에 따라 지연제로 된다.

- Tetramethylthiuram disulfide Nocceler-TT
- Soxinol-TT
- Tetraethylthiuram disulfide Nocceler-TET
- Soxinol-TET
- Tetrabutylthiuram disulfide Nocceler-TBT
- Soxinol-TBT
- Tetramethylthiuram monosulfide Nocceler-TS.
- Sanceler-TS, Soxinol-TS
- Dipentamethylenethiuram tetrasulfide Nocceler-TRA

(7) 디티오 카바메이트系 加黃促進劑

第2급아민, 2 황화탄소, 알칼리금속수산화물로부터 만들어진 化合物의 誘導體인 금속염 또는 아민염이고 촉진력이 대단히 강한 초촉진제이다. 티아졸系 가황촉진제의 2차촉진제로서 사용되고 있다. 일반적으로 저온가황 및 자연가황의 촉진제로서 사용되고 있다. 수요의 대부분은 latex관계이지만 合成고무에도 사용되며 다음의 종류가 있다.

- Nocceler-PPD. Soxinol-PP
- Nocceler-P. Soxinol-PC
- Nocceler-PZ. Sanceler-PZ. Soxinol PZ
- Nocceler-EZ. Sanceler-EZ. Soxinol-EZ
- Nocceler-BZ. Soxinol BZ
- Nocceler-PX. Soxinol-PX. Sanceler-PX

Zinc N-pentamethylene dithiocarbamate
 Sodium dimethyl dithiocarbamate
 Sodium diethyl dithiocarbamate
 Sodium di-n-butyl dithiocarbamate
 Copper dimethyl dithiocarbamate
 Pherinc dimethyl dithiocarbamate
 Selenium dimethyl dithiocarbamate
 Selenium diethyl dithiocarbamate
 Tellerium diethyl dithiocarbamate

Nocceler-ZP
 Nocceler-s Soxinol-MSL
 Nocceler-SDC
 Nocceler-TP, Soxinol-TP
 Nocceler-TTCU
 Nocceler-TTTFE
 Acceler SML
 Acceler SL, Soxinol SE
 Nocceler-TTTE

(8) 크산테이트系 加黃促進劑

알코올, 2 黃化炭素, 알칼리금속수산화물로부터 만들어진 化合物의 유도체로서 디티오 카바메이트系 加黃촉진제 보다 강한 촉진력이 있다. 물론 자연가황용 고무풀에 사용되어진다. 이를 配合한 고무는 수일에 걸쳐 가황이 이루어지므로 고무시멘트나 특수저온가황등의 목적에 사용되고 있다.

Zincbutyl xanthate	Nocceler-ZBX
Zinc isopropyl xanthate	Nocceler-ZIX
Sodium isopropyl xanthate	Nocceler-SPX
Zinc ethyl xanthate	(Xanthophene)
Potassium isopropyl xanthate	(Enax)
Butyl xanzinc disulfide	(CPB)

4. 加黃促進

고무를 加黃할 때, 加黃촉진제를 넣으므로써 가황속도를 크게하고 가황시간을 단축할 뿐만아니라 配合黃의 所要量을 줄이고 또 가황온도도 저하시킨다. 그리고 고무제품의 품질을 개선시킨다. 결국 가황촉

진제 출현이전의 배합은 황의 소요량이 7~10 phr 이 보통이었으나 가황촉진제를 사용하므로써 황의 배합량은 2~3 phr 로 充分하게 되었다. 그리고 강력한 가황촉진력 유효가황方式을 사용할때에는 1 phr 이하로 줄일수도 있게 되었다. 이러한 황의 소요량을 줄이는 장점은 고무제품의 表面에 blooming을 적게하기 때문에 外觀이 좋게 되는것, 평탄가황이 기대되는 것등으로도 가황촉진제가 갖는 유리한 점이라고 생각된다. 가황촉진제의 사용에 의하여 당연히 가황에 요하는 열원의 비용을 절약할 수 있고, 작업능률을 높이고 또한 고무제품의 물성이 개선된다(인장강도, 신장률등). 또 가황고무의 열화에 對한 저항성 즉 내노화성이 뛰어나게 된다. 이것은 황의 양이 적게되어 좋다는것, 가황촉진제 자체가 어느 정도의 열화방지작용을 갖는등의 이유때문이다.

매우 강력한 가황촉진제를 쓰면 실온에서도 가황할 수 있다. 이것은 황만의 가황에서는 기대되지 않는다. 다시말하면 고온에서 변색하기 쉬운 염료를 사용한 색고무, 고주파용전선, 연피복의 電力 cable 등과 같이 고온에서 變形하는 物質 또는 大型금속 tank 의 내장고무 등의 가황은 저온 또는 실온에서 이루어져야 한다.

	黑 色
smoked sheet	100
亞鉛華	65
炭酸 마그네슘	45
carbon black	10
黑色 팩티스	10
스테아르酸	1
老化防止劑	1
TT	1
黃	2.3
	235.3

	色 物
bale crape	100
브라스트젠	20
亞鉛華	15
스테아르酸	0.5
에지라이트 스테라이트	1
炭酸칼슘	25
黃	1
알탁스	1
부틸레이트	2
顔 料	1

166.5

表 8 自然 加黃 配合例

加黃促進劑 (I)

자연가황의 경우 배합예를 表 8에 나타낸다. 이러한 점에서 가황촉진제는 고무공업에 있어서 대단히 필요한 配合약품으로 현재 가황촉진제를 쓰지 않는 配合法은 없다고 말하여도 과언이 아니다. 近代 고무공업은 가황촉진제 發明과 發展이 없으면 실현될 수 없었다고도 생각된다. 그러나 고무의 가황현상의 理論的 究明은 대단히 곤란한 狀況이다. 加黃고무는 용제에 不溶이고 가열에 의해 용융하지 않으므로 일반적인 分析化學的인 수단으로는 검

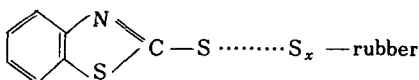
토할 수 없다. 그렇기 때문에 천연고무와 화학적인 구조가 비슷한 각종의 저분자량의 물질을 고무의 Model로서 취급하여 그들에 대하여 가황반응, 가황촉진 기구를 추구하고 그 결과로부터 高分子인 고무의 경우를 추정하고 있을 뿐이다. 유기가황촉진제를 사용하는 경우 배합은 거의 아연화와 같은 금속산화물을 併用하고 있다. 그림 14에 아연화와 마그네시아의 비교를 나타내었다.

Accelerator		Activator, wt. pts.	Elasticity modulus at 300% elongation, kg-force/cm ²	Tensile strength, kg-force/cm ²	Relative elongation, %
Name	Content, wt. pts.				
Mercaptobenz thiazole	1.5	—	29	66	580
		ZnO	68	174	604
		MgO	54	125	600
Dibenz thiazolyl disulfide	1.5	—	29	80	624
		ZnO	68	176	604
		MgO	57	123	540
Diphenylguanidine	2.0	—	20	77	723
		ZnO	29	49	820
		MgO	68	114	476
Tetramethylthiuram disulfide (Thiuram D)	0.25	—	Unvulcanized	—	—
		ZnO	57	141	556
		MgO	—	Unvulcanized	—

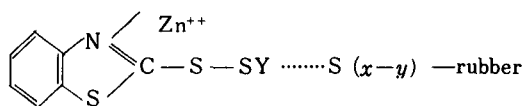
그림 14. 金屬酸化물의 加黃效果

亞鉛華는 스테아르산의 존재하에서 가황속도를 조정하고 가교점의 수를 증가시킨다. 이것은 Zn⁺⁺ 과 가교중간체와의 복합체의 生成에 의한 것이므로 아연화, 머르캅토벤조티아졸과 스테아르산에 의한 복합체가 單離되어 확인된다. 生成物의 분석결과로부터 그림 15와 같이 된다.

이 경우 만약 Zn⁺⁺가 존재하지 않으면 가교 반응이 먼저되어 다음과 같이 호모리틱한 분해가 일어난다.



그러나 Zn⁺⁺가 존재하면 다음에 나타나는 킬레이트화합물을 만든다.



이렇게 하여 고무분자 근처의 S-S 결합사이에서 開裂이 일어난다. 그렇기 때문에 Zn⁺⁺은 고무의 가교밀도를 增大시킨다. 아연화에는 加黃이 빠른 type 과 느린 type이 있는데 전자는 불순물로서 PbO 등이 포함되어 있고 후자는 아연금속을 태워서 만든 것으로 불순물이 적어 가황을 前者 만큼 촉진하지 않는다. 이들 금속산화물 이외에 必要的 配合劑로서 스테아르산과 같은 有機酸이 있다. 이것은 금속산화물과 作用하여 금속비누가 되고 금속산화물의 作用을 活性化 하는 것으로 生覺된다. 특히 스테아르산은 軟化劑로서도 作用하고 分散劑의 作用도 있으므로 빠서는 되지 않는다. 有機酸中 스테아르산에 대체되는 것

으로 올레인산, 라우린酸, 야자유등 高級지방산이 있다. 파인탈도 경우에 따라서는 대응하는 것이 가능하지만 이경우는 多量 첨가하여야 한다.

가황촉진제의 촉진기구는 대단히 복잡하다. 주요作用은 單體의 황을 활성화하고 고무탄화수소와의 결합을 촉진하는 것이 있으나 단순한 기구에 의한 것이 아니고 많은 作用기구에 의한 복합작용이다. 유기가황촉진제의 각 系에 있어서 그 가황촉진作用을 추정한다.

(A) 티아졸系

2-메르캅토벤조티아졸에 8원환 황이 配位하여 熱的으로 불안정한 多黃化合物을 生成하고, 다음에 가열에 의한 活性化된 황을 放出한다.

한편 아연화과 M보다 MZ와 環狀黃의 反應에 의해서 열적으로 불안정한 다황화물의 생성, 또 유리 라디칼의 생성 등이 일어나 이들의 중간체가 황의 가교에 기여한다.

또 M은 황에 의하여 DM을 生成하는 경우도 고려될 수 있다.

M, MZ, DM에 關하여 그 가황촉진기구는 상호 關連이 있다.

代表的인 티아졸계 가황촉진제로서는 M, DM, CZ, MZ를 들어 촉진제의 가황활성도의 대소를 검토하였다. 즉 212°F 및 250°F에 있어서 무우니곡선으로부터 M을 표준으로 하면 DM 및 CZ는 초기 가황을 防止하고 또 가황이 일어나도 M과 상이한 곡선을 나타낸다. 더욱이 MZ는 다른 촉진제에 比하여 서

서히 가황이 진행된다. 이것은 티아졸에 對하여 황에 배위하는 리간드와 Zn의 리간드가 상호영향이 있기 때문에 이러한 현상이 일어나는 것이 아닌가 생각된다.

配合는 다음의 종류가 있다.

NR	100
아연화	3
스테아르산	1
황	2.5
백엽화 cc	50
탄산칼슘	50
가황촉진제	1.0

Nocceler-CZ와 같은 벤조티아졸술폰아미드系 가황촉진제는 스코오치가 늦어질뿐아니라 가황이 일어나는 속도가 큰 가황촉진제, 즉 저효성 가황촉진제로서 사용된다. 술폰아미드의 아민 구조를 여러종류의 것으로 치환함으로써 스코오치성이나 가황속도가 달라진다. 스코오치에 관하여 NR 배합에서는 입체장해가 적다고 생각되어지는 Nocceler-MSA가 배합량의 증가에 따라서 스코오치가 늦어지는 데에 對하여 입체장해가 큰 Nocceler-PSA나 Nocceler-DZ는 스코오치가 늦지만 증량에 의해 스코오치가 빨라지는 경향이 있다. 그러나 SBR 배합에는 Nocceler-MSA가 Nocceler-DZ, Nocceler-PSA보다 스코오치가 빠르나 增量하여도 scorch가 늦게되지 않는다는 점에서 다른 현상을 보인다. Curastometer 시험에 의한 가황곡선으로부터는 NR 配合, SBR 配合과 함께 촉진제의 配合量에 의한 다소의 차이가 보여지지만 가황속도는 Nocceler-CZ가 제일빠르고 Nocceler-DZ가 제일 늦다. 그 경향은



의 순으로 된다. 또 이 결과로부터 PSA, DZ는 지연제로된 가황곡선을 나타낸다.

(B) 티우람系 디티오카바메이트계

가황촉진제의 使用目的은 加黃시간, 가황온도의 저하에 있지만 촉진제의 종류에 따라 여러가지로 가황 촉진력은 달라진다. 촉진제중에서 디티오카바메이트류 및 티우람류는 가장 活性이 크므로 부주의로서 취급을 하면 스코오치의 위험이 있다. 티아졸류, 알데히드아민류의 2次촉진제로서 併用하는 수가 많고 이 경우 0.05~0.3 PHR로 配合量이 微量이고 초촉진제이기 때문에 masterbatch로서 사용하면 촉진제의 분산도 충분히 행하여지고 따라서 부분적인 加黃의 차도 없으며 스코오치도 어느정도 방지된다. 티우람류

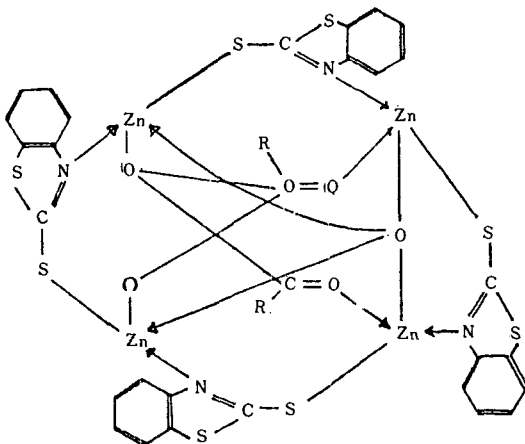


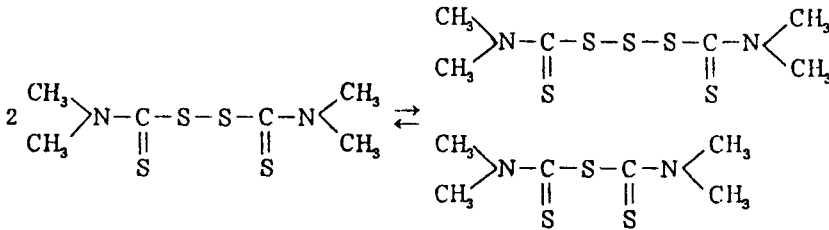
그림 15. Dibbo의 中間體

를 一次 촉진제로서 단독으로 使用하는 경우는 보통의 배합량보다 황 및 촉진제의 사용비는 적게할 필요가 있다. 황량은 최저가황에 도달할때까지의 가황 시간, 온도에 크게 關係된다. 일반적으로 티우람 촉진제의 가황곡선은 sharp 하고 가황의 평탄성은 적으나 SBR 에 對하여는 平坦性이 있고 比較的 軟質의 고무를 만든다. 티우람계 가황 촉진제로서 가장 많이 사용되고 있는 化合物은 Nocceler-TT 이다. 티아졸계 가황 촉진제의 경우와 같이 티우람계의 가황 촉진

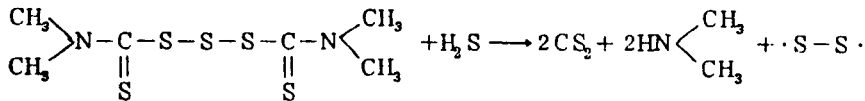
기구에 關係하는 化合物로서는 TT, TS, PZ 가 있다. 한편 Nocceler-TT는 황을 사용치 않고서도 황가교를 일으키게 되는 효과가 있는 가황 촉진제이기도 하다. 이러한 거동으로 부터 티아졸계 가황 촉진제보다 더욱더 복잡한 반응기구가 생각될 수 있다.

TT의 황가황에 關係하는 반응으로서는

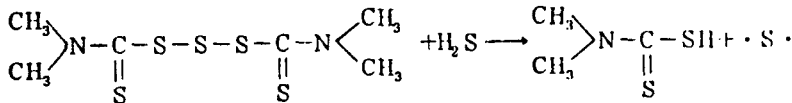
(1) 가열에 의하여 황원자의 교환이 일어나 原子황 化合物 Nocceler-TS 및 삼황원자 化合物을 形成한다.



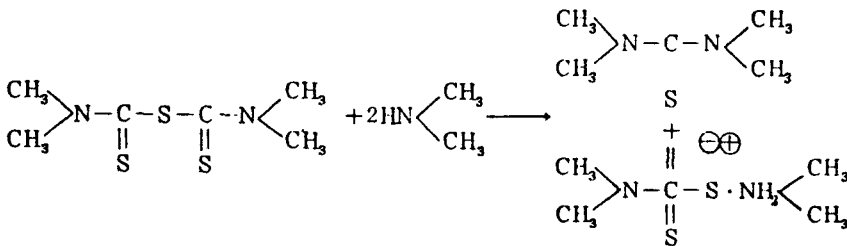
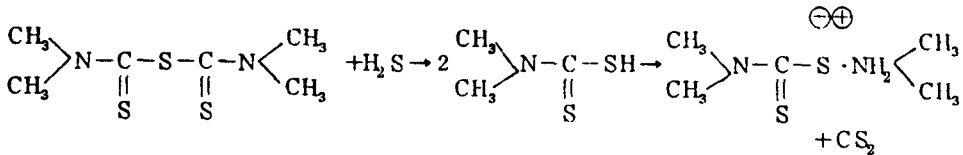
(2) 3 황원자 化合物은 열에 불안정하기 때문에 분해되어 유리황화라디칼을 發生한다.



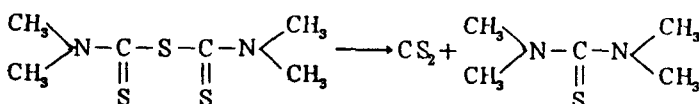
(3) TT는 황화수소에 의해 환원되어 유리황화라디칼을 發生한다.



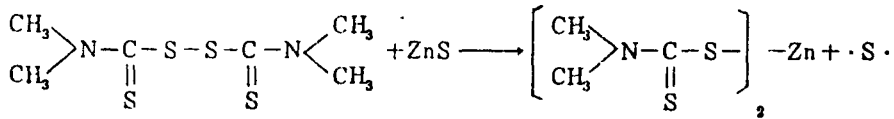
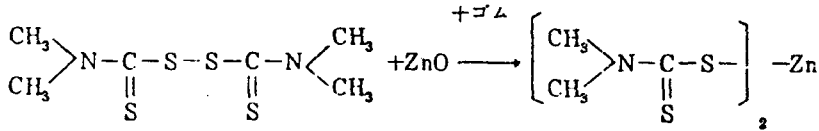
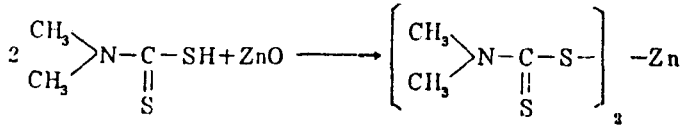
(4) TS는 分解生成物의 아민이나 황화수소와 반응하여 디티오카바메이트의 아민을 生成한다.



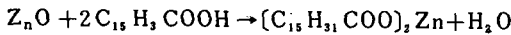
(5) 熱分解에 의한 티오우레아의 發生도 생각된다.



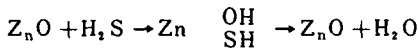
(6) 아연화에 의해 PZ가 생성한다.



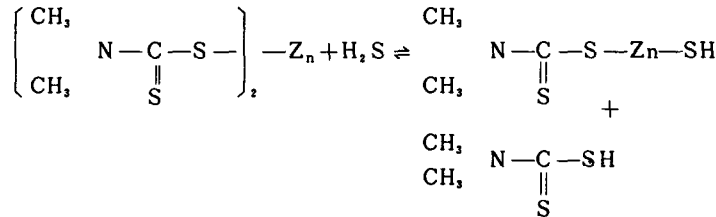
(7) 아연화는 스테아르酸과도 반응하여 아연염으로 된다.



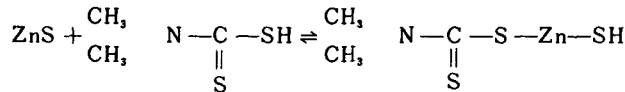
(8) 아연화는 부생하는 황화수소를 捕捉한다.



(9) 스테아르산아연도 부생하는 황화수소를 捕捉한다



(12) 黄化亞鉛은 發生한 디티오카르바민산과 직접반응한다.

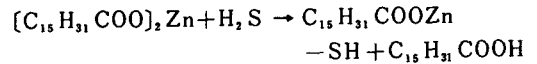


이들 各種의 反應에 의해 發生한 化合物에 의해 가황촉진이 일어나는 것 같다.

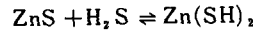
또 티아졸계 촉진제와 같은 PZ에의 환상황화반응의 삽입 반응에 의해 열적으로 불안정한 폴리설파이드로부터의 가황개시반응도 당연히 생각해야 한다.

일반적으로 Nocceler-TT는 초촉진제에 속하는 것으로 이용도가 제일 높은 것이다. 그러나 황가황 경우 가황촉진제로서 단독사용은 거의없고 2次촉진제로서 併用되는 경우가 많다. 저온가황에 매놓을 수 없는 존재이지만 가황제로서의 性能이 있고 소위 무

다.



(10) 황화아연은 황화수소에 의해 환원된다.



(11) PZ도 副生하는 황화水素를 捕捉한다.

황가황이 될 수 있는 것은 이미 설명했다.

또 Nocceler-TS는 TT보다는 좀 약하고 스킨오치 성도 적다. 이때문에 안정작업이 요망되므로 2次촉진제로서 이용되는 수가 많다. 압축변형이 적은 가황물을 얻는다. 그러나 무황가황제로 될 수 없는 점이 TT와 다른 점이다. TT와 TS에 관하여 100℃ 및 121℃에서의 무우니시험을 한 결과를 圖16에 나타낸다.

配合는 다음과 같다.

加黃促進劑 (I)

NR	100
아연화	3
스테아르산	1
황	2.5
백연화 cc	50
탄산칼슘	50
가황촉진제	0.4

그림 16에서 스크오치 안정성은 TT 보다 TS 쪽이 안정하고 가황도 지연되는 경향을 보이고 있다.

따라서 TS는 TT보다 活性力이 약한것으로 판단된다.

SBR에 대하여 촉진제 TS의 최적사용량인 0.35 phr 배합 및 촉진제 M을 1.50 phr을 배합한 경우 가황물 물성의 비교를 그림 17에 나타낸다.

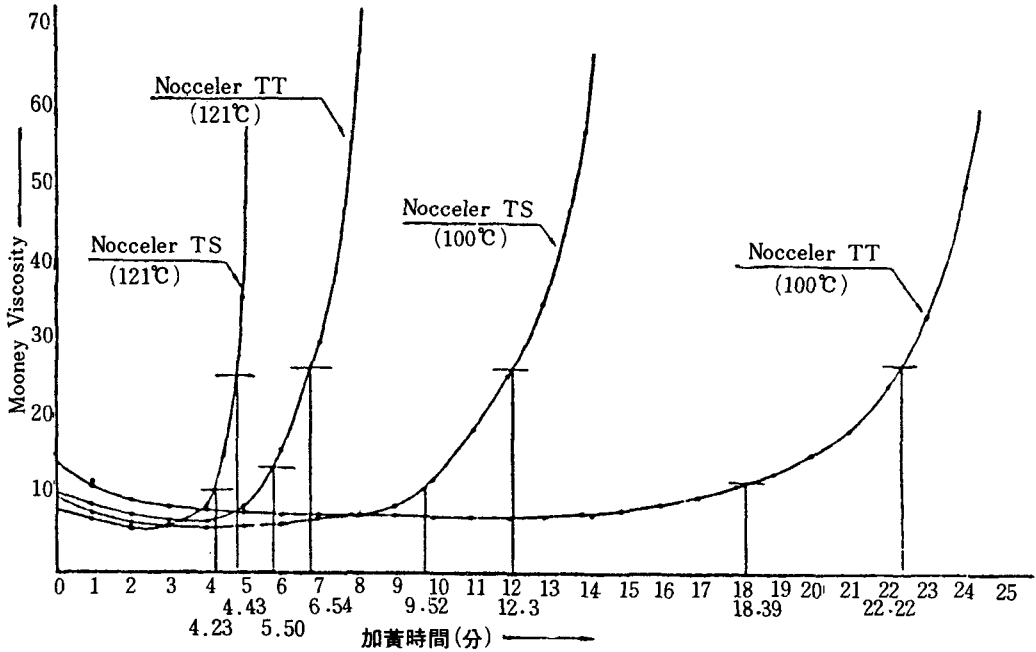


그림 16 TT, TS의 Mooney Test

카아본50, 황의 경우의 가황온도 145°C (45lbs/in²)에 있어서 가황곡선.

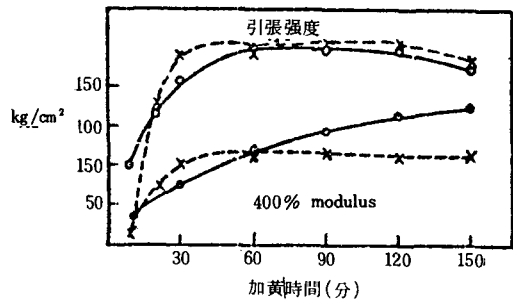
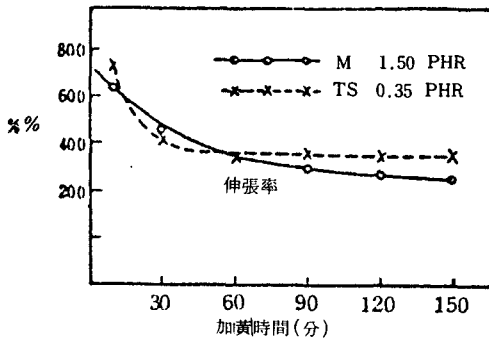


그림 17 TS와 M의 가황물성

촉진제 TS는 최적가황점 도달이 급속하고 또 극히 양호한 평탄효과를 보인다. M과는 대조적이다.

(C) 구아니딘계

일반적으로 구아니딘계 가황촉진제와 같이 열기성

촉진제의 가황기구에는 이온적으로 개시반응이 진행되는 것으로 생각된다. 事實 무기가황촉진제로서 연산화물, 마그네시아, 생석회, 아연화, 암모니아, 가성소오다, 탄산암몬, Bi, Sb, Zn등의 다황화물 과산화소오다, 酸化鐵, 水酸化바륨등이 과거에 使用되었고

어느것이냐 염기성이다. 염기성 가황촉진제로서도 구아니딘계 외에 아닐린같은 아민化合物, 알데히드아민系 加黃促進劑, 티오카바닐라이드 같은 티오우레아系 加黃촉진제가 있다.

가황촉진제중에서 구아니딘類는 제일 오래전부터 市販되고 있는것의 하나이고 현재에도 널리 使用되고 있다. 加黃촉진效果에 關하여는 중용급에 屬하므로 티아졸계의 촉진제와 비교하여 똑같은 配合量으로서는 최저가황상태의 가황고무를 얻는데에 시간을 길게할 필요가 있다. 單獨使用의 경우는 1~2 phr의 사용이 적당하다. 다른 배합의 영향으로서 스테아르산은 가황을 지연시키는 경향이 있고 따라서 1 phr 로 해야 한다. Carbon black 은 구아니딘류를 흡착하는 경향이 있으므로 다량배합의 경우에는 주의를 요한다. 구아니딘계의 促進劑에 의한 加黃고무는 比較的 모듈러스 및 경도는 높아진다. 또 다소 착색성을 갖기때문에 선명한 색의 가황고무를 만드는데에 적합치 않다. 내노화성도 양호한 촉진제라고는 말할 수 없기 때문에 老化防止劑를 配合할 必要가 있다. 그러나 보통 구아니딘계의 촉진제를 單獨으로 사용하는 일은 적고, 대부분은 티아졸 또는 티우람계의 촉진제와 併用하여 2次촉진제로서 사용하는 方法이 있다. 구아니딘基를 가지는 촉진제는 1 치환체, 2 치환체, 3 치환체 및 바이구아나이드등이 생각되지만 3 치환체인 트리페닐구아니딘은 가황촉

진 효과가 약한 특수한 용도 이외에는 거의 사용되고 있지 않다. 구아니딘계 촉진제 중에서 제일 중요한것은 2 치환체이고 주로 페닐기 또는 O-톨루일基이다.

디페닐구아니딘인 Nocceler-D 를 配合한 加黃고무의 모듈러스 및 경도는 酸性系의 촉진제를 사용한 경우와 비교하여 높은 값을 부여한다. 이를 사용한 가황고무는 갈색을 띄우므로 투명 및 선명한 색의 고무제품을 만드는데는 적합치 않다. 또 약간의 쓴맛을 갖기 때문에 食品關係에 사용 할 경우는 피하는 편이 안전하다.

단독배합의 경우 무우니스코오치 시험결과를 그림 18에 나타낸다.

Nocceler-D 單獨加黃

Smoked sheet	1J-1	1J-2	1J-3	1J-4
	100.0	100.0	100.0	100.0
Stearic acid	1.0	1.0	1.0	1.0
亞鉛華	5.0	5.0	5.0	5.0
白艶華 CC	25.0	25.0	25.0	25.0
炭酸 calcium 黃	2.5	2.5	2.5	2.5
Nocceler-D	0.75	1.0	1.25	1.5
計	159.25	159.5	159.75	160.0

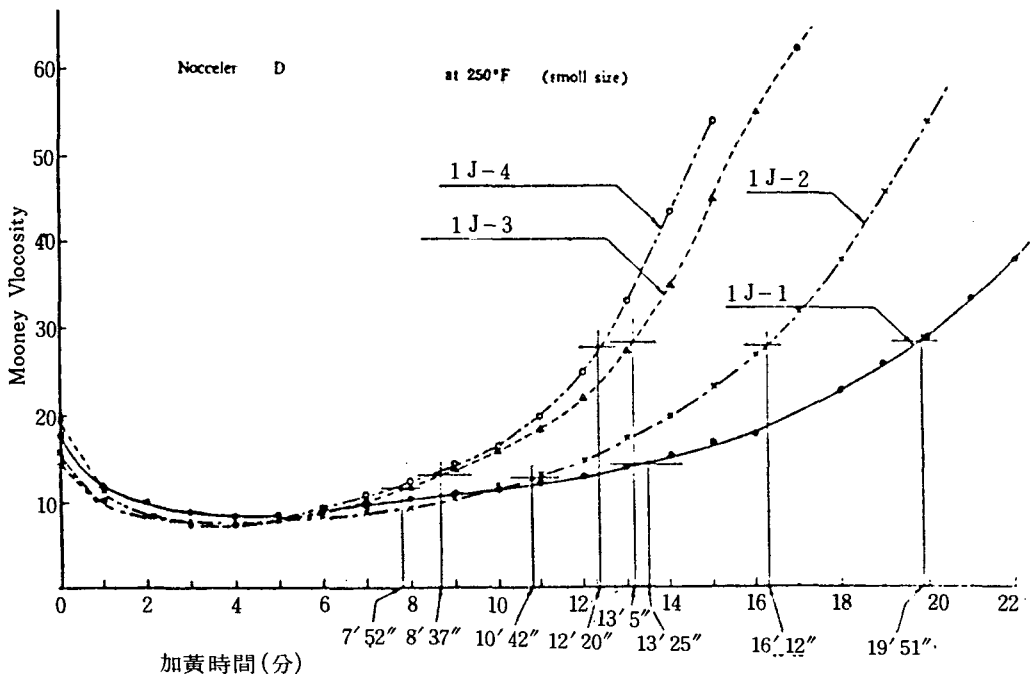


그림 18 Nocceler D 의 Mooney scorch 曲線

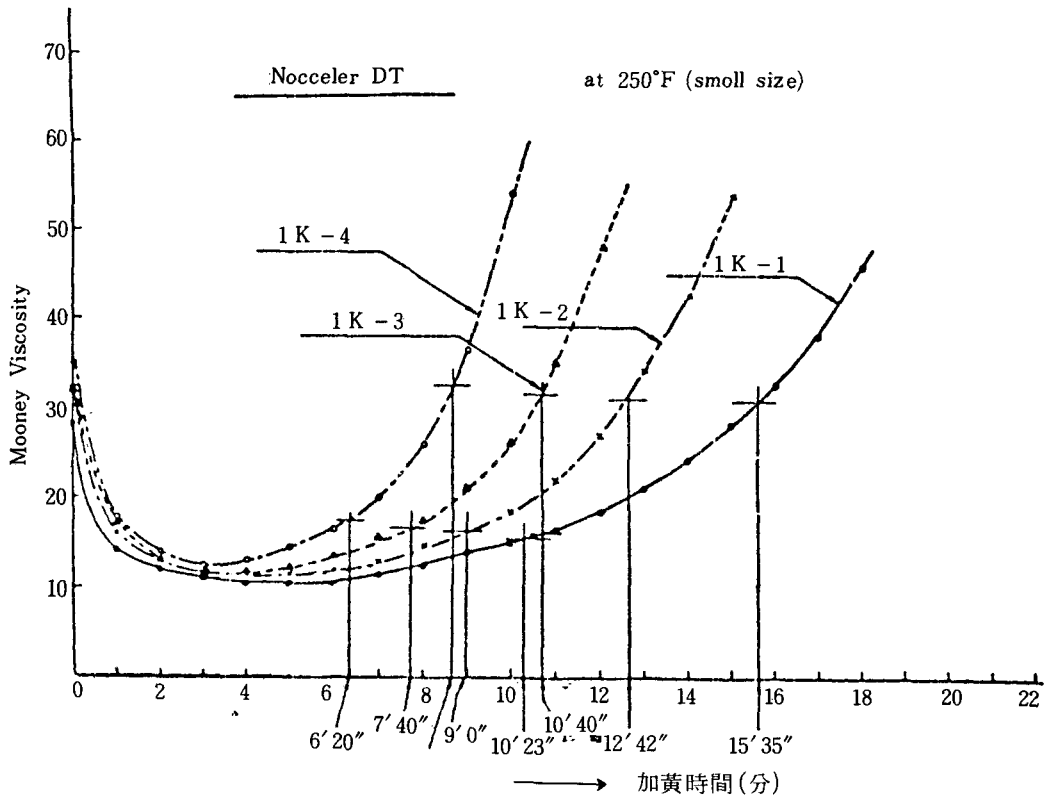


그림19 Nocceler DT 의 Mooney scorch 曲線

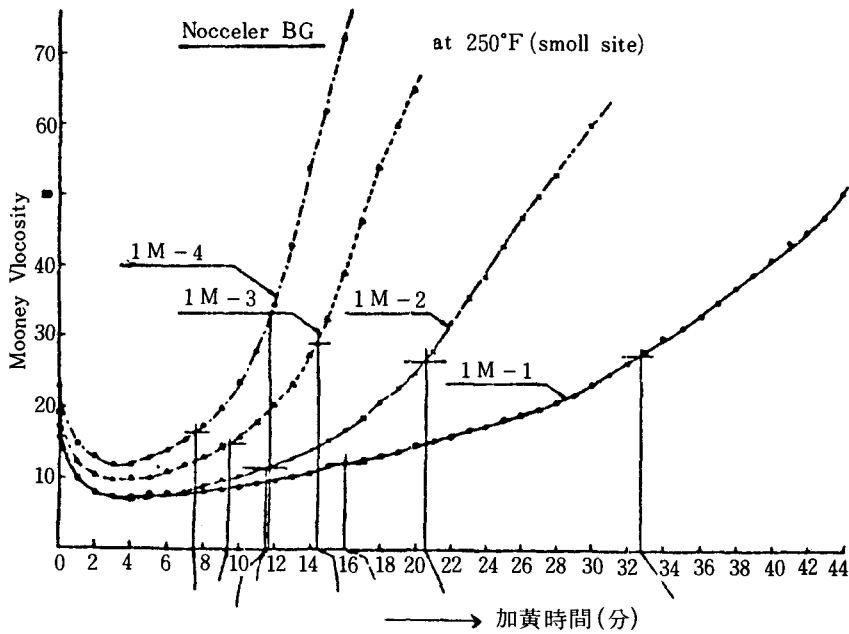


그림20 Nocceler BG 의 Mooney scorch 曲線

디오르트톨루일구아니딘인 Nocceler-DT는 가황촉진제 D와 같다. 단지 가황고무에 對한 착색도는 Nocceler-DT의 편이 적다. 가황촉진력은 DT의 편이 D보다 강하므로 동일한 가황상태를 얻는데는 D의 약 80% 사용량으로 충분하다. 티아졸계 티우람계의 촉진제로서 併用하는 수가 많다.

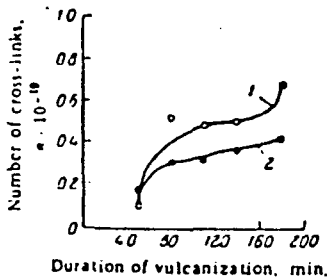
Nocceler-DT의 단독배합경우 무우니스코오치 시험을 그림19에 나타낸다.

구아니딘계 가황촉진제중에는 촉진제 D나 DT와 달리 기아나이드 구조를 2개 갖는 Nocceler-BG가 있다. D와 다른 점은 가황고무에 對한 착색도는 적고 내노화성도 약간 우수하다. 또 무미 무취의 가황고무를 만들고 독성이 없기 때문에 식품관계에 사용하는 고무제품에 적합하다.

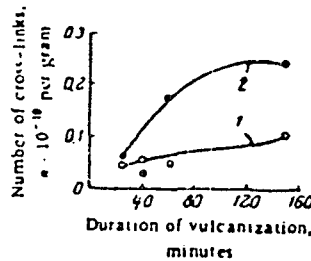
Nocceler-BG의 單獨배합의 스코오치시험을 그림 20에 나타낸다.

Nocceler DT 單獨加黃

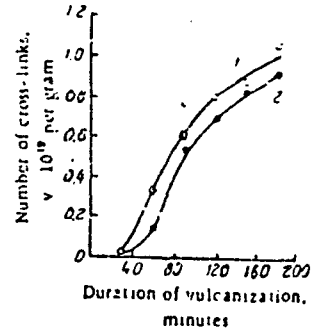
	1k-1	1k-2	1k-3	1k-4		1M-1	1M-2	1M-3	1M-4
Smoked sheet	100.0	100.0	100.0	100.0	Smoked sheet	100.0	100.0	100.0	100.0
스테아르산	1.0	1.0	1.0	1.0	스테아르산	1.0	1.0	1.0	1.0
亞鉛華	5.0	5.0	5.0	5.0	亞鉛華	5.0	5.0	5.0	5.0
白艶色 CC	25.0	25.0	25.0	25.0	白艶華 CC	25.0	25.0	25.0	25.0
탄산칼슘	25.0	25.0	25.0	25.0	炭酸칼슘	25.0	25.0	25.0	25.0
黃	2.5	2.5	2.5	2.5	黃	2.5	2.5	2.5	2.5
Nocceler-DT	0.75	1.0	1.25	1.5	BG Nocceler-	0.75	1.0	1.25	1.5
計	159.25	159.5	159.75	160.0	計	159.25	159.5	159.75	160.0



Effect of hydroquinone on the cross-linking during sulfur vulcanization in the presence of benzthiazolyl disulfide:
1 - control mixture; 2 - control mixture + hydroquinone.



Cross-link formation during sulfur vulcanization in the presence of zinc diethyldithiocarbamate in the presence of hydroquinone at 130°C:
1 - control mixture; 2 - with added hydroquinone.



Formation of cross-links during vulcanization by sulfur and DPG in the presence of hydroquinone at 150°C:
1 - control mixture; 2 - mixture with addition of hydroquinone.

그림21 Radical acceptor 에 의한 加黃의 影響

티아졸계 가황촉진제 및 디치오카바메이트系 가황촉진제의 가황기구는 라디칼반응이 그 주체이다. 그러나 오래전부터 구아니딘系, 알데히드아민계, 티오카바닐라이드系 등의 열기성가황촉진제는 라디칼개시기구보다도 오히려 이온개시반응이 주체로 되는것 같다고 말해지고 있다. 실제 SBR의 가황촉진제 D 배합에 대해서 라디칼금지제인 하이드로키논을 배합한 경우 결합황량과 가황시간과의 관계를 그림21에

나타낸다.

만약 반응이 라디칼개시반응으로 되면 라디칼억제제인 하이드로키논은 때문에 유도기간이 길게 되는 데도 불구하고 거의 동시에 개시가 일어난다. 이것은 티아졸계나 디티오카바메이트계 가황촉진제와 다른 점이다. 따라서 열기성가황촉진제 개시반응은 적어도 이온반응에 의한 것이다.