

# 고무용 加黃促進助劑, 遲延劑 및 내림 促進劑의 現況과 展望

國立工業試驗院 高分子化學科長

許 東 燮

## 1. 序 論

加黃促進劑, 遲延劑 및 내림촉진제는 各各 다른 目的을 가진 고무용 配合劑이지만 넓은 意味로서는 고무용 加工性改良劑이다.

이들 配合劑는 加黃劑나 加黃促進劑 또는 老化防止劑와 함께 배합에 있어서 必要不可缺한 것이거나 고무製品의 性能이나 수명에 重大한 影響을 미치는 것은 아니지만 고무의 加工工程을 改善함으로써 原價를 절감시키는 문제에 있어서는 무엇보다 重大한 問題이다. 그래서 고무工業에 있어서는 이들의 配合劑를 無視할 수 없는 事實이다.

이러한 配合劑에 對한 많은 研究도 있으나 여기서는 이들 배합제에 對한 最近의 特許文獻上의 傾向(주로 凡用고무의 黃加黃과 Activator로서는 금속산화물, 脂肪酸 등의 加黃促進助劑와 Amine 등의 活性劑)을 要約하기로 한다.

## 2. 促進助劑(Activator)

Activator는 금속산화물, 지방산 및 Amine類 등으로 크게 분류할 수 있다.

金屬酸化物, 脂肪酸類는 加黃促進助劑로서 加黃에는 必須的인 것이고 Amine類는 넓은 의미에서는 加黃促進劑라고 生覺되지만 單獨로서는 加黃促進力이 비교적 약하며 加黃促進劑와 併用함으로써 그의 效能을 發揮하며 白色補強充填劑 배합에 있어서는 分散性을 改良하는 역할도 한다.

이 Activator를 商品別로 分類한 美國의 例<sup>1)</sup>로

서는 金屬酸化物類 약 100種, 脂肪酸類 약 46種 Amine類 약 15種, 기타 약 14種, 加黃促進劑類 약 23種, 合計 약 200餘種이나 되며 대단히 많은 종류가 있지만 이것을 根據로 하여 化合物別로 分類하면<sup>2)</sup> 금속산화물류 약 13種, 脂肪酸類 약 7種, Amine類 약 14種, 기타 약 7種, 合計 약 40餘種이나 된다. 이들 중 金屬酸化物類, 脂肪酸類의 商品數는 특히 많은데 이것은 제조업자 및 等級이 많다는 것을 意味하는 것이다.

### 2.1 金屬酸化物類

#### (1) 酸化亞鉛

금속산화물로서는 산화아연이 가장 많이 사용되고 있으며, 活性도가 높은 것, 表面處理된 것, 투명성, 炭酸亞鉛 등 特殊한 것들도 必要用途에 따라 사용되고 있다.

산화아연의 配合量은 一般的으로 5 phr 이지만 使用量으로 계산하면 平均 약 3.2 phr 가 되고, 백색 充填劑로서 사용된 것을 고려하면 實配合量은 대단히 적다고 말할 수 있다.

산화아연은 그 표면 층만이 반응에 關與한다는 說에 따라 바깥층만을 酸化亞鉛으로 被覆한 多層 구조의 粒子가 開發되어 있다.<sup>3)</sup>

안쪽 基材를 無機質로 한 다층 구조의 酸化亞鉛을 일반적인 산화아연과 比較檢討하면 比表面積이 크고 투명도가 크고 眞比重, 절보기比重이 적으며 거의 有害金屬을 含有하지 않는다는 點이다.

加黃作用은 거의 비슷하지만 加黃體의 物性面으로 본다면 硬度, 引張應力이 약간 낮고 伸張

率이 큰 경향이 있다.

表面處理된 것은 分散性이나 活性作用이 酸化亞鉛보다 改良된 점이 있으며 표현 처리제로서는 주로 propione 酸, oleine 酸 등이며 acyl 酸도 紹介되어 있다.<sup>4)</sup>

## (2) 酸化마그네슘

산화마그네슘은 activator라고 말하기 보다는 오히려 chloroprene 고무(CR)의 加黃劑로서 산화아연과 같이 널리 使用되고 있으며 scorch 防止劑로 作用되는 點 외에 고무의 可塑性을 促進하는 作用도 있다.

산화마그네슘은 純度, 粒度, 表面積, 活性度 등 品質에 따라 그 性能에 差異가 있고 또 저장 시에도 주의(특히 吸濕防止)할 必要가 있지만 一般的으로 이러한 點을 改良한 제품이 市販되고 있고 또 加工助劑나 分散劑 등을 加하여 棒狀으로 된 것도<sup>5)</sup> 있다.

CR의 경우에 있어서 산화마그네슘은 scorch되는 傾向이 적으므로 配合할 때 最初에 加하여지지만 酸化亞鉛은 scorch되기 쉬운 경향이 있으므로 配合할 때 최후에 加하는 것이 通례이다. 이와 같은 點을 고려하여 酸化亞鉛의 活性을 억제하고자 산화마그네슘을 結合시킨 MgO-Mg(OH)<sub>2</sub>-ZnO Complex의 oil phaste狀의 分散物이 있는데<sup>6)</sup> 이것은 配合할 때 최초에 加할 수 있고 分散性, scorch 安定성이 좋으며 저장 安定性도 좋다. 따라서 종래의 산화마그네슘, 산화아연을 各各 別途로 배합하는 방식에 比較하면 혼련 시간이나 加工性에 있어서 대단히 경제적이 된다. 또한 有機酸 코발트를 使用한 steel cord와의 接着配合고무의 熱老化에 의한 접착성의 低下를 改良하기 위하여 酸化마그네슘을 併用하면 有效하다는 特許(J.P 昭 52-26276)도 있다.

## 2.2 脂肪酸類

지방산으로서에는 스테아린酸이 주로 使用되지만 其他 올레인酸, 라우릴酸, 스테아린酸亞鉛, 스테아린酸과 아민과의 反應物, di-butylammiumolate 등도 使用된다.

스테아린酸은 산화아연과 반응하여 스테아린酸亞鉛으로 되며 加黃促進劑를 活性化시키는 作用 외에 分散劑 또는 軟化劑로서도 作用한다.

스테아린酸亞鉛은 고무에 充分히 溶解되지 않

아 加黃體의 物性에 影響을 끼치는 것으로 알려져 있는바, 이러한 點을 改良하기 위하여 다시 可溶性인 2-에틸헥산酸亞鉛이 개발되어 있다.<sup>7),8)</sup>

문헌에 의하면 2-ethylhexane 酸亞鉛의 效果는 有效加黃方式 脫蛋白 天然고무에 있어서 특히 有效하며 引張應力の 再現性을 높이고 creep 性과 영구줄임률이 改善되는 點 외에 고온에서의 良好한 탄성과, 低發熱性加黃體가 얻어진다 는 것이 확인되어 있다. 또 加黃系로서는 0.8% 以下の 低含量的의 黃과 加黃促進劑 OBS, TMTD 등의 使用으로 良好한 加黃體가 얻어지며 工業用部品에 특히 적합하다.

## 2.3 아민酸 및 其他

Amine類로서는 di-butylamine, di-cyclohexylamine, mono-ethanolamine, di-ethanolamine, tri-ethanolamine, mono-benzylamine, di-benzylamine 등이 있지만 amine 냄새가 나는 액체로서 취급상에 問題點이 있다. 이 點을 改良하여 취급을 容易하게 한 것으로서 硅酸鹽 등과 混合한 것 polyol 과의 附加物(J.P 昭 40-16130), 活性化 triethanolamine 등이 있다.

其他로서는 diethyleneglycol, polyethyleneoxide, 尿素錯化合物 등이 있다.

이것들은 어느 것이나 加黃促進劑의 活性劑 또는 白色補強充填劑의 分散活性劑로서 使用되어 加黃速度, 分散性 또는 加黃體의 物性を 向上시킨다. 以外에 최근의 特許上에 나타난 몇 가지를 紹介하면 다음과 같다.

### (1) cyclohexylamine과 formaline 과의 反應物(J.P. 昭 49-126747)

白色結晶體로서 취급이 容易하며 酸性, 또는 中性인 加黃促進劑와 併用하면 scorch 傾向이 적고 加黃의 活性效果가 크다.

SBR 配合에 있어서 加黃促進劑 MBTS를 사용한 경우에 加黃促進劑 DPG를 併用한 것과 比較하면 거의 같은 性能이 있다. 또 aniline-formaline 反應物, methyleneaniline보다 活性도가 크다.

### (2) dicyclohexylamine과 cyclohexanol과의 附加物(J.P 昭 49-66727)

용점이 약 45°C인 白色固體로 分散성이 良好하고 scorch에 對한 影響이 적으며 加黃速度를

向上市키고 加黃促進劑의 活性도를 높인다. 加黃促進劑 MBT나 加黃促進劑 MBTS와의 併用이 효과적이다.

(3) 4,4'-Isopropylidenediphenyl 과 cyclohexyl 또는 dicyclohexylamine과의 反應附加物 (J.P 昭 50-72937)

상온에서 固體로 취급하기가 쉽고 酸性, 또는 中性의 가황 촉진제와 併用되며 scorch의 傾向이 적고 強力한 加黃活性效果를 나타낸다.

(4) cyclohexanonoxim (J.P 昭51-33817)

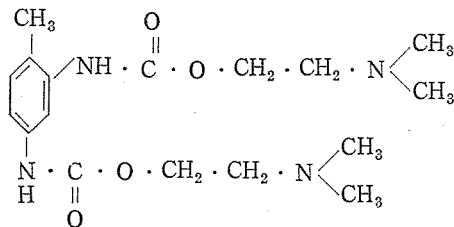
용점이 88°C이고 吸濕性이 없는 白色結晶으로서 酸性 또는 中性의 가황 촉진제와 併用하여도 scorch에 영향을 주는 일이 없고 加黃速度를 빠르게 하여, 加黃고무의 物性を 向上시킨다. 이러한 경우 加黃고무의 伸張率은 크게 하지만 着色性, 오염성이 없다. 使用量은 많을수록 加黃速度가 빨라지며 加黃度도 증가한다. 또한 加黃促進劑 DPG는 고온 加黃에서 加黃되돌림(reversion)의 傾向이 있지만 cyclohexanonoxim은 그 傾向이 적다.

(5) cyclohexanonoxim 과 cyclohexylamine 또는 dicyclohexylamine과의 附加物(J.P 昭 51-33818)

常溫에서 固體이며 고무에 잘 分散되고 加黃고무를 오염시키지 않는다. 흡습성·조해성이 없으며 휘발성이 적다. 酸性 또는 中性加黃促進劑와 併用하면 加黃促進劑 DPG에 匹敵하는 強力한 加黃고무가 얻어진다.

(6) Carbamine酸 ester (J.P 昭 52-13815)

예를 들면 다음의 構造를 가진 化合物로서 단독으로서는 加黃促進效果가 극히 적지만 산성 촉진제와 병용하면 加黃促進效果는 一般的으로 強化된다.



加黃促進劑 DPG와 비교하면 scorch性은 같은

傾向이다. 引張應力은 약간 낮지만 인장 강도는 약간 크며 또 평탄성도 크다.

(7) N,N-di (2-Benzothiazol) sulpheneamide (U.S-3, 812, 139, -'74)

예를 들면 N,N-di (2-Benzothiazol) benzen sulpheneamide가 있다. 이것을 NR-carbon black 配合에 있어서 加黃促進劑 CBS와 併用하면 scorch는 약간 늦춰지나 加黃을 活性化하며 加黃體의 物性도 向上된다. 加黃을 活性化하기 위하여 加黃促進劑 DPG, TMTD를 使用하면 加工조작의 安定性에 영향을 주는 retarder를 使用할 必要가 있지만 이 活性劑를 使用하면 scorch를 늦추워 주기 때문에 그럴 必要가 없다. 表 1은 그 效果를 表示한 것이다.

<表 1> 活性劑의 效果 (US-3, 812, 139-'74)

加黃促進劑(phr)	C B S 0.5		MBTS 0.5	
	없을 때	있을 때	없을 때	있을 때
scorch(121°C) $t_5$	18.6	21.2	18.0	20.7
retarder $t_2$	5.1	5.4	5.4	6.5
(144°C) $t_{100}$	17.0	14.7	25.5	25.0
加黃 (144°C) 時間 min	30	25	40	40
$M_{300}$	107	118	67	91
$T_B$	246	257	166	232
$E_B$	500	500	570	550
H	59	60	50	55

$M_{300}, T_B$ : kgf/cm<sup>2</sup>,  $E_B$ : %

活性劑: N,N-di-(2-benzothiazol)benzen sulpheneamide 0.5 phr

配合: NR 100, 酸化亞鉛 3, 스테아린산 2, carbon black 45, 軟化劑酸化亞 5, S 2, 2, 老化防止劑 2, (加黃促進劑 CBS의 경우에만)

### 3. Retarder

Retarder로서는 有機酸類, nitroso 化合物 thiophthalimide類가 主로 使用되고 있으며 상용수로서는 美國의 例<sup>1)</sup>에 의하면 약 44種이 되지만 이 分類에는 加黃促進劑가 약 1/3程度 포함되어 있으므로 이것을 除하면 약 30種이 된다. 또한 加黃促進劑가 retarder의 分類에 들어가는 것은 CR用으로서 效果가 있기 때문이라고 믿어지지만 여기에 있어서는 이것을 除하였다. 그리고 主로 化合物別로 分類<sup>2)</sup>해보면 유기산류 6種,

nitroso 化合物 2종, phthalimide類 1종, 其他 4종, 合計 13종으로 되어 있지만 실제 사용되고 있는 化合物은 1/3 정도로 생각된다. 고무工業에 있어서 加工工程의 安定化, 고무生地의 저장 安定化 등 scorch에 관한 問題는 重要한 것으로서 이에 對한 여러 가지 檢討가 行하여져 遲效性促進劑의 개발 등 눈부신 改良이 이루어졌다. 그러나 한편으로는 混練作業에 있어서의 시간 단축, 고온화 장치의 대형화 등 scorch를 促進하는 要因이 많아져 retarder의 必要性은 더욱 實感해지고 있으며 특히 여름철에 있어서는 그 必要性이 더욱 甚해진다.

### 3.1 有機酸類

유기산류로서는 無水프탈酸, 안식향酸, salcylic 酸, acetyl salcylic 酸, 사과酸 외에 terphene樹脂酸의 blend 등이 있다. 이들 중 無水 phthal酸이 비교적 多量으로 사용되지만 이것은 단독으로는 고무에 分散하기 힘들고 飛散에 의한 피부염 증 등을 일으키기 쉬운 결점을 가지고 있다. 이것을 해결하기 위하여 界面活性劑로서 表面處理를 하든가 기름 등으로 phaste狀으로 한 것은 있다. 가격면으로서는 retarder 중에서 값싸게 사용할 수 있는 것이지만 retarder로서의 效果를 나타내기 위해서는 비교적 다량으로 첨가할 必要가 있고 또 sulphenamide系 加黃促進系에서는 效果가 적다. 無水 phthal酸의 作用 기구에 對한 P. N. son씨의 의견은 주로 天然고무에 있어서 黃, 加黃促進劑 MBT系에 對하여 검토한 결과로 加黃中에 無水 phthal酸, 산화아연, 加黃促進劑 MBT와의 錯體生成에 최근에 發表된 것으로서는 1, 2, 3, 6, -tetra-hydrophthalicanhydride이나 chlorondicanhydride<sup>29)</sup> 및 無水 trimelit酸이나 無水 phromelit酸(J.P 昭 47-19857) 등이 있다.

### 3.2 Nitroso 化合物

이 系의 것으로서는 N-nitrosodi-phenylamine, N-nitrosophenyl-B-naphtylamine, N-nitrosotrimethyl-di-hydroquinone의 重合體 등을 들 수 있으나, 그 중 N-nitrosodiphenylamine이 더욱 많이 사용되고 있다. N-nitrosodi-phenylamine은 分散성이 좋으며 aldehydeamine系 以外의 加黃促進劑의 scorch는 防止되지만 加黃에는 별로 영

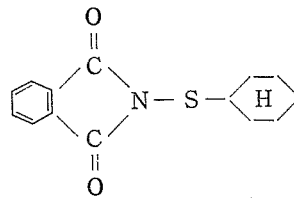
향이 없고 가황고무의 耐屈曲性을 改善시킨다.

그러나 發泡性 또는 汚染性이 있어 白色이나 淡色製品에는 그리 좋지 않으며 가격면으로도 약간 비싼편이다.

N-nitrodiphenylamine은 그 使用量을 증가시키면 天然고무 분자의 破壞가 減少하고 加黃物의 構造強度가 증가<sup>10)</sup>한다.

### 3.3 thiophthalimide 類

이 系의 것으로서는 N-(cyclohexylthio) phthalimide가 있다.



이 化合物은 比較的 최근에 開發<sup>11~13)</sup>된 것으로서 性能이 좋기 때문에 보다 많이 사용되고 있는 것 같다.

Benzothiazol系나 Sulphenamide系가 황 촉진제와는 그 效果가 良好하며 加黃體의 物性に 미치는 영향이 매우 작다. 그 使用量은 중래의 有機酸類나 Nitroso 化合物에 비교하여 少量이지만 汚染性, 發泡性은 없고 價格的으로는 비싸다. 그 作用 기구에 對하여서는 많은 研究<sup>15~18)</sup>가 있지만 N-S 結合이 熱에 의하여 절단되어지며 phthalimide와 相當하는 thiol基로 되어 加黃 과정에서 加黃促進劑 MBT를 補促하여 2-cyclohexyldithiobenzothiazol을 생성시키기 위한 것이라 하겠다.

### 3.4 各種 Retarder 의 比較

天然고무의 白色配合에 있어서 各種加黃促進劑의 影響을 조사한 一例을 들면 다음과 같다.

(表 2~表 4 참조)

表의 實驗配合은 다음과 같다.

天然고무	100
白色充填劑	30
산화아연	5
stearin 酸	1
黃	2.5
retarder 各	0.5

表에는 다음의 약호를 사용한다.

살칠酸 : SA  
 無水프탈酸 : PA  
 N-nitrosodi-phenylamine : NDPA  
 N-(cyclohexylthio) phthalimide : CTP

이 試驗結果로서 본다면 scorch 性能에서는 加黃促進劑 MBT의 경우, 살칠酸은 效果가 가장 크지만 加黃速度가 낮고 nitroso 化合物은 scorch 정도 비교적 낮고 加黃이 빠르다.

가황 촉진제 TMTM으로서는 thiophthalimide 가 비교적 좋다. 또한 加黃促進劑 Zn MDC로서는 nitroso 化合物이 좋으며 각각 加黃促進劑의 種類에 따라 그 效果에 差異가 있다.

加黃物性面으로서는 가황 촉진제 MBT의 경우 有機酸은 50% 引張應力과 引張强度가 低下하지만 加黃促進劑 TMTM이나 가황 촉진제 Zn MDC로서는 50% 引張應力の 증가가 뚜렷하며 thiophthalimidie는 加黃促進劑의 差에 따라 比較的 影響이 적다.

<表 2> Scorch 試驗

試料	ML-125°C				ML-120°C	
	加黃促進劑 MBT		加黃促進劑 TMTM		加黃促進劑 Zn MDC	
	1.0 phr		0.4 phr		0.4phr	
	$t_5$	$t_{50}$	$t_5$	$t_{50}$	$t_5$	$t_{50}$
없 음	6.3	1.5	9.0	1.1	3.7	min 1.0
S A	10.9	2.4	9.8	1.2	4.6	1.1
P A	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
C T P	8.4	3.4	14.9	1.4	6.2	1.3

<表 3> Curelastermeter 試驗 (140°C)

試料	加黃促進劑 MBT		加黃促進劑 TMTM		加黃促進劑 Zn MDC	
	$T_{10}$	$T_{50}$	$T_{10}$	$T_{50}$	$T_{10}$	$T_{50}$
없 음	2.1	5.0	3.1	4.7	1.0	3.9
S A	3.8	9.7	3.7	5.0	1.2	4.0
P A	2.9	8.0	3.8	5.7	1.2	3.3
NDPA	3.4	5.8	4.5	6.4	2.2	4.4
C T P	3.4	7.0	5.4	7.1	1.6	4.0

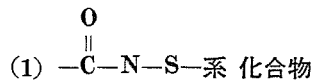
<表 4> 加黃試驗 (140°C)

加黃促進劑	試料	$H_s$	$M_{500}$	$T_B$	$E_B$
MBT (10min)	없 음	36	71	211	740
	S A	34	59	181	750
	P A	33	59	179	750
	NDPA	36	76	214	740
	C T P	36	75	218	740
TMTM (10 min)	없 음	47	139	290	690
	S A	48	142	305	690
	P A	46	130	290	700
	NDPA	50	173	306	660
	C T P	46	147	295	710
Zn MDC (5min)	없 음	44	127	311	730
	S A	45	111	307	760
	P A	42	100	271	730
	NDPA	48	148	340	720
	C T P	44	126	313	720

※ ( )內數字는 加黃時間表示임.

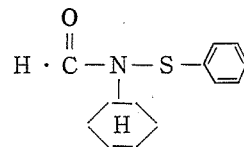
### 3.5 새로운 Retarder

市販商品化로 널리 使用되고 있는 化合物 이 외에 최근에 開發 또는 研究되어 特許, 雜誌 등 에 발표된 化合物은 대단히 많다. 이들 중에서는 벌써 상품화된 것도 있는 것으로 생각되지만 이것을 포함하여 主要한 것을 紹介한다. 分類는 편의상 主로 다음과 같이 化學構造에 따라 구분 하였다.



① N-thioformamide (U.S-3,705,135-'72)

이 系の 化合物로서는 N-cyclohexyl-N-(ph- enylthio) formamide를 例로 들 수 있다.

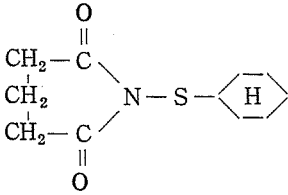


이것을 天然고무-carbon black 配合에 있어 서 가황 촉진제 BBS와 함께 使用하는 경우 그 scorch time은 retarder을 첨가하지 않을 때는 27分, retarder를 0.5 phr 첨가했을 때는 48分 으로 되어 또한 加黃體의 物性에는 거의 影響이 없다.

② N-thio 치환 imide (B.P-1,256,751-'71)

이 系の 化合物로서는 (cyclohexylthio) glutam-

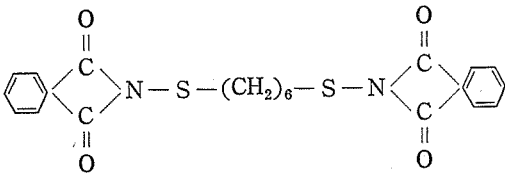
imid를 例로 들 수 있다.



이 化合物을 天然 고무—carbon black 配合에 있어서 加黃促進劑 OBS와 함께 使用하는 경우 그 scorch time은 retarder 첨가 없이 35分, retarder를 1.0 phr 첨가할 때는 86分으로 retarding 된다.

③ poly (thioimide) (U.S-3, 974, 163-'76)

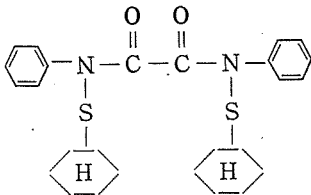
이 系의 化合物로서는 1, 6-Bis (2-thiophthalimide) hexane이 있다.



天然 고무—carbon black 配合으로서 加黃促進劑 CBS 0.5 phr, 老化防止劑 N-phenyl-N'-1, 3-dimethylbutyl-P-phenylenedi-amine(以下 SHPD로 略記한다) 2.0 phr를 配合할 경우 retarder 첨가 없이는 scorch time이 25分, retarder를 0.22 phr 첨가할 때는 35分으로 되어 약간의 效果가 있다.

④ (炭化水素 thio) eximide (J.P-昭 49-15740)

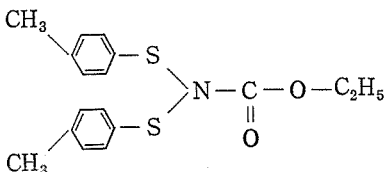
예를 들면 N-N'-Bis (cyclohexylthio) oxinilide가 있다.



retarder로서의 效果外에 blooming이 잘 안 되는 특징도 있다.

⑤ N-sulphenylurethane (J.P-昭 49-14533)

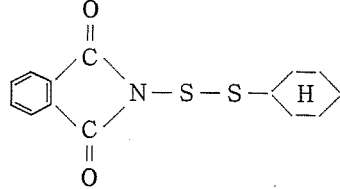
예를 들면 N-N'-di-3-tolythioethylurethane이 있다.



저장 안정성이 좋으며 retarder로서의 效果 이외에 加黃體의 物性에 나쁜 영향을 주지 않는다.

⑥ di-thio 化合物 (J.P-昭 47-22091, U.S-3, 539, 538-'70)

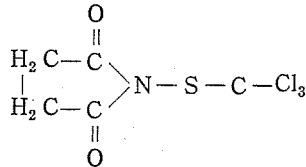
예를 들면 N-(cyclohexyldithio) phthalimide가 있다.



天然 고무—carbon black 配合에 있어서 加黃促進劑 OBS, 老化防止劑, SHPD를 使用하는 경우 retarder 0.2 phr를 使用함으로써 24分에서 35分으로 scorch time이 retarding 된다.

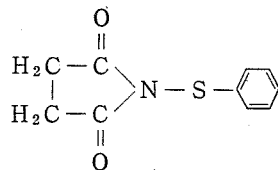
⑦ chloro 化合物 (J.P-昭 49-22938)

예를 들면 N-[(Tri-chloromethyl) thio]Succinimid가 있다.

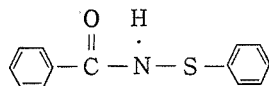


天然 고무—carbon black 配合에서 加黃促進劑 CBS를 使用하고 retarder 1.0 phr 使用할 때 老化防止劑 SHPD가 없는 경우 scorch time은 29分에서 33分으로 retarding되며, 老化防止劑 SHPD 3 phr를 첨가할 경우는 27分에서 39分으로 retarding 된다.

⑧ N-(phenylthio) succinimid 등 (J.P-昭 49-22939)



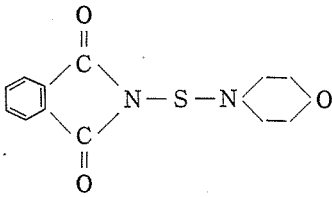
⑨ N-(phenylthio) Benzamide類 (B.P-1, 257, 460-'71)



⑩ N-(aminothio) Imide<sup>19), 20)</sup>

예를 들면 N-(morpholiniothio) phthalimide가 있는데 이것은 retarder로서의 역할을 할 뿐만

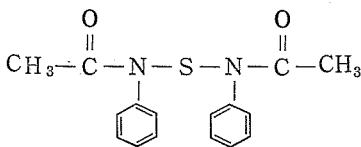
아니라 activator로서의 역할도 하며 加黃速度와 加橋密度를 증가시킨다.



天然고무—carbon black 配合에서 加黃促進劑 OBS를 사용할 경우 retarder를 使用함으로써 Rheometer의 torque는 70에서 77로, 또  $t_4$  값은 18.4分에서 26.8分으로 retarding된다. 마찬가지로 加黃促進劑 MBTS를 사용할 경우는 torque가 57에서 73, 또  $t_4$  값은 11分에서 18分으로 retarding된다.

⑪ N,N'-thio-Bis-carbon acid amide (J.P-昭 47-24459)

예로서 N-N'-thio-Bis-(N-phenylacetamide)가 있다.



天然고무—carbon black 配合에서 가황 촉진제 CBS를 사용할 경우, retarder를 사용하지 않을 때는 그 scorch 시간이 63分이고 N-nitroso-diphenylamine 0.6 phr를 첨가함으로써 84.5分, 本化合物 0.2 phr를 첨가함으로써 83.5分으로 retarding되며, 加黃速度는 각각 22.5分, 28.3分, 24.4分으로 된다.

그러나 加黃體의 物性에는 커다란 영향을 미치지 않는다.

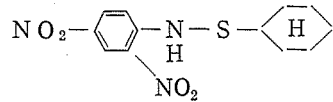
⑫ N-(chlorothio) phthalimide 附加物<sup>21)</sup>

EPDM의 基幹인 olefine에 N-(chlorothio) phthalimide를 附加한 것은 diene系 고무의 retarder로서 작용함과 同時에 그 자체는 活性化되기 때문에 共加黃性이 改善된다.

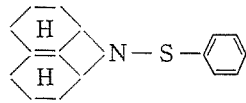
(2) >N-S-系 化合物

① cycloalkylthio (電子吸引基置換) amiline 化合物 (J.P 開昭 50-22845)

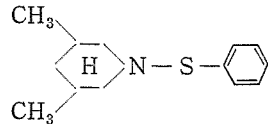
N-cyclohexylthio-2,4-dinitroaniline을 예로 들 수 있으며 이것은 blooming이 잘 일어나지 않는다는 것이 특징이다.



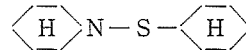
② N-(phenylthio)-di-cyclohexylamine 등 (J.P 昭 45-29902)



③ N-phenylthio-3,5-rubethidine 등 (J.B-昭 49-46535)



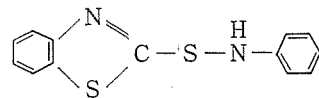
④ cycloalkylsulpheneamide(U.S-3,640,976'72)<sup>22)</sup> 예를 들면 N-cyclohexylthiopiperidine 등이 있다.



中級 가황 촉진제로서의 作用 이외에 Benzodiazol이나 sulpheneamide系 가황 촉진제와 併用하면 retarder로서도 作用하며 加黃物의 가교 밀도도 向上된다.

⑤ N-allyl-2-Benzothiazol sulpheneamide(J.P 昭-49-7015)

예를 들면 N-phenyl-2-Benzothiazol sulpheneamide가 있다.



p-phenylene-di-amine系 耐 ozone劑를 配合할 경우에 있어서는 scorch性を 防止하며 加黃物中の 耐 ozone劑의 잔유량을 많게 하여 耐 ozone劑의 有效化를 조장한다.

⑥ Hydrazine 유도체 (J.P 開昭 49-14588)

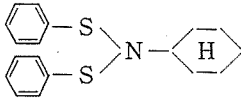
예를 들면 N-Benzoyl-N-phenylthio-N'-Benzylidenehydrazone이 있다. 이것은 p-phenylene-di-amine系 耐 ozone劑를 多量 사용하여도 有效하다.

⑦ 燐을 포함한 化合物 (J.P 開昭 49-93468, 106550)

예를 들면 N,N',N''-tris-(isopropylthio) phosporic-tri-anilide가 있다.

⑧ Bissulpheneamide (J.P 開昭 50-160355)

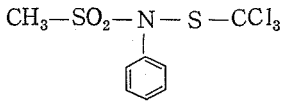
예를 들면 N,N-Bis(phenylthio)cyclohexylamine 이 있다.



(3) -SO<sub>2</sub>-N-S 系 化合物

① tri-halosulphenylsulfoneamide(U.S-3, 70, 500 '72, J.P 昭 50-4374)

예를 들면 N-phenyl-N-(tri-chloromethyl sulphenyl) methyl sulfoneamide가 있다.



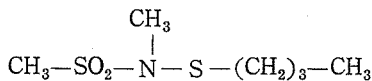
天然고무 - carbon black 配合에 있어서 가황 촉진제 CBS를 사용할 경우를 N-nitroso-diphenylamine과 比較하면 表 5와 같다.

<表 5> retarder 의 效果

		없음	NDPA (0.6)	本品 (0.2)
scorch(110°C)	t <sub>20</sub>	62	85	88
加黃時間 (140°C)	(min)	22	28	263
	H	62	60	61
	M <sub>300</sub>	114	105	110
	T <sub>B</sub>	244	228	237
	E <sub>B</sub>	540	550	544

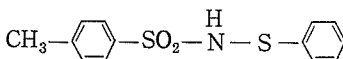
② N-alkylthiosulphoneamide(233), (U.S-3, 678, 017-'72, 3, 904, 664-'75)

예를 들면 N-(n-butyl-thio)-N-methylmethanesulphoneamide가 있다.



③ thiosulphoneamide類(J.P-昭 49-100176)

예를 들면 N-phenylthio-p-toluenesulphoneamide가 있다.

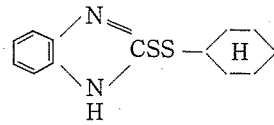


④ sulphoneamide類(J.P 開 -昭 52-62227)

olefin系 二重結合을 가지는 化合物에 sulphone acid amide-N-sulphonechloride를 첨가하여 제조하는 sulphoneamide類가 있다.

(4) 其他

① 2-cyclohexyl-di-thiobenzimidazol(24 J.P 昭 50-15798)

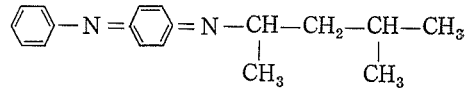


天然고무-carbon black 配合에 있어서 加黃促進劑 CBS를 사용할 경우 retarder 첨가 없이는 10.9分이고, 無水프탈酸첨가시에는 13.1分으로 되어 대단히 效果的이다.

그 retarding 機構는 加黃促進劑 MBT, MBTS 또는 sulphoneamide系 가황 촉진제를 使用하는 경우 2-mercaptobenzimidazol, 2-cyclohexyl-di-thiobenzothiazol, di-benzimidazol-di-sulfide 또는 cyclothioamine 등을 生成하는 機構에 의하는 것으로 생각된다.

② cyclo-2, 5-diene 유도체(25 U.S-3, 882, 186-'75)

예를 들면 다음과 같은 化合物이 있다.



N-(1, 3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-cyclohexa-2, 5-diene-1, 4-diimine

그 작용 기구는 retarder가 加黃促進劑 MBT와 반응하여 retarder가 消失될 때까지 加黃을 防止하기 위한 것으로서 특히 diazol系 加黃促進劑에 有效하다. 또 本化合物은 가황촉진제의 作用도 되며 加黃 속도를 可能한 限 빠르게 한다.

가장 특징이 되는 점은 加黃促進劑 MBT와 反應하여 老化防止劑로 作用되는 것으로 retarder로서의 效果 이외에 耐 ozone性を 높일 수가 있다.

③ sulfamine acid ammonium(J.P 昭 49-46140) amine으로서는 脂肪族 amine, Morpholine, piperidine 등이 있으며 sulphoneamide系 加黃促進劑에 有效하다.

④ diiminesuccinonitril (B.P-1, 298, 852,'72)

고무를 汚染시키거나 着色시키지 않는 retarder로서 有效하다.

⑤ 其他

그 自體가 retarder로서 作用하는 것은 아니지만 加黃劑나 加黃促進劑를 capsul 化시켜 scorch를 改善하려고 하는 內容도 있다. (J.P-昭 48-



43375, 昭 51-33136)

## 4. 내림 促進劑 (Peptizer)

### 4.1 現狀과 問題點

peptizer는 芳香族 mercaptane類, disulfide類 및 그들의 亞鉛鹽 등이 있다.

商品別로 分類한 美國의 例<sup>1)</sup>로는 11種類밖에 되지 않지만 그밖에 가소제의 項에서도 若干을 찾아볼 수 있다. 化合物數로 본다면 15種 程度가 되는바<sup>2)</sup> 그 主要品을 들면 다음과 같다.

방향족 mercaptane類에는 xylenethiol, pentachlorothiophenol(以下 PCTP라 略記한다) 등이 있으며, disulfide類로서는 混合, dixylidisulfide, di (O-benzamidephenyl) disulfide(以下 BADS라 略記한다) 등이 있고, 또 亞鉛鹽으로서는 PCTP의 亞鉛鹽, 2-benzamidethiophenol의 亞鉛鹽 등이 있다.

방향족 mercaptane類는 PCTP 以外는 液體로서 특수한 취기가 있어 使用上 問題點이 있지만 disulfide나 그 아연염은 이러한 점이 改良되어 있다. 이들 중 現在 주로 使用되고 있는 것은 PCTP, BADS 및 이들의 亞鉛鹽을 主成分으로 하는 것이라 하겠다.

一般的으로 peptizer는 少量으로서도 效果가 있으며, 따라서 고무 중에서 재빨리 균일하게 分散되는 것이 대단히 重要할 뿐만 아니라 飛散이나 容器 등에 附着으로 인한 計量上의 問題가 일어난 可能性도 있지만 市販品은 이러한 分散性이나 飛散性 등의 改善을 고려하고 있다.

또한 peptizer는 素練 온도에 따라 그 效果가 달라지며<sup>25)</sup> open roll과 banbury mixer에 의한 差異, 配合 순서에 의한 영향 등이 使用上의 문제가 되고 있다.

其他 peptizer는 고무加工時 最初로 加하여지는 약품이므로 그 후의 모든 工程이나 物性 등에 영향이 없는 것이 요망된다. 또한 그 作用機構에 對해서는 옛부터 많이 연구되어 왔다<sup>26), 27)</sup>.

한편 그 對象고무로서는 天然고무가 主體이며 NR의 粘度差異에 따라 peptizer의 使用方法도 달라지므로 관리상 번잡스러우나 최근에는 天然고무도 粘度가 一定화된 제품이 시판되고 있으며 素練이 거의 不必要하다고 알려져 있다<sup>7), 28)</sup>.

### 4.2 素練溫度에 의한 영향

PCTP 및 BADS를 각각 主成分으로 하는 peptizer에 對하여 素練溫度에 의한 영향을 試驗한 例를 表 6에 表示한다. 그 結果를 보면 peptizer는 고온일수록 效果가 크며 특히 BADS系는 이러한 현상이 현저하다. 또 90°C 부근에서 效果가 減少되는 傾向이 나타난다. 따라서 Banbury mixer에 의하는 것이 더욱 효과적이라고 하겠다.

〈表 6〉 mooney 粘度試驗 (ML<sub>1+4</sub>, 100°C)<sup>29)</sup>

試料 (主成分)	添加量 phr	素練溫度 (°C)			
		60	90	120	150
없음	0	68	77	79	74
BADS	0.2	55	57	51	39.5
	0.5	48	46	37	—
PCTP	0.2	59.5	61	55	51
	0.5	49.5	53	45	—

天然고무 프라스트빌 使用, 素練 3 min

### 4.3 새로운 Peptizer

前述한 것 以外에도 최근의 특허 문헌상에 기재된 것도 많다. 이들 중에서 벌써 商品化된 것이거나 또 企業化는 되어 있지 않지만 主要한 것에 對하여 記述하면 다음과 같다.

#### (1) 金屬 Complex (J.P 昭 51-39908)

脂肪酸金屬鹽과 금속 complex로 形成된 것이 있다. 여기서 지방산 금속염으로는, 예를 들면 olein酸아연이 使用되는데 이것은 金屬 complex의 坦體로 되는 것 외에 고무의 分散를 效果의 爲로 行하는 分散劑로서의 作用도 한다.

금속 complex는 예를 들면 금속 헤미볼릴라진 complex가 있으며 微量으로서도 效果를 發揮한다.

#### (2) 金屬鹽類

公知의 市販 peptizer의 效果를 다시 上昇시키기 위하여 少量의 금속염 등을 첨가하는 研究가 發表되고 있다. naphthene酸의 鐵鹽 (J.P-昭 49-4299), 스테아린酸의 鐵鹽 (J.P-昭 49-4300), 티오 尿素유도체와 脂肪酸銅과의 混合物 (J.P-昭 49-7573), 디옥실유도체의 금속키레이트化合物 (J.P-昭 51-37210), acetylacetone 등의 금속 화합물 (J.P-昭 51-37211), azomethine形 유도체의 금속 키레이트化合物(J.P 開-昭 50-39341) 등이 있다.

## (3) 其他

고무와 相溶性인 液狀有機物質로서 0~150°C 에서 고무에 첨가 적용시키면 유기 물질이 고무 중에 흡수되어 고무의 粘度를 低下시키는 方法도 있다. (J.P 開-昭 52-23143)

## 5. 結 論

고무 제품 生産에 있어서는 옛날과는 달리 점차로 기계화, 신속화, 대량화, 고급화되어 가고 있는 현재에 以上の activator, retarder, peptizer 의 사용은 중요한 문제점이다. 따라서 現在 널리 사용되고 있는 약품을 中心으로 그 現狀과 문제점을 살펴보았으며 동시에 최근의 특히 문헌으로부터 그 기술의 새로운 움직임을 조사하였다.

이들 배합제는 처음에 기술한 바와 같이 廣意로서는 加工性改良劑이며 각각의 사용 목적을 충분히 할 필요가 있을 뿐만 아니라 다른 배합제의 영향을 받게 되거나, 目的 이외의 加工性이나 加黃體의 物性 등에 영향을 주지 않는 것이 요구됨은 첨언할 필요가 없다. 또 2~3 가지의 문제점이라고 한다면 配合劑의 品質性能은 말할 여지도 없지만, 환경 위생상의 문제점도 극히 중요하며 飛散되기 쉬운 粉末이 호흡기에 吸入되거나 피부에 부착되는 일이 없도록 pelet 형, 粒狀形, flak 형, 또는 oil 의 첨가로 飛散을 防止하는 대책도 강구되어야 되겠다.

그러나 우수한 性能을 가진 新規化合物의 개발일 경우에는 많은 개발 비용이 드는 문제점도 있으며 原價節減이란 큰 문제점이 된다. 여기에서 加工性의 改良은 바로 이러한 點에 기여하는 것이지만 이들 배합제에 요구되는 性能, 品質, 가격 등의 균형을 생각하지 않을 수도 없다.

本稿는 특히 문헌의 紹介에 의한 것이며 문제점에 대한 충분한 기술 검토가 부족하지만 새로운 경향을 알 수 있어 고무工業의 장래를 예측할 수 있다면 미력하나마 도움이 될 것으로 생각한다.

## 參 考 文 獻

1) Materials and Compounding Ingredients for Rubber (1975), Rubber World.

2) 便覽 ゴム・プラスチック配合藥品(改訂版) (1974), 라퍼다이제스트社.

3) 井上嘉龜: 폴리머의友, 10, 391(1973)

井上博統: 폴리머의友, 10, 478(1973)

松井敬一: 폴리머의友, 10, 535(1973)

4) Rubber Ind., 9 [5] 182 (1975)

5) Rubber World, 166 [8] 74 (1972)

6) Rubber World, 168 [4] 41 (1973),

G.G. Vickery, J.E. Snyder: Rubber Age, 106, [5], 33 (1974)

7) Ham Ah Lui (山田準吉譯): 日ゴム協誌, 50, 309 (1977)

8) 天然ゴム: 5, 415, 433 (1974)

9) P.N. Son: Rubber Chem. Technol. 49, 118, (1976)

10) 폴리머의友, 13 [11], 701 (1976) 抄録

11) 寺田正夫: 日ゴム協誌, 43, 50 (1970)

12) H. Roebuck: Rubber J. 155, [8], 10 (1973)

13) US 3,456,185 (1970), 3,586,696 (1971)  
J.P 昭 47-6499, 昭 49-22940

14) R.I. Leib, A.B. Sullivan, C.D. Trivette, Jr.: Rubber Chem. Technol. 43, 1188 (1970)

15) P.N. Son, K.E. Andrews, A. T. Schooley: Rubber Chem. Technol., 45, 1513 (1972)

16) P.N. Son: Rubber Chem. Technol., 46, 999 (1973)

17) K.T. Potts, J. Kane, D. Mckeough, K.F. Moschner: Rubber Chem. Technol. 48, 790(1975)

18) J.P. Lawrence: Rubber Chem. Technol. 49, 330 (1976)

19) Chem. Abstr. 86, 107832 (1977)

20) R.J. Hopper: Rubber Chem. Technol. 49, 341(1976)

21) E. Morita, K. Boustany, J. J. D'Amico, A.B. Sullivan: Rubber Chem. Technol, 46, 67 (1973)

22) R.J. Hopper: Rubber Chem. Technol 47, 79(1974)

23) 河岡 豊, 小田 英夫, 河岡日出夫: 日ゴム協誌, 49, 217 (1976)

24) 天然ゴム, 5, [10], 375 (1974)

25) 金子東助: 日ゴム協誌, 41, 353 (1968)

26) 山下晋三: 日ゴム協誌, 41, 380 (1968)

27) 天然ゴム, 7, [1] 37 (1975)

28) Rubber J. 157, [5], 23 (1975)