

# 有機加黃促進劑의 效果(I)

## (Thiazole系 促進劑에 依한 加黃)

白 南 哲\*

### 1. 序 言<sup>1)~3)</sup>

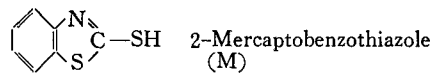
西紀 1906 年에 George Oenslager 에 依하여 發見되 어 1912 年에 B.F. Goodrich 社가 고무加黃에 最初로 使用하였다는 有機加黃促進劑는 “아닐린”이였다. 이에 對한 繼續인 研究의 結果 現在에 이르러서는 數十種을 헤아리는 促進劑가 알려져 있다. 이들 많은 促進劑를 分類하는데 있어 天然고무만을 使用하였던 時代에 는 天然고무에 對한 促進效果를 가지고 有機促進劑를 分類하였었다. 卽 超速促進劑, 準超速促進劑, 中速促進劑 및 低速促進劑等으로 나누어 진때도 있었다. 그러나 近來에는 合成方法에 依하여 만들어진 所謂 “合成고무”가 出現함에 따라 促進劑의 合成고무에 對한 促進效果가 從來의 天然고무에 對한 것과는 判異한 結果를 招來하는 경우가 發生하였다. 다시 말하던 天然고무에 對하여 超速促進劑의 役割을 하였던 것이 어느 合成고무에 對하여는 오히려 加黃을 遲延시키는 結果를 가져오는 것도 나타났다. 또 한例로는 2種의 比較的 低速促進劑를 併合使用하므로써 促進效果가 빨라진 것도 있다. 따라서 近來에는 그 數많은 促進劑를 化學構造의 組成에 따라 分類하는 것이 가장 合理的인 方法으로 생각하게 되었다. 卽

- ㄱ. 티아졸系(Thiazole accelerators)
- ㄴ. 티우람系(Thiurams)
- ㄷ. 카아바메이트系(Dithiocarbamates)
- ㄹ. 잔테이트系(Xanthates)
- ㄹ. 알데히드아민系(Aldehyde amine accelerators)
- ㅂ. 염기성 촉진제系(Basic accelerators)

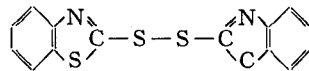
本稿에서는 이들中에서 티아졸系의 加黃促進效果에 關하여 記述하고자 한다.

2-mercaptobenzothiazole 가 代表하는 티아졸系製品은 흔히 M (MBT)MBTS 또는 NOBS 등으로 略記되며 모든 促進劑中에서 가장 보편적이며 널리 使用되는

品目이다. 다시 말하면 全體有機促進劑의 生産量中 2/3 를 mercaptobenzothiazole 및 그의 誘導體가 占有하고 있다는 事實이다.

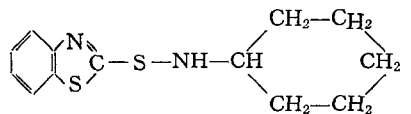


이 M 을 酸化시키면 benzothiazyl disulfide(DM 또는 MBTS)가 生成된다.



M 가 非汚染性이며 좋은 平坦效果를 나타내고 또한 加黃體의 耐老化性을 增進시키는데 對하여 DM 은 作用이 좀 늦은 便이나 스크오치 傾向이 적기 때문에 操作安定性이 있다.

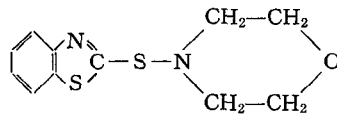
Scorch 作用을 遲延시키고 工程安定性을 附與하기 위하여 만들어진 M 의 誘導體中 가장 많이 使用되는 것은 N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide 이다. 이것은



N-Cyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide (CZ)

CZ 또는 “Santocure”라는 商品名으로 알려져 있다.

이것외의 運動性作用을 하는 誘導體의 하나는 “NOBS”라는 이름으로 알려진 N-oxidiethylenebenzothiazole-2-sulfenamide 이다.



티아졸系促進劑는 보통 “mercapto” 촉진제와 “sulfenamide” 촉진제의 두가지로 나눈다.

\* 慶熙大學校 工科大學

## 2. Thiazole 系 促進劑의 技術的用法

### 1) Mercapto 促進劑

메르캅토系促進劑는 카아바메이트系 또는 티우람系促進劑와 比較할 때 使用量에 있어서 보다많은 黃과 함께 보다 많은 量이 所要되며 加黃溫度도 높아진다.

이系列中的 主要品目は 2-mercaptobenzothiazole(M) 및 Zinc-2-mercaptobenzothiazole (MZ)이며 配合 고무에서의 加黃의 開始가 대단히 빠르기 때문에 工程安定성은 낮은 便이다. 따라서 dibenzothiazyl disulfide (DM)를 併用하면 加黃의 開始가 늦어져서 높은 工程安定성을 期하게 된다.

Mercapto 促進劑의 配合物은 프레스加黃, 스티프加黃 또는 熱空氣加黃 등이 모두 可能하나 프레스加黃時는 亦是 遲効性인 것이 바람직 하다.

또한 mercapto 配合物은 대단히 廣範한 平坦效果를 가지고 있어 高溫에서 短時間加黃이 可能하다.

M 및 DM는 가끔 고무의 解重合을 가져오는 수가 있어 配合工程이 오히려 쉬워지는 것을 볼수가 있다.

Mercapto 促進劑를 鹽基性促進劑, 即 dithiocarbamate 類 또는 thiuram 類와 併用할 때에는 mercapto 單獨일 때 보다 加黃의 開始가 빨라진다. 따라서 配合物의 加工安定성은 그만큼 減少된다. 다시 말하면 二次促進劑로 鹽基性促進劑를 使用할때에 一次 및 二次促進劑를 化學量論的인 比率로 잘 使用하면 最適活性化로 促進效果가 發生된다. 이것은 二次促進效果 또는 併用效果로 알려져 있으며 加黃速度를 增大시킬뿐 아니라 加黃體의 力學的性質을 改善하게 된다.

Mercapto 促進劑만의 比率를 높여도 上記한바와 같은 結果는 나오지 않는다. 또한 二次促進劑에 依하여 活性化되었다 할지라도 mercapto 促進劑單獨 일 때와 同一한 廣範한 平坦效果는 얻을 수가 없다.

가장 흔하게 使用되는 鹽基性 二次促進劑는 구아니딘系(guanidine) 即 hexamethylene tetramine 또는 butylaldehyde aniline 등이며 이들중 guanidine 類 및 butylaldehyde aniline 은 各各 가장 強力한 活性化效果를 가지고 있다.

Mercapto 촉진제가 dithiocarbamate 類 또는 thiuram 類와 함께 使用되던 二次促進劑의 量이 增加함에 따라서 加黃速度도 커지며 平坦效果도 이에 對應하여 次次 좁아진다. 이와같은 併用은 加黃의 開始를 아주 빨리 하고져 할때에 特別히 行하는 것이다.

이제 鹽基性 促進劑에 依하여 活性化된 mercapto 促

進劑를 그 以上 活性化시키고져 할때에는 dithiocarbamate 類 또는 thiuram 類를 자주 使用한다.

Mercapto 促進劑는 酸化亞鉛(ZnO)에 依하여 活性化되지 않으면 그效果가 全然 發生되지 않는다. 萬一 二次促進劑를 쓰지 않을 경우에는 脂肪酸(스테아린酸과 같은)을 使用하는 것이 좋다. 이들은 促進劑를 보다더 活性化하여 加黃體의 力學的性質을 相當히 改善한다. 그런데 mercapto 촉진제와 鹽基性 二次촉진제가 併用될때에는 脂肪酸을 加하지 않아도 좋다. 그러나 添加하는 경우에는 加黃開始에 相當한 영향을 미치게 한다. 脂肪酸의 作用은 分子의 길이에 左右된다. 카프로酸(caproic acid)과 같이 炭素鎖의 길이가 짧은 카르복시酸은 加黃促進劑에 있어서 큰 效果를 가져오지 못한다. 直鎖의 길이가 커짐에 따라 活性化效果가 顯著하여 진다. 가장 많이 使用되는 스테아르酸(stearic acid)도 이것이 最適效果를 나타내는 것은 아니지만 mercapto 促進劑의 活性化劑로서 뛰어난 適性を 가지고 있다는 것이 證明되었기 때문에 보편화된 것이다.

Mercapto 促進劑는 이것만을 使用하여 加黃하였을때 실사 脂肪酸에 依하여 活性化되었다 할지라도, 加黃度가 낮은 加黃體밖에는 만들수가 없다. 即 낮은 모듈러스를 가지는 製品을 生産하는 경우와 같은 特別한 경우를 除外하고는 mercapto 促進劑를 使用하는 고무 加黃에 있어서는 반드시 dithiocarbamate 或은 thiuram 과 같은 鹽基를 併用하여야 한다. 이렇게 하면 上記한 바와 같이 加黃開始와 加黃速度가 빨라질 뿐 아니라 加黃體의 架橋結合度가 顯著하게 改善되어 뛰어난 引張強度, 높은 모듈러스, 適當한 硬度 및 좋은 彈性을 지닌 加黃體가 만들어 진다. 勿論 動力學的인 性質도 훨씬 좋아 진다.

고무配合에 있어서 mercapto 촉진제의 添加比率를 높이고 黃의 量을 줄이면 加黃體의 耐熱성이 相當히 좋아 진다.

耐熱性面에 있어서는 黃을 加하지 않는 고무配合에서 tetramethylthiuram disulfide (TMTD)를 써서 만든 加黃體와 꼭 같을 수는 없지만 同一한 目的에 使用하는데 있어서는 充分한 것이다.

Mercapto 촉진제를 써서 만든 加黃體는 黃色으로 變하는 傾向이 있는데 이것은 鹽基性 二次促進劑를 使用하였을 때에 特別히 나타난다. 그러나 hexamethylene tetramine 을 二次促進劑로 使用하면 黃變現象은 나타나지 않는다. 그 理由로는 hexamethylene tetramine 은 guanidine, 特別히 butylaldehyde aniline 과 같은 強力한 活性化作用이 없기 때문이다. 그래서 強力한 促進效果도 있고 汚染도 避하고져 할때에는 hexamet-

hylene tetramine 을 第三의 促進劑로 mercapto 및 guanidine 促進劑와 함께 使用하는 일이 있다.

Mercapto 와 dithiocarbamate 또는 thiuram 을 併用하여 만든 加黃體의 色이 mercapto 와 鹽基性 促進劑를 併用한 加黃體보다 色이 훨씬 밝다.

上記한바와 같이 mercapto 촉진제와 다른 촉진제와의 併用으로 좋은 效果를 얻을수 있다는 事實을 알게 되었는데 잘 알려져 있는 또하나의 例를 보면 다음과 같다.

即 2-mercaptobenzothiazole (M)와 zinc-N-diethyl dithiocarbamate (EZ) (80 : 20)와의 併用은 프레스 加黃 및 熱空氣加黃에 適合하며 加黃速度가 빠르다. 따라서 신발창製造에 흔히 利用된다.

가장 흔하게 使用되는 또하나의 경우는 촉진제 DM 와 D(diphenyl guanidine) 및 hexamethylene tetramine 과의 併用이다. 이 配合은 特히 型物에 많이 利用되는 理想的인 促進劑系列로서 加黃의 開始가 약간 늦어지기 때문에 金型內部에서의 고무配合物의 흐름에 所要되는 時間이 짧아도 加黃이 急速히 進行되어 높은 架橋結合度를 가진 加黃體가 만들어 진다. 이때에 脂肪酸을 添加하면 加黃時間을 延長시키지 않아도 加黃開始가 늦추어진다.

加黃의 開始는 遲延劑를 使用함으로써 보다더 延長시킬 수가 있음으로 配合藥品을 適當하게 選擇하면 넓은 限度內에서 型流의 時間을 調節할 수가 있다.

上記한 DM 와 D 와의 併用時 熱空氣加黃에 있어서 是 加黃이 빠른 時間에 이루어지지 못할 때가 있다. 이것은 DM 가 M 보다 加黃開始가 늦은 때문이다. 즉 이들 두가지의 촉진제를 併用하면 各各을 個別的으로 使用하였을 때의 中間程度의 型流時間을 갖게 될 것이다.

如何間 熱空氣中에서 製品을 加黃할 경우에는 M/D M/D 系가 가장 널리 使用되며 이때에는 스테아르산을 添加하지 않거나 또는 少量 添加하여도 無妨하다.

Mercapto 促進劑는 用途面에서 廣範圍하게 利用된다. 即 신발창, 힐 또는 가스켓등의 型物, 自轉車 및 自動車타이어, 콘베어벨트 또는 로울러表面 등에 使用된다. 低모듈러스가 要求되는 고무줄을 만들 때에는 M를 쓰되 活性化시키지 않으면 된다. M의 Zn 鹽(MZ)은 天然고무, SBR 外에 라텍스製品生産에도 使用할 수 있다. 이 MZ는 M 와 DM 의 中間體로 생각할 수 있다.

食品과 接觸되는 고무製品을 만들 때에는 mercapto 促進劑는 極少量을 添加하거나 全然넣지 말아야 한다. 왜냐하면 이加黃體가 쓴맛을 내기 때문이다.

한편 鹽基性促進劑에 依하여 活性化된 경우를 除外

하고는 이系の 촉진제는 밝은 色의 製品을 만드는 데 適合하다. 이것은 汚染效果가 없기 때문이다.

SBR 에 對한 MZ 의 效果는 透明한 品目을 만드는 데 適合하다.

M/DM 配合은 isocyanate 를 써서 金屬과 接着시킬 때에 가장 좋다.

Mercapto 系促進劑는 主로 天然고무, SBR 및 NBR 에 使用되며 IR(이소프렌고무)나 BR(부타디엔고무)에 對하여는 不活性이기 때문에 萬一 이들고무를 使用하여 完全한 加黃고무를 만들려고 할 때에는 구아니딘類 hexamethylene tetramine 또는 butylaldehyde aniline 등의 鹽基性促進劑를 써서 活性化시켜야 한다.

IIR(부틸고무)와 같이 不飽和度가 낮은 고무는 實際로 天然고무, SBR 또는 NBR 등의 比較的 不飽和도가 큰 고무에 比하여 加黃이 어렵고 이경우에는 強力한 加黃系를 選擇하여야 한다. 即 보통 黃을 使用할 때에는 티아졸促進劑와 多量의 티우람促進劑를 併用하여야 한다. 가장 흔히 쓰이는 配合例로는 M 와 TMTD (tetramethylthiuram disulfide)의 併用이다.

Butyl 고무도 化學構造上的 不飽和度에 따라 여러가지가 있는데 不飽和도가 큰것은 上記한 mercapto 系로 加黃이 可能하나 高度로 飽和된 것은 이系로는 어렵다.

부틸고무에 對한 上記한 配合例는 호오스 또는 型物 加黃에 利用된다. 勿論 이 促進劑系가 完全히 效果를 發生할려면 亞鉛華가 必要하다.

p-benzoquinone dioxime 을 加黃劑로 使用하는 부틸 고무配合에 있어서 DM 가 酸化劑의 作用을 한다는 것은 큰 意義가 있다.

M 와 多量의 TMTD (TT)와의 併用은 EPDM 의 加黃促進劑로도 使用된다.

Hypalon (Chlorosulfonated Polyethylene)의 加黃時에도 M 와 DM 가 有用한 促進劑가 된다. 少量의 黃을 加하거나 또는 全然 加하지 않는 thiuram 加黃에 있어서 M 와 DM 가 重要한 作用을 한다. 卽 이때에는 thiuram 의 블름現象을 減少시킨다. 한편 正常的인 黃에 依한 加黃時에는 黃의 블름 現象이 增加된다.

MZ (Zinc-2-mercaptobenzothiazole)는 라텍스에 있어서 重要한 增感劑로서 特히 폼라바製品生産에 많이 쓰인다.

M, DM 또는 MZ 등을 써서 食品과 關係되는 容器를 만들 때에는 0.05phr 以下를 添加하여야 한다.

## L) Sulfenamides 促進劑

가장 널리 알려진 이系の 促進劑로는 다음과 같은 것이 있다.

- a) Diethyl amine
- b) Cyclohexyl amine
- c) Dicyclohexyl amine
- d) 2-Mercaptobenzothiazole 의 morpholyl 誘導體  
獨逸 Bayer 社에서 生産되는 sulfenamide 系促進劑는 Benzothiazyl-2-diethyl sulfenamide (Vulkacit AZ) Benzothiazyl-2-cyclohexyl sulfenamide(Vulkacit CZ) Benzothiazyl-2-sulfenmorpholide(Vulkacit MOZ) Sulfenamide (Vulkacit DZ)

등이 있다.

日本에서 生産되는 이系の 促進劑中에도 N-Oxydiethylene-2-benzothiazole sulfenamide(Accel NS)

N-Cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide (Accel CZ)

2-(4-Morpholinyl dithio) benzothiazole (Accel DS)

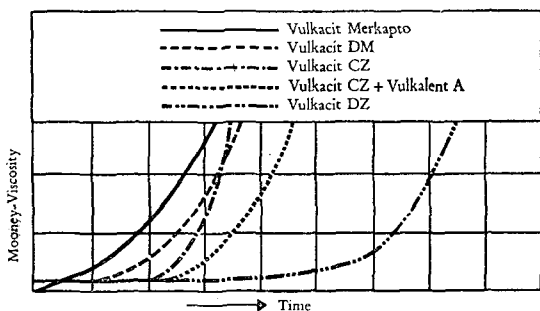
Cyclohexylamine salt of 2-mercaptobenzothiazole (Accel MH)

등이 있다.

Sulfenamide 系促進劑는 一般的으로 NR, SBR, NBR 및 BR 등에 使用되는 遲効性促進劑이다.

CZ는 sulfenamide 系를 代表하는 促進劑로서 作業 工程上 가장 安定하며 스크오치를 이르지 않는다. 短時間의 加黃에 依하여도 引張強度나 引張應력이 크고 耐老化性이 좋은 加黃體를 만든다.

다음 그림에서 보는바와 같이 天然고무配合에 있어서 이系の 促進劑는 M 또는 DM에 比하여 加黃開始가 늦으며 CZ, CZ+A(遲延劑) 및 DZ의 順으로 遲効性を 나타내고 있다.



合成고무의 경우에 있어서는 이 効能이 變化할 때가 있다. 大體로 IR, BR 및 NBR은 效果의 順序가 同一하나 SBR의 경우는 때에 따라 달라진다. 即 CZ는 MOZ보다 더 加黃開始가 늦어지지 않는다. 特히 油展性 SBR에 있어서는 CZ와 區分할 수 없을만큼 加

黃開始가 빨라지는 경우가 있다.

Sulfenamide 類는 2-mercaptobenzothiazole 및 巰基性物質과의 反應生成物이기 때문에 加黃時에는 熱에 依하여 이들分子는 2-mercaptobenzothiazyl 殘基와 巰基로 나누어지며 이 巰基가 2-mercaptobenzothiazyl 殘基를 活性化시켜 加黃이 빠르게 進行된다. 따라서 技術面에서 sulfenamide 類는 mercapto 促進劑가 巰基性 促進劑에 依하여 活性化되어 效果를 나타내는 것과 거의 마찬가지로 보면 된다. 다만 다른것은 流動時間이 보다 길다는 것 뿐이다. 型物에 關하여 생각하여 보면 sulfenamide 系를 含有하는 配合物의 加黃曲線은 理想的인 充分한 流動時間後에 빨리 加黃이 完成되어야 한다는 點으로 볼때에는 아직 미흡하다. 따라서 理想的인 條件에 가장 가깝게 할려면 sulfenamide에다 黃代身에 黃供與體인 morpholine disulfide같은 것을 併用하면 可能하다. 事實은 加黃時의 熱에 依하여 이 促進劑가 多少間에 解離하게 되며 아민과 結合된 sulfenamide 分子의 性質에 따라 流動時間(flowperiod)이 길게도 되고 짧게도 된다.

Sulfenamide의 配合量을 增加시킨다고 하여도 스크오치性은 減少되지는 않으나 加黃度가 增加되며 加黃時間이 短縮된다.

結局 sulfenamide의 量을 增加시켜 型物에 있어서 理想的인 加黃條件을 얻을수가 있다. 또한 黃의 含量이 增加되면 스크오치 性과 加黃度가 높아지며 全體의 인 加黃時間이 줄어든다. 反對로 黃의 量이 減少됨에 따라 所要의 硬度를 위하여 要求되는 餘分の 促進劑量은 적어도 되지만 黃의 量이 極히 少量일때에는 促進劑量은 增加시켜야 한다. 이경우에 dithiocarbamate 或은 thiuram 촉진제가 添加되었다면 全體促進劑量은 比較的 적어도 된다. 이 配合이 萬一 高價일지라도 少量의 黃을 配合하여 만든 加黃體는 compression set, 히스테리시스, 耐老化性 또는 熱的인 性質 등이 좋아지는 利點이 있다.

黃의 含量이 正常일때에는 2次 促進劑로서의 超速 促進劑의 添加는 모듈라스를 相當히 增大시킨다.

Sulfenamide 促進劑는 型物加黃에 主로 使用되나 이것과 多量의 tetramethyl thiuram monosulfide (TS)와 併用하면 熱空氣加黃時에도 使用할 수 있다.

sulfenamide 類는 濕氣에 依하여 漸漸히 分解하지만 뜨거운 스팀에 依하여는 대단히 빨리 分解됨으로 오픈 스팀(open steam)에서의 sulfenamide 配合物은 加黃速度가 빨라진다.

이와같이 이系の 促進劑는 Zinc dithiocarbamates 或은 thiurams와 併用할 때에는 오픈 스팀에서 連續加

黃이 可能하다.

스텝加黃時에 가장 빠른 sulfenamide 促進劑는 CZ 및 AZ 이며 다음이 MOZ 가장 느린 것이 benzothiazyl-2-dicyclohexyl sulfenamide (CZ)이다.

其他의 sulfenamide 促進劑들도 一般의 粉末狀으로 되어 있으며 充填劑 등의 다른 配合藥品들과 잘 混合이 되지만 混練時에는 이들의 融點以上에서 加工하여야 한다. 融點以下에서는 均一하게 分散되지 않는 경우가 發生하기 때문에 이때에는 마스터뱃치를 만들어 再配合하는 것이 理想的이다. 그러나 지나치게 높은 溫度에서 操作하면 分解하는 수가 있기 때문에 이點 留意하여야 한다.

sulfenamide 促進劑에 對한 鹽基性促進劑의 活性化效果는 mercapto 促進劑에 對한 것보다는 그리 크지 못하다. 型流時間이 어느 程度 줄어들고 加黃의 完了가 鹽基性促進劑에 依하여 어느 程度 促進은 되지만 dithiocarbamate 類 및 thiuram 類의 活性化效果가 훨씬 크다. 그러나 연한색의 補強充填劑를 配合할 때에는 鹽基性物質에 依한 sulfenamide의 活性化가 有利할 때가 있다.

특히 부타디엔고무(cis-1,4-polybutadiene)의 配合時에 그러하다.

sulfenamide 促進劑를 使用한 고무加黃體의 物性中 가장 特徵인 性質은 平坦效果가 廣範圍하다는 것과 耐老化性이 우수하다는 點이다.

이 配合物은 過加黃에 對하여 鈍感하기 때문에 mercapto 促進劑가 鹽基에 依하여 活性化되었을 때와 恰似한 點이 있다.

Sulfenamide 를 써서 만든 加黃體의 力學的性質은 加黃度가 相當히 높기 때문에 活性化되지 않은 mercapto 系로 加黃한 것과는 比較가 되지 않으리 만큼 우수하다. 특히 彈性이 좋기 때문에 過分한 動的應力을 받는 製品에 大規模로 使用된다.

Dithiocarbamate, thiuram 및 mercapto 促進劑 등과 마찬가지로 sulfenamide 는 充分한 加黃效果를 갖게 하기 위하여 亞鉛華의 添加가 必要하다. 亞鉛華의 添加比를 增加시킬 때에 3%를 超過하지 않으면 引張強度, 모듈라스 및 compression set 가 改善된다. 그러나 3%를 초과하면 이들 物性은 그 以上 顯著하게 좋아지지 않는다. 酸化칼슘이나 酸化마네슘을 配合하면 加黃도는 相當히 鈍해진다.

스테아르산과 같은 脂肪酸은 mercapto 系에 對한 效果와 比較하면 sulfenamide 系에 對하여는 그 效果가 거의 없다. 그러나 加黃體의 모듈라스는 약간 改善된다. 스코오치傾向에 對하여는 脂肪酸이 거의 效果를

發生하지 못한다. 다만 多量의 脂肪酸을 添加하였을 때에 限하여 加黃開始가 약간 促進된다. 그러나 지나치게 量이 많아지면 未加黃配合 고무의 粘性이 鈍해지며 加黃體의 疲勞低抗性이 나빠진다.

AZ (benzothiazyl-2-diethyl sulphenamide)는 液體이기 때문에 配合時에 몇가지 利點이 있다. 특히 NR, SBR, NBR 등에 多量의 再生고무, 스크랩 또는 카이본 블랙등을 混合할 때에 널리 使用된다.

前述한바 있듯이 sulfenamide 系는 主로 動力學的으로 重荷重을 받는 部品生産에 많이 使用된다. 即 타이어, 콘베어벨트, 機械部分등이며 型物신발, 신발창힐 및 케이블등에도 使用된다. 또한 이系는 이소프렌고무 또는 부타디엔고무등의 스테레오고무에도 使用可能하다. 그러나 加黃速度는 天然고무보다 느리다.

따라서 이때에는 2次促進劑로서 butylaldehyde aniline 으로 活性化시키는 것이 바람직하다. 부타디엔고무 일때에는 少量의 黃에다 多量의 sulfenamide 를 使用하는 것이 좋다.

少量의 黃이 含有된 sulfenamide/thiuram disulfide 系는 黃을 多量 使用하였을 때보다도 compression set, tension set, 耐老化性 등이 좋아지며 過加黃時의 解重合도 덜 일어난다. 黃의 量이 너무 적으면 加黃體의 力學的性質에 效果를 가져오지 못하며 특히 마모성과 히스테리시스(hysteresis)에 영향을 주지 못한다. 따라서 이와같은 系는 耐熱, 耐老化性을 要求하는 타이어 製造에 適合할 것이다.

### 3. Thiazole 促進劑의 化學的 效果

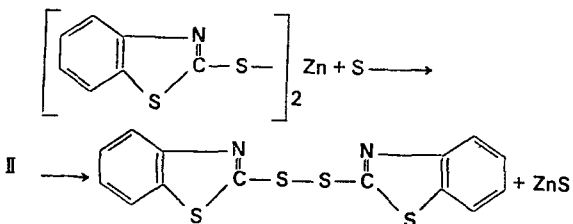
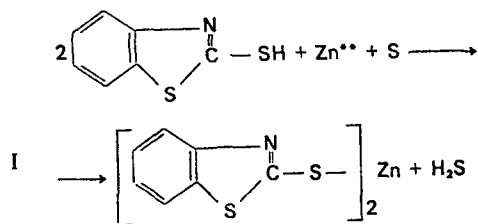
#### 7. 黃 및 促進劑間의 一次反應

여기서는 主로 促進劑 M의 反應과 黃 및 亞鉛化合物間의 影響에 對하여 考察하기로 한다.

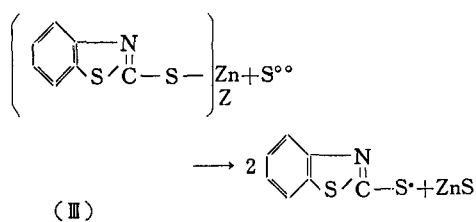
오래前에 Bruni 및 Romani 는 mercapto 促進劑에 依한 開始反應의 機構를 다음과 같이 推定하였다. 即

(I)式에서 보는바와 같이 促進劑 M를 使用한 경우 mercaptan 이 亞鉛華와 反應하여 Zinc mercaptide가 生成된다. 이것은 黃과 繼續反應하면 亞鉛이 ZnS로 鈍해져나가고 disulfide (dibenzothiazyl disulfide, DM)가 生成된다. (II)式이 이것을 나타내고 있다.

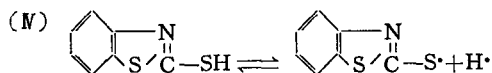
그러나 이 假定에 對하여는 異論이 있었다. 왜냐하면 (II)式이 옳다면 이 disulfide 는 M보다 더 빠른 促進劑이어야 한다. 또 ZnO가 없어도 充分히 促進效果를 나타내어야 한다. 그런데 實은 DM는 M보다 加黃開始가 늦으며 ZnO에 依하여 活性化되는 것이다.



Auerbach<sup>4)</sup>는 이 反應機構에 對하여 推定하기를 Zinc mercaptide의 生成은 認定하나 이 化合物이 加黃에 直接으로 影響을 미치는 活性的인 物質은 아니라고 하였다. 그 代身에 이 mercaptide에서 Zn이 分離되는 過程에서 中間生成物인 라디칼 또는 이온이 發生되어 反應을 이끄는 것이라고 하였다. 卽



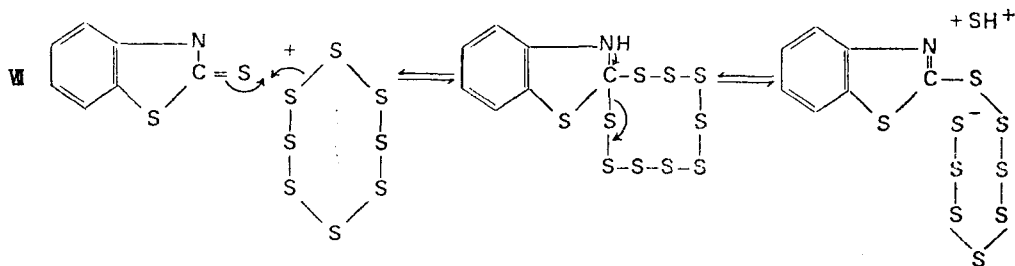
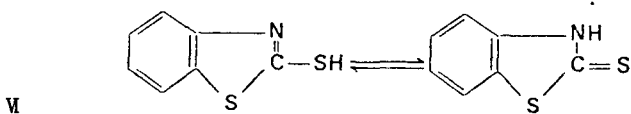
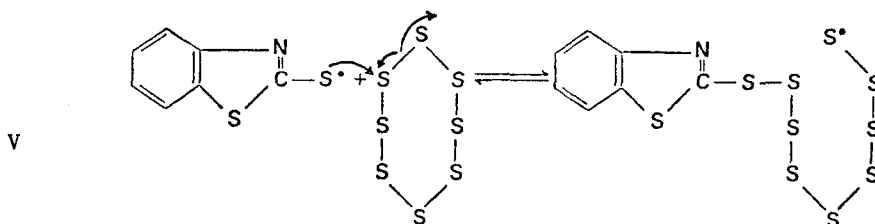
M. Gordon<sup>5)</sup>은 M(2-mercaptobenzothiazolc)가 黃에 依하여 活性化되어 라디칼 또는 이온으로 다음과 같은 機構로 反應한다고 하였다. 卽, (IV, V, VI & VII)

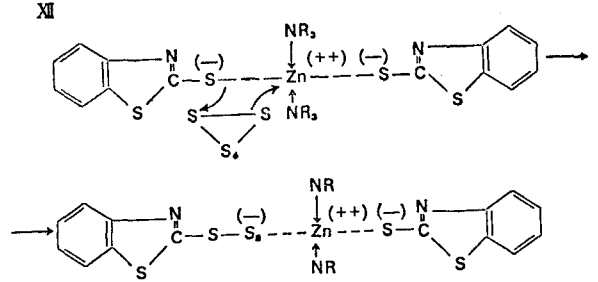
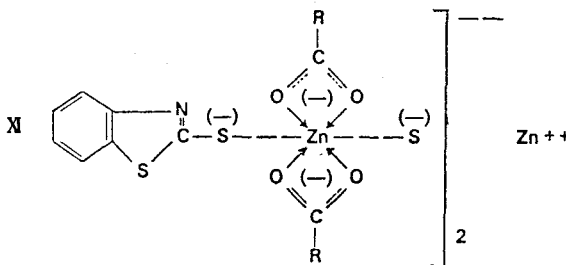
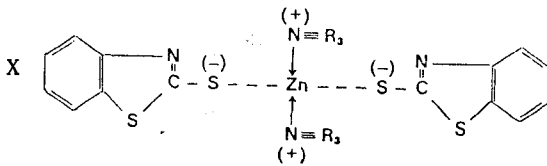
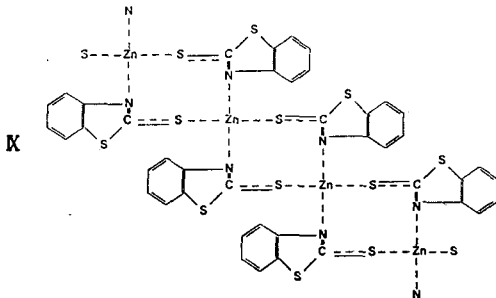
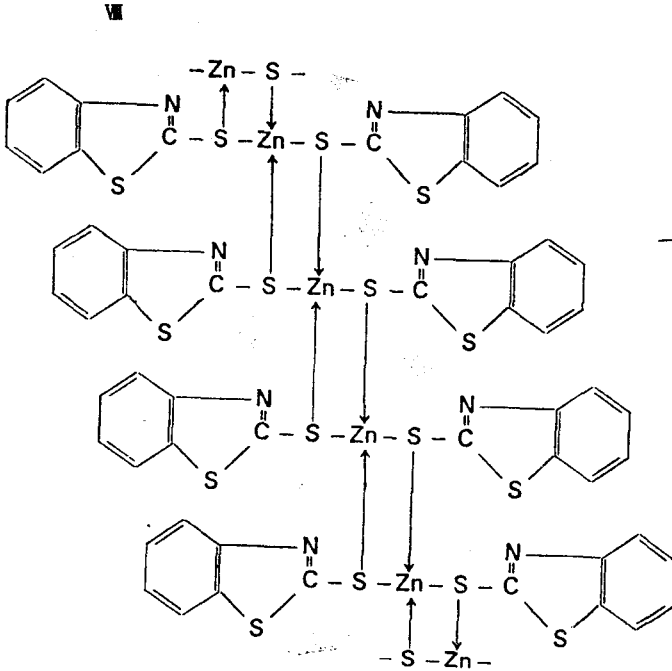


最近의 理論에 依하면 M가 ZnO의 存在下에 錯化合物을 形成하여 이것이 純粹한 促進劑에 對한 活性을 增加시키는 것이라고 하였다. 여기에서도 亦是 다른 여러 研究結果와 마찬가지로 錯化合物이 發生하는데 있어서의 첫段階는 zinc mercaptide의 生成으로 보고 있다. (VIII 및 IX)

鹽基 또는 脂肪酸의 作用으로 다음과 같은 促進劑化合物이 生成된다고 보고 있다. (X 및 XI)

Krebs<sup>6)</sup>는 親核黃原子 및 허술하게 結合된 Zn-S 架橋가 amino 錯化合物에 있어서 다음에서 보는바와 같





은  $S_8$ 의 開環을 가져온다고 하였다. (XII)

이들 理論은 티아졸促進劑가 鹽基 및 脂肪酸에 의하여 活性化된다는 一般적으로 잘 알려진 事實을 뒷받침하고 있다.

(XII) 式에서 生成된 物質이 계속反應하며 結合黃의 量은 減少하고 黃轉移反應이 可能하게 된다.

### 脂肪酸의 影響

促進劑 M를 使用하여 加黃體를 만들때에 亞鉛華 外에 스테아르酸 같은 脂肪酸을 配合하지 않고서는 좋은 物性を 가진 製品을 生産할 수 없다는 것은 잘 알려진 일이다. 勿論 이때에 亞鉛華와 스테아르酸 代身에 스테아르酸亞鉛을 配合하여도 無妨하다.

Depew<sup>7)</sup>에 依하면 mercaptoarylene thiazole은 스테아르酸亞鉛과 反應하면 손쉽게 zinc mercaptide를 生成하게 된다.

스테아르酸(stearic acid)은 zinc stearate에 있어서는 Zn의 傳達體의 役割을 한다고 생각된다. 그러나 脂肪酸의 分散作用은 促進劑를 위하여 가장 重要한 일의 하나이다.

그러나 이것만으로는 stearic acid의 모든 影響을 說明할 수는 없다. 結局 여러가지의 事實로 보아 M單獨 일때 보다 M, ZnO 및 stearic acid의 相互作用에 의하여 生成된 錯化合物이 보다 活性的인 舉動을 나타내는 것 이라고 볼수가 있다.

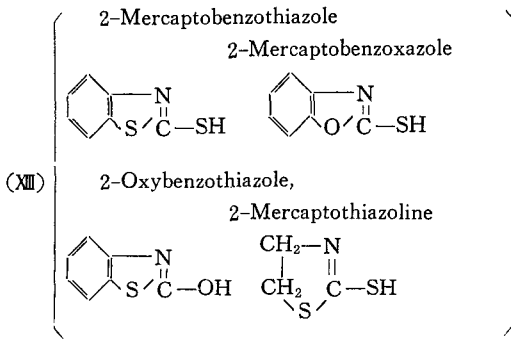
### 鹽基의 影響

脂肪酸은 純粹한 意味의 活性劑는 아니지만 아민은 強力한 活性劑이다. 그러나 脂肪酸의 아민鹽 或은 아민 및 遊離脂肪酸의 使用은 mercapto 促進劑의 活性化를 위하여는 重要한 方法이 된다.

Mercapto 促進劑 아민系에 脂肪酸이 添加되면 加黃의 開始가 늦어진다. 그러나 全體加黃時間은 脂肪酸을 除外하여도 큰差異는 없다.

### Dibenzothiazyl disulfide (DM)의 反應

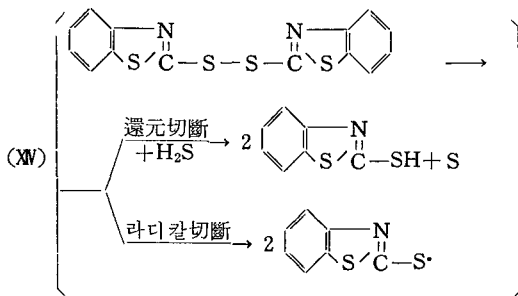
Sebrell 및 Boord<sup>8)</sup>는 促進劑 M와 化學的組成이 비슷한 다음에 列擧한(XIII) 化合物의 效能에 對하여 調査



한 結果 促進效果는 化合物의 構造中 mercaptan 基(-SH)의 黃(S)에 主로 달려있으며 二次的으로 環中の 黃原子에 달려있다.

따라서 이 2-mercaptobenzothiazole 의 特有한 化學 構造 때문에 이의 유도체인 disulfide 나 sulfenamide 일 지라도 加黃促進效果面에서 本래에 別 다른 特徵은 없는 것이다. 다시 말하면 이들 促進劑가 熱에 依하여 分離되어 라디칼 이나 이온을 生成하기 前까지는 架橋 反應은 이러나지 않기 때문이다.

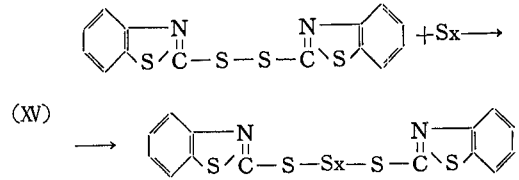
Mercaptan 基(-SH)의 水素原子의 置換體가 무엇이 나가 加黃開始에 크게 영향을 미친다. 卽 置換基가 2-mercaptobenzothiazyl 基이면 所謂 disulfide (DM)가 되어 이것이 分解되면 結局 2-mercaptobenzothiazyl 基을 生成함으로 實際面에서 加黃開始가 늦어지는 것 以外에는 2-mercaptobenzothiazole 와 다를 바가 全然없다.



Thiazole 誘導體는 上記한바와 같이 切斷된다고 한다. (XIV) 이들中 dibenzothiazyl disulfide (DM)의 例를 보면 還元切斷과 라디칼切斷의 둘을 들수 있다.

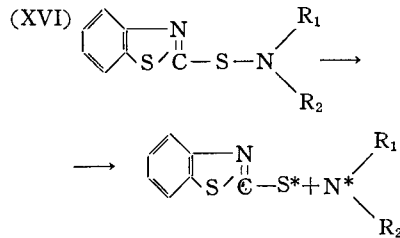
還元切斷의 경우는 보통 高分子鎖에서 脫水反應이 이러한 反應性인 狀態로 轉換된다. 卽 2分子의 M가 生成되고 이것이 ZnO와 反應하여 Zinc mercaptide를 만든다. 라디칼型은 thiuram disulfide와 마찬가지로 自由라디칼을 生成하여, 加黃工程에 關與하게 된다.

Langenbeck 및 Rhiem은 DM 및 黃에 對한 溶解度 試驗을 通하여 다음과 같은 反應을 提示하였다.

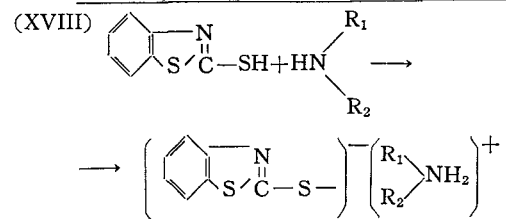
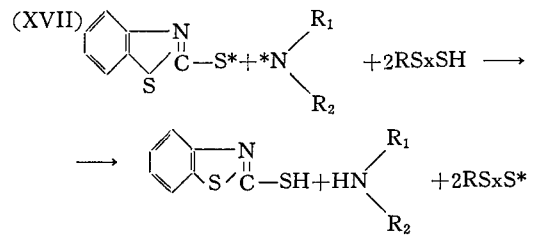


### Sulfenamide의 反應

黃의 存在下에 sulfenamide를 熱分解하면 2-mercaptobenzothiazole 라디칼 및 對應하는 아민라디칼이 生成된다. 이 두가지의 라디칼이 다 活性化가 可能하여 加黃工程에서 效能을 나타낸다. (XVI)

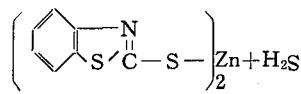
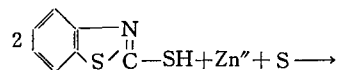


이 라디칼은 persulfhydryl의 脫水素를 거쳐 ammonium mercaptide가 生成되는 것으로 보고 있다. (XVII 및 XIII)



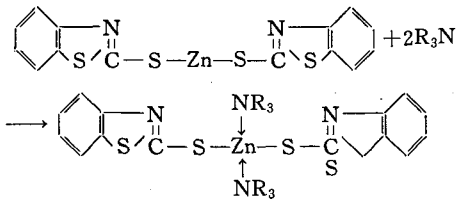
다음의 式들은 實質的으로 活性物質인 錯化合物의 生成段階를 나타내는 것으로서 4段階로 나누어 생각할수 있다.

### (XIX) (Formation of zinc salts)

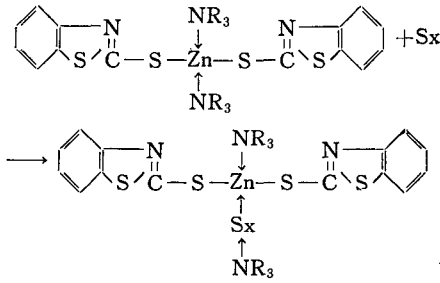




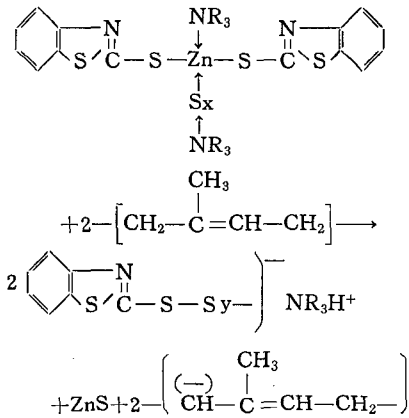
(XX) ("Complex" bonding of amine)



(XXI) ("Building" in" of sulphur)



(XXII) (Reaction at the mercaptide polysulphide)



## 結 論

以上 簡單하나마 thiazole 系促進劑에 對하여 2-mercaptobenzothiazole (M) 및 2-dibenzothiazyl disulfide (DM) 및 sulfenamide 에 關하여 總括的으로 記述하였으나 不充分한 點이 많다고 본다. 이點 諒解하여 주시기 바란다. 여기에 이들의 效果 및 代表的인 用法을 要約하면 다음과 같다.

### 1) 2-Mercaptobenzothiazole (M)

準超促進劑로서 天然고무 合成고무 등에 適合하다. 比較的 平坦加黃性이 있어 耐老化性이 좋은 加黃고무

를 만들수 있으나 스크오치가 쉽게 이어나므로 注意를 要한다. 가황고무에 쓴맛을 남기므로 食料品關係製品에는 適當치 못하다. 使用量은 TMT 및 黃을 併用할 때에 各各의 고무에 對하여 NR: 0.5~1.5, SBR; 1.0~2.0, NBR; 1.0~2.0, 11R; 0.5~1.0, EPDM; 0.5~1.0 이다.

### 2) 2-Dibenzothiazyl disulfide (DM)

M 와 마찬가지로 準超促進劑이며 다른 모든 效果도와 相似하나 스크오치 傾向이 적기 때문에 操作安定性이 있다.

促進劑 TMT 및 黃과 併用할때이 使用量은 다음과 같다.

NR; 0.4~2.0, SBR; 0.4~2.5, NBR; 0.4~2.5, CR; 0.5~1.0, 11R; 2.0~4.0, BR; 0.7~3.0 이다.

### 3) N-Cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide(CZ)

遲効性促進劑로서 NR SBR NBR 및 BR 등에 適合하다. 代表的인 sulfenamide 系促進劑이며 作業溫度에서는 極히 安定하며 스크오치를 이르지 않는다. 또한 短時間의 加黃으로 引張強度나 引張應力이 높고 高度의 耐老化性을 가진 製品을 만든다. 配合量은 TMT 및 黃과의 併用に 있어서 NR; 0.4~1.5, SBR; 0.8~2.0, NBR; 0.8, BR; 0.8~2.0 이다.

## 參考文獻

- 1) W. Hofmann: *Vulcanization and Vulcanizing agents* Maclaren and Sons Ltd., 1967
- 2) Harry L. Fisher; *Chemistry of Natural and synthetic Rubbers*, Reinhold Publishing Corp. 1957
- 3) M. Morton: *Introduction to Rubber Technology*, Reinhold Publishing Corp., 1966
- 4) J. Auerbach: *Ind. Engng. Chem.*, **45**, 1526 (1953)
- 5) M. Gordon: *J. Polymer Sci.*, **7**, 485 (1951)
- 6) H. Krebs: *Rubber Chem. & Technol.*, **30**, 962 (1957)
- 7) H.A. Depew: *Ind. Engng. Chem.*, **24**, 565 (1932)
- 8) L.B. Sebrell and C.E. Board: *Ind. Engng. Chem.*, **15**, 1009 (1923)