

有機加黃促進劑의 效果(II)

—Thiuram 促進劑에 依한 加黃—

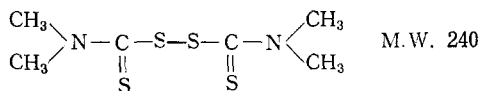
白 南 哲※

1. Thiuram 系 促進劑의 效果

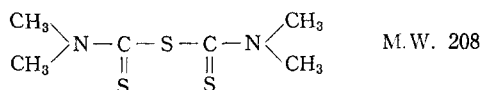
有機加黃促進劑의 效果(I)에서 다루어본(本誌 8卷 1號) thiazole 系促進劑에 다음가는 重要한 促進劑이기는 하지만 超促進劑이며 따라서 스크오치성이 크기 때문에 一般의으로는 多量으로 흔히 使用되지는 못한다. 그러나 非汚染性이며 모듈러스 및 引張強度가 큰 加黃體를 만드는 長點이 있다. 또한 低溫에서의 平坦加黃性이 있어 耐老化性이 良好한 面도 있다.

이 系統에서 가장 잘 알려진 製品은 tetramethyl thiuram disulfide(TT), tetramethyl thiurame(TS)ulfidmonos, tetraethyl thiuram disulfide(TET) dimethyl diphenyl thiuram disulfide(NPT) 및 dipentamethylene thiuram etrasulfide(TRA)이다. 이들 中에서도 가장 重要한 것은 tetramethyl thiuram disulfide 및 tetramethyl thiuram uonosulfide이다. dipentamethylene thiuram tetrasulfide는 黃供與體로서는 좋으나 促進劑로서는 덜 重要하다. 一般的으로 monosulfides(TS와 같은)는 disulfides(TT 또는 TET와 같은)에 比하여 스크오치성이 적으며 單獨

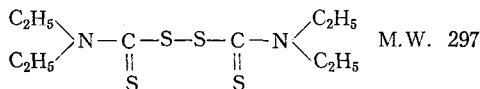
a) tetramethyl thiuram disulfide: (TT)



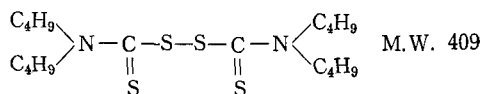
b) Tetramethylthiuram monosulfide: (TS)



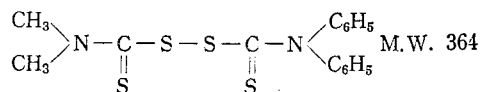
c) Tetraethylthiuram disulfide: (TET)



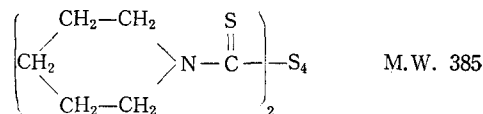
d) Tetrabutylthiuram disulfide: (TBT)



e) Dimethyl diphenyl thiuram disulfide: (MPT)



f) Dipentamethylene thiuram tetrasulfide: (TRA)



으로 使用되는 경우는 거의 없고 thiazole 類의 活性化를 爲한 併用, 即 thiazole 類의 二次促進劑로서 使用된다. 二黃化物(-S-S-) 및 多黃化物(-S_x-)은 單獨으로 加黃劑로 使用된다. 特히 TT 만을 써서 만든 加黃體는 耐熱性이 大端히 좋다.

Thiuram 系 化合物에 있어서 注意하여야 할 點은 이것이 促進劑로서가 아니라 加黃劑로도 使用된다는 事實이다. 때문에 促進劑로 使用될 경우와 加黃劑로 使用될 경우는 반드시 區別되어야 한다. 例를들면 thiuram disulfide 를 써서 軟質 고무를 만들때에 前者의 경우는 黃을 正常的인 比率로 2, 促進劑는 0.5 程度이면 足하나 後者일때에는 黃없이 thiuram disulfide 만 3 程度가 要한다. 이것을 "thiuram 加黃"이라고 한다. 普通 thiuram 加黃時에는 少量의 黃을 加하여 加黃度를 높이는 傾向이 近來에 와서 널리 알려지고 있다.

Thiuram 系 促進劑中 TS, TET 및 特히 dimethyl diphenyl thiuram disulfide 는 TT 보다 安全하며, TT 가 이들 中에서 가장 빠른 製品이다. TS 및 TET 를 使用하였을 때의 加黃의 開始는 TT 와 比較할 때에 어느 程

※ 慶熙大學校 工科大学 化工科

度 낮은 편이며 dimethyl diphenyl thiuram disulfide 는 相當히 낮다.

Thiuram 類는 超促進劑이기 때문에 軟質고무 配合에 있어서는 正常的으로 比較的 少量 添加하면 된다. 그러나 ebonite 를 만들때 처럼 多量の 黃(約 30%)을 必要로 할 때에는 約 5%의 TT 를 添加하는 것이 좋은 結果를 가져온다. 다만 cis-1,4-polybutadiene 의 配合에 있어서는 多量の thiuram 促進劑를 쓰면 스크오치하는 傾向이 크게 나타난다.

Thiuram 促進劑配合物은 프레스, 스티임 또는 熱空氣等에 依한 모든 加黃이 可能하다. 특히 프레스加黃은 dithiocarbamate 類에 比하여 加黃開始가 약간 늦으며 流動性이 좋기때문에, 이 目的에는 주로 MPT가 使用된다. 따라서 加黃開始가 빨라야 할 경우에는 適合하지 못하다. 이系の 促進劑를 多量配合하고 少量의 黃 또는 無黃의 프레스加黃時에는 이 配合이 適用된다. 스티임 또는 熱空氣加黃時에 thiuram 促進劑는 一次促進劑로 適用된다. 이 경우의 配合에 있어서 dithiocarbamates 가 含有되어 있으면 低溫加黃이 바람직하다. 即 125~135°C에서 加黃하면 平坦加黃이 이루어져서 過加黃의 危險性이 적다. 또한 少量 或은 無黃에다 hiuram disulfide 를 使用하면 平坦性이 廣範圍하여져서 보다 높은 溫度에서도 加黃이 可能하게 된다. 이와같은 條件에서는 高壓중기속에서 連續加黃이 可能하다.

Thiuram 促進劑配合物의 加黃開始를 遲延시킬 必要가 있을 때에는 少量의 DM, 遲延劑 또는 2-mercapto benzimidazole 을 添加하면 된다.

한편 加黃速度를 增加시킬려면 少量의 鹽基性促進劑 即, diphenyl guanidine(D), *o*-tolyl-biguandie, 或은 but yraldehyde aniline 등을 添加하면 된다. 無味, 無臭의 製品을 願할 때에는 二次促進劑로서 *o*-toyl biguanide 또는 zinc dithiocarbamates 를 添加하는 것이 좋다.

Thiuram 類는 ZnO 에 依하여 活性化되며 脂肪酸(stearic acid 와 같은)이 絶對적으로 있어야만 하는 것은 아니지만 이것이 들어가면 加黃體의 力學的性質을 改良하여 주며 특히 加黃도가 높아진다.

Thiuram 促進劑는 가끔 thiazole 系促進劑(一次促進劑의 加黃速度를 높이기 위한 第二次促進劑로 使用된다. 即, sulfenamide 類와의 併用은 重要하며 이 경우에는 加黃開始는 遲延되나 最終段階의 加黃에 있어서 加黃度(架橋法合度)를 높이는 效果를 나타낸다. 이와같은 併用效果는 低配配合物의 加黃時에 特效를 나타낸다.

Thiazole 促進劑와의 併用に 있어서 上述한바와 같은 效能을 나타내는 thiuram 로는 tetramethyl thiuram monosulfide(TS)를 들 수가 있다.

Dithiocarbamate 促進劑는 促進效果가 매우 빠르며 여

기에 少量의 thiuram 促進劑를 添加하는 경우 加黃開始를 遲延시키는 것으로는 TS 및 특히 MPT 를 들 수가 있다. 即, TT 보다 강한 遲延作用을 나타낸다.

Thiuram 促進劑는 이와같은 特性이 있기 때문에 浸漬製品을 만들때에 重要하다. 即, 고무溶液을 만들었을 때 겔(gel)化가 빨리 나타나지 않으므로 作業工程上 安定하다는 뜻이다.

Thiuram 促進劑를 써서 만든 加黃體의 力學的性質은 促進劑와 黃과의 使用比率에 크게 左右된다. 一般적으로 thiuram 系促進劑의 配合時에는 加黃過程에서 過度한 加黃溫度가 아닐때에는 比較的 높은 모듈러스, 좋은 力學的性質 및 좋은 耐老化性を 나타낸다.

少量의 黃에다 適當히 많은 量의 thiuram 促進劑를 配合하여 만든 加黃體는 耐熱性이 良好하다. 또한 無黃 或은 拙少量의 黃일때에는 히스테리시스(hysteresis)性, 熱的性質 및 永久壓縮줄음率 등이 좋아진다. 그러나 無黃加黃時에는 보통 加黃도가 낮아지기 때문에 높은 모듈러스를 要求할 때에는 少量의 黃을 配合하는 것이 바람직하다.

Thiuram 促進劑를 配合하여 만든 加黃은 比較的 높은 加黃도를 갖인 製品을 만들기 때문에 이들은 相當히 좋은 永久壓縮줄음率(compression set)을 지닌다. 따라서 長時間의 加熱된 狀態에서 낮은 永久壓縮줄음率을 갖는 性質의 것을 얻으려면 多量の TT 및 少量의 黃을 配合하면 된다. 또한 좋은 引張性을 必要로 하지 않는 製品을 위하여는 TS, M 및 黃을 各各 1.5%配合하면 有用한 品質의 것을 만들 수 있다. 이때에는 過度한 加黃도 및 最適引張性을 期待할 수는 없다.

Thiuram 促進劑는 加黃體를 變色시키지 않으며 無味한 品質의 것을 만들며 加黃初期의 약간의 냄새는 잠시後에 없어진다.

食品用器에 使用되는 고무部品은 無色(透明), 無味 및 無臭인 品質이 바람직하며 thiuram 促進劑는 單獨으로 또는 다른 促進劑와 併用하여도 이와같은 條件을 滿足시킬 수가 있다. 또한 BR, SBR, NBR 및 NR을 써서 醫科用, 醫藥用, 水泳用, 신발類, 浸漬製品 및 機械用品을 만들때에도 適用된다.

부틸고무는 낮은 不飽和도를 가지고 있어 加黃系가 NR, SBR 또는 NBR 등에 比하여 많이 다르다. 即 一般的인 黃一促進劑 架橋系로는 약간 困難하다. 그러나 부틸 고무配合에서 黃 및 thiuram-mercapto 併用加黃系로 所期의 目的을 達成할 수가 있다. 이때의 併用效果는 TT, 60%와 M, 40%의 併용으로 足하다.

Ethylene-propylene terpolymers(EPDM)에 있어서도 부틸고무의 경우와 마찬가지로 不飽和도가 낮으나 第三成分(dienes)의 種類와 不飽和도에 따라 黃一促進劑系

로 加黃이 可能하다. 이 彈性體에 對하여도 TT-M 促進劑併용으로 加黃이 이루어진다. 이때에 TT의 量을 增加시키면 加黃體의 모듈러스가 顯著하게 增加하나 M의 比率를 높이면 거의 影響을 받지 않는다.

Polysiloxane은 側鎖에 비닐基와 같은 相當히 많은數의 不飽和基를 가지고 있으며 黃에 依하여 架橋結合이 이루어진다. 여기에도 TT 및 類似한 促進劑가 適用된다.

Polysiloxane만의 黃에 依한 加黃體는 有機過酸化物에 依한 加黃體보다 耐熱性面에서 떨어지기 때문에, 큰 重要性을 지니지 못하나 다른 고무들과의 共加黃은 可能할 것으로 본다.

Chlorosulfonated polyethylene (Hypalon)을 金屬酸化物로 架橋結合시킬 때에는 thiuram disulfide 또는 thiuram tetrasulfide를 mercapto 및 guanidine 促進劑와 함께 使用할 수가 있다.

以上에서 順序없이 thiuram系 促進劑의 用法에 對하여 記述하였으며 다음으로 各各의 促進劑의 特徵에 關하여 言級하고 고무의 種類別 使用量과 基本配合의 實例를 紹介하고자 한다.²⁾³⁾⁴⁾

(1) 一般名: Tetramethylthiuram disulfide

化學名: Bis(dimethylthiocarbamoyl) disulfide

品名: TT, TMT, TMTO, 기타

外觀: 白色粉末 M.W. 240 m.p.: 140.0°C以上
NR, IR, BR, SBR, NBR, 또는 IIR에 使用可能, 超促進劑中에서 가장 利用도가 높다.

黃一加黃系에서 促進劑로 使用되는 경우에는 單獨로 보다는 二次促進劑로서 DM, CZ, MSA 및 PSA등과 같은 遲延性인 것과 併用하거나 D,K(acetaldehydeaniline) 또는 AC(acetaldehydeammonia)와 같은 中庸促進劑의 活性化를 위하여 併用된다. 無黃一加黃系에서 加黃劑로 使用되며(3~4phr) 이 경우에는 特別히 耐熱性, 耐老化性이 좋은 加黃體를 만든다.

用途: 透明, 白色, 着色製品, 耐熱製品, 電線工業用品, 신발類, 短時間 加黃의 硬質 고무製品, 浸漬製品等

韓國工業規格, KS M 6616

日本工業規格, JIS K 6206

FS:

(2) 一般名: Tetraethylthiuram disulfide

化學名: Bis(diethylthiocarbamoyl) disulfide

品名: TET, TETD, 기타

外觀: 淡灰白色粉末, M.W. 297 m.p.: 67°C以上
NR, SBR, BR, NBR, IIR 用이며 効果는 TT에서와 거의 마찬가지로이며 CR에서

使用例 (單位: phr)

고무	TT	M(DM)	黃
NR	0.1~3 0.1~0.3	— 0.5~1.5	0.3~3 1~2
SBR	0.3~0.8	—	1~2.5
NBR(加黃劑)	0.6(3)	(1)	1.5(0)
IIR	1~2	0.5~1	1.5~2.5
BR	0.3~0.5	(1.5)	0.7~2.5
EPT	1+(PZ)1	0.5	1

는 遲延劑의 作用이 있다.

促進劑로서의 性能은 TT와 거의 同一하나 스크오치성이 덜 함으로 使用하기가 쉽다. 加黃劑로도 可能하다. 耐熱性을 向上시키는 目的으로 TT와 併用할 경우에는 各各單獨使用時보다 bloom하기 어려워진다. 라텍스에는 TT보다 強하게 作用한다.

用途: 튜브, 신발類, 工業用品類, 고무引布類 醫療用品等

韓國工業規格: KS M

日本工業規格: JIS K

FS:

使用例 (單位: phr)

고무	TET	M(DM)	黃
NR	0.2~1.0 0.1~0.3	— 0.5~1.5	1~3 1~3
加黃名이로서 SBR·NBR	2~4 0.3~1.0	— —	— 1.0~2.5
加黃名이로서 IIR	0.1~0.3 2~6	1~1.5 0~1	1.5~2.5 —
BR	1~2	0.5~1.0	1~2
EP-DM	0.1~0.5	CZ 1~2	1~2
	1.5~4.0	0.5	1~2

(3) 一般名: Tetrabutylthiuram disulfide

化學名: Bis(dibutylthiocarbamoyl) disulfide

品名: TBT, TBTD

外觀: 褐色液體(冬期固體) M.W. 409, 效果는 NR, SBR 및 BR에 適合하다.

TT와 加黃性은 同一하며 약간 加黃速度가 늦으며 스크오치性도 덜 하다. 配合工程에서 分散性이 좋아 操作이 容易하다. Bloom하지 않는다. 加黃劑로도 可能하다. TT, TET와 併用하면 加黃速度도 TT에 比하여 늦어지지 않으며 bloom하지 않는 耐熱性이 좋은 加黃體가 된다.

用途: 튜브, 신발類, 工業用品類, 고무引布類 耐熱工業用品類等

韓國工業規格: KS M

日本工業規格：JIS K

FS.:

使用例 (單位：phr)

고무	TBT	M(DM)	黃
NR	0.2~1.0	—	1~3
SBR·NBR	0.1~1.0	0.5~1.5	1~3
	0.3~1.0	0~1.5	1~2.5
加黃劑로서	2~5	—	—
BR	1.0~2.5	—	0.5~1.5

(4) 一般名：Tetramethylthiuram monosulfide

化學名：Bis(dimethylthiocarbamoyl) sulfide

品名：TS, TMTM

外觀：黃色粉末, M.W. 208 m.p. 103°C 以上.

NR, SBR, NBR 用이며 性能은 TT 또는 TET 에 恰似하나 스크오치성이 적다. 加黃劑로 單獨으로는 使用되지 않는다. 黃과 함께 促進劑로 使用되나 臨界加黃溫度가 比較的 높아(105°C) 어느程度 操作이 安定하다 低黃配合으로 만든 加黃體는 耐熱耐老化性이 좋다. CR-W 型의 促進劑로도 效果가 있다. 一般的으로 CR 의 遲延劑로 作用한다.

的 途：透明製品, 彩色製品, 工業用品, 電線,

신발類, 一般空氣加黃製品에 使用된다.

韓國工業規格：KS M

日本工業規格：JIS K 6209

FS.:

使用例 (單位：phr)

고무	TS	M(DM)	黃
NR	0.1~3	—	0.3~3
	0.1~0.3	0.5~1.5	1~2
SBR	0.3~0.8	—	1~2.5
	0.1~0.3	1~2	1.5~2.5
NBR	0.6	—	1.5
	0.15	1~2	1.5
IIR	1~1.5	0.5~1	1~2
BR	0.1~0.5	(1~2)	1~2
EPT	1~2	0.5~1	1~2

(5) 一般名：Dipentamethylenethiuram tetrasulfide

化學名：Bis(pentamethylenethiocarbamoyl) tetrasulfide

品名：TRA

外觀：微黃白色粉末, M.W. 385, m.p. 105°C 以上 NR, SBR, NBR, IIR, Hypalon 및 latex 用이다.

TT 또는 TET 보다 促進力이 강한 超促進劑이다. 使用法은 TT 와 同等하다. 無黃, 低黃加黃이 可能하며

耐老化性이 좋은 加黃體를 얻을 수 있다. 黃과 的 加黃 時에는 thiazol 類(M, DM 및 CZ 등) 또는 guanidine 類(D, DT 등)의 活性化에 效果가 크다. Hypalon 에 DM 와 併用하면 操作이 安全한 唯一한 促進劑가 되며 스크오치가 거의없는 白色, 耐熱性이 좋은 Hypalon 製品을 얻을 수 있다. 此外에 NR 및 合成고무에 있어서도 無黃 또는 低黃이 可能하며 低溫에서도 加黃할 수있고 耐老化性이 좋은 고무製品을 만들수가 있다.

用 途：透明, 白色, 鮮明色用製品, 特히 製品 고무引布, 工業用品, 至線 등

韓國工業規格：KS M

日本工業規格：JIS K

FS.:

使用例 (單位：phr)

고무	TRA	기타촉진제	黃
Hypalon	0.75~2	DM 0.5	—
NR(加黃劑)	1~3	thiazol 0~1	0~1.5
NR(促進劑)	0.1~0.3	thiazol 0.5~2	1~3
NBR(加黃劑)	1~3	thiazol 0~1	0~0.5
NBR(促進劑)	0.6~1	thiazol 1~2.5	1~2.5
IIR(加黃劑)	2~5	thiazol 0~1	—

2. Thiuram 系 促進劑(TT 및 TS)와 的 併用效果

1) 2-Mercaptobenzothiazole(M)와 的 併用

促進劑 M 는 廣範圍하게 使用되는 重要한 促進劑로 사 勿論 單獨으로도 使用되나 aldehyde amine 系, guanidine 系, thiuram 系, dithiocarbamate 系中 어느것에 依하여서도 活性化되기 때문에 近來에는 이들 促進劑의 併用하는 例가 많아 졌다.

M 를 主促進劑로한 併用方式中에서도 thiuram 系 促進劑인 TT 및 TS 를 二次促進劑로 併用하는 경우에는 他 系의 促進劑를 併用하였을 때보다도 特異하게 훌륭한 效果를 볼수가 있다.

Mooney scorch 試驗, 加黃試驗, 耐老化試驗, 壓縮永久 縮率試驗 등의 結果를 簡單하게 要約하여보면 다음과 같다.

即, TT 및 TS 를 併用하면 加黃이 促進됨은 勿論이 며 이때에 TT 의 配合量을 增加시키면 그 效果가 顯著하게 나타난다.

加黃體의 物性은 TT, TS 의 併用에서 伸張 및 引張 強度의 低下, 引張 stress 및 硬度가 上昇하여 thiuram 系 促進劑의 特徵을 잘 나타내 주고 있다.

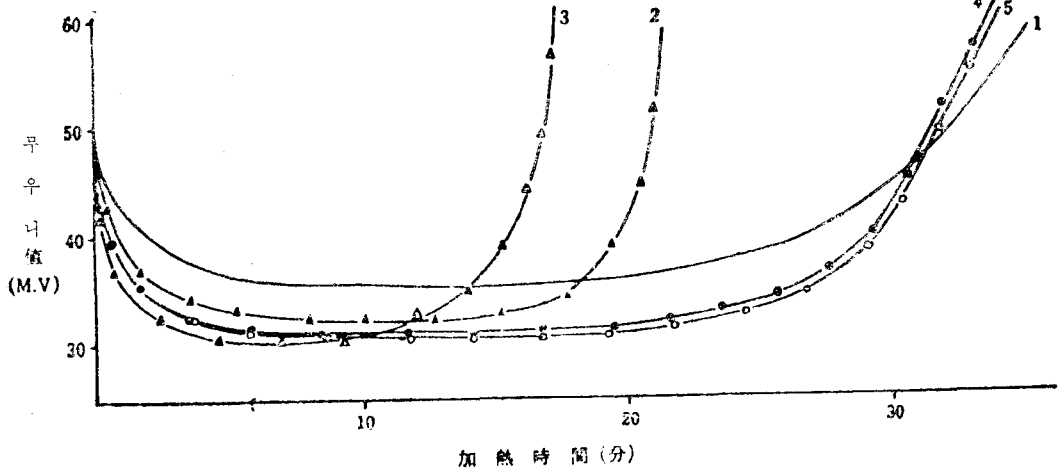
耐熱성은 TT, TS 모두 老化에 따르는 變化率이 적고 거의 差가 없다. 壓縮永久줄음率面에서 보던 돌다 效果를 나타내지만 TS의 量이 많으면 더욱 좋아진다.

試驗에 使用된 試片의 配合는 다음과 같다.

i) 配合

ii) 實驗結果

(1) Mooney scorch 試驗 (ML-1, 125°C)



SBR (1712)	100
Stearic acid	1
Zinc oxide	5
HAF black	40
Sulfur	2

試料番號	配合量
1. M	1.25
2. M-TT	1.25~0.25
3. M-TT	1.25~0.5
4. M-TS	1.25~0.25
5. M-TS	1.25~0.5

(2) 加黃試驗

實驗條件: 프레스加黃 @125°C,

引張試驗: JIS K 6301-1962 에 準함

引張試驗機: 멘시론

引張速度: 500min/min,

試驗片: JIS 단뿔狀 3號形

No.	試料 (配合量)	加黃時間 (分)	E _B [%]	T _B [kg/cm ²]	M ₁₀₀ [kg/cm ²]	M ₃₀₀ [kg/cm ²]	H _s	No.	試料 (配合量)	加黃時間 (分)	E _B [%]	T _B [kg/cm ²]	M ₁₀₀ [kg/cm ²]	M ₃₀₀ [kg/cm ²]	H _s
1.	M (1.25)	10	1000	203	9	29	49	4.	M-TS (1.25~0.25)	10	600	211	16	79	58
		20	770	232	12	57	54			20	460	190	20	111	59
		30	710	242	15	72	55			30	440	180	20	116	61
		40	640	235	16	82	56			40	400	163	20	118	61
		50	640	239	15	84	57			50	390	174	20	123	60
		60	630	237	15	86	58			60	410	177	21	122	62
2.	M-TT (1.25~0.25)	10	530	191	17	93	58	5.	M-TS (1.25~0.5)	10	420	175	21	112	60
		20	410	178	21	117	61			20	360	168	25	136	61
		30	380	162	21	122	60			30	330	155	26	139	63
		40	370	163	21	119	61			40	320	151	24	142	63
		50	370	161	21	124	61			50	210	161	24	147	63
		60	370	161	18	125	61			60	310	160	26	148	61
3.	M-TT (1.25~0.5)	10	330	188	22	127	60								
		20	310	178	24	128	63								
		30	300	160	26	128	64								
		40	290	157	26		63								
		50	280	157	26		64								
		60	280	160	27		64								

ㄷ) 熱老化試驗

實驗條件: JIS K 6301-1962 에 準함

試驗機: 試驗管加熱老化試驗機

老化溫度: 100°C,

試驗片加黃條件: @ 150°C 試料 1, 40分, 試料

2, 4, 5, 20分 試料 3, 15分

引張試驗: 加黃試驗 項參照

ㄷ) 壓縮永久줄음率試驗

實驗條件: JIS K6301-1962 에 準함

壓縮比: 25%,

熱處理條件: 100°C × 22時間,

試驗片加黃條件: @ 150°C 試料 1, 45分, 試料

2, 4, 5, 25分, 試料 3, 20分

No.	試料 (配合量)	熱老 化時 間 (hrs.)	熱老 化 試 驗							壓縮永 久率 試驗 (%)	
			E _s [%]	T _B [kg/cm ²]	M ₁₀₀ [kg/cm ²]	H _s	變化率 (%)				H _s 變 化
							E _s	T _B	M ₁₀₀		
1.	M (1.25)	老化前	610	248	16	61					40
		48	430	195	28	63	-40	-25	75	2	
		96	320	178	33	66	-47	-29	100	5	
		168	280	183	51	70	-56	-29	211	9	
2.	M-TT (1.25-0.25)	240	250	176	58	72	-61	-32	253	11	31
		老化前	460	197	22	61					
		48	250	151	34	68	-35	-22	57	7	
		96	230	156	49	68	-49	-21	126	7	
3.	M-TT (1.25-0.5)	168	200	143	48	73	-55	-27	121	12	29
		240	200	144	53	75	-58	-26	145	14	
		老化前	380	179	26	64					
		48	230	148	47	71	-41	-18	83	7	
4.	M-TS (1.25-0.25)	96	220	147	55	68	-44	-19	113	4	33
		168	190	145	54	75	-51	-19	110	11	
		240	180	144	64	76	-53	-20	149	12	
		老化前	440	190	23	63					
5.	M-TS (1.25-0.5)	48	220	132	34	68	-48	-27	64	5	25
		96	220	147	52	72	-51	-22	124	9	
		168	200	140	51	73	-56	-24	123	10	
		240	180	140	55	75	-59	-20	141	12	

2) 2-Benzothiazolyl disulfide (DM)와의 併用

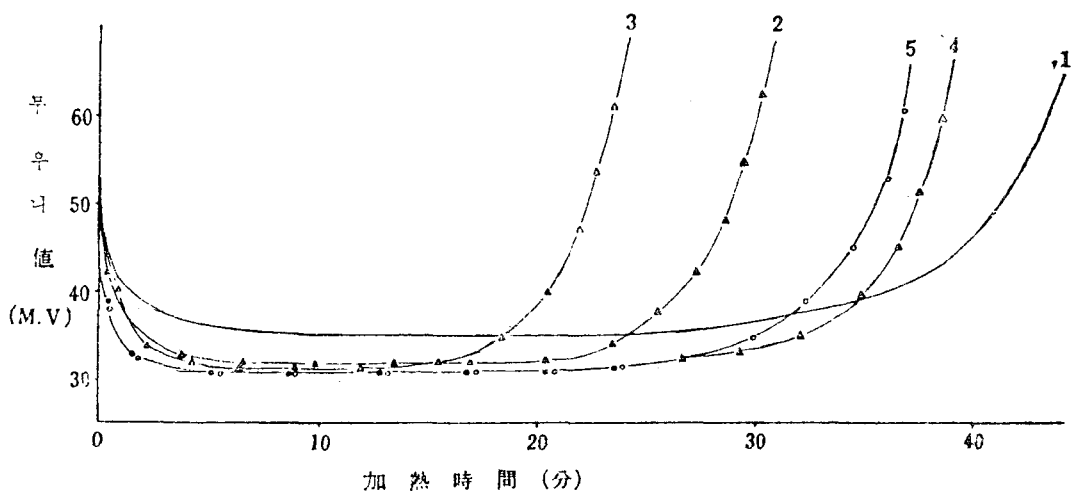
DM의 併用效果는 M의 그것과 거의 同一하다. 따라서 標準配合에 依한 實驗結果를 紹介하는 程度로 技術者 여러분들께서 判斷하시기 바란다.

i) 配合

ii) 實驗結果

SBR(1712)	100	試料番號	配合量
Stearic acid	1	1. DM	1.25
Zinc oxide	5	2. DM-TT	1.25~0.25
HAF Black	40	3. DM-TT	1.25~0.5
Sulfur	2	4. DM-TS	1.25~0.25
		5. DM-TS	1.25~0.5

ㄱ) Mooney scorch 試驗 (ML-1, 150°C)



ㄴ) 加黃試驗

實驗條件: 프레스加黃 @ 150°C,

引張試驗: JIS K 6301-1962에 準함

引張試驗: 텐서론

引張速度: 500mm/min,

試驗片: JIS 단뿔狀 3號形

No.	試料 (配合量)	加黃 時間 (分)	E _B [%]	T _B [kg/ cm ²]	M ₁₀₀ [kg/ cm ²]	M ₃₀₀ [kg/ cm ²]	H _s	No.	試料 (配合量)	加黃 時間 (分)	E _B [%]	T _B [kg/ cm ²]	M ₁₀₀ [kg/ cm ²]	M ₃₀₀ [kg/ cm ²]	H _s
1.	DM (1.25)	10	1100	179	7	21	47	4.	DM-TS (1.25-0.25)	10	640	222	15	77	57
		20	800	249	12	54	53			20	460	200	20	118	59
		30	710	254	14	72	56			30	440	186	22	125	62
		40	660	252	15	80	58			40	400	183	24	132	62
		50	620	241	16	85	58			50	430	198	22	129	61
60	600	230	16	86	58	60	410	193	22	127	61				
2.	DM-TT (1.25-0.25)	10	560	211	17	95	58	5.	DM-TS (1.25-0.5)	10	430	187	20	118	60
		20	470	196	19	108	60			20	400	169	25	142	63
		30	430	196	20	127	60			30	350	176	27	151	64
		40	410	199	22	129	61			40	350	178	26	152	63
		50	410	189	22	132	62			50	340	180	27	149	64
60	430	201	21	133	62	60	310	169	27	158	64				
3.	DM-TT (1.25-0.5)	10	440	200	21	124	62			10	350	175	24	149	65
		20	350	175	24	149	65			20	330	175	26	150	64
		30	330	175	26	150	64			30	340	178	27	154	64
		40	340	178	27	154	64			40	310	169	28	159	63
		50	310	169	28	159	63			50	330	184	27	139	66
60	330	184	27	139	66	60	330	184	27	139	66				

ㄷ) 熱老化試驗

實驗條件: JIS K 6301-1962 에 準함

試驗機: 試驗機試驗管加熱老化試驗機

老化溫度: 100°C,

試驗片加黃條件: @ 150°C 試料 1, 40分, 試料

2, 4, 5, 30分, 試料 3, 25分

引張試驗: 加黃試驗의 項參照

ㄹ) 壓縮永久 줄음率試驗

實驗條件: JIS K 6301-1962 에 準함

壓縮比: 25%

熱處理條件: 100°C × 22時間

試驗片加黃條件: @150°C 試料 1, 45分, 試料

2, 4, 5, 35分, 試料 3, 30分

No.	試料 (配合量)	老 化 時 間 (hrs)	熱 老 化 試 驗						變 化 率 (%)	H _s 變 化	壓 縮 永 久 減 少 率 試 驗 (%)		
			E _B [%]	T _B [kg/cm ²]	M ₁₀₀ [kg/cm ²]	H _s	E _B	T _B				M ₁₀₀	
1.	DM (1.25)	老化前	570	235	17	60	41		5	8			
		48	340	189	31	65					-27	-17	82
		96	300	191	46	68					-32	-17	160
		168	240	171	57	71					-49	-28	235
		240	260	163	69	73					-55	-31	307
2.	DM-TT (1.25-0.25)	老化前	380	166	22	62	23		7	8			
		48	220	124	39	69					-42	-23	75
		96	210	123	44	70					-44	-24	101
		168	200	125	43	70					-46	-22	95
		240	170	118	52	73					-53	-28	135
3.	DM-TT (1.25-0.5)	老化前	310	161	29	64	19		7	8			
		48	220	153	50	71					-32	-7	66
		96	210	138	48	72					-39	-10	65
		168	200	152	52	74					-40	-7	81
		240	180	149	59	76					-46	-8	106
4.	DM-TS (1.25-0.25)	老化前	420	192	23	63	24		4	2			
		48	280	174	35	67					-34	-9	50
		96	230	166	46	65					-42	-15	97
		168	220	158	48	71					-49	-22	105
		240	200	149	47	73					-51	-21	111
5.	DM-TS (1.25-0.5)	老化前	330	164	30	63	15		5	7			
		48	230	158	45	68					-31	-4	52
		96	240	155	49	70					-27	-9	64
		168	200	143	53	73					-41	-14	79
		240	210	156	56	74					-38	-8	87

3) Diphenyl guanidine(D)와의 併用

黃一加黃系에서 guanidine 系促進劑, D(一次促進劑)에 thiuram 系 促進劑, TT, TS,(二次促進劑)를 併用하였을 경우의 各試驗結果를 紹介한다. 干先 이들結果에 對하여 簡單하게 要約하면 다음과 같다.

D는 單獨으로 使用하였을때 加黃速度가 大端히 낮음으로 보통 thiuram 系, thiazole 系, dithiocarbamate 系 促進劑와 併用하여 使用된다. 그中 TT 및 TS를 併用하였을 때에 加黃速度가 가장 促進된다.

加黃體의 物性은 伸張 및 引張強度가 低下하고 引張

스트레스 및 硬度는 上昇한다. 耐熱性은 TT, TS 併用時 老화에 依한 變化率이 적으며 各各의 配合量을 增加시키면 顯著하게 效果가 나타난다.

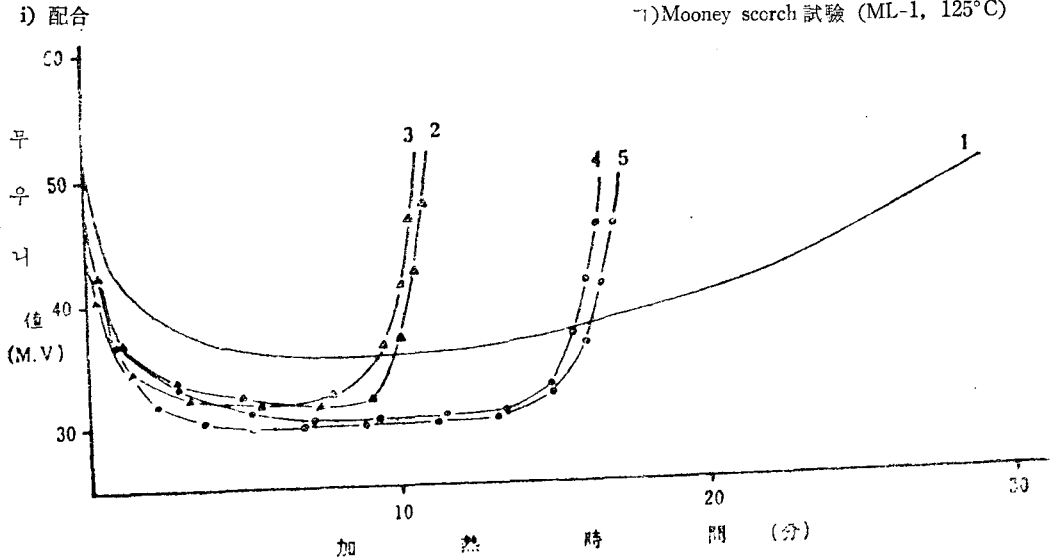
壓縮永久줄음率은 TT, TS 를 併用함으로써 많이 改善되며 各各의 配合量을 增加시키면 크게 나타난다.

TT 보다도 TS 쪽이 좋은 壓縮永久줄음率을 나타낸다.

SBR (1712)	100	試料番號	配合量
Stearic acid	1	1. D	1.0
Zinc oxide	5	2. D-TT	1.0~0.25
HAF black	40	3. D-TT	1.0~0.5
Sulfur	2	4. D-TS	1.0~0.25
		5. D-TS	1.0~0.5

ii) 實驗結果

1) Mooney scorch 試驗 (ML-1, 125°C)



1) 加黃試驗

實驗條件: 프레스加黃 @150°C

引張試驗: JIS K 6301-1962에 準함

試料 No.	加黃時間 (分)	E _B [%]	T _B [kg/cm ²]	M ₁₀₀ [kg/cm ²]	M ₂₀₀ [kg/cm ²]	H _s
1. D (1.0)	30	1,000	152	8	20	50
	40	950	183	9	23	53
	50	890	200	10	34	52
	60	800	213	11	44	52
	80	730	218	12	45	53
	90	710	215	12	44	53
2. D-TT (1.0-0.25)	10	490	191	18	100	60
	20	480	197	17	113	61
	30	440	189	17	114	61
	40	440	190	18	114	62
	50	450	191	17	111	61
	60	450	193	18	111	61
3. D-TT (1.0-0.5)	10	390	176	20	126	62
	20	320	153	23	137	63
	30	350	165	23	143	62
	40	330	157	23	141	64
	50	350	166	21	138	63
	60	320	157	23	144	63

引張試驗機: 렌시론

引張速度: 500mm/min

試驗片: JIS 단뿔狀 3號形

試料 No.	加黃時間 (分)	E _B [%]	T _B [kg/cm ²]	M ₁₀₀ [kg/cm ²]	M ₃₀₀ [kg/cm ²]	H _s
4. D-TS (1.0-0.25)	10	470	186	17	103	60
	20	450	189	18	114	61
	30	440	186	22	119	61
	40	440	189	18	121	62
	50	440	189	19	117	61
	60	410	177	20	117	60
5. D-TS (1.0-0.25)	10	430	195	22	124	62
	20	400	184	21	133	63
	30	400	183	25	134	64
	40	380	181	25	139	64
	50	400	183	24	144	64
	60	380	186	23	141	64

2) 熱老化試驗

實驗條件: JIS K 6301-1962에 準함

試驗機: 試驗管加熱老化試驗機

老化溫度: 100°C.

試驗片加黃條件: 試料 1 150°C×80分, 試料2,

3, 4, 5 150°C×20分

引張試驗: 加黃試驗項參照

3) 壓縮永久줄음率試驗

實驗條件: JIS K 6301-1962에 準함

壓縮比: 25%

熱處理條件：100°C×22時間

2, 3, 4, 5 150°C×25分

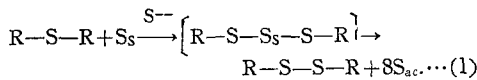
試驗片加黃條件：試料 1 150°C×85分, 試料

No.	試料(配合量)	老化時間 (hrs.)	熱 老 化 試 驗							壓縮永久伸 縮率試驗 (%)	
			E _B [%]	T _B [kg/cm ²]	M ₁₀₀ [kg/cm ²]	H _S	變 化 率 (%)				H _S 變 化
							E _B	T _B	M ₁₀₀		
1.	D (1.0)	老化前	690	247	14	58					59
		48	480	214	28	65	-33	-16	97	7	
		96	400	198	32	66	-42	-21	126	8	
		168	310	185	47	70	-51	-25	235	12	
		240	260	188	65	71	-65	-27	360	13	
2.	D-TT (1.0-0.25)	老化前	500	220	21	61					29
		48	410	208	27	67	-7	-3	30	6	
		96	380	192	32	68	-25	-11	56	7	
		168	300	178	38	70	-41	-18	81	9	
		240	230	164	18	73	-53	-24	122	12	
3.	D-TT (1.0-0.5)	老化前	410	197	22	63					26
		48	320	183	34	69	-22	-6	77	6	
		96	310	183	39	68	-25	-6	90	5	
		168	300	184	44	72	-28	-7	103	9	
		240	250	160	46	73	-43	-22	111	10	
4.	D-TS (1.0-0.25)	老化前	490	219	20	62					24
		48	420	210	29	66	-6	-4	48	4	
		96	350	187	34	68	-26	-14	73	6	
		168	300	167	38	72	-32	-23	93	10	
		240	240	155	37	74	-51	-30	138	12	
5.	D-TS (1.0-0.5)	老化前	320	175	23	65					20
		48	260	170	35	69	-19	-3	52	4	
		96	270	168	39	70	-17	-4	77	5	
		168	250	160	32	17	-24	-9	66	6	
		240	210	154	44	73	-34	-12	91	8	

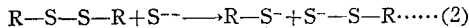
3. Thiuram 系促進劑와의 化學反應

1) Thiuram disulfides 와의 反應

Disulfide 는 不活性인 黃과 反應하여 S⁻이온을 만든다는 事實은 잘 알려져 있으며 R. Stock 는 이경우에 다음과 같은 反應式을 提案하였다. 即,



여기서 S⁻이온은 다음 式과 같이 反應에 參與한다. 即,

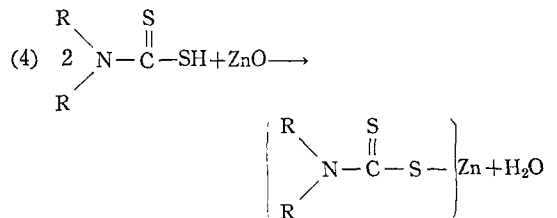
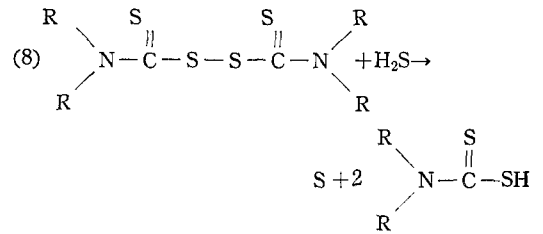


反應式(1) 및 (2)에서 보는바 같이 分子狀想의 S 環은 S⁻에 依하여 disulfide 의 -S-S- 結合이 끊어지면서 그 사이에 結合된 中間生成物인 polysulfide가 되었다가 原形인 disulfide 와 活性인 8S가 되는 것으로 생각되며(1)式 再生成된 disulfide 는 S⁻이온에 依하여 다시 끊어지게 된다.

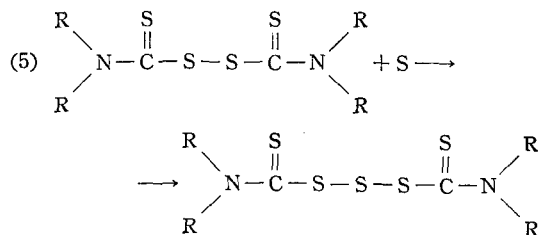
近來에는 다음과 같은 結論을 내린 사람들도 있다.

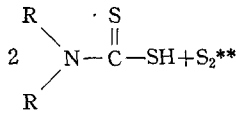
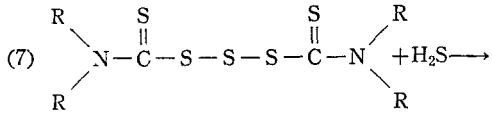
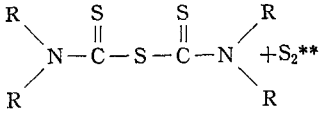
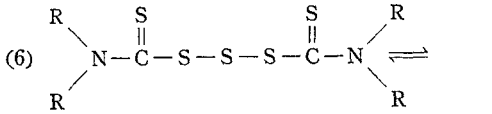
即, thiuram disulfide 가 黃化水素(H₂S)에 依하여 잘라져서 dithiocarbamic acid 가 되었다가 亞鉛華(ZnO)와 作用하여 Zn 鹽을 만드는 것이라고 하였다.

그의 反應式은 다음과 같다.



그런데 다음의 (5) 및 (6)式에서 보는 바와 같이 不 必要한 副反應이 일어나서 trisulfide 및 monosulfide 가 일어난다고도 생각된다. H₂S 와의 反應에서는 ((7)式) trisulfide 가 dithiocarbamic acid 를 再生成시키고 活性化

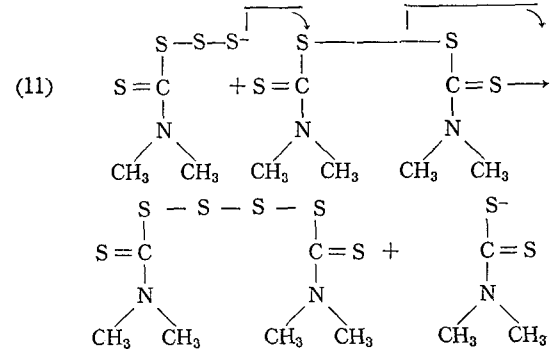
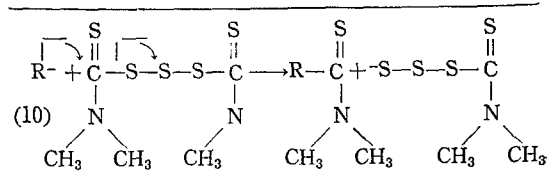
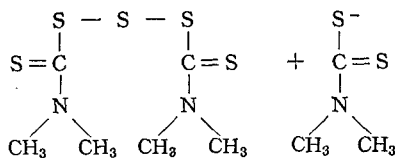
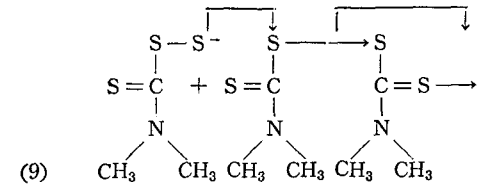
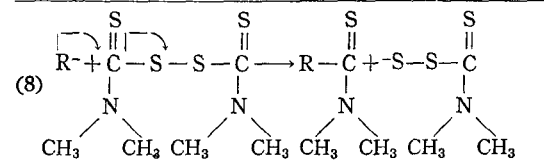




된 황을 내어 놓았다. 여기서는 biradical을 遊離시킨 것이다. 이것이 架橋를 形成하게 된다. 生成된 dithiocarbamic acid는 (6)式에서와 마찬가지로 ZnO와의 反應에서 Zn鹽을 만든다.

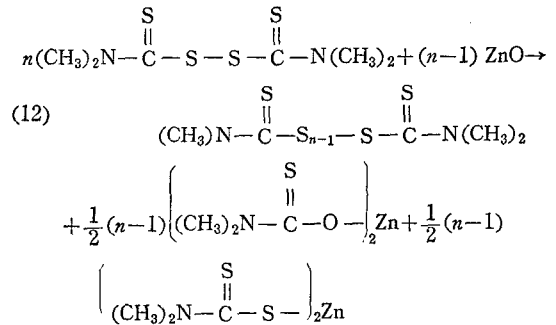
이 反應式에서 보는바와 같이 ZnO는 thiuram disulfide에 對하여 活性化劑로 作用한 것이 아니고 緩衝物質(buffer substance)로 생각된다.

Polysulfide가 生成되는 反應機構는 다음과 같이 說明할 수가 있다. 即, (8)式에서 보는 바와 같이 親電子 thio-炭素原子에 對한 鹽基性 oxanion($\text{Zn}^{++}-\text{O}^-$)의 親核攻擊 때문에 disulfide分子가 갈라져서 perthioanion이 生成되며 이것이 다시 thiuram disulfide와 反應하여 (9)式에서와 같이 trisulfide를 生成하게 되며 이와같이 하여 漸次로 polysulfide가 되는 것으로 생각하고 있다 (10 및 11式)

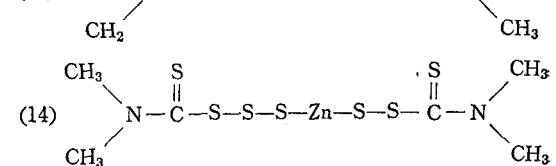
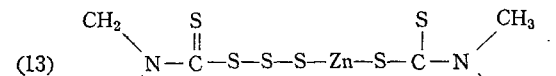


이와같은 反應이 繼續되면 나중에는 황의 結合이 切斷되는 것을 볼수가 있다.

12式은 TT와 ZnO와의 反應이 化學量論的으로 이루어짐을 나타내고 있다.

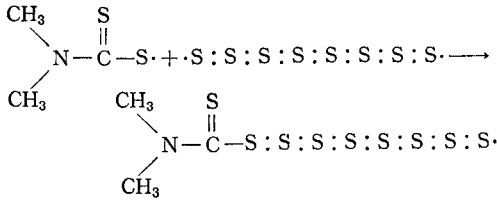


(13) 및 (14)式은 thiuram polysulfide 및 zincidimethy dithiocarbamate와의 反應에서 黃傳達體인 polythiocarbamate의 形成을 나타낸 것이다.

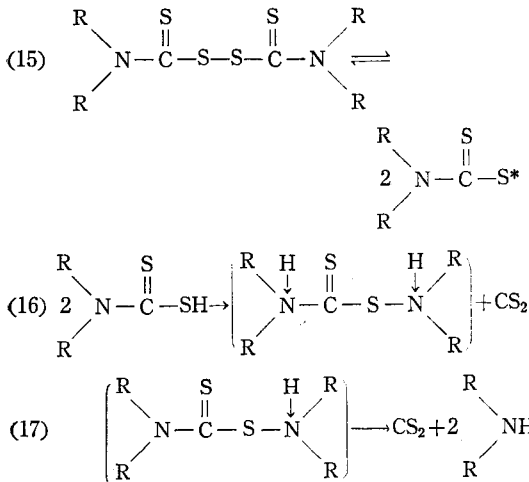


어떠한 學者는 dithiuram disulfide와 H₂S사이의 反應에서 (3式) dithiocarbamic acid가 生成되는 것이 아니라고 하였다. M. Gordon⁶⁾은 이 경우에는 가장 重要한 첫 段階로서 thiuram disulfide가 (15)式에서처럼 dithiocarbamate radical이 生成되는 것이라고 하였다.

그러하여 S₈ 分子의 環이 라디칼에 依하여 活性化되어



와 같이 된다고 하였다.



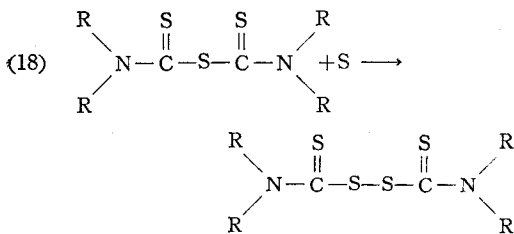
式 (16) 및 (17)은 加黃溫度에서 遊離된 dithiocarbamic acid가 熱에 依하여 二黃化炭素(CS₂) 및 아민으로 갈라지는 것을 나타내고 있다.

2) Thiuram monosulfides와의 反應

잘 알려진 바와 같이 thiuram monosulfides는 disulfides가 單獨으로 加黃劑로 使用可能한데 反하여 黃이 없는 使用되지 못한다.

Monosulfides와 黃이 含有된 配合物의 加黃工程은 二藥品의 混合比에 크게 影響을 받는다.

萬一, 配合物에 含有된 thiuram monosulfide와 黃의 量이 disulfides의 組成에 해당하리만큼 充分할 때에는 (18)式에서 보는 바와 같이 附加되어 thiuram disulfides가 되었다가 나중에는 15式과 같이 라디칼이 生成된다



그러나 monosulfide가 黃을 吸收하여 disulfide (18式)가 된다는 事實은 加黃時에 立證되지는 못하였다. 結局, 이 機構은 disulfide가 生成되었다가 即時 分解되어 라

디칼이 生成되는 것이라고 믿고 있다. 이 推論의 證據로서 disulfide 및 monosulfide는 둘이 다같이 120°C 以上の 폭같은 活性化 energy를 必要로 한다는 것이다. 또한 thiuram disulfide로 加黃하였을 때와 monosulfide 및 黃으로 加黃하였을 때를 比較하여도 同一量(66mol. wt.%)의 dithiocarbamate가 生成되었다는 것이다. 이렇게 하여 만든 加黃體의 模들리스도 둘이 同一한 값을 나타낸다고 한다. 이 事實은 disulfide가 갈라질때에 monosulfide와 活性化된 黃으로 된다는 理論을 否定하는 結果가 된다.

이제 thiuram monosulfide 및 黃의 混合比가 disulfide에 對應하는 量的 比를 考慮하여 黃이 過多할 때와 적을때를 考察하여 보면 어느경우에나 加黃時에 66mol. wt.% 以上の zinc dithiocarbamate를 生成한다는 것을 알았다.

Disulfide에 對應하는 sulfur-accelerator比에서 monosulfide의 比가 黃보다 클때는 加黃體의 模들리스가 낮아졌고 加黃時間도 顯著하게 느려졌으나 黃이 過量일 때에는 加黃이 빨라졌고 模들리스도 높아졌다. 따라서 加黃度도 增大되는 結果를 가져왔다.

이와같은 事實로보아 18式과 같은 thiuram disulfide의 中間生成物이 생긴다는 것을 確信할 수가 있다. 過量의 黃으로 加黃하는 경우 反應過程에서 生成된 zinc dithiocarbamate는 促進劑로서 重要한 役割을 하며 過量의 黃이 보다 많은 架橋를 만들게 한다.

4. 加黃劑로서의 thiuram 系化合物

Thiuram 系 促進劑는 黃의 配合없이 單獨으로 加黃劑로도 作用한다. 明確한 作用機構은 알려져 있지않으나 加黃過程에서 이들 thiuram polysulfide가 活性인 黃을 放出하여 黃供與體의 役割을 하는 것으로 알려지고 있다.

1921年頃에 發表된 이 方法은 고무加黃體에 耐老化性, 特히 耐熱性을 가져다 준다는 事實이 發見되어 스티프 호오스, 에어백, 튜브, 外科用장갑, 기타 工業用品 등을 만드는데 實用化되고 있다. 또한 銅害防止에 強한 特徵을 지니고 있어 1935年頃부터 現在에 이르기 까지 電線絶緣被覆에 널리 利用되고 있다.

Thiuram 系 促進劑中에서 元素狀의 黃을 添加하지 않고도 加黃이 可能한 것은 disulfides 및 polysulfides이나 이들中 代表的인 것은 TT 및 TET이다. 또한 selenium dialkyl dithiocarbamate가 無黃 加黃劑로 作用된다는 것이 알려져 있다.

Thiuram 系 加黃劑는 加黃溫度에서 分解하여 活性인 黃을 放出하고 이 活性黃이 架橋結合을 일으킨다고 생

작하며 따라서 이들 加黃劑는 黃供與物質(sulfur donor) 이라고 말할 수 있다. 勿論 thiuram 系加黃에 있어서도 ZnO 및 少量의 stearic acid 등의 有機酸의 添加가 必要하다.

Thiuram 系의 無黃 加黃은 最適加黃範圍가 넓기때문에 極少量의 黃을 加黃系에 加하든 黃의 開環라디칼化를 促進하여 加黃反應에 有效한 라디칼의 濃度を 높여 스코오치가 빨라진다. 한편 天然고무에 對하여는 自然老化的 抵抗性을 弱화시키기 때문에 實用化되지 못하고 있다. Thiuram 系 無黃 加黃體는 그 自體 및 그의 分解生成物自體에 酸化防止能力이 있다. 또한 이 加黃體는 耐오존性이 있다고 報告되어 있다.

Thiuram 系의 無黃加黃에서는 黃의 불름은 없으나 配合量에 따라서는 zinc dithiocarbamate의 불름이 나타나 는 때가 있다.

i) Tetraalkylthiuram disulfide 에 依한 無黃加黃

이 系에서는 alkyl 基의 種類에 따라 各各의 物理的性質이 달라진다. 即, methyl, ethyl, propyl, *n*-butyl 및 *n*-amyl 基들이 붙어 있는 tetraalkyl disulfides 를 配合한 加黃體의 物性은 各各 다음과 같다. 加黃條件은 最適加黃點인 137.7°C, 60分이다.

알킬基가 클수록 物理的性質의 低下를 招來한다. 即 300% 모듈러스, 引張強度, 引裂強度, 硬度, 永久壓縮 줄음率이 모두 그러며 伸張率에 있어서는 더 많이 늘어난다. 100°C, 72時間, air oven 에서의 老化試驗結果를 보면 老化後의 變化가 極히 적은 것으로 보아 이 系의 加黃에서는 耐老化性이 좋다는 事實을 立證하고 있다.

이 系의 加黃劑로서는 加黃體의 物理的 性質에 큰 差異가 없고 融點이 TT가 140°C이며 TET가 66°C인 까닭에 TET가 分散速度가 빠르며 操作이 簡單하기때 문에 ethyl 基를 갖인 TET의 利用價値가 크다고 본다

ii) TT 및 TRA

Disulfide(TT) 및 tetrasulfide(TRA)를 無黃加黃에 使用한 경우의 舉動의 差異를 配合量과 함께 比較한 表를 다음에 나타내었다.

이때의 配合은 다음과 같다.

SBR	100
軟化劑(폴타아르系)	5
ZnO	5
EPC black	50
促進劑(DM)	1
Thiuram disulfide	3

天然고무나 TBR 에 있어서 共通된 結果를 볼 수가 있다. 다만 各加黃溫度마다 適當한 加黃時間을 選定하

TT 및 TRA 加黃劑에 依한 加黃體의 特性比較

試驗項目	TT 配合	TRA 配合	配合量	
			少量	多量
mooney scorch time	느림	빠름	큰 차 없음	
加黃速度	느림	빠름	느림	빠름
引張強度	不明確	크다	적다	적다
伸張率	크다	적다	크다	적다
引張應力	적다	크다	적다	크다
硬度	적다	크다	적다	크다
bloom 性	크다	적다	적다	크다
反撥彈性率	낮다	높다	낮다	높다
低伸張應力	낮다	높다	낮다	높다
引裂強度	不明確	크다	不明確	
壓縮永久 줄음率	적다	크다	不明確	
히스테리시스損失	적다	크다	적다	크다
耐熱老化性	좋다	나쁘다	좋다	나쁘다

여 最適加黃條件에서 加黃하면 加黃溫度에 따라 加黃體의 物理的 性質의 低下는 거의 나타나지 않는다.

表에서 보는 바와 같이 두化合物의 舉動의 差에 對한 原因을 考察하여 보면 두物質에서 放出하는 黃의 差, 即, TT 1分子에서는 黃原子 1個를 放하고 TRA 1分子에서는 黃原子 3個를 放出한다고 생각되기 때문에, 이에 따르는 架橋密度의 差, 架橋方式의 差—即, TT 로는 —S— 結合이 大部分이며 TRA 로는 —S—結合外에 —S—S, 및 —S—S—S—結合이 存在한다고 보며 보통 —S—S— 結合은 —C—S— 結合보다 손쉽게 切斷된다고 생각된다. 分解溫度의 差 即, 空氣中에서 1°C/min. 의 속도로 加熱하는 경우 TT 는 110~120°C, TRA 는 105°C 程度에서 分解가 始作된다. 또한 이에 關聯되는 活性化 energy 의 差, 即 mooney scorch time t_8 에서 計算되는 보기의 活性化 energy 는 TT 에서 25.5kcal/mole. TRA 는 17.6kcal/mol 이다. 그리고 分解生成物의 老化防止劑로서의 機能의 有無를 들 수가 있다.

5. 맺는 말

有機加黃促進劑의 效果(I) 및 (II)를 通하여 thiazol, 系 및 thiuram 系促進劑에 對하여 記述하였으며 다음號의 (III)에서는 鹽基性促進劑에 依한 加黃에 關하여 考察하기로 한다. 여기서는 aldehyde*amine 系, 即 Butylaldehyde aniline, crotonaldehyde ammonia, Hexamethylene tetramine 및 anhydroformaldehyde-*p*-toluidine, 其他 아민 系促進劑에서 guanidine 促進劑에 對하여 記述하고자 한다.

參考文獻

- 1) W. Hofmann, *Vulcanization and Vulcanizing Agents*, Palmerton Publishing Co., Inc., New York, 1967
- 2) 고무藥品一覽表, 住友化學工業株式會社(日) 1968
- 3) NOC 技術 Note 集(1971), 大內新興化學工業株式會社(日本)
- 4) 有機고무藥品리스트 (1972—1973), 川口化學工業株式會社
- 5) 1)과 같음
- 6) M. Gordon: *J. Polymer Sci.*, **7**, 485 (1951)

※ 18 page 에 이어서

지너오던 古典의인 개념에서의 無機 및 有機화학에 대한 威勢를 지워 버릴 수 있는 새로운 개념에서의 어떤 化合物에 대한 엄밀한 연구가 어느 한도까지 계속될 것인가에 따라 흥미있고 注目할만한 과제를 納아주는 學問이라고 繼할 수 있을 것으로 여긴다.

註② 簡井, 有機合成化學協會誌 Vol.21 No.2 p.108 (1963).

※ 54 page 에 이어서

F.R.P 船舶의 境遇 製作이 容易할 뿐 아니라 腐蝕 및 水分吸水로 인한 性能低下가 없어 壽命이 길어 船舶製造에 많이 利用되고 있다.

나. 建築材料

P.V.C.波板은 耐侯性이 나빠 使用壽命이 짧으며 시멘트 스페트는 建物内部까지 光이 透過하지 못해 FRP 波板이 建築用 材料로 利用되며 熱硬化性 樹脂를 使用하기 때문에 熱水에 依한 收縮이 많이 없어 浴槽의 利用이 活發하다.

다. 防衛器材

F.R.P는 레이더用 極超短波에 對하여 電氣的性能을 低下시키지 않고 透光性도 良好하여 레이더 돔에 利用되고 있으며 掩蓋用 도치카 및 glassfiber의 強度를 利用한 個人방어용 防彈被波에도 利用되고 있다.

라. 其 他

F.R.P는 무게에 比하여 強度가 優秀하기 때문에 항공기, 鐵道車輛部品 産業用 安全帽, 椅子, 耐酸用탱크 파이프 等に 利用되고 있으나 점차 그 利用分野도 넓어지고 있다.

<TOPICS>

새로운 早期加黃遲延劑

N-시크로 헥실티오후탈아미드에 類似한 機能을 가

지는 두개의 附加形化合物의, N-티오슬후은아미드와 이티오트리크로로메탄의 加黃遲延劑로서의 效果에 미치는 置換基의 變化의 影響을 檢討하였다. 티오슬후은아미드와 디티오트리크로로메탄의 遲延劑로서의 活性度는 멜카프트벤조티아졸(BTSH)의 捕獲劑로서의 機能性에 依한 것이라고 생각된다. 遲效劑效果에의 置換基의 影響은 架橋, 遲延性, 遲延劑의 非官能性物質에의 分解와의間的 三元競合機構와 잘 一致한다. BTSH를 閉鎖시키는 原因을 이루는 主要한 反應은 尤核性置換이다.

이 種類의 置換을 좋아하는 置換基의 反應性基가 TBSH와 結合하는 遲延劑分子部分에 存在할 때 效果는 上昇한다 反應基가 放出基를 形成하는 部分에 存在할 때에는 明確히 分解를 促進하고 遲延效果를 低下시킨다.

Chem. Technol., **47** 79(1974)에서

大氣中の SBR Tire 破片의 分析法

大氣中에서 收集한 에어로졸中の 試料에 含有하는 타이어트래트合成고무의 破片을 mg 程度의 量까지 分析되는 새로운 方法이 開發되었다. 이法은 酸素氣流中에서 오르소디크로로벤젠(OC_2_2p)으로 속스레一抽出機로서 分離하는것과, 抽出物中の 고무炭化水素 SBR을 赤外分光器로 測定하는것으로 이루어진다 抽出溶劑로서는 OC_2_2p 을 使用함은 그것이 抽出物中에 남아있어도 酸素를 流入하던 Clark 등이 推稱하고있는 2,2'-디벤즈아미드디페닐디슬피드와 같은 效果를 나타내기때문이다. 이法에 依하여 메트로이드나 카나타디넬中の 空氣에서 SBR 破片이 見出되고 특히 迪넬空氣中에는 2.47g/M의 SBR이 檢出되었다.

Rubber Chem. Technol., **47**, 105(1974)

부틸고무의 Peroxide 加黃

一般고무를 有機 Peroxide로 加黃하던, 炭素一炭素架橋에 依한 安定度가 增加하여 耐熱性, 壓縮歪가 改良되지만, 부틸고무에 對하여는 이點 不可能이었다.

그러나 이소부틸렌, 이소프렌, 디비닐벤젠으로 이루어지는 比較的 새로운 形의 架橋부틸고무는 Peroxide로 加黃할 수 있다. 架橋부틸고무의 Peroxide 加黃은 黃加 // 부틸고무에 比하여 耐熱性, 壓縮歪가 改良될 뿐 아니라 포리에티렌, EPDM, NBR와 같은 飽和, 不飽和重合體와의 blend에 對하여 共加黃할 수 있다. 포리에티렌, EPDM와의 blend는 絶緣材, 低壓縮歪, 高耐熱性을 要求하는 特殊成形成品으로서의 應用이 넓다. 架橋부틸고무의 Peroxide 加黃의 機構, 加黃物의 性質에 關하여 論述되어 있다.

—Rubber Industry., **8** 64 (1974)—