

## 加黃의 調整과 官能基

河 岡 豊\*  
李 光 宰\*\*

### 1. 序 論

加黃고무의 物理的 性質과 耐老化性은 加黃劑와 加黃促進劑의 種類 및 量에 따라 달라진다. 有效加黃(EV)은 加黃劑配合量은 적게 하고 加黃促進劑配合量을 많이 하는 加黃方法인데, Thiuram 無黃加黃과 같이 스코치 및 Blooming도 되지 않을 뿐만 아니라 老化防止劑를 사용하지 않아도 耐老化性이 良好하다. 그러나 有效加黃을 하면 促進劑를 많이 配合하게 되어 原價上昇이 되지만 에너지를 節約할 수 있고 또 製品의 品質도 向上되어 原價上昇을 克服할 수 있으므로 一般의 으로 많이 하고 있다. 또 지난 10年間 注目할 만한 發展은 有機加黃劑, 스코치 防止劑 등 Sulfenamide(SA)系 化合物을 널리 使用하게 되었다는 점을 들 수 있으며, 특히 現代를 SA時代라고 하기도 한다. SA系 스코치 防止劑는 2次大戰 후 고무藥品에 있어서는 最大의 革新이라고 볼 수 있다.

加黃狀態를 變化(modify)시켜, 加黃을 調整(regulate)하는 有機配合劑 및 各種加黃劑를 總括하여 加黃調整劑(Vulcanization regulator)라고 한다면, 黃(以下 S<sub>0</sub>), 促進劑, 活性劑, 스코치 防止劑, 有機加黃劑 및 不溶性黃 등은 모두 加黃調整劑의 範疇에 들어가게 된다. 그러

나 이들 配合劑의 化學構造를 整理해 보면 加黃調整은 어떤 基本的인 構造部分, 즉 7가지의 官能基(Functional group(以下 FG))에 의해 支配되고 있다.

官能基란 加黃을 調整 또는 變更하는 基本的인 構造部分이라고 定義할 수 있다.

本稿의 前半에서는 過去의 斷片的 記載였던 各種 FG를 整理分類하고 또한 總括의 으로 綜合하였다. 여기서 FG를 判別하게 되면 化學構造로부터 加黃의 性質을 쉽게 推定할 수 있으므로 加黃調整의 基本方針을 쉽게 세울 수 있다고 본다. 또 FG를 잘 調和시키면 새로운 配合劑의 合成을 쉽게 할 수 있을 뿐 아니라, 從來의 廣範圍한 化合物, 예컨대 Sulfenamide化合物 등을 統一的으로 取扱할 수 있게 된다.

### 2. 7가지의 官能基(FG)

다음과 같은 7가지의 官能基(FG)를 생각할 수 있다.

略號	FG의 名稱		
①	Retargen(遲效體)	}	
②	Auxogroup(①의 助力團)		스코치
③	Sub auxogroup(2次助力團)		
④	Combined auxogroup(複合助力團)		
⑤	Accelergen(促進基)	}	
⑥	Actigen(活性基)		加黃時間 및 架橋關聯
⑦	Curegen(加黃基)		

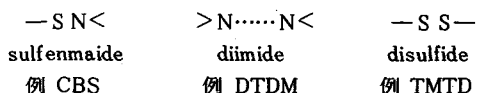
\* 三新化學工業株式會社

\*\* 大韓타이어工業協會

이 후부터는 簡略하기 위해 略號 ①~⑦을 사용하기로 한다. ①~④는 모두 스킨치 防止에 關聯된 FG이다.

(1) 官能基의 分類

i) Retargen ①: 여기서 말하는 Retargen 이란 모두 黃과 反應하여 多黃化合物을 構成하고 遊離黃의 濃度를 減少시킴으로써 스킨치를 防止하는 것이다. 다음과 같은 3가지 種類를 생각할 수 있다.



이 중 -SS-結合은 -SN< 또는 >N...N< 結合에 比하면 低溫에서 多黃化合物의 安定性이 작으므로 스킨치 防止能은 Sulfenamide (以

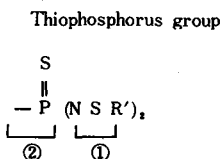
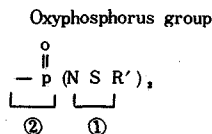
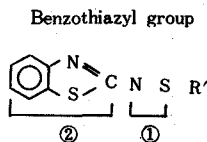
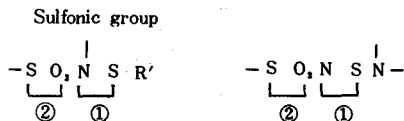
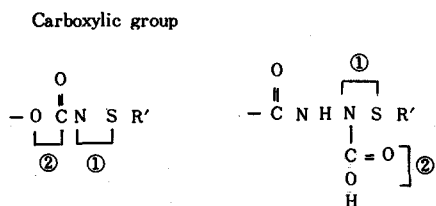
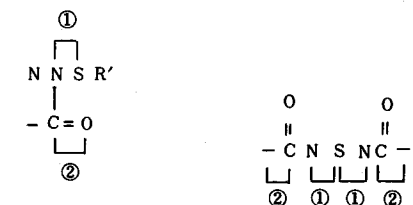
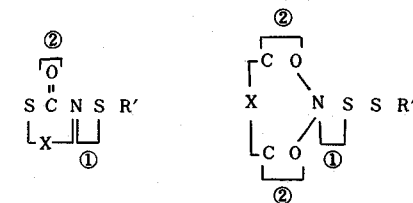
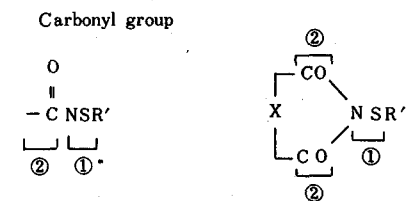
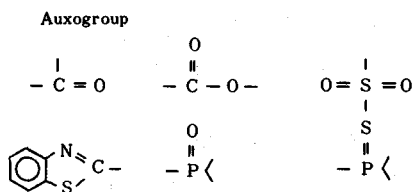
下 SA로 略함)나 diimide 보다 작다.

ii) Auxogroup ②: Auxogroup은 Sulfenamide (SA)의 多黃化合物 構成能力을 補助하고 強化하는 作用이 있는 그룹이며, 例外로서, benzothiazole基가 있으나, 其他의 Auxogroup은 모두 다음과 같은 3가지 條件을 具備하고 있다. 즉,

- 1) SA의 窒素에 直結되어 있다.
- 2) 酸性 그룹이다.
- 3) 酸性基를 構成하는 酸素는 모두 不飽和이다.

SA 化合物의 스킨치防止能力이 뛰어난 것은 다른 Retargen에는 存在하지 않는 Auxogroup이 存在하기 때문인 것으로 생각된다.

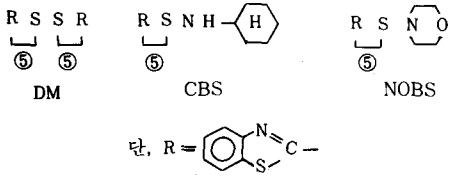
Auxogroup에는 다음과 같은 6種類를 생각할 수 있다.



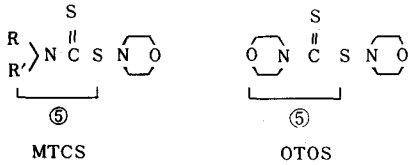
이 benzothiazole基는 現在 唯一한 有機 Auxogroup ②이다.

iii) **Sub auxogroup ③**과 **Combined auxogroup ④**: Subauxogroup ③은 Auxogroup ②의 스크치 防止作用을 더욱 強化시키는 作用이 있는 그룹으로서 APR (All Purpose Retarder)의 benzothiazole이 여기에 속한다. Combined auxogroup (複合助力團)은 說明하기 쉽도록 하기 위하여 ②와 ③을 合한 그룹의 名稱이다.

iv) **Accelergen ⑤**: Accelergen은 加黃中에 還元되어 促進劑가 되는 基本的인 構造部分으로서 benzothiazyl·sulfide基와 2 置換의 thiocarbamyl基의 2 種類가 있다. 그 例를 보면 다음과 같다.



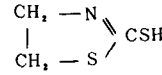
加黃中에 MBTS, CBS, OBS 등은 모두 MBT를 生成한다.



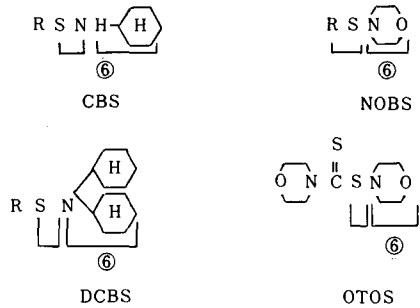
Thiocarbamylsulfide ⑤도 加黃中에 還元되어 遊離 dithiocarbamine 酸으로 된 다음 ZnO와 反應하여 超促進劑인 亞鉛鹽이 된다.

MBT의 경우, 벤젠核은 加黃에 中性인 그룹으로 單純히 생각하여 中性基라고 하였으나, 벤젠核의 mercaptothiazoline은 促進作用이 거의 없다는 점을 생각하면 벤젠核은 실제로 加黃促進에 影響이 크다는 것이 確實하므로, 中性基라고 하는 것은 적당하지 않다. 앞으로는 中性基라는 말은 쓰지 않기로 한다. 從來 MBT와 mercaptothiazoline의 加黃促進의 能力差는 thion型과 thiol型의 寄與率의 差라고 하는 說도 있으나, 벤젠核의 conjugated double bond와 thia-

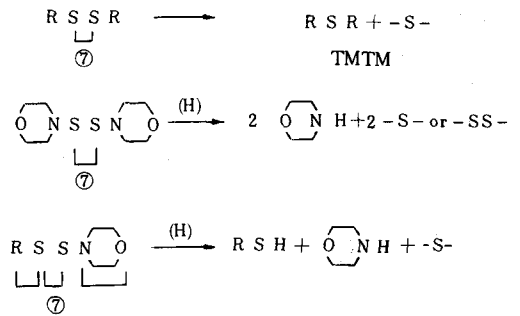
zole環이 一體로 된 共鳴構造인 benzothiazole로 되어 처음으로 S<sub>8</sub>을 活性化시켜서 開環시키는 것이라고 생각할 수 있다. 즉, 벤젠核은 中性基가 아니라, MBT의 Accelergen의 必須의인, 一部分이라고 보는 것이 좋을 것이다.



v) **Actigen ⑥**: Actigen이란 CBS에서의 cyclohexylamine base와 같이 加黃中에 還元되어 遊離 Amine을 分離하는 構造部分으로서 MBT와 같은 酸性促進劑의 活性劑가 된다. 이후 R로 表示되는 것은 benzothiazole基를 나타내는 것이다.



vi) **Curegen ⑦**: Thiuram, DTDM 및 MDB에 있어서의 黃은 加黃中에 分離되어 加黃劑로 作用한다. 이 Sulfur donor의 黃部分을 Curegen이라고 한다.

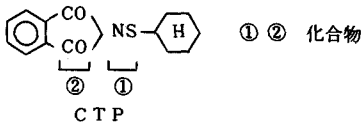


(2) 官能基의 具體的인 例

以上 ①~⑦ 官能基의 具體的인 例를 보면

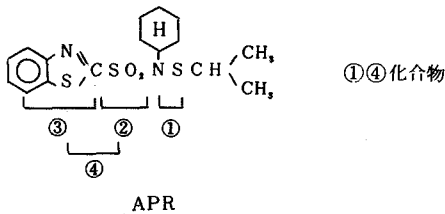
다음 例 1~3 과 같다.

例 1. Cyclohexylthiophthalimide (CTP)



>NS-結合의 窒素에 直結되어 있는 酸性인  $\text{-C(=O)-}$ 가 Auxogroup이다. 이 경우에는 두개의 ② (auxogroup)를 가지고 있어서 이것이 CTP의 스킨치 防止力을 強化하고 있는 것으로 推定된다. CTP를 여기서는 簡單히 表示하기 위하여 ①② 化合物이라고 하였다.

例 2. N-isopropyl-N-cyclohexylbenzothiazolesulfonamide (APR)

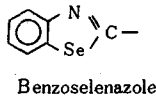
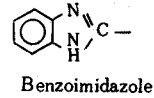
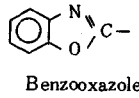


지금까지 Sulfone 基를 含有한 SA化合物의 스킨치 防止能力은 일반적으로 Carbonyl基가 含有된 SA化合物의 스킨치 防止能力의 50~70%라는 것이 通說이었으나, APR의 경우는 從來 定評있는 Carbonyl基를 2개 가지고 있는 CTP와 同等한 스킨치 防止能力이 있다는 것이 밝혀졌다. 그 原因은  $\text{SO}_2$ 에 直結하는 benzothiazole group ③에 基因된 것으로 생각된다. 즉, ③은 ②의 作用을 強化하고 있다고 생각되므로 Subauxogroup이라고 命名한 것이다.

또 여기서는 APR도 簡單히 ①④化合物이라고 부르고 있다. ①②化合物, ①④化合物은 다같이 스킨치 防止機能뿐이므로 1官能化合物(one functional compound)이다.

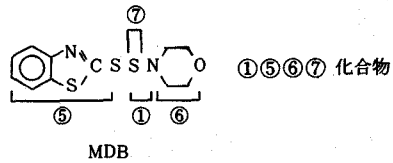
Subauxogroup으로는 benzothiazole 以外에도 많은 hetero環을 생각할 수 있다. 예컨대, Accelergen으로는 될 수 없는 다음과 같은 3種類의 hetero環은 benzothiazole과는 달리 加

黃을 抑制시키는 性質이 있으므로 스킨치 防止劑의 Subauxogroup으로는 Thiazole 環보다 우수하다는 것을 推定할 수 있다.



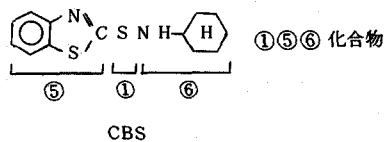
③을 가진 化合物로는 現在 APR 뿐이나 앞으로 여러가지의 hetero環이 提案될 것으로 보인다.

例 3. Morpholinodithiobenzothiazole (MDB)



MDB는 加黃중에 還元되어 促進劑 MBT로 되는 構造部分 benzothiazole sulfide ⑤, 活性劑로 作用하는 morpholine이 되는 oxydiethylene-amino基 ⑥ 및 加黃劑로 作用하는 黃 ⑦을 가지고 있으며, 同時에 스킨치 防止에 有效한 ①을 가지고 있다. 즉, 4官能(four functional) 化合物이다.

例 4. Cyclohexylbenzothiazylsulfenamide (CBS)



SA系의 代表的인 促進劑 CBS는 上記와 같은 3官能 ①⑤⑥ 化合物이다.

以上을 綜合하여 表記하면 表 1 과 같다.

表 1. Functions of vulcanization regulators

		Scorch inhibition				Acceleration			Number of function	Chemical structure
		①	②	③	④	⑤	⑥	⑦		
Retarder	APR	⊙	○	○	○	—	—	—	1	RS <sub>2</sub> ONR' SCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	CTP	⊙	○○	—	—	—	—	—	1	P. NSR'
Thiazole	MBT	—	—	—	—	A <sub>3</sub>	—	—	1	RSH
	MBTS	○	—	—	—	A <sub>3</sub>	—	—	1	RSSR
	CBS	○	—	—	—	A <sub>3</sub>	B <sub>1</sub>	—	3	RSNHR'
	OBS	○	○	—	—	A <sub>3</sub>	B <sub>1</sub>	—	3	RSM <sub>0</sub>
	DZ	○	—	—	—	A <sub>3</sub>	B <sub>1</sub>	—	3	RSN $\begin{matrix} R' \\ \diagdown \\ R \end{matrix}$
Thiuram and dithiocarbamate	TMTD	○	—	—	—	A <sub>4</sub>	—	○	2	R''SSR''
	TMTM	○	—	—	—	A <sub>4</sub>	—	—	1	R''S R'' SR
	OTOS	○	○	—	—	A <sub>3</sub>	B <sub>1</sub>	—	3	M <sub>0</sub> $\begin{matrix} S \\    \\ CS \end{matrix}$ M <sub>0</sub>
	ZnMDC	—	—	—	—	A <sub>5</sub>	—	—	1	R''SZ <sub>n</sub> SR''
Activator	DPG	—	—	—	—	—	B <sub>2</sub>	—	1	
	H*	—	—	—	—	—	B <sub>1</sub>	—	1	
Sulfurdonor	TMTD	—	—	—	—	A <sub>4</sub>	—	○	2	R''SSR''
	MDB	○	○	—	—	A <sub>3</sub>	B <sub>1</sub>	—	4	RSSM <sub>0</sub>
	MTP	⊙	○○○	—	—	—	B <sub>1</sub>	○	3	P. NSM <sub>0</sub>
	DPPT	○	—	—	—	A <sub>4</sub>	—	○○	2	
	DTDM	○○	○○	—	—	—	B <sub>1</sub> B <sub>1</sub>	○○	3	M <sub>0</sub> .SSM <sub>0</sub>

⊙ Retargen containing auxogroup      ○ Oxydiethylene group or disulfide group  
 ① Retargen      ④ Combined auxogroup      ⑦ Curegen      B<sub>1</sub> = Weak basic activator  
 ② Auxogroup      ⑤ Accelergen      A<sub>3</sub> = Semiultraacidic accelerator      B<sub>2</sub> = Medium basic activator  
 ③ Subauxo group      ⑥ Actigen      A<sub>4</sub> = Ultra acidic accelerator      \*H = Hexamethylenetetramine  
 A<sub>5</sub> = Superultra acidic accelerator

### 3. 有效加黃(EV)

加黃고무의 耐老化性이 가장 좋은 -CC- 結合을 얻을 수 있는 唯一한 方法은 過酸化물加黃이나, 加黃고무의 物理的 性質이 좋지 않을 뿐 아니라, 스코치가甚하여 냄새가 나는 등 缺點이 있으므로 用途가 限定되어 있다. 또 Thiuram 無黃加黃에 있어서는 monosulfide 結合을 얻을 수 있으나 scorch나 blooming 되기 쉬운 缺點이 있다.

이와는 反對로 有效加黃은 scorch 및 blooming이 없을 뿐만 아니라 Thiuram과 같이 monosulfide 結合이 이루어지므로 老化防止劑가 필요없고 또 加黃고무의 發熱이 적다. 그리고 引裂

抵抗과 耐龜裂性이 크며, 永久伸張率도 적다. 즉, EV는 從來의 加黃方法의 缺點을 解決한 加黃方法이라고 할 수 있다. EV에서는 加黃戻(reversion)가 없으므로 高温高速加黃이 가능하며 또 加黃고무의 物理的 性質이 低下되지 않는 利點도 있다.

#### (1) EV에서의 加黃劑

加黃劑로 代用되는 것은 S<sub>8</sub>과 有機加黃劑(sulfur donor, 黃供給體)이다. 有機加黃劑는 TMTD, DTDM(通稱 R), MDB 및 含磷化合物 등이 있다. 특히 여기서는 化合物 중의 이 黃原子를 보통 黃原子와 區別하기 위하여 Curegen ⑦이라고 命名하였다.

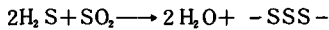
⑦에 의한 加黃은 當量의 S<sub>8</sub>보다 架橋能率이

좋다. 그 이유는 Curegen의 황은 S<sub>8</sub>이 아니고  
 原子狀의 活性黃 -S-, 또는 -SS- 이고 또  
 DTDM 및 MDB의 경우는 여기서 나오는 am-  
 ine(actigen)이 促進劑 MBT 및 dithiocar-  
 bamine 酸을 活性化하기 때문이다.

Curegen 代身에 當量의 S<sub>8</sub>과 amine을 사용  
 하면 스코치가 되기 쉽고 架橋密度도 작다.

⑦에 의한 加黃에서는 고무에 대해서 주로  
 monosulfide 結合을 구성하므로 耐熱, 耐老化  
 性이 뛰어나다. 더우기 分解에 의해서 황을 分  
 離시키는데는 時間이 必要하므로 스코치 傾向  
 도 S<sub>8</sub>加黃의 경우보다 적지않다.

H<sub>2</sub>S가스와 SO<sub>2</sub>가스의 反應으로 생기는 황은  
 보통 thiozone(S<sub>3</sub>)으로 생각하고 있으나, S<sub>3</sub>도  
 S<sub>8</sub>보다 強力한 加黃劑로서 室溫에서 加黃이 가  
 능하다.



溶劑에 고무를 녹인 溶液에 H<sub>2</sub>S를 飽和시키  
 고, 또 다른 容器에는 같은 溶劑에 SO<sub>2</sub>를 飽和  
 시켜서 이 두 溶液을 混合하면 室溫에서 加黃  
 된다. 이 때 H<sub>2</sub>S 및 SO<sub>2</sub>의 황도 일종의 Cu-  
 regen ⑦로 볼 수 있다.

Diene 고무에서 S<sub>8</sub>의 使用量이 몇 phr 以下이  
 면 EV라고 한다는 定義는 없으나 대체로 S<sub>8</sub>이  
 0.5phr 以下이면 EV, 이보다는 S<sub>8</sub>이 많고 2  
 phr보다는 적은 경우는 Semi-EV로 생각한다.  
 EV에서 加黃劑와 促進劑는 數量的으로는 逆數  
 關係에 있다. EV用 促進劑로는 酸性인 超促進  
 劑 또는 超超促進劑와 SA系促進劑 또는 thia-  
 zole系 準超促進劑를 併用하는 경우가 많고 단  
 독으로 使用하는 例는 없다. 促進劑의 併用總  
 量은 3以上 6 phr도 있다.

S<sub>8</sub>=1.5인 Semi-EV에서는 TMTD : MBT=  
 6 : 4, TMTM:CBT=6 : 4 또는 4 : 6 이  
 좋다고 한다. TMTD보다 TMTM쪽이 좋을 것  
 같다. Modulus가 큰 것을 바랄 때에는 酸性超  
 加黃促進劑와 Thiazole系 準超促進劑의 併用보  
 다는 酸性超加黃促進劑와 SA系 加黃促進劑의  
 併用이 좋다. 二重結合이 적고 또는 blooming및  
 scorch되기 쉬운 polymer에서는 EV가 바람직

하다. EPDM用 EV의 例를 들면 다음과 같다.

S<sub>8</sub>=0.3에 대해, MBTS 2.0, TMTD 1.0phr  
 (以下同)

S<sub>8</sub>=1.2에 대해 MBTS 1.0, TMTD 0.6,  
 Z<sub>n</sub>BDC 2.0

S<sub>8</sub>=0.5~0.7, MBTS 3.0~4.0, TMTD 0.8,  
 Z<sub>n</sub>BDC 1.0~1.5

S<sub>8</sub>=0.3~0.5, Z<sub>n</sub>BDC 2.0~3.0, DTDM 2.0,  
 Z<sub>n</sub>MDC 2.0~3.0

같은 方法으로 NBR의 代表的인 EV로서는  
 다음과 같은 例를 들 수 있다.

	No.1	2	3	4	5	6
S <sub>8</sub>	0.5	0.4	0.2	0.7	0.5	-
TMTD	2.0	-	1.5	-	1.25	3.0
CBS	1.0	2.0	-	-	-	3.0
TETD	-	-	1.5	-	1.25	-
MBTS	-	-	-	1.5	1.0	-
TMTM	-	-	-	1.8	-	-

以上과 같은 配合은 blooming이 없고, scor-  
 ch도 되지 않으며 物理的 性質도 良好하다.

#### (2) 含磷 加黃劑

磷을 含有한 加黃劑는 스코치 防止性이 있으  
 며, 同時에 加黃物의 機械的性質, 耐熱·耐油·  
 耐酸·耐알카리性 등을 向上시키는 作用이 있  
 다고 한다. 磷化合物로는 磷酸, Thio-磷酸 및  
 亞磷酸의 誘導體가 있으나, 그 중에서도 Diene  
 고무의 加黃劑로는 thiophosphoryltrisulfides,  
 例컨대 bis(diethylthiophosphoryl)-trisulfides  
 가 많이 추천되고 있다.

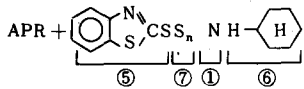
Z<sub>n</sub>O, 스테어린酸 및 75 phr 카본블랙을 含有  
 한 NR 베이스의 블렌드 고무(IR, BR, SBR, CR,  
 NBR)에 SA促進劑 및 本化合物을 各 2 phr 加하  
 면 130°C에서의 스코치 타임이 約100% 增加한다.

### 4. 스코치 防止劑의 機能

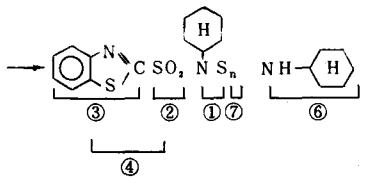
#### (1) 多黃化 SA促進劑와 SA系 스코치 防止劑의 反應

APR와 多黃化 CBS는 다음과 같이 反應하

여 多黃化 CBS 보다 安定한 多黃化物 PTCA - CBS (N-polythiocyclohexylamino-N-cyclohexyl-benzothiazole-sulfonamide) 를 生成하며 그 結果 遊離黃의 濃度가 減少되므로 스코치를 抑制하게 된다.



多黃化 CBS

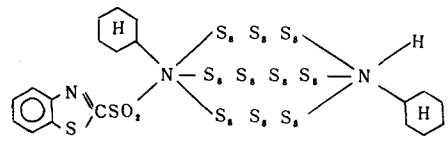


PTCA-CBSA

多黃化 CBS보다 ① 및 ④에 의해서 保護된 PTCA-CBSA가 熱安定性이 좋고, 耐스코치性이 크며  $t_g$ 도 길다.

APR (m. w = 370)의 使用量을 0.25, CBS (m. w. = 258)의 使用量을 0.7phr라고 하면 APR의 使用量은 CBS 1몰에 대해 겨우 0.255몰이다.

APR가 促進劑의 約1/4當量에서 현저한 效果를 나타내는 것은 遊離黃의 捕捉力이 얼마나 큰가를 나타내는 것이다. 黃을 變量하여  $t_g$ 를 測定한 結果를 보면 1몰의 APR이 捕捉하는 黃의 物數는 8~10몰이다. 그런데 大量의 黃을 捕捉하기 위해서는 대개 窒素는 V價로 되고, >N...N< 사이에는 다음과 같이 8~10分子의  $S_8$ 이 들어가는 것으로 推定된다.

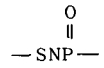


PTCA-CBSA

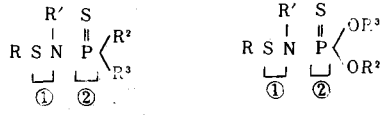
N-Polythio-cyclohexylamino-N-cyclohexyl-benzothiazolesulfonamide

(2) 含磷 스코치 防止劑

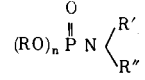
일반적으로 알려진 含磷 스코치 防止劑는 一般式



로 表示되고 있으나 이것도 SA 化合物이며, ②로는 APR의 -SO<sub>2</sub>, 또는 CTP의 >C=O 代身에 >P=O 또는 >P=S가 利用되고 있다.



(I) (II)



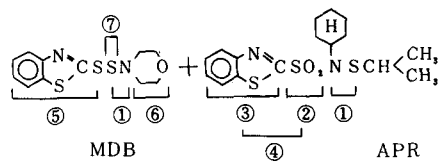
(III)

(III)은 SA 結合을 갖지 않는 phosphamide 이다. 이들 含磷化合物의 스코치 防止反應은 構造式으로 보아 APR나 CTP와 같이 進行되는 것으로 생각된다.

(3) 無黃加黃에서 SA系 스코치 防止劑의 作用

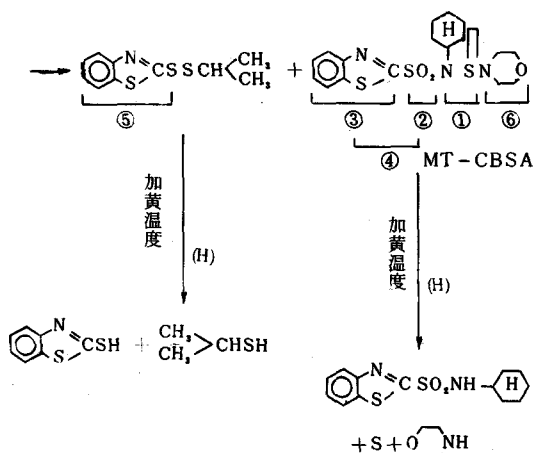
無黃加黃에서 SA系 스코치 防止劑가 스코치 防止劑로서 有效한 作用을 하지 않는 理由는 다음과 같이 說明할 수 있다. 즉, 例컨대, MDB와 APR의 경우 다음式과 같은 反應으로 生成되는 MT-CBSA 중의 Curegen ⑦의 安定度와 MDB 중의 Curegen의 安定性이 거의 같고 有意差가 없기 때문이다.

또 DTM(R)와 APR의 경우는 DTM(R) 중의 Curegen ⑦의 安定度와 生成된 PDTM (isopropyl-dithiomorpholine) 중의 ⑦ 및 MT-

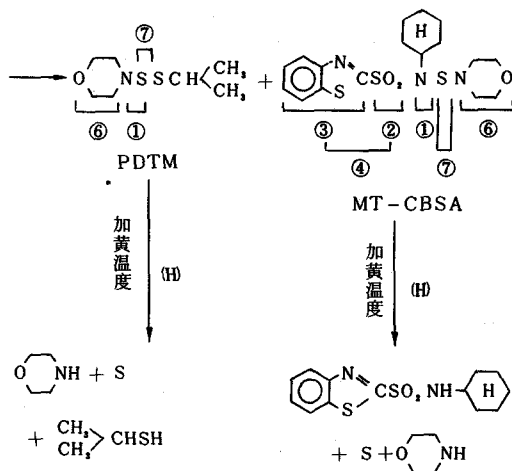
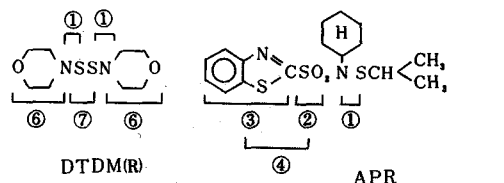


MDB

APR



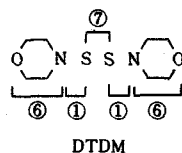
CBSA (morpholiniothio-cyclohexyl benzothiazole-sulfonamide) 중의 ⑦의 안정도가 거의 같고 有意差가 없기 때문이라고 說明하고 있다.



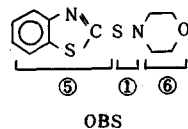
以上을 要約하면 現在 利用되고 있는 스킨코치 防止法은 加黄의 3要素인 S<sub>2</sub>, 促進劑, ZnO 中에서 어느 것이든 低温에서 加黄反應하는 것을 抑制하는 方法이라고 말할 수 있다.

## 5. 遲效性活性劑의 可能性

酸性인 強促進劑와 併用하여도 스킨코치되지 않는 活性劑는 理想的이나 遲效性有機活性劑는 아직 提案되지 않고 있다. 엄밀히 말한다면 ① ⑥ ⑦ 化合物, DTD(M)은 유일한 遲效性 活性劑이나, 이 化合物의 主目的은 有機加黄劑이지 活性劑는 아니다.



이미 說明한 바와 같이 OBS나 CBS와 같은 이른바 ① ⑤ ⑥ 化合物은 遲效性活性劑 ⑥ 과 遲效性促進劑 ⑤를 가진 化合物이다.



즉, 이와같이 促進劑 MBT의 遲效化나 活性劑 morpholine의 遲效化는 다같이 1 回의 酸化反應으로 同時에 達成되므로 活性劑만의 遲效化는 經濟的이 못된다. DPG와 같이 強力한 2次 促進劑의 遲效化가 된다면 별문제이나, 現在로서는 遲效性活性劑의 出現可能性은 적다.

使用量을 調節하여 加黄을 調整할 수 있는 遲效性促進劑는 추측컨대 가장 便利할 뿐만 아니라 가장 低廉한 加黄調整劑이다.

## 6. 結 論

새로운 鹼基性化合物이 發見된다면 新遲效性促進劑의 開發可能性이 있으나, 그외에 現存하는 系統에 대한 新促進劑의 可能性은 매우 희박한 것으로 생각된다.

新스킨코치 防止劑에 대해서는 新促進劑보다는 可能性이 크나 經濟性을 고려한다면 實用化되기



는 매우 어려울 것으로 보인다.

새로운 고무 配合劑, 특히 完全히 새로운 系統의 고무配合劑로서 가장 可能性이 높은 것은 새로운 hetero 原子, 예컨대 selenium, tellurium, bismuth, tin 또는 silicon을 含有한 hetero 環化合物 및 새로운 骨格을 가진 hetero 環化合物을 合成하는데 있다고 推定된다. 이와 같이 하면 新官能도 充分히 期待할 수 있을 것이다. hetero 原子로서 窒素, 黃 또는 酸素를 1 ~ 數個까지 가진 4~9員 環化合物이 多數 發表되고 있으므로 新高무 配合劑는 그 중에서 나오거나 또는 그 誘導體일 可能性도 있다.

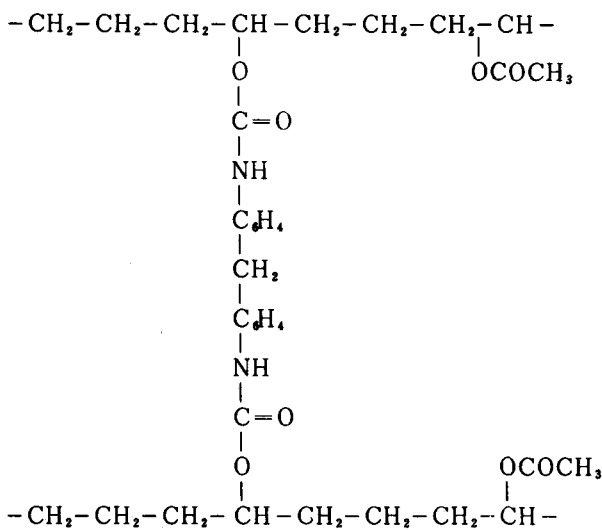
더우기 品質向上과 原價節減에 關係가 깊은 polymer blend에 대해서는 이미 發表된 것이 多數 있으나, 많은 種類의 polymer 및 配合劑의 選擇과 그 配合量의 決定은 매우 어려운 문제이므로 最高條件의 決定은 쉬운 일이 아닌 것 같다. (日本ゴム協會誌 84. 1月號)

### 參考文獻

- 1) 河岡 豊: 日ゴム協誌, 54, 524(1981)
- 2) 河岡 豊: 染料と藥品, 26, 4 (1981)
- 3) 河岡 豊: ラバーインダストリー, 18,(1982)
- 4) 河岡 豊: 染料と藥品, 26, 1 (1981)
- 5) UK 1,271,224
- 6) Ratnikova, T.V.: I.P.S.T., 9, No. 8, T/1 (1982)
- 7) 北原喜男, 亀谷哲治, 加藤鐵三: 化學の領域 増刊 94號 (1971)
- 8) 橋本健次郎, 三浦 稔, 高木晋一, 岡本治徳: 日ゴム協誌, 49, 236 (1976)
- 9) ブレンドゴムの特集號: 日ゴム協誌, 49, (1976)
- 10) 箕浦有二, 山下晋三, 山口英昌, 糺公信三, 松尾唯男, 寛 雅典, 上ノ山悦治: 日ゴム協誌, 51, 878 (1978)

### 騒音吸收 polymer

Polymer를 다음과 같이 架橋시키면 소음을 흡수하여 소음公害를 저하시킬 수 있다고 한다. Polymer인 에틸렌과 비닐아세테이트의 共重合體를 部分 加水分解시켜 히드록실基 사이에 MDI를 가교시킨 polymer 이다.



(Ger. Pat., 2314515)