

부틸고무의 工業化에 따른 諸條件

崔 俊 鐵*

目 次

- I. 부틸고무의 概要
 - 1. 開發推移
 - 2. 性質과 用途
- II. 重合反應
 - 1. 觸媒
 - 2. 分子量과 反應速度
 - 3. 溶媒
 - 4. 共重合
 - 5. 重合反應
- III. 製造工程
 - 1. Flow sheet
 - 1.1 프로세스의 概要
 - 1.2 프로세스의 問題點
 - 2. 溶媒 slurry 重合프로세스
 - 2.1 重合
 - 2.2 分離, 回收
 - 2.3 後處理
 - 3. 溶液重合 프로세스
 - 4. 할로겐화 부틸고무
 - 5. 安全, 廢水 및 廢氣
- IV. 結論

I. 부틸고무(IIR)의 概要

1. 開發推移

西獨의 IG社가 1930年 처음으로 이소부틸렌을 低溫에서 重合하여 成功한 以來 이 分野의 研究가 꾸준히 계속되었다. 이때를 前後하여 美國의 Standard Oil Development社(現在의 Esso Research and Engineering社)에서는 輕油의 接觸 分解로 부터 高 炭價 기술인 製造時 副生하는 이소부틸렌의 利用(活用) 研究를 始作하게 되었다. 그 結果 1933年 液狀重合體의 潤

滑油 添加劑인 Paratone과 低溫에서 重合한 固形重合體의 電線被覆用 고무로 使用되는 Vistanex 를 各各 商品名으로 하여 市販하였다. 그즈음 IG社에서도 潤滑油 添加劑用的 Opanol-B를 市販하였다. 그러나 이러한 것은 이소부틸렌의 單獨重合體이기 때문에 構造上 二重結合을 含有하지 않아 加黃이 不可能하였으므로 用途開發이 이루어 지지 않았다.

1937年 Standard Oil Development社는 이소부틸렌과 少量의 디올레핀과의 共重合研究를 推進하던 중, 디올레핀과 이소프렌을 利用한 共重合體가 加黃可能한 고무로서 優秀함을 發見하여, 이것이 現在의 부틸고무의 基盤을 이루었다. 이리하여 1939년에는 파일롯 플란트의 試作을 開始하였다.

1940년에는 美國이 國防計劃의 一環으로 合成고무의 製造가 政府에 의해 推進되었을 當時, 부틸고무도 同計劃의 一部로 參與하게 되었는데, SBR이 GR-S라고 名命됨에 비해 부틸고무는 GR-I라 불리워졌다. 그러나 工業的 規模의 本格的 生産은 美國政府의 委託에 따라 1944年 Esso Standard Oil社의 Baton Rouge 工場과 이의 傍系社인 Humble Oil社의 Bayton工場에서 各各 生産이 始作되었다. 그 結果 1945년에는 年產 47,426톤의 부틸고무를 生産하였고, 1955년에는 合成고무의 民間拂下方針에 의거 兩 工場은 各各 Esso Standard Oil社와 Humble Oil社에 拂下하였다. 이 2 個社의 製品은 Esso Standard Oil社의 化學製品販賣會社인 Enjay社가 Enjay Butyl이란 商品名으로 市販하게 되었다.

世界大戰중 美國의 合成고무計劃의 一環으로 캐나다에서도 美國과의 共同計劃下에 國策會社인 Polymer

* 韓國科學技術研究所

社가 設立되어 美國의 技術을 利用한 SBR 製造와 함께 부틸고무의 生産이 1943年 부터 始作되어 1945年에는 9,080톤의 生産을 하게 되었다.

大戰後, 프랑스의 Societe du Caoutchouc Butyl (SOCABU)社가 Esso社와의 合併으로 1959年 부터 生産을 開始하였고, 1963년에는 美國의 Columbia Carbon社, 英國의 Esso Chemical社, 벨지움에서는 Polymer社의 子會社인 Polysar Belgium社에서 生産을 開始하였다.

日本은 오랫동안 부틸고무를 西歐로 부터 輸入하여 오던 중 日本合成고무社가 Esso社와의 合併으로 日本 부틸社를 設立, 1968年 12月 부터 工業的 生産을 하게 되었다.

한편 우리나라의 부틸고무의 需要¹⁾는 表 1과 같이 每年 增加를 보여 78年 基準 12,095톤, 金額으로 14,239 千달러에 達하였는데, 이의 主 消費處는 타이어部門, 벨트類, 瓶마개 등이다.

특히 할로겐화 부틸고무는 라디얼 타이어에 SBR과 混合하여 使用하고 있으며 其他 工業部品에 需要擴大를 보이고 있다.

다음 表 2는 부틸고무의 生産會社와 技術系譜를 나타낸 것인 바, 부틸고무의 技術은 蘇聯을 除外한 大部分이 Esso社의 技術에 의하여 發展되었으므로 이의 技術獨占을 理解할 수 있다. 또 各社의 資本構成을 볼때 Esso社의 資本이 大部分을 차지하고 있다.

이외에도 이태리의 Soc Italiana Resine社도 3만톤 規模의 플란트를 保有하고 있다.

2. 性質과 用途

부틸고무는 化學構造로 보아 이소부틸렌에 對하여 1.5~4.5%의 이소프렌을 共重合시킨 것으로 이의 構造式을 나타내면 다음과 같다.

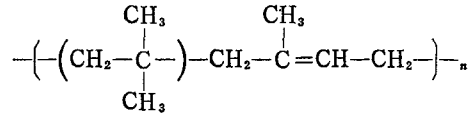


表 1. 우리나라의 부틸고무輸入推移

年 度	輸 入 量(톤)	輸 入 額(千\$)	輸 入 先*
7 5	5,296	5,006	日本, 벨지움, 캐나다, 미국, 서독
7 6	7,204	7,270	日本, 벨지움, 캐나다, 美國, 프랑스
7 7	8,923	9,762	日本, 벨지움, 캐나다, 英國, 美國
7 8	12,095	14,239	日本, 美國, 벨지움, 英國, 캐나다

* 輸入量이 많은 國家부터 順序임.

表 2. 世界 부틸고무의 生産工場

單位: 千톤

會 社 名	位 置	完工年度	生産能力('75年)	計劃('80年)
Exxon	Baytown, 美國	1943	75~80	90~110*
	Baton Rouge, 美國	1943	7.5~12.5	12.5~17.5*
			37.5~42.5	52.5~57.5(鹽素化)
Polysar	Sarina, 캐나다	1943	7.5~12.5	7.5~12.5*
	Antwerp, 벨지움	1963	32.5~35.0	32.5~35.0(브롬화)
			57.5~62.5	57.5~62.5*
SOCABU	Rouen, 프랑스	1959	37.5~42.5	45.0~47.5*
				5.0~7.5(鹽素化)
Esso	Fawley, 英國	1963	30.0~32.5	30.0~32.5*
			10.0~15.0	15.0~20.0(鹽素化)
Petrolex, Cities Service	Lake charles, 美國	1963	35.0~37.5	35.0~37.5*
Japan Butyl	Kawasaki, 日本	1969	42.5~47.5	37.5~42.5*
				10.0~15(鹽素化)
Soc Italiana Resine (SIR)	Porto Torres, 이태리			30. (建設中)

* 一般 부틸고무임.

부틸고무의 代表的인 特徵은 氣體를 거의 通過시키지 않는 特性이다. 때문에 第2次 大戰 以後 부터 自動車타이어의 inner tube에 주로 使用되고 있으며, 現在에도 부틸고무의 總需要 中 70~80%가 이에 使用되고 있다. 다음 그림 1은 부틸고무, 天然고무, SBR의 溫度에 따른 空氣透過性을 나타내었는데³⁾ 이 중 부틸고무는 다른 고무에 比하여 1 order가 적어 타이어 脣우브에 適當함을 볼 수 있다.

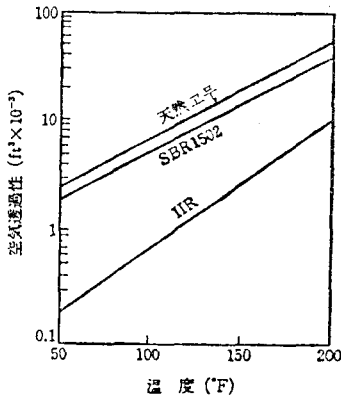


그림 1. 各種고무의 溫度에 따른 空氣透過性

또한 加黃에 參與하는 이소프렌의 含量이 一部分에 지나지 않기 때문에 加黃後의 分子內 不飽和度는 매우 적어 여러가지 特性을 發揮한다. 다시 말하면 耐候性, 耐熱性, 耐오존性, 耐藥品性(특히 酸化劑) 등 所謂 말하는 酸化에 對하여 安定한 고무⁴⁾이다. 이 외에 電氣的 性質, 耐水性, 耐寒性 등의 特性을 가지고 있다. 그러나 化學的으로 安定한 것이 加黃에 對하여 오히려 缺點으로 作用하여 加黃이 遲延되어 最適加黃을 시킬려면 높은 溫度에서 長時間동안 強力한 加黃促進劑 등이 必要로 하는 바, 이것이 부틸고무의 最大短點이다. 加黃에서의 缺點은 上記 外에도 天然고무 또는 SBR 등의 汎用고무와의 混合 또는 併用을 不可能(加黃速度의 差異)케 하기 때문에 부틸고무의 量的 擴大發展의 制約을 받는 큰 原因으로 들 수 있다.⁵⁾

한편 부틸고무는 SBR, BR 등의 汎用고무에 比하여 反撥彈性이 적은데, 이것은 타이어의 트레드 등 타이어 本體用으로는 不適合한 理由의 하나이나 거꾸로 말하자면 衝擊을 吸收하는 特性인 바, shock absorber로 쿠션 등에 利用할 수 있다. 그러나 反撥彈性이 적은 것은 타이어의 경우 運轉의 安全性을 賦與하고 機械的 強度를 必要로 하지 않는 乘用車에는 어느 程度 適當한 可能性을 가지고 있다. 美國에서는 부틸 고무로 만든 타이어가 出荷된 적이 있다.⁶⁾

부틸고무의 加黃速度 遲延 또는 天然고무, SBR과의 非相溶性 등의 缺點을 解決하기 위하여 開發된 것이 鹽素 혹은 브롬으로 할로젠화 시킨 halogenated 부틸고무 即 할로젠화 부틸고무인데, 1960年 Goodrich

社가 브롬화 부틸고무, Esso社가 鹽素化 고릴고무를 각각 開發하였다.

이 2가지 할로젠화 부틸고무는 一般 부틸고무 보다 加黃速度가 빠르고, 다른 고무와의 相溶性이 좋고 耐熱성이 優秀한 性能을 보이고 있는데 다음 그림 2는 一般 부틸고무, 鹽素化 부틸고무, 브롬화 부틸고무 등 各各의 加黃速度를 比較한 것이며, 그림 3은 一般 부틸고무와 天然고무 및 브롬화 부틸고무와 天然고무의 混合物의 引張強度에 關한 比較值이다.⁴⁾ 특히 브롬화 부틸고무는 接着성이 優秀하여 接着劑로 使用하기도 한다. 그러나 鹽素化 부틸고무는 表 2에서의 같이 계속적인 需要伸張勢를 보여 Enjay社에서는 鹽素化 부틸고

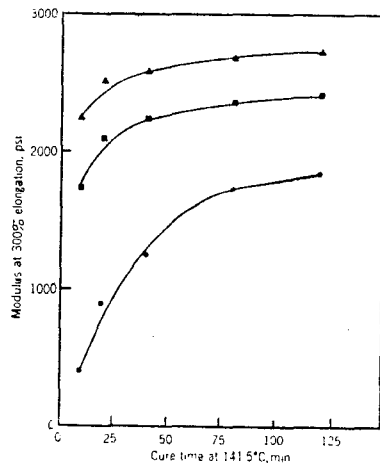


그림 2. 各種고무의 加黃速度比較

▲ 브롬화부틸고무 ■ 鹽素化부틸고무 ● 一般 부틸고무

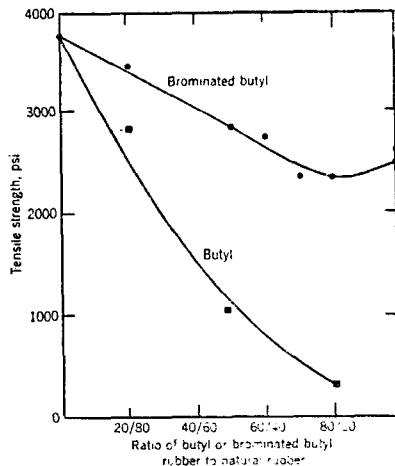


그림 3. 부틸고무와 天然고무의 混合物에 있어서 引張強度의 影響

무로 生産轉換을 圖謀하였다. 이와같은 理由는 tubeless tire 內壁의 lining, 콘베어 등에 需要擴大를 가져왔기 때문이다.

販賣되고 있는 부틸고무는 이의 不飽和度(몰%)가 0.1~3.0, 무오니粘度(MLV₁₊₈, 100°C)가 41~89範圍이며, 또 安定劑의 種類에 따라 汚染性, 非汚染性 등으로 區分되어 지며, 무오니粘度가 45의 고무는 分子量(粘度平均)이 325천 무오니粘度가 75의 것은 600천에 該當된다. 한편 表 3은 3가지 부틸고무의 組成에 關한 것이다.

表 3. 부틸고무의 特性

項 目	一般부틸	鹽素化부틸	브롬화부틸
固有粘度 ^a (dl/g)	1.52	1.40	1.46
요오드數 ^b	11.0	4.7	4.8
鹽素含量(wt%)		1.27	
브롬含量(wt%)			2.13

^a 20°C에서 디이소부틸렌 溶液

^b Thomas와 Reynolds法.

II. 重合反應

1. 觸媒

부틸고무는 카티온重合型으로 폴리머사슬의 末端이 카르보늄 이온(-C[⊕])에 의해 生成되기 때문에 카르바늄(-C[⊕])에 의한 아니온重合 또는 라디칼(-C[⊙])에 의한 라디칼重合 등과는 相異한 特性을 가지고 있다.

카티온重合觸媒에는 一般的으로 酸性의 物質이 利用

되나, 高分子의 폴리머를 얻을 目的에는 Friedel-Crafts型의 觸媒 다시 말하면 金屬 할로겐化合物, BF₃, AlCl₃, AlBr₃, TiCl₄, SnCl₄ 등이 使用되며 부틸고무에서는 주로 AlCl₃가 利用된다.

부틸고무의 重合開始反應은 微量의 水分이 助觸媒로서 作用하여 프로톤放出의 役割을 한다.³⁾

다음 그림 4는 부틸고무의 重合反應 메카니즘을 나타낸 것이다. 카티온重合의 特徵은 低溫에서도 重合反應速度가 빠르므로 이를 調整하기 위한 反應熱의 除去는 重合時 最大의 問題로 指摘되고 있다. 또 微量의 不純物에도 敏感한 影響을 받는다. 더구나 물, 암모니아, 알코올, 에테르 등의 極性物質은 觸媒活性的의 阻害作用을 하기 때문에 原料內, 重合器內, 配管內의 이같은 不純物의 除去는 重要할 뿐만 아니라 反應初期의 誘導期間(Induction period)의 問題에도 關聯이 된다. 또 成長의 停止에는 이소부틸렌 또는 이소프렌중의 不純物, 一특히 노르말 부탄의 停止效果는 매우 크다⁷⁾—도 큰 影響을 미치므로 高重合度의 폴리머를 얻을 경우에는 單量體의 純度 管理도 細心한 注意가 要한다. 一般的으로 이소부틸렌의 純度는 98% 以上, 이소프렌은 96% 以上이어야 한다.

2. 分子量과 反應速度

一般的으로 카티온重合에서는 停止反應의 溫度依存性이 높고 分子量에 대한 溫度의 影響이 顯著하며, 常溫에서는 低分子量의 폴리머로 生成되는 경우가 많다. 이소부틸렌의 AlCl₃에 의한 重合의 경우에 있어서도 有效한 分子量 15만 以上の 固形 高分子量의 폴리머를 얻으려면 -100°C의 低溫으로 維持하여야 한다. 이같은

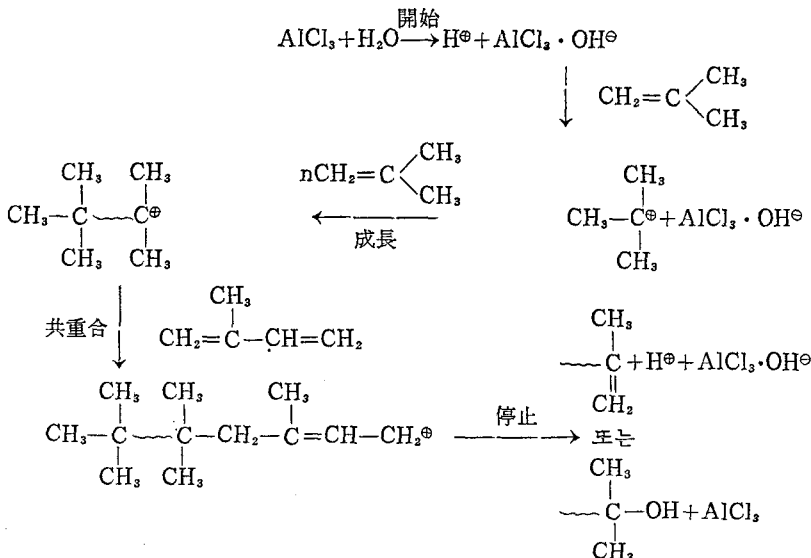


그림 4. 부틸고무의 重合反應메카니즘

은 條件은 工業化의 最大 難問題로써 工程上의 隘路는 물론 經濟性, 作業性 등에 不利한 課題를 남겨놓게 된다.

이 點이 부틸고무製造工程의 基本的 留意姿勢이다. 그림 5는 이소프렌의 反應溫度와 分子量關係를 나타낸 것이다.

부틸고무의 分子量은 溫度, 不純物 外에도 單量體의 濃度에 따라 變化하기 때문에 單量體의 濃度도 注意하여야 할 것이다.

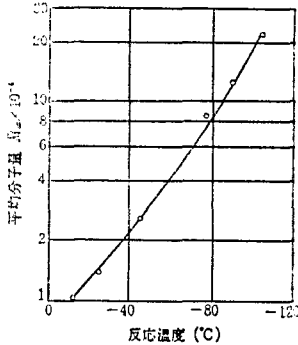


그림 5. $AlCl_3$ 에 의한 이소부틸렌의 重合에 있어서 反應溫度와 分子量과의 關係

3. 溶媒

溶媒에는 均一한 溶液重合法을 擇하느냐, 不均一한 溶媒 slurry 重合法을 擇하느냐에 따라 틀리지만 次後 記述하는 바와 같이 低溫에서 高分子量의 폴리머를 重合하는데에 있어서는 均一相이 바람직하지 못하므로 工業的 製造方法에는 溶媒 slurry 重合法이 利用되고 있다.

溶媒 slurry 重合法에 使用되는 溶媒로서는 $-100^{\circ}C$ 以下の 點을 가지며, 폴리머를 溶解시키지 못할 뿐만 아니라 觸媒에 대하여 不活性인 할로겐화 炭化水素 또는 炭酸가스가 使用되나, 觸媒 $AlCl_3$ 의 親和性 溶媒인 鹽化 메틸을 使用하는 것이 一般的인 傾向이다.

4. 共重合

이소부틸렌에 대하여 디올레핀과의 共重合성은 共重合 單量體의 選擇 뿐만 아니라 고무의 物理的 性質에도 關係가 있다. 例컨대 이소프렌의 경우, 單量體중에 1~7부피 %의 이소프렌이 폴리머중에는 0.3~3mol %로 된다. 한편 부타디엔의 경우, 單量體중에 30부피 %가 폴리머중에서는 3~5mol %로 되기 때문에 이소프렌의 경우가 共重合성을 크게 作用한다.

觸媒로서는 $AlCl_3$ 의 代用으로 $AlCl_2SO_2Cl$ 을 利用하면 이소프렌이 폴리머중에 多量 吸入되기 때문에 부틸고무중의 不飽和度가 增加된다. 또 一般的으로 이소프

렌의 含有量이 많고 부틸고무중의 不飽和度가 增加되면 分子量은 적어지나 $AlCl_2SO_2Cl$ 을 利用하면 $AlCl_3$ 에 比하여 同一不飽和度에서 高分子量의 彈性體를 얻는다.⁹⁾

5. 重合反應

다음 表 4는 부틸고무의 一例를 나타내었다.⁹⁾ 連續 重合, 特히 이같은 경우 高濃度, 高重合率을 取得한 特許의 實施 例이다. 重合器중에서의 滯留時間은 밝혀지지 않았으나, 一般的으로 카티온重合에 의한 부틸고무의 重合은 瞬間的 反應이며, 이 時間동안의 轉化率은 70~75%에 達하므로 數分以下の 滯留時間에서도 充分한 考慮를 行하여 한다.

表 4. 부틸고무의 重合反應의 一例

이소부틸렌(純度 99.5%)	97.0wt%	} 3,400kg/hr. (30.0%)
이소프렌(純度 96.5%)	3.0wt%	
鹽化메틸		7,000kg/hr. (62.5%)
鹽化알루미늄(0.15% CH_3Cl 溶液)		860kg/hr. (7.5%)
($AlCl_3$ 로서 1.3kg/hr.) (0.0115%)		

feed量의 總計	11,260kg/hr.
反應溫度	$-101^{\circ}C \sim -108^{\circ}C$
定常狀態下	
重合體의 生成量	2.9톤/hr
重合體의 濃度	25.5%
重合率	85%
重合系중의 單量體濃度	4.5%
生成 重合體	
粘度平均分子量	640,000
$ML_{1-5}, 100^{\circ}C$	79
不飽和度(mol%)	1.7

III. 製造工程

1. Flow sheet

1.1 프로세스의 概要

부틸고무의 工業的 製造方法은 폴리머에 影響을 미치지 않는 溶媒를 利用하여 連續重合에 의한 溶媒 slurry 重合法이 使用되는데 이의 製造工程圖를 보면 그림 6과 같다. 이소부틸렌은 脫水, 精溜하고 1.5~4.5%의 이소프렌과 脫水·精溜된 鹽化메틸을 混合한後, 프로펠렌, 에틸렌에 의해 冷却器에서 $-100^{\circ}C$ 範圍로 冷却된 重合器에 넣는다.

그後 $AlCl_3$ 觸媒는 鹽化메틸溶液으로 冷却된 重合

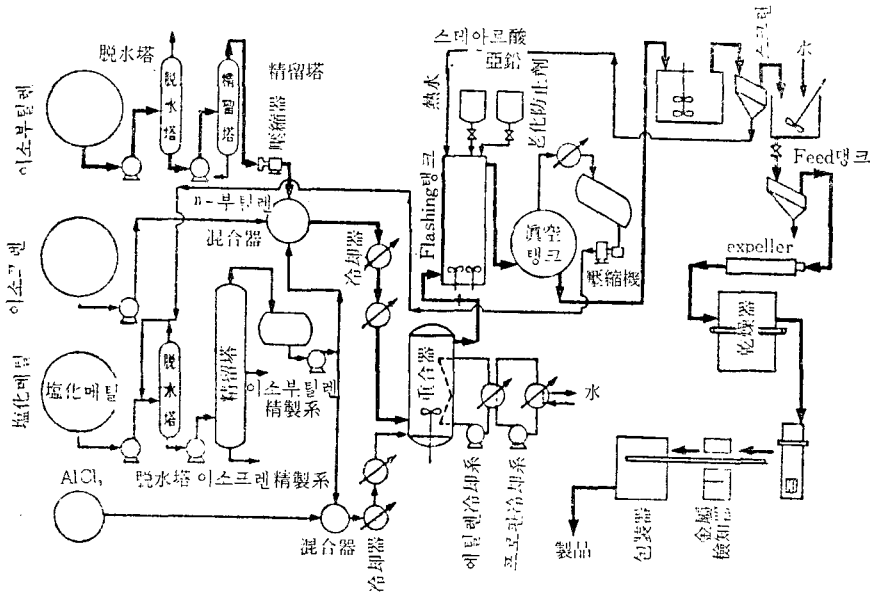


그림 6. 부틸고무의 製造概略圖

기에 添加한다. 重合反應은 瞬間的으로 일어나며, 重合器의 1회 通過時에는 70~75%의 重合率을 얻는다. 反應은 發熱反應이므로 反應溫度를 -100° 前後로 維持하여야 한다. 그러므로 反應熱의 除去는 重要한 過程중의 하나이다. 重合器의 冷却는 자켓트에 液化 에틸렌을 通過시켜 이때의 蒸發에 의해 維持된다. 溫度調整은 자켓트의 壓力調節에 따라 行하여지며, 에틸렌의 冷却液化에는 프로판을 使用하며 프로판의 冷却에는 물을 使用하는 3段階 冷却法을 使用한다.

生成되는 폴리머는 微細한 粒子로서 鹽化메틸 溶媒중에서 懸濁되어 slurry로 된다. 이것은 重合器의 上部에 over flow 되어 分離工程인 flashing tank에 移送되며, flashing tank에서는 攪拌裝置가 準備되어 있으며 約 65°C 의 熱水와 slurry가 接觸하여 溶媒 및 未反應 單量體를 蒸發시키고 重合體는 물 slurry狀으로 分離된다. 물 slurry는 다시 減壓下의 flashing tank에 남아 있는 溶媒와 單量體를 除去하며 後處理工程의 乾燥에 보내진다. flashing tank에서 蒸發된 溶媒와 未反應 單量體는 回收工程에서 分離, 精製되어 再使用된다.

물 slurry로 된 重合體는 脫水, 乾燥, 包裝되어 製品化한다.

1.2 프로세스의 問題點

부틸고무의 製造프로세스는 原料, 觸媒, 重合, 分離, 回收, 後處理의 各 工程으로 區分되는 바, 이는 부타디엔고무, 合成이소프렌 등과 같은 溶液重合의 경우와 同一하게 各 工程別 重要한 問題點을 內包하는 典型的인 溶液重合의 process pattern이다.

그러나 부틸고무는 約 -100°C 의 極低溫에서 重合을

行하기 때문에 原料系의 冷却시스템, 重合器의 冷却시스템에의 凝縮器, 壓縮機 등에 莫大한 設備投資가 要求되므로 經濟的 側面은 물론 安全性, 作業性에도 큰 問題가 惹起된다. 또 低溫에서 slurry狀 重合이기 때문에 重合體의 附着에 의한 重合器의 汚染이 큰 難題이며 重合器의 使用時間(壽命)을 制限시키는 結果를 招來한다. 이것은 重合器의 清掃回數, 清掃時間과도 關聯되며, 特히 清掃後의 start up時의 作業性에도 關係되므로 프로세스의 生産性에 크나 큰 障礙要因으로 指摘되고 있다.

이 외에 分離, 回收, 乾燥工程에 있어서 設備, 操業 등에 重要한 問題가 있는 바, 이것은 부타디엔고무 등의 다른 溶液重合에 의한 고무의 경우와 共通된 隘路點이다.

溶媒 slurry 重合法에 對하여, 重合體를 잘 溶解하는 溶液重合法은 重合體의 附着에 의한 汚染의 問題는 前者보다 적으며, 重合器에서 吐出된 重合溶液을 flashing tank에 移送되기 前에 原料 feed와 熱交換이 되어 冷却이란 經濟性을 提高시키는 利點이 있는 反面, 極低溫에서 高 分子量의 重合體溶液에서는 이의 溶液 粘度가 上昇하며, 重合體의 濃度를 4~5% 程度로 制限시키는 短點을 가지고 있기 때문에 工業化에는 不適合한 것으로 思料된다.

다음 表 5는 프로세스의 理解를 돕기 위하여, 부틸고무의 製造에 使用되는 單量體, 溶媒, 冷媒 등의 특성, 點과 罅를 나타내었다.

2. 溶媒 slurry 重合프로세스

2.1 重合

表 5. 單量體, 溶媒, 冷媒別 녹는點과 끓는點

	單 量 體		溶 媒	冷 媒	
	이소부틸렌	이소프렌	鹽化 메틸	에틸렌	프로판
녹는點 (°C)	-140.4	-146.0	-97.7	-169.2	-187.7
끓는點 (°C)	-6.9	34.1	-24.0	-103.7	-42.1

重合器에서 問題가 되는 것은 反應熱의 除去, 重合器의 汚染에 의한 壽命, 反應始作時의 操作法 등이다.

부틸고무에 利用되는 重合器의 構造를 보면 다음 그림 7과 같다.¹⁰⁾ 이것은 熱交換器型의 強制循環 多管式 重合器로서 中心部에 上昇하는 流體가 通過하는 draft가 있고 이의 둘레에 下降流를 通하는 小口徑으로 된 多數의 튜우브가 있다. 이 管으로 부터 나온 流體는 查켓트에서 冷却된다. 查켓트는 下部에서 液化 에틸렌이 裝入되어 內部에서 蒸發되며, 壓力으로 溫度를 調整하며, 上部로 부터 에틸렌가스로 轉換되어 冷却液化의 工程으로 넣어진다. 單量體와 溶媒는 攪拌機의 直下에 넣고 양쪽에서 溶媒와 混合觸媒로 反應한다. 重合反應된 폴리머溶媒 slurry는 over flow되어 分離工程으로 移送된다.

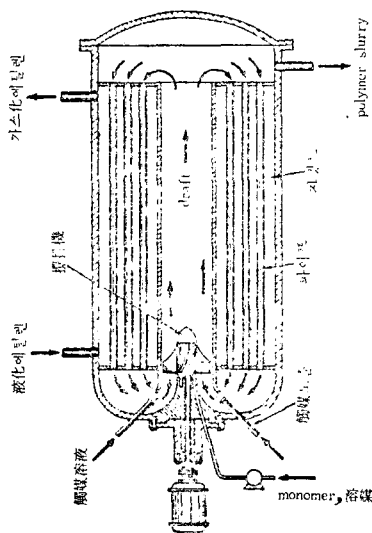


그림 7. 부틸고무의 重合器構造

重合器는 生成된 폴리머의 附着을 防止하기 위하여, 滯留領域이 넓은 設計가 必要할 뿐만 아니라 強力한 攪拌이 要求된다. 重合條件에 따라 重合도가 다르므로 slurry 重合器內의 流速은 2~5m/sec이다. 이의 流速은 重合器의 汚染에 關係되며 反應熱의 除去에도 效力을 發生한다. 또 重合器는 反應중의 滯留領域의 內部構造와 함께 重合器의 汚染에 의한 清掃回數도 많아서 故로 清掃時 이의 除去가 容易한 構造로 되어야 하며, 또 -100°C의 反應溫度와 室溫에서의 清掃溫度의 隔差가 크기 때문에 熱衝擊에 강한 特殊 合金鋼이 使用되

고 있다.

重合器의 汚染은 作業遲延 뿐만 아니라 經濟的 側面에서 重要한 問題로 擡頭되는 바, 汚染防止를 위한 여러가지 方法이 講求되고 있다. slurry 重合이기 때문에 反應중에 生成하는 重合體의 粒子가 점차적으로 重合器의 壁에 附着되어 傳熱을 低下시키거나, 反應溫度를 上昇시키거나 hot spot를 發生시키며, 이의 溫度上昇에 따라 附着성이 강한 低分子量의 重合體가 生成되어 汚染을 加速시킨다. 反應溫度는 더욱 上昇되어 結局에 가서는 分子量이 적은 規格外의 重合體로 되어 重合을 停止시키는데 不可不 重合器의 清掃를 하여야만 한다. 그동안의 連續反應時間(重合器의 使用壽命)은 通常 20~30時間으로 된다.⁹⁾

다시 말하면 1日 1回 程度는 連續重合反應을 停止시켜 清掃를 要하게 된다.

清掃에 消要되는 時間은 12~14時間이 必要로 한다.¹⁰⁾ 連續重合의 停止, 清掃期間, 再反應을 每日 같이 하여야 된다는 것은 作業性 外에도 停止와 出發時의 非正常的인 作業結果에 의한 重合體의 品質低下와 生産코스트面에서 매우 불리한 要因이 된다.

이와같은 汚染의 狀態는 單量體, 溶媒의 供給方法 또는 重合器內의 slurry 循環速度 등에 의해 左右되는 데, 이를 解決하기 위한 方法으로써 循環速度를 通常의 速度보다 4.5~7.5m/sec로 빠르게 하고, 單量體와 溶媒의 供給을 循環速度의 1~3倍로 하고, 循環流에 대하여 直角의 方向(그림 7 參照)으로 注入하면, 汚染이 적게 生成되며 約 60%의 長期 連續運轉이 可能한 特許가 있다.¹⁰⁾ 또 一般의 feed 중의 單量體濃도가 25% 以上으로 增加되면 重合器의 壽命을 急速度로 短縮시키기 때문에 濃도가 制限되고 生産性을 低下시키나, 이 方法에서는 單量體의 濃도를 30~35%로 하여도 20~30時間의 連續稼動이 可能하다고 한다.

汚染防止를 위한 方法으로는 溶媒인 鹽化메틸의 녹는點이 -97.7°C, 即 反應溫度와 近似한 것을 利用, 重合器의 傳熱面에 鹽化메틸의 두터운 凍結膜을 應用하여 重合體의 附着을 防止하는 方法이 있다.¹²⁾ 鹽化메틸은 單量體 등이 溶解하면 이의 녹는點은 -100°C 以下の 水點降下로 된다. 따라서 查켓트에 있는 에틸렌의 壓力을 낮춰주고 查켓트 溫度를 -100°C以下(壓力 0.77kg/cm²로 하면 -108°C로 降下됨)로 하여 凍

表 6. 凍結膜法과 重合器의 壽命

	A	B	C	D
冷媒溫度 (°C)	-93	-99.5	-106**	-113**
反應溫度, 最低* (°C)	-87	-95	-102	-104
最高 (°C)	-82	-88	-91	-101
運轉時間(hr)	33	60	137	161

* 最低溫度는 運轉初期, 最高溫度는 運轉後期에 相當

** C, D는 凍結膜法에 의한 것.

結膜을 取하면 汚染은 減少되고 重合器의 壽命도 몇 倍 延長된다.

뿐만 아니라 清掃도 容易하고 重合體의 品質을 改善하여 준다. 다음 表 6은 凍結膜法에 의한 重合結果를 나타낸 것으로서 C와 D를 보면 連續運轉時間이 A와 B보다 길며 重合器의 壽命이 延長되어 33~60時間에서 161時間으로 된다. 凍結膜法의 경우, 循環速度를 빠르게 하면 膜이 破壞되어 效果가 減少되기 때문에 2.1m/sec. 程度의 速度가 가장 알맞는 速度라는 特許¹³⁾도 있다. 또 表 4에서와 같이 反應溫度를 -100°C 以下の 凍結膜法을 應用하여 汚染度를 낮추기도 한다. feed 중의 單量體 濃度를 30%까지 上昇시키면 高 濃度, 高 重合率로 反應하여 生産性을 向上시키는 方法도 알려져 있다.⁹⁾

이 方法에 의하면 重合體가 高 濃度에 到達하기 때문에 汚染이 빨리 생기나 凍結膜法으로 이를 防止할 수 있으므로 運轉時間이 通常의 方法과 같이 30時間 程度로 行할 수 있을 뿐만 아니라 通常의 方法 보다 2倍의 生産提高가 可能하다. 그러나 어떠한 方法이던지 간에 1日 또는 그 以上の 時間에서 連續重合反應을 停止시키고 清掃를 하여야 하기 때문에 부틸고무製造프로세스의 큰 問題點이다.

連續重合의 開始에 있어서는 誘導期가 생겨 反應開始가 일어나지 않아 大量의 觸媒를 加하기 때문에 必要以上の 觸媒가 蓄積되고 誘導期를 經過하여야만 反應이 始作되어 끝내는 急激한 反應이 일어나 暴走反應을 發生시킬 可能性이 있다.

따라서 誘導期를 短縮시키기 위하여 觸媒의 供給濃도를 可變시키는 方法을 考察하게 되었다.¹⁴⁾ 그림 7에서와 같이 觸媒노즐의 先端을 上下로 움직일 수 있게 한 狀態에서 作業을 始作할 때에는 노즐의 位置를 單量體의 feed位置附近의 突出된 狀態 即 上向의 位置로 하고, 反應이 始作되면 重合器底部面까지 노즐을 下向시키는 方法 등 노즐의 位置에 따라 誘導期가 變化된다(表 7 參照).¹⁴⁾

노즐이 上部에 있으면 誘導期間은 短縮되며 作業開始에는 急激한 反應을 일으키기 때문에 單量體의 濃度を 낮게 하고 反應이 開始되면 正常的으로 稼動되는 方

表 7. 觸媒의 노즐位置와 稼動時의 誘導期

冷媒溫度(°C)	觸媒노즐位置	誘導期(min)
-106	上	18
-112	上	20
-106	下	124

法도 使用되고 있다.¹⁴⁾ 또 다른 例에서는 上記와 反對로 作業開始에는 觸媒의 濃度を 높이고(0.03%), 反應溫度도 -101°C로 높여 反應이 正常으로 行하여지면 觸媒를 0.0115%로 稀게하고 反應溫度를 -108°C까지 낮추는 方法도 있다.¹⁴⁾ 重合器의 汚染에 따른 停止와 開始의 頻도가 많은 부틸고무의 重合에는 開始를 圓滑히 할 수 없고, 非正常的으로 作業時間을 短縮시키는 것은 直接코스트와 重合體 品質에 影響을 미치기 때문에 現場에서 여러가지 問題를 解決하여야 한다.

2.2 分離, 回收

重合器로 부터 overflow된 slurry 溶液은 分離工程으로 들어간다. 그림 6의 flow sheet와 그림 8에서와 같이 攪拌하고 蒸氣에 의해 55~95°C(普通 65°C)로 加溫된 溫水중에 吸入되며, 溶媒와 未反應 單量體는 蒸發되며, 重合體는 微粒狀의 고무 crumb(粒狀)으로 되어 溫水 slurry와 分離된다. 이 경우, 고무에 對하여 1%의 스테아르酸 亞鉛과 0.2%의 老化防止劑를 添加함으로써 溫水중의 고무粒子的 粘着凝集과 고무의 劣化를 防止하여 준다. flashing tank의 壓力은 常壓이며 이의 概略的인 構造는 그림 8과 같다. 고무 slurry는 數 %의 濃度로 保持하며 곧 減壓下 flashing tank에서 水중이나 crumb內部에 含有되어 있는 溶媒와 單量體를 除去한다. 그 後, 振動 screen 등으로 crumb과 물로 分離하고 고무는 脫水한 다음 乾燥工程으로 보낸다. 分離된 물은 循環하여 flashing tank의 溫水로 使用되지만, 一部는 廢水된다.

蒸發된 溶媒, 未反應 單量體는 flashing tank 上部로부터 吐出되어 凝縮器에서 冷却된 後, compressor에서 壓縮液化하여 精製工程으로 들어간다. 回收精製工程의 一例를 보면 그림 9와 같다.

壓縮液化된 溶媒와 未反應 單量體는 第 I 蒸溜塔에 넣어지며 頭部에서 極微量의 單量體를 含有한 純粹 鹽

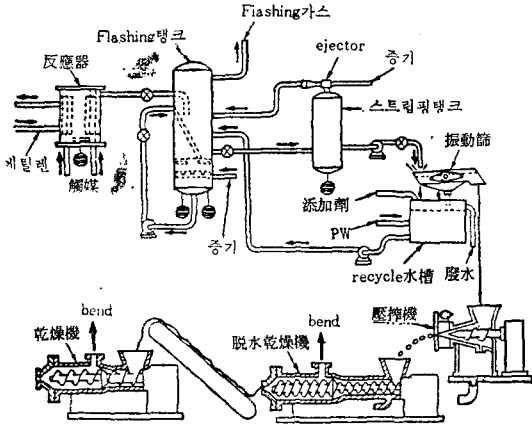


그림 8. 부틸고무의 分離 乾燥工程

화메틸을 取出하고, 一部 reflux하여 나머지를 觸媒調製用的 溶媒로 한다. 觸媒調製用 溶媒에 不飽和化合物, 例컨대 250ppm 以下の 不飽和化合物이 存在하면 觸媒活性에 惡影響을 미치기 때문에 單量體의 含有量을 可能한 限 적게 하여야 한다.⁸⁾

觸媒用 溶媒의 一部는 團體 $AlCl_3$ 의 콘베이너에 直接 넣고 4~5%의 溶液으로 調製하고 觸媒 탱크에서 0.1%의 묽은 溶液으로 하여 重合器에 보내진다. 第1蒸溜塔의 底部에서는 이소부틸렌, 이소프렌 그리고 나머지 鹽化메틸이 나와서 第2蒸溜塔에 移送되며, 第2蒸溜塔의 頭部에서는 3~10%의 이소부틸렌을 含有한 鹽化메틸이 나오며 feed用으로 再使用된다.

底部에서는 이소부틸렌과 이소프렌이 나와서 더욱 높은 끓는 點 物質의 除去 등의 精製系를 經由하여 重合用 feed로 使用된다. 그림 9의 回收系의 特徵은 第1蒸溜塔에서 觸媒調製用的 純度 높은 鹽化메틸을 回收하기 때문에 이를 위하여 第1蒸溜塔의 負荷를 一定하게 하여야 하며 負荷不足의 경우에는 第2蒸溜塔의 頭部로부터 補給받으며 負荷가 過剩의 경우 feed에서 直接 第2蒸溜塔으로 移送되는 control system으로

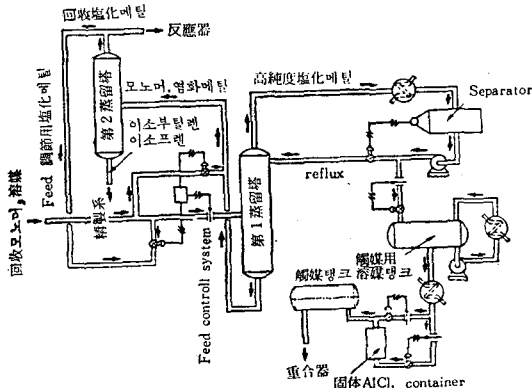


그림 9. 回收系의 一例

된다.

2.3 後處理(乾燥)

溫水 slurry로 된 고무는 stripping tank에서 나와 脫水, 乾燥工程으로 들어 가지만, 물 slurry에서 부터의 고무는 SBR 또는 BR과 同一하게 一般的인 脫水, 乾燥法이 使用된다. 그러나 고무의 強度, 粘着性 등 고무自體의 特性에 따라 最適한 乾燥機의 選擇이나 改良組合되고 있다. 그림 8에 의하면¹⁵⁾, 우선 振動 screen에서 水分을 分離하지 않고 conical型 壓搾機에서 壓搾하고 脫水하여 고무중의 水分을 10% 程度로 한다. 이때의 고무溫度는 40~95°C로 上昇된다. 그後, screw 押出機型 脫水乾燥機에 넣는다. 이것은 처음으로 脫水部를 가지며, 水分이 約 5% 以下까지 脫水되며 고무의 溫度는 100°C 以上으로 된다. 여기서 直徑이 큰 乾燥部에 押出되며 水蒸氣가 放出된다. 다시 壓力을 加하면 溫度도 120~150°C까지 上昇하고 水分은 2% 以下로 된다. 이를 screw 押出機型的 乾燥機에 넣고 中央部의 vent에서 蒸氣를 取出하며, 고무溫度는 150~230°C까지 上昇되어 마무리 乾燥가 完了된다.

끝으로 고무를 計量하고 pellet으로 成形하여 包裝되어 製品化한다.

SBR, BR에서 說明한 바와 같이 expansion 乾燥機가 부틸고무에도 使用된다.

以上과 같이 부틸고무의 分離와 後處理工程은 溶媒 slurry로 부터 물 slurry와 凝固段階를 거쳐 脫水·乾燥하는데 이를 所謂 凝固乾燥法이라 한다. 歷史적으로 볼때 合成고무중에서 부틸고무가 溶液重合法으로는 가장 오래된 프로세스이다. 이 後부터 BR이나 溶液重合 SBR, IR 등의 溶液重合에도 凝固乾燥法이 採擇되어 乾燥工程의 主流를 차지하고 있다.

3. 溶液重合프로세스

溶媒 slurry 重合의 가장 큰 缺點인 重合體의 附着에 의한 汚染防止에는 均一系의 溶液重合에 의한 것이 有利하다고 생각된다. 또 부틸고무의 프로세스에 있어서, feed를 -100°C까지 冷却시키면 -100°C에서 反應된 것을 分離工程에 옮기고 65°C 範圍까지 溫度를 上昇시켜 溶媒나 未反應 單量體를 回收하여 再使用하고 다시 -100°C까지 冷却시켜야 하므로 부틸고무製造 코스트에 占有하는 冷却費는 相當한 比重을 차지한다. 그러나 溶液重合法은 重合體의 附着도 없이 -100°C에서 重合된 低溫의 重合體 溶液(以下 시멘트)과 重合器에의 feed 사이에서 熱交換이 可能하고 熱效率을 높일 수 있다.¹⁶⁾

溶液重合프로세스에 使用되는 溶媒는 노르말-부탄, 이소-펜탄 등이 使用되며, 觸媒로 $AlCl_3$ 를 使用하면 鹽化메틸이 必要하며 回收系에서의 分離가 必要지하면

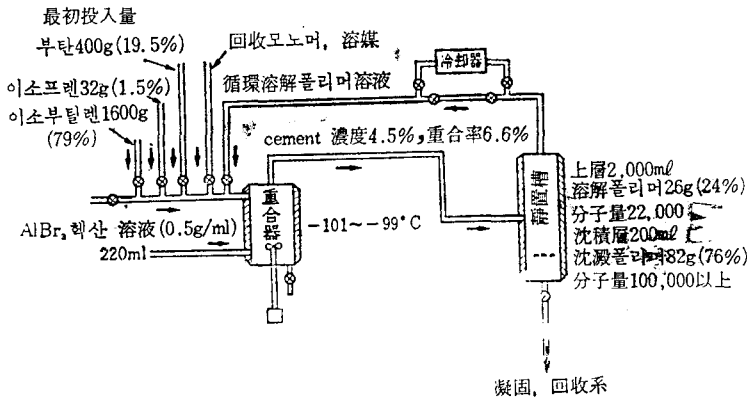


그림 10. 溶液重合프로세스의 一例

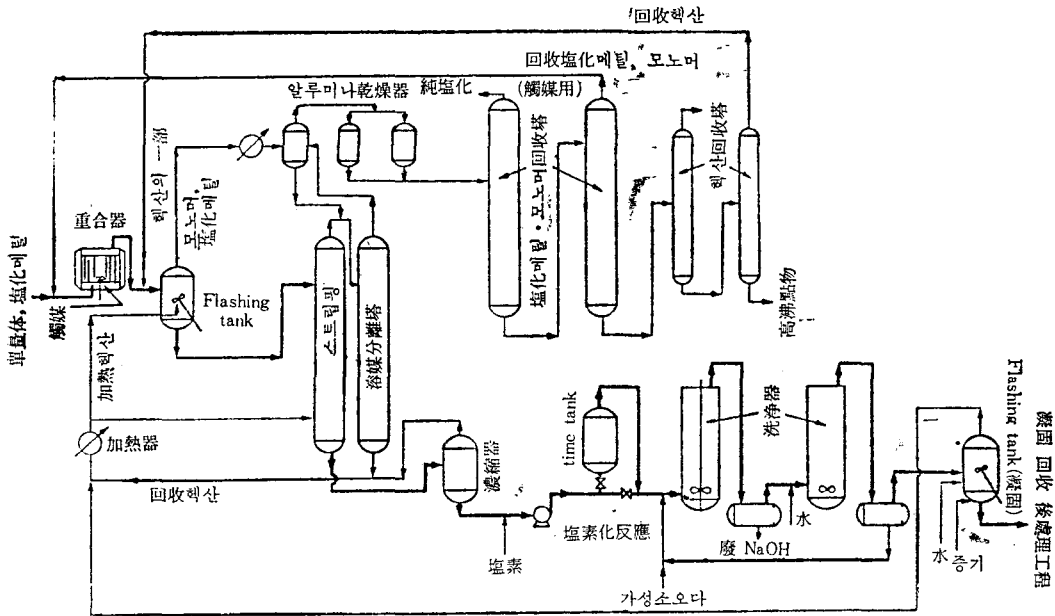


그림 11. 鹽素化부틸고무의 製造프로세스

AlBr₃을 使用하면 이것의 炭化水素에 可溶性이기 때문에 有利하다.

均一한 重合體溶液에서는 -100°C程度에서 이의 溶液粘度가 매우 높아지므로 重合體의 濃도를 4~5%까지 낮추어 주어야 하며 重合體의 生産性 低下 및 重合體當 溶媒나 未反應 單量體의 回收가 커지며, 熱交換에 따른 熱效率의 上昇 보다도 經濟性이 나빠진다. 또한 이 方法에서는 熱交換 設備費도 높아지며, 熱交換의 라이닝에도 汚染이 發生된다.¹⁶⁾ 이들 短點을 解決하는 方法으로서 溶液法과 slurry法의 中間을 取하는 方法이 考慮되었는 바, 이를 紹介하면 다음과 같다.

即 溶媒로써 노르말 부탄을 使用하며 單量體의 量 70~80%에 對하여 20~30%의 比率로 하면 이 混合系에 對하여 低分子량(15,000~25,000)의 重合體는 溶解됨에 比해, 高分子量(60,000~100,000)은 不溶性 또는

겔狀態로 沈積된다. 여기서 重合器를 나온 重合體濃度 4~5%의 시멘트를 靜置槽에서 靜置시키면 上層은 可溶性의 低分子량, 下層은 高分子量의 不溶性 또는 겔狀態로 沈積된다. 沈積層은 靜置槽의 底部에서 取하여 凝固, 回收, 乾燥 順으로 行한다. 한편 上層의 可溶部는 冷却된 狀態에서 重合器에 返送되며 沈積層에서 取出된 量에 相當하는 單量體, 溶媒, 觸媒를 添加하여 反應시킨다. 시멘트自體의 重合體濃도는 4~5%이나 沈積層의 重合體濃도는 매우 높기 때문에(60~70%), 分離, 回收되는 重合體當 溶媒, 未反應 單量體量은 적어지며, 回收와 再使用에 따른 熱效率은 높아, 經濟性이 좋아지나 이와같은 溶液法과 slurry法의 中間의 狀態에서 重合器의 汚染이 어떻게 發生되는지는 밝혀지고 있지 않다. 그림 10은 이의 原理圖와 實施例의 數値를 나타낸 것이다.

以上과 같이 溶液重合法은 몇가지 長點이 있으나 生産性이 낮기 때문에 工業적으로는 溶媒 slurry 重合法이 利用되고 있다.

4. 할로젠화 부틸고무

앞에서와 같이, 부틸고무의 品質改良의 目的으로 一般 부틸고무에 鹽素 또는 브롬으로 할로젠화시킨 鹽素화 부틸고무 또는 브롬화 부틸고무 등 2가지가 있다. 이들 2가지의 할로젠화 고무 중 먼저 工業化가 始作된 鹽素화 부틸고무의 工程概要를 紹介하면 아래와 같다.¹⁷⁾

鹽素화 부틸고무는 通常의 slurry 重合法에 따라 부틸고무를 鹽素화시키며 이의 概要를 보면 그림 11과 같다.

이 그림에서는 2가지의 特許¹⁸⁾¹⁹⁾에서 拔萃되었으나 프로세스상의 核心問題는 未反應 單量體의 除去와 鹽化메틸, 溶媒交換, 鹽素化 反應, 鹽素化 後의 中和 및 洗滌등이다.

重合器로 부터 나온 고무濃도가 17~25%인 slurry 溶液은 溶媒(C₄-C₆의 炭化水素, 이 중에서도 hexan이 바람직한 溶媒인) 例컨대, hexan을 150°C에서 過熱시켜 注入된 flashing tank에 加하고 여기서 未反應 單量體, 鹽化메틸 및 hexan의 一部가 蒸發되며 重合物은 hexan에 溶解되어 均一한 重合溶液(시멘트)으로 된다. flashing tank의 壓力은 重合器(2.1kg/cm²) 보다 낮은 1.4kg/cm²程度며 溫度는 約 40°C이다. 또 이때 溶媒인 hexan에 30~100ppm의 물이 含有되어 있으나 이와 別途로 물을 添加하여 反應을 停止할 必要가 있다.

鹽素化 反應에 있어서, 溶液중에 單量體 등의 不飽和物이 存在하면 鹽素가 이들과 選擇의으로 反應을 하여 이들 生成物이 고무의 物性 등에 나쁜 影響을 미치기 때문에 充分히 除去를 하여야 한다. 여기서 시멘트는 特히 20~20段의 stripping塔에서 過熱hexan에 의해 stripping 되어 單量體가 除去되며, 塔의 底部에 있는 시멘트는 다음 段階의 flashing에 의해 重合物濃도가 10~18%로 濃縮되어 鹽素化 工程으로 移送된다. 塔의 上部溶液은 溶媒分離塔에 移送되어 hexan과 單量體로 分離되며 塔의 底部에 있는 hexan은 循環하여 使用된다. flashing tank와 溶媒分離塔에서의 單量體, 鹽化메틸, hexan은 그림 11과 같이 knock out 탱크를 통하여 알루미늄乾燥器를 經由하여 鹽化메틸, 單量體, hexan으로 各各 分離·精製되어 循環再使用된다.¹⁸⁾

濃縮된 시멘트는 窒素나 炭酸가스 등으로 稀釋된 鹽素가스와 反應시킨다. 鹽素化 反應은 遠心펌프 또는 混合믹서 등의 混合機를 使用한다. 鹽素量은 重合體중의 二重結合 當 1原子 以上을 넘으면 안된다. 왜냐하면 이 以上으로 되면, 主鎖의 炭素-炭素結合이 切斷되기 때문이다. 溫度는 20~80°C이고 接觸時間은 5초에서

25分이다. 만약 鹽素濃도를 低하게 하여 接觸時間을 短縮시키면 遊離 鹽素가 殘存할 可能性이 크다. 殘存 遊離 鹽素가 많으면, 苛性소오다에 의한 中和妨害로 因하여 次亞鹽素酸나트륨(NaClO)이 生成되어 重合體의 劣化의 原因이 된다. 따라서 接觸時間을 充分히 하기 위하여(最小限 25分) 라이닝중의 內容物과 接觸하지 않고 time tank를 통하여 完만하게 反應을 시키면 鹽素化 反應이 理想的으로 되는 한편, 良質의 重合體가 生成된다.¹⁹⁾

鹽素화된 시멘트는 水酸化나트륨水溶液으로 中和시키나, 高 粘度의 시멘트를 中和하기에는 攪拌, 混合時間, 水酸化나트륨의 量과 濃度 등, 中和條件의 選定이 相當히 까다롭다. 또한 이것은 靜置分離의 時間, 分離器에도 큰 關係를 맺고 있다. 中和後에는 물에 의한 洗滌作業이 있으나 이것도 上記와 같은 關係를 考慮하여야 한다.

中和洗滌後의 시멘트는 一般 부틸고무의 分離工程과 同一하게 加熱된 물에 注入하여 溶媒를 除去함과 同時에 高무를 溫水 slurry로써 分離하고 stripping을 行하고 脫水·乾燥工程을 거쳐 製品化된다. 이 경우는 一般 부틸고무와는 달리, hexan 등과 같은 끓는 點이 높은 溶媒를 使用하기 때문에 溫度와 stripping條件은 嚴格하며 스팀의 原單位는 上昇하게 된다.

5. 安全, 廢水 및 廢氣

부틸고무에 있어서 安全, 廢水등에 關한 文獻이 별로 알려져 있지 않으나 冷却設備로 에틸렌, 프로필렌 등의 高壓가스를 取扱하고 있고, 溫度도 極 低溫인 -100°C에서 부터 60~80°C의 高溫까지 廣範圍한 프로세스를 包含하고 있고, 壓縮機가 여러 段階로 設置

表 8. 부틸고무의 製造프로세스

觸媒	AlCl ₃
重合	(溶媒 slurry重合)
溶媒	鹽化메틸
溫度(°C)	-100~-110
壓力	이 溫度에서 鹽化메틸의 自己壓
反應時間	數 分
重合體이 濃度(%)	15~25
轉化率(%)	80~90
分離	溫水凝固
回收	單量體, 溶媒 flashing, stripping에 의한 回收, 精製
後處理	脫水-乾燥-成形-包裝

되어 있기 때문에 안전성에 관한設計와 操業이 要望된다.

또한 排出가스도 여러 프로세스로 부터 發生할 可能性이 있다. 廢水에 있어서, 鹽化메틸은 물에 溶解性이 크기 때문에²⁰⁾(約 0.5~0.6% 溶解) 分離와 回收工程에서의 廢水處理 등도 充分한 考慮를 하여야 한다.

IV. 結論

부틸고무의 重合形態는 카티온重合反應이며, 極低溫의 反應溫度를 必要로 하고, 溶媒 slurry重合(프로세스로는 溶液重合의 一種)으로는 歷史적으로 가장 오랜 特徵을 가지고 있는 부틸고무의 製造프로세스를 紹介하였다. 簡略한 同프로세스의 綜合整理을 하여보면 表 8과 같다. 부틸고무의 製造프로세스를 中低壓 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부타디엔 등의 溶液重合프로세스와 比較하면, 基本的으로는 相互 同一한 類型이다. 上述한 바와 같이, 溶液重合프로세스의 類型은 거의가 부틸고무와 비슷하다. 그러나 부틸고무는 -100°C 附近的 低溫에서 反應하는 것이 代表的인 特徵이며, 이 때문에 豫期치 못한 問題가 가끔 發生한다.

제이클러, 나타 諸氏에 의한 立體規則性 重合觸媒의 發見以來, 有機金屬, 遷移金屬 등의 새로운 重合觸媒의 研究開發 boom, 나프타分解에 의한 C_4 溜分중에서 부타디엔을 抽出한 後, C_4 溜分の 效果的인 利用이란 觀點에서 이소부틸렌의 高溫에서 高分子量에의 重合研究는 世界 各國에서 遂行하고 있으나 지금까지 이의 成功을 보지 못하였다. 그러므로 부틸고무의 製造는 低溫에서의 카티온重合法이 唯一한 方法이다.

끝으로 부틸고무의 製造는 Esso社에서 獨點의으로 만들고 있어 重合反應自體는 改良發展할 方法을 알 수

없으나, 重合器의 設計, 汚染防止, 其他工程 등에서 아직까지 研究開發하여야 할 要素가 많다.

參 考 文 獻

1. 關稅廳, 貿易統計年報
2. 許東燮, 化學金屬 生産技術, 2(1), 3(1978)
3. 石谷, 石油와 石油化學, 12(6) 54(1968)
4. Encyclopedia of Polymer Science & Technology, 2, 754(1965), John Wiley & Sons Inc.,
5. 石谷, 石油와 石油化學, 14(6), 84(1970)
6. 日本合成고무 10年史, 1968
7. 合成고무 Handbook, 朝倉書店(1960)
8. M. Sittig, Stereo-rubber and other elastomer Processes, Noyes Development Co. (1967)
9. Esso Research & Eng., US 3033836(62.5.8)
10. Esso Research & Eng., US 2999084(1961.9.5)
11. 下山, 岩崎, 工化, 68(1), 13(1965)
12. Standard Oil Development, US 2529318(1950.11.7)
13. Polymer Corp., US 2834762(58.5.13)
14. Polymer Corp., US 2815334(57.12.3)
15. Esso Research & Eng., US 2833750(58.5.6)
16. Esso Research & Eng., US 2844569(1958.7.22)
17. Maurice Morton, Rubber Technology(2nd Ed.)
18. Esso Research & Eng., US 3257349(1966.6.21)
19. Esso Research & Eng., US 3099644(1963.7.30)
20. The Merck Index (9th Ed.)