

폴리이소부텐 및 부틸고무

(Polyisobutene) (Butyl Rubber)

權 東 勇*

1. 序 論

Isobutene 은 高分子量重合체로 重合될 수 있었던 最初의 alkene 이라는데 그 特徵이 있으며 또한 isobutene 重合체는 市販용으로 開發된 最初의 polyalkene 이었다. Polyethylene 은 1939 年 9 月 1 日까지도 生産·市販은 하지 않고 있었으나 pilot plant 生産 規模로는 1933 年에 始製되었고 polypropylene 은 1950 年代初까지의 發見조차 되지 않았다. Polyisobutene 에 關하여서는 IG Farben 社가 1932 年初에 Standard Oil 社와 研究用役契約을 맺고 그 具體的인 製造方法을 Standard Oil 社에 傳授하였던 것이다.

Isobutene 重合체가 1873 年 最初로 報告되었는데 (Butlerov and Goryaniov)¹⁾ 그 當時에는 低分子量的 單量체를 強酸으로 處理함으로써 製造되었던 것이다. 數年後 IG Farben 社의 研究 팀 (Otto and Müller-Cunradi, 1931)²⁾에 의해 確認된 바로는 BF₃ 같은 Lewis acid 을 使用하고 重合溫度를 -75°C 로 할 경우 高分子量的 物質이 製造된다는 것이었다. 이 物質들은 Oppanol (最初에는 IG Farben 이었으나 1945 年 후에는 BASF) 및 Vistanex (Standard Oil) 등의 商品名으로 市販되었었는데 接着劑組成物, chewing gum base, 自動車 오일 添加劑 및

polyethylene 添加劑 등과 같은 여러가지 多樣한 特殊用途에 使用되었으며 polyethylene 添加劑의 경우는 使用條件下에서 發生하는 stress cracking 에 대한 抵抗性を 改善해주는 改質劑로 使用되었었다.

이들 polyisobutene 은 고무 狀態이지만 飽和構造로 되어 있기 때문에 黃과 같은 從來方式의 黃加黃系 또는 peroxide 加黃系로는 架橋되지 않는다. 따라서 이들 物質은 cold flow 와 creep 이 크기 때문에 從來의 고무 應用分野에는 適合치 않았다. 이러한 缺點을 Standard Oil 社의 Thomas, Sparks 및 共同研究者들이 克服하였는데 이들은 少量의 diene monomer 와 isobutene 을 共重合시켜 從來의 黃加黃系로도 加黃이 되는 重合체를 製造한 것이다. 이러한 共重合체에 初期에는 butadiene 單量체를 使用했으나 isoprene 이 보다 優秀하다고 認定되어 數年間 容認된 單量체로 使用되어 왔다.

이처럼 加黃이 可能한 고무를 1940 年에는 butyl rubber 라고 命名하였고 1942 年에 商業的인 規模로 生産이 始作되었었다. 世界 제 2 次大戰中에는 GR-I (Government Rubber-Isobutene) 으로 命名되었으나 現在는 國際적으로 公認된 略字로 IIR 을 使用하고 있다. 主製造社로는 Standard Oil (Esso) group, Polymer Corporation group 및 Columbian Carbon 이 있다. 이 고무의 가장 特徵的인 것은 resilience 가 작고 空氣透過度가 작다는 점이다. 더욱이 不飽和度가 있다는 點에서 加黃체는 汎用的 diene rub-

* 特許廳 藥品化學課, 理學博士

ber 보다는 훨씬 良好한 耐熱성과 耐 ozone 性이다. 現在 全世界의 年間 生産量은 200,000~300,000 톤이므로 特殊用途의 彈性체로는 優位를 차지하고 있다고 하겠다.

2. 重合化學과 製造

Polyisobutene(PIB) 과 butyl rubber 는 陽이온 重合反應에 의해 商業的인 規模로 重合이 可能하다는 點에서 特異하다. 二重結合이 介在되는 free radical 重合反應이나 其他 重合反應에 있어서 重合反應에는 連鎖反應이 介在되지 但 이 경우에 있어서는 活性反應種이 carbonium ion 이다. 陽이온 重合反應에 관한 化學은 複雜하므로 여기에서 取扱하고자 하는 範圍를 벗어나지만 여러가지로 檢討된 바는 있다(Tsakamoto and Vogl, 1971³; Plesch, 1963⁴). 그러나 여러가지 두드러진 特徵은 다음과 같다.

① 重合反應은 BF_3 와 AlCl_3 같은 Lewis acid 로 容易하게 進行된다.

② 이러한 重合反應을 例로서 -100°C 같은 極低溫에서 實施할 때는 反應速度가 迅速하고 轉換時間은 1秒 정도에 不過하다.

③ 反應溫度가 낮으면 낮을수록 分子量은 커진다. 그러나 $\log(\text{分子量})$ 와 溫度의 逆數間에 나타나는 線型(1次元的) 上昇圖로부터 약 -100°C 정도에서 分子量의 急激한 減少가 나타남을 알 수 있고, 反應溫度가 그 以上 더 내려가면 分子量은 그다지 增加하지 않는다.

④ 물과 같은 助觸媒가 있으면 重合反應에 重要한 役割을 한다.

Butyl rubber 의 典型的인 商業的 製造方法에 있어서는 isobutene 과 少量의 isoprene(1.5~4.5%)을 methyl iodide 로 희석시킨 것과(이 때 單量體/稀釋劑의 容積比는 30/70) Aluminum chloride 를 methyl iodide 에 加한 稀釋溶液(0.2%)을 함께 反應容器에 넣어 제조한다. 이 때 反應容器는 液狀의 ethylene 으로 약 -100°C 까지 冷却시킨 것으로 強力한 攪拌器가 裝置되어 있는 것이고 反應時에는 激烈한 發熱反應이 일어나 거의 순식간에 고무가 生成된

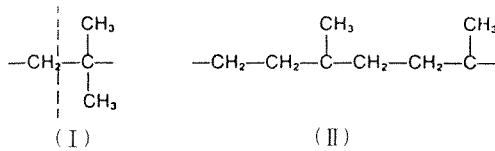
다. 이 製造方法을 連續操作하며 生成된 고무, 溶媒 및 未反應單量體의 混合物를 steam이나 뜨거운 물이 들어있는 flash tank 에 供給하면 물속에서 고무 slurry 가 形成되는 동안 溶媒와 單量體는 揮發된다. 이 slurry 를 安定劑로 處理한 후 高무를 濾過하고 乾燥시킨 다음 extruder에서 compaction 하고 mill에서 sheeting 하여 band 狀態로 만든 것을 包裝하기에 適當한 크기로 切斷한다.

3. Polyisobutene 과 Butyl Rubber 의 構造

Polyisobutene 을 伸張하면 뚜렷한 X-ray fiber pattern 이 생기는데 이것을 分析해 보면 약 1.85\AA 의 週期를 얻게 된다. 이 分析結果가 뜻하는 바로서는 單量體單位가 head-to-tail 方式으로 配列되어 있고 主鎖인 炭素는 平面上에 zig-zag 形式으로 配列되어 있으며, 메틸기는 基本骨格周圍에서 螺旋形으로 配列되어 있으면서 이 螺旋形自体는 8個의 單量體單位마다 反復되어 있다는 것이다. 이러한 構造에 있어서는 메틸기가 다소 充滿되어 있으므로 連鎖의 可撓性(flexibility)을 減少시키는 效果가 있다. 따라서 이러한 充滿現象으로 polyisobutene 과 butyl rubber 의 많은 獨特한 性質이 決定되는 것이다.

이런 點에서 butyl rubber 의 T_g 가 -65°C 정도로 낮아서 回轉이 抑制될 정도의 적은 energy barrier 를 나타낸다 하더라도 약 25°C 정도의 室溫에서 普遍的인 分子運動이 不振하게 되는 것이 바로 이 溫度에서의 작은 彈性和 작은 空氣透過度를 가진 butyl rubber 加黃體로 되는 것이다. 다른 고무에서와 같이 溫度가 上昇함에 따라 彈성은 增加하는데 100°C 附近에서 butyl rubber 의 彈성은 다른 고무와 比較할 만 큼 된다. 메틸기가 充滿된 것은 不飽和度가 작음으로써 反映되는 고무의 良好한 耐熱性, 耐藥品性 및 耐酸化性의 主要作用 因子로도 作用되지만 耐ozone 性에 影響을 주는 것이라고 볼 수 있다.

PIB 는 아래와 같은 構造 (I) 이라기 보다는 構造 (II) 로 되어 있다고 보고 있다.



이들 構造式으로부터 明確히 알 수 있는 것은 gem-dimethyl group 에 特徵인 methyl 吸收가 7.2μm 와 7.3μm 에서 split 되어 나타난다는 것이다. PNMR (proton nuclear magnetic resonance) 스펙트럼을 보면 역시 構造式 (I) 로부터 豫測되는 바와 같이 CH₃/CH₂의 proton ratio 가 약 3 정도임을 알 수 있다.

PIB 가 伸張時에는 쉽게 結晶化되는 反面 冷却時에는 結晶化가 극히 용이하지 않다. 그러나 重合체를 -33°C 에서 6個月間 방치할 경우에는 結晶化가 다소 觀察된다.

Butyl rubber 는 diene monomer 含量이 0.5 ~ 5 % 인 때는 一般적으로 약간 改質된 PIB 에서 豫測되는 水準의 構造인 特徵을 나타내는데, 한가지 特記할 만한 差異는 低温結晶化가 나타나는 것이 事實上 完全히 抑制된다는 點이다. 비록 不飽和도가 극히 작은 butyl rubber 가 -30°C 에서 18個月 經過 후에 結晶化되는 徵候를 보였다는 報告가 있었다 하더라도 (Kell *et al.*, 1958)⁸ 不飽和도가 0.5 mole % 정도로 작은 butyl rubber 試料의 경우에서는 -33°C 에서 1年間 經過한 후도 結晶化하지 않았다 (Buckley, 1965)⁹.

Butyl rubber 의 具體的인 構造에 관해서는 完全히 밝혀지지 않았으나 오존 分解實驗結果 (Rehner, 1944)⁷ isoprene 이 1,4位置에서 構造속으로 들어가고 있다. 이 重合体에는 不飽和도가 작다는 點 외에는 側鎖가 없었다.

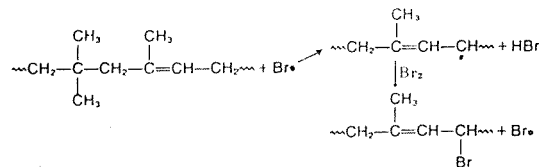
市販되고 있는 重合体의 分子量(Mv) 範圍는 300,000~500,000 이지만 Mv가 10⁶ 인 重合体를 實驗室으로 製造하고 있다. 不飽和도가 5 % 까지 增加하면 加黃速度는 훨씬 빨라지며 加黃体의 耐熱性은 보다 良好해지고 modulus 도 커

지만 耐 ozone 性은 低下된다.

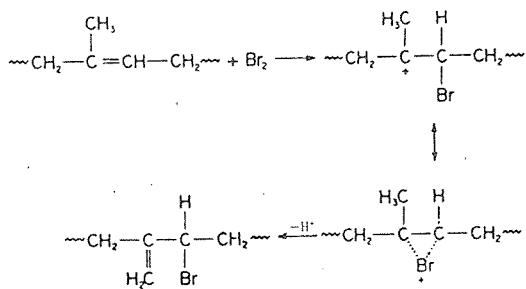
4. Butyl Rubber의 할로겐화 反應

Butyl rubber 의 不飽和도가 작으면 어떤 長點이 있기는 하지만 diene rubber 에 使用되는 바와 같은 從來의 加黃系를 使用할 경우에는 加黃速度가 느리게 되는데, 이것은 butyl rubber 와 diene 彈性体를 混合할 때 故意로든지 또는 偶發적으로 汚染이 되면 混和性이 나타나지 않게 된다는 것을 뜻하는 것이다. 또 한가지 butyl rubber 의 短點은 餘他 고무와 金屬에 對한 接着性이 不良하다는 것인데, 그 主된 理由는 重合体構造內에 極性 group 이 없다는데 있다. 이러한 두 가지 缺點은 할로겐화 反應으로 改善할 수 있는바 브롬화 butyl rubber 와 염소화 butyl rubber 가 實際로 商業的인 規模로 活用되고 있는 것이다.

브롬화 反應은 添加反應이라기보다는 置換反應에 屬하는데 Baldwin 과 Kuntz (1960)⁸ 의 報告에 의하면 butyl rubber 를 元素狀態의 브롬으로 브롬화시킬 때는 多量의 HBr 의 生成이 隨伴된다고 한다. 오존 分解法을 使用한 結果로 브롬화 反應을 시켜도 不飽和도는 크게 달라지지 않는다는 點이다. 따라서 여기서 推論한 것은 (Makowski, 1969)⁹ 이온 反應 메카니즘에 의한 것이라기보다는 다음과 같이 free radical 型 알릴 置換反應 (allylic substitution) 에 의해 反應이 進行한다는 것이다.



다른 한편으로 Feniak¹⁰ 등의 提案 (1974) 에 의하면 Polysar 社에서 現在 操作하고 있는 連續法은 다음과 같은 이온 反應 메카니즘으로 進行한다는 것이다. 또한 이들이 生覺하는 바로서는 거의 모든 브롬화 反應은 不飽和性의 isoprene 成分에서 일어난다는 點이다. 二重結合이



다소 立体障碍特性을 가지면 添加反應보다는 오히려 置換反應이 일어나며 NMR 研究結果에서는 90% 以上の 브롬이 二重結合에 對하여 ally 型이고 이때 앞에 나온 바와 같은 異性체가 優勢하게 많이 生成된다.

브롬화 butyl rubber 는 耐熱성이 있기 때문에 트럭용 타이어의 튜브용으로 關心을 끌고 있고, 또한 天然고무와 混合되면 特性이 多樣하게 組合되어 나타나기 때문에 大型 타이어의 튜브 용으로도 使用되며 그 밖에도 여러가지 用途가 있다.

鹵素化反應은 보다 複雜해지는데 25°C에서는 HCl 이 放出되고 分子量이 顯著하게 減少되며 二重結合 하나마다 鹵素原子 하나가 導入되기 까지 不飽和度에는 거의 變化가 없다. 20°C에서는 分解가 거의 일어나지 않고 反應은 分明한 添加反應이다.

요오드化 反應이 일어나기는 어렵지만 정상적인 方法으로 고무중에 少量 導入될 수는 있다. 그러나 生成物은 本來의 고무에 비해 아무런 明確한 長點이 없으므로 商業的인 關心을 끌고 있지는 않다. 그러나 요오드化 反應은 butyl rubber 의 不飽和도를 試驗하는 재미있는 方法의 基本이 되고 있다.

플루오르化 反應은 심한 分解를 隨伴하기 때문에 거의 興味를 느끼지 못하고 있다.

商業的인 規模로 鹵素化시킨 butyl rubber 에 있어서 鹵素化 程度는 작다. 代表性的인 chlorobutyl 고무의 鹵素含量은 1.1~1.3wt% 이고 代表的인 bromobutyl 고무의 브롬含量은 1.8~2.4%이다. 브롬화 butyl rubber 의 加黃速度

는 鹵素化 butyl rubber 보다 一般적으로 훨씬 빠르다.

5. 確認 및 特性化

赤外線分光計가 없이 鹵素化 부틸을 비롯한 PIB 및 butyl rubber 를 熱分解試驗으로 確認할 수 있다. 濾過紙를 新鮮한 mercuric sulphate 溶液(黃色的 酸化水銀(1g)을 끓는 5N 黃酸(20ml) 中에 溶解하여 冷却했다가 使用)에 浸漬하여 乾操시키지 않고 使用한다. 重合體 約 0.2g 을 ignition tube 中에서 完滿하게 加熱分解시키면서 濕氣가 있는 mercuric sulphate 紙를 ignition tube 의 入口에 삽입할 경우 熱分解 生成物에 isobutylene 이 存在하면 淡黃色으로 着色된다.

Butyl rubber 의 不飽和度는 Gall 등의 方法(1948)¹¹⁾에 따라 測定하는데 이 方法은 mercuric acetate 와 trichloroacetic acid 의 存在下에 重合體溶液을 요오드로 處理하는 것이다. 이 方法은 再現性이 크고 二重結合 1個當 요오드原子 3個가 消耗된다. 反應은 아주 複雜하지만(例컨대, Makowski 의 討論(1969)⁹⁾을 참조) 改質되지 않은 butyl rubber 에 대해서는 適用하다. 現在 確認된 바로서는 鹵素化 butyl rubber 에 대해서는 適用이 不可能하다는 것인데 이런 경우에는 舊式의 Rehner 및 Gray 에 의한 오존 分解法(1945)¹²⁾이 바람직하다.

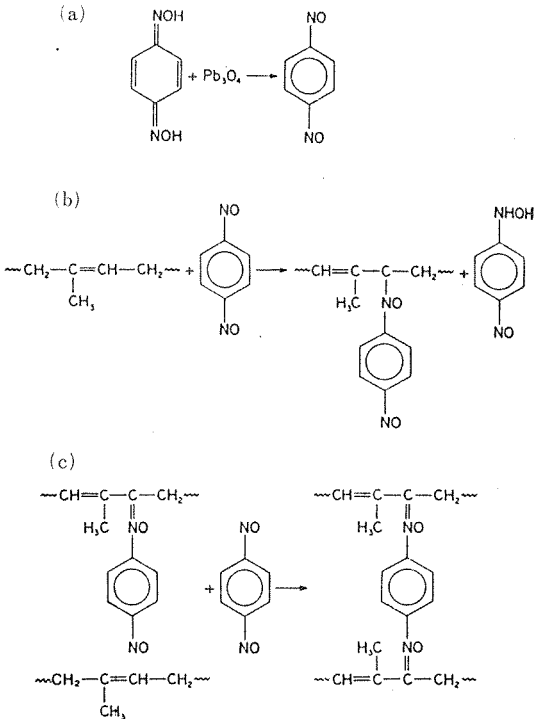
6. Butyl 의 架橋結合

Diene 고무에 使用되는 在來式 黃加黃系를 利用하여 butyl rubber 를 加黃할 수는 있으나 不飽和度가 작으므로 活性促進劑系를 더욱 많이 使用할 必要가 있다. 이러한 理由로해서 從來의 thiazole 型과 sulphenamide 型에 대해서는 強力한 thiuram 促進劑와 thiocarbamate 促進劑가 一般的으로 바람직하다. 豫測되는 바와 같이 反應速度와 反應程度는 不飽和度에 따라 左右된다.

p-dinitrosobenzene 과 같은 어떤 dinitroso

化合物은 迅速한 加黃이 일어나는데 그 加黃體는 耐老化性이 있다는 點에서 特記할만 하다. 이러한 化合物들은 *p*-quinone dioxime 과 같은 相應하는 dioxime 類로부터 그대로 生成된다.

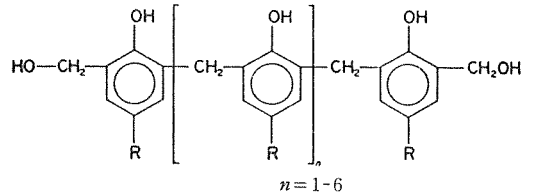
일산화납(Pb₃O₄) 과 같은 酸化劑의 存在下에 *p*-quinone 은 *p*-dinitrosobenzene 으로 轉換된다. 이것은 重合體連鎖中에 있는 isoprene單位와 反應하여 同時에 *p*-nitroso phenyl hydroxylamine 을 生成시킨다. 이 amine 은 迅速히 轉位하여 *p*-quinone dioxime 을 生成시킨 다음 *p*-quinone dioxime 이 다시 架橋反應에서 消耗된다. 架橋反應의 最終段階는 結合되어 있는 nitrosobenzene 의 遊離 nitroso group 과 또 다른 isoprene 單位와의 反應에 의해 進行된다.



p-quinone dioxime 을 使用하여 製造한 加黃體는 黃加黃體보다 良好한 老化安定性과 熱的安定性을 나타낸다. 그러나 이 加黃體는 着色이 되며 老化前의 機械的 特性이 不良하고 다소 scorch 性을 나타낸다. Scorch 性을 나타내는 問題點은 *p*-quinone dioxime 의 dibenzoate

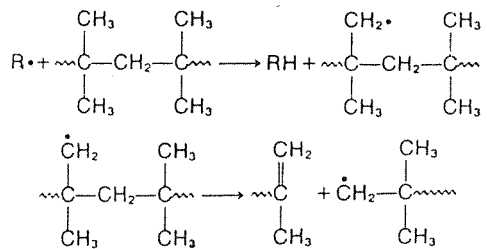
를 使用하면 減少시킬 수 있다.

Butyl rubber 는 페놀 樹脂, 例컨데 다음과 같은 2,6-dimethylol-4-alkyl phenol 類를 使用해서 加黃할 수 있다.



樹脂가 根本的인 加黃劑이면 架橋反應은 느리게 되지만 stannous chloride dihydrate 를 使用(4phr 까지) 하면 反應은 10배나 빨라진다. 여기서 生成된 網目은 良好한 耐熱老化性을 가진다.

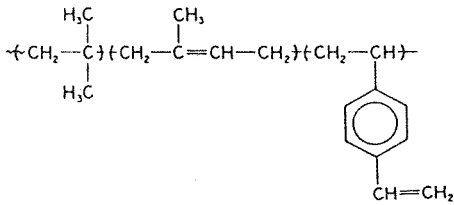
Dicumyl peroxide 와 같은 過酸化物로 從來의 butyl rubber 를 架橋시키코자 할 때 確認된 事實로서는 分解가 일어난다는 것인데 때로는 故意로 이런 方法을 어떤 sealant 用 組成物 製造에 使用하기도 한다. 이제까지 提案된 바로서는 進行되는 反應 메카니즘으로는 isobutene 의 methyl group 으로부터 水素를 abstraction 한 다음 連鎖切斷과 連鎖停止反應이 일어난다는 것이다(Loan, 1964).¹³⁾



이 研究에서 確認된 바로는 isoprene 이 isobutene 과 結合을 많이 할수록 分解되는 정도가 작아진다는 것이었다. 여기서 豫測한 것은 cumyloxy radical 은 isobutene 單位보다는 isoprene 單位와 300배나 더 빨리 反應을 하며 isoprene 含量이 3%인 경우에는 架橋結合(isoprene 과 關聯된 것임)이 連鎖切斷을 압도하기 始作하는 分子量의 純增加가 事實上 있게 된다

는 것이었다.

現在 밝혀진 바로는 “약간 架橋結合된 butyl rubber”를 使用하면 보다 效率的인 架橋結合이 일어난다는 것인데, 이러한 것에 屬하는 것으로는 다음과 같이 少量의 divinyl benzene을 含有한 terpolymer가 있다. SBR과 NBR의 경우처럼 이것은 몇개의 附屬된 vinyl group이 있는 不完全하게 反應한 物質이 약간 있을 수도 있겠으나 重合反應途中 약간의 架橋結合을 導入하고 있다.



過酸化물에 의한 加黃은 이들 附屬된 vinyl group을 통해 進行되는 것으로 生覺되며 分解反應보다 優勢하게 일어난다.

過酸化물에 의해 架橋結合된 terpolymer는 從來의 butyl rubber 加黃體보다 훨씬 작은 compression set을 가지며 比較可能的 不飽和도를 가진 butyl rubber 보다는 훨씬 良好한 耐오존성을 가지고 있다. 適當히 安定化시켜주면 이들 系는 페놀樹脂로 加黃시킨 從來의 butyl rubber에 比較할 수 있는 정도의 耐熱성을 가지지만 加黃速度는 빠르며, 餘他的 고무와도 和合성이 크다(Walker *et al.*, 1974)¹⁴⁾ 이러한 特性들은 할로겐화된 butyl rubber 加黃體와도 같은 것이기도 하다.

(1) 할로겐화 Butyl Rubber의 加黃

할로겐화 butyl rubber는 알릴性 水素나 할로겐 그룹을 통해 架橋結合된다. 廣義로 말하자면 butyl rubber 뿐만 아니라 polychloroprene에 적용되는 方法으로도 加黃된다고 볼 수 있다. 그 主要加黃系를 보면 다음과 같다.

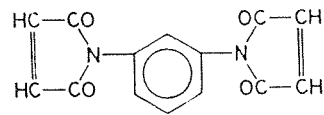
- ① 黃 또는 黃供與系
- ② 페놀樹脂類

- ③ 過酸化物
- ④ 金屬酸化物
- ⑤ 비스-알킬化系(bis-alkylating system)
- ⑥ 니트로소기 發生系

促進劑의 使用없이 黃만으로도 bromobutyl 고무는 加黃된다. 이 黃은 效率的으로 使用되며 model compound로서 allyl bromide를 使用한 結果로부터 알 수 있는 것은(Feniak *et al.*, 1973¹⁵⁾; Feniak *et al.*, 1974¹⁶⁾), 黃은 monosulphide 結合時와 disulphide 結合時에 大部分이 消耗되어 버린다는 것이다. ZnO나 Ca(OH)₂ 같은 塩基(약 3phr)를 添加하지 않는 한 加黃反轉(reversion)되는 傾向이 있다.

페놀樹脂는 ZnO와 더불어 效果的인 架橋劑로서 從來의 butyl rubber에서 처럼 할로겐을 含有한 化合物을 添加할 必要가 없이 bromobutyl rubber를 迅速히 加黃할 수 있다. 이 경우 加黃 製品의 耐熱性(dry heat)은 良好하지만 未改質 butyl rubber 加黃體에 比하면 耐老化性(steam ageing)은 劣等하다.

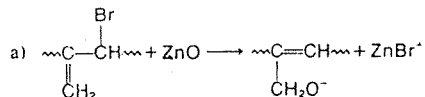
Isobutene-isoprene-divinyl benzene terpolymer에서 처럼 브롬화 butyl rubber는 過酸化물에 의해 架橋結合이 된다. 다음 構造式의 N,N'-*m*-phenylene dimaleimide를 co-agent로 使用하면 가장 좋은 結果가 나타난다.

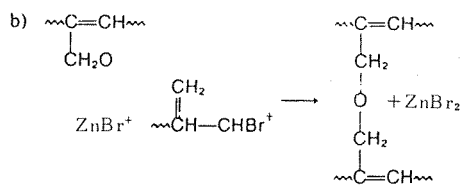


이렇게 만들어진 加黃體는 heat ageing性이 良好하며 compression set도 작다.

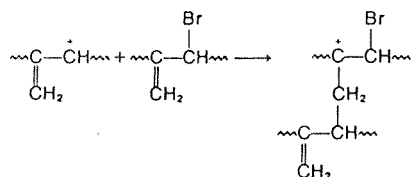
ZnO 같은 金屬酸化물은 할로겐화 butyl rubber의 重要한 加黃劑인데 브롬화 butyl과 ZnO와의 反應에 對해 다음과 같은 두가지 메카니즘이 提案되어 있다.

메카니즘 1 :





메카니즘 2 :



Allyl bromide 를 model system 으로 사용한 결과 通常的인 加黃溫度에서 polyisobutene 媒体中에서 ZnO와 反應시킨 첫번째 反應 메카니즘에서 豫測할 수 있는 바와 같이 allyl bromide 는 전혀 檢出되지 않았다는 報告가 있다(Feniak *et al.*, 1974).¹⁰⁾ 두번째 反應 메카니즘에서 形成되는 炭素-炭素結合과 一致하는 극히 良好한 熱的安定性을 發揮하고 있다.

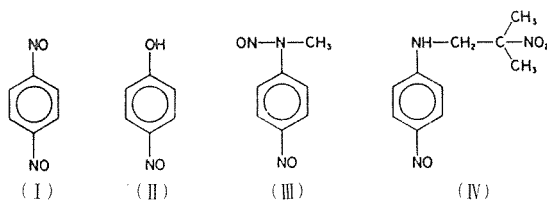
Polychloroprene 을 架橋結合시키는데 使用되는 것들과 같은 비스-알킬化系를 使用하여 할로겐化 butyl rubber 를 加黃시킬 수는 있겠으나 商業的인 活用に 관해서는 아직 알려져 있지 않다. 마찬가지로 quinone dioxime 도 架橋結合을 시키지만 實用的인 것인가에 對해서는 알려져 있지도 않다.

(2) Butyl Rubber 의 熱處理

알려진 바로는 butyl rubber-carbon black 配合物을 熱處理하고나서 最終處理와 加黃 등을 한다고 하면 加黃體의 引張強度, modulus 및 彈性은 改善된다는 것이다. 이러한 效果는 天然고무와 SBR 에 있어서 그 程度는 작게 나타나겠지만 butyl rubber 에 있어서는 그 效果가 크다.

Furnace black 과 thermal black 을 使用할 때에는 現在 거의 使用되지 않고 있는 channel black 에 비해 促進劑를 使用할 必要가 있다. 이들 促進劑는 보통 니트로소 化合物들인데 그 例로는 *p*-dinitroso-benzene (I), *p*-nitrosophenol

(II), N-nitroso-N-methyl-*p*-nitrosoaniline (III) 및 N-(2-methyl-2-nitropropyl)-4-nitrosoaniline (IV) 등이 있다.

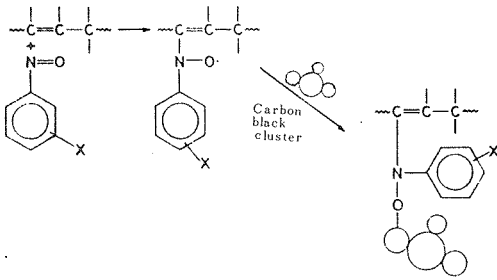


N-nitroso-N-methyl-*p*-nitrosoaniline 는 發癌性 物質로 밝혀져 數年前부터 市販되지 않고 있는 實情이다.

어떤 報告에 의하면 (Zapp and Gessler, 1953)¹⁶⁾ 熱處理를 하여 效果의인 補強을 하는 데는 炭素粒子表面에 酸素가 存在해야 한다고 하고 있다. 黃은 週期律表에서 酸素와는 同族인데 이것 역시 效果가 있는 반면 selenium 은 그 效果가 작고 tellurium은 그 效果가 無視될 수 있는 정도의 것이다. 그 다음에 發表된 研究結果에서는 (Rehner and Gessler, 1954)¹⁷⁾ carbon black 의 分散程度에 따라 改善程度가 密接하게 關聯된다고 하고 있다.

促進劑의 役割은 carbon black 粒子 덩어리 (cluster) 의 表面에 있는 carbon black 粒子 하나와 고무와의 사이에 結合을 形成하는 것이라고 보고 있다. 이렇게 되면 덩어리 内部에서의 shearing 이 容易해지기 때문에 分散이 잘 되게 된다. N-(2-methyl-2-nitropropyl)-4-nitrosoaniline 에 대한 特殊한 경우에 관찰된 事實은 butyl rubber 와 니트로소 化合物이 混合되면 nitroxyl radical에 特徵的인 ESR 스펙트럼이 나타난다는 것이다. 이것은 이 混合물을 放置時에는 2分子 反應過程을 통해 消滅해 버리지만 剪斷力이 作用하면 radical 이 再生된다는 것이다. Carbon black 이 存在하게 되면 nitroxyl radical 은 單分子狀態로 消滅되는데 (Monsanto Technical Bulletin O/RC-12), 이것은 다음과 같은 反應圖式으로 나타낼 수 있다.

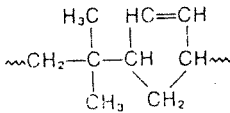
實際로 internal mixer 나 連續式 compounder 中에서 약 150°C 程度の 溫度에서 몇分間



熱處理를 하고 있다.

7. 其他 Butyl 型 고무

從來의 butyl rubber 의 二重結合은 連鎖의 基本骨格中에 存在하고 있기 때문에 이러한 고무는 攻擊을 받게 되면 서서히 分解하게 된다. 만약 diene 이 고리(ring)形態로 連鎖中에 結合되면 오존이 미치는 影響은 거의 없어지게 된다. 이와 같은 理由는 isobutene-cyclopentadiene 共重合체들은 事實上 耐오존性이 되는데, 이들은 다음과 같은 cyclopentadiene 의 構造를 하고 있는 것으로 生覺되기 때문이다.



또한 耐오존性 고무는 從來의 diene 代身에 β -pinene 을 使用하여 製造하기도 한다(Kennedy, 1963; 1968).¹⁸⁾

《參考文獻》

- 1) Butlerov, A. and Goryaniov, V., *Ber.*, 6, 561 (1973)
- 2) Otto, M. and Müller-Cunradi, M., German Patent 641284 (July 26th, 1931) to I. G. Farbenindustrie.
- 3) Tsukamoto, A. and Vogl, O., Chap. 4 of *Progress in Polymer Science*, vol. 3 (Ed. A. D. Jenkins), Pergamon, Oxford (1971)
- 4) Plesch, P. H., *The Chemistry of Cationic Polymerization*, MacMillan/Pergamon, Lon-

- don-New York (1963).
- 5) Kell, R. M., Bennett, B. and Stickney, P. B., *Rubber Chem. Technol.*, 31, 499 (1958).
- 6) Buckley, D. J., Contribution on 'Butylene Polymers,' *Encyclopaedia of Polymer Science and Technology* (Vol. 2), Wiley, New York (1965).
- 7) Rehner, J., *Ind. Eng. Chem.*, 36, 46 (1944)
- 8) Baldwin, F. P. and Kuntz, I., *Encyclopaedia of Chemical Technology* (2nd Supplement), Interscience Encyclopaedia Inc, New York (1960).
- 9) Makowski, H. S., Chap. 10A in *Polymer Science of Synthetic Elastomers Part II* (Eds. J. P. Kennedy and E. G. M. Törnqvist), Interscience, New York (1969)
- 10) Feniak, G., Jones, R. H. and Walker, J., Lecture to Dayton Rubber Group, November 15, 1974.
- 11) Gallo, S. G., Wiese, H. K. and Nelson J. F., *Ind. Eng. Chem.*, 40, 1277 (1948).
- 12) Rehner, J. and Gray, P., *Ind. Eng. Chem* (Anal. Edn.), 17, 367 (1945).
- 13) Loan, L. D., *J. Polymer Sci.*, A 2, 2171 (1964).
- 14) Walker, J., Wilson, G. J. and Khumbani, K. J., *J. Inst. Rubber Ind.*, 8, 64 (1974).
- 15) Feniak, G., Robinson, K. J., and Walker, J., *International Rubber Conference*, Prague 1973.
- 16) Zapp, R. L. and Gessler, A. M., *Rubber Age* (N. Y.), 74, 243 (1953).
- 17) Rehner, J. and Gessler, A. M., *Rubber Age* (N. Y.), 74, 561 (1954).
- 18) Kennedy, J. P., Chap. 5A in *Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers Part I* (Eds. J. P. Kennedy and E. G. M. Törnqvist), Interscience, New York (1968).