

Butyl 고무에 關하여

李 東 宙※

I) 序 言

急激히 그 需要가 增加해 가는 butyl 고무 生産의 世界的 추세는 年 355,500 M/ton 을 指向하고 있다. 他 合成고무에 比하여 主 原料를 廉價로 얻을 수 있다는 理由뿐만 아니라 이 合成고무가 지니는 여러가지 特性들은 앞으로 더 많은 用途가 개척될 것임이 分明하다. 이러한 추세에 발 맞추어 이웃 日本에서는 日本合成고무株式會社와 Esso Bastern Chemical Inc. 가 半半 出資하여 새로운 會社인 日本 Butyl 株式會社를 設立하였고 現在 川崎市 浮島町에 製造工場을 建立하고 있는 中이다.

우리나라도 앞으로 石油化學工業의 發展이 約束되어 있는 以上 우리도 butyl 고무 生産을 생각해 두지 않을 수 없을 것으로 믿고 차제에 butyl 고무의 種類, 性質, 製法 등을 概述하여 參考에 이바지 하려는 바이다.

II) Butyl 고무의 歷史

1930年初 독일의 I. G. 社가 極히 낮은 溫度에서 isobutylene 을 重合하는데 처음으로 成功한 것을 계기로 이 分野에 對한 研究가 進行되기 始作하였다. 이와 거의 비슷한 時期에 現 Esso Research & Engineering Co. 의 前身인 Standard Oil Development Co. 가 이 polyisobutylene 의 研究에 着手하게 되었는데 그 動機는 輕油를 積축分解하여 高 octane 價의 gasoline 을 製造할 때 多量으로 副生되는 butylene 類를 利用하여 보자는데 있었다. 그 結果 1933年頃 低溫重合에 依한 液狀 重合體의 製造에 成功하여 “Paraton”이라는 商品名을 붙여 潤滑油의 粘度指數 向上劑로 市販하기에 이르렀다. 그 後 反應溫度를 더 낮추어 고무와 類似한 固體重合體의 製造가 可能하게 되었고 “Vistanex”라는 商品名으로 市販 되었다. 이에 조금 앞서 역시 독일의 I. G 社도 이와 비슷한 重合體를 合成하여 “Opanol B”라는 名칭으로 販賣하기 始作 했었다. 그러나 이러한 isobutylene 重合體는 그 構造中에 二重結合이 없기 때

문에 加黃이 不可能하여 고무로서의 用途를 전혀 찾을 수 없었고 다만 電線피복用 고무의 配合劑 등으로 少量 使用되었을 뿐이었다.

1937年에 이르러 Standard Oil Development Co. 의 R. EThomas 와 W. J Sparks 등이 여러 種類의 diolefine 類와 isobutylene 의 共重合을 試圖하여 加黃 可能한 共重合體 製造에 成功하였고 diolefine 類中 isoprene 이 고무로서 實用化 함에 가장 적합함을 밝혀 現在의 butyl 고무의 基礎를 이룩 하였던 것이다 .

1939年 Esso Standard Oil Co. (現在의 Humble Oil & Ref. Co.)는 Bayway 製油所內에 pilot plant 를 設立하고 그의 運轉을 계속하여 오다가 1941年에 이르러 同社의 Baton Rouge 製油所에 本格的인 工場建設을 開始하였다. 美國 政府에서는 SBR 와 butyl 고무를 함께 合成고무 計劃에 넣어 上記한 工場 以外에 Baytown 및 Sarnia 에 계속 butyl 고무 工場을 新設, 1943年부터 本格的인 工業生産을 開始하였다. 이들 工場들은 政府管理下에 運營되었고 製品은 GRI (Government Rubber Isobutylene)라 칭하였다. 第二次 大戰이 끝나고 이들 政府管理下의 工場들은 民間에 拂下 되었는데 美國內에 있는 工場들은 Humble Oil 이 모두 引受 하였고 Sarnia 工場은 Polymer Corp. 이 引受하게 되었다.

그 後 불란서, 英國, 벨기 등 여러 나라에서 butyl 고무 工場을 建設하였고 또 製品을 내기 始作하였다. 商品名 Enjay Butyl 은 Humble Oil 및 Esso Standard 社의 製品이고 Polysar Butyl 은 Polymer Corp. 의 製品이며 Soca Butyl 은 Société du Caoutchouc Butyl 社의 製品이다.

現在 海外에서 操業中에 있는 butyl 고무 工場과 그 生産能力은 다음 表와 같다.

III) Butyl 고무의 原料

Butyl 고무 製造用 原料는 isobutylene 과 isoprene 이다.

1) Isobutylene

※ 國立工業研究所

表 1. 世界 butyl 고무工業 現況

國 名	會 社 名	能力 %/year	所 在 地	生 產 開 始 年
美 國	Enjay chemical-Adiv. of Esse chemical	168,500	Baton Rouge Baytown	1943
美 國	Columbia Carbon	17,500 (35,000)	Lake Charls	1963 (1968)
Canada	Polymer corporation	35,000	Sarnia	1944
Belgium	Polysar Belgiuna	27,000	Antwerp	1963
불 란 서	Socabu	30,000	Notre-Dame	1958
英 國	Esso chemical	30,000	Fawley	1963
日 本	日本 Butyl	30,000	川 崎	1969(建設中)

Isobutylene 은 주로 高 octane 價의 分解 gasoline 製造를 위한 接觸分解裝置 或은 cracking 裝置를 통한 分解反應에서 生成되는 C₄ 溜分에서 黃酸吸收法으로 抽出하여 分離 精製한 것을 使用한다. 日本 Butyl 社에 供給되는 isobutylene 은 근처에 있는 東燃石油化學 川崎工場에서 얻어지는 것으로 ethylene, 및 propylene 等を 製造하기 위한 naphtha 의 steam cracking 에서 副生되는 butene 및 isobutylene 을 주로 하는 C₄ 溜分에서 黃酸으로 分離 精製한 것이다.

이러한 steam cracking 等과 같은 分解反應에 依하여 生成되는 C₄ 溜分中에는 一般的으로 isobutylene 以外에 n-butane, i-butane, 1-butene, 2-butene 等이 包含되어 있다. 勿論 이들의 成分比는 原料油의 種類 또는 分解條件에 따라 다르겠으나 約 10~30 wt% 範圍의 isobutylene 이 包含되어 있다. 이 isobutylene 의 分離法으로서는 Esso Research & Engineering Co. 에 依하여 開發된 上記한 黃酸吸收法이 比較的 널리 쓰이고 있다. 이 以外에 furfural 抽出法 또는 選擇的 重合法等이 使用되기도 한다.

黃酸吸收法이 주로 使用되는 理由는 isobutylene 이 C₄ 溜分中에서 가장 黃酸과 反應하기 쉬워 30°C 以下의 低溫에서도 容易하게 黃酸化 되며 生成된 isobutyl sulfuric acid 는 不安定하여 酸性에서 증류하면 쉽게 再生되기 때문이다. 이런 性質을 利用하여 65% 黃酸에 isobutylene 을 選擇的으로 附加시켜 分離한 後, 黃酸濃度を 45%로 희석하고 증류하여 isobutylene 을 再生 回收한다.

2) Isoprene

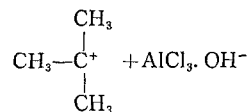
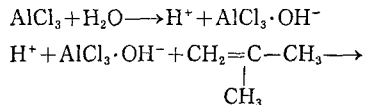
輕油의 steam cracking 裝置부로부터 生成되는 分解 gasoline 中에 約 3~6% 含有되어 있는 것으로서 一次 증류分離한 後 C₆溜分을 다시 抽出 증류하여 分離 精製하는 것이 一般的인 方法이다. 分離法으로는 furfural 抽出法, acetone 抽出 증류法等이 있으며 一般的으로 잘쓰이는 方法으로서는 acetone 水溶液에 依한 抽出 증

류法이다. 이런 類의 工程은 世界 最大의 butyl 고무生 產 工場인 Esso Standard Oil Co. 의 Baton Rouge 工場에서 1943年 以來 運轉되어 오고 있다.

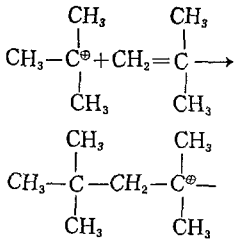
이런 方法以外에 isoprene 製法으로 isoamylen의 脫水素에 依한 製造方法¹⁾이 있고 불란서의 Péchiney 社²⁾, Scientific Design 社 및 Goodyear Tire 社等이 거 의 同時期에 開發한 propylene 二量體의 熱分解에 依한 製造法 等이 있다.

IV) 重合反應의 理論

Butyl 고무의 生成은 陽이온 重合反應에 依한다. 陽이온 重合³⁾이라 함은 AlCl₃, AlBr₃, BF₃, SnCl₄, H₂SO₄ 等과 같은 Friedel-Craft 觸媒 或은 다른 強한 Lewis Acid 를 觸媒로 하는 反應으로서 이들은 모두 強力한 electron acceptor 들이고 強한 核酸을 除外하고는 이들 觸媒 大部分이 重合反應을 開始할 H⁺ 을 供給하기 위하여 少量의 助觸媒를 必要로 한다. 助觸媒로는 水, trichloroacetic acid, tertiarybutylalcohol 等 으로서 Friedel-Craft 觸媒와 함께 錯化合物을 이루어 反應開始에 必要한 proton 의 放出源이 되며 不飽和炭化水素에 carbonium cation 을 形成케 하여 反應을 進前케 한다. 卽 isobutylene 의 陽이온 重合의 境遇 Friedel-Craft 觸媒와 助觸媒에 依하여 生成된 proton 은 isobutylene 과 反應하여 carbonium ion 을 形成하여 反應을 開始한다.

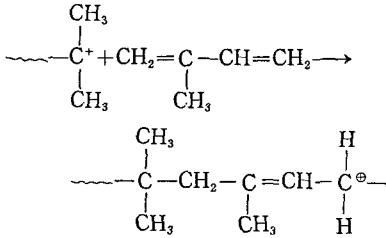


이 生成된 carbonium ion 은 다시 isobutylene 分子와 反應하여 每번 그 連鎖의 끝端에 carbonium ion 을 形成하면서 連鎖가 成長되어 간다.



이러한 과정을 성장반응(propagation)이라 한다.

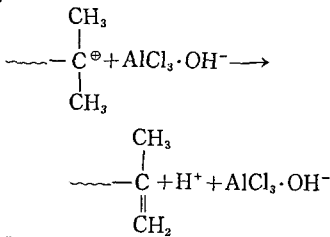
Isoprene 이 투입되어 공중합을 이루는境遇에 있어서의 성장반응은



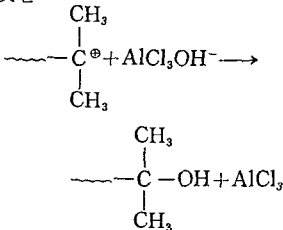
로 생각할 수 있으며 이 isoprene 의 끝단에 생긴 carbonium ion 에 다시 isobutylene 이 반응하여連鎖成長을 해가며 동시에連鎖中에 불飽和基를 남기게 되는 것이다.

이와 같이 성장되어가는連鎖의 停止反應은系内に存在하는 ion 雙의 rearrangement 에 의하여連鎖의末端에二重結合을 갖는分子와本來의觸媒錯化合物을再生시키면서 이루어 지게 된다.

即



또 或은



이러한陽이온重합에 있어서의特徵이라고 한다면極히 낮은溫度(例, -100°C)에서 그重合速度가 아주 빠르다는點이며極少量의不純物에도敏感하여 크게影響을 받는다는點이다.

V) Butyl 고무의 製造

水分이나 n-butene 을 完全히 除去한 99% 以上の純度

를 지닌 isobutylene 에 1.5~4.5%의 isoprene 을 混合하고 여기에 重合反應을 調節하기 위한 數倍量의 乾燥된 高純度의 methyl chloride 로 稀釋시킨後 約 -100°C 로 미리 冷却된 攪拌效果가 極히 좋은 反應器에 連續的으로 投入시킨다. 한편 無水 aluminum chloride 도 methyl chloride 로 稀釋시켜 稀薄溶液으로한 다음 그의 融點보다 조금 높은 溫度까지 冷却시킨後 反應器에 連續的으로 投入하고 甚하게 攪拌하여 原料와 觸媒가 充分히 混合되도록 한다.

原料溶液과 觸媒가 接觸하게 되면 反應은 瞬間的으로 이루어 진다. 그러나 이 反應은 發熱反應이기 때문에 發熱되는 發生熱을 液化 ethylene 의 氣化潛熱로서 間接的으로 除去해야 한다. 反應熱을 吸收하여 氣化된 ethylene 의 凝縮은 propylene 을, 그리고 propylene 의 凝縮은 물을 使用하는 三段冷凍으로 行한다.

反應이 끝나면 methyl chloride 와 未反應의 原料炭化素中에 굉장히 微細한 共重合體 粒子가 懸濁된 slurry 가 生成된다. 이 slurry 는 反應器에서 부터 flash tank 로 流出되어 많은 量의 熱水와 混合게 되며 이 過程에서 methyl chloride, 未反應의 isobutylene 및 isoprene 등이 氣化 放出하게 된다. 이 때 熱水中에 存在하는 butyl 고무 粒子가 凝集하는 것을 防止하기 위하여 亞鉛 및 calcium 등이 包含된 添加劑를 加하기도 하며 또 finishing process 및 貯藏中에 고무가 分解되는 것을 妨하기 위하여 安定劑等을 加하기로 한다.

flash tank 및 stripper 에서 氣化 回收된 methyl chloride 는 加壓乾燥한 後 精溜하여 isobutylene, isoprene 等을 除去하고 再 使用한다.

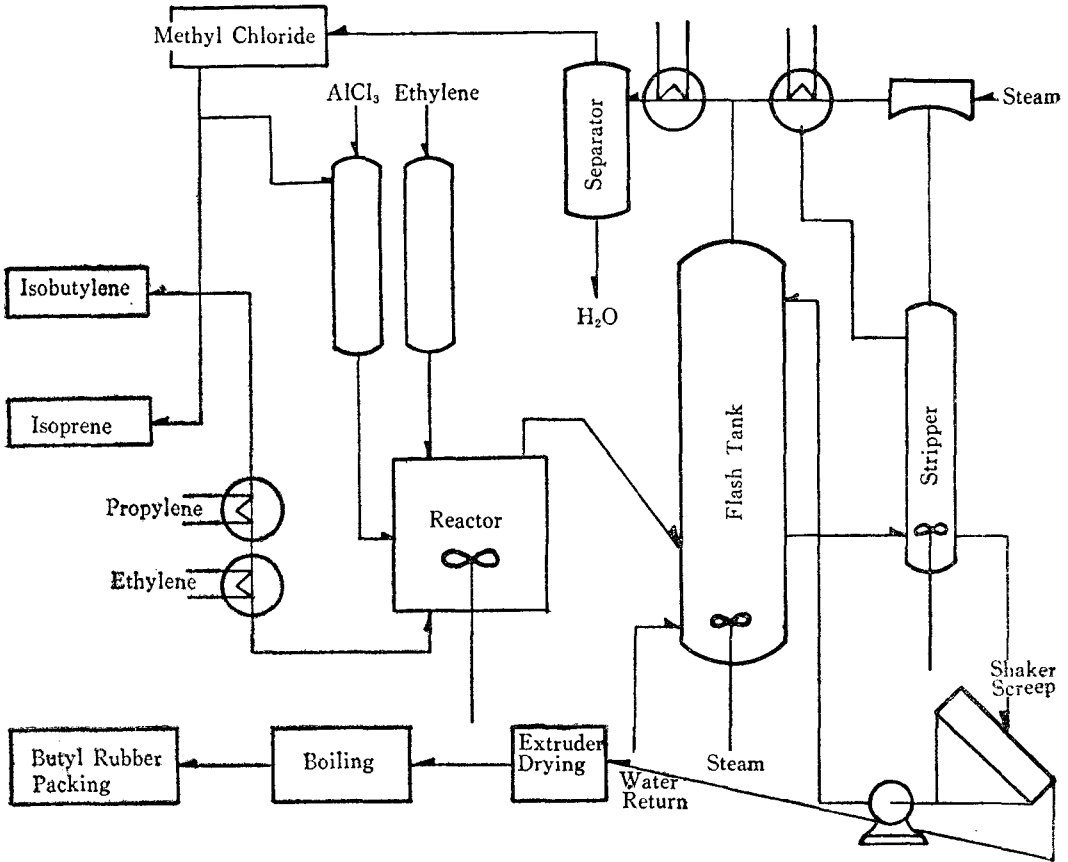
고무 slurry 는 pump 를 使用하여 finishing 過程으로 옮기어 押出乾燥機로서 乾燥시킨 다음 秤量, 成型, 包裝한다. 다음 그림은 butyl 고무의 製造工程의 略圖이다.

W) Butyl 고무의 組織과 構造

Butyl 고무가 isobutylene 과 isoprene 의 共重合體인 上에서 記述한 바와 같이 알려져 있는 일이다. 이러한 共重合體의 物理的 或은 化學的 性狀은 反應에 參與하는 各單量體의 比 및 共重合體 分子鎖의 配列에 左右됨은 勿論이다.

Carbonium ion 에 isobutylene 分子가 附加 成長하는 polyisobutylene 은 그 反應機構로 보아 긴 鎖狀의 分子構造를 하고 있는 것으로 생각할 수 있다. 實際 X線回折에 依한 方法으로 詳細하게 그 構造가 究明된바 있다. 即 共重合體의 分子鎖가 head to tail 의 form 으로 結合되어 있고 炭素原子鎖에 커다란 空間을 占有하고 있는 methyl 基의 side chain 이 있어 鎖軸을 中心으로

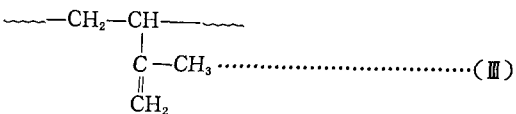
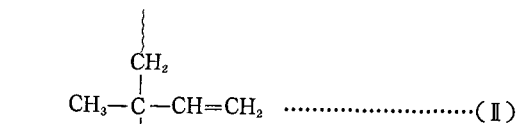
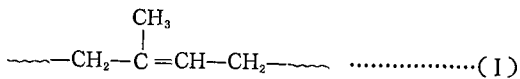
第一圖 Butyl 고무의 製造 工程圖



helix structure 를 이루고 있음이 밝혀졌다.

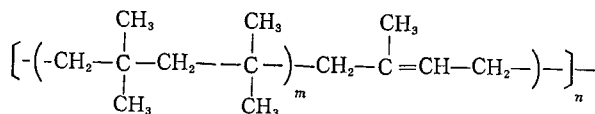
Isoprene 이 共重合하는 狀態로는 다음 세 가지의 構造를 생각할 수 있다.

即



그러나 ozone 分解의 結果를 檢討하므로써 共重合體中の isoprene 은 大部分(I)形의 構造를 갖고 있음이 알려졌고 그 以外의 構造 卽 (II) 및 (III)形의 構造인 것은 全 isoprene 이 1% 以下 程度로 存在하는 것으로 結論지어져 있다. 더구나 isoprene 自身은 連續的인 結合을 하려는 傾向은 없는 것으로 나타나 있어 結局 diolefine 은 共重合反應에 있어서 random 하게 主鎖에 結合하게 되는 것으로 생각할 수 있다. 또 共重合體 分子鎖의 末端은 isoprene 의 含有量이 적기 때문에 大部分 isobutylene 分子로서 끝나게 되는 것으로 생각할 수 있으며 加黃 以前의 butyl 고무는 普通의 hydrocarbon 系 溶媒에 完全히 溶解하는 것으로 미루어 그 分子構造에 架橋結合이 없는 것으로 推定되고 있다.

以上の 여러가지 事實들로 미루어 butyl 고무의 構造는 다음과 같은 것으로 推測된다.



Ⅶ] Butyl 고무의 種類, 性質 및 用途

市販되고 있는 butyl 고무는 不飽和度の 範圍 및 分子量의 大小, 使用되고 있는 安定劑의 種類等에 依하여 分類되고 있다. 分子量은 100°C-8分, 또는 127°C-3分에서의 Mooney viscosity 에 依하여 表示되고 있다.

分子量은 거의 같으면서도 不飽和도가 相異한 二種의 고무인 butyl 境遇 不飽和도가 낮은 쪽이 어느 程

度 높은 引張強度와 伸張率을 나타낸다. 逆으로 不飽和도가 거의 비슷한 butyl 고무를 比較하면 分子量이 큰 것이 引張強度와 Modulus 가 增大한다. 다음 表는 現在 日本에서 市販되는 Butyl 고무의 種類와 Mooney viscosity 를 表示한 것이다.

이 以外에 새로이 開發된 特殊 butyl 고무로서 chlorinated butyl 고무 및 butyl latex 등이 出現하여 새로운 用途를 개척하고 있다.

普通의 butyl 고무는 一般的으로 그 不飽和도가 작기

表 2. Butyl 고무의 種類

品	Esso butyl 番	不飽和度範圍 (mol%)	Mooney Viscosity		安 定 劑		
			ML8 (100°C)	ML3 (126.7°C)			
	035	0.6—1.0	41—49	————		汚 染 性	
	065	0.6—1.0	41—49	————		非 染 性	
	150	1.0—1.4	41—49	————		汚 染 性	
	165	1.0—1.4	41—49	————		非 染 性	
	215	1.5—2.0	41—49	————		汚 染 性	
	217	1.5—2.0	41—49	————		汚 染 性	
	218	1.5—2.0	————	50—60		汚 染 性	
	268	1.5—2.0	————	50—60		非 染 性	
	325	2.1—2.5	41—49	————		汚 染 性	
	365	2.1—2.5	41—49	————		非 染 性	

때문에 (即 不飽和도가 2 mol%의 butyl 고무에서는 二重結合에서 다음 二重結合까지의 分子量이 大略 5,000 程度인데 比하여 天然고무의 境遇에는 68 입) 다음과 같은 여러 特性이 있으며 또 butyl 고무 分子에는 methyl 基의 側鎖가 있어 이들 分子鎖가 相互 非常히 細密하게 配列하고 있는 關係로 天然고무보다 常溫 및 低溫에서 彈性이 적다.

Butyl 고무의 特性으로는

- 1) 耐 ozone 性, 耐候性이 優秀하고
- 2) 耐熱性이 良好하며
- 3) 氣體透過性이 적다.
- 4) 非汚染性이고 變色치 않는다.
- 5) 化學藥品에 對한 抵抗性이 크다.
- 6) 耐摩耗性이 좋다.
- 7) 衝擊吸收性이 좋다.
- 8) 比重이 작고 電氣의 性質이 優秀하다.

以上과 같은 特性 때문에 butyl 고무는 여러 方面의 用途에 使用되고 있으며 그 重要な 것으로는 tire, tube, bag, 電線電纜, 各種自動車部品, belt, hose, roller, corking 材, 絕緣劑, 各種工業用品, 建築用品 등을 들 수 있다.

Chlorinated butyl 고무 는 1960 年頃 소개되어진 새

로운 type 의 butyl 고무로서 普通의 butyl 고무와 아주 類似하나 分子中에 鹽素가 導入되어 있기 때문에 여러 形態의 加黃方式이 可能할뿐 아니라 加黃速度도 몹시 빠른 特徵이 있다. 이것은 耐熱性 및 compression set 가 優秀하고 他 不飽和 彈性體와의 相溶性이 良好하다. 無毒, 無味, 無臭의 製品을 製造할 수 있는 利點도 있다. 耐 ozone 性, 耐候性, 氣體不透過性, 衝擊吸收性, 耐藥品性 등이 通常의 butyl 고무와 같이 優秀하다.

高溫用 conveyer belt, 電氣絕緣材料, steam hose, 自動車의 브레이크, spark plug, 및 cap 등에 利用하기에 알맞다. 또 他 고무類와의 接着性이 良好하기 때문에 tire 의 inner liner, veneer, side wall 등에 利用되는 以外에 食品包裝, 食品運搬 容器 및 sponge 等에도 使用되고 있다.

Butyl latex 는 butyl 고무를 水中에서 乳化시킨 安定한 latex 로서 耐 ozone 性, 耐候性, 氣體不透過性, 電氣의 性質, 耐藥品性 등의 butyl 고무 그대로의 特性을 지니고 있는 以上 機械의 衝擊, 凍結, 化學藥品 등에 對하여 極히 安定한 emulsion 으로서 存在하게 된다. 無臭, 無毒으로 取扱이 容易할뿐 아니라 他 樹脂 및 고무의 emulsion, pigment, 充鍊劑等과 쉽사리 混合 可

能하며 黃, 亞鉛華 및 超促進劑를 使用하여 加黃하는 것이 또한 可能하다.

主 用途로는 roof coating, 纖維處理, 紙加工, emulsion paint, 接着劑, sealant, 不織布, 용단의 裏地, 印刷紙의 size 劑 등을 열거 할 수 있다.

VIII) 結 言

以上 간단히 butyl 고무에 對한 一般의인 要素들을 記述하였으나 文獻調査 및 資料의 不充分으로 體系있고 “알맹이” 있는 글이 되지 못함을 송구하게 느낀다. 그러나 이웃 日本이 이미 butyl 고무工場을 建設中에 있고 또 butyl 고무가 지나는 여러 特性으로 因하여 그 展望이 밝다는 事實에 비추어 우리 工業界도 이에 對

한 準備 및 資料수집에 힘 기울려야 할 것임을 強調하는 意味에서 어떤 義意를 찾고자 한 것이다.

Butyl 고무의 加工法 및 새로운 用途等に 關하여 다음 機會로 미룬다.

參 考 文 獻

- 1) 石谷欣; 石油 と 石油化學, 12 No. 654 (1968)
- 2) 日本特公; 昭 35-12223. B. P, 831, 249
- 3) 大屋和夫; 工業材料, 5, 22 (1965)
- 4) 神原周, 川奇京市; 合成コム 핸드ブック, p. 203 朝倉書店
- 5) Billmeyer, Jr; Polymer Science, p. 293 (1962)

<會員의 投稿歡迎>

『고무技術會誌』는 本會會員뿐만 아니라 고무 및 고무와 關聯된 分野에 從事하는 분 들을 爲한 雜誌입니다.

本誌를 좋은 雜誌가 되게 하기 위하여는 讀者여러분의 積極의인 協助가 期待되고 있으며 投稿는 讀者各位에 널리 開放되어 있습니다.

投稿內容은 고무 및 고무와 關聯된 分野(플라스틱 包含)에 對한 研究報文, 總說, 技術, 資料, 講座, 새로운 아이디어, 業界消息等 制限을 두지 않고 있으며 何時라도 無關합니다. 많은 投稿를 바라마지 않습니다.

投稿時에는 다음 事項에 留意해 주시면 感謝하겠습니다.

- 可能的 限 原稿用紙는 200字原稿紙에 橫書로 해주십시오
- 圖表는 別紙에 그려서 부쳐주십시오
- 數의 單位는 meter 法으로 해주시고 아라비아 數字를 使用하십시오
- 固有名詞, 化合物名 우리말로 번역하기 困難한 用語는 英語로 써도 無妨하나 日本語는 可能的 限 避해 주십시오
- 一旦 本會에 接受된 原稿는 反還하지 않습니다
- 研究報文에 限해서는 本會會員만이 投稿할수 있으며 報文의 投稿規定은 當分間 大韓化學會 投稿規定에 準해 投稿해 주십시오
- 原稿는 本會 編輯幹事앞으로 直接 또는 郵送하면 됩니다