

디엔 고무의 反應性(I)

許
金

東
鍾

婁
爽

1. 일반적 계론

Diene 계 고무는 그들의 탄소-탄소 이중 결합으로 말미암아 그 화학 반응성을 알켄(olefin)으로 생각할 수도 있다. 그러나 고무 분자를 구성하는 긴 사슬의 성질로 말미암아 같은 사슬속에 한 개의 이중 결합을 가진 것보다 더 많은 분자내 반응이 일어난다. 더욱 복잡한 성질은 매우 작은 수의 부반응(side-reaction) 들이다. 이것은 단순한 알켄의 반응에서는 무시할 만한 효과일지라도 디엔 고무에는 극렬한 영향을 미칠 것이다.

가설적인 예로서 4000개의 반복단위(예, 4000개의 이중결합)를 가진 사슬과 시약 X가 첨가 반응을 일으키는 디엔 동종 중합체를 생각해 보자. 만약 X가 중합체의 반복 단위 1000개마다 첨가 반응이 일어나면서 한 개의 불규칙한 분리를 일으키는 부반응이 생긴다면 그 결과 중합체는 원래의 4분의 1만큼의 평균 분자량을 가질 것이다(X의 분자량을 무시하고). 만약 디엔 중합체의 산화와 이성질화 등 민감한 부반응성을 고려한다면 진짜로 순수한 반응 생성물의 합성은 어렵다는 것을 이해할 것이다.

이러한 관찰에서 디엔외 반응성은 세가지로 고려된다.

① 수소화, 할로젠화, 할로젠화수소첨가 반

응, 異性質化반응과 같은 표준적인 알켄 반응이 디엔 중합체에도 적용된다.

② 加黃반응에서 중요한 架橋形成반응.

③ 산화와 오존공격을 받는 반응들

이러한 많은 반응들로서 不溶不融性 생성물(加黃體)로 되며 따라서 생성물의 직접분석이 때때로 어렵게 된다. 확실한 반응 메카니즘이 구명되기까지는 알켄의 모형이 고분자적 반응을 설명하는데 널리 사용되어 왔다. 더우기 응력(modulus) 측정으로 가교 결합 밀도를 결정하는 등의 물리적 방법도 사용되어 왔다. 이러한 기술의 자세한 利點과 한계등은 적절한 기회에 토의 될 것이겠지만 접근하는 두가지 한계는 다음과 같다.

① 알켄의 모형, 화합물에서와 똑 같은 반응이 여러 가지 환경도 매우 다른 중합물에서도 똑같이 일어난다는 보장은 없다. 마치 인간에 대한 약효의 평가 목표로 쥐를 사용하는 것과 아주 유사하다.

② 물리적 측정 방법은 그 이론이 완전하고 또 얻어진 결과가 아주 명확하다는 가정하에서 이용된다. 즉 응력-가교 밀도의 관계, 또는 팽윤-가교 밀도의 관계, 모두가 중합체의 연구에 널리 사용되지만 정확하게 이론적인 것은 아니다. 이러한 제한성에도 불구하고 이러한 간접적이거나 이차적인 증거가 몇 몇 독립적인 근거로 부터 각각 비슷한 결론이 얻어질 수 있다.

면 유용한 것이다.

2. 알켄의 반응성

긴 사슬 분자라는 특수한 조건 하에서 사슬 중의 이중 결합의 반응성을 설명하기 전에 알켄의 반응성에 대한 일반적인 특징을 요약하는 것은 유익한 것이다.

① 알켄의 특별한 반응들은 이중 결합이라는 관점을 제외하고는 알칸과 같이 행동한다 하더라도 역시 이중 결합의 존재 때문에 특별한 반응이 일어난다.

② 이중결합은 강한 σ 결합과 약한 π 결합으로 이루어진다.

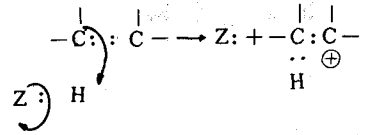
③ π 결합을 이루는 전자는 원자간의 평면을 중심으로 위와 아래에 구름처럼 모여 있는데 σ 결합을 이루는 전자보다 결합력이 약하므로 전자의 원천으로 간주될 수 있으며 따라서 이중결합은 사실상 염기로 작용한다.

④ 이러한 π 결합 전자들은 친전자성 첨가 반응으로 전자가 부족한 물질(친전자성 시약, 酸)들과 반응하는 경향이 있다.

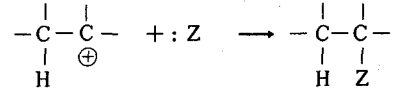
⑤ 자유 라디칼은 전자에 이끌리고 따라서 알켄은 자유 라디칼과 역시 반응할 수 있다. 산소, 과산화물, 자외선 및 하이드로퀴논과 같은 자유 라디칼 억제제의 존재로 영향을 받는 반응들은 자유 라디칼 반응이 되는 지표가 된다.

⑥ ④와 같은 친전자성 첨가 반응은 2 단계로 진행된다.

첫단계 ; 카르보늄 이온의 형성.



둘째단계 ; 염기 Z와 카르보늄이온의 결합

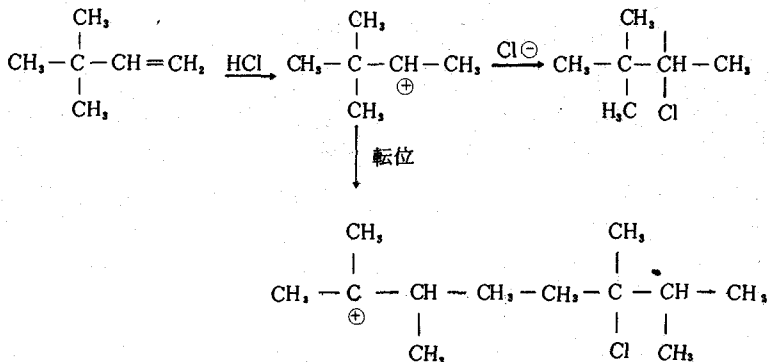


첫째 단계는 양성자를 이동시키는 Lowry - Brønsted 개념의 酸이 될 뿐만 아니라 어떤 전자부족 분자(루이스酸)의 반응도 필요로 하는 첨가반응속도를 지배하는 가장 어려운 반응이다.

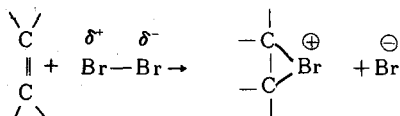
⑦ 3차 양이온은 2차 양이온보다 빨리 형성되고 2차 양이온은 1차 양이온보다 우선적으로 형성된다.

⑧ 양성자 또는 친전자성 시약이 수소원자가 이미 결합된 탄소에 첨가된다는 것은 ⑥과 ⑦의 직접적인 결과이다 (Markovnikov의 법칙). 즉 비대칭 이중결합에 HZ와 같은 비대칭 시약이 첨가될 때에는 수소 원자(또는 첨가되는 시약의 양성 부분)는 수소 원자가 많이 결합된 C 원자에 첨가된다는 것이다.

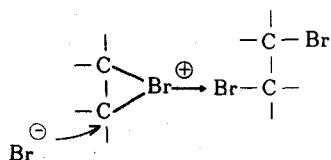
⑨ 카르보늄 이온은 転位반응(rearrangement)이 용이하다. 예로 3, 3-디메틸-1-부텐은 2-염화-3, 3-디메틸부탄 뿐만 아니라 2-염화-2, 3-디메틸부탄도 생성한다. 이와 같은 転位반응은 3차 양이온이 2차 양이온보다 더 안정(또한 더 반응적임)하기 때문에 일어날 수 있다.



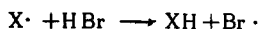
⑩ 할로젠 분자는 이중 결합의 電子場으로 인하여 편극화 된 다음, 보다 양성인 할로젠쪽이 알켄에 끌려 들어서 고리 할로늄(halonium) 이온(카르보늄이온을 형성하기 보다는)과 할라이드(halide) 이온을 형성한다.



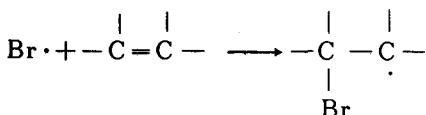
다음 2차 단계에서 할라이드 이온이 할로늄 이온을 공격하여 디할라이드를 생성한다.



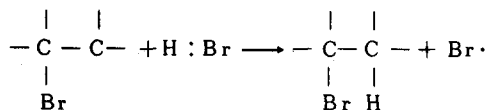
⑪ 많은 알켄 반응들이 자유 라디칼을 포함한다(⑤ 참조). 예로써 과산화물의 분해로 생성된 자유 라디칼은 HBr과 반응하여 브롬 라디칼을 형성할 것이고



Br·은 또 새로운 라디칼을 형성하기 위해서 이중 결합과 반응할 것이고



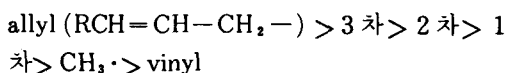
이것이 다음에는 HBr과 반응한다.



카르보늄이온과 마찬가지로 3차 라디칼 > 2차 라디칼 > 1차 라디칼의 순서로 그 형성속도가 빠르다는 것은 흥미롭다. 그러나 이 때 수소 원자에 첨가되는 것이 자유 라디칼이기 때문에 그 후의 수소는 가장 적은 수소 원자가 결합된 탄소에 첨가된다(즉 반마르코브니코브 첨가과정, anti-Markovnikov addition).

⑫ 이중 결합 탄소에 결합된 수소 원자(예, 비닐형 수소, CH₂=CH-)는 떼어내기가 어려운

반면에 이중 결합의 인접 탄소 원자에 결합된 수소(예, 알릴형 수소)는 떼어내기가 매우 쉽다. 결과적으로 알릴기는 가장 반응적이다. 탄소 원자로 부터 수소를 떼어내기 쉬운 순서(生成基의 안정성과 반응성)는 다음과 같다.



2. 1 디엔 중합체의 반응성에 대한 일반적인 聯關

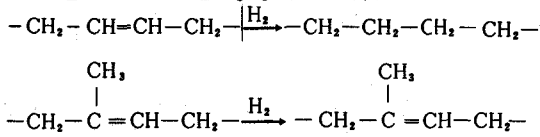
1, 4-polyisoprene은 이중 결합에 2차 탄소가 결합되어 있기 때문에 일반적으로 1, 4-polybutadiene 보다는 자유 라디칼기 또는 카르보늄이온에 대한 반응성이 더 크다. 이중 결합과 연관되는 전형적인 첨가 반응, 즉 수소화, 할로젠화, 할로젠화수소 첨가 및 이성질화는 디엔중합체에도 적용되므로 결과적으로 디엔중합체는 최초의 cis- trans- 비에 관계없이 같은 구조를 가질 것이라고 생각되었었다. 한편 anti-Markovnikov 첨가 반응을 나타내는 디엔 고무의 여러 반응들, 즉 과산화물과 UV光 존재에서의 반응성 증가, 그리고 하이드로퀴논과 같은 화학약품이나 산소에 의한 반응성 억제제는 일반적으로 자유 라디칼 메카니즘이 작용된다는 것을 지적하는 것이다. 자유 라디칼적 메카니즘이 아니라는 확신은 쉬운 일이 아니다. 한때는 이온적 메카니즘이라고 생각된 많은 반응들도 중합반응을 개시시키는 방법, 마르코니코브 첨가반응, 그리고 중합 반응의 동역학적 분석 등에 의한 많은 지식으로부터 자유 라디칼 메카니즘임이 지적되었다.

그 반응이 사슬을 따라 이중 결합의 반응이 어떻게 쏠리는가를 확인할 수 있는 가능성도 重水素置換化合物의 사용과 그 스펙트럼의 연구, 그리고 확신은 적지만 모델 화합물의 사용으로 인하여 널리 검토될 수 있다.

3. 水素化 반응 (수소첨가)

Diene고무의 水素化反應(hydrogenation)은 원리적으로는 가장 간단한 반응이다. polybut-

adiene의 완전 수소화는 폴리이틸렌의 구조를 형성하고 polyisoprene의 수소화는 에틸렌-프로필렌 共重合체를 형성하게 된다.



實際로 수소화는 1.에서 언급한 하나 또는 그 이상의 副反應이 수반된다. 이러한 부반응에 대한 연구는 1869년 Berthelot¹⁾가 최초로 試圖한 후 줄곧 많은 발표가 계속되었으며 몇々 독창적인 연구로 이론적 함축성이 아주 흥미로운 것도 있으며 최근에는 상업적 응용가능성에 매우 관심이 집중되어 왔다.

天然고무에 hydroiodic acid (HI)를 사용한 Berthelot¹⁾ 실험 결과에서 生成된 액체는 오늘날에 와서야 상당한 分裂化(degradation)가 일어난 것으로 인식되었다. Pummerer²⁾는 platinum black (白金의 微粒粉으로 黑色이지만 비비면 金屬光澤을 내며 H₂, O₂ 등을 흡장하는 성질로 산화·환원 촉매로 사용된다)을 촉매로 하여 수소를 통과시켜 部分的인 水素添加를 이루었지만 完全한 水素添加는 Staudinger⁴⁾가 270°C에서 백금/니켈 촉매 하에서 100 기압의 수소를 통과시켜 수행하였다. 이 反証은 비록 環化와 熱分解가 수반되지만 천연고무가 二重結合과 연관된 dimethyl octadiene 분자의 集合體라는 Harries⁵⁾의 理論을 反證하는 데는 중요한 역할을 하였다. 수소첨가된 生成物은 二重結合이 없어졌음에도 불구하고 強度와 粘着力을 여전히 保有한다는 사실은 천연고무가 高分子物質이라는 개념을 갖던 당시의 化學者에게는 이해하기가 어려운 것이었다.

그후 Farmer와 Sutton (미발표, Farmer⁶⁾에 의하여 요약됨)은 니켈을 촉매로 하고 산소가 없는 환경에서 170~190°C에서 천연고무에 수소첨가하면 분자량이 150,000인 生成物이 얻어진다고 했다. 合成 diene 重合體가 出現되자 水素添加 反應에 대한 再考察로 촉매계를 다음 4 가지로 분류시켰다.⁷⁾ 即,

① 金屬 및 金屬支持 촉매類

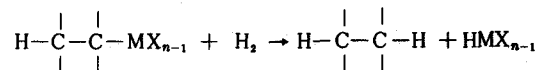
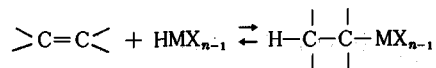
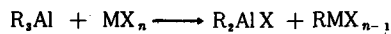
② 貴金屬 촉매類

③ 有機金屬系 촉매類

④ Diimide 發生劑

金屬支持촉매 中 니켈산화물을 電解式으로 鈣 조토에 含漬시키고 이것을 질소 하에서 360°C, 4 시간 동안 加熱環元시켜 얻은 촉매가 아주 좋은 결과로서 니켈/重合體의 比를 0.1로 하였을 때 polybutadiene - methyl cyclohexane 용액을 수소첨가하면 初期 不飽和度의 4%만 二重結合으로 남는 결과를 나타냈고 貴金屬 촉매는 Staudinger가 처음 연구한 이래로 계속 그 특성이 인정되고 있으며 calcium carbonate/palladium系 촉매를 사용하여 室溫과 大氣壓下에서 polybutadiene을 수소첨가하면 殘存 不飽和度를 2%로 감소시킬 수 있다는 보고도 있다.⁹⁾

Diisobutyl aluminium hydride를 사용한 1, 2-polybutadiene의 非觸媒 수소첨가도 보고 (Natta)¹⁰⁾ 되어 있으나 더욱 흥미로운 것은 본질적으로 단순한 알켄에 대하여 묘사된¹¹⁾ 천이 금속화합물과 유기금속화합물과의 錯物에 기초를 둔 촉매제에서 나타난바 그러한 촉매제에 대한 단순한 mechanism은 아래와 같이 제시되고 있다.

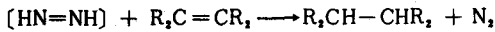
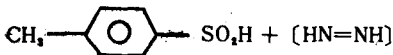
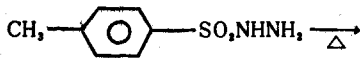


이 기술은 polybutadiene과 polyisoprene에 응용되어 왔다. 한 예 (Falk, 1971)¹²⁾로 Al : Co 比가 3.4 : 1인 triethyl aluminum과 Co (II) 2-ethyl hexanoate의 錯體를 촉매로 하고 cyclohexane에 용해시킨 重合體에 수소를 3.5kg/cm²의 기압으로 통과시키면서 50°C로 유지시킨다. 이 때 重合體의 構造變化(수소첨가 과정)는 IR 측정으로 추정한다. 반응시간 1 시간 후에는 polybutadiene은 100% 수소첨가

가 일어나고 polyisoprene은 0% 수소첨가가 일어났다. 또 Al : Co의 비율 3.25 : 1로 변경시키면 반응시간 10分 후에는 polybutadiene은 100% 수소첨가가 일어나고 polyisoprene은 68%의 수소첨가가 일어났다. 이것은 촉매의 反應選擇性的 정도를 나타내는 것이다. 이와 비슷한 반응선택성의 차이는 isoprene과 butadiene의 共重合(block과 random)에서도 보고되었고 n-butyl lithium과 Co(II) 2-ethyl hexanoate의 錯體를 촉매로 사용한 실험에서도 비슷한 결과가 있었다.

최근에는 알켄의 水素化에 일시적으로만 존재하는 diimide를 활용하는 방법이 증가되고 diene重合체에도 응용되었다(Harwood et al., 1973¹³, Mango and Lenz, 1973¹⁴).

전형적인 반응으로 diglyme과 같은 용매 中의 重合체 농축액을 과량의 p-toluene sulphonyl hydrazide와 같이 가열하면 다음 반응식과 같이 中間生成物 diimide가 생성되고 다시 알켄과 반응하여 알켄에 수소가 첨가된다.



어떤 양호한 조건하에서는 polybutadiene, polyisoprene, SBR 中の random 또는 block 단위의 butadiene은 거의 전부가 수소화되었고 methyl rubber (polymethyl butadiene)는 약 62.5%가 수소화되었다. high trans, high cis 및 high vinyl 함유 polybutadiene에서 cis와 trans-polybutadiene은 위와 거의 같은 속도로 수소화되지만 vinyl基는 이들보다 더 빨리 수소화된다. 이에 대하여 Harwood¹³ 등은 어떤 hydrazide fragment들이 어떤 副反應을 거쳐 重合체에 부착된다고 한다.

Diene 重合체의 수소화에 대한 Mango와 Lenz¹⁴가 보고한 위의 “diimide과정”으로 인하여 cis-1,4-polyisoprene의 분해과정이 나타나지 않는다고 했음에도 불구하고 많은 보고서들에서 主過程을 이룰지도 모르는 分裂과 環化에 대해서는 아무런 논평이 없다. 또 수소화 반응의 정도를 표현하는 방법에도 논란이 있다. 많은 diene 중합체에서 화학적 분석방법으로는 理論 不飽和度值의 85~95%만을 나타낸다. 실험적으로 이론적 불포화도에 대해 80%가 포화되었다는 실험결과치가 나타난다면 殘余불포화에 대해서는 상당한 불확실성이 있는 것이다. 共重合체의 경우 특정 불포화값은 특정한 것이 아니고 인용된 불포화%가 단지 butadiene 단위에만 관한 것이냐 또는 전체 아니면 單位體 단위의 比, 어느것에 근거를 둔 것인지? 그 情報가 필요한 것이다.

화학적 방법으로 측정된 “요오드 수”는 무게 퍼센트로서 실제로 많이 이용되는 방법이다. 여기서 요오드 당량은 二重結合된 탄소 원자의 중량을 나타내기 위해 분자량 26의 이중결합 당량으로 변환시킨다. 그리고 이것이 C=C의 무게 퍼센트를 나타내기 위해 原시료의 무게로 나눈다. —이론적 불포화도와는 무관한 값이다—.

최근 Mango¹⁴는 수소화 %값은 IR 측정값이 화학적 분석 결과치 보다 높다고 지적했다. 앞으로 수소첨가반응을 달리하고 또 다른 분석기술을 적용하여 얻은 수소화 %값과 비교하는 발전적인 방법이 진행되어야 할 것이다.

重合체의 구조가 반응에 영향을 미치는 것은 사실이다. polybutadiene에서 니켈/규조도 또는 diimide 발생系 어떤 촉매이든 1,2-附加로 생기는 vinyl基는 trans-1,4-基보다 수소첨가가 잘 된다.

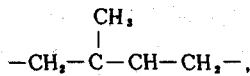
최종 생성물의 성질은 초기 重合체의 구조에도 의존된다. 그러므로 수소첨가 후에 ethyl side group을 가지게 될 high vinyl polybutadiene은 결정화되지 않고 고무狀 탄성을 유지한다. vinyl 함량이 줄어들므로 예상될 수 있는 것처럼 高密度 polyethylene과 더욱 흡사하게 linear high cis-1,4-polybutadiene은 結晶性

으로 됨과 동시에 수소화된 생성물은 더욱 저밀도 PE이 된다.

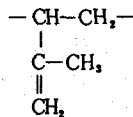
최종 생성물이 polybutadiene의 경우에서처럼 ethylene의 直接 高分子化로 제조할 수 있으므로 완전한 수소화는 실용적 가치가 거의 없다. 부분적으로 수소화시키면 잔유 불포화로 인하여 架橋反應은 여전히 가능하다. 따라서 고무와 금속의 접착제등 다양한 응용에 관심이 크다.

4. 할로겐화수소첨가 반응 (Hydrohalogenation)

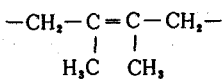
1900년 Weber¹⁵⁾는 鹽酸고무(rubber hydrochloride)로 널리 알려진 천연고무 유도체를 생산하기 위해 천연고무의 클로로포름 용액에 염화수소를 통과시키면 천연고무의 異性體인 合成 1,4- 및 3,4-polyisoprene과 poly-1,4-dimethyl butadiene(아래의 a, b, c)에는 염산이 쉽게 첨가되고 1,2-polyisoprene과 1,2- 및 1,4-polybutadiene(아래의 d, e, f)에는 상대적으로 염산의 첨가반응성이 없다.



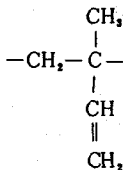
(a)



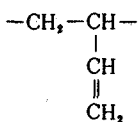
(b)



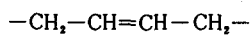
(c)



(d)

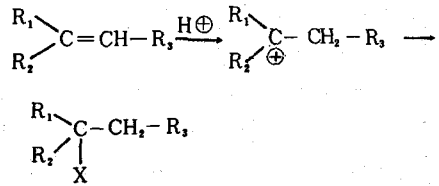


(e)

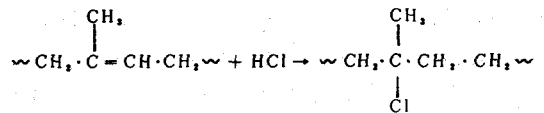


(f)

이러한 결과는 親電子性 공격이 용이한 olefin의 分枝化에 基底된 결과이다.

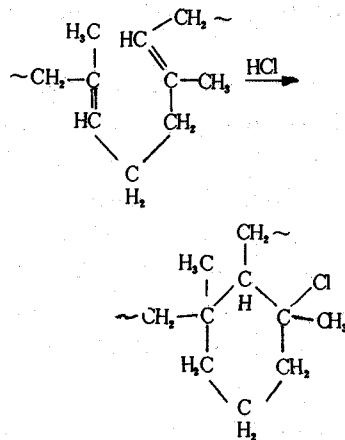


이러한 첨가반응은 Markovnikov의 법칙에 따르는 것이며 이러한 첨가반응의 양식에 대한 증거는 cis-1,4-polyisoprene의 경우 염소가 t-탄소 원자에 첨가되어 있음을 X線分析(Bunn과 Garner, 1942)¹⁶⁾으로 증명되었고 Salomon¹⁷⁾의 연구결과가 아래의 C-Cl 결합의 화학적반응성이 3차 탄소원자의 반응성과 일치한다는 것이 증명되었다.



천연고무의 염화수소반응(hydrochlorination)은 완전한 반응(예로 33.5%, 이론치 33.9%)의 이론 염소 함량보다 약간 적은(28~32%) 鹽酸고무가 생성되는 것이 일반적이다.

NMR 연구결과(Golub와 Heller, 1964)¹⁸⁾는 천연고무의 할로겐화수소반응 과정에서 어떤 環化반응이 일어난다는 것을 밝혔다.



더욱 잘 알려진 염소포합중합체인 polyvinyl-chloride, 염산화천연고무는 熱과 빛에 대한 안정성이 약하여 脫鹽酸化가 일어나므로 이를 방지하기 위하여 商業的 生産品에는 熱安定劑와 UV-흡수제가 사용된다. 또 脫鹽酸化된 천연고무는 천연고무 본래의 불포화도를 가지지만 다른 형태의 이중결합을 가진 것도 발표되었다.²⁰

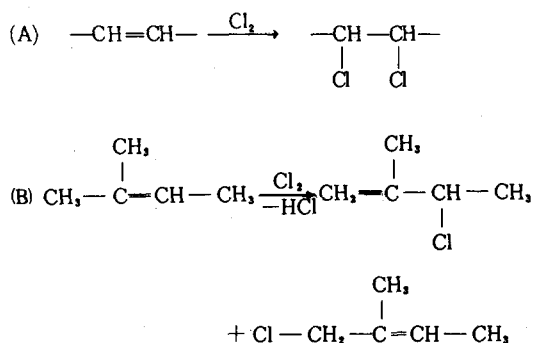
1926년에 Staudinger와 Widmer가 鹽酸化 천연고무에 아연가루와 함께 염산의 존재 하에서 脫鹽酸化시켜 4개의 isoprene 단위마다 1개의 二重結合을 가지는 重合體를 만들고져 하였는데 環化된 생성물(環化고무와 혼동해서는 안됨)이 형성된 것으로 알려졌다.

鹽酸化SBR은 壓力下에서 반응시켜 제조되었고 cis-polyisoprene의 鹽酸化고무보다 안정성이 더 좋다고 주장하였다. (Salomon나 Koningsberger, 1958)²¹

Cis- 및 trans-polyisoprene의 hydrobromide도 이루어졌지만 그들의 구조는 확실하지 않다. 상업적인 규모의 鹽酸化NR은 NR 용액이나 陽荷電(酸性)된 latex로 제조되며 高結晶性重合體이며 강한 半彈性物質로서 film(例, Pliofilm)이나 고무와 금속의 접착제(例, Ty-ply)로서 시판된다.

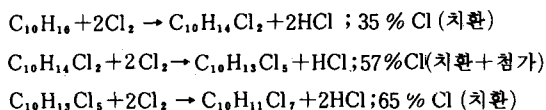
5. 할로겐화반응(Halogenation)

할로겐화수소첨가 반응에서 diene polymer의 할로겐화에 대한 이론적 고찰로 할로겐인 염소를 천연고무에 부가시켜 鹽酸化NR고무(=鹽酸化고무)와 같이 그 유도체는 상업적으로 가치있는 것이다. 천연고무와 염소와의 반응은 복잡하다. 천연고무가 완전하게 염소화될 경우 단 하나의 부가반응만이 일어난다면 염소함량이 51%인데 비하여 실제로는 약 65%의 염소를 함유한다. 이것은 다시 약간의 치환반응이 일어나기 때문이다. 이에관하여 직선형 알켄에서는 염소의 첨가생성물(A)이 우세할지라도 二重結合部位에 分枝가 있는 알켄은 예를들면 2-methyl-2-butene(B)에서처럼 알릴치환이 우세하기 때문에 전혀 놀라운 일은 아니다.

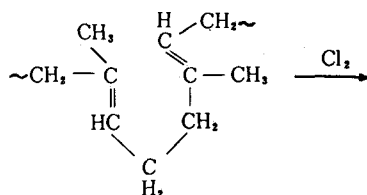


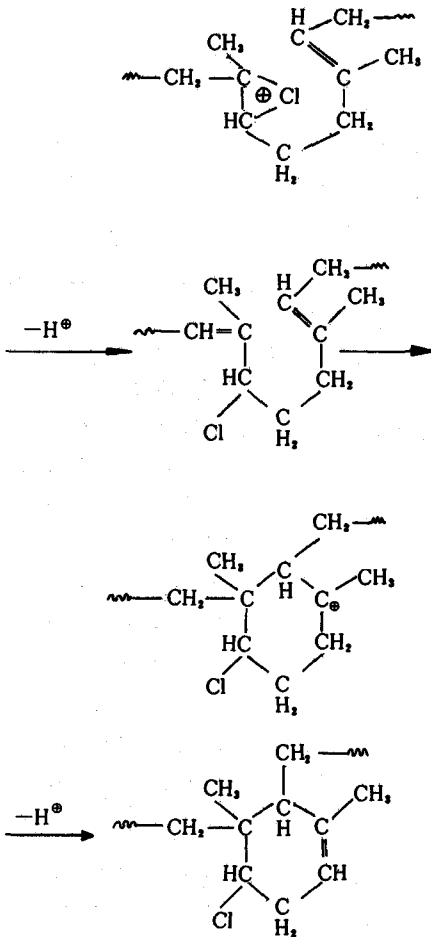
할로겐화 천연고무의 실험식은 $\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_{3.5}$ 이다. 이 뜻은 1개의 isoprene 단위에 2 이상의 염소화반응이 포화되었음을 강력히 시사하고 있으며 그 생성물이 용해성인기에 架橋反應보다는 環化反應이 우세하다는 것을 뜻한다.

Bromfield²²는 자유라디칼 형태가 아닐 것으로 짐작되어지는 반응 속도에 빛, 산소, 과산화물이 영향을 미치지 못함을 보여주었다. 그는 경험적으로 다음 3 단계로 일어나는 반응을 나타냈다.

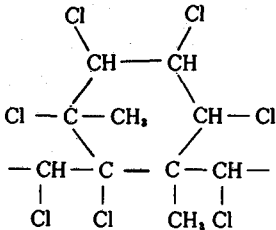


처음 단계에서 염소 한 분자가 흡수 될 때마다 염산 한분자가 유리되고 고무의 불포화도가 강하되었다는 것을 보여준다. 또 단순한 치환 반응은 불포화도를 감소시키지 않아야하기 때문에 이것은 적어도 環化와 같이 어떤 再配列이 일어나고 있다는 것을 암시한다. 그러한 環化 mechanism을 다음과 같이 제시하였다 (Makowski, 1969,⁵² Bloomfield, 1944²³에 근거됨)





鹼素化NR의 최종구조는 알려지지 않고있지만 제시된 한 구조는 다음과 같다.



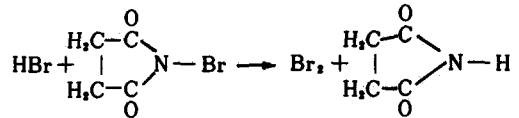
이 구조는 알려진 실험실적 구조와 일치하고 보고서에서도 어떤 복잡한 재배열없이 직접 첨가와 치환반응으로 유도될 수 있다.

鹼素化NR는 耐化學藥品性和 耐熱性を 요구하는 表面코팅에 널리 이용되어왔다. (例, A-

lloprene-I Cl),

Polyisoprene의 브롬화는 鹼素化보다 덜 복잡하다. 온도 범위 0~40°C에서 콜로포름에 용해된 고무 용액에 브롬을 통과시킨다면 약간의 치환이 일어날지라도 주반응은 첨가반응이며 그 실험식은 $(C_5H_8Br_2)_n$ 로서 염소화mechanism보다 간단하다.²¹⁾

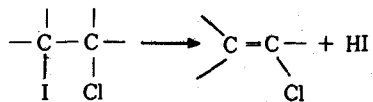
시약은 알켄의 알릴 위치를 브롬화시키는 특별한 목적에 사용되며 일정한 저농도의 브롬용액이 적용된다. 브롬화반응 중 HBr분자가 생성되는 것처럼 N-bromosuccinimide는 브롬분자를 생성시키며 치환된다.



천연고무의 브롬화는 알릴위치가 치환된 생성물로 자유라디칼 중간체를 거쳐 진행된다. 이때 부반응은 環化²²⁾ 및 架橋反應²³⁾을 유발한다.

천연고무(guttaperch 포함)의 확인 방법은 IR 분석이 實現되기 전에는 Weber¹⁵⁾의 브롬화반응으로 확인되었다. 고무를 브롬과 반응시키고 사염화탄소 속에서 폐쇄용액과 처리하면 dibromide가 형성된다. 이 혼합물을 서서히 가열하면 殘渣가 보라색으로 착색된다. 이 시험방법은 합성 polyisoprene과 butyl rubber에도 陽性反應이다.

分析만을 목적으로한다면 二重結合에 대한 정량적인 첨가반응은 iodine monochloride (ClI, Wijs chloride)가 bromine보다 용이하며 iodine monochloride가 불포화도의 평가에 널리 사용되어 왔다. 그런데 Lee(1948)²⁴⁾ 등은 천연고무의 할로젠화반응에는 적은 양이지만 치환과 분열이 일어난다고 했고



Makowski²⁵⁾은 emulsion과 sodium polyisoprene과의 할로젠화 반응에서는 이러한 분열이

더욱 많이 일어난다는 것을 주장하였다.

Polybutadiene의 할로젠화는 특히는 많지만 이론적 연구는 별로 없다. 염소화 SBR와 염소화 NR의 성질을 비교한 보도도 있다. 또 브롬으로 cis-1,4-polybutadiene을 브롬화하면 정량적으로 첨가되고 環化反應도 없다.

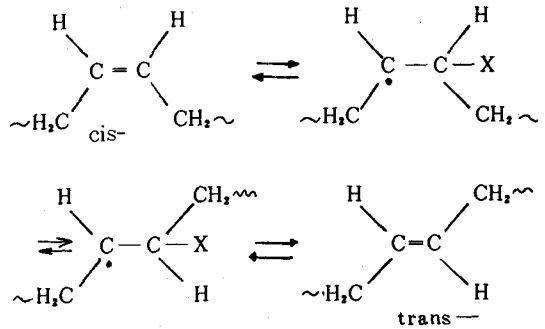
6. Cis/trans 異性質化反應

1,4-polydiene 고무는 100% cis구조의 천연 고무에서 부터 99% 이상의 trans 구조인 polybutadiene까지 다양한 cis/trans 비를 갖는다. 1950년대 말에 이미 형성된 重合體의 cis/trans 비를 화학적 처리방법으로 變化시킬 수 있음을 알았다. 특히 NR는 異性質化反應으로 흥미로운 特性을 가진 生成物로 變化된다.

6.1. Polybutadiene의 異性質化反應

Cis-/trans-異性質化는 大部分의 diene系 重合體의 誘導體와는 달리 polyisoprene보다도 polybutadiene에서 먼저 이루어진 것²⁵⁾으로서 有機브롬化合物 또는 mercaptan과 같은 적당한 減光劑의 존재하에서 high cis- 또는 high trans-polybutadiene의 벤젠 용액에 UV를 照射하면 cis-/trans-平衡비가 20/80인 重合體가 生成되며(이것은 1962년에 Goloub에 의해 고정된 값이다²⁶⁾) γ 線을 照射하여도 비슷한 결과를 얻는다.

異性質化mechanism은 단순한 알켄에서와 비슷한 것으로 polybutadiene(cis- 또는 trans-)의 자유회전성 사슬과 有機브롬化合物 또는 mercaptan增減劑가 光 또는 放射線 分解로 生成되는 bromine 또는 thiyl radical(X·)과의 사이에 자유라디칼 사슬 반응이 일어난다. 첨가된 라디칼 X·가 離脫할 때는 二重結合은 열역학적으로 더욱 안정한 구조로 再配列된다. 따라서 단순한 알켄과는 달리 할로젠 中에서 bromide만이 polybutadiene에 유효한 것이다.



異性質化는 용액이나 고체 어느상태에서나 增減劑(Golub, 1969)²⁶⁾가 없이도 이루어질 수 있는데 이 때는 環化나 架橋反應과 같은 중요한 副反應에 의해서 이루어진다.

Polybutadiene을 黃存在下에서 140~160°C로 가열하면 어떤 이성질화가 일어난다는 관찰은 전통적인 加黃(架橋)反應이다. (例, Bishop, 1961,²⁷⁾ Bliemel, 1964²⁸⁾). 97% cis- 重合體를 80分間 加黃反應할 경우, 黃이 4phr일 때는 cis-含量 5%로, 黃이 1phr일 때는 cis-含量 2%로, 黃이 0.5phr일 때는 cis-含量 1%로 감소된다고 보고 됐다(Madge, 1962).²⁹⁾ 또 cis-含量이 5%로 감소하면 인장강도는 상당히 저하되지만 cis-/trans-비가 다른 polybutadiene과의 比較에서는 주의가 요구된다고 했다. 即 만약 cis-重合體의 生成이 많고 trans-함량의 변화가 적다하더라도 1,2-함량의 증가가 가끔은 trans-함량의 증가로 나타난다. cis/trans-비에 영향을 미치는 것은 vinyl함량의 변화에 기인되는 결과임은 고무학회지³⁰⁾에서 이미 설명하였다.

黃으로 유도되는 polybutadiene의 cis-/trans-異性質化 mechanism에는

① persulphenium ion 理論

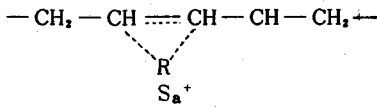
② π -complex理論 등 2가지로 제시되고 있다.

Persulphenium ion 理論에 의한 mechanism은 아래의 순서로 진행된다고 한다.

① polysulphide 'R-Sa-Sb-R'의 生成(R; 알킬 또는 알케닐基)

② polysulphide의 불균형 分裂(heterolysis)로 인한 persulphenium ion (RSa⁺)의 生成

③ 二重結合에 ion첨가(transitory 구조 형성)

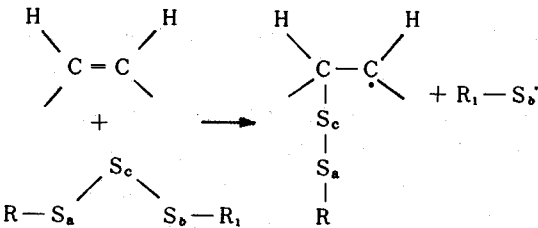


④ 보다 安定한 trans-form을 형성한 다음에 일어나는 ion의 분리

π -complex 理論에 의한 mechanism은 아래의 순서로 진행된다고 한다.

① Polysulphide R-S_a-S_c-S_b-R₁ 또는 S_b고리의 생성

② 二重結合과 황 원자(S_c)의 複合體化 및 라디칼 형성



③ R-S_a-S_c-基의 分열(persulphurium ion說)로 보다 安定한 trans-form으로 형성.

重水素化置換 polybutadiene에 대한 연구로 異性質化는 같은 탄소雙의 二重結合 위치에서 다시 형성되는 것이지 二重結合의 위치 移動에 의하여 이루어지지 않는다는 것을 매우 精確하게 究明하였다.

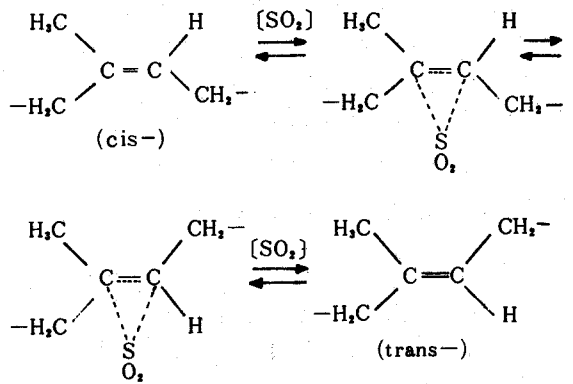
6.2 Polyisoprene의 異性質化

1, 4-polyisoprene의 -cis-/trans- 異性質化는 각각 다른 목적의 연구과정에서 이루어 졌다.即 1959년경 英國에서는 Cunneen과 그의 공동연구자들이 천연고무의 主사슬에 適當한 側基를 附加하므로써 重合體의 正規構造가 파괴되어 低温結晶化를 阻止시키는 방법을 연구하는 과정에서, 또 美國에서는 Golub가 polybutadiene에 대한 그의 연구를 확장하고 있는 동안에 각각 이루어 졌다.

이들 연구의 결과로 셀레늄, 이산화황, butadiene sulphone 등 다양한 화학약품이 異性質化에 効果적인 것으로 발견되었다.

셀레늄(Se)은 용액에서만 작용할 수 있고 異性質化 과정에서 사슬의 分열이 일어나므로 성공적이라고 할 수 없다. 또 이산화황은 靑은 고무막을 침투할 수 있어 용액속에서 반응시킬 필요도 없다. 또 butadiene sulphone은 2 roll mill로 고무에 첨가될 수 있고 加熱로 異性質化가 일어나기 때문에 더욱 실용적인 것이다(butadiene sulphone에는 이산화황이 함유되어 있으므로).

이산화황과의 반응은 자유라디칼의 존재에는 둔감하므로 다음 mechanism으로 진행되는 것으로 본다.



異性質化는 cis-와 trans- polyisoprene 어느것에서나 일어날 수 있고 약 45%의 平衡 cis 함량에 도달된다. 이것은 모형화합물에서나 重水素置換 polyisoprene에 대한 연구로 polybutadiene에서와 같이 그 異性質化가 二重結合의 위치가 이동하므로써 이루어지지 않는다는 것을 밝혔다.

Cis-/trans- 異性質化는 NMR spectrum 으로 定量된다(例로 Golub, 1962).²⁰ 그림 1에 천연 고무(hevea), 무정형성 balata(guttapercha)와 유사한 천연 trans- 1, 4-polyisoprene)과 異性質化 polyisoprene 고무들, 그림 2에 天然 및 合成 polyisoprene과의 차이를 나타내는 NMR spectrum을 나타냈다.

그림 1 및 2에서 각 peak의 특성은 다음과 같다.

8.40 τ : $\text{---C}(\text{CH}_3)=\text{CH---}$; trans-形 二重結合의 메틸基의 양성자

8.33 τ : $\text{---C}(\text{CH}_3)=\text{CH---}$; cis-形 二重結合의

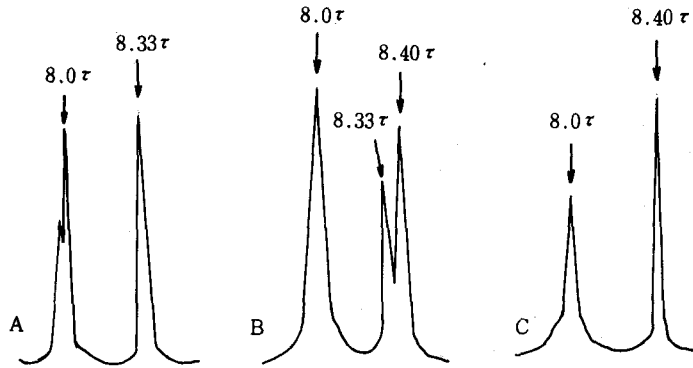


그림 1. NMR spectrum at 100 Mc²⁶⁾
A: hevea B: balata C: 異性質化 polyisoprene

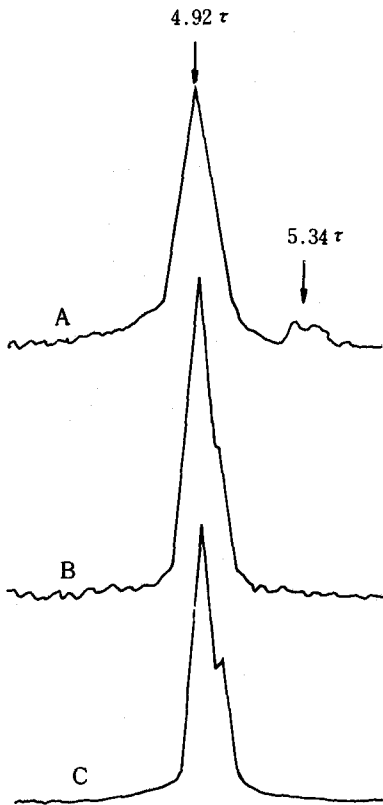


그림 2. NMR spectrum at 100 Mc
in the olefinic proton region.²⁹⁾
A: synthetic cis form.
B: hevea.
C: balata.

메틸기의 양성자

8.00τ : $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$; 메틸렌
기의 양성자

5.35τ : $>\text{C}=\text{CH}_2$

4.92τ : $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$

異性質化의 정도는 IR의 변화로 판정할 수 있으나 꽤 민감하여 NMR로 얻어진 확실한 결과와는 그 해석에 약간의 불확정설이 있다. 부분적으로 異性質화된 천연고무는 일반적인 천연고무(가황된 상태에서 비교되고 있음)로 경험할 수 있는 것보다 낮은 온도에서도 보다 좋은 고무狀 非結晶性物質(Curnen, 1963)³⁰⁾이므로 어느 정도 흥미를 끌어 왔다. 그러나 상업적으로는 油展 또는 可塑化된 고무 특히 polybutadiene이나 合成 polyisoprene과는 경쟁될 수 없었다.

7. 環化고무(Cyclized rubber)

天然고무의 環化反應은 1791年 Leonhardi가 NR을 황산 처리하면 딱딱해지고 부서지기 쉬워짐을 관찰한 것이 diene 重合體의 化學的|人造變化의 최초라고 증명하고 있다(Bedford와 Winkelmann, 1923)³¹⁾

좀 더 체계화된 실험이 진행된바 Harries (1919)³²⁾는 진한 황산을, Fisher (1927)³³⁾는 p-톨루엔/황산을, Bruson (1927)³⁴⁾은 stannic chloride (SnCl₄)를 각각 사용하였으며 수년 동안에는 RSO₂X형 촉매를 사용한 연구와 Lewis酸(Frie-

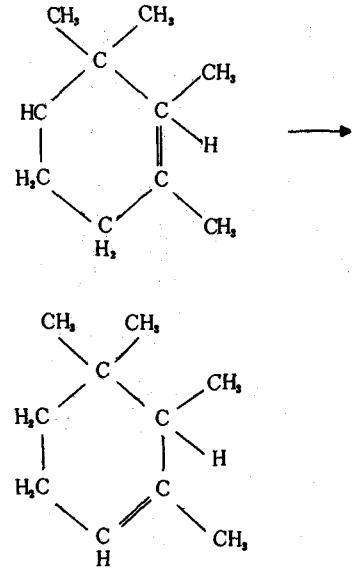
del Cratts 촉매나 chlorostannic酸등)을 사용한 연구 即 두 group 으로 연구되었으며 위의 두 group 의 生成物質은 근본적으로는 같다고 제의한 Davies와 Glazer (1955)²⁶⁾의 관점이 일반적으로 수긍되고 있다. (生成物質은 Staudinger와 Widmer²⁶⁾가 鹽酸고무 (natural rubber hydrochloride)의 脫水素할로겐화로 만든 흔히일컫는 “Cyclo-rubber”나 “Iso-rubber”와는 다른것 같다는 것이 명시되어야 할 것이다).

Diene重合體를 포함한 많은 다른 반응의 경우에서 처럼 環化過程에 있어서 1,4-polyisoprene은 二重結合의 활동성을 크게하는 methyl group으로 인하여 1,4-polybutadiene보다 더욱 반응적이다.

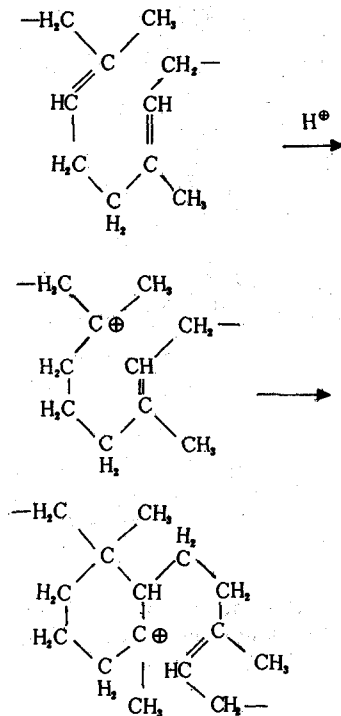
1,4-polyisoprene의 環化過程의 기본특성은 아래와 같이 요약된다.

- ① 生成物은 원래의 고무보다 非彈性的이다. 即 각 사슬은 柔軟性이 적다.
- ② 生成物은 1,4-polyisoprene에서와 같은 용해성이 잔존한다. 即 架橋가 일어나지 않는다.
- ③ 실험식은 반응길이에 관계없이 C₈H₈이다.
- ④ 不飽和點이 환원된다(한때는 원래의 不飽和度의 57%, 即 후에 Flory가 고찰한 어떤 理論予想值 57%에 일치된다고 믿었다. 그러나 그 후 불포화도가 17~20%로 더 낮게 환원된다고 보고되었다).
- ⑤ 반응의 開始는 이온적이다.
- ⑥ -C(CH₃)=CH-單位에서 나타나는 12 μ m 흡수띠는 環化反應되면 나타나지 않는다. 即 重水素置換重合體, polyisoprene-3-d가 環化되면 -C(CH₃)=CD-에서 나타나는 14.7 μ m 흡수띠가 나타나지 않는다. 이것은 最終構造에 존재하는 二重結合은 最初의 polyisoprene 구조에 존재하는 二重結合이 아니라는 것을 뜻한다.
- ⑦ trans-1,4-polyisoprene의 環化生成物은 cis-1,4-polyisoprene의 環化生成物과 同一하다.

위의 특성들은 環化過程으로 설명될 수 있다. isoprene의 二合體(dihydromyrcene)를 model로 사용한 Bloomfield²⁷⁾의 구조는 다음과 같다.



이것은 일반적으로 알려진 알켄의 반응과 같이 1,4-polyisoprene의 경우 開始反應으로 제안되고 있다.



이 단계에서는 두 反應이 가능하다.

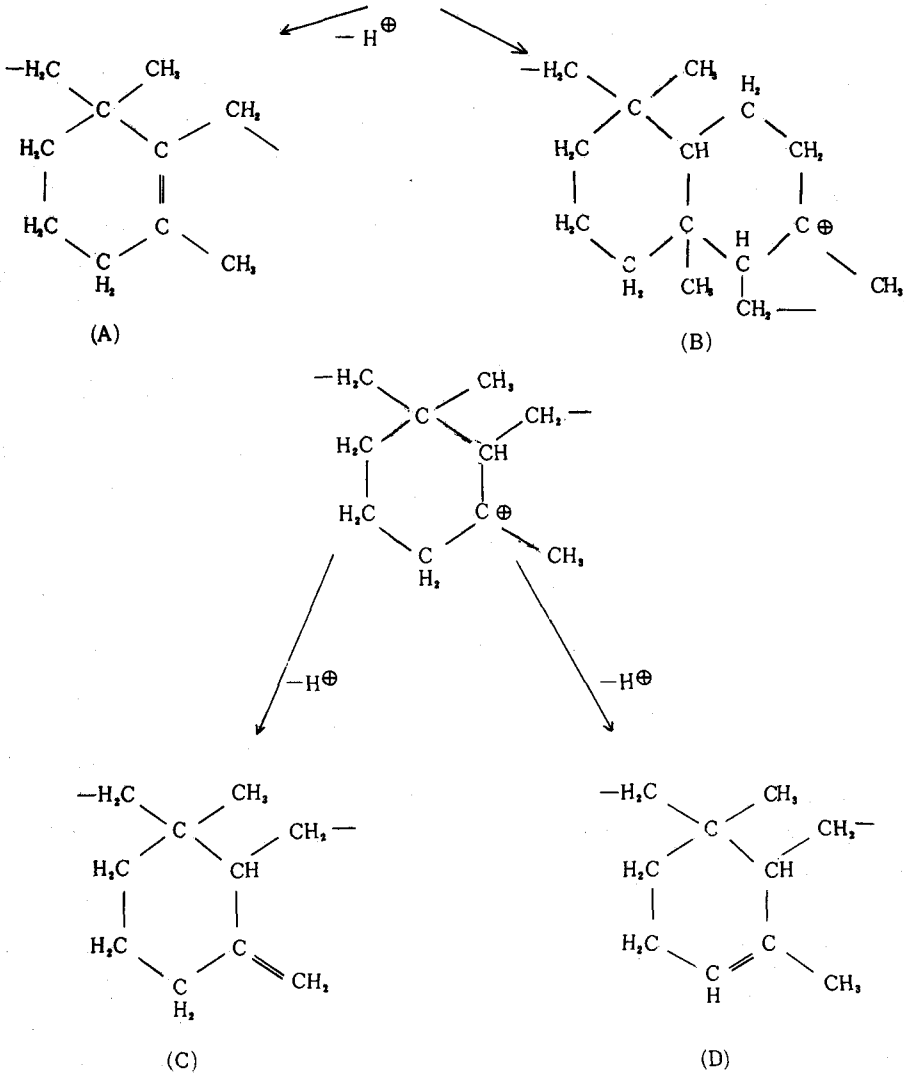
① dihydromyrcene의 경우에서와 같이 脫陽性
子化

② 2개가 인접된 環構造를 만드는 지속적인
반응

및 D)가 生成될 수도 있다.

아래의 生成物 中에서(A)는 4次置換, (D)는 3
次置換, (C)는 2次置換된 것이다.

Golub와 Heller³⁾는 IR 및 NMR 연구로 二重
結合의 3가지 형태의 相對的인 量은 4次>3次

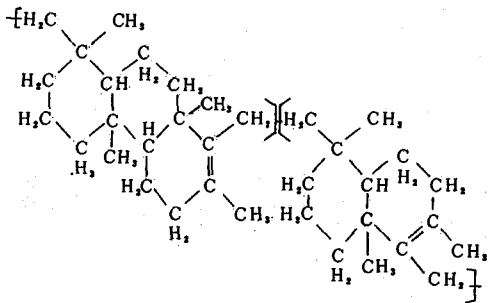


다시 말하면 위에서 (B)는 脫陽性子化反應을
하거나 더 지속적인 반응으로 3重環構造 등을
生成하거나 할 것이다. 또 脫陽性子化反應 過程
에서는 (A)와 二重結合의 置位가 다른 구조(C

> 2次置換의 順임을 보였고 또 전형적인 環化
고무에서 평균적으로 약 3개의 인접環構造가
脫陽性子化 以前에 형성되는 것을 보여줄 수 있
었다. 특히 NMR 연구에서 全陽性子の 數에 대

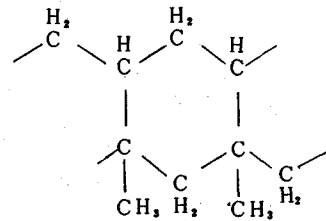
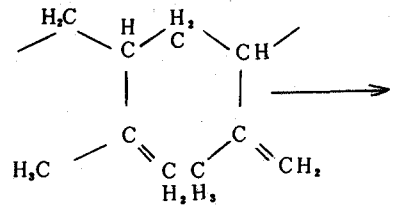
한 二重結合에 결합된 메틸基의 陽性子數(比)를 각각 측정가능하다는 것이 밝혀졌다. 이러한 陽性자의 比는 인접된 環構造의 數(環化度, Cyclicity)에 의존되고 따라서 그러한 이유로 cyclicity ratio (環化比, 環化率=degree of cyclicity)라 부르며 구조결정에 유용된다. 1環, 2環, 3環 또는 4環化合物등 重合體에 대한 環化率は 다음과 같다.

- 1環 (monocyclic) 0.19
 - 2環 (bicyclic) 0.25
 - 3環 (tricyclic) 0.281
 - 4環 (tetracyclic) 0.30
- 3環과 2環을 포함하는 전형적인 環化NR의 구조는 다음과 같다.



合成 polyisoprene의 경우 環化度は 반응조건에 좌우된다는 것이 발견되었다(Agnihotri, 1972)³⁷⁾. 한때는 環化고무는 사슬 中에서 임의대로 인접된 isoprene단위 1雙으로 環化된 1環構造(monocyclic)라고 생각되었고 따라서 동떨어진 isoprene단위(Widow)는 環構造 사이에 고립되어 있으리라고 믿어졌다. 이것은 重合體의 사슬에서 임의대로 인접된 그룹을 포함한 몇몇 반응에 적용될 수 있는 確率統計學에 기초를 둔 古典的計算에서 isoprene 단위의 13.5%가 "Widow"로 끝날 것이고 最終 不飽和는 最初 不飽和의 약 57%가 되어야 한다고 계산하였다(Flory, 1939)³⁸⁾. 이 숫자는 最終 不飽和로 발표된 資料와 일치되므로 生成物은 1環이라고 판단됐다. 그러나 不飽

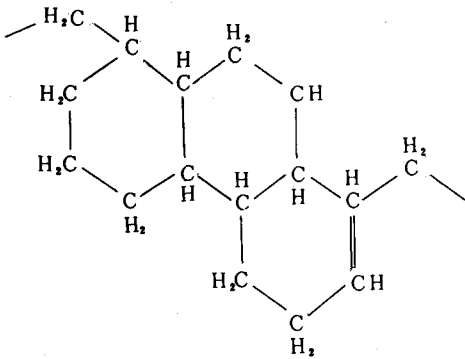
和에 관한 그 후의 資料와 NMR spectrum은 多環構造(polycyclic)로 밝혀지므로서 Flory의 計算은 環化 1,4-polyisoprene의 경우에는 적용될 수 없었다. 3,4-polyisoprene은 ladder polymer (付加 또는 縮合型 cyclohexane 環狀高分子로 double stand polymer 라고도 한다)³⁹⁾를 生成하는데 사용되어 왔다. 原料인 3,4-polyisoprene이나 最終 環化生成物은 어느것이나 고무로 간주될 수 없는 耐熱性樹脂이므로 여기서는 생략한다.



1,4-polybutadiene의 環化反應은 1,4-polyisoprene보다 더 어려워서 高温과 긴반응시간, 強力한 촉매계가 필요하다. 전형적인 合成反應은 鎊한 황산을 촉매로 사용하여 140°C에서 18시간이 소요된다.

Shelton과 Lee(1958)⁴⁰⁾는 不飽和 측정과 酸化分解 生成物의 검사로 環化 polybutadiene은 주로 3環構造이지만 1,2-重合으로 일어난 側鎖 vinyl基의 含存으로 인하여 相대한 架橋反應이 일어날 수 있다고 결론지었고 Kössler(1967)⁴¹⁾는 高度로 環化된 cis-와 trans-polybutadiene의 IR spectrum은 同一하고 처음 不飽和를 나타내는 spectrum 中의 모든 흡수띠가 環化되므로서 사실상 除去되었음을 보였다. 1,4-polybutadiene의 3環 環化構造의 가능성은 다음과 같다.

이 구조는 메틸基가 陽性자로 置換되었다는 점을 제외하고는 3環化 1,4-polyisoprene의 것과 동일하다.



環化SBR도 제조될 수 있지만 polybutadiene 처럼 격렬한 반응조건이 필요하며 環化천연고무의 성질과 유사하나 poilt plant단계 이외는 얻을 수 없었다.

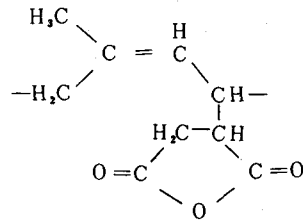
環化천연고무는 充塡物에 의한 밀도의 증가없이도 diene고무의 加黃體와 같은 용도로 얼마간 사용되어 왔다. 이러한 목적(stiffness)으로는 high styrene樹脂와 어느 정도 경쟁된다. 더군다나 오늘날에는 環化고무를 blend한 diene polymer, block copolymer형 high styrene 수지, 充塡物의 첨가없이도 stiff한 성질을 지닌 polyurethane등 數 많은 利用可能한 탄성체가 있다.

8. 말레인화 誘導體

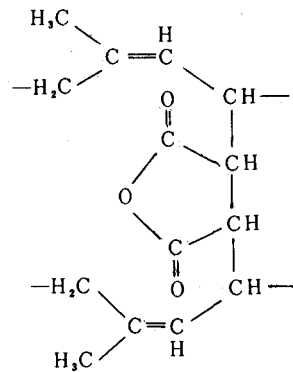
Diene 重合體 中の 많은 二重結合이 비록 共役 二重結合으로는 존재하지 않는다하더라도 간단한 共役diene과 無水말레인酸과 같은 活性化가 큰 不飽和化合物과의 사이에는 Diels-Alder 反應이 일어날 수 있다는 것이 의심의 여지가 없게 되자 diene 重合體와 無水말레인酸과의 反應이 처음으로 흥미가 촉진되었다.

1939年 Bacon과 Farmer⁴²⁾는 cis-1,4-polyisoprene (천연고무)과 무수말레인산과의 반응은 benzoyl peroxide로 촉진되고 無水物이 인접 二重結合(分子內反應)이나 인접하지 않은 二重結合(分子間反應)과 연결된다고 주장하였다. 또 反應溶媒속에 고무의 농도가 수% 이상이 되면 反應生成物은 gel化되어 不溶性物質로 된다는 것도 발견되었다.

그 후 Farmer^{43) 44)}는 cyclohexene-butylmaleate 系의 反應연구에서 그 前⁴²⁾에 주장했던 내용을 改正하여 allylic (α -methylene)탄소에서 반응이 더 잘 일어난다고 결론지었다. 이러한 관점은 polyisoprene과 無水말레인酸과의 反應에서 cis/trans-比의 變化나 不飽和의 감소가 없다는 IR 연구 결과로 지지되어 왔다. 그러므로 말레인화고무(maleated rubber)는 다음 구조라고 생각되었다.



付加된 말레인基



말레인 架橋結合

Azodiisobutyronitrile, chloro bromo dimethyl-hydantoin과 같은 peroxide를 촉매로 사용하면 반응은 촉진된다(Pinajzi, 1963)⁴⁵⁾. 이 뜻은 peroxide基를 포함한 특수 mechanism이라기 보다는 자유라디칼 mechanism반응이라는 것이다. 첨가반응

의 정도(isoprene 單位 100에 첨가된 무수말레인산 單位의 數로 표시)는 보통 25 이하이며 문제점으로 되고 gel化는 diethylamine과 같은 amine첨가로 gel化를 감소시킬 수 있다.

무수말레인산이 polyisoprene에 첨가되는 반응은 高温(c. 220°C)에서 진행되며 이 때 아주 다른 반응도 일어날 수 있음이 제안되었다 (Le Bras, 1964)⁴⁶.

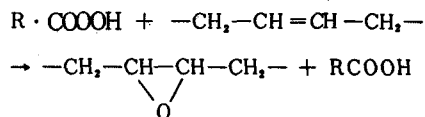
初期의 연구에서는 대부분이 용액 속에서 이루어졌으나 프랑스 연구자들에 의하여 無水말레인산을 2-roll mill 또는 Kneader와 같은 押出式混練機로 고무에 부가시키는 solid state 방법을 발전시켰으며 그 전형적인 반응은 200~250°C에서 8~15분이 소요된다.

말레인화 polybutadiene도 合成되었으나 gel 함량이 높은 경향이 있다.

수년동안 말레인화 polyisoprene의 加黃體가 일반적인 天然고무加黃體보다 耐溶劑性, 굴곡균열 저항성, 耐老化性이 우수하므로 흥미가 집중되어 왔다. 그러나 이러한 特性도 중요하지만 可塑化PVC, EVA, 고무狀 urethane 등의 重合體가 이미 개발되었기 때문에 말레인화고무는 상업적 必要性을 잃고 말았다.

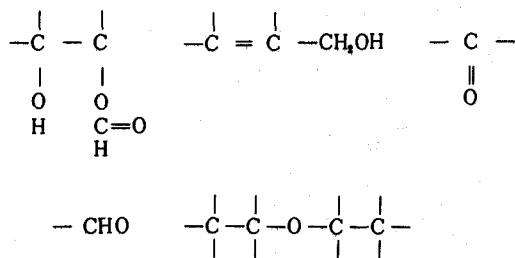
9. 에폭시화, 水酸化-에스테르화 및 水酸化-할로겐화 Diene 重合體

Polybutadiene을 過아세트酸으로 처리하면 에폭시화重合體가 生成된다. 그 전형적인 반응으로서는 톨루엔 용매 중에서 30°C, 4.5시간 반응시키면 약 6.6%의 oxirane형 酸素 ($H_2C \begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \text{---} \end{matrix} CH_2$) 이 즉 25%의 에폭시화된 重合體가 生成된다.



알킬置換 二重結合을 지닌 重合體(例, polyisoprene)는 에폭시화過程이 아주 빠르다. 그러나 매우 緊張상태의 에폭시環이 열리는 경향도 명백하다. 그러한 開環은 수소이온의 존재와 같은 반응온도로 촉진되며 開環결과로 다음 구조가

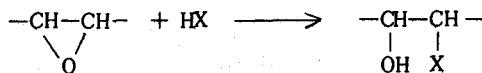
생성될 수 있다.



低分子량의 액상 polybutadiene은 有用한 에폭시化樹脂로 商品化되고 있는데 이樹脂는 epichlorohydrin으로 더 잘 알려진 에폭시化樹脂와 같은 방법으로 아민 또는 酸으로 架橋시킬 수 있다.

에폭시화된 polyisoprene이나 SBR도 生成되었다는 보고(Greenspan, 1964)⁴⁷도 있으나 活用法은 알려진 바 없다.

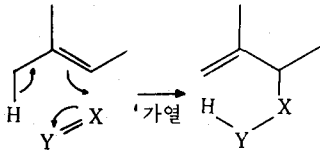
또 할로겐화 水素酸과 에폭시와의 용액반응으로 耐油性인 水酸化-할로겐화重合體인 에폭시化 diene彈性體를 제조하는 설명(US patent 3714 297, Ugire Kuhlmann)도 있다.



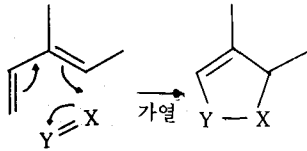
10. ENE와 1,3-dipolar 반응

최근 수년간 특히 말레이시아 고무생산연구협회(MRPRA, Malaysian Rubber Producers Research Association)에서 中間體로서 ion이나 radical 등 活性種을 포함하지 않은 分子間의 直接反應에 관심이 고조되어 왔다. 이러한 반응의 利點으로는 촉매가 舍여되지않고 예상적이고 효과적이며 圓滑한 방법으로 進行된다는 사실이다. 특히 흥미있는 반응은 폴리 3置換에틸렌으로도 생각할 수 있는 polyisoprene (천연고무)구조에 어떤 다른基를 도입시킨다는 수단으로서이다.

위와 같은 型의 反應例는 다음과 같이 進行되는 소위 "ENE"反應이다.

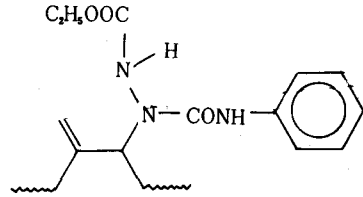
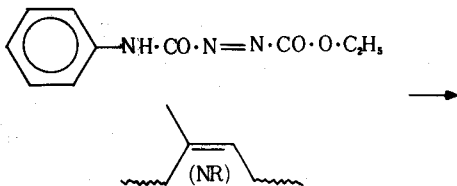


이것은 일반적으로 잘 알려진 Diels-Alder 반응과 매우 같은 類似性을 나타내고 있다.



두 반응의 類似性으로 인하여 Diels-Alder 반응에서 效果의인 親diene體 (dienophile)가 ENE合成에서는 좋은 受容體 (enophile)가 된다는 것은 놀라운 일은 아니지만 ENE合成의 경우 원자 Y는 수소와의 結合性이 좋아야 한다는 것은 주목할 일이다. 이와같은 방법으로 trialkyl ethylene 과 반응되는 물질 중에는 無水말레인酸, 아크릴로 니트릴, 아크릴酸, 이소시아네이트數가 있다. 原則的으로 NR와의 반응은 용액 중에서의 반응보다는 밀폐식혼합기에서의 塊狀反應으로 高温下에서 이루어질 수 있는 것이 용이하여야 한다. 앞에서 설명한 말레인화고무의 고온생성물이 이와같은 반응으로 생성된다는 것은 가능한 것이다.⁴⁶⁾

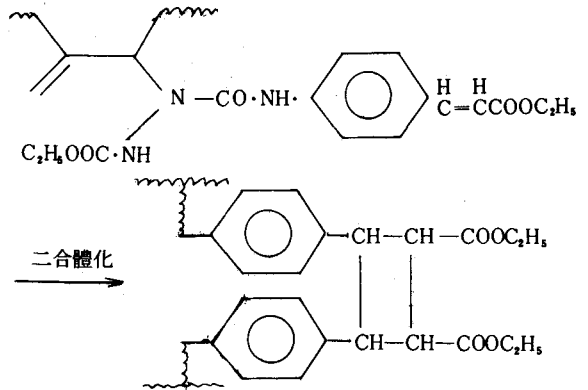
Azodicarboxylate를 사용한 NR의 架橋反應이 ENE형 反應으로 일어난다는 것이 밝혀졌고 또 다른 azo-ester가 NR와 ENE형 反應으로 고무分子속에 少量의 作用基로 도입되었다. ethyl-N-phenyl carbamoyl azoformate (ENPCAF) 및 그 유도체와 NR 間의 어떤 특정 반응에서 매우 極性이고 水素結合이 잘된 hydrazo-ester基가 roll에서 混練되는 동안에 NR에 빨리 附加된다고 했다. (Knight (1974)⁴⁶⁾, Barnard (1975)⁴⁷⁾).



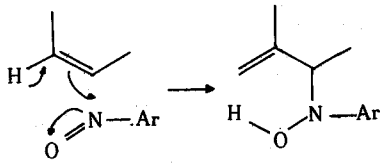
이렇게 하여 1%정도가 附加된 改質NR는 저장중의 硬化防止가 충분하며 보통의 加黃劑로도 加黃反應이 가능하며 그 加黃體는 더 높은 damping性 (Tg上昇), 低가스투과성, 炭化水素油에 대한 低팽윤성을 나타낸다.

NR을 光減光劑의 존재하에 cinnamate ester基를 포함한 ENPCAF형 물질로 처리하면 光二合體化反應(photodimerization)으로 고무가 架橋될 수 있다 (K. Dawes 未發表, Porter에 의하여 인용됨, 1977)⁵⁰⁾. 이 기술은 인쇄된 전자회로판의 蝕刻(etching)에 사용되는 photo-resist system을 발전시키는데 사용되었다.

ENPCAF형 구조 (例, SILCAF)에 trialkoxysilyl基를 도입시킨 것은 silica微粉이나 China clay와 같은 실리콘性物質과 NR와의 coupling劑로 생산되었고 일반적인 Silane coupling劑와 比較하면 여러가지 點에서 그 우수성이 나타났다 (Dawes와 Rowley, 1978)⁵⁰⁾.

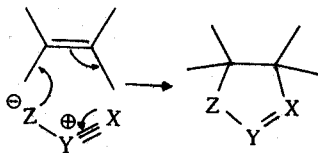
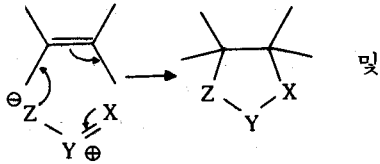


ENE反應이 NR에 적용된 또 다른 예로는 net work-bound 防止劑로서 고무와 nitroso化合物 사이의 反應初期에 ENE反應이 일어나고

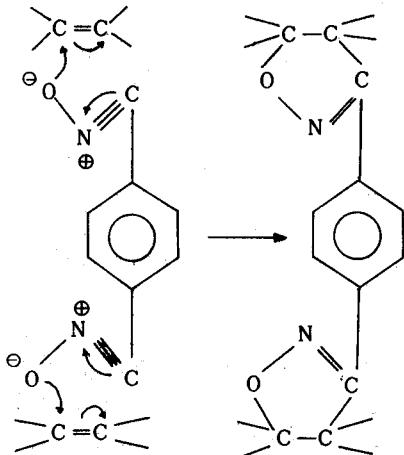


生成된 hydroxylamine은 분해되어 nitroxyl 라디칼이나 아민을 생성한다. 아민이 형성되는 경향은 nitroso基의 para 位에 amino 基를 포함한物質의 존재로 촉진되는 것으로 보인다. 이 방법으로 老化防止劑의 기능을 가진 N-alkenyl-p-phenylene diamine이 생성될 수 있다. 老化防止劑는 고무分子에 화학적으로 연결된다.

Diels-Alder 반응과 ENE반응의 또 다른 類似性은 1,3-dipolar 첨가반응이다. 이것은 다음과 같이 표현된다.



위의 구조形은 고무화학자들에게 가장 잘 알



려진 예로는 X, Y 및 Z가 모두 O인 오존분해 (ozonolysis)의 첫단계라는 것이고 또 다른 가능한 반응은 US patent 3390204에서 terephthalonitrile oxide가 용액 속에서 고무와 架橋된다는 주장은 위와 같은 反應일 것이다.

11. 結 論

여기서는 이미 잘 알려진 몇몇 알켄의 反應性을 diene重合體에의 活用을 고찰하였다.

Diene重合體의 기본반응은 알켄의 반응성으로 예측할 수 있는 동시에 diene重合體의 二重結合이 二重結合을 포함한 反復單位로 구성된 매우 긴 사슬분자중의 한 부분이라는 사실로 영향을 받는다. 또 分解나 架橋反應이 일어나기도 하지만 특히 環化되는 경향, 예를들면 塩素化천연고무와 塩酸고무의 경우도 주목된다. 環化天然고무의 生成能力은 高分子의 狀況에서 活性化되었음을 重合體의 二重結合에 대한 카르보니움 이온의 親和力이 직접적인 결과가 된다는 것은 여기서 주목되는 사실이다.

大部分의 경우 重合體의 構造는 IR, NMR 및 기타 標準方法으로 확인되었고 Model 化合物과 重水素置換 重合體의 活用으로 그 確認情報이 어떻게 支持되고 있는지를 살펴 보았다.

Diene重合體에 대한 架橋mechanism과 架橋構造에 대한 이론과 활용에 대해서는 다음 기회로 미룬다.

참 고 문 헌

- 1) Berthelot, P.M., *Bull. Soc. Chim. France*, 11, 33(1869)
- 2) Pummerer, R. and Burkhard, P. A., *Chem. Ber.*, 55, 3458(1922).
- 3) Pummerer, R. and Koch, A., *Ann. Chem.*, 438, 294(1924).
- 4) Staudinger, H. and Fritsch, J., *Helv. Chim. Acta*, 13, 1321, 1324, 1334, 1350, 1355, 1361, 1368(1930).

- 5) Harries, C. D., Untersuchungen über die natürlichen und Künstlichen Kautschukarten, Springer, Berlin (1969)
- 6) Farmer, E.H., *Endeavour*, 3, 72 (1944)
- 7) Wicklatz, J., Chapter in Chemical Reactions of Polymers, (Ed. E. M. Fettes), High Polymer Series Vol. XIX, Interscience, New York (1964)
- 8) Moberly, C. W., *Encyclopaedia of Polymer Science and Technol. Vol. 7*, 557~568 (Contribution on Hydrogenation), Wiley, New York (1967)
- 9) Yakubchik, A. I. and Tikhomirov, B. I., *Zh. Obshch. Khim.*, 30, 128 (1960)
- 10) Natta, G., Porri, L., Corradini, P., Morero, D. and Borghi, I., *Alli. Accad. Naz. Lincei. Rend. Classe Sci. Fis. Mat.*, 28, 452 (1960) (Also see *Chem. Abstr.*, 63, 4411g (1965))
- 11) Sloan, M. F., Matlack, A. S. and Breslow, D. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 4014 (1963)
- 12) Falk, *J. Polymer Sci.*, (A1), 9, 2167 (1971)
- 13) Harwood, H. J., Rnssell, D. B., Verthe, J. J. A. and Zymonas, J., *Makromol. Chem.*, 163, 1 (1973).
- 14) Mango, L. A. and Lenz, R. W., *Makromol Chem.*, 163, 13 (1973)
- 15) Weber, C. O., *Ber.*, 33, 779 (1900)
- 16) Bunn, C. W. and Garner, E. V., *J. Chem. Soc.*, p. 654 (1942).
- 17) Salomon, G., Koningsberger, C. and Ultee, A. J., *Proc. Rubber Technol. Conf.*, (Ed. T. R. Dawson), Heffer, Cambridge (1948)
- 18) Golub, M. A. and Heller, J., *J. Polymer Sci.*, (B 2), 733 (1964).
- 19) Golub, M. A., Chapter 10B of *Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers Part II* (Eds. J. P. Kennedy and E. G. M. Torngvist), Interscience, New York (1969)
- 20) Staudinger, H. and Widmer, W., *Helv. Chim. Acta*, 9, 529 (1926)
- 21) Salomon, G., and Koningsberger, C., *Rec. Trav. Chem.*, 69, 711 (1958)
- 22) Bloomfield, G. F., *J. Chem. Soc.* (1943), p. 289; *Rubber Chem. & Technol.*, 17, 1 (1944); *J. Chem. Soc.* (1944), p. 114.
- 23) Pinazzi, C. and Gneniffey, H., *Makromol. Chem.*, 93, 109 (1966)
- 24) Lee, T. S., Kolthoff, I. M. and Mairs, M. A., *J. Polymer Sci.*, 3, 66 (1948).
- 25) Golub, M. A., *J. Polymer Sci.*, 25, 373 (1957)
- 26) Golub, M. A., Fuqua, S. A. and Bhacca, N. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4981 (1962)
- 27) Bishop, W. A., *J. Polymer Sci.*, 55, 827 (1961)
- 28) Blümel, H., *Rubber Chem. Technol.*, 37, 408 (1964)
- 29) Madge, E. W., *Chem. Ind.* (London), 1806 (1962)
- 30) 허동섭, *고무學會誌*, 20 (4), 304 (1985)
- 31) Cunneen, J. I. and Higgins, G. M. C., Chapter 2 of *The Chemistry and Physics of of Rubber-like Substances.* (Ed. L. Bateman), Wiley, New York (1963)
- 32) Bedford, C. W. and Winkelmann, H. A., *Systematic Survey of Rubber Chemistry*, Chem. Catalogue Co., New York (1923)
- 33) Fischer, H. L., US Patent 1605180 (1926); *Ind. Eng. Chem.*, 19, 1325 (1927)
- 34) Brson, H. A., Sebrell, L. B. and Calvert, W. C., *Ind. Eng. Chem.*, 19, 1033 (1927)
- 35) Davies, B. L. and Glazer, J., *Plastics Derived from Natural Rubber*, The Plastics Institute, London (1955)
- 36) Golub, M. A. and Heller, J., *Tetrahedron Letters* (1963), p. 2137.
- 37) Agnihotri, R. K., Falcon, D. and Fredericks, E. C., *J. Polymer Sci.*, (A 1), 10, 1839 (1972)
- 38) Flory, P. I., *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 1518 (1939)

- 39) 高分子學會編, 高分子辭典, 日本 朝倉書店, p. 533 (1984)
- 40) Shelton, J. R. and Lee, L. H., *Rubber Chem. Technol.*, **31**, 415 (1958)
- 41) Kössler, I., Vodehnal, J., Stolka, M., Kálal, J. and Hartlova, E., *J. Polymer Sci. (C16)*, **3**, 1311 (1967).
- 42) Bacon, R. G. and Farmer, E. H., *Rubber Chem. Technol.*, **12**, 200 (1939)
- 43) Farmer, E. H., *Rubber Chem. & Technol.*, **15**, 765 (1942)
- 44) Farmer, E. H., *Rubber Chem. & Technol.*, **16**, 769 (1943)
- 45) Pinazzi, C., Danjard, J. C. and Patrat, R., *Rubber Chem. & Technol.*, **36**, 282 (1963)
- 46) Le Bras, J., Patrat, R. and Pinazzi, C. P., Chapter in Chemical Reactions of Polymers (Ed. E. M. Fettes), High Polymer Series, Vol. XIX, Interscience, New York (1964)
- 47) Greenspan, F. P., Chapter in Chemical Reactions of Polymers, (Ed. E. M. Fettes), High Polymer Series Vol. XIX, Interscience, New York (1964)
- 48) Knight, G. T., Loadman, M. J. R., Saville, B. and Wildgoose, J., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1974), p. 193.
- 49) Barnard, D., Dawes, K. and Mente, P. G., *Proc. Int. Rubber Conf. (Kuala Lumpur)*, **4**, 215 (1975)
- 50) Porter, M., *European Rubber J.* **159**, 13 (1977)
- 51) Dawes, K. and Rowley, R. J., *Plastics and Rubber Materials and Applications*, **3**, 23 (1978)
- 52) Makowski, H. S., Chapter 10A of Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers Part II, (Eds. J. P. Kennedy and E. G. M. Törnqvist), Interscience, New York (1969)