

# 부틸고무 및 할로젠화 부틸고무의 加黃

D. C, Edwards

李 源 善 譯\*

「本資料는 캐나다 Polysar 社の Douglas C. Edwards가 1989年 5月 캐나다의 Ontario and Quebec Rubber Group에서 發表한 內容을 번역한 것이다.」

## 1. 序 論

1937年<sup>1)</sup>에 isobutylene에 少量의 isoprene을 共重合시켜 加黃시킬수 있는 彈性体인 부틸고무를 最初로 開發하였다. 이 부틸고무는 1940年初부터 美國 및 캐나다에서 商業的으로 生産하기 始作하였으며 이 고무는 空氣를 透過시키지 않기 때문에 이와같은 性質을 이용하여 自動車用 튜브 및 이너라이너 등에 제일 많이 使用되고 있다. 그동안 부틸고무 및 할로젠화 부틸고무는 많이 改善되어 왔으며 또한 이 부틸고무로 配合한 고무가 特殊한 加黃條件에서도 加黃이 잘되고 需要者의 要求性能에도 잘 맞는 加黃시스템도 開發되었다. 本資料에서는 부틸고무 및 할로젠화 부틸고무에 대한 加黃理論과 特히 最初 5年間 크게 發展한 加黃技術에 대하여 說明하고자 한다.

## 2. 부틸고무의 構造

最近에 NRM spectroscopy로 調査한 부틸고무의 構造는 그림 1<sup>2,3)</sup>과 같이 主로 鎖狀構造(chain

structure)로 되어 있다. isobutylene 및 isoprene은 머리(頭)-꼬리(尾)(head-to-tail) 配列로 되어 있다. isoprenyl은 90% 以上 트랜스(trans) 構造로 되어 있으며 isoprene은 不規則(random

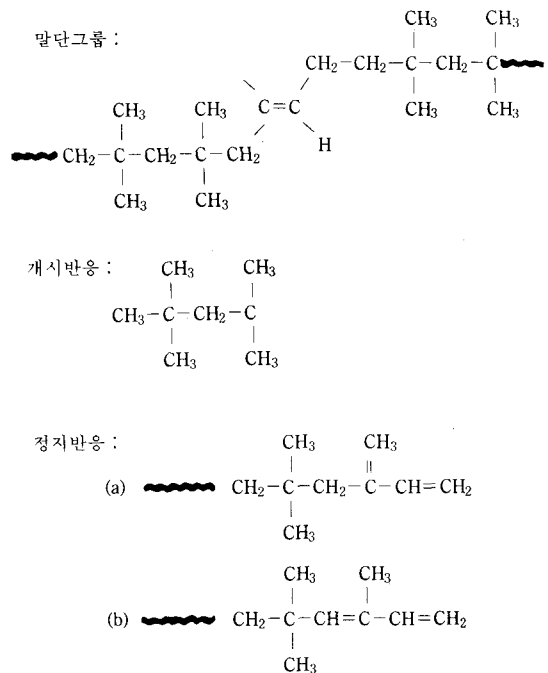


그림 1. 부틸고무의 構造

\*大韓타이어工業協會 技術部長

하게 配列되어 있다. 重合反應에서 停止反應은 一次的으로 isoprene을 包含한 轉移反應이 일어나기 때문에 末端鎖는 diolefinic이다. 重合反應에서 生成되는 異性體는 3種類가 있는 것으로 알고 있으나 正確한 生成比率에 대하여는 모르고 있다.

### 3. 부틸고무의 加黃

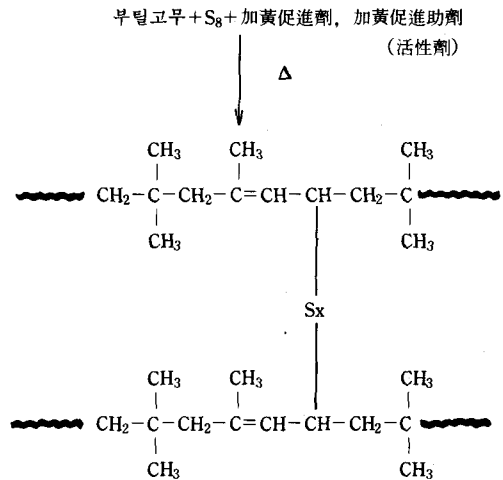
부틸고무는 黃, 퀴노이드(quinoid), 페놀-포름알데히드(phenol-formaldehyde) 樹脂로 加黃할 수가 있다.

#### 3.1 黃(Sulfur) 加黃

부틸고무의 黃加黃理論은 天然고무의 黃加黃理論과 같으며 두 고무 모두 反應그림인 isoprenyl을 갖고 있다. 단지 부틸고무와 天然고무의 黃加黃理論의 根本的인 差異는 isoprenyl 濃도가 天然고무는 100mol%인 反面 부틸고무는 0.7~2.2mol%인 점이다. 부틸고무는 좋은 物性を 얻고 適正한 加黃을 하기 위하여는 天然고무보다 促進劑를 많이, 黃을 적게 配合하여야 한다. 一般的으로 自動車用 부틸튜브 配合에는 促進劑로서 티아졸(thiazol)과 티우람(thiuram)을 併用하고 있으며 디티오카바메이트系(dithiocarbamate) 促進劑를 配合하면 加黃도 빠르고 耐老化性도 良好하지만 高價이므로 原價上昇 要因이 된다. Sulfur donor 加黃方法은 耐熱性도 良好하고 壓縮永久 줄음率도 적다. 黃加黃에 대한 理論은 대단히 複雜하다. 特히 最近에는 부틸고무의 黃加黃理論에 대하여 關心이 많아졌지만 여기에서 다른 性格의 것이 아니어서 說明은 하지 않기로 하겠다. 부틸고무의 黃加黃理論에 대한 模型配合 研究資料<sup>4)</sup> 및 review<sup>5, 6)</sup>가 있다. 그림 2는 부틸고무의 加黃時 架橋構造를 나타낸 것이다.

#### 3.2 퀴노이드(Quinoid) 加黃

1948年<sup>7)</sup> 最初로 P-quinone dioxime이 부틸고무를 加黃시키는 役割을 한다고 發表하였다. 이와같은 事實은 P-quinone dioxime(GMF) 또는



(X는 架橋位置를 나타내는 것으로서 正常的인 경우에는 1 또는 2의 位置에서 架橋反應이 일어나지만 주로 1의 位置에서 많이 일어난다. 또한 架橋反應은 다른 allyl 位置에서도 일어난다)

그림 2. 부틸고무 黃加黃時 架橋構造

이의 誘導體(주로 dibenzo GME)가 酸化할 때 生成되는 P-nitrobenzene이 加黃劑로서 作用한다는 것을 意味하는 것이다. 퀴노이드 加黃에 대한 자세한 메카니즘에 대하여는 最初에 싱가포르의 National University의 Gan 및 그의 共同研究者가 發表하였다.<sup>8)</sup> 여기에서 研究 發表한 퀴노이드 加黃 메카니즘은 그림 3에 나타냈다. 이 퀴노이드 加黃시스템은 熱的으로 安定하고 加黃이 빨라서 와이어 또는 케이블 인슐레이션 配合에 使用하고 있으나 아직도 廣範圍하게 使用하고 있지는 않다.

#### 3.3 樹脂(Resin) 加黃

부틸고무의 페놀-포름알데히드 樹脂 加黃에 대하여는 1950年代<sup>9)</sup>에 Tawney 및 그의 共同研究者가 發表하였다.

부틸고무의 樹脂加黃 시스템은 高溫에서 耐老化性이 良好하기 때문에 타이어 加黃用 bag bladder 配合에 使用되고 있으며 現在까지도 이 두

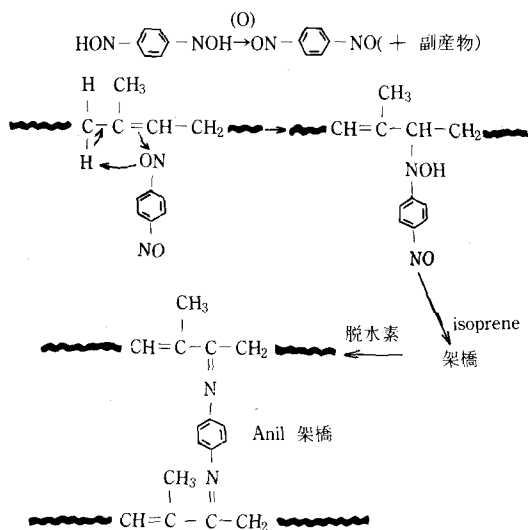


그림 3. 부틸고무의 퀴노이드 加黃時 架橋構造

配合에 대한 加黃 시스템으로서는 제일 좋은 것으로 알려져 있다. 부틸고무의 樹脂加黃 메카니즘에 대하여는 아직까지도 확실하게 알려져 있지 않고 있으며 基礎的인 研究資料도 많지 않다. 단지 現在 一般的으로 알고 있는 樹脂加黃 메카니즘에 대하여는 Greth<sup>10)</sup>가 主張하는 chroman ring 메카니즘과 Van der Meer<sup>11)</sup>가 主張하는 allyl hydrogen 메카니즘이 있으며 이 두 메카니즘은 1940年代 以後에 나온 理論들이다. Greth는 不飽和 天然고무 및 기름에 phenol 樹脂로 modification 하는데 関心이 많았으며 Van der Meer는 이미 1930年代에 天然고무의 樹脂加黃 理論에 대한 研究를 했다. 이 두 樹脂加黃 共通的으로 methyl phenol이 脱水素 反應이 일어나서 O-methylene quinone이 生成된다는 점이다. Van der Meer의 樹脂加黃 메카니즘은 allylic hydrogen이 계속 抽出되고 또 O-methylene 카본을 통하여 고무鎖에 “ene” 附加反應이 일어나는데 반하여 Greth의 樹脂加黃 메카니즘은 고무에 남아 있는 isoprenyl에 Diels-Alder 附加反應이 일어나면서 chroman ring을 形成한다. 이 두 가지의 樹脂加黃 메카니즘 중에 어느 것이 더 타당성이 있는가에 대하여는 最近에 Latlimer 및 그의 共

同 研究者<sup>12)</sup>가 模型配合으로 研究를 하였으며 이 結果에 의하면 Greth의 chroman ring 메카니즘이 (그림 4 참조) Van der Meer의 메카니즘보다 理論的으로 根據가 있는 것으로 나타났다. 特히 많은 量의 樹脂를 配合하는 경우에는 side 反應이 많이 일어난다. 그림 4에는 樹脂加黃時의 架橋 課程을 나타냈으며 樹脂가 加黃中에는 縮合 反應이 더 일어나도록 하지는 않는다. 또한 實際 加黃時 重要한 役割을 하는 Lewis 酸의 觸媒 役割에 대하여는 模型配合에서도 아직 研究가 되어 있지 않다. 이 加黃 架橋構造內에는 不飽和 olefinic이 없기 때문에 酸素나 오존의 공격에 강하여 耐老性이 良好하다. phenol 樹脂에 의한 加黃은 phenol型의 老防劑 役割을 한다고 생각한다.

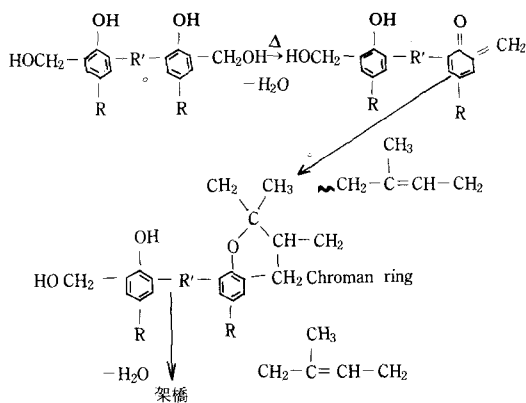
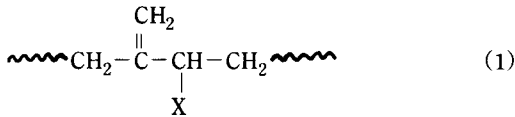


그림 4. 부틸고무의 樹脂加黃時 架橋構造

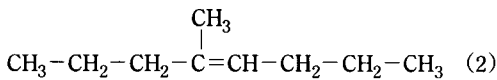
#### 4. 할로겐화 부틸고무

一般的인 부틸고무는 butadiene 또는 isoprene으로 만든 不飽和된 合成고무와 같이 加黃 시킬 수가 없다. 왜냐하면 부틸고무는 거의 飽和되어 있어 加黃이 잘 되지 않기 때문이다. 例로서 부틸고무에 天然고무를 블랜드 할 수가 없어 좋은 物性을 얻을 수가 없다. 부틸고무에 天然고무 또는 SBR, BR을 少量 블랜드해도 부틸고무는 加黃이 늦어 잘 되지 않기 때문에 汚染이

심각하다. 또한 부틸고무와 NR/SBR/BR 配合고무와도 接着시킬 수 없다. 왜냐하면 부틸고무와 NR/SBR/BR 配合고무와의 接着層에서 加黃이 잘 되지 않기 때문이다. 부틸고무와 NR/SBR 配合고무와의 接着開發은 튜브레스 타이어의 이너라 이너 配合에서는 아주 重要な 課題이기 때문에 1949년<sup>13)</sup> R. T. Morrissey가 브로모부틸고무를 開發하였다. 할로겐화 부틸고무의 製造工程에 대해서는, 계속 集中的으로 研究해 왔으며 EXXON에서는 1941년<sup>14)</sup>에 溶液重合-클로로부틸고무를 Polysar에서는 1971년<sup>15)</sup>에 溶液重合-브로모부틸고무를 商業적으로 生産하였다. 클로로 및 브로모부틸고무의 分子構造에 대하여는 Vukov 및 그의 共同研究者가 模型(model) 配合를 使用하여 많은 研究를 했다. 클로로 및 브로모부틸고무의 할로겐화는 exomethylene의 不飽和된 곳에서 일어난다.

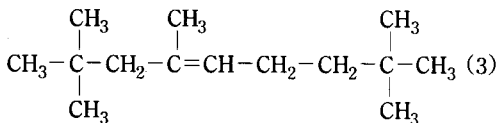


브로모화인 경우에는 브로모(Br)가 우선 olefinic의 二重結合에 附加反應이 일어난다. Vukov<sup>16)</sup>는 模型配合에서는 아래와 같다고 말하고 있다.



브로모화인 경우에는 브로모가 附加反應이 일어나면서 100% 브로모화가 된다.

模型配合에서 아래와 같이 methyl로 置換된다.



부틸고무의 브로모화도 거의 같거나 유사한 것을 알 수가 있다. 이 模型配合에서 2,2,4,8,8, pentamethyl-4-nonene이 있는데 이것은 부틸고

무의 할로겐화 및 할로겐화 부틸고무의 加黃에 큰 役割을 한다. 할로겐화 부틸고무를 만들 때 holobutyl 異性체가 生成되며 특히 브로모부틸고무 만들 때 生成되며 이 異性체가 加黃에 影響을 미친다.<sup>17,18)</sup>

## 5. 할로겐화 부틸고무의 加黃

부틸고무와 할로겐화 부틸고무와의 物性は 할로겐화 부틸고무에 있는 할로겐 量이 극히 적기 때문에 거의 差가 없다. 할로겐화 量이 많을수록 加黃性能은 向上된다. 브로모 및 클로로 부틸고무는 allylic halide 構造를 갖고 있기 때문에 反應성이 크며 또한 브로모 부틸고무는 C-Br bond가 相對적으로 不安定하기 때문에 더욱 反應성이 크다.

### 5.1 亞鉛華(ZnO) 加黃

亞鉛華는 亞鉛華 自体가 할로겐화 부틸고무를 加黃시킬 수 있기 때문에 할로겐화 부틸고무는 亞鉛華를 加黃促進助劑(活性劑)로 使用하고 黃을 加黃劑로 使用하는 不飽和 고무와 같이 加黃할 수가 있다. 일찌기 Baldwin 등<sup>19)</sup>은 클로로 부틸고무인 경우에는 亞鉛華 加黃時 Cl이 移動하여 ZnCl<sub>2</sub>(zinc chloride)로 된다고 말하고 있다. 이 경우 ZnCl<sub>2</sub>가 加黃劑로서 役割을 한다는 사실에 주목을 하여야 된다.

最近에는 Vukov<sup>20)</sup>가 할로겐화 誘導體의 模型配合를 使用하여 研究한 結果를 그림 5에 나타냈다.

처음에는 脫水素 反應이 일어나면서(反應 1) 亞鉛鹽이 生成된다. 다음에는 Friedel-Craft 觸媒에 의한 Zinc halide의 陰이온 메카니즘의 架橋反應은 二次적으로 일어난다는 것이다.

### 5.2 아민(Amine) 加黃

할로겐화 부틸고무는 脂肪族 amine 또는 一次 脂肪族 amine과 反應한다.(그림 6 참조) 이 加黃反應은 室溫에서도 일어나지만 正常的인 工程 및 加黃條件에서는 blacked amine을 使用한다.

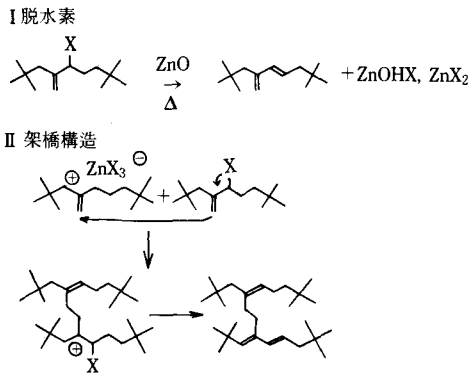
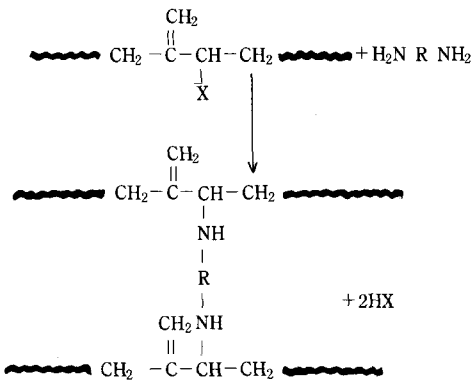


그림 5. 할로젠화 부틸고무의 模型配合에서의 亞鉛華 加黃



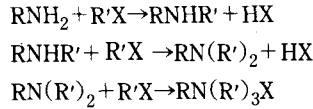
註1. 二次 및 三次 amine에서 反應이 일어난다.  
 2. 위 그림 및 그림 7, 8, 10에서 exomethylene構造가 남아 있다고 假定한 것이다. 實際로는 架橋構造가 生成되기 전에 halomethyl 構造의 異性체가 生成된다.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \parallel \\ \text{---CH}_2\text{---C---CH---CH}_2\text{---} \\ | \\ \text{X} \end{array} \xrightarrow[\text{Cat.}]{\Delta} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{X} \\ | \\ \text{---CH}_2\text{---C=CH---CH}_2\text{---} \end{array}$$

그림 6. amine加黃時의 架橋構造

(一般的으로는 Du pont 社의 Diak No I인 hexamethylene diamine carbamate를 使用한다) 이와 같은 amine 加黃劑는 고무製品에 亞鉛이 남아 있어서는 안되는 醫療用 고무製品에 使用하는 것이 좋다.

할로젠화 부틸고무와 二次 및 三次 amine과는 아래와 같이 Hoffman 縮合反應이 일어난다.



### 5.3 黃(Sulfur) 加黃

브로모부틸고무는 加黃促進劑 또는 加黃促進助劑(活性劑)<sup>21)</sup>없이도 黃 單獨으로도 加黃시킬 수가 있다. (그러나 클로로 부틸고무는 不可能함) 이 黃加黃 메카니즘에 대하여는 아직까지도 理論적으로 규명되어 있지 않았으나 不飽和고무의 強力한 加黃劑인 sulfur bromide形態의 브로모가 生成되어 이것이 加黃을 시키는 것으로 믿고 있다. 이것을 그림 7에 나타냈다. 黃加黃은 架橋構造內에 2개 또는 많은 polysulfide 架橋를 갖고 있어 耐熱性이 좋지 않기 때문에 重要한 架黃方

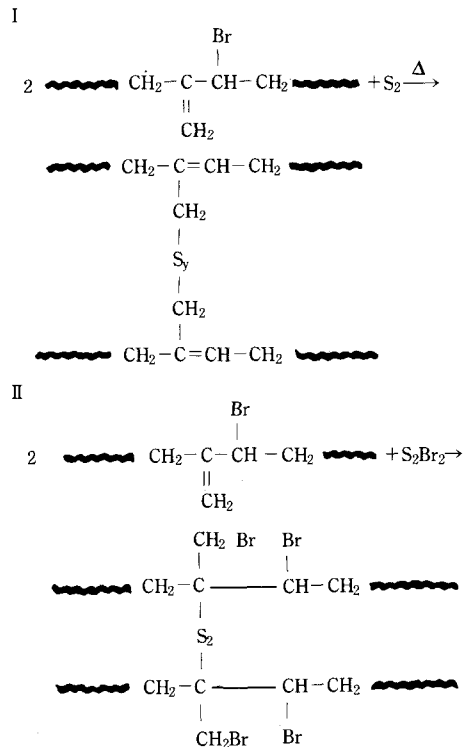


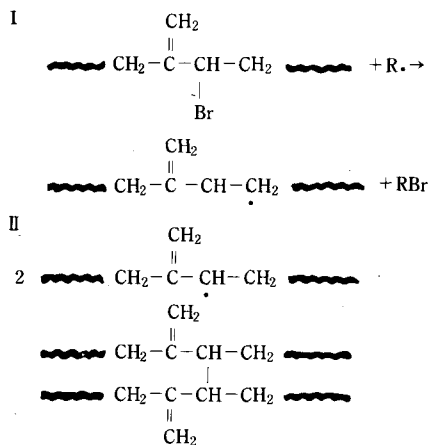
그림 7. 브로모부틸고무의 黃加黃時 架橋構造

법은 아니다. 브로모 부틸고무와 천연고무를 接着시킬때 브로모 부틸고무를 黃加黃을 시키면 천연고무와 브로모 부틸고무와 加黃內에 S-bond가 일어나서 接着이 잘 된다. 이것은 合理的인 推定일뿐 아직까지도 基礎的인 試驗으로 說明되지는 못했다.

### 5.4 過酸化物(Peroxide) 加黃

브로모부틸 고무를 加黃하는 경우에는 브로모 元素가 生成되지만 클로로부틸 고무인 경우에는 生成되지 않는다. 이 反應을 그림 8에 나타냈다.

實際 加黃時에는 壓縮永久율을 적게 하고 加黃을 빠르게 하기 위하여 加黃促進劑를 使用하는 것이 좋다.

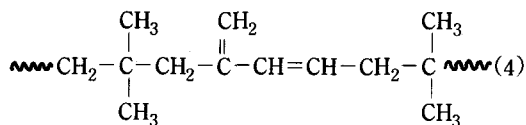


(實際로 加黃效率를 向上시키기 위하여 加黃促進劑를 使用한다)

그림 8. 브로모부틸 고무의 過酸化物 加黃

### 5.5 Dieneophile 加黃

앞에서도 說明한 바와 같이 할로젠화 부틸고무를 亞鉛華로 加黃하는 경우 그림 5에서와 같이 脫水素 反應에 依하여 짝지음이중 結合이 生成된다. 亞鉛華 生成反應을 볼 수가 있으며 또한 할로젠화 부틸고무는 아래와 같이 남아 있는 짝지음이중 結合에 架橋가 일어난다.



여기에서 注目할 事項은 이 構造에 남아 있는 allylic hydrogen 原子가 옆에 있는 methyl의 妨害를 받기 때문에 一般的인 黃加黃 시스템과 같이 反應한다.

Vukov 및 Wilson<sup>22)</sup>이 이 dieneophile 加黃 시스템에 대하여 研究를 하였으며 研究結果 브로모 부틸고무를 亞鉛華 單獨 또는 ZnO/MBTS/黃加黃時 架橋密度가 다르지만 클로로 부틸고무인 경우에는 別차이가 없었다. 짝지음이중 結合 구조는 dieneophile<sup>23)</sup>와 反應을 잘 하기 때문에 ZnO 및 dieneophile(Du pont 社의 MVA<sup>#2</sup>: *m*-phenylene-bis-maleimide)를 併用하면 加黃이 잘 된다. 試驗에서도 이와같은 事實이 立証되었다. ZnO와 dieneophile를 併用하는 경우 브로모 부틸고무인 경우에는 加黃이 3배, 클로로 부틸고무인 경우에는 5배 빨라졌다. 加黃反應은 그림 9에 나타냈다. 여기에서 注目할 事項은 架橋構造에서 二重結合 切斷이 架橋位置에서는 일어나지 않기 때문에 耐久존성, 耐熱(高溫)性이 良好하다는 것이다.

### 5.6 芳香族 Amine 加黃

할로젠화 부틸고무의 耐熱性을 向上시키기 위

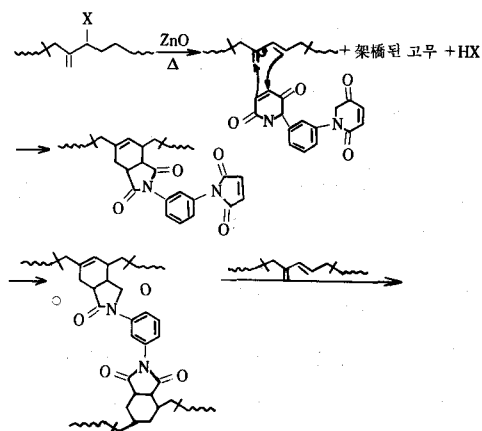
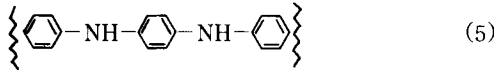


그림 9. 할로젠화 부틸고무의 Diels-Alder 加黃時 架橋構造

하여 芳香族 amine 系 老防劑를 使用하고 있는데 이 老防劑가 加黃을 빠르게 한다는 것을 發見하였다.<sup>24)</sup> 이와같은 事實로 볼 때 老防劑가 amine그룹에 의하지 않고 zinc halide 觸媒에 의한 Friedel-Craft alkylation에 의한 架橋反應을 한다고 假定<sup>29)</sup>하고 있다. 이 假定은 加黃 架橋構造가 熱的으로 安定되어 있고 老防役割을 할 수 있도록 되어 있어서 重要한 意味를 갖고 있다. 老防劑가 diphenyl-*p*-phenylenediamine인 경우에는 아래와 같이 反應한다고 생각한다.



이와같은 可能性을 Edwards<sup>26)</sup>가 主張하였으며 結果도 그렇게 나왔다. 即, 老防劑만 單獨으로 使用하는 경우에는 diamine 老防劑가 加黃作用을 한다는 것을 發見하였으나 耐老化性은 不良하여 ZnO와 老防劑를 併用하면 ZnO 單獨 또는 老防劑 單獨 使用보다 加黃이 빠르며 耐오존性과 耐熱性이 良好하다. 이와같은 結果를 볼 때 이 研究로부터의 假定이 모순이 없다는 것을 알 수가 있지만 具體的인 反應에 대해서는 아직도 模型配合에서도 正確하게 규명이 되지 않고 있다. 現在 믿을 수 있고 근거가 있는 대표적인 反應을 그림 10에 나타냈다.

### 6. 加黃效率

오래 전부터 부틸고무의 加黃 및 物性에 대하여는 研究를 계속하여 왔으며 Flory<sup>27)</sup>는 典型的인 부틸고무의 加黃시스템은 1/3의 isoprenyl이 架橋反應에 參與하는 S/ZnO/TMTDS라고 結論을 냈다. 이와같은 試驗室 研究結果에 따라 1950年代<sup>28)</sup>에 부틸고무의 不飽和度에 따른 耐熱性 및 加黃시스템(黃加黃, 퀴노이드 加黃, 樹脂加黃)에 따른 加黃效率에 대한 研究도 했다.

이 研究內容中에는 加黃고무의 樹脂 및 架橋密度 測定에 대한 것도 있다. 加黃고무 熱老化 初期에는 架橋密度가 上昇하며 各種 加黃 시스템에 의한 프레스 加黃 및 post-heating을 併用

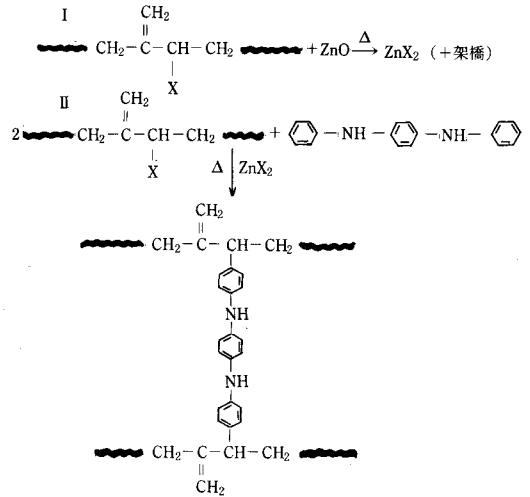


그림 10. ZnO/amine老防劑 加黃時 架橋構造

하는 경우에는 架橋密度가 最大로 된다는 것을 알 수가 있다. 이와같은 方法으로 調査한 資料를 그림 11에 나타냈다.

위 試驗結果로부터 架橋反應에 參與하는 모든 isoprenyl이 架橋構造 때문에 反應을 할 수 없다는, 다시 말하면 架橋構造가 isoprenyl이 다른 것과 反應하는 것을 妨害한다는 것을 알 수가 있다. 不飽和度에 대해서는 不飽和가 減少할수록 反應에 參與하는 isoprenyl은 增加한다. 그러나 不飽和度가 0.81mol%인 경우에는 黃, 퀴노이드, 樹脂加黃時의 加黃效率은 45%를 넘지 못한다.

이 試驗結果는 意味가 있지만 이 試驗結果가 不飽和狀態에서 100% 加黃效率을 나타낸 것인

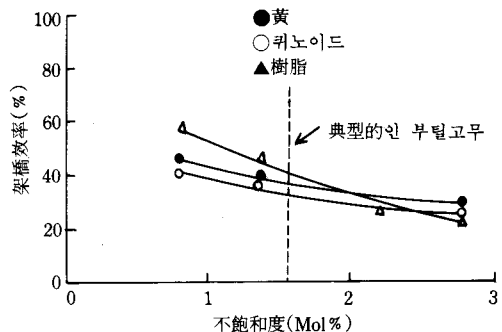


그림 11. 부틸고무 加黃에서의 最適加黃

지? 아닌지? 또 다른 試驗을 해서 나온 結果인지? 아닌지는 알 수가 없다. 왜냐하면 架橋構造가 잘 破壞되기 때문에 測定할 수가 없기 때문이다. 架橋密度 測定值의 平均을 내기 위하여는 試驗室에서 架橋密度 測定을 계속 同一한 方法으로 하고 있다. 그러나 試驗하는 사람들이 얼마나 正確하게 試驗하는지는 알 수가 없다. 고무架橋構造에서 우리가 알아야 할 일은 實際로 어떤 고무가 架橋가 어느 程度 되었는가는 미리 알 수가 없다는 일이다. 또한 부틸 및 다른 고무의 模型架橋構造도 實際와 잘 맞지 않으며 단지 이 模型架橋構造는 理論的인 架橋密度 計算 比較時 고무膨潤 測定值 補正에 使用되고 있다. 實際 架橋密度와 Flory-Rehner式으로 計算한 理論 架橋密度와는 差가 많아서<sup>29)</sup> 더 研究를 할려고 하고 있다. 부틸고무에 있어서 架橋가 어느 程度 되어 있는지 定量的으로 안다는 것은 매우 重要한 일이다. 왜냐하면 架橋가 안된 部分은 酸素나 오존이 공격을 하는 아주 弱한 部分이기 때문이다. 따라서 加黃效率이 높은 加黃시스템을 찾는 것이다. 할로겐화 부틸고무의 加黃에 대한 最近 調查資料가 이런 점에서 興味가 있다. 표 1에는 加黃시스템에 대한 것은 그림 11, 12에는 加黃 시스템별 加黃效率을 나타냈다.

3個의 막대그래프는 加黃시스템 種類別 加黃效率을 나타내고 있으며 이 加黃效率은 고무의

表 1. 고무配合表

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
polymer	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Zinc oxide	5	5	-	5	5	5	5	-	5
Stearic acid	1	-	1	1	1	1	-	-	-
MBTS	1	4	-	-	1.25	-	-	-	-
TDDEC	2	-	-	-	-	-	-	-	-
Sulfur	1.5	2	-	-	2	-	-	-	-
GMF	-	2	-	-	-	-	-	-	-
Amberol ST-137	-	-	10	-	-	-	-	-	-
SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	-	-	2	-	-	-	-	-	-
HVA #2	-	-	-	-	-	4	-	-	-
DPPD	-	-	-	-	-	-	-	2	2

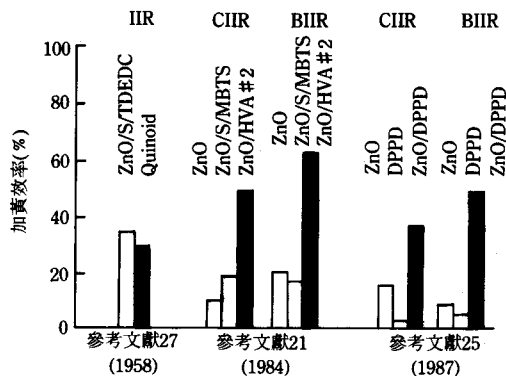


그림 12. 加黃시스템 種類別 加黃效率

不飽和度 및 安定度에 따라 差가 있다.

- 부틸고무에서 黃, 퀴노이드加黃은 架橋效率이 約 33%이다
- 브로모 및 클로로 부틸고무의 亞鉛華 加黃은 加工性은 좋지만 加黃效率은 20%를 넘지 못한다.

黃, MBTS를 併用해도 加黃效率은 많이 向上시킬 수가 없다.

- 특히 브로모부틸고무인 경우 亞鉛華와 bis-dienophile(HVA #2)를 併用하면 架橋效率이 좋다.

最近에 HO 및 Steevensz<sup>30)</sup>의 研究結果에 의하면 各種 bis-maleimide 加黃劑 性能이 各各 다르며 HVA #2 加黃劑는 加黃劑中에서는 가장 加黃效率이 좋은 加黃劑이다.

- 亞鉛華와 amine系 老防劑를 併用하는 경우에는 加黃效率이 上昇하며 브로모 부틸고무인 경우에는 加黃效率이 50%까지 된다.

## 7. 結 論

할로겐화 부틸고무를 亞鉛華와 bis-maleimide와의 併用 또는 亞鉛華와 amine系 老防劑와 併用하여 加黃을 하면 加黃效率이 좋아서 熱的으로 安定된 架橋反應이 일어나서 耐오존性, 耐熱性이



良好하다. 이와같이 加黃시스템을 單獨 또는 併用함으로써 配合고무의 物性を 向上시킬 수 있으며 耐熱性, 耐오존성이 良好하고 壓縮永久줄음률이 적다. 自動車用 타이어인 경우 사이드월 配合에 이 할로겐화 부틸고무를 블랜드함으로써 耐候性, 耐屈曲성이 向上된다. 이 分野는 앞으로 계속 研究할 課題이다. 그동안의 고무産業의 歷史를 통하여 볼때 부틸 및 할로겐화 부틸고무의 加黃技術의 特性은 科學이라기보다는 오히려 藝術에 가깝다고 볼 수도 있다. 특히 加黃技術은 아직도 研究課題로 남아 있으며 이 技術은 고무化學을 專攻하는 學生들이 도전하여 解決하여야 할 일이다. 우리들은 부틸고무, 특히 할로겐화 부틸고무의 加黃메카니즘 및 加黃效率를 잘 압으로써 實際로 많은 利益을 얻을 수 있다. 加橋構造의 性能, 고무構造內에 있는 殘餘反應基의 濃度 등이 고무의 物性を 左右한다. 과거 몇년동안에 부틸고무 및 할로겐화 부틸고무 加工技術이 눈부신 發展을 했다. 그러나 아직도 基礎的인 理論에 대한 것은 不足한 것이 많이 있지만 實用的인 面에서 많은 研究를 하고 있다. 따라서 부틸고무 및 할로겐화 부틸고무에 대한 加黃메카니즘 및 加黃技術은 계속 發展할 것으로 展望하고 있다.

## 참 고 문 헌

1. Thomas, R. M. and Sparks, W. J. U. S. Patent 2,356,128, *Synthetic Rubbers*. Whitley, G. S. ed. New York : John Wiley and Sons, Chapter 24.
2. Chu, C. Y. and Vukov, R. 1985. *Macromolecules*, 18 : 1423.
3. Kuntz, I. and Rose, K. D. 1987. "The Copolymerization of Isobutylene with 1, 4-<sup>13</sup>C-Isoprene." Paper no. 4, Rubber Division, American Chemical Society, Montreal, Canada, May 26-29.
4. Zaper, A. M. and Koenig, J. L. 1987. *Rubber Chem. Technol.*, 60 : 252-78.
5. Coran, A. Y. 1983. *Chemtech.*, 13 : 106.
6. Quirk, R. P. 1987. "Review of Curing and Crosslinking of Elastomers." Paper no. 53, Rubber Division, American Chemical Society, Cleveland, Oct. 6-9.
7. Haworth, J. P. 1948. *Ind. Eng. Chem.*, 40 : 2314.
8. Gan, L. M. and Chew, C. H. 1983. *Rubber Chem. Technol.*, 56-883.
9. Tawney, P. O., Little, J. R. and Viohl, P. 1960. *Rubber Chem. Technol.*, 33 : 229. U. S. Patents 2,701,895 and 2,726,224.
10. Greth, A. 1941. *Kunstl.*, 31 : 345.
11. van der Meer, S. 1945. *Rubber Chem. Technol.*, 85 : 853.
12. Lattimer, R. P., Kinsey, R. A., Layer, R. W. and Rhee, C. K. 1988, "The Mechanism of Phenolic Resin Vulcanization of Unsaturated Elastomers." Paper no. 14, Rubber Division, American Chemical Society, Dallas, Apr. 19-22.
13. Morrissey, R. T. 1955. *Ind. Eng. Chem.*, 47 : 1562. Crawford, R. A. and Morrissey, R. T. filed 1950. U. S. Patent 2,631,984.
14. Condon, J. R. 1978. Chlorobutyl rubber. *The Vanderbilt Rubber Handbook*, P. 133.
15. Blackshaw, G. C. Bromobutyl rubber, *Ibid*, p. 102.
16. Vukov, R. 1984, *Rubber Chem. Technol.*, 57 : 275.
17. Chu, C. Y., Watson, K. N. and Vukov, R. 1987. *Rubber Chem. Technol.*, 60 : 636.
18. Gardner, I. J. and Fusco, J. V. 1987. "Halobutyls : Structure and Reactivity." Paper no. 90, Rubber Division, American Chemical Society, Montreal, Canada, May 26-29.
19. Baldwin, F. P., Buckley, D. J., Kuntz, I. and Robinson, S. B. 1961. *Rubber and Plastics Age*, 42 : 500.

—————〈261page에 계속 이어짐〉

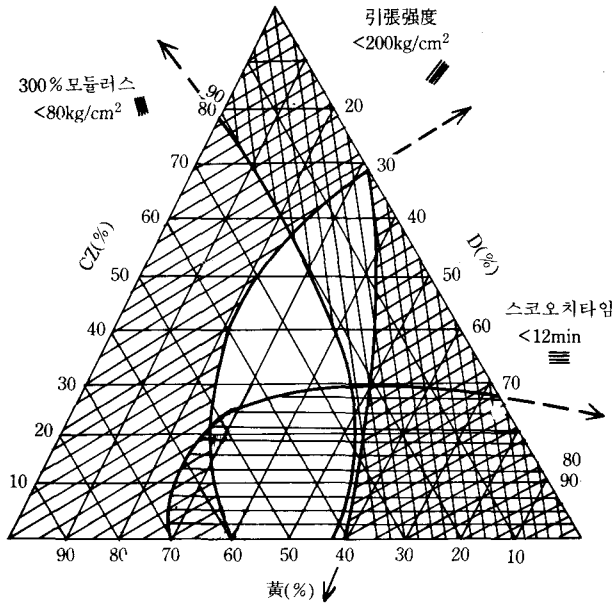


그림 11-30 最適添加量 範圍의 消去 決定圖

要件에 直角座標에서나, 三角座標에서나, 等高線 作圖에서나 使用法에서나 모두가 같은 原理이다. 맨처음의 直角座標가 初心者用이어서

이것만으로 充分히 아쉬운대로 도움이 될 것이다. (第11講 未完).

<233page에서 이어짐>

<p>20. Vukov, R. 1984. <i>Rubber Chem. Technol.</i>, 57 : 284.</p> <p>21. Feniak, G., Robinson, K. J. and Walker, J. 1973. Internat. Rubber Conf. Prague, Czechoslovakia.</p> <p>22. Vukov, R. and Wilson, G. J. 1984. "Crosslinking Efficiencies of Some Halobutyl Curing Reactions." Paper no. 73, Rubber Division, American Chemical Society, Denver, Oct. 23-26.</p> <p>23. Baldwin, F. P., Gardner, I. J., Rae, J. A. and Malatesta, A. 1975. "Polyisobutylene-Based Elastomers Containing Conjugated Diene Functionality." Paper no. 1, Rubber Division, American Chemical Society, New Orleans, Oct. 7-10.</p>	<p>24. Timer, J. and Edwards, W. S. 1979. <i>Rubber Chem. Technol.</i>, 52 : 319.</p> <p>25. Vukov, R. Private communication.</p> <p>26. Edwards, D. C. 1987. <i>Rubber Chem. Technol.</i>, 60 : 62.</p> <p>27. Flory, P. J. 1946. <i>Ind. Eng. Chem.</i>, 38 : 417.</p> <p>28. Edwards, D. C. 1966. <i>Rubber Chem. Technol.</i>, 39-581.</p> <p>29. Oikawa, H. and Murakami, K. 1987. <i>Rubber Chem. Technol.</i>, 60 : 579.</p> <p>30. Ho, K. W. and Steevensz, R. S. 1988. "Diels-Alder Curing Reaction of Chlorobutyl Rubber by Bis-maleimides." Paper no. 63, Rubber Division, American Chemical Society, Dallas, Apr. 19-22.</p>
---	--

(Elastomerics, march 1990)