

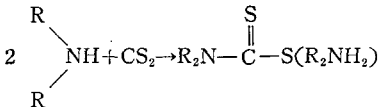
Dithiocarbamate 類의 老化防止性에 對하여

崔 俊 鐵*

序 言

고무 技術協會誌 第4卷 第1號에 thiazole 類의 老化防止性에 對해 記述하였던 것과같이 이번에는 이와 關聯된 dithiocarbamate 類의 老化防止性에 關해 記述하고자 한다.

于先 dithiocarbamate 의 製法은 mercaptobengo-thiazole 과 類似하게 secondary aliphatic amine 과 二黃化炭素 (CS₂)와의 反應으로된 dithiocarbamic acid 鹽을 말한다. 簡單한 式으로 쓰면 다음과 같다.



이 dithiocarbamate 는 active accelerator 로서 이의 Na 鹽은 물에對한 solubility 가 좋기 때문에 主로 latex 에 쓰이며 Zn 염은 가장 active 한 것으로 廣範圍하게 利用되나 Cu, Se, 및 Bi 염은 그 使用이 制限되고 ester 類는 遲延效果를 나타내기도 한다.

Dithiocarbamate 의 活用に 對하여 前卷 4.2 에서 說明한 thiazole 과 比較 해볼때 一未加黃 고무 또는 加黃된 고무, 플라스틱, 石油類 또는 grease 와 같은 hydrocarbon system 에, 보다 強力한 老化防止制나 安定制의 效果를 나타내는 것으로 왕왕 書籍을 통해 石油工業에서도 볼수 있으나 特히 고무工業에서는 이와같은 dithiocarbamate 들의 用途는 興味로운 發展을 보여주고 있으며 다른 目的으로도 利用되고 있으나 老化防止性을 나타내는 性質에 對한 規明은 아직도 解決되지 못하고 있다.

그러나 여러가지 書籍을 통해 dithiocarbamate 가 酸化作用에서 安定性을 改善하는 多目的 system 의 一部分을 차지하고 있음을 알 수 있다.

例로⁽¹⁵⁾ 1939年의 特許를 보면 어떤 bi-metallic bearing 에서 tin diamyl dithiocarbamate 가 腐蝕抑制劑의 役割을 하는바 그 效果는 dithiocarbamate 와 空氣가 기

름을 preoxidizing 한 다음 試料를 서로 對照하면서 腐蝕에 對해 觀察 하였다.

Dithiocarbamate 가 酸化作用에서 安定性을 增加해주는 많은 化合物 中の 하나이면서 또한 다른 目的으로도 活用되기 때문에 많은 好評을 얻고있다.

그 例로서⁽¹⁶⁾ high molecular weight 이며 기름에 녹는 dithiocarbamate 類는 超高壓劑 (extreme pressure agent)로 널리 利用되며 또한 酸化抑制劑 (oxidation inhibitor) 의 役割도 한다. 石油化學 文獻⁽¹⁷⁾을 보면, dithiocarbamate 의 機能에 關해 아래와 같이 記述하고 있다.

即 기름에 依해 酸素의 量이 漸漸除去되여 酸性體의 還元物質로 되며, 不活性, 溶解性, 化合物의 生成이나 酸素의 除去에 依한 기름의 酸化反應이 마지막으로 일어나며 기름보다 오히려 添加物이 酸化된다는 것이다. 또 다른 形態의 petroleum oxidation inhibitor 에 對한 研究⁽¹⁸⁾는 hydroperoxide 와의 反應에 對해 研究하였다.

Phosphorus pentasulfide (P₂S₅)을 誘導하는 添加物은 自身이 破壞됨이 없이 過剩의 hydroperoxide 을 破壞한다는것 을 알았지만 이것은 添加物의 酸化作用에 依해 sulfonic 이나 sulfuric acid 로 形成한다고 믿어진다.

위의 두 文獻에서 酸化 抑制劑가 硫黃原子에 initial oxidation attack 으로 破壞된다는 것은 刮目할 일이다. 고무 工業에서는 1952年 Bimmel 氏의 特許⁽²⁰⁾를 보면 고무에 dithiocarbamate 가 酸化防止역할을 하는 것이라 일찍부터 認定되었던 것으로 軟質 고무 化合物의 安定으로 壓力에 鋭敏한 接着 테이프에 使用하는 것이 適當하다는 것을 알았으며 老化가되는 동안 이런 物件들은 처음엔 柔軟하다가 나중에 硬質로 되어 最後에는 接着 性質을 잃게된다.

어떤 phenol 類의 老化 防止劑를 添加하면 若問의 防止作用을 하지만 多變化性인 dithiocarbamate 가 더욱 防止作用을 한다는 것도 알았다.

이와같이 dithiocarbamate 의 利用價値는 널리 普及되었으며 또한 butyl rubber 의 安定化에도 使用되고있다.

國立工業研究所고무研究室

Raw butyl rubber는 mooney 粘度나 表面粘着의 展開는 少量에 依해서도 나타나는 것으로 貯藏中에는 柔軟해지는데 이런 條件은 butyl 고무를 製造途中 金屬鹽의 dithiocarbamate를 適當量添加調節하면 遲延시키거나 防止할 수 있으며, 特殊한 dithiocarbamate의 選擇으로 比重, 物理的 形成, 結合 容易性, 其他 다른 要因들에 左右될 수도 있다.

몇몇 研究者들은 加黃된 고무의 老化防止 特性에 對하여 研究 確認하려고 不斷히 努力하고 있다.

大概의 境遇 Zn-DMDC (zinc dimethyl dithiocarbamate)가 自身이나 TMTD (Tetramethyl thiuram disulfide)가 ZnO로부터 加黃되는 優秀한 加黃劑였다.

初期에 Fletch와 Fogg⁽²¹⁾氏가 고무와 carbon black을 配合하여 加黃한 다음 acetone으로 抽出하는 方法으로 모든 Zn-DMDC를 研究하였다.

이런 製品은 熱處理老化에 弱한 低抗성을 보여 주었지만 初期에 使用한 dithiocarbamate는 chloroform 溶液에 膨潤되어 原狀態로 되었고 熱에 對한 老化現象은 抽出을 하지 않았던 狀態와 같이 類似하게 되었다.

Dunn과 Scanlan⁽²²⁾씨도 위와 類似한 것을 研究하였으며 또한 이들은 코발트나 鐵鹽을 除外한 dithiocarbamate는 熱이나 光에 依해서 일어나는 劣化에 對하여 매우 有效한 遲延劑라는 것을 알았으며, Clayton⁽²³⁾氏도 加黃된 chlorobutyl polymers로부터 Zn-DMDC가 老化防止劑(耐酸化劑) 役割을 한다는 것을 알았다.

그리고 Ossefort⁽²⁴⁾氏는 SBR 加黃體에서 Zn-DMDC의 造成이 原狀態에서 老化에 對해 매우 active한 抑制劑라는 것을 結論 지었다.

Angert와 Kuzminskii⁽²⁵⁾氏는 Zn-diethyl dithiocarbamate를 促進劑로 使用하여 加黃된 Na-polybutadiene 고무의 老化에 對해 研究하였는바 이들은 Zn-diethyl dithiocarbamate가 強力한 影響을 끼치는 抑制劑라는 것을 알았는데 이것은 아마도 고무가 酸化되는 途中 酸素를 包含하는 便으로 反應을 하지않나 推測하였다. 相當類의 다른 dithiocarbamate가 誘導되었고 activity에 있어서의 差異는 solubility의 差異로 나타내었다.

1969年의 特許⁽²⁶⁾를 보면 加黃하지 않는 plastic 分野에서 dithiocarbamate의 使用은 polyisobutylene의 depolymerization을 防止 한다고 되어있다.

이런 類의 polymer들이 hydroperoxide의 存在下에서 depolymerization 한다는 것은 이미 알고있는 事實이며 또한 다른 poly- α -olefin들도 이와같은 dithiocarbamate로서 防止한다.

Stratelli⁽²⁷⁾氏는 少量의 黃과 dithiocarbamate 들을

利用하여 polyethylene에 安定化를 준다고 하였다.

Poly-propylene과 Zn-butylidithiocarbamate의 構成에 對한 特許⁽²⁸⁾를 보면 이 中에서 安定化한 polymer를 爐에 防置中 이것을 測定했는데 이것은 peroxide를 形成하는데 加熱 時間이 要求되었다. 이것은 Luongo⁽²⁹⁾씨가 酸化된 polypropylene이 polyethylene보다 쉽게 hydroperoxide group에 低抗性이 있다고 發表한 以來 hydroperoxide에 對한 妥當한 말이다.

Dithiocarbamate가 存在하며 peroxide와 架橋되었거나 그렇지 않는 polyolefin들의 老化에 關한 性質은 아직도 明確히 究明되어 있지는 않지만 이것은 興味로운 分野다.

加黃劑로 利用되고있는 "2,5-bis-tetrabutyl peroxy-2,5-dimethylhexane"을 使用하여 實驗의 考察을 하였는바 이것은 몇몇 dithiocarbamate가 加黃作用을 抑制도 하지만 多數는 老化가 빨리 일어나지 않는다는 것을 알았다.

一般적으로 고무에 耐酸化劑 役割을 하는 phenol類나 amine類는 不安定한 수소原자를 갖고 있다는 것을 想起할 때 大部分의 경우 peroxide의 分解로 일어나는 alkoxy radical은 이와같은 不安定한 水素原자를 빼앗는다.

그래서 고무에서 水素原자를 빼앗기 爲해 radical行動의 防害로 加黃에 影響을 미친다.

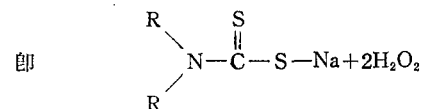
不安定한 水素原자를 갖고있는 amine類와 같은 老化防止劑는 몇가지 理由로 peroxide가 消耗된다.

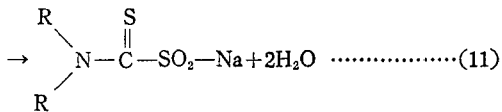
Trimethyl dihydroquinoline은 peroxide와 함께 使用할 때 影響을 미치는 老化防止劑中의 하나이다. 이 物質은 事實 polymer인 데 steric hindrance로써 이들의 役割을 說明 할수있다. Dithiocarbamate는 active하거나 不安定한 水素原자를 가지고 있지 않기 때문에 加黃中 peroxide와 어떠한 反應도 일어나지 않는다. 勿論 이 溫度 일때는 熱적으로 不安定하다.

本 論

여기서도 前卷⁽⁴²⁾에 記述한 thiazole과 같이 3段階로 區分하여 觀察해보면,

(1) Sulfinate의 製法에 있어 물에 水溶性인 dithiocarbamate와 hydrogen peroxide와의 反應에 關係 검토하면





(2) 萬若 上記 反應이 前卷中의 式(1)과 같이 일어난다면 (11)式中의 Na鹽이 不溶性金屬鹽으로 變化될 수 있고 이들의 安定性에 對해 研究할 수 있다.

(3) 만약 不溶性金屬鹽이 安定 하다면 셋째 段階는 hydroperoxide와 dithiocarbamate와의 直接 酸化作用으로 金屬염을 만들 수 있다.

Hydrogen peroxide를 Na-dimethyl dithiocarbamate solution에 加하면 猛烈한 反應을 일으키는 것을 볼 수 있고 좀더 細密히 觀察해 보면 이 反應物이 매우 複雜하며 peroxide의 添加量이 左右된다는 것을 보여준다.

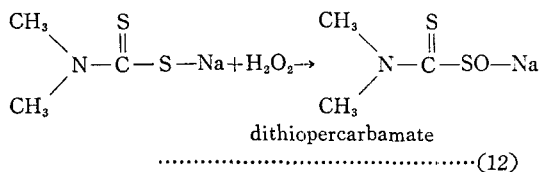
Thiazole類와 顯著한 差異는 1 mole의 dithiocarbamate에 對해 0.5 mole의 hydrogen peroxide의 添加로 일어나는 것이다. 이러한 點에서 反應을 일으킨다는 것은 熱에 依해 일어난다는 것을 示唆해 주지만 그러나 連續적으로 鑛酸을 注加하면 TMTD는 定量的인 生成物에서 分離되며 peroxide와 dithiocarbamate의 混合物를 한 시간 以上 防置해 놓을때도 같은 結果를 가져온다.

Thiazole類를 研究할때 hydrogen peroxide를 MBT의 Na鹽에 加해주면 sulfinate가 生成된다는 것을 알 수 있다.

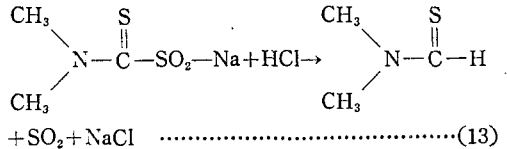
例로써 만약 peroxide 添加量이 2 mole일때나 溶液이 酸性化시켜 sulfinate가 生成되는 것을 防害 될때는 benzothiazole과 MBT가 再生成한다.

微量의 MBTS의 生成으로 2가지 反應으로 大別한 수 있다. 다른말로 바꾸어 말하자면 Na-DMDC를 濃度가 낮은 hydrogen peroxide로 反應시킬때는 卽刻적으로 sulfinate가 形成한다는 아무런 根據가 없으며 發熱反應은 不安定한 것의 添加나 錯化合物에 依해 生成된다고 믿어진다.

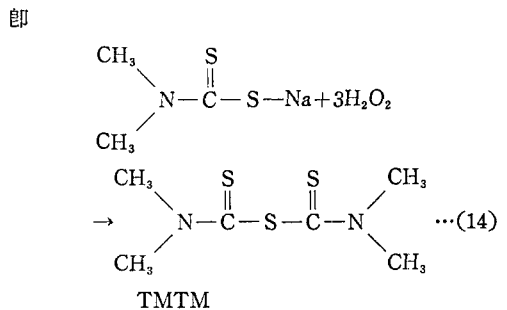
이것은 Na-DMDC溶液에 酸으로된 混合物과 hydrogen peroxide를 添加하여 TMTD를 만드는 工業的 製法中의 하나이다. 이 TMTD 生成物은 처음엔 peroxide를 加한다음 遲延分離作用(delayed separate step)을 하는 酸에 依해 製造 할수있다. hydrogen peroxide를 계속 添加하여 1.0 mole 程度가 되면 dithiopercarbamate salt가 生成된다.



이 化合物의 存在有無는 Gessner⁽³⁹⁾씨가 TMTD의 alkaline hydrolysis에 對해 發表하였고 2.0 mole의 hydrogen peroxide를 加하면 式(11)과 같은 反應이 進行되며 sulfinate를 鑛酸으로 處理하던 相當量의 SO₂가 生되지만 期待하던 副產物인 dimethylthioformamide는 生成되지 않는다.

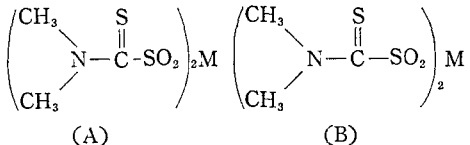


代身少量의 黃色固體는 TMTM(Tetra-methylthiuram monosulfide)라는 것으로 確認되며 分離되며 이 TM TM은 總 3.0 mole의 hydrogen peroxide를(계속 酸化 시키지 않고) 加해 주면 Na-dithiocarbamate로부터 얻을 수 있다.



이와같은 實驗에서 monosulfide의 生成物은 約 15% ~30%이며 이 反應은 좀더 깊이 研究해야할 일이다. 그리고 dimethyl dithiopercarbamic acid나 di-methyl thiocarbamyl sulfinate와 같은 alkali 金屬鹽은 若干의 安定度를 나타내고 있기 때문에 前卷⁽⁴³⁾에 내었던 바와 같이 몇몇 다른 金屬鹽을 만들며 이것을 공부하는 것은 흥미롭다.

萬若 이것이 成功的으로 만들어 졌다면 benzothiazyl sulfinate로부터 誘導한 이와 同等한 鹽들과 이들의 化學的特性을 比較해 보는 것은 더욱 興味롭다. 이와같은 生成物의 構造는 下記와 같이 表示되며, 여기에서 M은 2價 金屬이다.



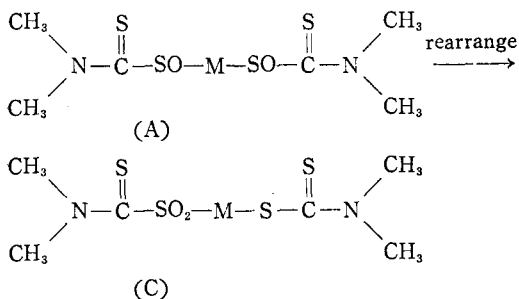
初期의 研究는 普通方法과 같은 二重分解에 依해 Zn-dithiopercarbamate(A)의 製造에 成功하였고 安定한 固體化合物(m. p=229°C, 收率量 92%)을 얻었다.

이 化合物을 I.R에 찍어보면 아직도 dithiocarbamate radical이 包含되어 있다는 것을 알 수 있으며 아직도

2개의 酸素原子가 存在 한다는 것이 data 에서 確認되고 있다.

또한 thin layer chromatography 를 使用해보면 Zn-DMDC 를 檢出할 수 없으며 이 反應物은 (B)의 Zn 鹽과 Zn-DMDC 의 混合物이라고 推測된다.

또한 dithiocarbamate linkage 의 有無는 CH₃I 와 反應하여 dimethyl dithiocarbamic acid 의 methyl ester 의 生成으로 因하여 알수있다. 이러한 發見은 (C)에서 보여 주는 것과 같이 非對稱의 構造로 나타내어 이 物質은 산소원자의 分子內 再配列로 나타난다.



다음부터 계속論議 되겠지만 이 새로운 化合物 (C)를 semi-sulfinate 라 불리워지며 이것을 I. R. 로 比較해 볼 때 9.9 micron bond 에서 S—O bond 나 —SO₂— group 으로 形成되어 있다는 것을 알수있으며 一般의 製法을 利用하여 多樣한 semi-sulfinate 를 만들수 있지만 “니켈”이나 다른 몇 種類는 例外이다.

그러나 安定한 semi-sulfinate 는 普通 2價의 金屬으로 만들 수 있지만 Ni鹽은 室溫에 防置해 놓으면 심한 分解를 일으킨다. 이 研究에서 dimethylamine 에서 誘導된 semi-sulfinate 의 生成量은 定量的 이지만 di-butylamine 과 같은 high molecular weight amine 으로

Table 1 semi-sulfinate

Metal	Amine	Yield(%)	Melting point, °C
Zinc	dimethyl	92	229 dec.
Zinc	diethyl	95	184—186
Zinc	dibutyl	50	84—87
Zinc	piperidine	93	170—180 dec.
Zinc	morpholine	84	300
Nickel	dimethyl	95	unstable*
Nickel	diethyl	0	unstable
Copper	dimethyl	96	310
Copper	diethyl	95	116—120
Lead	dimethyl	97	310
Lead	diethyl	97	195—210 sl, dec.
Cadmium	dimethyl	93	310
Cadmium	diethyl	96	246

부터 誘導한 dithiocarbamate 는 보다 不安定 하거나, 낮은 生成率을 나타내며 morpholine 이나 piperidine 을 바탕으로한 誘導體들은 높은 生成率을 나타낸다. Table I 은 semi-sulfinate 들의 差異를 뽑아낸 것이다.

※ 이 生成物은 分離할 때는 安定하지만 防置해 놓으면 곧 分解한다.

이러한 生成物은 構造上으로 dithiocarbamate 와 매우 類似한 構造를 가지고 있기 때문에 促進劑로써 比較해보면 興味로운 點을 볼수 있으며 이런 變化의 數值(結果)는 Table 2 에 나타내고 있다.

Zn-dimethyl-semisulfinate 와 Zn DMDC 를 單純히 black-loaded base stock 에 0.3部를 使用했을때 activity 는 거의 同一하게 나타나며 앞節에서 나타내었던 것과 같이 semi-sulfinate 의 製法及性質에 對해 研究되었고 이런 化合物은 式 (15)의 (A)構造보다 오히려 (C)構造가 妥當하다고 생각 할수 있다.

더욱 細密한 研究를 하기 爲하여는 (B)構造를 가지고 研究하는것이 妥當하다.

Table 2

Select A smoked sheets	100	100
Stearic acid	2	2
Zinc oxide	5	5
Agerite stalite	1	1
P-33	75	75
Sulfur	2.5	2.5
Methyl zimate (Zn DMDC)	0.3	—
Zinc dimethyl-semi-sulfinate	—	0.3

Laboratory press cures

	S ^a	T ^a	E ^a	H ^a	S ^a	T ^a	E ^a	H ^a	
290°F 5 min	660	3200	630	53	490	3140	680	49	
10 min	740	2950	600	55	650	3040	630	53	
15 min	780	2870	590	55	700	5060	630	53	
20 min	730	2860	600	54	660	2930	610	53	
30 min	670	2750	600	53	620	2850	620	52	
Mooney scorch at 250°F									
Min. to 5 point rise									
					3	5			

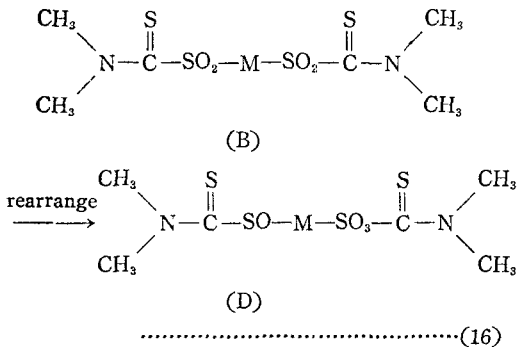
a Stress at 300% (S), tensile (T), % elongation (E), Shore A hardness (H).

이와같은 一般의 製法이 利用되지만 結果는 期待하는 것과 같은 좋은 結果를 보여주지 않았으며 table 1 에 나타난것 처럼 金屬과 amine 으로부터 誘導된 化合物을 研究하였는데 몇몇 例에서 좋은 收率의 金屬이 얻

있지만 大部分 反應이 매우 複雜할 뿐만 아니라 좋지 못한 yield를 얻었는데 이런것중의 몇몇은 有機 및 無機化合物과 같이 混合되어 semisulfinate로 나타나고 있는데 이와같은 物質은 分離와 精製가 용이하지 않기때문에 이들 構造를 決定하기에는 困難한 點이 많다.

M=Zn인 (B)化合物的 分析에서 酸素原子 4個와 5個 사이에 存在하고 있다는것을 보여주며 萬若 이化合物이 monohydrate로써 存在한다고 假定한다면 5個의 酸素가 存在한다고 說明 할수 있으며 이런 경우가 아닐지라도 分析値는 monohydrate 構造에 가까운 것으로 나타나며 그림 (1)의 IR spectra를 보면 위에 記述한 9.9 micron band에서 -SO₂- group이 存在한다는것을 確認하여준다. 좀더 깊이 IR spectrum을 研究하면(B) 構造보다 오히려 非對稱 化合物인 (D)構造로 되어있다는것을 暗示하며 簡單히 하기 爲하여 이런것을 sulfinate나 n-sulfinate로 불리고 있다.

이러한 sulfinate의 構造에서 (D)가構造가 가장 適節한 構造라 判斷한 以上 이때까지의 것은 잘못 불리워진 것이다.



(Table 1)에 있는 semisulfinate와 (Table 3)을 比較해 보면 단지 4가지만이 同一하며 안정한 sulfinate를 만들수 있다.

Metal	Sulfinate Amine	Yield(%)	Melting point, °C
Zinc	dimethyl	87	197 dec.
Zinc	diethyl	66	150-153 dec.
Zinc	piperidine	89	145-150
Zinc	morpholine	77	189-190 dec.

위 化合物을 6個月동안 原狀態의 條件과 같이 aging 하고난뒤 IR로 다시 試驗해보면 dimethyl 誘導體들만 例外일뿐 다른 物質은 構造上 그렇게 큰 變化가 없다. 이 特殊한 sample은 5.9 micron band에서 strong carbonyl band를 나타내고 있다. 다른 것들은 低率의 yield를 얻던지, 모두 生成한다면 이 2가지는 完全히

分解하려고 하지만 남아있는 3個의 sulfinate가 왜 安定한지는 아직도 규명되지 않았다.

그러나 이 3가지를 오랜 時間동안 보다높은 溫度와 過剩의 濕氣中에 防置해 놓으면 이들은 完全히 分解되어 부스러져 버린다.

前卷에서는 thiazole로부터 誘導하였던 sulfinate가 不安定하여 即時 分解를 일으킨다는 것을 나타내었으며 또한 dithiocarbamate로부터 誘導한 semi-sulfinate가 몇몇을 除外하고 高溫에서 融解되는 安定한 化合物이라는 것을 알았다.

보다 높은 酸化狀態의 dithiocarbamate들을 研究해 볼때 不安定한 thiazole sulfinate들과 어떠한 關係를 가지고 있다. semi-sulfinate가 加黃時 훌륭한 促進劑라는 것을 알수있지만 dithiocarbamate나 thiazole로부터 誘導한 n-sulfinate는 天然고무에 使用할時 어떠한 activity도 나타나지 않는다. 이러한 點으로 보아 加黃에 關하여 造詣가 있는 분에게 어떤 豫示를 줄것이다.

安定한 eight-membered ring과 같이 正常的으로 存在하는 本來의 黃으로 부터 sulfur radical을 만드는 役割을 하는 dithiocarbamate에서 2가지 形態의 黃原子로 나타난다. 酸素와 類似하게 2個의 黃原子에 남아있는 黃原子 하나가 sulfur activation에 作用을 뚜렷히 하지 못한다. Thiazole에서와 같이 hydroperoxide를 酸化劑로 利用하며 또한 反應物을 確認할 수 있다면 이 研究야말로 有效한 結實을 얻을 수 있다.

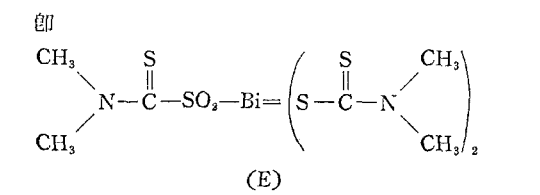
例로써 이러한 complex system의 研究가 고무에 dithiocarbamate와 混合하여 加黃하는 것과같은 實際的 利用面으로 점점 接近을 示圖하고있다.

이와같은 것은 Na-DMDT와 hydrogen peroxide와의 酸化作用이 初期의 研究가 도움이 되었으며 TMTM의 分離는 至大한 影響을 끼쳤다.

Dithiocarbamate-hydroperoxide system에 對한 研究를 하기爲해 이 章에서의 目的을 簡單히 말할것 같으면 여기서는 2價 金屬으로부터 誘導된 化合物로만 制限시켰으며 3價 金屬으로부터 誘導 하지 않았다.

그래서 이들에 對해서는 興味로운 새로운 化學分野로 臺頭되었다.

Bismuth를 연구 해보면 아래의 (E)와 (F)構造와 같은 새로운 形態인 2個의 化合物로 나타난다.



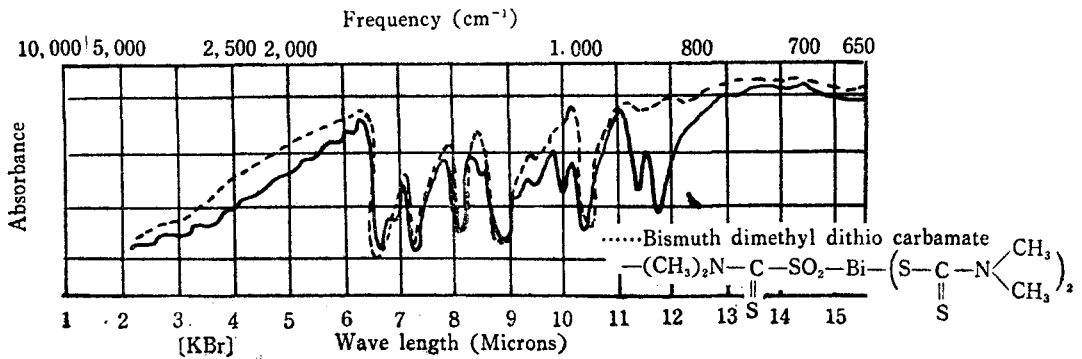
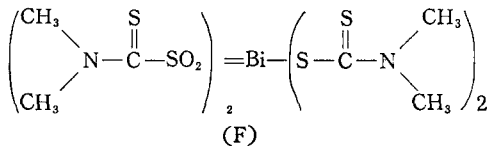


Fig. 1 Infrared spectrum, comparison of bismuth dimethyldithiocarbamate and bismuth bis(dimethyldithiocarbamate) dimethylthiocarbamoyl-sulfinate.



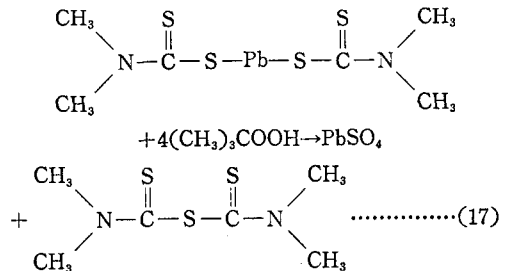
Bismuth dimethyl dithiocarbamate를 SBR wire stock에 使用할때 scorch resistance가 없는것과 같이 위와 같은 2가지 化合物은 同一하게 나타난다.

(F)化合物은 (E)보다 여러가지 製品에서 1/2 내지 1/3의 scorch resistance를 나타내지만 (E)構造는 intermediate이다.

그림 (1)의 IR spectrum은 이것을 비교한 것이며 처음엔 Pb-dibutyl dithiocarbamate를 利用하고 t-butyl hydroperoxide를 酸化劑로 選擇했다.

Xylen solution에서 hydroperoxide를 dithiocarbamate에 加하면 곧 白色 沈澱物이 생기면서 發熱反應이 일어나며 이 白色 沈澱物을 濾過하고난 뒤 少量의 PbS와 PbSO₄를 含有하고 있는 PbSO₄로 存在 한다는것을 確認할 수 있다.

過量의 hydroperoxide를 加해주어 防置해 놓으면, sulfide와 sulfite 두가지다 酸化되어 sulfate로 되는데 여기서 PbS의 存在는 關心밖이지만 high molecular weight amine으로부터 誘導한 重金屬 dithiocarbamate들을 觀察하면 이들은 少量의 金屬 sulfide에 徐徐히 分解되는 경향이 있는데 이 degradatian은 大部分熱과 빛에 依해 促進된다. 위의 反應이 成立된다고 생각 할 때 4 mole의 hydroperoxide가 1 mole의 PbSO₄로 되며 反應式은 下記와 같다.



이 濾過物은 IR로 實驗했는바 5.9 micron에서 強한 carbonyl bond를 除外하고는 tetrabutylthiuram disul-

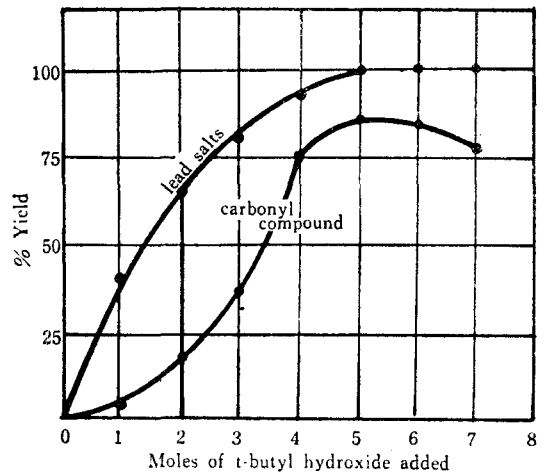


그림 (2) t-butylhydroperoxide와 Pb-dibutyl dithiocarbamate와의 反應

fide 와 monosulfide 가 나타난다.

carbonyl bond 는 전에도 나타나었지만 liquid carbonyl compd 를 滿足히 分離하는 方法은 發見하지 못했기 때문에 于先이 들을 正確히 秤量하고 精製하여야 하며 適當히 hydroperoxide 를 添加하여 高率의 yield 가 얻어질지라도 安定하게는 나타나지 않는다.

IR absorbance 와 같은 機器로 濃度를 測定하고 分離 溶液을 만들어 plot 해보면 그림 (2)와 같다.

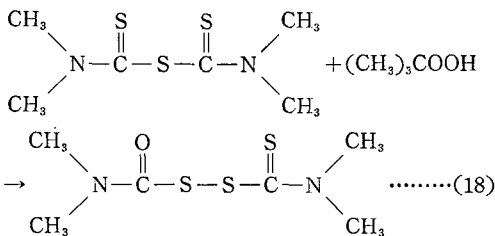
이 curve 에서 처음 hydroperoxide 를 加하는 동안 PbSO₄ 의 收率量은 그림 (2)에서 보는바와 같이 理論 值보다 높게 얻어지는데 왜냐하면 이것은 PbSO₃ 나 PbS 가 實際적으로 汚濁하기 때문이며 5.0 mole 의 hydroperoxide 를 加하고 充分한 反應時間을 줄것 같으면 100% 收率인 純粹한 PbSO₄ 를 얻을 수 있다.

또한 5.0 mole 程度 到達하면 carbonyl compd 의 濃度는 最高에 達하며 1.0 mole 의 hydroperoxide 가 二次反應에 關與하며 낮은 反應速度에서는 S shape 로 나타난다.

Dithiocarbamate 에 對해 hydroperoxide 의 比가 (6 : 1)이나 (7 : 1)로 되어있는 sample 에서는 carbonyl 濃度는 점점 濃게되어 白色固體로 나타나 分離가 始作되는데 이 固體를 分離하여 dibutylammonium sulfate 와 같은 것으로 確認試驗 할수 있다.

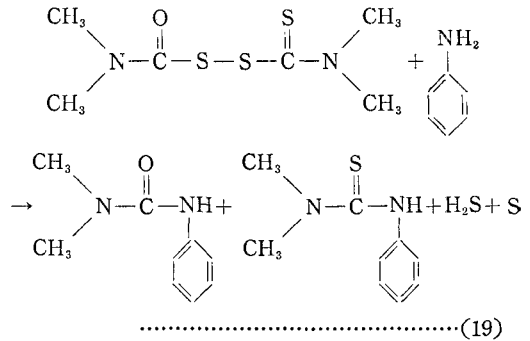
Dibutylammonium sulfate 가 過剩의 hydroperoxide 와 carbonyl compd. 의 反應物이라면 이것이 carbonyl compd. 의 첫째 特徵이다. 反應式 (17)을 土臺로하고 hydroperoxide 의 higher molar ratio 를 基盤으로 觀察하면 carbonyl compd 는 단지 1 mole 의 t-butyl hydroperoxide 와 1 mole 의 tetrabutylthiuram monosulfide 의 反應物이라는 것을 알수있다.

TMTM 이 工業적으로 必要不可缺한 것이기 때문에 이것을 공부해보면, TMTM 을 aliphatic hydrocarbon solvent 에 適當히 녹혀 hydroperoxide 에 넣으면 이 固體는 黃色에서 白色으로 變하면서 激烈한 反應을 일으키는데 이것은 混合된 carbonyl thiocarbonyl disulfide 와 같은 것으로 確認試驗할 수 있으며 5.9 micron 에서 carbonyl bond 가 나타나며 이 反應式은 아래와 같다.

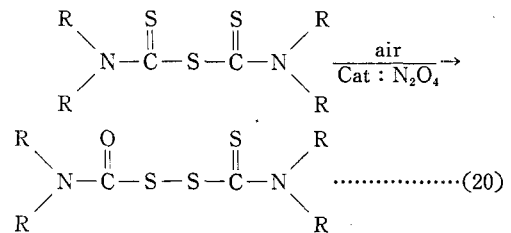


이 化合物은 Gregg³¹⁾氏가 CCl₄에 TMTM 을 녹여 brominating 시켰는데 이 bromine complex 를 冷水에 처

리면 hypobromous acid 가 形成되며 이것은 強力한 酸化劑이다. 構造를 더욱 明確히 하기 爲하여 Gregg³¹⁾氏는 反應式(19)에서와 같이 化合物에 aniline 을 加하면 置換될 수 있는 urea 와 thiourea 를 만들수 있었는데 이 두가지 urea 는 solubility 에 있어 相當한 差異가 있기 때문에 서로 區別하며 分離하고 比較할 수 있다.



冷却水나 空氣나 酸素의 混合된 溶劑에서 N₂O₄ 와 같은 觸媒를 使用하여 monosulfide 를 처리하는 一般의 製法이 開發되었는데 大部分의 경우 反應은 빠르며 좋은 yield 를 얻었다.



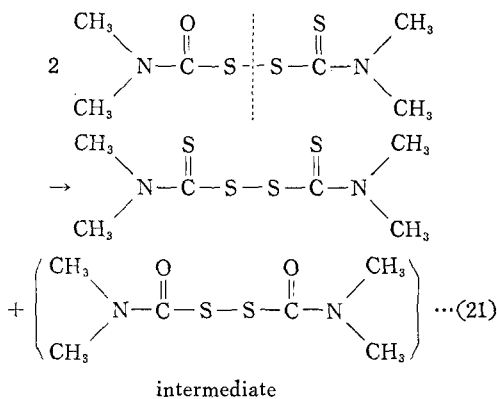
Thiuram monosulfide³²⁾에 對한 몇가지 製法이 있는데 이中 tetrabutyl 誘導物을 反應式(20)과 같은 方法으로 酸素로 處理하여 만들면 液體인 carbonyl compd. 가 얻어지는데 이러한 spectrum 은 Pb-dibutyl dithiocarbamate 의 hydroperoxide 의 酸化로부터 濾過한 濾過物로 確認할 수 있으며 精製하기 爲해서는 在來의 方法은 좋치 못하다. 數種의 새로운 化合物이 反應式(20)과 같이 만들어지고 있지만 例와 같이 R 이 methyl group 일때는 recrystallization 에 依해 얻어지는 固體物이며 이런 몇種類는 t-butyl hydroperoxide 와의 反應에서 잘 나타내었다.

또한 이들의 安定性에 關해 깊이 알 必要가 있는데 豫備的 研究에서 이와같은 物質이 oxygenated solvent (특히 물과 같은것) 存在下에서는 不安定한 것임을 알았다.

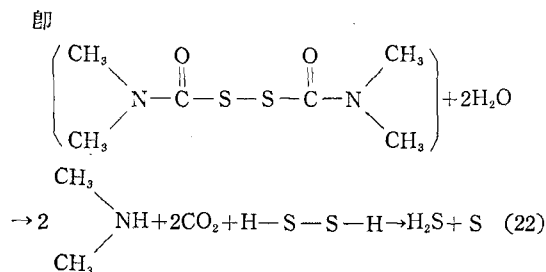
물에 있는 1% slurry 는 室溫에서 몇일內徐徐히 分解를 일으키며 殘渣로 남게 되는데 이 殘渣는 TMTD 와 같은 것으로 確認할 수 있으며 收率量은 거의 50% 濃度 얻을수 있고 또한 다른 分解物質은 H₂S 나 dime-

thylamine 과 같은 것인데 이것은 냄새로 알수있다.

Free sulfur 存在 有無는 thin layer chromatography 로 確認할 수 있으며 이런 確認은 下記와 같이 bis-(dimethyl carbamyl) disulfide가 intermediate 로 된다는 것을 說明한다.



이 intermediate 를 室溫에서 몇일間 防置해 두면 分解한다고 Gregg³¹⁾氏가 發表 하였다. 分解物이 어떤것인지 確實하지 않지만 만약 위에 적은것과 같다면 分解反應作用은 아래와 같이 進行한다.



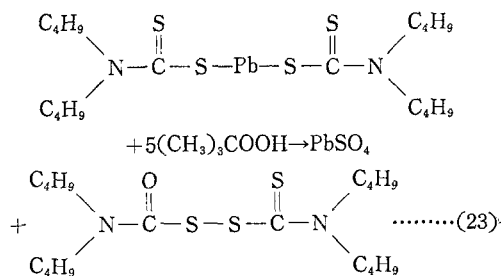
intermediate 의 end-products 는 硫黃만을 除外하고는 모두 揮發性이기 때문에 反應式(21)에 나타나 있는 反應은 단지 TMTD 와 混濁物인 S를 生成한다고 豫想되며 이러한 것은 이 境遇에 알수 있다. 단지 ZnO 만의 存在時 3% slurry 와 함께 위 實驗을 하여 一週間 aging 해 놓으면 마지막 生成물은 약간의 zinc carbonate (ZnCO₃)와 zinc sulfide (ZnS) '함께 zn-dimethyl dithiocarbamate 인 것인지 알수있다. 이러한 發見으로 問題는 더욱 複雜多樣하게 되며 처음 말한것과 같이 dibutylammonium sulfate 는 Pb-dibutyl-dithiocarbamate 와 過剩의 hydroperoxide 와의 反應으로부터 結果를 얻을 수 있다.

Sulfate 鹽을 얻기爲해 少量의 물이 얻어지지 못하며 또한 要求되는 量은 90% t-butyl hydroperoxide 이다. 이 少量의 물은 式(21)과 (22)에 나타난 것 과 같이 hydrolysis 에 影響을 미치며 hydroperoxide 는 초기의 反應物보다는 오히려 硫黃 混合物에 酸化된다.

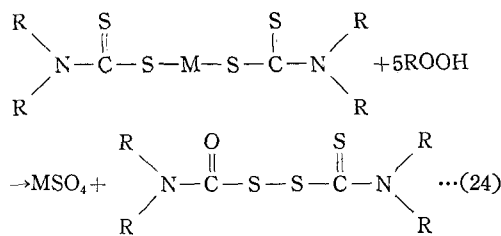
이에 呼應하여 t-butyl hydroperoxide 와 原來의 化合物과의 뿐만 아니라 t-butyl hydroperoxide 와의 分解物 即 TMTD 와의 關係를 研究하는것이 重要示된다.

時間, 溫度, 濃度나 溶劑나 물도 添加하지 않는 등 多樣한 反應條件을 實驗하였는데 hydroperoxide 가 TMTD 에 끼치는 影響은 1:1 에서 1:5 의 molar 比率의 範圍라는것을 알았다.

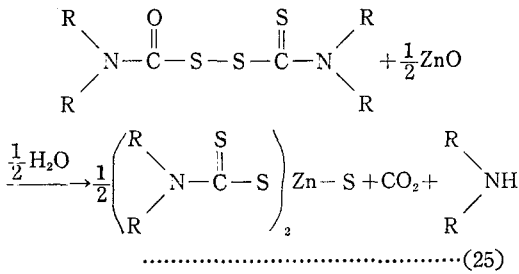
두가지 實驗에서 dimethylammonium sulfate 가 分離되었다. 主로 反應은 分離하기 어려운 complex 混合物의 것이 反應을 나타내었고 少量에 物을 添加할 때는 徐徐히 反應이 進行되었으며, 짙은 濃度の hydroperoxide 는 15~45 分의 "Induction period"라는 것을 알았고 反應은 猛烈히 進行되었다. Hydroperoxide 와 carbonyl thiocarbonyl disulfide 의 定量的關係나 化學的인 것을 明確히 하는것은 興味로운 것이지만 그러나 規定되는 것은 不可能하다. 이와 일치하여 置換되는 ammonium salt 가 最終生成物의 하나라는 것은 妥當하다. 反應式(17)을 한 段階 要約하여 擴張시키면 다음과 같다.



또한 chloroform 이 solvent 로 利用되는 Cd-diethyl dithiocarbamate 를 使用하여 反復해보면 類似한 生成물을 얻을수 있으며 Cd-diethyl dithiocarbamate 의 使用目的은 xylene 에서 보다낮은 solubility 를 갖기 때문이다. Dithiocarbamate 가 不活性 溶劑에 溶解될 수 있는 다른것들과 조사 하였는바 이런 結果는 여러경우에 비교될수있다. 이에 對해 一般의 反應은 아래와 같이 쓸 수 있다.



式(24)에서 最終물질인 理想的 中間體라는것은 고무에서 過量的 ZnO 나 濕氣와 좀더 反應을하여 Zn-dialkyl dithiocarbamate 로 된다.



이러한 것이 일어난다면 원래의 dithiocarbamate가 없어질 때까지 진행 과정이 순환적으로 일어나며 dithiocarbamate가 老化防止制의 役割을 할 때에 反應式(24)은 한 段階의 化學反應으로 나타난다

그러나 dithiocarbamate와 hydroperoxide가 모든 점에서 同等 하다고 期待할 수는 없다. 예를 들어 酸化 mechanism에서 처음에는 semi-sulfinate가 生成되며, 酸素의 3번째 原子는 化合物에 不安定하게되며 金屬 sulfinate는 分裂을 始作한다.

이러한 것이 일어나지 않으면 계속되는 酸化反應은 安定하게 되거나 부서져 버리게되는 完全한 sulfinate로 變하며 金屬 sulfinate는 分裂된다.

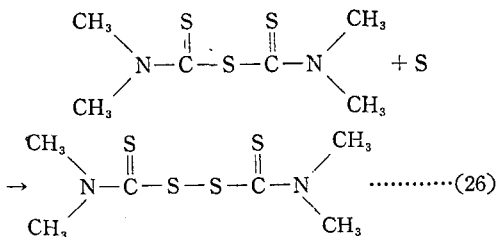
이러한 差異는 dithiocarbamate가 誘導하는 어떤 特定한 金屬이나 amine이나 다른 要因에 依해 左右된다. 여기 研究의 大部分은 t-butyl hydroperoxide로 하였지만 cumyl hydroperoxide를 使用하였을 때에도 같은 結果를 나타내었지만 反應速度는 매우 느렸다. 例로 polypropylene에서와 같이 polymeric hydroperoxide나, peroxygen compd는 activity에서 差異가 있었다.

또한 peroxide를 分離할 수 없기 때문에 다른 여러 가지 dithiocarbamate나 이의 blender를 安定한 것으로는 할 수 있다.

〈Dithiocarbamate와 加黃作用〉

위에서 發表한 것과 관련하여 Scheele³⁵⁾氏가 mechanism of vulcanization에 依해 dithiocarbamate chemistry에 關係 研究하였는데 thiuram의 反應에 對하여 論할 것 같으면 Ciaig³⁴⁾ et al은 TMTM이 硫黃과 질소 下에서 反應하여 disulfide가 形成되는 加黃作用에 對해 研究하였다.

即

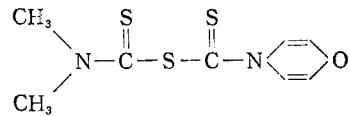


이 反應은 各種고무에서 일어난다는 것을 vulcaniz-

ation kinetics의 研究에서 Scheele^{35), 36)} et al이 發表하였는데 여기 實驗에서 單純한 溶劑에서는 이 反應이 일어나지 않으며 toluene에 溶解시킬 때에는 이것이 순조로우며 定量的으로 進行되는 것을 알 수 있다.

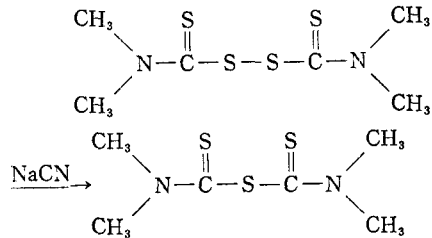
反應速度는 原來加黃速度 보다 낮기 때문에 加黃時 disulfide가 形成된다는 것은 當然하다. 酸素가 thiuram monosulfide와 反應을 하여 式(20)과 같이 carbonyl compd가 生成된다는 것을 알았으며 산소와 硫黃의 類似性을 생각 해볼 때 硫黃에 TMTM을 加하여 反應이 순조롭게 되는 것은 다른 種類의 thiuram monosulfide에 擴張하여 使用할 수 있다고 생각되지만 硫黃에 對稱이나 非對稱의 monosulfide를 添加하여 反應하는 것은 成功하지 못했다.

例로



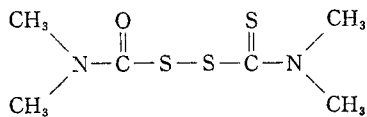
위 反應이 成立하려면 새로운 種類의 非對稱의 disulfide를 만드는 것이 必要하지만 그러나 이런 경우는 되지 않는다.

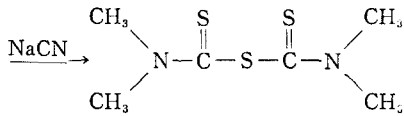
이러한 弱한 反應性的 것은 가역반응과 관련을 갖고 있기 때문이다. 即 TMTD만이 cyanide에 依해 硫黃이 移動된다.



Tetraethyl 誘導體들도 위와같은 反應을 일으킨다고 하지만 實際적으로는 確認할 수 없으며 實驗에서 5%의 tetraethyl thiuram monosulfide 生成물을 얻을 수 있는데 이런 점에서 볼 때 carbonyl compd.를 cyanide와 反應할 때에 monosulfide가 다시 生成된다는 것은 관심 거러다.

即



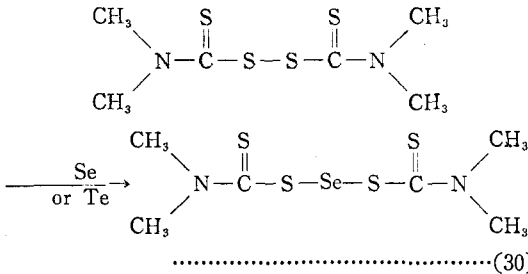


+ NaCNO(29)

이 반응에서 보논바와 같이 이런 類의 化合物은 이들의 化學的 性質이나 activity는 다른것 보다 다르게 反應한다는 것을 강조하고 있다. 重合反應의 initiation에 對하여 radical과 같은 TMTD의 強한 activity는 Ferington과 Tobolsky²⁸⁾氏가 研究하였는데 이와 같은 特性에 依하면 TMTD는 S와 反應을 계속하여 tri나 tetra-sulfide를 만든다는 事實이다.

이런 化合物의 存在는 알려졌지만 여기 實驗에서는 이들이 매우 安定하여 aging해두면 徐徐히 變化되어 disulfide와 硫黃과의 混合物로 된다. 特히 piperidine에서 誘導되며 잘 알려진 促進劑²⁹⁾인 安定한 thiuram polysulfide가 이러한 것 中의 하나로 보인다.

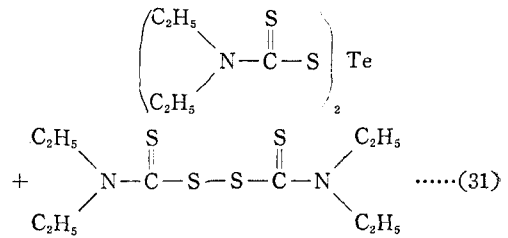
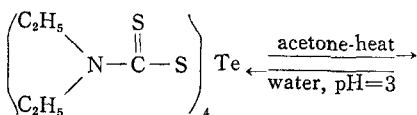
그러나 TMTD를 다른 元素인 group VI B 元素들(例 Se, Te)과 反應할때는 安定한 2價鹽이 얻어진다는 것을 알수 있으며 이것은 xylene 위에서 融解하여 얻었다.



Tellurium dithiocarbamate에서도 2價나 4價의 形態도 觀察할 수 있다.

Scheele과 그의 研究員⁴¹⁾이 類似한 butyl rubber의 促進劑인 Te-diethyl dithiocarbamate가 어떤 條件下에서는 오히려 不安定한 化合物이라는 것을 알았다.

例로 normal canary yellow 形態(4價, m. p.=120°C)인 것이 acetone 위에서 加熱해주면 brick-red 形態로 變하며 또한 1 mole의 tetraethyl-thiuram disulfide도 分解反應으로된다. 또한 벽돌색인 2價의 物質도 水溶液에서 粉沫上의 Te 金屬과 tetraethyl thiuram disulfide가 同量의 molar 混合物과의 融解로 만들 수 있다. 2 mole의 disulfide를 加하고 pH를 2~4 되갓끔 調節하여 계속 加熱해주면 4價의 黃色 物質을 얻을 수 있다.

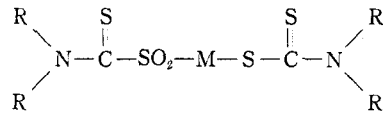


이러한 反應은 일정한 條件下에서 thiuram의 反應性에 對하여 다시 나타난 것이며 2價와 4價의 鹽들이 butyl 고무에 促進劑의 役割을 比較해 볼때 加黃性質이 同一하다는 것은 매우 관심 꺼리이다.

그러나 이 두가지 促進劑의 根本的 差異點은 2價 것이 4價보다 scorch에 對한 低抗이 約 50% 떨어진다 는 것이다

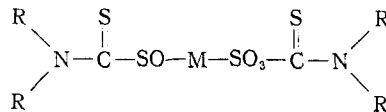
<要約>

Dithiocarbamate를 定性的으로 불매 老化防止劑의 役割에 對하여 說明하고 있으며 dithiocarbamate가 hydroperoxide와 反應하여 安定한 새로운 酸化된 intermediate로 된다. 이것은 또한 semi-sulfinate 같은 것으로 確認된다.

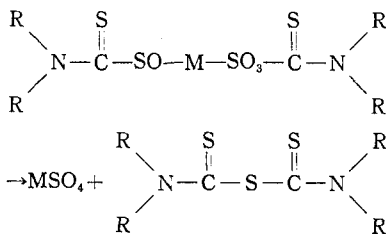


계속 酸化하면 normal sulfate가 되며 構造는 아래와 같이 나타내는데 M은 2價의 金屬이며 R은 簡單한 alkyl group과 같은 것이다.

即



위 化合物의 安定性은 金屬 M의 特性이나 alkyl group의 크기에 左右된다. 또한 이러한 化合物은 thiuram monosulfide나 이와같은 金屬 sulfate에서 더욱더 分解된다.

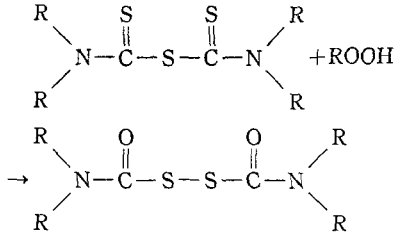


特別히 活性이거나 銳敏한 dithiocarbamate들은 metal sulfate나 thiuram monosulfate와 같은것에 直接 酸化한다. 이런 경우에서 semisulfinate와 normal sulfinate

는 中間 生成體(intermediate)로 되는 것이 妥當하다.

過量의 hydroperoxide 와 thiuram monosulfide 는 더욱 酸化反應을 일으켜 carbamyl thiocarbamyl disulfide 가 된다.

即



이런 構造의 化合物은 濕氣에 銳敏하여 加水分解를 이 르킨다. 고무의 表面에 나타나는 거와 같이 ZnO 와 물 의 存在時에는 위의 反應과 같이 dithiocarbamate 가 完全히 없어질때까지 反應을 進行하여 Zn-dithiocarbamate 를 만드는 것이다. hydroperoxide 나 다른 peroxygen 化合物이 分解되지 않더라도 不必要한 것으로 變하는 것으로 酸化劑가 고무나 石油化學에서와 같은 hydrocarbon system 에서 dithiocarbamate 가 老化防止에 對한 役割을 나타낸 것이다.

<參考文獻>

(15) Loane, C.M. and Shoemaker, B.H., U.S. Patent 2,160,880 (1939)
 (16) *Petroleum Additives*, R.T. Vanderbilt Co., Inc. Petroleum Dep., 230 Purk Avenue, New York, N.Y.
 (17) "Petroleum handbook" Mc Graw-Hill Book Co.,
 (18) Kozacik, A.P., Leonardi S.J., and Oberright, Z.A "Rex of ail additives with hydroperoxides" additives in lubricants, Symposium sponsored by the Division of Petroleum Chem. of the American Chem. Society, Atlantic City N.J. Sep., 1956, p.115-118.

(19) Bawman, L.O., Harle, O.L., Richardson, W.L., and Thomas, J.R., *Ibid.* pp.138-151.
 (20) Bemmels, C.W., U.S. pat. 2,615,059(1952)
 (21) Fletcher. W.P.and Foggs, S.G, *Rubber Chem. & Tech.*, **31**, 327 (1988)
 (22) Dunn, J.R. and Scanlan, J., *Rubber Chem. & Tech.*, **32**, 739 (1959)
 (23) Buckley and Clayton. " **32**, 1574 (1959)
 (24) Ossefort, Z.T., " **33**, 490 (1960)
 (25) Angert, L.G. and Kuzminskii A.S., *Soviet Rubber Tech.* 19 No. 9, 15 (1960)
 (26) Lighthown, I.E. and Sparks, W.J, U.S. Pat. 2,387,518 (1949)
 (27) Stratelli, B.A. U.S. Pat. 2,582,510 (1952)
 (28) Tensblyn, J.W. and Tholstrup, C.E., U.S. Pat. 3,001,969 (1961)
 (29) Luongo, J.P., *J. Appl. Polymer Sci.*, **3**, 302 (1960)
 (30) Gessner, T., *Rubber Chem. & Tech.*, **35**, 659 (1962)
 (31) Gregg, E.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3691 (1952)
 (32) Ritter. E.J., U.S. Pat. 2,524,081 (1950)
 (33) Scheele, W., *Rubber Chem. & Tech.*, **34**, 1306 (1961)
 (34) Craig, D. et al., " **24**, 254 (1951)
 (35) Scheele, W. and Toussuint, H.E., " **32**, 128 (1959)
 (36) Scheele W. and Bielstein, G. *Rubber Chem. & Tech.*, **29**, 48 (1956)
 (37) Van Braun, J. and Stechele, F, Ber. **36**, 2280 (1903)
 (38) Ferington, T. and Tobolsky, A.V., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3215 (1958)
 (39) Brooks, L.A., US Pat. 2,794,021 (1957)
 (40) Foss, O., "Inorg. synthesis," Vol.4, McGraw-Hill Book. Company, New York (1953) p.91
 (41) Scheele, W. et al *Rubber Chem. & Tech.*, **32**, 150 (1959) Introdut' to Rub. Technology
 (42) 崔俊鐵, 本誌, Vol. 4, No. 1 (1969)

<Topic 4>

低收縮 Polyester 의 最近의 進歩

低收縮 polyester 의 收縮率은 적어질대로 적어졌다. LPA 과 불리우는 새로운 styrene copolymer 添加劑를 넣은 polyester/glass 의 bulk 및 sheetmolding compound 의 實驗室的 test 에서는 收縮率이 zero 인것을 達成하였다. LPA 는 Koppers Co, Organic Materials Div 의 製品이다. 이는 收縮率, 粘度, 硬化時間에 關한 user 의 特殊한 要求에 依據 求得될 수 있다.

이 새로운 進歩에 依하여 自動車와 家庭 電氣器具分 野에서 새로운 用途가 널리 開發될 것이다. LPA 를 含有하는 材料로 만든 部品은 溶劑處理단으로 다른 表面 處理없이 塗覆된다. LPA가 들어간 bulk와 sheet molding compound는 限定된 field test를 받고있다. 이 添加劑는 自己社에서 bulk 나 sheet 材料를 compound 하는 加工業者도 入手可能하다. 이 添加劑는 各種의 polyester 樹脂로 test 되고 있다. 새로운 低收縮系의 物理的 性質은 同量의 glass 를 含有하는 標準 polyester 의 그것과 같다. 95p 에 계속→

speed를 떨어뜨릴 必要는 없다. 分光器는 大型뿐만 아니라 簡易型도 좋은 것으로 이와같이 순서를 간단하게 했을 때와 Morero 方法의 順序로 行한 結果는 表 6와 같이 두자가 方法 사이에 極히 微微한 誤差로서 簡易法으로도 滿足할 수 있는 結果를 얻을 수 있다는 것이다.

표 6. Morero 法과 簡易法에 依한 分析值의 比較

試料	分析法	分光器	cis-1.4	1.2	trans-1.4	total found
BS#3182	M	PE-21'	96.0	1.6	2.4	101.6
	簡	PE-21'	95.8	2.4	1.8	101.8
	M	EPI-S	95.8	1.8	2.4	100.7
	簡	EPI-S	96.4	1.4	2.2	93.7
Ameripol CB	M	PE-21'	95.8	2.1	2.2	98.5
	簡	PE-21'	95.6	2.0	2.4	98.5
	M	EPI-S	96.1	1.7	2.2	91.0
	簡	EPI-S	96.3	1.8	1.9	91.0
Budene 501	M	PE-21'	85.2	6.1	8.7	101.1
	簡	PE-21'	85.1	6.1	8.8	98.5
	M	EPI-S	84.9	6.0	9.2	95.8
	簡	EPI-S	84.8	5.9	9.3	91.0
Cis-4	M	PE-21'	92.6	4.8	2.7	100.2
	簡	PE-21'	92.8	4.6	2.6	97.6
	M	EPI-S	92.5	4.7	2.8	95.7
	簡	EPI-S	92.9	4.5	2.6	95.4
Cisdene	M	PE-21'	91.5	4.9	3.6	98.1
	簡	PE-21'	91.5	4.9	3.6	104.6
	M	EPI-S	91.7	4.7	3.6	95.2
	簡	EPI-S	91.6	4.8	3.6	99.9

7. 結 言

IR 法으로서 polybutadiene의 micro 構造를 分析할 때는 同一試料, 同一分析法를 採用하여도 分光器의 操作 및 試料精製法等의 差異에 依하여 分析值가 多少 變化한다. 따라서 polybutadiene의 micro 構造組成的 작은 差異를 文獻을 比較하여 論한다는 것은 어려운 일

90 p 에서

LPA는 只今 50cent/Lb로 팔리고 있다. LPA를 使用한 polyester는 約 23~25 cent/lb의 값이고 20%의 glass를 含有하는 bulk molding compornd는 約 25 cent/16이며, 25~30%의 glass를 含有하는 sheet molding compound는 약 50cent/lb이다.

低收縮樹脂系의 粘度를 control하는 새로운 技術이 開發되었다. 이 새로운 技術에 依하여 成形業者는 外

이다.

Cis-1.4-polybutadiene의 micro 構造를 생각할 때도 問題가 되지만 一般적으로 새로운 立體規則性 觸媒로 얻은 polymer의 micro 構造의 純度を 論할 때에는 同時に 測定한 市販品으로 標準이 될 수 있는 polymer의 分析值도 添付하는 것이 좋다.

이와같은 micro 構造分析이 애매함은 비단 polybutadiene의 경우 뿐만이 아니고 다른 polymer에 對하여도 마찬가지일 것이다.

最近 高分子 合成技術의 進歩는 놀랄 程度이고 polymer의 종류도 매우 多種多様化되고 있고 polymer의 物性은 그의 micro 構造에 따라 크게 支配되고 있으므로 이에 對한 分析法의 進一步는 더욱 要求되는 것이다.

以上으로 polybutadiene의 micro 構造分析時의 問題點에 對하여 살펴 보았으나 polyisoprene의 경우에도 마찬가지며 특히 polyisoprene의 赤外分析法에는 cis-1.4와 trans-1.4의 區別이 困難하여 正確한 分析方法의 研究가 必要하다.

참 고 문 헌

- (1) J. N. Short, V. Thornton, G. Kraus; *Rubber Chem. & Technol.*, 30, 1118 (1957)
- (2) R. R. Hampton; *Anal. Chem.*, 21, 923 (1949)
- (3) J. L. Binder; *ibid*, 26, 1877 (1954)
- (4) W. S. Richardson; *J. Polymer Sci.* 13, 229 (1954)
- (5) R. S. Silas, J. Yates, V. Thornton; *Anal. Chem.*, 31, 529 (1959)
- (6) D. Morero, A. Santanbrogio, L. Porri, F. Clampelli, Chem. et al; *Rubber and plastic Age*, 42, 402 (1961)
- (7) R. C. Ferguson; *Rubber Chem. and Technol.*, 38, 532 (1965)
- (8) N. A. Klauzen, B. A. Dogadkin, *ibid*, 33, 208 (1960)

部の 溫度에 關係없이 같은 樹脂配合이 使用되고 成形前의 sheet molding compound의 整調의 必要性을 最少로 할수 있다. 이 새로운 增粘劑의 열리는 酸化칼슘으로서 混合하고나서 처음 12時間 사이에는 polyester에 보통으로 使用되는 2가지 增粘劑인 水酸劑 칼슘과 酸化 마그네슘의 增粘效果를 느리게하는 역할을 하고 24時間內에 粘度를 最大로 하는 것을 알았다.

(Modern Plastics. Mar. 1970에서)