

고무 老化性에 關한 基礎的 研究

白 南 哲[※]

1. 緒 論

1904年 Harris에 依하여 고무分子에 關한 構造研究의 一環으로 Olefin을 對象物質로 하는 오존(O₃)의 作用에 依한 反應研究가 시작된 以來 分子構造에 關聯된 廣範圍한 研究가 現在까지 繼續되어 왔으며 앞으로 繼續될 것이다. 그중에서도 고무의 劣化에 關한 數多한 研究結果가 報告되었으나 實際로는 究明되지 못한 事項이 알려진 것 보다 더 많은 實情인 것이다. 研究進行을 가로막는 가장 큰 難點의 하나는 “고무”란 것이 單純한 하나의 物質이라기 보다는 하나의 物理的인 狀態를 나타내는 複雜한 質量이기 때문에 이에 關하여 알고져 하는 因子들이 손쉽게 究明되지 않는 까닭인 탓으로 여겨지고 있다. 實際로 고무配合物들을 생각해 보아도 고무의 種類에 따라서 또는 配合藥品을 달리함으로써 千態萬象의 構造를 갖인 고무配合物이 이루어진다는 事實은 周知하는 바와 같다.

그러나 고무劣化(또는 老化)에 關하여 現在까지 究明된 主要事項을 보면 다음과 같다.

- ㄱ) 고무, 셀룰로오즈, 毛 등은 高分子物質이며 前述한 바와 같은 特異한 物理的性質을 갖고 있다 는 事實
- ㄴ) 重合體의 化學構造分析方法的 確立
- ㄷ) 化學構造面에서의 物理的性質을 正確하게 數學的으로 表現할 수가 있다.
- ㄹ) 고무劣化를 誘發하는 主要原因을 알아 내었다. 즉 熱, 光, 기계적 “피로”, 오존, 산소 및 촉매效果 등으로 기인된다.
- ㅁ) 劣化時의 化學反應의 確認
- ㅂ) 劣化防止 또는 劣化速度減少, ㄱ)項의 知識을 기초로 하여

以上 列擧한 事項中 實際面에서는 (ㄷ)項을 成就시켜야 함이 主目的이어야 할 것이다. 그러나 앞으로는 (ㄱ)項에 關하여 主로 記述하겠으며 (ㄷ)項에 關하여

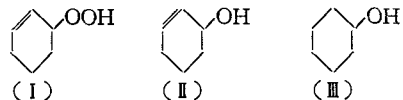
도 몇 가지 面에 對하여 言及하고자 한다.

2. 單純基本化合物(올레핀類)에 있어서의 劣化現象의 考察

天然고무는 不飽和도가 큰 高分子重合體임은 周知하는 事實이며 이 重合體의 不飽和基에 作用되는 自動酸化에 關하여 研究하기 위하여 于先 低分子 單一올레핀에 對한 酸化作用을 考察함이 보다 論理的인 方法으로 생각되었다. 즉 가장 單純한 에틸렌(ethylene) 또는 그의 同族體인 프로필렌(propylene) 등은 常溫에서 酸素에 對하여 安定하기 때문에 炭素-炭素 二重結合에 酸素를 直接附加시킨다는 것은 期待할 수 없게 되었다. 또한 그외의 여러 올레핀類에 對한 自動酸化現象도 調査結果 二重結合에 酸素가 直接結合되어 있지 않다는 것을 알게 되었다. 이 事實은 酸素의 使用量에 對한 二重結合의 減少率로 알 수가 있는 것이다.

올레핀의 自動酸化作用으로 맨 처음 얻은 過酸化물은 이것이 不安定하여 研究의 對象으로 삼을 수 없는 難點이 있었다.

올레핀過酸化物的 構造를 滿足할 만 하게 說明할 수 있게 된 것은 1939年 以後부터였다. 즉 Cyclohexene이 酸素를 吸收하면 다음 式(I)에서 보는 바와 같이 α-methylene 基의 水素原子와 맨처음 作用하여 hydroperoxide 基(-O-O-H)가 생성됨을 볼 수가 있다. 즉 二重結合은 그대로

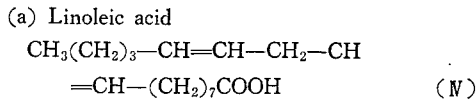


남아 있고 α-methylene 基의 水素原子代身に hydroperoxide group 이 붙어 있다는 事實은 反應機構에 있어서 olefin에 對한 酸素의 直接的인 付加를 豫想할 수가 없게 된 것이다.

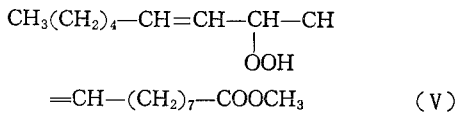
이와 같은 概念은 E.H. Farmer 및 그의 共同研究者들에 依하여 提議되었고 그 後, 英國고무生産者研究協會(British Rubber Producers Research Association)의 올레핀 自動酸化에 關한 化學的動力學的 調査研究로부터 發展이 繼續되었다.

※ 慶熙大學校 工料大學

Farmer 는 Criegee 의 研究를 더 擴張시켜 構造(I) 을 sodium sulphite 로 還元시키므로서 Δ²-cyclohexenol (II)을 얻었고 이것을 다시 촉매存在下에 水素添加시켜 cyclohexanol(III)을 얻음으로 해서 (I)의 構造가 틀림이 없음을 確認하였다. 이와 같은 事實로 最初의 酸化生成物은 二重結合에 酸素原子가 附加된 것이라고는 생각할 수가 없게 되었다. α-methylene 基에 hydroperoxide(-O-O-H) 그룹이 붙는 것을 確認하기 위한 廣範圍한 例는 다음과 같다.

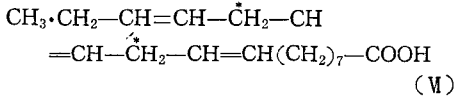


이 acid 의 ester 가 hydroperoxide 를 만든다.



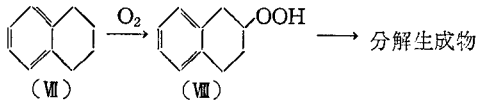
(b) Linolenic acid (V)

여기서는 두개의 별포를 한 炭素原子에 各各 hydroperoxide group 이 들어붙은 유도체의 混合物을 만든다.



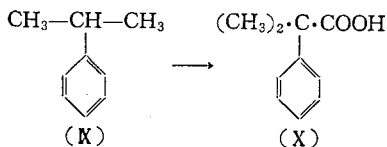
(c) Tetralin (VII)

自動酸化時에 hydroperoxide 가 生成되고 이것이 分解되어 알콜이나 케톤과 같은 生成物을 만든다.



(d) Cumene (K)

이것을 酸化하면 hydroperoxide(X)가 生成되는데 이 化合物은 加水分解되어 아세톤과 페놀이 生成됨으로 이 들을 만드는 工業的製造工程의 基本이 되어 있다.



上記한 例에서 볼 수 있는 올레핀의 自動酸化反應은 反應의 모든 特性으로 보아 free-radical 反應인 것이다. 이를 뒷받침하는 特性을 보면 :

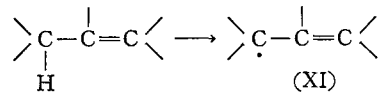
ㄱ) BPO(Benzoyl peroxide)나 AIBN(Azo-bis-isobutyronitrile)와 같은 分解되어서 free-radical 을 生成하는 化合物의 存在下에서는 反應이 빠른 速度로 進行된다.

ㄴ) Phenol類나 aromatic amine類와 같은 free-radical 과 結合하는 化合物의 存在下에서는 反應이 禁止

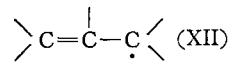
된다.

ㄷ) 光化學的 自動酸化에 있어서는 特히 높은 量子收率(quantum yields)은 보인다.

와 같으며, 結果적으로 主反應은 α-methylene 基의 水素原子가 떠러져 나가므로서 free-radical 이 生成되는 것이다. (XI):



二重結合의 位置가 變化함으로써 다음의 구조도 可能하다. 즉:



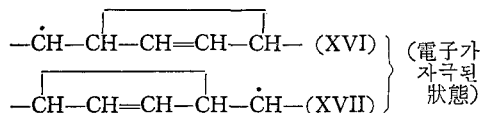
上記한 XI 및 XII 式에서 보는 바와 같이 두 物質이 共鳴구조를 갖고 있고 電子의 非局地化로 共鳴混成體를 만든다면 共鳴에너지에 의하여 이 物質은 安定化된다고 볼 수가 있다.

이와 같이 共鳴混成體를 이루기 때문에 水素原子가 떠러져 나가므로서 生成되는 free-radical 의 位置도 달라질 수가 있다고 볼 수가 있다.

即, $-\text{CH}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-$ (XIII)

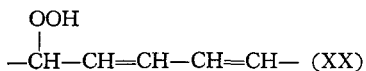
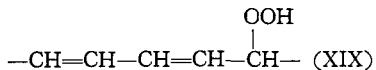
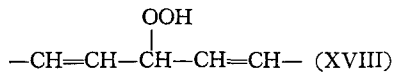
$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}-$ (XIV)

$-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ (XV)

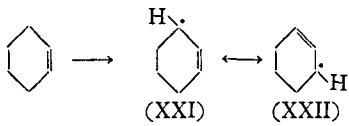


이와 같은 共鳴混成體의 radical 에 biradical 인 酸素分子(·O-O·)가 結合되고 또 한쪽의 radical 에는 水素原子가 結合되어서 結局 hydroperoxide 基가 α-methylene 基의 炭素原子에 드러붙는 꼴이 되는 것이다.

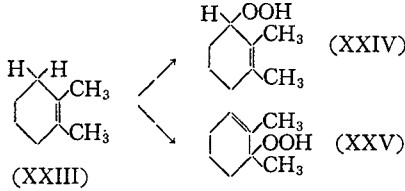
式 XVIII~XX 이 이것을 나타내어 주고 있다.



올레핀 自動酸化反應의 事實上的 特徵은 共鳴에 의한 二重結合의 移動이며 (I)의 cyclohexene 에서 hydroperoxide 가 하나밖에 없는 것은 두개의 共鳴混成구조가 完全히 同等하기 때문인 것이다. 즉

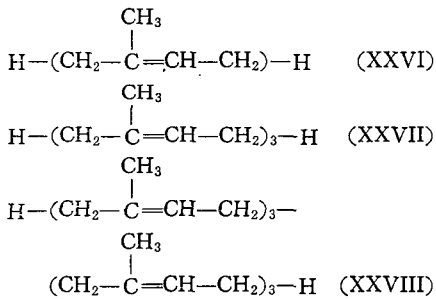


이와는 對照的으로 1,2-dimethylcyclohexene(XXIII)은 두個의 hydroperoxide(XXIV, XXV)를 生成케 한다.



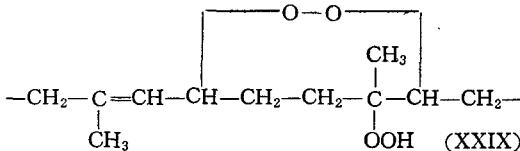
이것은 α -methylene 基의 炭素原子에 한 쪽은 두個의 水素原子를 가지고 있었고 다른 한 쪽은 하나의 水素原子와 하나의 메틸基를 가지고 있기 때문이다.

天然 고무는 1,5-polydiene이며, α -methylene 基에 對한 攻擊이 主로 일어나는 높은 反應性을 보이기 때문에 이 系列의 單純한 化合物 몇 個를 例로 들면 dihydromyrcene(XXVI), dihydrofarnesene(XXVII) 및 squalene(XXVIII) 등이 있다.

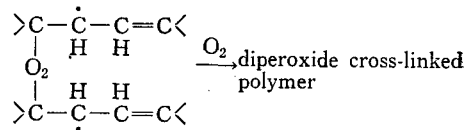
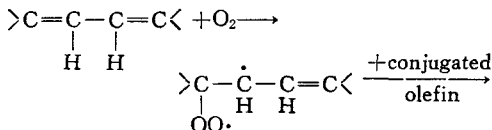


1,5-diene 은 1,4-diene 보다 反應性이 낮으나 monoolefin 類보다는 높다.

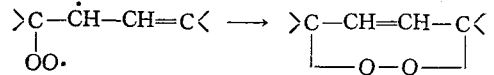
動力學的인 廣範圍한 研究結果 처음으로 分離生成한 物質의 구조는 XXIX 式과 같다.



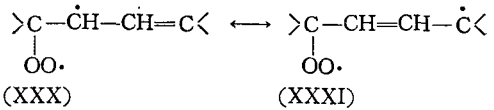
이 式에서는 peroxide group 이 環을 形成하고 있다. 다음 式에서 보는 바와 같이 conjugated polyene 의 反應性은 olefin 에 對한 正常的인 附加反應과 같다고 보며 다음과 같은 反應結果를 招來한다고 생각된다.



또한 diperoxide 環化反應도 일어난다.



conjugated polyene 類의 反應性의 形態는 共鳴混成體(XXX, XXXI)로 radical 이 安定化됨으로써 이루어진다.

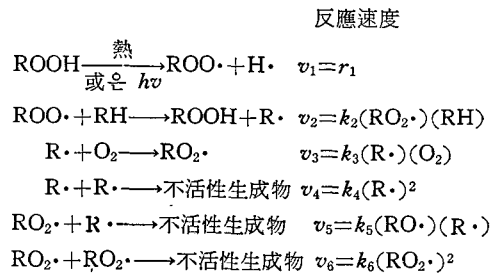


共軛鎖(Conjugated chain)이 길어질수록 보다 많은 구조가 可能하여진다. 그러나 1,3-diene 系 또는 monoolefin 類 등에 對한 radical 附加反應은 共鳴安定化의 形態로는 이루어지지 않는다.

3. 非軛系올래핀類의 自動酸化動力學

(1) 酸素吸收速度

다음의 反應式은 모든 實驗的條件(反應物質의 濃度, 酸素壓, 溫度 및 光의 強度)下에서 酸素吸收의 實際速度를 滿足시킨다.



free-radical 이 定常狀態의 濃度이며 또한 이와 같은 條件下에 있다고 생각한다면

$r_1 = v_4 + v_5 + v_6$

또한 chain length 가 크다고 보면,

$v_2 = v_3$

그러면

$$(RO_2\cdot)^2 = \frac{r_1}{\frac{k_4 k_2}{k_3^2} \frac{(RH)^2}{(O_2)^2} + \frac{2k_4 k_2 (RH)}{k_3 (O_2)} + k_6}$$

이제

$$\frac{d(O_2 \text{ absorbed})}{dt} = v_3 = v_2 \text{ long-chain}$$

 條件下 = $k_2(RO_2\cdot)(RH)$

위 式에서 $RO_2\cdot$ 를 代置시키면

$$\frac{d(O_2 \text{ absorbed})}{dt}$$

$$= \frac{r_{1\frac{1}{2}}}{\left(\frac{k_4}{k_3^2(O_2)^2} + \frac{k_6}{k_2^2(RH)^2} + \frac{2k_5}{k_2k_3(RH)(O_2)} \right)^{\frac{1}{2}}}$$

$k_4k_6 = k_5^2$ 라고 한다면

$$\frac{d(O_2 \text{ absorbed})}{dt} = \frac{r_{1\frac{1}{2}}}{\left(\frac{k_4\frac{1}{2}}{k_3(O_2)} + \frac{k_6\frac{1}{2}}{k_2(RH)} \right)}$$

酸素壓이 높을 때에는

$$\frac{d(O_2 \text{ absorbed})}{dt} = r_{1\frac{1}{2}} \frac{k_2(RH)}{k_6\frac{1}{2}}$$

酸素壓이 낮을 때에는

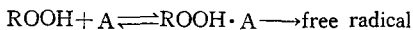
$$\frac{d(O_2 \text{ absorbed})}{dt} = \frac{r_{1\frac{1}{2}}k_3(O_2)}{k_4\frac{1}{2}}$$

酸素의 吸收速度가 開始反應速度의 平方根에 比例함으로 ROOH의 分解가 2次의인 것이 아니라면 反應速度가 (ROOH)의 제곱에 比例한다는 事實은 矛盾인 것이다.

이것은 Δ²-cyclohexenyl hydroperoxide(I)의 分解를 不活性溶媒中에서 調査함으로서 알 수가 있다. 즉, hydroperoxide 二量體에서 分解가 일어난다.



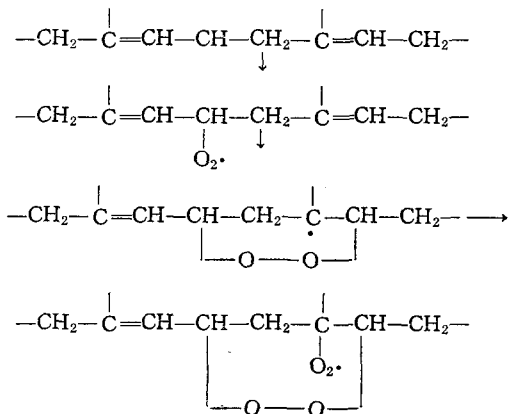
A. J. Chalk는 어떠한 촉매系에서 위와 비슷한 工程으로 開始反應이 일어난다고 하였다.



여기서 A는 촉매이며 카르복시酸의 亞鉛鹽 또는 二鐵鹽 등이다.

上記한 酸素吸收速度方程式은 1,5-올레핀類 및 1,5-polyene 類에 잘 適用되지만 機構는 좀 다른 바가 있다. 왜냐하면 맨 처음으로 分離possible peroxide(XXIX)는 두個의 酸素分子를 가지고 있기 때문이다.

確率의으로 反應系의 3段階는 二段階工程으로 置換된다. 즉



上記한 修正된 機構에서도 天然고무의 自動酸化를 說明하기에는 不充分하다.

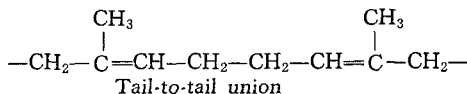
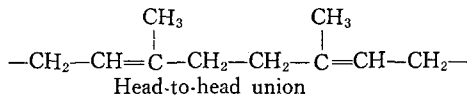
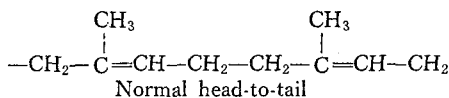
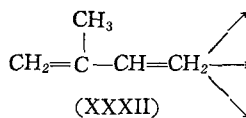
따라서 몇몇의 矛盾點을 列擧하면 다음과 같다.

(a) 高分子鎖에 對한 hydroperoxidation 으로 物理的性質에 若干의 修正이 招來된다.

(b) 高分子의 架橋는 停止反應時에 막연하게 形成된다.

(c) 鎖切斷反應은 나타나지 않는다.

(d) 天然고무는 1,5-polyene 구조의 head-to-tail 配列을 주로 하고 있으나 少量이기는 하지만 限定된 數의 head-to-head 配列을 한 polyisoprene(XXXII)도 있다.



또한 polyisoprene 에는 1,4-附加 뿐만 아니라 1,2- 및 3,4-附加重合體로 確認되었다.

(e) 이와 같이 고무重合體는 여러 가지의 混合된 구조를 하고 있기 때문에 이 系가 自動酸化反應을 받을 때에는 多成分系의 現象을 나타낸다.

(f) 機構上에서 가장 重大한 缺點은 아마도 攻擊中心에서 黃의 架橋가 이루어지는 黃加黃이 實際的으로는 不適合하다는 것이다.

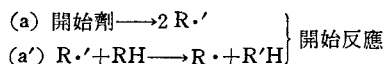
以上을 要約하여 보면 hydroperoxidation 은 올레핀의 自動酸化에 있어서 分明히 化學的으로 意義가 있는 것이나 物理的으로 重要的인 鎖切斷 또는 架橋工程에 對한 前兆에 不適當한 것이다.

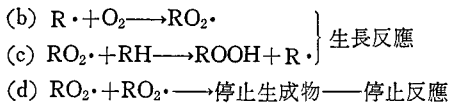
4. 天然고무의 酸化切斷機構

前節에서는 올레핀自動酸化機構에 對하여 考察하였으며 여기서는 酸素에 依한 天然고무의 化學的 變化에 關하여 考察하여 보기로 한다.

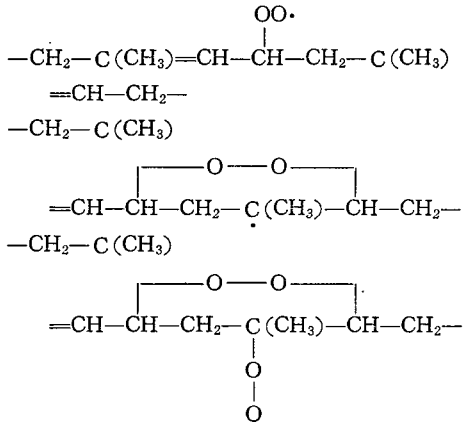
O₂에 依한 NR의 酸化는 라디칼連鎖反應을 주로 하고 있는 것이며 이것은 炭化水素酸化時의 機構와 同一한 것이다.

外部로부터 開始劑(free-radical 生成物質)를 使用할 경우 다음의 기구가 中程度 또는 높은 酸素壓下에서 適用된다.





위에서 RH는 천연고무($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$)를 나타낸다. 外部開始劑로부터 發生되는 라디칼은 (a')의 段階에서 고무와 反應하여 α -methylene 基의 水素原子가 떨어져 나가던가 또는 二重結合을 攻擊함으로써 $R \cdot$ 를 形成한다. 生成過程에서 생기는 副反應은 $RO_2 \cdot$ 의 分子內反應이며 다음과 같은 것이다.



이와 같이 注目할 만한 酸化反應의 結果로서 polyisoprene의 鎖切斷이 일어나게 된다.

이에 關한 實驗은 고무의 벤젠希薄溶液에다 一氣壓의 分子狀酸素를 連續적으로 供給하여 未加黃天然고무의 切斷의 動力學的 研究를 行하였다. 이 研究는 60°C 에서 80°C 의 溫度範圍內에서 行하였다.

酸化連鎖를 위한 開始劑로는 잘 알려져있는 Benzoyl peroxide(BPO), Di-tert-butylperoxide(DTBP), 및 Azo-bis-isobutyronitrile(ABIN)을 使用하였다.

이들의 開始劑가 라디칼을 發生하는 速度는 다른 研究에서 比較的 正確하게 알려져 있다.

外部開始劑가 存在하지 않는 경우에 일어나는 천연고무의 酸化(그리고 여기에 隨伴되는 切斷)는 大概 고무鎖中에 생기는 hydroperoxide에 依하여 開始된다. 이것은 分明히 自動觸媒反應(autocatalytic reaction)이며, 때문에 外部開始劑가 없는 경우의 酸化를 自動酸化(autoxidation)라고 부른다. 여기에 報告된 動力學的 研究의 條件下에서는 自動酸化 및 隨伴되는 鎖切斷은 外部開始劑에 依하여 생성된 것에 比較하면 無視할 만한 程度의 것이었다.

切斷은 고무의 數平均分子量의 時間에 따르는 變化를 갖이고 測定하였다. 時間 t 까지에 生된 고무 1cm^3 當의 切斷의 全물數를 $Q(t)$ 로 나타내면 다음 式이 求하여진다.

$$Q(t) = d \left[\frac{1}{\bar{M}_n(t)} - \frac{1}{\bar{M}_n(O)} \right] \quad (1)$$

여기서 $\bar{M}_n(t)$ 는 時間 t 에서의 數平均分子量, $\bar{M}_n(O)$ 는 最初의 數平均分子量, d 는 密度이다.

使用한 開始劑가 라디칼을 生成하는 速度, $R_i(\text{cm}^2/\text{sec}$ 當의 物數로 나타낸 값)는 다음 式으로 나타낼 수가 있다.

$$R_i = 2 k_d [\text{Init}] \quad (2)$$

$$-d[\text{Init}]/dt = k_d [\text{Init}]$$

여기서 k_d 는 個個의 開始劑의 自然發生의 一次均一相分裂의 速度恒數이다. 이들 開始劑에 依하여 誘發된 分解는 이들 條件下에서는 僅少하게 보인다.

(2)式을 積分하면,

$$[R \cdot]_t = 2[\text{Init}]_0 [1 - \exp[-k_d t]] \quad (3)$$

여기서 $[R \cdot]_t$ 는 時間 t 까지에 발생된 1cm^3 當 라디칼의 全物數이다. k_d 의 값은 이들 開始劑에 對하여 實驗한 溫度로 잘 알려져 있다. 따라서 $[R \cdot]_t$ 는 計算할 수 있다. 다음 表 (1)은 切斷反應이 일어나는 벤젠中의 開始劑濃度, 溫度 및 고무濃度を 表示한 것이다.

表 (1) 切斷研究를 위한 實驗條件

開始劑	$[\text{Init}]_0 \times 10^4$ (mole/cm^3 고무)	RH 농도 (Cm^3/l)	온도 ($^\circ\text{C}$)	$k_d(\text{sec}^{-1})$
Azo-I	1.76	1.16	70	3.80×10^{-5}
DTBP	19.5	1.39	70	1.44×10^{-8}
Bz ₂ O ₂	1.01	1.02	60	3.34×10^{-6}
Bz ₂ O ₂ (1)	0.89	0.944	80	4.3×10^{-5}
Bz ₂ O ₂ (2)	3.02	1.00	80	4.3×10^{-5}

開始劑로부터 發生된 라디칼, $R' \cdot$ 는 고무의 炭化水素 RH와 反應하여 酸化鎖를 生成하거나 또는 酸素에 附加하여 $R'O_2 \cdot$ 를 發生케 한다. 切斷은 酸素가 存在하지 않는 경우에는 無視할 만한 程度라는 事實이 알려져 있음으로 $R' \cdot$ 의 RH에 對한 直接的인 攻擊은 鎖를 切斷하지 못한다. 또한 $R'O_2 \cdot$ 가 RH와 反應하여서 된 酸化鎖가 RH의 切斷을 招來한다고는 생각하기 어렵다.

萬一 그와 같은 切斷이 일어난다고 한다면 生長段階인, $RO_2 \cdot + RH \longrightarrow ROOH + R \cdot$ 에서도 切斷이 일러날 것이다. 왜냐하면 모든 開始劑로부터 이루어진 $R'O_2 \cdot$ 는 $RO_2 \cdot$ 와는 完全히 別個의 것이라고는 생각하기 어렵기 때문이다.

따라서 結論의으로 말한다면 反應의 停止段階에서 切斷이 일어나며 이 反應에서는 두個의 過酸化라디칼이 충돌하여 두個의 分裂을 招來하는 것이다.

切斷에 關한 研究는 過酸化벤조일의 既知量을 써서 放射線에 依하여 架橋結合시킨 천연고무의 網狀構造에

對하여도 行하였다. 고무의 1 cm³當의 切斷의 物數 $q(t)$ 를 다음 式에 의하여 應力緩和의 方法으로 測定하였다.

$$q(t) = -n(O)I_n[f(t)/f(O)]$$

여기서 :

$n(O)$ 는 時間 O 에 있어서의 切斷前의 網狀鎖의 濃度이며,

$f(O)$ 는 時間 O 에서의 應力이다.

여기서 實驗的으로 測定한 $f(t)/f(O)$ 의 값으로부터 q 를 求할 수 있다. 이것은 過酸化벤조일의 80°C에서의 既知의 k_d 의 값을 使用하여 過酸化벤조일에 對한 $\{R\cdot\}_t$ 의 計算値와 $q(t)$ 를 比較할 수 있으며, $q(t)$ 의 實驗値를 나타내는 點이 $0.7\{R\cdot\}_t$ 와 잘 一致하고 있다. 切斷數와 開始劑에 依하여 生成된 라디칼의 全數와의 比는 여기서도 1의 크기이며 0.7이라는 값은 아마도 이 條件下에서는 開始劑效率를 나타내는 것으로 생각된다.

보다 더 効果的인 라디칼源이 없을 경우에는 rubber hydroperoxide(ROOH)가 酸化 또는 切斷을 招來하는 開始라디칼源으로 作用할 것이다. 高溫에서의 開始라디칼源은 避할 수 없을만큼 重要한 것이며 應力緩和의

研究에 있어서는 이 方法으로 酸化가 開始되었다는 것이 明白히 되었다.

自動酸化의 動力學은 대단히 興味깊은 여러 特色을 갖고 있고 特히 hydroperoxide의 定常狀態濃度の 存在가 그 한 가지이다.

參 考 文 獻

- 1) Farmer, E.H. and Sutton, D.A., J. Chem. Soc., (1942) 121.
- 2) Gee, G. (1946) Trans. Faraday Soc., 42, 268
- 3) Bateman, L. (1947) J. Polymer Res., 2, 1.
- 4) The Chemistry of High Polymer Degradation Processes, N. Grassie, Interscience Publishers, New York, 1956
- 5) Tobolsky, A.J., J. Am. Chem. Soc., 81, 5535 (1959)
- 6) The Applied Science of Rubber, Arnold Pub. Co., London, 1961
- 7) Properties and Structure of Polymers, A.V. Tobolsky, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962

<92 페이지에 이어서>

- Arch of Health, 17, 21, (1958)
- (4) J. of Ind Hyg. and Tox., 15, 66, (1933)
 - (5) J. of Ind Hyg. and Tox., 31, 359, (1949)
 - (6) Arch. of Environ. Health, 14, 304, (1967)
 - (7) Arch. of Environ. Health, 1, 392, (1960)
 - (8) Arch. Hyg., 136, 1, (1952)
 - (9) Arch. of Ind. Health, 14, 482, (1956)
 - (10) Arch. of Environ. Health, 1, 125, (1960)
 - (11) Arch. of Environ. Health, 5, 278, (1962)
 - (12) Arch. of Environ. Health, 5, 469, (1962)
 - (13) "Noxious gases", Reinhold Publ. Corp., New York, 1943
 - (14) "Hand book of Toxicology", vol. 1, W.B. Saunders Co., Phila., 1956
 - (15) W.F. von Oettingen; Public Health Service Publication 414, Superintendent of Documents Washington D.C., 1955
 - (16) Jaur. Mich. State Med. Sac., 59, 270, (1960)
 - (17) Arch. Ind. Hyg. and Occup. Med., 5, 566, (1952)
 - (18) Ind. Med. Surg. 30, 327, (1961)
 - (19) Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 19, 353, (1958)
 - (20) Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 22, 252, (1961)
 - (21) Industrial Hygiene Bulletin Toxicity Data Sheet, methyl Ethyl ketone, SC 57-113, 1957
 - (22) "The Chemistry of Industrial Toxicology," 2nd ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 1959
 - (23) Chemicals Handling Information, bismuth dimethyl dithiocarbamate, September 16, (1968)
 - (24) Acta Phamacol. et. Toxicol., 4, 285 (1948)

시겅고 吐하고 心臟의 血液供給을 爲한 壓力이 低下되는 수도 있다.

쥐와 토끼에 10個月동안 每日 1mg, 60mg씩 口腔投與한 結果 成長, 몸의 무게 및 血液等에 어떠한 影響도 미치지 않았고 人體에 몇個月 0.25~1mg씩 投與해도 變化가 없었다.

토끼에 對한 LD₅₀는 2.05g/kg 라 하며 現場에서 TE TD의 使用은 어떤 注意도 要하지 않는다.

14) Tetramethylthiuram disulfide(TMTD)

이에 關한 研究도 많이 있으며 토끼에 對한 LD₅₀는 210mg/kg 이며 0.1~0.13g/kg 씩 每日 4~6回 토끼에 먹었더니 肝 및 콩팥에 損傷을 끼치며 토끼의 吸入 試驗에서는 5週日동안 0.0019mg/l 로 吸入하면 위와 類似한 data 가 나오며 또한 가루를 皮膚에 塗布하면 9% 가 빨간 斑點이 나타난다.

Hanzlik 와 Irvine 은 쥐에 投與時 LD₅₀는 0.35g/kg 라 하며 美國의 食品 및 藥管理局에서는 이것을 殺虫劑로 과일이나 채소에 使用할 때는 7 ppm 까지 使用하도록 規定지었다.

現場에서 取扱에 別注意는 없지만 皮膚에 關心을 가져야 한다.

15) Tetramethylthiuram monasulfide(TMTM)

이에 關한 毒物學은 動物을 中心으로 많은 研究가 있으며 쥐에 1mg, 돼지에 10mg 注射하면 致死에 가까우며 每日 食物물에 1,000 ppm 程度 投與하면 3日以內에 죽음에 招來한다.

이것은 有毒하므로 現場에서 使用할 때는 環氣가 잘 되는 곳이나 個人用 防毒器를 갖추어야 하며 皮膚와의 接觸도 避하는 것이 좋다.

16) Zinc diethyldithiocarbamate

토끼에 對한 LD₅₀는 0.60g/kg 이며 고무工業에서 오랫동안 使用하고 있으며 別 注意도 要하지 않는다.

17) Zinc dimethyldithiocarbamate

토끼에 對한 LD₅₀는 0.4g/kg, 쥐에 對한 LD₅₀는 1,400±99mg/kg, 돼지는 100~150mg/kg 쥐에 25, 250, 및 2,500 ppm 으로 2년동안, 개에 0.5 및 25mg/kg 씩 一年동안 投與하였더니 쥐에 對해 250 ppm 까지 개에 5mg/kg 까지는 別 異狀이 없으며 미국의 食品及 藥管理局에서 이것을 殺虫劑로 使用할 때는 TMTD와 同一條件이며 皮膚에도 刺戟을 주지 않는다.

18) n-Dibutylamine

쥐에 對한 LD₅₀는 0.55g/kg, 토끼에 對한 皮膚의 LD₅₀는 1g/kg 이며 쥐에 250 ppm 濃度로 大氣中 4時間 露出하였을 때 致命的은 아니지만 500 ppm 에서는 죽었다.

토끼의 눈에 심한 損傷과 皮膚에도 極甚한 刺戟을 주

므로 現場에서 注意를 要하는 品目이다.

19) Di-o-tolyl guanidine(DOTG)

이것은 毒性이 약간 낮으며 토끼와 돼지에 對한 致死量은 120mg/kg 이며 肝과 콩팥에 異狀을 가져오며 動物에 投與時 어떤 特別한 影響은 볼 수 없지만 皮膚와의 接觸은 避하여야 한다.

20) Diphenylguanidine(DPG)

쥐에 口腔投與時 LD₅₀는 0.52g/kg 으로 毒性을 띄우며 토끼에 1g/kg 씩 粉末이나 연고로 皮膚에 10回 塗布하였을 때 어떤 毒性도 볼 수 없으며 쥐를 每日 1,000 ppm 濃度로 食物과 함께 一-month 住었을 때 잘 먹지 않아 成長에 遲延效果를 가져다 주었지만 100 ppm 程度에서는 別影響이 없다.

개에 10mg/kg 씩 口腔으로 投與하면 구토를 이르키며 500mg/m² 濃度로 30分 露出시키면 催眠效果를 나타내며 現場에서의 報告는 없지만 有毒한 것은 事實이다.

21) Hexamethylenetetramine

이것은 오랫동안 고무工業에 使用된 藥品의 하나이며 一般的으로 皮膚의 sensitizer 로 알려져 있다.

2次 大戰때 이것으로 爆發物인 RDX 製造에 利用되었지만 皮膚病은 誘發하지 않는다 한다.

쥐, 들쥐, 돼지 및 고양이에 대한 致死量은 45mg/kg, 200mg/kg, 300mg/kg 및 200mg/kg 이라한다.

또한 35~40% 溶液을 계속 쥐에다 注射할 때 14마리 중 8마리가 部分的으로 腫瘍이 나타나며 副作用으로 消化不良이나 皮膚가 혼다던지 또는 尿에 異狀을 가져오기도 하므로 皮膚와의 接觸을 避하여야 한다.

V. 結 論

위에서 보는 바와 같이 여러가지 原料고무나 고무配合藥品及 溶劑에 關해 좋은 말은 없고 모두가 겁주는 이야기 뿐이다.

그러나 現場 및 實驗室에 勤務하는 者는 安全事項과 留意할 藥品等을 恒常 念頭에 두고 遵守하면 防備되리라 생각되며 또한 아직도 未備한 시설이면 補完하도록 時急히 努力해야 되리라 믿는다.

같은으로 무엇보다 自己自身の 管理하여야 하므로 항상 자기몸을 돌보는 것이 지름길이라 하겠다.

11 페이지에 계속

參考文獻

- (1) Arch. of Ind. Hyg. and Occup. Med., 6, 237 (1952)
- (2) Arch. of Ind. Hyg. and Occup. Mcd., 1, 662 (1950)