

Ethylene系 고무

(下)

金 鍾 奭

2. Ethylene-Propylene 고무

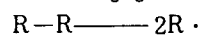
2.3. Ethylene-Propylene 고무의 加黃

飽和된 EPM고무를 加黃하자면 diene 고무에서 사용되던 종래의 방법으로 不飽和性을 이용해서 架橋結合을 시키는 EPDM에 대한 경우보

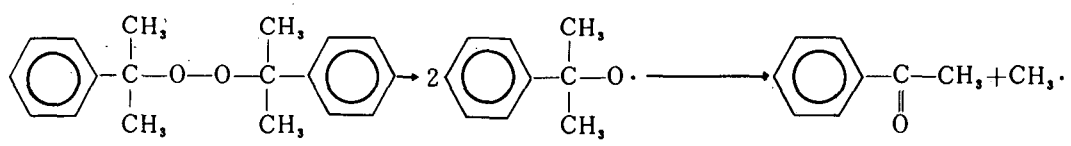
다 극히 상이한 방법을 필요로 한다.

EPDM고무의 加黃系는 최소한 원칙적으로 다음과 같은 반응 과정이 고려되는 過酸化물로 구성된 것이다.

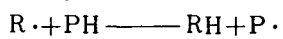
1. Radical 생성 :



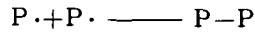
예 : dicumyl peroxide의 경우.



2. 중합체 連鎖PH에서 수소의 abstraction :



3. Radical 결합에 의한 架橋結合形成 :



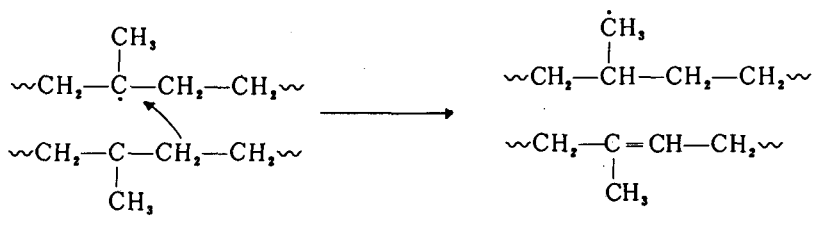
4. Radical의 파괴 없이 單分子反應에 의한

連鎖分裂 :

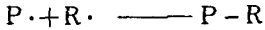
예 :



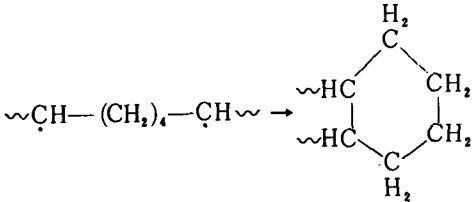
5. 二分子 不均等化反應 (bimolecular disproportionation)에 의한 radical 파괴 :



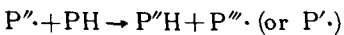
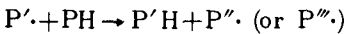
6. Peroxide斷片과의 결합으로 radical파괴



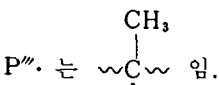
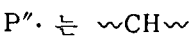
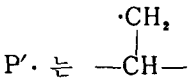
7. 連鎖內 고리화 반응:



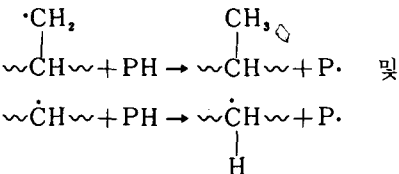
8. Radical이동 반응:



여기에서

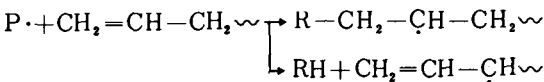


예. :



(위의 식에서 P·는 P', P'' 또는 P''' 임).

9. 반응(4)의 分袋생성물과 P·와의 반응:



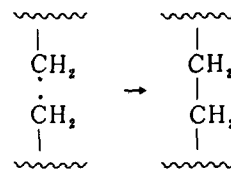
이 경우에서 생긴 radical은 반응(2)에서 생긴 것과 비교가 되며 다른 架橋結合의 출발점을 형성하고 가능하게는 連鎖分製反應의 출발점이 된다. 위에 나온 반응 도식은 飽和된 탄화수소 중합체와 peroxide이외의 어떠한 다른 물질은 존재하지 않는다는 것을 가정한 것이다. 다른 化學種이 존재할 경우에는 다른 이동 반응이 일어나며, 또한 free radical重合反應에서 나타나는 것과 유사한 역제 반응과 지연 반응이 나타난다.

위에 나온 여러 반응들로부터 알수 있는 것은 架橋結合을 형성할 수 있는 peroxide 외에도 이들 반응에 의하여 중합체 連鎖分製이 일어나기도 하고 그 자체에서 架橋結合이나 連鎖分製을 誘發하지 않는 반응에 개입되기도 한다는 점이다. 따라서 다음과 같은 점에 대한 정보를 얻는 것이 흥미를 끌고 있다.

(가) 파괴되어 radical로 되어 버린 peroxide 분자당 架橋結合 形成率

(나) 架橋結合 / 分製反應의 比

methyl radical (P'·) 사이의 반응에서 쉽사리 架橋結合이 形成된다고 볼 수 있다.



Polyethylene에 대한 경험으로 미루어 보아 methylene radical사이의 반응에 대해서도 유사하게 예측할 수 있으므로 methyl radical과 methylene radical사이에서도 마찬가지로 예측이 가능하다. 다른 한편으로는 methine radical (P''·) 사이나 methine radical과 methylene radical사이의 결합 반응(coupling reaction)은 불필요한 부반응에서 있을 수도 있는 입체요소로 인하여 저해될 수가 있다.

화학적 架橋密度, 應力緩和와 拳動 및 過酸化物的 反應生成物등을 연구하므로서 開始劑效率과 分製-架橋結合比에 관한 데이터를 얻고자 여러 가지로 試圖되어 왔다. 그러나 여러가지 상이한 결과들이 나왔는데 얻어진 데이터의 해석 방법에 관하여 일치할 보지 못하고 있다(Baldwin and VerStrate, 1972)⁶⁾. 해석 방법에 일치할 보지 못하고 있는 한가지 이유는 물리적인 뒤엉킴(physical entanglement) 때문이라고 할 수 있다. 分製-架橋結合比에 관한 代表的인 값은 0.5~0.7이다.

Methine radical이 連鎖分製을 비롯한 非結合反應(non-coupling reaction) [예: 非架橋結合(non-cross-linking)]을 일으키는 경향으로 인

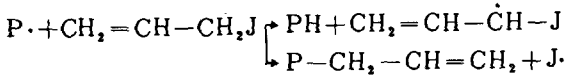
해 分裂경향에 대해 이들 radical을 효과적으로 중화시키는 반응을 추가로 일어나게 해 줄 필요가 있다. 이런 목적으로 사용되는 시약을 促進劑 또는 補助劑라 한다.

최초로 사용된 補助劑가 黃인데 처음에는 다음과 같은 반응을 일으키는 것이 물론이다.



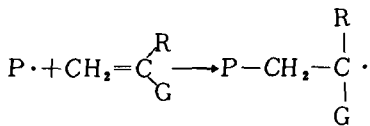
새로운 radical은 입체적으로 장애를 받지 않으므로 결합(coupling)을 용이하게 해 주지만 P'·radical과 P''·radical쪽에서 유사한 반응을 일어나고 또한 새로운 radical이 分裂反應(이것은 P'·radical과 P''·radical에서는 일어나지 않음)의 先驅體이기도 하다는 사실로 인하여 상당히 복잡해 진다. 이러한 이유로 해서 黃의 適正 使用量은 중요하며 ethylene : propylene 비에 따라 한 중합체로 부터 다른 중합체로 바뀔 때 마다 달라진다. 기타의 補助劑는 olefin의 특성을 가지고 있어서 여러가지 방식으로 반응한다.

이러한 반응 메카니즘중 한가지는 다음과 같은 일반적인 반응 도식에 따르고 있다.

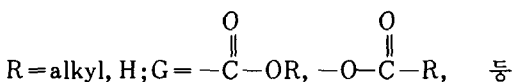


이러한 형식의 대표적인 補助劑로는 triallyl cyanurate와 polyallyl ether류 및 polyallyl ester류가 있다.

또 다른 종류의 補助劑는 다음과 같은 형식의 메카니즘에 따른 기능을 가지고 있다.



위의 식에서



이러한 무리에 속하는 물질의 예로서는 중요성을 가진 bismaleimide, divinyl ester 및 acrylic ester가 있다.

EPDM고무의 경우에 있어서는 isobutene-isoprene (butyl)고무와 극히 유사하다. 예를 들면 不飽和도가 낮으면 分子内 反應이 어려워지고, 더우기 促進黃加黃系에서는 강력한 促進劑를 필요로 한다. 실제로 다음의 두가지 加黃系가 사용된다.

- (가) 促進黃加黃系,
- (나) 過酸化物加黃系

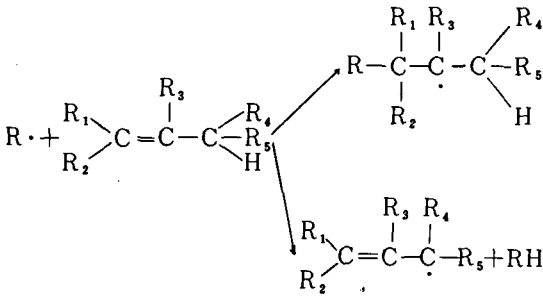
Butyl고무에 사용되는 quinone oxime과 페놀수지류는 促進黃加黃體와 過酸化物加黃體의 양호한 耐老化性으로 인하여 이들을 사용할 필요가 없어졌기 때문에 EPDM고무에는 거의 사용되지 않고 있다.

강력한 신속 가황제를 만들자면 dithiocarbamate類 또는 상승 효과가 있는 dithiocarbamate/benzothiazol 유도체같은 강력한 促進劑를 필요로 한다는 것을 지적하여야 한다는 필요성의 예도 促進黃加黃系에 관해서도 언급해야 할 필요성은 없다.

EPDM고무의 過酸化物加黃은 이들 물질이 원래는 過酸化物加黃의 필요성을 제거하고 종래의 促進黃加黃法을 사용코자 개발되었다는 사실에서 보면 상업적인 방법이라고는 볼 수 없겠다. 그러나 특히 compression set가 낮은 것을 필요로 하는 경우나 黃加黃系에서 연유하는 抽出性殘渣를 제거해야 하는 것이 중요한 일인 경우가 있다. 그런데 EPDM고무의 架橋效率을 EP M고무의 경우보다 훨씬 크게 해주면 이러한 加黃系는 고려해 볼 가치가 있게 되는 것이다.

架橋效率을 증가시킬 수 있는 가능성중 몇가지는 가능한 해당 반응을 고려해 보면 되는 것이다. Radical이 EPDM고무같은 alkene과 반응할 때는 다음과 같은 두가지 반응 경로가 가능하다.

- (가) Radical의 이중 결합에의 첨가,
- (나) Allyl형 수소의 abstraction,



두번째 반응에서 명백히 필요로 하는 것은 보통 있는 일이지만 allyl형 수소가 존재해야 한다는 점이다. 末端과는 반대되는 것으로서 EPDM 고무 중에 일반적으로 존재하는 내부 olefin구조가 allyl형 수소를 abstraction하여 비교적 안정한 allyl형 radical을 생성시키는 경향이 있다. 이 radical은 또 다른 allyl형 수소를 abstraction하던지 (transfer reaction) 또 다른 radical과 결합하여 架橋結合을 形成 (coupling)한다. 따라서 diene이 존재하게 되면 추가로 coupling을 일으키나 coupling반응에 의한 것 이외에는 radical이 소실되지 않게 된다. 최소한 無酸素條條下에서 連鎖分裂이 일어나는 명백한 經路가 없으면 架橋結合效率을 증가시켜 주는 경향을 가진 termonomer단위가 있어야 한다.

Diene에 의하여 末端不飽和度를 가지게 되면 중합 반응과 유사한 連鎖反應으로 이중 결합에서 radical첨가가 연속적으로 일어나서 過酸化物 radical하나가 수많은 架橋結合을 형성하게 되는데, 즉 1보다 큰 架橋結合效率을 나타낸다 이러한 결과는 methylene norbornene系 및 vinyl norbornene系 EPDM고무에서 관찰된 바 있는 것이다.

2.4. Ethylene-Propylene고무의 現狀

Ethylene-propylene고무가 처음으로 도입되었을 때 이들 고무, 특히 EPDM이 汎用彈性體로서의 인정을 충분히 받을 수 있다는 강력한 타당성이 있었던 것이다. 주요 원료인 單量體의 가격은 저렴하고 구입하기도 용이하며 이 고무의 T_g가 허용되는 만큼 낮은 것이어서 다소 結晶質인데다 引張強度가 양호하고 耐ozone性, 耐

酸素性 및 耐熱性도 양호하였다. Terpolymer의 경우에 있어서는 다소간 종래의 加黃系를 사용하여 配合時에는 그다지 큰 어려움이 없었다. 그러나 천연고무의 부족(當時 상황은 世界2次大戰과 韓國動亂으로 因함)에 대처하기 위해 SBR이 全世界的으로 擡頭하게 됨에 따라 기술 개발과 상업적인 개발을 촉진시킨 반면, 경쟁성이 극히 큰 조건하에서 제조된 汎用物質은 恒時 그 확보가 용이하므로 인하여 ethylene-propylene고무의 개발은 정체될 수 밖에 없었다.

경제적인 이유로 해서 termonomer의 가격은 제조 경비의 어떤 측면에서 보아 중요한 인자이기 때문에 당시의 상황으로서는 EPDM이 천연고무와 SBR 보다 훨씬 高價였다. 粘着性이 부족한 점등 기술상의 문제점들은 타이어용으로 사용하기에는 저해 요인이 되었고 또 한편으로는 불가능한 混合作業이 없을 경우에 있어서 混和性과 covulcanization이 상당한 중요성을 가진다.

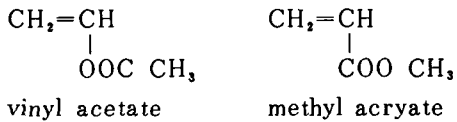
이런 모든 인자들이 미치는 결과는 ethylene-propylene고무는 polychloroprene이나 butyl고무 같은 동일한 부류에 있어서 중요한 특수 용도의 탄성체가 되어 가고 있다는 점이 있었으나 汎用彈性體의 주류가 될날이 멀지 않았다.

3. Ethylene과 極性單量體와의 彈性 共重合體

極性單量體를 사용하여 polyethylene連鎖 등에서 不規則性을 도입하면 結晶性이 제한되고 억제되므로 해서 고무같은 彈性이 생기는데 이러한 彈性의 증가는 形成되는 極性連鎖間力(polar interchain force)에 의해 일부가 補充된다. 이러한 單量體는 짧은 側鎖그룹이 있게 되면 連鎖의 基本骨格을 硬直시켜 T_g를 상승시킨다. 이러한 硬直현상을 側鎖의 길이를 증가(側鎖炭素原子數 약 6~7개 한도까지) 시키면 감소시킬 수 있으나 이러한 방법에 의해서는 불필요한 連鎖末端部分이 形成되고 이러한 連鎖末端은 고무의 길이에 아무런 긍정적인 기여를 하지 않

는다.

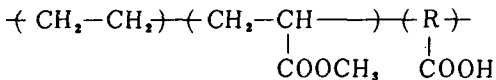
이러한 考察에서 얻을 수 있는 결론은 사용할 수 있는 適當한 單量體는 극히 간단하며 單獨重合에서 T_g 가 낮은 중합체가 되는데 그 이유는 공중합체가 보통 “어미” 단독중합체 (“parent” homopolymer)의 T_g 의 중간쯤 되는 T_g 를 가지고 있기 때문이다. 이런 이유들로 해서 상업적인 관심을 끄는 이런 유형의 두가지 공중합체들은 單獨重合體의 T_g 가 각각 $+28^\circ\text{C}$ 및 0°C 인 vinyl acetate와 methyl acrylate로 된 것들이다.



Ethylene-propylene 공중합 고무와 같이 이들 고무는 飽和되어 있으며 耐酸素性, 耐ozone性 및 耐熱性은 양호한 반면 methyl acrylate로 된 고무들은 耐油性이 있어야 한다.

Ethylene-vinyl acetate고무는 수년간 확보가 가능했으며 (Levapren 450 - Bayer) vinyl acetate 함량이 약 45%가 된다. 이들 고무는 dicumyl peroxide, *t*-butyl cumyl peroxide, di-*t*-butyl peroxide 및 2,5-bis(*t*-butyl peroxy)-2,5-dimethyl hexane 같은 過酸化물에 의하여 加黃된다.

Ethylene-methyl acrylate고무가 도입된 것은 1975년이었는데 (Vamac-Du Pont) 이들은 ethylene, methyl acrylate 및 加黃點(cure site)을 부여하기 위한 소량의 제 3의 單量體로 부터 제조된다. 이 중합체는 다음과 같은 구조를 가지고 있다고 한다.



加黃劑로는 amine이나 過酸化물을 사용한다. 대표적인 아민은 4,4'-diamino diphenyl methane)인데 현재 이것을 diphenyl guanidine 또는 di-*o*-tolyl lguanidine 같은 促進劑와 더불어 사용하고 있다. 이들 고무의 특성에 관해서는 이

미 검토된 바 있다(Hagman *et al.*, 1976)¹⁵⁾.

1960년대 중반 Du Pont사에 의해 도입된 ionomer에 관해 간단히 언급해 둘 필요가 있다. 이들 중합체를 제조하자면 alkene, 보통 ethylene 같은 것을 $\alpha\beta$ -carboxylic acid와 같은 제 2의 單量體 몇%와 共重合시켜 連鎖중에 몇개의 carboxyl group을 도입하는 것이다. 이 共重合體를 金屬鹽과 혼합하여 acid group을 이온화시켜 주면 정상적인 室溫에서는 強韌하나 전형적인 가공 온도에서는 그 중요성을 상실해 버리는 熱敏感性의 ionic cross-link (금속 陽ion을 통해 carboxyl group 사이에서의 결합)가 형성된다. 이 架橋結合은 共重合體의 結晶化를 저해하며 생성물은 전형적으로 그 특성이 피혁과 다소 유사하다. 다른 單量體를 첨가해서 連鎖의 規則性을 파괴시키고 ion group을 통해 架橋結合을 시켜주면 분명히 고무같은 彈性은 보다 더 많지만 結晶性이 없는 중합체가 제조된다. 이러한 접근 방법은 ethylene 系고무에 대해서는 추구된 바 없지만 polyurethane에 대해서는 고려되고 있다.

4. 塩素化重合體 및 클로로술포화重合體

구조적인 不規則性을 도입하기 위한 수단으로서 共重合方法대신에 이미 생성된 polyethylene 분자를 改質(또는 變形)시키는 것도 가능하다. Alkane으로된 중합체는 화학반응성이 극히 제한되어 있기 때문에 실제로 改質한다는 것은 할로젠화 반응이나 기타 어떤 관련된 방법에 한정되어 있다. 여러가지 할로젠중에서 상업적으로 사용되고 있는 것은 염소뿐이다.

염소 group을 polyethylene분자중에도 도입하면 다음과 같은 두가지 반대되는 효과가 나타난다.

(가) 連鎖의 規則性이 감소되므로 해서 중합체가 結晶化할 수 있는 능력을 제한하게 되고 결과적으로 이 능력을 제거하여 버리게 된다. T_g 가 낮은 polyethylene의 경우에서 보면 이러한 경향은 고무특성을 증가시켜 주는 것이 된다.

Table 2. 염소함량이 염소화 polyethylene의 특성에 미치는 영향

| Cl함량, % | 실온에서의 구조 | 실온에서의 물리적인 형태 | 취약온도, °C | 연화점, °C |
|---------|----------|---------------|----------|---------|
| 2 | 주로 결정질 | 가요성(可撓性) | — | 82 |
| 8 | 결정질 | 가요성 많음 | <-70 | 69 |
| 25 | 주로 비결정질 | 고무상 | <-70 | 약20 |
| 40 | 비결정질 | 연질, 가요성 | <-70 | 20 |
| 45 | 비결정질 | 가요성, 피혁질 | -20 | 30 |
| 54 | 비결정질 | 경질 | +20 | 52 |
| 60 | 비결정질 | 경질, 취약함 | +40 | 67 |

염소함량이 35%인것까지는 미량의 결정성도 식별되겠으나 중합체의 염소함량이 25~40%인 범위에서는 필히 탄성질임.

(나) 連鎖間引力을 증가시켜 주므로써 T_g 를 크게 해주어 결과적으로 T_g 를 非結晶質의 중합체가 그 이상 더 고무같은 특성을 가지지 않게 되는 점까지 도달하게 한다.

이러한 효과는 Table 2(Oakes and Richards, 1946)¹⁶⁾에 분명히 나와 있다. 고수의 특성 범위가 염소 함량에 따라서 달라지는 것은 다음의 두가지 주요 인자에 의한 것이다.

(가) 원래의 polyethylene의 線型性(一次元性)의 정도:

(나) 염소화 반응의 不規則性

Free radical 방법으로 제조된 소위 저밀도 polyethylene에는 1분자당 몇개의 짧은 連鎖가 함유되어 있다. 이들은 대개가 ethyl기와 butyl기인데 길이가 긴連鎖도 약간 있다. 길이가 짧은 側鎖는 連鎖의 不規則性을 가져오며 結晶化를 저해한다는 점에서 염소 원자와 유사한 효과를 가지고 있다. 이와 동시에 連鎖間거리를 멀리해 주면 連鎖間引力은 감소되지만 主連鎖骨格을 다소 硬直시키는 경향이 있다. 이러한 모든 인자들에 의해서 생기는 영향은 복합적인데 유사한 分子量특성을 가진 원래의 polyethylene과 일반적으로 비교해 볼 수 없기 때문에 그 영향을 파악하기가 쉽지 않다. 염소화법 역시 상이하하다.

염소화 반응을 용액중에서 실시하여 赤外線法으로 연구한 결과로서는 염소화법이 합리적으로 不規則性이 있고 균일하다는 것이다(Makowski, 1969)¹⁷⁾. Slurry 형태 또는 gel 형태(즉 膨潤되지만 용액중에 용해하지 않는 상태)의 polyethylene을 염소화시키면 염소화 반응은 보

다 불균일해진다. 그 이유는 polyethylene 중의 약간은 염소화 반응이 극히 어려운 약간의 결정질 영역을 계속해서 가지고 있기 때문인데, 대부분의 반응은 非結晶質領域 또는 膨潤된 非結晶質領域에서 일어나는 것이기 때문이다.

과거 수년간 염소화 polyethylene을 주로 PVC의 첨가제로 사용하였지만, 1970년대에 와서는 “고무용”의 것들이 출현되고 있다(예: Hostaprene-Hoechst, Dow-CM-Dow Chemical). 중합체들을 dicumyl peroxide 같은 過酸化제로 架橋結合시키며 PVC에 보편적으로 사용되는 diisooctyl phthalate 같은 유형의 가소제로 가소화한다. 加黃體는 종래의 중합체에서 가능한 것보다 훨씬 저렴한 가격이어야 하고 150°C까지의 온도에서 空氣와 기름중에서도 耐熱性이 있어야 한다.

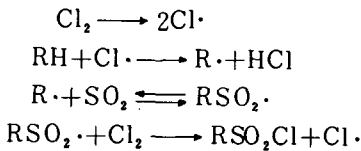
염소화 polyethylene 彈性體보다 훨씬 오래동안 상업적인 가치를 가진 것이 소위 클로로수화 polyethylene(CSM 고무)이다(Du pont사에서 1952년 이래 Hypalon이라는 상품명으로 市販하고 있음). 이들은 필연적으로 염소화된 polyethylene인데, 더우기 소량의 $-SO_2Cl$ 側鎖를 가지고 있어서 유용한 加黃點을 부여하고 있다. 대개의 고무가 일반의 관심을 가지고 있는 한 이름없이 사용되는데 반하여 이들 특수한 물질들은 팽창식 보우트나 야외용 구조물같은 분야에서 옥외용으로 자신을 가지고 사용할 수 있는 우수한 물질들이다.

側鎖가 있는 저밀도 polyethylene은 초기의 평균 분자량이 대표적으로 약 20,000인 반면 結晶化하지 않는 출발 물질로서 바람직하다. 중합체

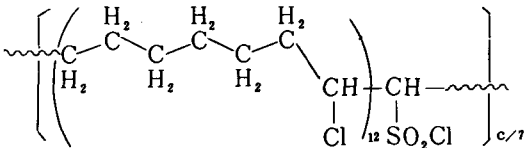
의 stiffness는 염소 함량이 약35% 정도일 때 최대가 되며, 이 한계를 넘어서면 耐油性和 耐溶劑性 및 고온 강도는 증가하지만 불필요한 compression set과 脆弱溫度가 더불어 증가하게 된다.

현재 염소 함량이 35%인 것을 汎用級(예: Hypalon 40)으로 사용하고 있다. 초기에는 염소 함량이 작은 것(27~30%)을 사용했으나(예: Hypalon 20) 이러한 것 들은 오늘날에와서 표면 코우팅용으로 주로 사용되고 있는데, 그 이유는 (염소화 정도가 보나 많은 것들에 비해) 주어진 固形分 함량에서 용액의 점도가 작기 때문이다.

클로로술폰화 반응(Chlorosulphonation)은 다음과 같은 반응에 따라 光照射下에 SO₂와 Cl₂의 동시 반응이 동반되는 Red-Horn 반응에 의해 일어난다.



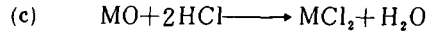
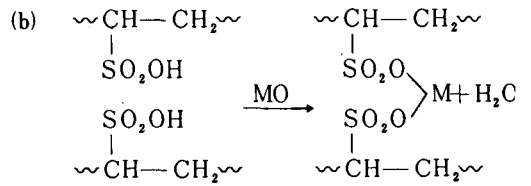
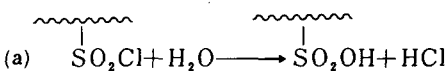
대표적인 중합체의 黃 함량(SO₂Cl₂단위로)은 약1.5%이며 이런 종류의 대표적인 고무의 구조는 다음과 같다.



다음과 같은 무리에 속하는 여러가지 加黃系가 개발되어 있다.

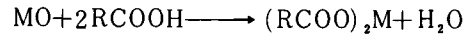
- (가) 金屬의 酸化物로 된 加黃系;
- (나) 多官能性 알코올류;
- (다) 유기 질소 화합물;
- (라) 에폭시수지류(epoxide resins)

金屬 酸化物로 된 加黃系는 다음과 같은 반응으로 된 것이다.

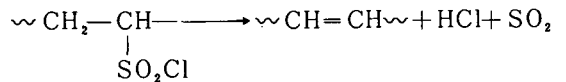


金屬酸化物(MO)로는 litharge(一酸化鉛: 독성이 있고 착색을 함), magnesia(水分에 민감한 것) 또는 이들 두가지의 혼합물이 있다.

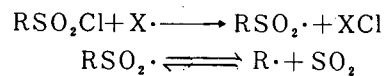
반응에 참여하는 수분은 일반적으로 그대로 첨가되는 것이 아니라 金屬酸化物과 弱有機酸과의 반응에 의해 생성시킨 것이다.



또 한가지 중요한 성분은 diene고무에 사용되는 것과 유사한 促進劑인 mercaptobenzothiazole disulphide(MBTS)이다. 이 促進劑의 主機能은 sulphonyl chloride group이 radical에 의해 개시되는 분해반응을 방지하는 것인데, 이 분해 반응은 다음과 같이 sulphonyl加黃點을 없애버릴 뿐만아니라 酸性기체를 생성한다.

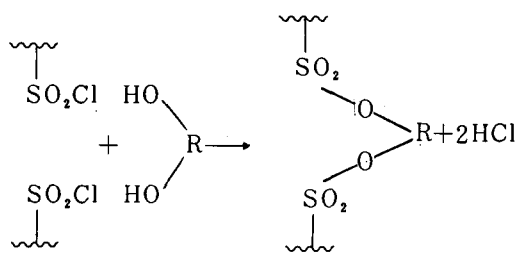


여기서 주목해야 할 것은 促進劑自體가 -SO₂Cl group의 분해도중 생성된 radical과의 반응을 통해서 어느 정도의 加黃活性을 가진다는 점이다



(위의 식에서 X·는 促進劑에서 생긴 free radical이고 R·은 중합체 radical로서 이것은 또 하나의 유사한 反應性 化學種과 架橋結合을 한다)

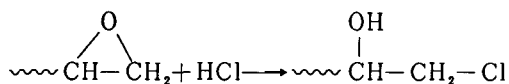
多官能性알코올류는 강염기 존재하에 클로로술폰화 polyethylene고무를 신속히 架橋結合시킨다.



MgO와 CaO같은 강도가 훨씬 없는 염기들은 架橋結合시에 보다 훨씬 律速인 반면 金屬酸化物에 사용되는 종류의 促進劑는 그 效力이 강력하여 이들이 金屬酸化物에 대한 경우와 동일한 방식으로 機能을 한다.

Amine같은 염기성의 유기 질소 화합물들은 sulphonyl chloride group과 신속히 반응하여 sulphonamide 架橋結合을 형성한다. 그러나 하나의 group으로서의 이들 화합물은 scorch性이 크거나 物性이 빈약한 加黃體를 생성한다.

에폭시수지류는 널리 사용되고 있는 bisphenol A의 diglycidyl ether같은 것이 있는데 이것들을 sulphide 促進劑와 더불어 “金屬酸化物이 없는” 加黃系로 해서 사용한다. 에폭시의 主機能은 加黃劑로 작용하는 促進劑와 더불어 염산 受容體로 작용하는 것이라 할 수 있다.



이제까지 나온 기타의 고무들의 加黃體와 마찬가지로 클로로술폰화 polyethylene의 加黃體는 耐酸素性 및 耐熱性이 양호하며, 염소가 존재하면 탄화수소류에 대한 저항성이 양호해지고 또한 耐火性의 尺度가 되기도 한다.

참 고 문 헌

- 1) Natta, G., Mazzanti, G., Valvassori, A. and Pajaro, G., *Chim. Ind.* (Milan), **39**, 733, (1957)
- 2) Lukach, C. A. and Spurlin, H. M., Chapter in Copolymerization, (Ed. G. Ham), Interscience, New York, (1964).
- 3) German, R., Hank, R. and Vaughan, G.,

Kautschuk a Gummi, **19**, 67, (1966).

- 4) Natta, G., Valvassori, A., and Sartori, G., Chapter in Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers Part II, (Eds, J. P. Kennedy and E. G. M. Törnquist), p. 679 Interscience, New York, (1969).
- 5) Ichikawa, M., *Intern. Chem. Eng.*, **5**, 724 (1965).
- 6) Baldwin, F. P. and Verstrate, G., "Polyolefin Elastomers Based on Ethylene and Propylene," *Rubber Reviews* for 1972. *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 709, (1972). (1325 references.)
- 7) Bua, E. and Manaresi, P., *And, Chem.*, **31**, 2022, (1959).
- 8) Natta, G., and Crespi, G., *Chim. Ind.* (Milan), **41**, 123, (1959): *Revue Gen. Caoutchouc.*, **37**, 1003, (1960).
- 9) Carman, C. J. and Wilkes, C. E., *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 781(1971).
- 10) Hampton, R. R., *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 546(1972).
- 11) Brydson, J. A., Chapter 3 of Polymer Science, Vol. 1 (Ed. A. D. Jenkins), North Holland, Amsterdam, (1972).
- 12) Bassi, I. W., Corradini, P., Fagherazzi, G. and Valvassori, A., *Eur. Polymer J.*, **6**, 709, (1970)
- 13) Verstrate, G. and Wilchinsky, Z. W., *J. Polymer Sci.*, **A-2**, 9, 127(1971)
- 14) Imoto, M. and 13 coauthors, *Nippon Gomu Kyokaishi*, **41**, 1095(1968).
- 15) Hagman, J. F., Fuller, R. E., Witsiepe, W. K. and Greene, R. N., *Rubber Age*(N. Y.), **108**(5), 29, (1976).
- 16) Oakes, W. G. and Richards, R. B., *Trans, Faraday Soc.*, **42A**, 197(1946)
- 17) Makowski, H. S., Chapter in Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers Part II, (Eds. J. P. Kennedy and E. G. M. Törnquist), P. 905. Interscience, New York, (1969)