

縮合 및 開環重合에 의한 고무類

許 東 燮

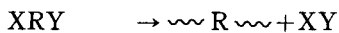
1. 개 요

대부분의 합성고무는 이중결합의 開裂로 인한 중합공정으로 중합되고 불소를 포함한 어떤 고무는 이와 다른 메카니즘으로도 중합된다는 것도 이미 기술하였다¹⁾. 이들 이중 결합들은 티오펜, 티오카르보닐, 플루오라이트 중합과정 중에 개환되는 C=S 결합과 같은 다른 예도 있지만 일반적으로는 탄소-탄소 결합형태가 대부분이다.

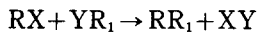
여기에서는 축합 및 개환중합으로 생성되는 탄성체를 살펴보고자 한다.

많은 중합체들은 비록 그 공정이 서로 다르지만 여기서는 두 공정이 병행하여 일어나므로 다 같이 중요하다.

축합 중합의 원리는 다음 두 식으로 설명될 수 있고



그 전체의 화학 반응식은



로 표현된다.

이와 유사한 중합체 형성 반응을 가정해 보면 이러한 방법으로 생산이 가능한 중합체의 수는 무척 많다. 특히 잘 알려진 종류로는 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리에테르, 폴리술폰, 폴리카보네이트

및 실리콘 중합체가 있다. 이러한 분류는 적당한 사슬의 유연성과 비결정성이거나 낮은 결정성 용점을 갖는 사슬 상호간의 저친화력 중합체이므로 고무로 분류될 수 있다.

오늘날 이들 물질 중 어떠한 것도 범용고무로 될 수 없었고 아주 소수만이 특수하게 상품화 될 수 있는 이유는 다음과 같다.

① 중합에 요하는 중간 매체가 범용고무에 사용되는 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔과 같은 bulk 단량체들 보다 값이 비싼 경향이고 원료에서 생성물까지의 반응단계가 보다 많다.

② 대부분의 경우 충분한 고분자량의 중합체가 되기에는 약간의 난점이 있다. 일작용기(monofunctional)의 불순도와 반응기의 비당량성이 반응시간에 상관 없이 때로는 사슬 성장을 제한하기도 한다.

③ 대개의 경우 중간체, 예를 들면 에스테르, 아미드, 카보네이트와 연결되는 架橋基는 가수분해되거나 다른 형태의 화학공격에도 민감하다.

④ 보다 더 간단한 많은 反應系들도 T_m 값이 높지 않음에서도 결정화가 가능한 입체규칙성 중합체를 생성할 수 있다.

이러한 이유로 해서 고가로 얻어질 수 있는 폴리술폰이나 실리콘 중합체와 같은 몇몇 중합체만이 상품화 되어 왔다.

개환반응 생성물은 종종 축합생성물과 유사하며 그 종류로는 폴리에테르, 폴리아미드 및 폴리에스테

르가 있다.

그림 1에 위의 3가지 특정중합체가 축합중합과 개환중합의 두 중합 과정으로 어떻게 생성되어 지는가를 나타낸다.

최근 대단히 흥미있는 것은 환올레핀의 개환으로 얻어진 중합체가 이중결합의 개열중합에 의해 얻어

진 디엔중합체와 유사하다는 것이다.

개환중합으로 얻어지는 탄성체는 위에서 설명한 축합 중합형 고무와 유사하기 때문에 그 발전이 제한되어 왔었다. 소수의 폴리에테르는 그 용도가 알려져 있고 환올레핀 중합체는 계속 관심의 대상이 되어 왔다.

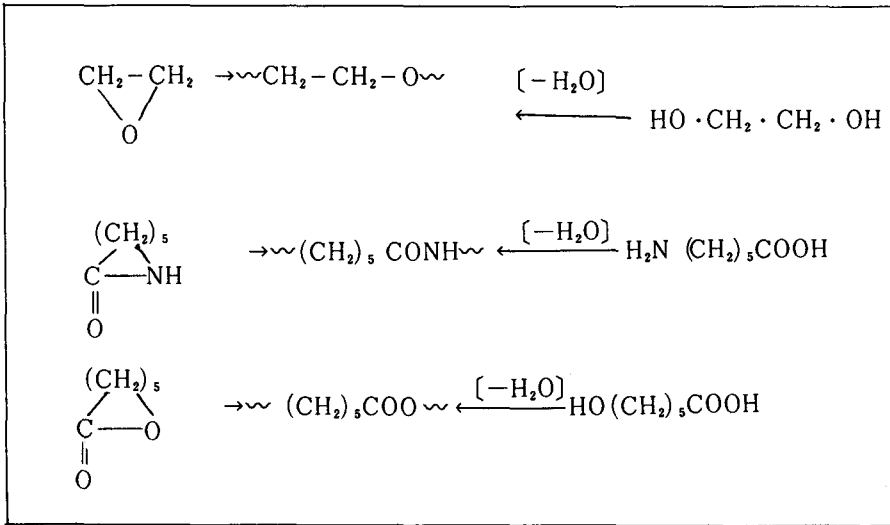
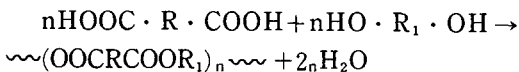
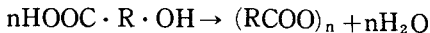


그림 1

2. 폴리에스테르類와 폴리에스테르-아미드類

폴리에스테르 생성에 이용할 수 있는 많은 방법²⁾ 중에서 가장 중요한 방법은 ω-hydroxy acid의 분자내 축합, 혹은 多價酸과 알코올 간의 반응이다.

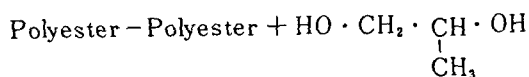
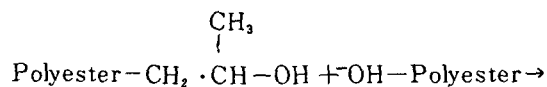


폴리에스테르는 섬유, FRP용 樹脂, 표면코팅제, PVC용 가스제, 접착제 등 광범위하게 이용되어 왔으며 彈性體로도 제조되었다. 유연성 분자구조(예를 들어 지방족 C-C 基幹의 C에 작은 치환체가 구성되면 비결정성이고 低융점을 가짐)에 몇가지의 에스

테르 결합이 형성되어 상호 친화력이 증가되고 탄력성이 감소된다고 해서 중합체의 고무상 성질(탄성)에 반대되는 것은 아니지만 중합체의 화학적인 성질은 이러한 에스테르기가 존재하므로 해서 크게 영향을 받는다. 탄화수소 고무와 비교하면 일반적으로 기름에 대한 耐膨潤性은 증진되었지만 耐加水分解性은 감소되고 가죽과 같은 극성물질과의 접착력은 증가된다.

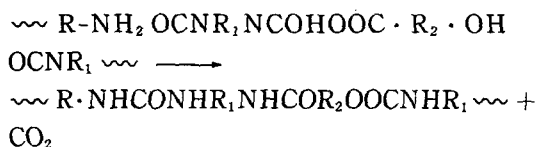
폴리에스테르 고무는 200°C의 비활성 氣流中에서 프로필렌 글리콜과 세바크산과의 축합으로 얻어질 수 있다. 만약 글리콜이 과량이면 지속적인 사슬형성을 방해하는 수산 말단기로 인해 저 분자량 중합체가 생성된다. 그러나 에스테르 교환반응이 일어나므로 적당한 크기의 두 분자 사이에서 그와 같은 반응이 일어날때 高壓 상태에서 용이하게 제거될 수도

있는 어떤 글리콜이 약간의 과량으로 존재하면 분자량이 더욱 큰 중합체가 생성될 수 있을 것이다. :



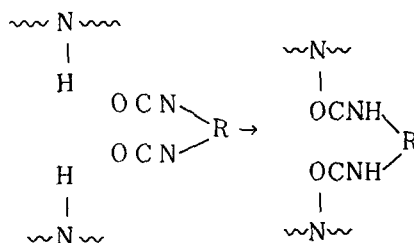
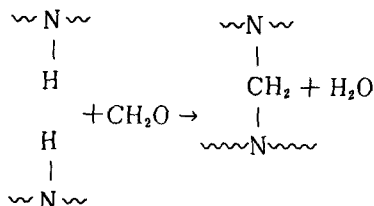
물론 많은 다른 에스테르 교환반응도 동시에 일어날 수 있겠지만 글리콜과 다른 저분자량 생성물이 생성되지는 않는다. 그러나 이 반응들은 저분자량 생성물을 쉽게 제거할 수 있는한 평균 분자량은 변하지 않는다. 이러한 방법으로 글리콜을 연속적으로 제거하면 점차 적당한 고분자량의 중합체가 만들어지게 될 것이다. 이렇게 제조된 중합체는 과산화물-가황이 가능한 고무로서 과거에는 (e.g. Paraplex ×100) 黃-加黃으로 加黃되는 불포화 결합이 함유된 改質型과 아울러 이용되었었다.

약간 다른 방법으로서 1940년에 Vulcaprene 고무가 英國 ICI社에서 市販되었다. 이 경우 에틸렌글리콜, 에탄올아민 및 아디프산은 글리콜의 수산기와 에탄올아민과 산의 카르복실기 사이에서 종전처럼 형성되는 에스테르결합이 3:1:4의 전형적인 비율로 상호 반응한다. 첨가하면 아마이드(-CONH-) 결합은 아민과 카르복실기와의 반응으로 형성된다. 존재할 수 있는 모든 수산기, 아민 및 카르복실산 말단기가 7,000 정도의 적당한 분자량을 갖는 왁스와 같은 축합 중합체가 형성된다. 사슬의 확장반응은 위 모든 형태의 말단기가 서로 결합이 가능한 이소시아네이트의 처리로 진행된다:

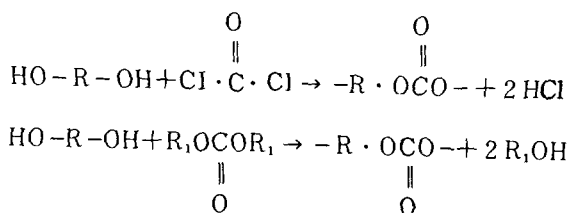


반응 생성 중합체는 포름알데히드 주계 (donor) 혹은 이소시아네이트로 가황될 수 있다. 포름알데히드 주계 중에서 아민-포름알데히드 축합물 (e. g. Vulcafor VHM)은 파라 포름알데히드 보다는

scorching이 덜 일어 난다는 것을 알았고 산성물질이나 할로젠화 나프톨도 scorch防止能이 있으므로 시판되고 있다(Vulcafor VDC). 경화는 다음 메카니즘을 기본으로 한다. :



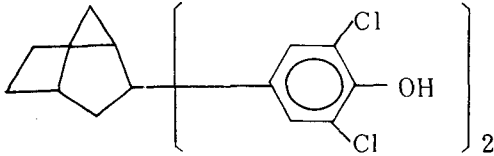
이들 고무류는 더 이상의 중요성은 없고 단지 현재의 관심이 되고 있는 폴리에스테르 고무는 열가소성 고무로 이용되는 블록 공중합체이다. 간단히 요약하면 특정한 폴리에스테르의 유도체 즉 폴리카보네이트를 만들수 있다는 것이다. 이러한 것은 포스젠과 같은 carbonic acid의 유도체 또는 diphenyl carbonate와 같은 carbonic acid의 ester와 디히드로록시 화합물과의 반응으로 제조된다:



이 部類에서 상업적으로 가장 널리 쓰이는 물질은 질기고 耐燃性이며 투명성이고 약간의 결정성이며 약 150°C의 T_g를 갖는 것으로 주사슬에서 P-페닐렌

기를 가진 중합체들이다. 원리적으로 보면 基幹 사슬이 유연하고 T_g 가 대단히 낮은 비결정성 중합체로 탄력성 있는 고무가 되도록 생성할 수 있다.

폴리올로서 사용되는 폴리테트라 히드로 푸란과 비스페놀 A 와의 블럭 공중합체가 설명 되었고 (Merrill, 1961)³⁾ 폴리옥시 에틸렌계를 기초로한 유사한 형태의 물질이 제조되어 왔다. (Goldberg, 1963)⁴⁾ 또 폴리(테트라 메틸렌 에테르) 글리콜과 포스젠을(에틸렌 클로라이드나 피리딘의 용액에서) 반응시킨 고도의 고리형 글리콜과의 blend 물이 더욱 관심이 있는 물질로 대두 되었다.(Perry *et al*, 1965)⁵⁾ Diol, 4, 4'-(2-norbornylidene)-bis(2,6-dichlorophenol)은 다음과 같은 흥미있는 중합체로서 유연성이 적은 고리구조는 "effective tie-down point"가 되면 사슬의 유동성이 제한된다(그래서 열가소성 고무에서 처럼 화학적 가교결합이 不要됨).



위의 식에서 65%가 폴리(테트라메틸렌에테르)글리콜이면 Spandex 폴리우레탄 섬유와 유사한 탄력성이 있는 섬유가 된다.

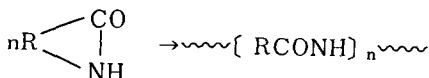
3. 폴리아미드類

폴리에스테르와 폴리아미드는 유사성이 많다. 폴리아미드는 다음 반응들로 제조된다:

- ① 이관능성 아민기와 이관능성 산기와의 반응 ;

$$n H_2N \cdot R \cdot NH_2 + n HOOCR_1COOH \rightarrow \sim [NHRNHOCR_1CO]_n \sim + 2n \cdot H_2O$$
- ② ω -아미노산의 分子內 縮合反應 :

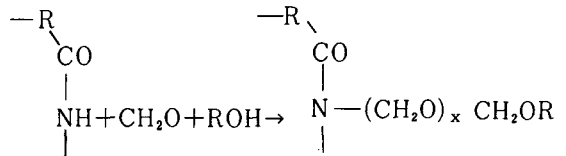
$$n H_2NRCOOH \rightarrow \sim [RCONH]_n \sim$$
- ③ lactam의 開環反應 :



이 部類에서 가장 일반적인 중합체는 나일론으로서 지방족이면서도 규칙적인 결정성 구조를 갖는다. 따라서 강한 사슬 상호 친화력으로 고무성은 없고 섬유 형성력은 있다.

공중합체가 부정형으로 생성 될지라도 사슬 상호 친화력이 고무성 보다는 가죽 같은 물질로 되기에 충분하도록 강하다.

그렇지만 중합체가 N위치의 치환체로 된다면 사슬 상호 친화력은 상당히 감소되어 고무狀으로 될 것이다. 한 공정에서 폴리아미드를 포름알데히드와 알코올로 처리하면 알킬알콕시나이론이 생성된다 :

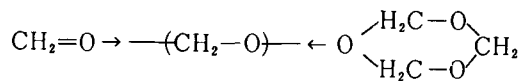


메틸메톡시 나일론은 약 33%의 -NH-기가 치환되어야 이용될 수 있고 이러한 물질은 에탄올과 같은 저급 지방족 알코올이나 페놀에 용해된다. 또 다른 물질들이 수용성 물질로 형성되는 반면에 이 물질들은 습기를 21%까지 흡수한다.

이들 중합체는 약 2%의 시트르산과 함께 120°C에서 약 20분간 가열하면 가교결합이 형성된다.

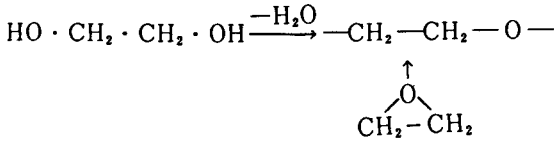
4. 폴리에테르 및 폴리티오에테르類

이 물질들은 여러가지 중합 방법으로 제조될 수 있다. 예를들면 폴리옥시메틸렌(폴리 포름알데히드, 폴리메탄알, 아세탈 수지)은 포름알데히드의 이중결합의 개열에 의한 첨가중합 또는 트리옥산의 개환중합으로 제조된다 :



다른 폴리에테르는 축합중합이나 개환중합으로 제조될 수도 있다.

예를 들면



실제로 이와 같은 탄성체는 개환중합으로 생성되고 있다.

탄소-탄소로 결합된 중합체의 基幹구조에 C-O-C 결합이 도입되면 C-O-C 分節의 단일결합 회전성이 C-C 분절의 회전성보다 더 낮기 때문에 사슬의 유연성은 증가되고 따라서 T_g 와 T_m 가 모두 낮아지는 경향이 있다. 한편 에테르 결합은 C-C와 C-H 결합에 비해 극성이고 사슬상호 친화력이 증가하면 轉移溫度가 상승하는 경향이 있다. CH_2/O 비가 3 혹은 보다 적어지면 극성 효과가 지배적이지만 CH_2/O 비가 4 이상일 때는 사슬의 유연성이 조절되는 특징이 있다. 따라서 지방족 폴리에테르 $[(\text{CH}_2)_x\text{-O}]_n$ 의 계열에서는 x 가 약 3~4일 때 최소임을 알 수 있다(그림 2).⁶⁾ 그러나 이러한 용점은 탄성체로서 필요로 하는 용점보다도 무척 낮다. 두 개의 고리에테르로 공중합체가 생성된다면 結晶化가

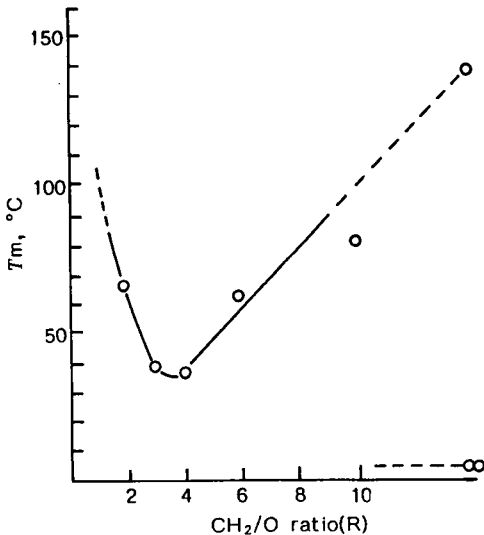


그림 2. 線狀 폴리에테르- $[(\text{CH}_2)_x\text{-O}]_n$ 의 결정 용점 (Trom Ledwith and Fitzsimmond, 1968)⁶⁾

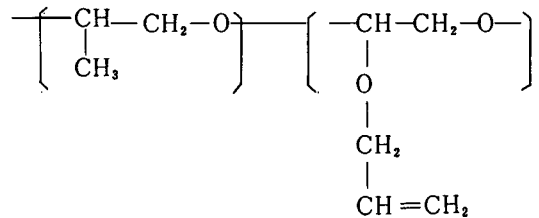
억제되고 특히 저온특성이 좋아진다. 이러한 형태의 중합체 또는 공중합체는 적당한 耐油, 耐溶劑性を 나타낸다. 그러나 만약에 결 사슬에 염소원자가 도입된다면 염소 원자들이 사슬 상호 인력을 증가시켜 T_g 와 T_m 이 상승되고 저온 특성이 손상되지만 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 과 같은기가 주사슬에 결합된다면 위의 특성들은 보다 감소될 것이다. 이것은 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 기가 사슬의 분리를 조장 하므로써 T_g 는 더 낮아질 수 있기 때문이다.

고도의 isotactic 중합체는 지나치게 결정화 되는 경향이 있어 좋은 고무성 성질을 나타내지 못하므로 상업적으로 관심있는 고무狀 중합체는 atactic구조의 골격이 요구된다.

공업적으로 유망한 폴리에테르-폴리티오에테르 고무는 다음 4가지 형태로 분류될 수 있다:

<프로필렌 옥사이드 고무(PO 고무)>

1963년에 처음으로 공표되었고(Grüber *et al*, 1963⁷⁾; 1964⁸⁾) cure-site monomer(보통 全單位體의 약 10% 정도의 알릴 글리시딜 에테르)와 프로필렌 옥사이드의 공중합체로서 그 구조는 다음과 같이 표시된다:



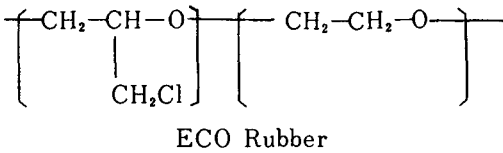
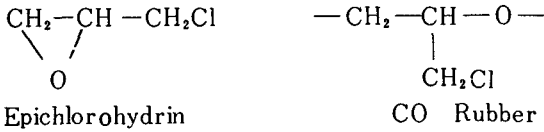
고무는 관례적으로 黃-促進劑系로 가황되고 低溫 및 광범위한 사용 온도에서도 불변하는 物性 및 動的 特性으로 특징 지워지는 것이다. 또 적당한 耐油性도 있어야 한다.

Dynagen XD-139(General Tire and Rubber Co.)로 처음 소개 되었고 지금은 Hercules Co.의 Parel로 판매된다.

<Epichlorohydrin 고무>

두가지 형태로 유용되는데, 평균 분자량이 약

0.5×10⁶인 폴리에피클로로히드린 호모폴리머(CO 고무)와 분자량이 약 2,3×10⁶로서 等量의 에틸렌옥사이드와 에피클로로히드린과의 공중합체(ECO 고무)가 이용된다.



에틸렌옥사이드의 도입으로 저온 취화점이 약 -25°C에서 -45°C로 낮아지고 실온탄성율이 증가된다. 耐油性은 거의 변화가 없고 불꽃 저항성 및 공기 투과도는 소량의 할로겐화에서는 기대될 수 있으나 고도로 充填된 물질에서는 감소된다. 또 耐水性은 에틸렌옥사이드의 함량이 45% 이상이 되면 현저하게 저하한다. 耐老化性도 역시 에틸렌옥사이드의 함량 증가로 감소된다.

고무는 Ameripol(Hydrin)과 Hercules(Herclore)에서 시판되고 있으며 Nippon Zeon 회사에서 생산되는 Gechron 중합체도 역시 같은 형태의 중합체로서 各社가 호모 폴리머와 공중합체 모두를 취급하고 있다.

에피클로로히드린 고무의 가황은 보통 디아민, 폴리야민, 혹은 haxamethylene diamine carbamate와 같은 유도체, 2-메르캅토 벤즈이미다졸린, 이산화납이나 아인산납(lead phosphite) 및 암모늄염 등이 chloromethyl기와 반응함으로써 가황된다. 이 가황 공정들은 폴리클로로프렌 및 할로겐화 cure site를 함유한 아크릴 고무의 가황 공정과 유사하며 1977년 말에 발표되었다.

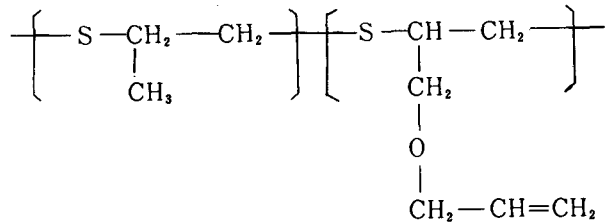
<Epichlorohydrin-propylene oxide-allyl glycidyl ether terpolymer>

이 물질은 폴리에피클로로히드린의 耐油性和 PO

고무의 저온 특성등 장점을 함께 살리고자 시도된 것으로 각 단위체의 비율이 70:24:6인 terpolymer가 좋은 특성을 나타냈으며 관례적인 황가 황계로 가황될 수 있다 (Hsieh and Wright, 1972).⁹⁾

<프로필렌 술폰아이드 고무>

이 部類의 대표적인 고무는 PO고무의 티오유사물이라고 생각되어지는 알릴 글리시딜 티오에테르(3~10%)와 프로필렌 술폰아이드와의 공중합체로서



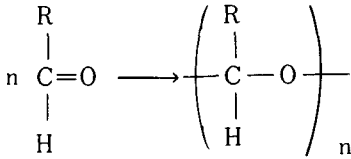
폴리술폰아이드(5 참조)와 유사한 성질이 많다. 또한 많은 실험실에서 주제로 연구 되었지만 상품으로 통용되는 것은 없다.

개환반응으로 폴리에테르를 만들기 위한 초기의 시도에서는 저분자량 粘性液이 생성 되었고 Ziegler-Natta형 촉매의 개발로 고분자량 물질로 제조할 수 있었지만 알루미늄 알킬전이금속 촉매로는 탄성체로서 적당치 않은 결정성 중합체가 생성된다. 트리이소부틸 알루미늄과 같은 알루미늄 알킬과 물을 함께 반응시키면, 특히 아세틸 아세톤이나 아세틸 아연, 아세토메이트와 같은 킬레이트제와 함께 사용 되었을 때 유용한 고무성(탄성)중합체가 생성한다는 것이 그 후에 알려졌다(Vandenburg, 1965)¹⁰⁾.

알루미늄 알킬과 물이 等比率로 사용 되었을 때 중합율이 가장 높고 알루미늄 알킬의 전형적인 농도는 5×10⁻²mol/l 정도이다. (Dimonie and Gavatt, 1968).¹¹⁾ 반응의 상세한 메카니즘은 복잡하다. 비교적 간단한 알루미늄 알킬-물계에서는 양이온 중합 메카니즘이 일어나지만 킬레이트가 존재하면 배위 중합 메카니즘이 일어난다는 것이다.

부가해서 말하면, 위에서 언급한 폴리에테르와 폴리티오에테르의 4 종류는 폴리아세탈과 같은 다중첨가반응(polyadition) 생성물 이라는 관심도 있

으나 폴리테트라제라고 생각되어 지기도 한다 :



중합체는 매우 안정하지는 못하지만 포름알데히드 중합체 만이 안정한 형태로 상품화 되었고 약 175°C의 T_m을 가진 규칙성 중합체로서 상온에서는 고무 성질이 없다. Delrin, Hostaform, Kematl 이라는 상품명으로서 엔지니어링 열가소성 플라스틱으로 잘 알려져 있다.

무기산화물과 같은 비용해성 개시제나, Lewis 및 Brønsted 산 촉매의 사용으로 제조된 폴리아세탈알데히드는 탄력성은 있지만 산, 염기, 라디칼에 의해 쉽게 분해된다. 이 중합체의 ceiling temperature (天井 온도; T_c; 重合이 逆進行되는 온도)는 -18°C이지만 중합체를 순수하게 정제하거나 정제된 단위체를 사용 함으로써 중합 온도를 상승시켜 왔고, 사슬 말단을 capping (封鎖)하거나 산화방지제 또는 안정제를 사용함으로써 중합 온도를 상승시켜 왔다. 오늘날에는 많이 개선되어 중합체의 T_c가 0°C 부근까지 상승 되었지만 공업적인 응용에는 아직도 바람직하지 못하다. 폴리아세탈 탄성체에 대한 Vogl(1968)¹²⁾의 review 도 있다.

5. 폴리 솔파이드類

폴리솔파이드는 다른 어떤 합성 탄성체보다 일찍 부터 상업화되어 왔었다. 처음에는 에틸렌 디클로라이드와 소듐 폴리솔파이드와의 반응으로 J·C·Patrich 가 1924년경에 合成 했는데 1927년에 발표된 Patrick 나 N. M. Mnookin의 기초 특허(영국 특허 302 270)를 이용한 이 고무(Thiokol A)가 1929년부터 상품화 되었고 耐溶劑性이 우수한 특수 고무로서 인쇄용 로울러와 봉합제로 널리 사용 되었다. 때때로 TR 이라는 약자로 쓰여지다가 2차대전 동안에는 GR-P(Government Rubber Polysulphide)라고 쓰여 졌다.

중합체들은 일반적으로 다음과 같은 반응으로 제조되며 Cl·R·Cl+Na₂Sx→~RS_x~(x=2~4) 개환중합과 같은 다른 공정도 개발되었다.

생성물은 간단한 선형 중합체(예를 들면 Thiokol A)와 공중합체로 되며 공중합체는 둘 이상의 할로젠 화합물로 만들어진 선형 공중합체와 3작용기 할로젠을 적은 비율로 사용하여 가지점을 도입한 가지난 공중합체도 있다.

표 1에 상업적으로 이용할 수 있는 고분자량의 폴리솔파이드 고무 몇종을 표시 하였다.

표 1. 상업적으로 이용할 수 있는 폴리솔파이드 고무에 사용되는 2 할로겐화물

Dihalide(s)	Polymer designation
Ethylene dichloride	Thiokol A
Di-2-chloroethyl ether	Thiokol B
	Perduren G
	Novoplas
Di-2-chloroethyl formal	Perduren H
(+c.2% 1,2,3-trichloropropane to provide a branch point)	Thiokol ST
Di-2-chloroethyl formal/ethylene dichloride	Thiokol FA
1,3-glycerol dichlorohydrin	Vulcaplas
Ethylene dichloride/propylene dichloride	Thiokol N (GR-P)

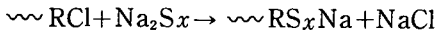
고분자량 중합체에다 저분자량인 액상 중합체를 첨가한 것이 약 1949년 이후부터 sealant, caulking compound, 로켓트 추진제, 구조용 예폭시 수지의 유연제로 이용 되었다. 이 액상고무는 고분자량 물질의 사슬 절단으로 얻어 진다.

저분자량 액상 중합체는 위의 고분자량 중합체의 사슬 절단으로도 가능 하겠지만 소듐 폴리솔파이드 수용액에서 디할라이드의 현탁 축합중합으로 제조 되는 것이 일반적이다. 소듐 폴리솔파이드를 약간 과량으로 첨가하면 용액은 뜨거워지고, 술포네이트와 같은 표면 활성제는 분산 改善劑로 사용되며, 순수한 침강 마그네슘 히드록사이드와 같은 増核劑(nucleating agent)는 큰 중합입자를 쉽게 세정하는 역할을 한다.

중합체의 제조에 있어서 몇가지 흥미있는 특징은 다음과 같다.

- ① 상호 교환 반응
- ② 고리형성
- ③ 황의 ranking
- ④ 탈황(반응)과 티온화 반응
- ⑤ 환원성 분열(분해)

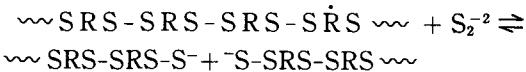
대부분의 선상 축합중합 반응으로 생성되는 고분자량 중합체는 單位體가 당량이어야 하는 것이 조건인데 反하여 폴리설파이드에서는 이러한 제한이 전혀 적용되지 않는다. 소듐 폴리설파이드를 과량으로 넣으면 축합이 일어나게 되고 $-S_xNa$ 형태의 말단기가 생성되며



약간의 히드록시 말단기가 또한 알칼리 가수분해에 의해서 생성되어 진다:



Gorbran 과 Berenbaum(1969)¹³⁾에 따르면 S_2^{2-} 이온이 존재하면 다음과 같은 평형반응으로 폴리설파이드 사슬분열의 원인이 된다:



사슬내에서 분열이 잘 일어나는 곳에서 생긴 분열된基가 再結合되면 분열되기전 본래의 중합체가 가진 평균 분자량과 대체적으로 같아 지지만 사슬말단기 근처에서 분열이 일어나면 용해성인 작은 분절로 되어 系外로 抽出될 수 있고 남아있는 큰 분절은 再結合되므로 전체의 분자량은 커지게 되지만 일반적으로 흔히 일어나는 일은 아니다. 예를 들면 polyester 고무 제조에서 이와 비슷한 예를 볼 수 있다.

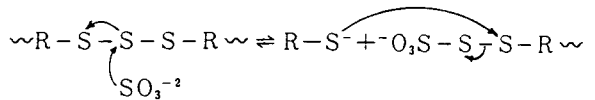
주사슬에 탄소(혹은 탄소 + 산소) 4~5 원자를 포함하는 디할라이드와 소듐폴리설파이드와의 반응으로 약간의 선형 중합체 외에도 모노설파이드 고리구조가 생성될 수 있다. 이처럼 5와 6 원자로된 고리구조의 안정성은 잘 알려져 있는 것으로 표 2 (Berenbaum, 1962)¹⁴⁾와 같다.

표 2. Effect of dihalide structure on cyclization using 2M Na_2S_2

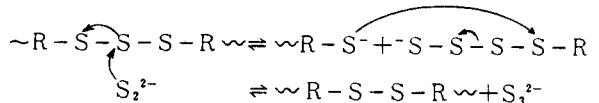
Dihalide (CI-R-Cl) - R -	Cyclic sulphide (ml/mol of dihalide)
$-(CH_2)_6-$	5
$-(CH_2)_5-$	39
$-(CH_2)_4-$	83
$-(CH_2)_3-$	0
$-(CH_2)_2-$	0
$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$	60
$-(CH_2)_2-O-CH_2-O-(CH_2)_2-$	0

폴리설파이드는 sulphur rank 로 알려져 있듯이 일반식 $-RS_x-$ 에서 x 값은 원래의 소듐 설파이드에서의 x 값에 주로 의존 된다. 이 값은 폴리설파이드와 중합체 모두에서 비롯된 평균값이고 분포값으로서 실제로는 $2 \leq x \leq 4$ 이다. 원래의 폴리설파이드 (Thiokol A)의 sulphur rank 가 4인데 비해 현재 상업적으로 시판되는 고무는 약 2~2.2의 값을 갖는다.

黃結合에서 몇몇 황은 이미 알려진 脫黃工程으로 除去될 수 있다. 脫黃에 효과적인 시약으로는 알칼리수산화물, 황화물, 아황산염 등이 있다.

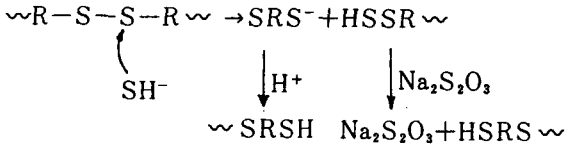


중합 중에 과량의 설파이드가 존재해도 유사한 메카니즘으로 약간의 脫黃이 일어나기도 한다.



그 sulphur rank 를 약 5 정도로 증가시킬 수 있는 위 반응의 역반응(reversion)을 티온화 반응이라고 한다. 설파이드 결합의 분열은 감소시킬 수 있는데 그러한 공정중의 하나는 소듐히드로설파이드로 중합 라텍스를 처리하는 과정으로 소듐 설파이드가 산분해 되므로 진행된다(Patrick

and Ferguson, 1949¹⁵⁾). 따라서 이 공정으로는 저분자량의 액상 중합체 ($M=500\sim 10,000$)가 생성된다:

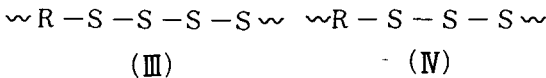
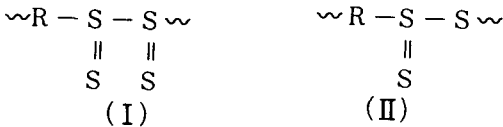


5.1. 시판 폴리 설파이드의 미세 구조

미세 구조에는 다음 두가지의 특성이 있다.

- ① 황 원자의 轉位와 sulphur rank의 영향
- ② 말단기의 특성

과거에는 $-\text{R-S}_x-$ 구조에서 황이 $x > 2$ 일때 황은 다음(I) 혹은 (II)의 구조와 같이 매달린(pendent)구조라고 믿어 왔지만 1950년경 다양한 연구결과로 황 원자들이 (III)과 (IV)의 구조와 같이 선상으로 결합되었다고 밝혀 졌다¹³⁾.



폴리 설파이드의 가황 반응은 말단기를 거쳐 진행되므로 말단기의 본질(특성)을 안다는 것은 중요하다.

Fettes 등¹⁶⁾은 보통 이용할 수 있는 고분자량 중합체가 히드로옥시 말단기를 가지고 있으며 그 말단기는 중합 도중에 할로젠기의 가수분해로 일어난다고 했다. 한편 Thiokol ST와 같은 고분자량계는 중합 후에 진행되는 환원성 분열(reductive cleavage)이 한정되므로 액상 중합체와 같이 티올(mercaptan) 말단기가 생성된다고 했다.

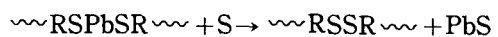
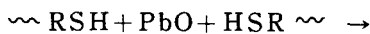
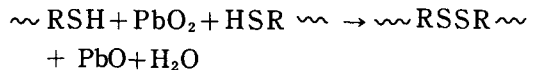
5.2. 폴리 설파이드의 가황

초기의 폴리 설파이드는 가교결합 반응 보다는 오히려 사슬 확장 반응으로서 성형 후에 탄성이 살아나도록 했다. 보다 고분자량의 중합체가 탄생되므로 약간의 사슬 얽힘(entanglement)으로 물리적 가교 결합의 효과를 발생하게 했고 특히 승온하에서 즉 “고무가 가황”되었을 때는 높은 압축 영구줄임율을 나타냈다.

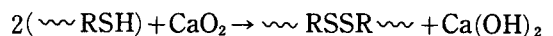
중합체에 사슬 가지점을 도입 시키면, 다시 말하면 중합 처방에 1, 2, 3-트리클로로 프로판을 약 2% 첨가하여 중합시키면 3 방향으로 사슬 확장이 진행될 수 있기 때문에 망상 구조가 화학 가교 결합으로 형성될 수 있는 것이다. 그러나 이러한 구조를 가지고도 온도가 상승되면 상호 반응이 일어나서 stress가 감소되고 압축 영구줄임율이 다시 높아지는 결과를 초래한다.

앞에서 언급한 바와 같이 말단기는 히드로옥실 또는 티올(mercaptan)중의 하나이고 그 결과에 따라 각기 다른 가황공정이 사용된다. Thiokol FA와 같은 초기의 탄성체는 말단기가 히드로옥실로 되어 있다고 생각되었고, 따라서 아연 화합물의 사용으로 결합이 이루어진다. 실제의 메카니즘은 분명하지 않지만 보통 사용되는 산화 아연 뿐 아니라 수산화 아연, 브롬화아연, 스테아르산 아연도 모두 효과적이기 때문에 이온 메카니즘이 포함될 수도 있다고 제안되었다¹⁶⁾.

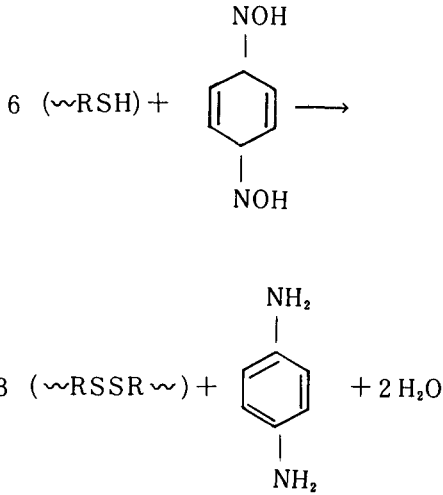
그 후의 Thiokol ST나 액체 중합체와 같은 탄성체는 말단기가 티올로 종결되었다. 이들은 아래의 설명에서와 같이 PbO_2 로 결합되면서 가황된다.



실제적으로 아연이나 칼슘의 과산화물은 고분자량의 고무에 널리 사용된다:



디페닐 구아니딘과 p-퀴논 디옥신의 사용으로 도 가황된다:



이 반응에 덧붙이면 액상 중합체는 위의 반응 외에도 에폭시 수지, 페놀수지 및 디이소시아네이트를 함유한 다른 계에 의해서 가황 될 수도 있다.

5.3. 폴리 숄파이드이의 성질

폴리 숄파이드가 범용 고무로서의 장애 요인은 약한 물리적 성질과 고가 이면서도 불유쾌한 냄새이다. 그러나 한편, 매우 좋은 내구성과 내용매성, 내약품성으로 인쇄용 로울러, 봉합제, 가스켓트와 같은 용도에는 확실한 우위를 차지하고 있다. 이런 용도 범위에서의 성능을 증진하기 위해서는 3가지 특성이 주어진다. 즉 ;

- ① 저온 특성
- ② 고온 특성
- ③ 크립과 응력 완화이다.

저온 특성은 주로 T_g 에 따라 결정된다.

Thiokol ST와 같은 호머중합체가 가황제의 존재하에서 보강성 충전제 및 기타 배합제의 혼합으로 고무 제품을 만들어도 결정화 되는 경향이 없는 한 Thiokol FA와 같은 공중합체도 결정화는 되지 않는다.

숄파이드 결합중에 메틸렌기의 사슬 길이가 증가할수록 T_g 는 낮아져서 좋은 경향이 나타난다. 예

로 폴리에틸렌 디숄파이드의 T_g 는 -27°C 인데 폴리(헥사메틸렌디숄파이드)의 T_g 가 -75°C 로 낮아진다¹³⁾. 현재 상업적으로 유통되고 있는 기본 중합체인 poly(ethylformal disulphide)는 -59°C 의 적당하게 낮은 T_g 값을 갖는데 이와 동등한 산소가 없는 중합체의 T_g 보다는 약간 높은 값이지만 이 정도의 낮은 T_g 값은 대부분의 목적에 적당하다.

폴리숄파이드의 고온 열 안정성은 흔적의 물로 인하여 개시되는 산 촉매의 공격으로 방해 받는다. 그러므로 물기를 제거하기 위한 시도로서 노화(산화) 방지제를 사용하면 가황 반응시에 감소될 수 있다. 그러나 노화(산화) 방지제의 사용량은 가황 반응에 사용되는 산화제의 영향을 무력하게 하기 때문에 발생 될 자유 라디칼을 계산해서 되도록 적은 양을 사용하여야 된다. 디이소시아네이트 혹은 디에폭사이드로 가황 시키면 이러한 문제가 어느 정도 해결되고 더 좋은 열 안정성을 갖게 되지만 탄성은 거의 없어진다. 이산화 텔루리움, 이산화 망간과 같은 산화제를 사용하면 어느 정도의 열 안정성이 개선된다.

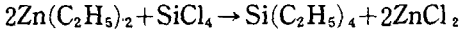
크립 현상과 응력완화 특성은 디숄파이드의 상호 교환반응과 관련된다고 한다(Tobolsky and Macknight, 1965)¹⁷⁾. 중합체가 변형 되었을 때 그러한 상호 교환반응이 일어 난다면 그때에는 stress의 경감이 있게 된다. 상호 교환반응은 소량의 황과 메트캡티이드류와 알칼리제에 의해서 촉진된다고 알려졌다. 특히 황 rank를 감소 시키면 disulphide 교환반응은 감소된다. 가황계의 변화는 유익할 수도 있다. 다시 말하면 망간 디옥사이드의 사용 또는 이소시아네이드의 사용으로 응력완화 정도가 현저하게 감소된다.

6. 실리콘 중합체 (Silicone)

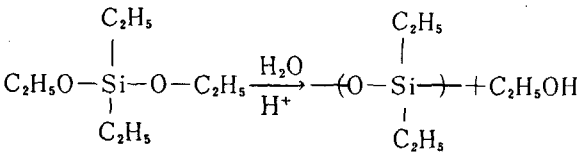
원소 실리콘은 주기율 표에서 탄소와 같은 족이지만 실리콘-실리콘 결합은 매우 불안정하다. 이러한 이유 때문에 탄소 화합물이 추가되는 유기화학의 범위에서는 탄소를 실리콘으로 대신 한다는 것은 불가능하다고 생각했다. 그러나 실리콘 원자가 사슬구조에서 다른 원자, 보통 산소원자와 교차결합이 허

용된다면 안정한 구조를 형성할 수도 있을 것이고 이러한 방법으로 중합체와 화합물들을 만들수도 있을 것이다.

1863년 Friedel과 Crafts에 의해 디에틸 아연과 테트라 클로로 실리콘과의 반응으로 유기-실리콘 화합물이 제조되어 졌다 :



최초의 실리콘 중합체는 Ladenburg가 1872년에 디에틸 디에톡시 실란과 물을 소량의 산 존재하에서 반응시켜 얻은 비스코스상 기름이다 :



1899년에서 1944년 사이에 Nottingham University의 F. S Kipping은 주로 Journal of the Chemical Society에 50편 이상의 주요 논문을 발표하여 오늘날 유기-실리콘 화학의 기초를 다졌다. 비록 그가 중합체에는 관심이 없었고 실제로 그의 발표 논문 가운데 유기-실리콘 화합물에 대해 어떤 가능한 응용에 대한 예견조차 나타내지도 않았었다. 특히 중간 물질의 제조에 관하여 상당한 기술적 중요성을 가져오게 되었다.

1930년대에 유기-실리콘 화합물에 관한 중요한 연구가 Corning Glass사의 J. F. Hyde와 General Electric사의 W. Patnode에 의해 미국에서 처음 시작 되었고 1945년 E. G. Rochow¹⁸⁾는 직접 공법으로 클로로 실란을 제조하는 특허를 얻었다 (US patent 2 380 995).

그리고 1948년 실리콘 고무에 대한 최초의 특허 (US patent 2,448,756, M. C. Agens)가 나왔다. 역시 1948년에 실리콘 고무를 경화 시키는 특허 (US patent 2,448,565, G. Wright and C. S. Oliver)¹⁹⁾와 vinyl을 포함하는 실리콘 (US patent 2,445,794, J. Marsdon)²⁰⁾에 대한 최초의 특허도 나왔다.

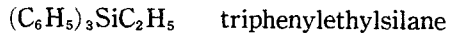
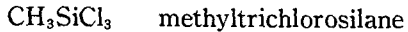
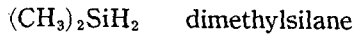
그래서 열렬한 관심도는 1930년대 부터 시작되면서 실리콘에 대한 기술적 활성을 가져 왔다. 또한

1960년 후반에 한 평론잡지에서 (Lewis, 1969)²¹⁾는 특허중 반 정도가 silicone에 관한 연구물로 약 16,000~15,000의 발표가 있었다고 평가 하였다. 물론 여기에는 역상과 수지로써의 실리콘 용도와 탄성체로써의 실리콘의 용도를 포함한다. 그래서 오늘날의 탄성체는 다양한 분야에 이용될 수 있다. 보통 폴리 디에틸 실록산의 구조를 기본으로 하고 있지만 측쇄에 페닐, 비닐, 시아노 및 불소를 포함한 실리콘 탄성체도 있다. 특히 carborane 구조를 포함하는 새로운 탄성체에 관심을 갖고 있다.

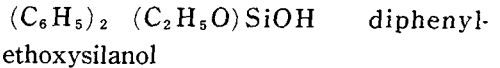
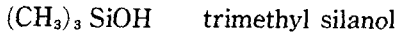
6. 1. 명명법

IUPAC에 의해 채택된 유기-실리콘 화합물의 명명은 메탄(CH₄)과 아주 유사한 실란(SiH₄)을 기본으로 하고 있다. SiH₂(SiH₂)_nSiH₂ 형태의 실리콘 화수소는 존재하는 실리콘 원자수에 따라서 디실란, 트리실란, 테트라실란 등으로 명명한다.

알킬, 알콕시, 아릴 및 할로젠이 치환된 실란은 특정한 기의 이름을 실란 앞에 쓴다. :



수산기가 실리콘 원자에 붙어있는 실란의 수산기 유도체는 모체 화합물의 이름 접미에 -올, -디올, -트리올을 붙여 명명하고 다만 모노 수산기 화합물인 경우에는 silane의 e를 삭제한다 :

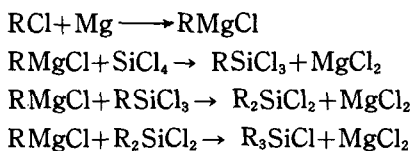


SiH₃(OSiH₂)_nOSiH₃ 식을 갖는 화합물은 실리콘 원자수에 따라 디실록산(disiloxane), 트리실록산(trisiloxane) 등으로 명명된다. 반복되는 주사슬 "-Si-O-"에 유기(결사슬)기가 우세하게 결합된 중합체는 폴리 유기실록산(polyorganosiloxane) 또는 막연히 실리콘(Silicone)이라고 부른다.

6. 2. 실리콘 중합체의 제조

폴리 유기 실록산은 일반적으로 가수분해로 수산기 화합물이 되는 클로로 실란을 거쳐 차례로 축합되면서 중합체가 형성된다. 클로로 실란 중간체를 생성하는 데는 Grignard 방법, Rochow의 직접공정법, 올레핀 첨가반응, 소듐 축합방법, 확실한 전위반응 기술등 여러 방법들이 이용된다.

대단히 다용성이지만 어느정도 비경제적인 Grignard 공정은 다음 식으로 설명될 수 있으며 Kipping의 이론에 基礎된다.



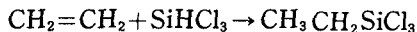
고무를 제조하는 데는 디클로로 실란이 매우 중요한 것으로 분별 증류로 다른 물질과 분리 정제되어진다. 다른 클로로 실란들은 클로로알루미늄과 함께 200~400°C에서 반응하여 디클로로 실란으로 전위반응을 일으킨다.



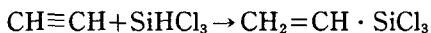
메틸실리콘의 대량 생산에 이용되는 Rochow의 직접공정은 구리와 같은 촉매하에서 알킬 혹은 아릴 할로젠과 실리콘 원소와의 반응에 기초를 둔다.



유용한 메틸 클로로 실란의 제조뿐 아니라 다른 목적에도 유용한 올레핀 첨가 방법의 기본은 불포화 유기 화합물과 Si-H 기를 포함하는 화합물과의 반응이다. 예를 들면 에틸렌은 트리 클로로 실란과 반응할 수 있다:

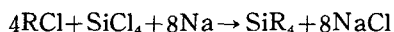


또한 이 방법은 비닐기를 도입하는데도 사용된다:



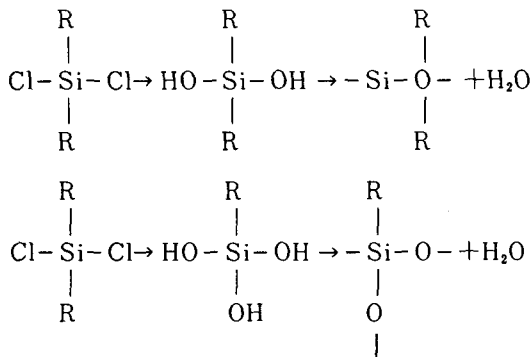
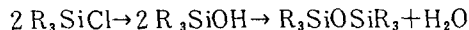
이 방법은 다른 방법과 비교할 때 비교적 값이 싼 중간체 물질을 얻는데 특히 비닐 트리클로로 실란을 제조하는데 경제적인 방법으로 이용되고 있다.

소듐 축합방법은 나트륨, 리튬 및 칼륨 존재하에서 유기 염소 화합물과 실리콘 테트라 클로라이드와의 반응에 의존한다:



클로로 실란은 물과 빠르게 가수분해 하여 실란올을 형성하게 되고 생성된 실란올은 각각 축합되어

더 큰 단위를 형성한다. 모노클로로실란은 이합체화 될 것이고 디클로로 실란은 선형 중합체로, 트리클로로 실란은 망상구조를 형성하게 될 것이다:



순수한 디클로로 실란이나 사합체, 옥타메틸 시클로 테트라 실록산 같은 것은 일반적으로 필요로 하는 고분자량의 고무(gum) ($C, 0.5 \times 10^6$)을 생산하는데 항상 필요하다. 사합체를 사용할 때는 고분자량 중합체로 되는데 필요한 전위반응을 제공하기 위해서 소량의 알칼리 촉매하에 150~200°C에서 여러시간 동안 평형 반응을 시켜야 한다.

6.3. 실리콘 고무의 특성과 성질

원자번호가 14번이고 원자량이 28.06인 실리콘은 주기율표의 2주기의 4족에 위치함을 알 수 있다. 따라서 실리콘은 정상적으로는 4가로 작용되지만 6가로도 작용 되는데 그것은 탄소, 수소 및 산소원자 보다 더 큰 양전하를 띠기 때문이다(실리콘의 전기 음성도는 1.8이고 수소는 2.1, 탄소는 2.5 그리고 산소는 3.5이다). 원자가 차이와 양전하의 특성 때문에 실리콘은 탄소로 이루어진 화합물의 범위는 벗어날 수 없다.

평균적으로 C-Si 결합은 C-C 결합과 유사한 결합 에너지를 갖는 반면 전기음성도 차이는 결합되어 있는 다른 기들의 성질에 크게 의존하므로 C-Si 결합을 극성이 되게 하는 원인이 된다.

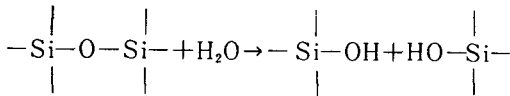
실리콘을 포함하는 중합체에서 가장 일반적인 주

사슬의 골격은 실리콘과 산소 원자가 교차로 구성되어 있는 것이다. 그러한 중합체의 성질은 Si-O-Si 결합각이 (125°~160°로 다양하다) 크다는 사실에 의존한다. 부가하면 주사슬의 실리콘 원자에 붙어있는 메틸기는 매우 낮은 회전에너지로 갖는다. 또 큰 결합각을 가질 때는 아주 안정한 고리구조가 형성되기 용이하다는 것이다.

실리콘 중합체는 아주 유연한 골격을 가질 뿐만 아니라 사슬 상호인력이 낮다. 이러한 특성들은 실리콘 고무가 매우 낮은 온도에서의 탄성유지, 높은 물 부피, 낮은 SP 값, 낮은 표면장력 및 높은 압축력을 유지하는 실리콘 고무의 특성에 기여된다.

폴리디메틸 실록산 고무의 높은 열 안정성은 (Si-O, Si-C, C-H)의 결합을 포함하므로 좋은 결합 안정성과 현저한 특성 보다는 오히려 약한 결합이 없다는 것이 실제로 반영되는 것이다. 보다 다른 입장에서 *m*-카르보란 실록산 탄성체는 공명안정 효과에 기인하여 이례적인 안정성이 있다는 것이다.

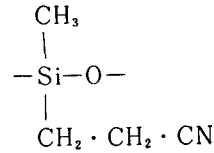
실리콘 중합체는 다음 식에 따라 가수분해로 해중합 반응이 일어난다는 일은 관심있는 것이다. :



이러한 가수분해 반응은 촉매가 없는 상태에서는 극히 느리지만 산이나 염기촉매 존재하에서는 진지하게 일어날 수 있다. 그러므로 중합체는 이온 중합시의 잔류촉매가 없어야 되고 가황계 중에서도 산이 잔류하지 않아야 한다. 실리콘 고무는 단원계에서 고무의 평형 분자량이 물의 증기압에 반비례적으로 평형이 될 때까지 계속 해중합 반응이 진행된다는 것을 알게 되었다.

실리콘 고무는 다음과 같은 기본 기로 분류될 수 있다 :

- ① 폴리디메틸 실록산
- ② 약간의 페닐기를 포함하는 ①의 변형
- ③ 비닐기를 포함하는 ①의 변형
- ④ 약간의 니트릴기를 포함하는 ①의 변형
특히 시아노 에틸기를 포함한 것

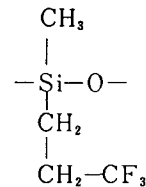


- ⑤ 불소 실리콘 (Fluorosilicones)
- ⑥ 카르보란 실록산 (Carborane siloxane)
- ⑦ RTV 고무이다.

폴리디메틸 실록산 고무(메틸실리콘 고무)는 약 -123°C의 낮은 T_g를 나타내지만 약 -60°C에서는 결정화로 딱딱하게 된다. 페닐기를 포함하는 중합체는 디메틸디클로로실란과 공중합되면 T_g가 상승하지만 만약 충분한 양으로 결정화를 지연시키는데 효과적이라면 딱딱해지는 온도는 30~40°C 정도가 감소 될 것이다. 그러한 공중합체는 디메틸실리콘 고무와 같이 매우 좋은 열 안정성을 나타낸다.

실록산 골격에 비닐기가 0.1~0.5% 도입되면 가황 공정에 중대한 효력이 나타나고 가황 되돌림 현상(reversion)이 (주로 가수분해에 의한 해중합 반응) 적어지고 메틸실리콘 고무때 보다 더 낮은(좋은) 압축 영구줄임율을 나타낸다.

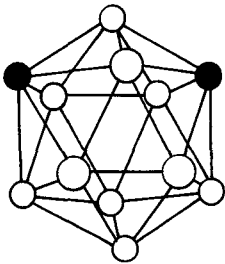
메틸실리콘 고무는 탄화수소계 기름이나 용매에 실질적으로 팽윤되지만 시아노 에틸기가 도입 되면 내팽윤성이 개선된다. 더 중요한 것은 다음 구조를 가진 불소 실리콘 고무이다.



이러한 형태의 대표적인 원료 중합체는 가황 특성을 개선할 수 있는 소량의 비닐기를 가진 분자량 6000 정도의 gum으로 메틸실리콘 고무보다 훨씬 더 높은(나쁜) T_g(-65°C)를 갖는다. 그러나 결정화가 일어나지 않으므로 낮은 온도에서도 메틸실리콘 고무와 비슷하게 사용할 수 있다. 대표적인 시판 유기 불소 고무와 비교하면 불소 실리콘은 실온에서 더 약하고 탄화수소계 용제에 대한 저항성이 더욱

약하다. 한편 더욱 낮은 취화 온도와 200°C의 고온에서도 높은 인장강도를 나타낸다.

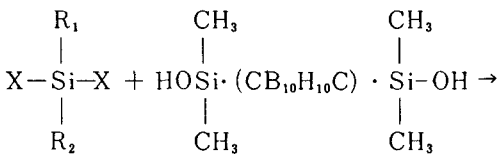
熱安定性的의 본질적인 개선은 실록산 주사슬에 *m*-carborane(예: 그림 3)이 결합됨으로서 1960년에 상업적인 중합체 (eg. Dexil 200)로 소개되었다. 초기의 중합체는 直鎖狀 구조의 함량이 적기 때문에 가공 공정이나 가황 공정을 어렵게 했고 그래서 더욱 많은 直鎖狀 물질을 생산할 수 있는 새로운 방법이 이루어 졌다(Peters *et al.*, 1975)²²⁾.



●: C
○: BH

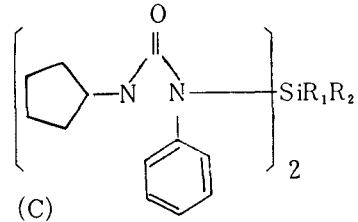
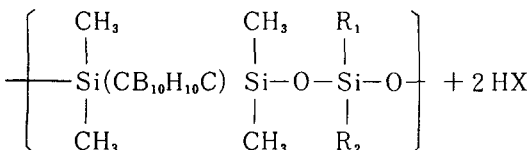
그림 3. *m*-Carborane의 구조

그 기본적인 원리는 카르보란실란올(A)과 반응성 실란(B)과의 반응이다. 여기에서 주로 사용되는 반응성 실란은 대표적으로 bis(*N*-pyrrolidino-*N*-phenylureido) dialkyl(혹은 디페닐 또는 메틸페닐) (C)이다:



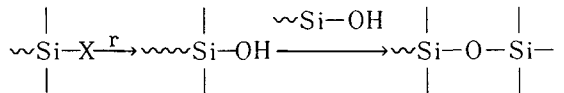
(B)

(A)



전형적인 과산화물제로 경화시킨 실리콘 고무 탄성체는 315°C에서 300시간 후에도 기계적 성질이 잘 유지되고 耐燃燒性은 酸素指數 62로서 관례적인 실리콘의 산소지수 30~33과 비교하면 좋은 특성이고 T_g는 다른 실리콘 고무의 -37°C보다 약간 높다.

실은 硬化性 실리콘 고무(RTV)는 여러 공정 설비를 거쳐 높은 온도에서 가황되는 일반 고무와는 달리 정교한 설비 없이도 상온에서 가황되므로 각광을 받고 있는데 이들 고무는 補強性 充填劑로 충전된 반응성 말단기를 가진 저분자량의 液狀 실리콘 중합체이다. 한 종류로는 실란올 말단기와 실리케이트 에스테르(silicate ester)류와의 반응으로 경화되는 2液形(2-pack) RTVs다. 이것은 두액을 혼합하여 사용하기 전에 *tri*-octoate와 같은 촉매를 혼합하여 사용하면 더욱 活性化된다. 또 다른 종류는 물과의 加水分解로 말단실리콘 원자에서 분리되는 *acetox*y 말단기가 분열되는 것이다. 때로는 大氣中의 습기 정도로도 충분히 가수분해되어 망상구조를 형성하는 축합반응이 일어난다. 이런 종류는 1液形(one-pack)으로서 *sealing* 제로 많이 이용되고 있다. 이들 반응은 일반적으로 다음 형태를 내포하고 있다:

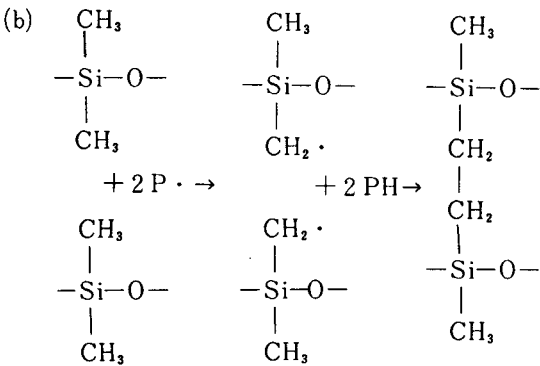
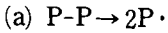


4. 실리콘 고무의 가황반응

RTV 형이 아닌 다른 실리콘 고무는 일반적으로 과산화물로 가황되고 때로는 방사선도 이용된다.

과산화물이 메틸실리콘 고무에 처음으로 사용되었다.(Wright and Oliver, 1948)¹⁹⁾. 과산화벤조일

을 사용하였을 때 주반응은 과산화물의 분해로 생성된 자유 라디칼이 메틸기의 수소를 흡인함으로써 중합체 라디칼이 형성되고 생성된 중합체 라디칼의 결합으로 가교결합 구조를 형성하는 것이다. 과산화벤조일을 P-P로 표시한다면 가황반응은 다음 식으로 표현된다 :

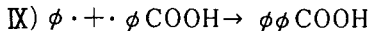
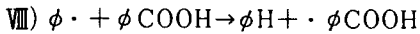
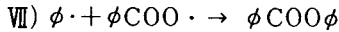
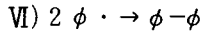
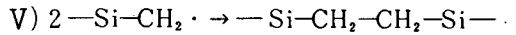
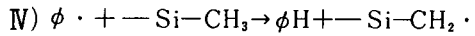
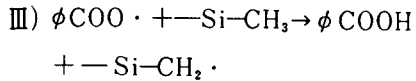
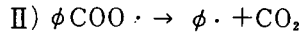
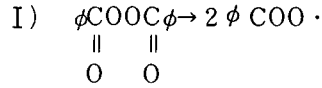


Polymethyl siloxane 間的 반응 연구(Kantor, 1956)²³⁾에서 비록 모형 화합물로 고리형사합체를 사용하였지만 천연고무에 관한 연구 결과(Moore and Watson, 1956)²⁴⁾와 아주 유사한 점이 있다. Benzoyl peroxide-octamethyl tetrasiloxane 系의 경우 과산화물 1몰당 생산되는 반응생성물의 수율은 표 3과 같다.

표 3. Benzoyl peroxide와 octamethyl tetrasiloxane 과의 반응 생성물

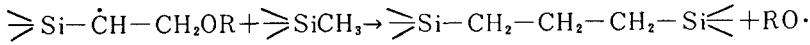
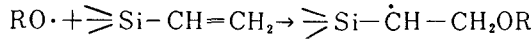
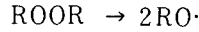
Product	Yield(mol/mol peroxide)
Benzene	0.86
Benzoic acid	0.86
Phenyl benzoic acid	0.02
Biphenyl	} 0.175
Phenyl benzoate	
Ditetramer	0.17
Residue-silicone	0.25
Residue-benzoyl peroxide	0.10

위의 결과는 다음 반응의 결과를 기본으로 설명된다.



반응 (VI) (VII) 및 (IX)은 가교결합에 불필요하지만 반응 (V)는 가교결합을 일으킨다. 결과적으로 83%의 과산화물 분해가 일어나고 약 51~55%의 H 흡인효율과 약 42~44%의 에틸렌 다리형성 효율을 나타내는 것이다.

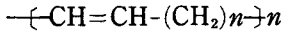
메틸실리콘 고무의 가교 결합체로서 2, 4-디클로로벤조일 퍼옥사이드와 *t*-부틸 퍼벤조에이트는 효과적이지만 디알킬퍼옥사이드와 알킬 히드로퍼옥사이드는 그렇지 못하다. Silicone compound에 소량의 비닐기를 도입시키면(중합체 그 자체에는 필요하지 않지만 저분자량의 중간 화합물 혹은 올리고머에는 필요함) 과산화물의 활성에 도움이 된다(Marsdon, 1948)²⁰⁾. 다시 말하면 과산화물의 분해 생성물인 酸性物質이 殘在하지 않으므로(殘在 酸性物質은 解重合을 촉진시킴) 解重合의 염려가 없는 것이利點이다. 따라서 이렇게 경화된 고무는 더 낮은(좋은) 압축영구 줄임율과 간단한 同種 重合體의 경우 보다 가황되돌림성 (reversion)이 적어진다. 그 반응 메카니즘은 확립되지 않았지만 가능한 메카니즘은 아래와 같다. 그것은 저분자량의 물질에 붙은 비닐기의 효과를 설명할 뿐 아니라 분해 과산화물 分子當 형성 가교결합 수는 하나 이상으로 많이 관찰됨을 뜻한다 :



RO· → 계속 반응됨

7. Polyalkenamer

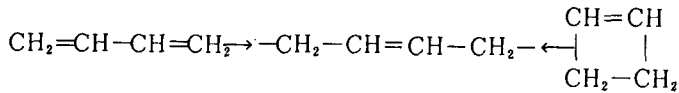
Polyalkenamer는 다음과 같은 구조로서 탄화수소 중합체로 分類 적용하여 왔다.



Polyalkenamer란 기본이 되는 위의 구조에서 1 혹은 2 이상의 H 원자가 알킬, 알릴, 할로젠 혹은 다른 기로 치환된 중합체들을 포함하여 광범하게 규

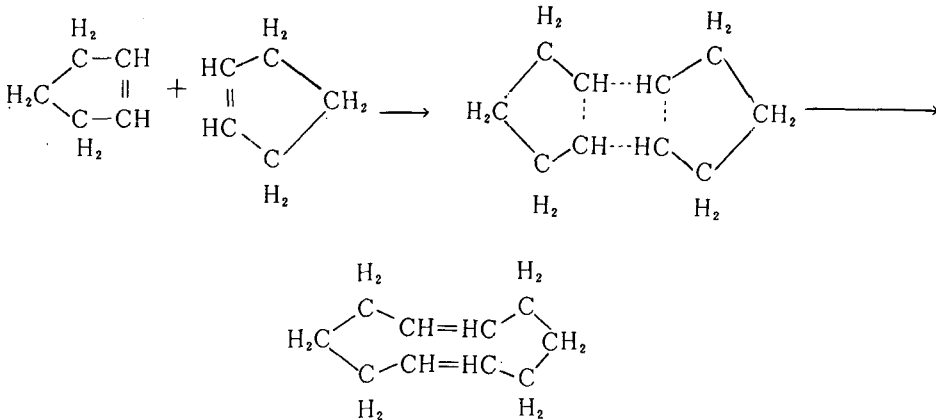
정하고 있다. 따라서 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리클로로프렌도 이 部類의 특정한 물질로 생각할 수 있다.

위의 3가지 고무들은 물론 상업적으로 디엔을 중합한 것이다. 그러나 폴리부타디엔은 시클로부텐의 개환중합으로도 제조되는데 개환중합(폴리옥시메틸렌에서는 다르다)에 의하든, 이중결합 중합에 의하든 생성된 중합체는 비교적 예외적인 경우이다:



최근에 이러한 개환중합으로 제조가 가능하게 된 새로운 polyalkenamer는 T_g값들이 낮고 규칙적인 구조이고 결정성화 잠재능이 있으며 黃으로 加黃 될 수 있다.

그 개환중합은 2개의 환올렌핀에서 이중결합이 동시에 개열되는 複分解反應(metathesis)을 거쳐 트란스-알킬리텐化로 이루어 진다:



合成된 위의 decadiene은 점차적으로 더 큰 환구조의 생성물로 될 것이다. Polyalkenamer 中 *trans*-polypentenamer는 상용되는 고무와 비슷한 충분한 특성의 잠재력을 지닌 가장 관심있는 중합체이지만 그 발전의 장애 요인은 부타디엔에 경쟁되는 불리한 가격 문제이다. 원료는 石油 분해공정에서 얻어지는 C_8 유분 중에서 얻어지는데 C_8 유분 중 적은 량(c. 2.5%)에서 디시클로펜타디엔, 시클로펜타디엔 및 piperylene 등 약 30%만이 시클로펜텐으로 용이하게 變換 될 수 있다.

중합반응에는 복합촉매가 이용된다. 복합촉매계는 3가지 主成分으로 구성되는데 그 중 한 가지는 할로젠화물, 텅스텐의 아세틸아세톤화물, 몰리브덴, 탄탈늄, 및 레니움 등이 대표적이다. 또 한 가지는 트리알킬 알루미늄 혹은 디알킬 알루미늄클로라이드이며 나머지 한 가지는 에피클로로히드린 혹은 2-클로로에탄올과 같은 활성제이다. 중합은 대부분 $-50 \sim 0^\circ C$ 범위에서 진행되고 분자량 조절은 소량의 부텐을 첨가함으로써 이루어진다. 최종의 중합체는 결합의 분열을 야기시킬 수 있는 거대한 고리분자를 필요로 하지 않는다. 이 뜻은 어떤 사슬의 말단을 non-cyclic mono-olefin으로 특별히 終末(terminating)시키지 않았을 때도 비닐 말단기가 존재하는 것과 같은 효능이 있음을 뜻한다.

Polyalkenamer는 T_g 값이 낮기 때문에 사슬의 stiffness와 사슬 상호인력이 낮아지는 것은 당연한 것이다. 또 임의의 이중결합은 인접된 단일결합의 유연성을 증가시키는 효과를 갖게 된다. polydecenamer에서 polypentenamer로 되면서 이중결합의 농도가 증가되어 T_g 는 더욱 낮아지게 된다. 반대로 polybutenamer(즉 polybutadiene)의 T_g 가 더 높은 이유는 stiff link의 비率 즉 이중결합이 인접 사슬의 유연성을 무력하게 할 정도로 많기 때문이라고 추측된다. 그러므로 polypentenamer가 가장 낮은 T_g 값을 갖게 되는데 *cis* 이성체는 *trans* 이성체보다 더욱 낮은 T_g 값을 나타낸다.(표 4).

T_m 값 역시 낮다. 특히 *cis*-polypentenamer의 경우에는 결정화도가 너무 낮아 유용되기 어렵지만 *trans*-polypentenamer의 T_m 값($+18^\circ C$)은 저장하기에는 결정성이 다소 부족하지만 stress의 적용

표 4. Polypentenamer의 *cis* 및 *trans*-isomer

	<i>cis</i> - (99% pure)	<i>trans</i> - (85% pure)
T_g ($^\circ C$)	-114	-97
T_m ($^\circ C$)	-41	+18
T_g ($^\circ K$)	0.69	0.61
T_m (K)		

으로 쉽게 결정된다. 그리고 경화되지 않은 중합체는 높은 green 강도, 좋은 성형 적합성, 좋은 가공성 등 요구되는 성질을 갖추고 있다.

加黃은 디엔 고무의 경우와 유사하고 促進劑-黃系, 黃供與劑, 과산화물 등으로 높은 가교결합 효율을 나타 낸다고 한다.

trans-polypentenamer의 경우 고무 배합물의 green 강도는 立體구조의 純度(steric purity, *cis/trans*-의 각함량)에 의존되는데 高度의 *trans*-형은 응력-변형 곡선이 현저하게 向上되어 높은 인장강도를 나타낸다. 그러나 이것은 상온 이하에서의 stiffening 경향과 일치된다. 더우기 배합 및 가공중에 원하는 정도의 빠른 결정화를 지속하려면 더 많은 연구가 요구된다. 이처럼 요구되는 문제점을 해결하기 위해서는

- ① 적당한 *trans* 함량의 중합체를 사용(c. 90%)
- ② 결정화를 저해하는 가스제의 사용
- ③ 가황중에는 *cis/trans*-異性化反應으로 立體의 純도가 낮은 중합체로 쉽게 變換되고 加黃 후에는 *trans*-함량이 높은 중합 가황체로 變換되어야 한다. 이 방법에는 黃-促進系의 가황 공정 중에 活性劑로 스테아르산아연을 사용하면 어느 정도 개선된다고 알려 졌다.

trans-Polypentenamer는 기계적 성질의 손실 없이도 천연고무의 경우보다 더 많은 양의 광유(프로세스오일)나 카아본블랙을 배합할 수 있으며 強度와 耐磨耗性이 좋고 내오존성, 내노화성, 내굴곡 균열성장성도 디엔중합체와 유사하다. 또 타이어와 일반 고무제품에서 요구되는 많은 특성을 가진 것으로 알려졌지만 상업적인 시장성은 분명히 제품 가격에

의존된다.

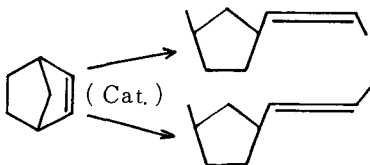
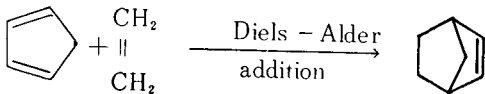
trans-중합체와 비교하여 *cis*-중합체는 가공성이 나쁘고 T_m 이 낮아 green 강도가 약하고 기계적 성질도 약하다. 그러나 약 -80°C 정도에서는 모듈러스, 인장강도, 신장률 및 경도등의 변하는 아주 적다.

Polyalkenamere에 대한 초기의 연구에서는 주요 용도로 쓰일 수 있는 어떤 특별한 이점도 발견하지 못했지만 많은 관련문헌(217건)을 재검토 함으로써 그 중요성이 부상되었다²⁵⁾(Dall, 1974)²⁶⁾.

8. Polynorbornene

새로운 탄성체로 가장 관심 있는것 중의 하나는 polyalkenamere에서 分子當 방향족이 等比인 polynorbornene인데 주로 가소화 형태로 사용된다. 이 물질은 프랑스 CdF Chimie Co.에서 올레핀과 시클로펜타디엔과의 Diels-Alder 반응에 관한 10여년의 연구결과로 소개된 것이다. 이 회사에서는 1976년 Norsorex 라는 중합체를 생산하고자 연간 5,000톤 규모로 공장을 가동 시켰다.

시클로펜타디엔에 에틸렌을 Diels-Alder 첨가반응으로 합성된 단량체 norbornene(bicyclo-2, 2, 1-heptene-2)은 개환반응 메카니즘으로 *p*-페닐렌기와 이중결합을한 사슬분자 중에 모두 포함하는 반복단위로서 선형중합체를 형성한다. 또 *cis*-와 *trans*- 이성체는 촉매 선택으로 달라진다(Le Deliou, 1977)²⁷⁾.



중합체는 약 35°C 의 T_g 를 가지므로 상온에서는 고무 특성이 없다. 그러나 방향족 기름이나 에스테르계 가소제를 혼합하면 고무성 물질로 된다. 이러한 중합체와 가소제의 blend 물로 T_g 는 -60°C 정도로 낮아질 수 있다. 이러한 blend 물이 높은 green 강도를 가져야 가교 결합생성물을 제조할 수 있으므로 카아본블랙의 함량을 높이고 황함량을 적게하는 有效加黃系가 효과적이다. 배합비의 변화도 즉 통상적인 디엔고무의 배합에서 PVC에 적용되는 배합에 까지 어느 적합한 배합으로 경도가 낮은 것에서 부터 광범위한 물성을 가진 제품을 얻을 수 있다. 生産 maker 들은 진동 감쇠와 충격 흡수 효과에 적합한 역학적 성질을 특히 강조하고 있으며 경도를 낮게 할 수 있으므로 인쇄용 로울러, 봉합제, 立體型인쇄에 응용하기를 기대하고 있다.

이들 중합체에 대한 앞으로의 개발은 건조된 流動性이 없는 분말화로서 로울러 또는 밀폐혼합기(B/M 또는 Kneader)로 배합 할 때 보다 에너지의 소비가 적고 중합체의 변질이 더 적게 일어나는, 지금 널리 이용되는 건조 혼합기술로 PVC와 혼합하는 일이다. 따라서 전통적인 고무 가공설비가 없이 플라스틱 가공 설비정도라도 탄성체를 제조하고자 하는 기술자의 관심 대상이 되고 있다. 이와같이 가공되는 중합체가 곧 열가소성 고무이다.

참 고 문 헌

1. 許東變, 고무學會誌, 23, 18(1988).
2. Brydson, J. A., *Plastics Materials*(3rd edn.), Newnes-Butterworths, London (1975).
3. Merrill, S.H., *J. Polymer Sci.*, 55, 343(1961).
4. Goldberg, E.P., *J. Polymer Sci.*, C4, 707(1963).
5. Perry, K.P., Jackson, W.J. and Caldwell, S. R., *J. Appl. Poly. Sci.*, 9, 3451(1965).
6. Ledwith, A. and Fitzsimmonds, C., Chapter 5C in *The Polymer Chemistry of Synthetic Elastomer Part 1*, J.P. Kennedy and E.G.M. Törngvist(Eds.), Interscience, New York(1968).

7. Grüber, E.E., Briggs, R.A. and Meyer, D.A., Atti Congr int Plaste Elastomer, Turin 315(1963).
8. Grüber, E.E., D.A., Swart, G.H. and Weinstock, K.V., *Ind. Eng. Chem.*, Prod. Res. Dev., **3**, 194(1964).
9. Hsieh, H.L. and Wright, R.F., *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 900(1972).
10. Vandenberg, E.J., *Rubber and Plastics Age.*, **46**, 1139(1965).
11. Dimanie, M. and Gavät, G., *Eur. Polymer J.*, **4**, 541(1968).
12. Vogl, O., Chapter 5D in The Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers Part 1, J.P. Kennedy and E.G.M. Törnqvist(Eds.), Interscience, New York (1968).
13. Gobran, R.H. and Berenbanm, M.B., Chapter 8C in The Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers Part 2, J.P. Kennedy and E.G.M. Törnqvist(Eds.), Interscience, New York (1969).
14. Berenbaum, M.B., Chapter in Polyethers, Part III (Ed. N.G. Gaylord), Interscience, New York (1962).
15. Patrick, J.C. and Ferguson, H.R., US Patent 2 466 963(1969).
16. Fettes, E.M., Jorczak, J.S. and Panek, J.R., *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1539(1954).
17. Tobolsky, A.V. and Macknight, W.J., Polymeric Sulfur and Related Polymers, Interscience, New York (1965).
18. Rachow, E.G., An Introduction to the Chemistry of the Silicones, 2nd Edn., Wiley, New York (1951).
19. Wright, G. and Oliver, C.S., US patent 2, 448, 565(1948).
20. Marsdon, J., US Patent 2, 445, 794(1948).
21. Lewis, F.M., Chapter 8B in The Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers Part 2, J.P. Kennedy and E.G.M. Törnqvist(Eds.), Interscience New York(1969).
22. Peters, E.N., Hedaya, E., Kawakami, J.H., Kwiatkowski, G.T., McNeil, D.W. and Tulis, R.W., *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 14(1975).
23. Kantor, S.W., 130th Meeting of the American Chemical Society (1956).
24. Moore, C.G. and Watson, W.F., *J. Polymer Sci.*, **19**, 237(1956).
25. Natta, G. and Dall'Asta, G., Chapter 7C of The Polymer Chemistry of Synthetic Elastomer Part 2, J.P. Kennedy and E.G.M. Törnqvist(Eds.), Interscience, New York (1969).
26. Dall'Asta, G., *Rubber Chem. Technol.*, **47**, 511(1974).
27. Le Dellion, P., International Rubber Conference Brighton, England, May 1977(Preprints Produced by the plastics and Rubber Institute).