

새로운彈性體, trans-Polyoctenamer에 關하여

白 南 哲

慶熙大·化工科(工博)

1. 緒 言

이 새로운 彈性體는 트란스-폴리옥테나머(trans-Polyoctenamer 또는 trans-Polyoctenylene rubber (TOR))라고 불리우며 트란스-異性體인 二重結合을 가지고 있는 시클로옥텐(Cyclooctene)의 開環重合體이다. 또한 이 重合體의 彈性體로서 最大 特徵은 NR, BR, SBR, NBR, CR, EPDM 등과 5~40% (重量)의 블렌딩이 可能하며 이 重合體와 블렌드된 고무는 混練이 容易하고 여러 加工工程에 큰 도움을 준다.

폴리옥테나머가 文獻¹⁾上으로 알려진 것은 15年前부터이며 過去 10年 동안에는 폴리옥테나머에 關한 많은 文獻들이 發表되었고 그들은 이 重合體의 生成機構 및 可能한 化學構造^{2~4)}들을 究明하고 있다.

Fig.1은 촉매인 金屬原子와 시클로옥텐과의 한쌍의 反應을 나타낸 것이다.

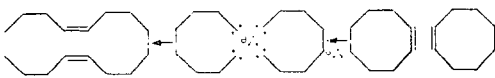


Fig. 1. Metathesis-polymerization of cyclooctene

여기서 金屬原子는 中間生成物⁴⁾로서 카르베닐錯化合物을 만들었다가 두개의 單位體가 들어붙은 마크로고리를 만드는 것으로 생각하고 있다. 이때에 生成된 마크로고리는 어느程度 安定한 것이라고 보나 어느程度 確實한가는 알 수가 없다. 그밖에는 주로 鎖狀重合體가 生成된다.

또 다른 重合體生成理論⁵⁾으로는 名 單位體가 촉매인 金屬原子와 反應하여 開環되면서 monocarbenium 化合物을 만들고 이것이 連鎖反應을 통하여 鎖狀重合體를 形成하는 것이라고 한다. 다만 二次 反應에 있어

서 平均分子量이 約 500程度(oligomers)의 고리들이 生成되었다가 分子內 開環反應에 의하여 10~15%의 轉換率로 조게진다고 한다.

如何間에 시클로옥텐의 二重結合은 開環重合時에도 保全되며 重合體에서도 炭素原子 8個中에 한개의 二重結合이 언제나 存在하고 있다.

TOR은 四獨의 Chemische Werke Huels社에서 開發하였는데 本稿에서는 TOR의 應用과 技術에 對하여 記述하고자 한다. 現在 TOR은 商品名으로 VESTENAMER 8012라 命名되어 市販되고 있다. 이 製品의 特徵은 다음과 같은 것들이다. 즉, gel이 生成되지 않으며 平均分子量이 50,000~60,000 範圍의 것은 粘度가 약 120ml/g으로 낮은 便이다. 또한 트란스含量이 약 80%의 높은 比率를 가지고 있다. 分子量分布는 Fig.2에서와 같이 두가지 樣式을 나타내고 있는데 이러한 形態가 Polyalkenamer의 特徵중의 하나이다.

DSC分析에 의하면 結晶融點이 55°C이며 結晶度는 約 33%(Fig.3)이다. 結晶은 融點 바로 밑에서 즉시 生成된다. 非架橋結合重合體의 凍結點은 -75°C이며 非充填架橋重合體는 -65°C이다. TOR은 黃, 過酸化

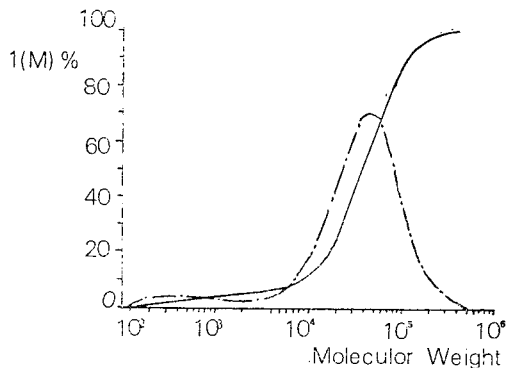


Fig. 2. Molecular weight distribution of trans-polyoctenamer.

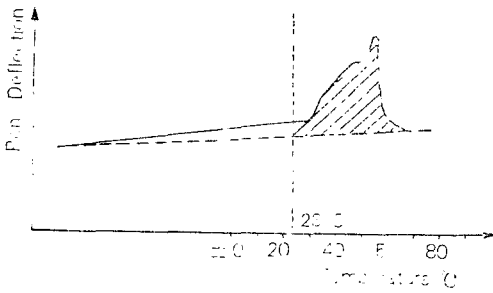


Fig. 3. DSC-graph for trans-polyoctenamer.

物 및 其他 架橋劑로 加黃이 可能하다. 代表的인 技術의 特徵은 TOR이 NR, BR, SBR, NBR, CR EPDM 및 기타 고무들과 共加黃이 可能하다는 事實이다.

Table 1. Storage in hot air at 100°C, Rubber +1% of Renacit VII[®]

	TOR		EPDM		SBR		BR	
	J (ml/g)	Gell (%)	J	Gel	J	Gel	J	Gel
Zero-stage	114	<2	170	<2	190	<2	209	<2
3 days	113	<2	172	<2	172	4	180	2
6 days	114	<2	170	<2	—	80	158	29

이 폴리머(TOR)는 化學的으로나 熱的으로 安定하기 때문에 實際的으로 分解劑를 添加하여도 解重合은 不可能하다. Table 1은 1%의 내열促進劑(Renacit VII)를 含有하는 各種 고무들 100°C의 熱空氣속에서 3日間 및 6日間 貯藏하였을때의 粘度和 결含量을 比較한 것이다. 또한 TOR이 紫外線에 對한 耐久性이 強하다는 것을 나타내고 있다.

이 TOR의 보다 獨特한 點은 二의 粘度-溫度 變動이다. Fig.4는 融點 밑에서 極히 높은 粘度를 나타내고 있으며 또한 融點 위에서 極히 낮은 粘度를 나타내고 있음을 보여주고 있다. 100°C에서의 무우니粘度 MLI±4의 값은 約 5이다. 이것은 非正常的으로 낮은 數值이며 따라서 많은 種類의 고무와 넓은 範圍內에서 블렌딩이 可能하도록 加工性이 容易하게 되는 理由가 된다. 事實上 TOR은 블렌딩할 때에 앞에서 言及한 모든 고무들과 그들의 極性에 關係없이 오픈 필이나 반바리 混合機에서 잘 섞인다. 또한 理解한 수 있는 事實은 粘度가 낮은 폴리머만을 使用하면 充塡劑의 分散 또는 特히 剪斷力의 發生 등 不確實한 點들이 있고 그들의 結果가 多樣하다는 것이다. 그러나 TOR을 다른 고무들과 블렌딩하면 그 結果는 完全히 달리 나타난다 즉, 이 경우에는 TOR이 고무母體에 끼워들어 언제나 必要한 Shear의 粘度가 보장받게 된다. 지금까지는 이

混合體가 使用可能하리라고는 생각하지않고 있었으나 그와같은 블렌딩이 많은 技術的인 效果를 나타내고 있다.

TOR은 오로지 블렌드用으로만 使用된다. 다만 基質 重合體에 대하여 5~40% (wt)의 TOR이 使用可能하다.

2. 블렌딩의 장점

특히 TOR과 다른 고무들 블렌딩하였을 때에 다음과 같은 效果를 發揮한다. 즉, 充塡添加容易性, 電力 節減(Fig.5) 充塡劑分散 良好 및 加工溫度에서의 配合物의 粘度를 減少시킬 수가 있다는것 등이다.

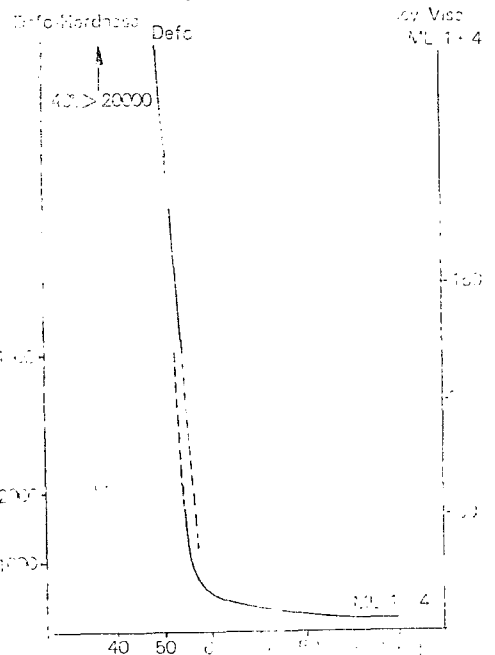


Fig. 4. Viscosity-temperature behaviour of TOR.

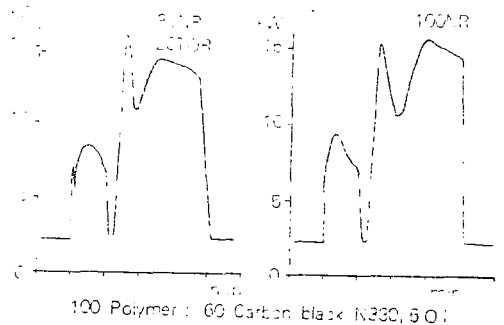


Fig. 5. KW-consumption GK 2.

한편 粘度, 剛性, 未加黃配合物의 強度 및 치수安定性은 그의 結晶性때문에 室溫에서 相當히 增加한다. Fig.6은 各種 고무에 TOR을 10% 및 20% 블렌드하였을 때의 未加黃配合物의 強度를 나타내 것이다.

Fig.7은 Fig.6에서와 同一한 未加黃配合物을 常溫 및 100°C에서 測定한 Defo 硬度이다. (Defo Hardness (DH)는 DIN에서 使用되는 方法으로 試驗方法은 높이 및 안지름이 各各 10mm인 圓柱形試驗片을 80°C의 恒溫室에서 20分間 豫熱한 後 30秒間에 4mm(40%)만큼 壓縮하는데 要하는 荷重을 말한다.)

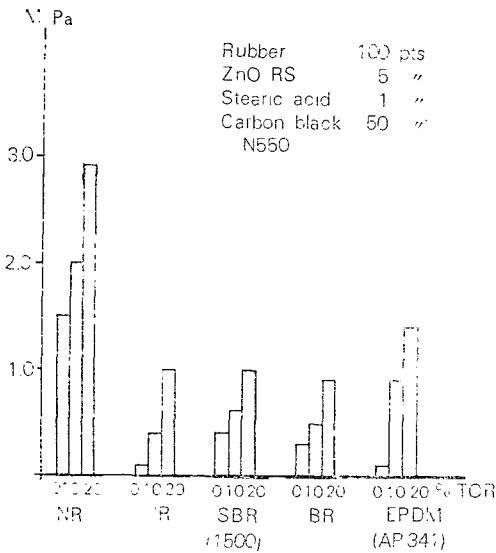


Fig. 6. Green strength at 22°C, 10, 20% TOR.

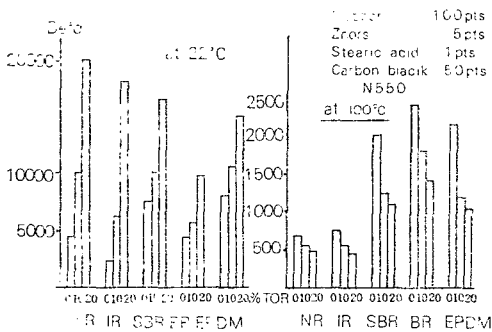


Fig. 7. Defo-hardness 0, 10, 20% TOR.

TOR-고무의 블렌드配合物에 對한 比較試驗에서 다음과 같은 技術的인 學動을 結論지을 수가 있을 것이다. 즉 TOR配合物의 未加黃體의 強度가 100°C 또는 그 以上の 高溫에서도 TOR이 配合되어 있지않은 未加黃體 보다 결코 낮지않다는 事實이다. 특히 高溫에서의 押出物의 치수安定性이 좋다는 것이다. Fig.8은

NR과 SBR의 押出物에 관한 것으로 (여기서의 配合는 未加黃劑가 없으며 N330이 50phr들어 있다.) 100°C에서 무우니粘度가 低下되는데도 不拘하고 이들 押出物이 30% TOR까지는 치수安定性이 增加함을 알 수 있으나 40%以上 TOR에서는 다시 減少한다. 이와 같은 現象은 TOR블렌드에서 보통 볼 수가 있으며 블렌드配合物의 構造的粘度에 基因하는 것으로 생각된다.

칼렌더工程에 있어서는 TOR의 附加가 칼렌더製品인 시이트의 수축을 減少시킬 뿐만 아니라 가로, 세로 方向의 수축이 달리 나타나는 異方體性 즉, 칼렌더效果가 減少乃至는 除去된다(Fig.9). 이 칼렌더效果는 未加黃體에 對하여도 크게 減少된다.

이것이야 말로 未加黃體에 對한 加工助劑로서의 가장 重要한 效果인 것이다.

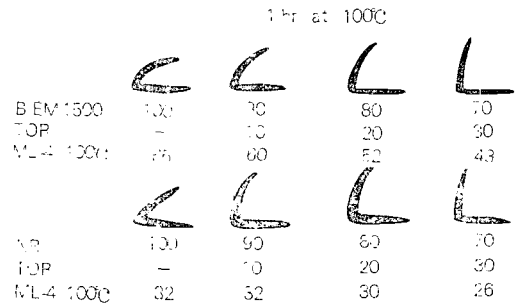


Fig. 8. Dimensional stability, storage influence at 100°C.

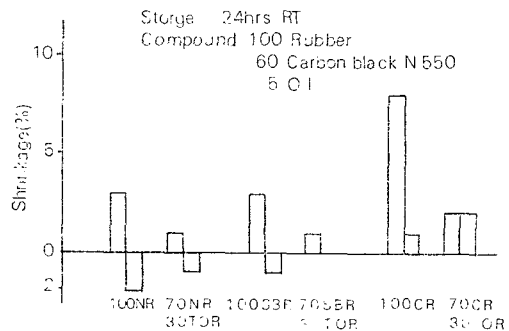


Fig. 9. Shrinkage of calendered sheet, longitudinal/transversal.

다시 말하면 앞서 記述한 고무들과의 TOR블렌드配合物은 TOR을 混合하지않은 配合物보다 物理的인 性質이 뛰어난고 있다. 또한 이것은 특히 高溫彈性, NR, SBR, EPDM 및 NBR (Fig.10)의 耐摩性 및 히스테리시스學動 등도 잘 維持된다. (Fig.11) 動的應力 (Goodrich flexometer에 의한) 및 動的變形下의 應力緩和등도 생각 보다도 잘 나타나고 있다. TOR을 添

加하르로서 液狀媒介體에서 膨潤現象이 減少된다.

Fig.12는 Perbunan N3302 配合物 加黃體의 물 및 기름(ASTM No.2 oil)에 對한 膨潤性을 나타낸 것이며(이 配合物은 카아본 블랙이 添加되지 않고 있으며 可塑劑와 鑛物性充填劑가 들어있다.) NR, SBR, BR 및 TOR의 블렌드配合物과 比較한 것이다.

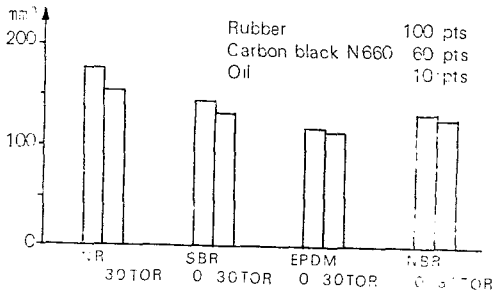


Fig. 10. Abrasion losses DIN 53516.

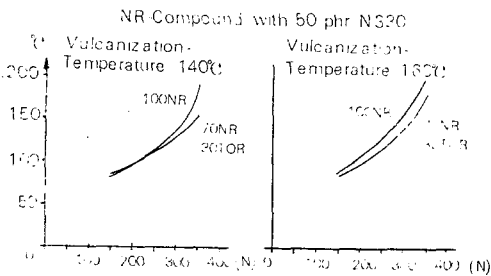


Fig. 11. Dynamic heating, ball test acc. to Martens.

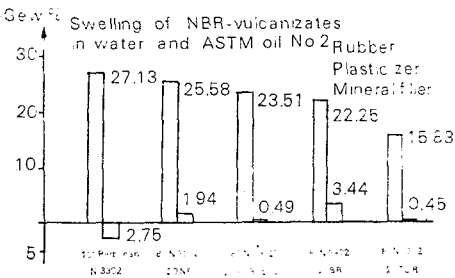


Fig. 12. Swelling behaviour 7d 70°C.

3. TOR의 構造

現在까지의 研究報告 結果에 따르면 TOR의 구조는 分子量이 500까지의 고리形 올리고머(Cyclic oligomer)가 15% 含有되어 있고 나머지 85%가 고리形이 아닌 것으로 되어 있다. 그러나 이 重合體의 留分에 對한

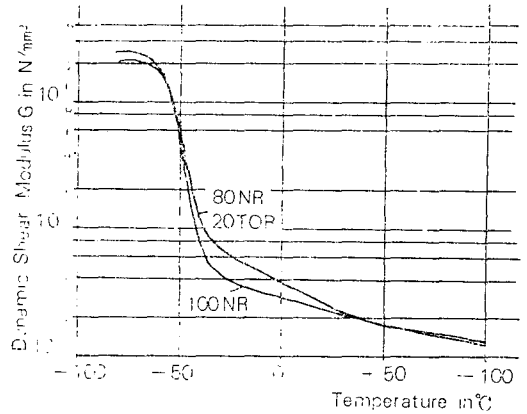


Fig. 13. Torsiogram of truck-tyre carcass.

熱力學的 基礎를 概念으로하는 分析에 依한 證明은 갖추어지지 못하고 있다. 그 理由는 質量分析法과 같은 使用可能한 方法이 制限되고 있기 때문이다.

現在까지 究明된 構造가 앞서 記述한 모든 技術的 效果를 낸다는것에 對하여 構造의 不明確한 點이 있으므로 앞으로 밝혀져야할 問題로 남아있다.

4. 應用分野

現在까지 TOR은 廣範圍하게 應用開發되었다. 그 中에서 射出成形이 가장 많이 利用되는 分野이다. 特別히 配合物의 몰드 흐름이 좋지 못할때, 또는 많은 量을 하나의 部品成分으로 成形할때 등에 有用하다. 甚한 경우에는 Fig.14에서 보는 바와같은 精米用 로울러를 射出成形으로 만들 수가 있다.

이 로울러카바는 硬度가 90°(Sh.A)이며 容量이 2.5' 임에도 射出成形이 可能한 것은 TOR과의 블렌드 때문이라고 말할 수가 있다. 이때의 基本配合는 SBR 60, TOR 40 및 鑛物性充填劑 100이다. TOR은 또한 未加黃配合의 強度가 成形 또는 押出에 不適合할 때에 이의 改質劑로도 使用된다.

押出製品配合에 있어서는 TOR이 押出膨潤을 減少시키고 押出速度를 增加시키며 모서리의 銳敏度(edge smoothness)를 改良시켜 준다. (Fig.15)

電力의 消費도 明白하게 減少시켜준다. 特別히 硬度가 높은 配合物인 경우에 더욱 顯著하다. 예를 들면 TOR을 30% 使用하르르써 카아본 블랙을 配合한 쇼아A 硬度 82의 CR 押出配合物의 경우 에너지를 3분의 1만큼 節減시킨다. 同一 配合에서 白色配合物인 경우에는 黑色일때 보다 더 節減된다. TOR블렌드는 未加黃配合物의 強度 및 安定性이 우수하기 때문에 可塑劑를 配合

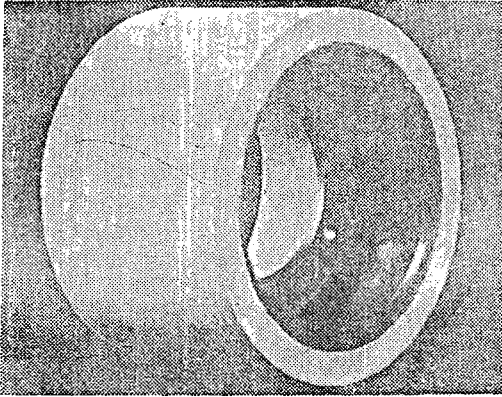


Fig. 14. Foto Desma, Rice-peeling roll.

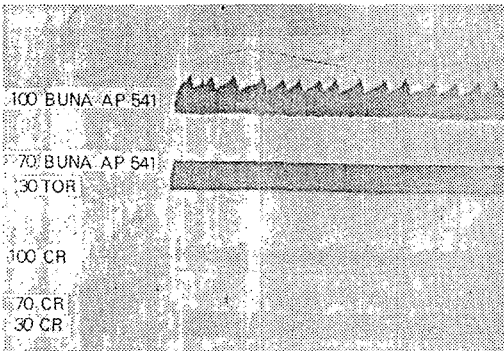


Fig. 15. Extrudates.

호오스의 生産을 손쉽게 한다. 室溫에서의 押出物의 치수安定性を 얻기 위하여는 TOR을 添加하므로써 改善되는데 그 理由は 다음의 두가지 事實로 說明할 수가 있다. 즉 그 하나는 폴리머블랜드의 構造의 相互反應이고 다른 하나는 TOR이 室溫에서 効力を 나타내게 되는 強한 結晶力 때문이다. 이 事實을 明白하게 나타내어 주는 것이 Fig.16 및 17이다.

칼렌더用 配合物에 있어서 TOR블랜드의 흐름性(flow properties)은 높은 平滑度를 나타내며 重疊時層間의 接着을 改善시키고 스킨닝(skinning) 또는 프리크쇼닝(frictioning)時에 浸透를 훨씬 쉽게 하여준다.

고무라이닝이나 고무로울러에 있어서 감아준 層을 完全하게 接合시킬 경우 가끔 문제가 發生되고 있는데 이 現象은 특히 NBR配合에서 볼 수가 있는 것으로 配合物의 흐름이 不充分하기 때문이다.

블랜드成分에 TOR을 添加하면 흐름성이 놀랍게 向上된다.

壓縮 및 射出成形, 또는 고무/金屬製品生産에 있어서 TOR의 使用이 바람직하다. 특히 좋은 흐름성의 폴리머블랜드가 要求되는 경우, 스폰지 또는 膨潤고무製品

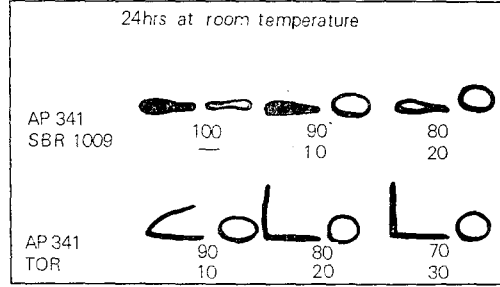


Fig. 16. Dimensional stability.

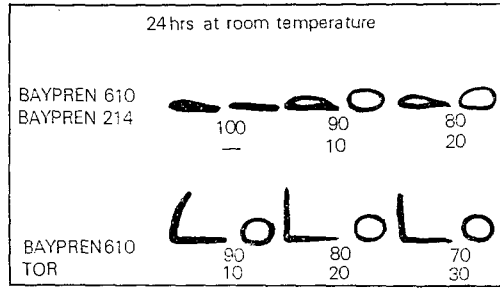


Fig. 17. Storage influence at room temperature.

을 만들때, 낮은 모울드壓力下에서 加黃할때, 또는 높은 加黃溫度에서 NR配合物의 逆加黃(reversion)現象을 改善하고자할때 効果의이다.

EPDM이나 NBR配合에서 生産 또는 加工上의 理由로 可塑劑가 들어있지 않는 配合物을 만들때 TOR의 混合使用이 바람직하다.

에보나이트에 使用하면 熱的인 硬도에 영향을 주지 않고 未加黃配合物의 粘度와 加黃體의 衝擊強度를 改善시킨다.

타이어의 카아카스配合에 TOR을 使用하도록 주장한다. 그 理由로는 未加黃配合物의 強度가 크고 치수安定성이 좋기 때문이다. 따라서 室溫에서의 畚타이어 組立工程에 있어서 코오드의 位置를 保存하도록하며

Table 2. Dynamic heat evolution

	Goodrich-flexometer: Running time 60min Temperature 100°C Load 24.7kp			
	80NR 20BR	70NR 20BR 10TOR	60NR 20BR 20TOR	50NR 20BR 30BR
	Temperature rise in °C	destroyed ^{*)}	30	26
Permanent set in %	destroyed ^{*)}	23	16.4	12.9

^{*)} after 45 minutes temperature rise 32°C

코오드地를 만들때에 코오드의 浸透를 改善한다. 또한 加黃된 條件下에서는 動的性質이 明白하게 좋아지며 吸濕性이 낮아진다. Table 2는 Goodrich 屈曲試驗機에 依한 카아카스加黃體의 試驗結果이다. 供試된 加黃配合物은 加黃最適時間인 160°C에서 3回以上 加黃한 것이다.

本 橋는 Elastomerics, 1983年 2月號에 실렸던 것으로서 發表者는 Adolf Draxler, Chemische Werke Huels AG, (Postfach 1320, D-4370 Marl 1, West Germany)이며 本文中 Polymer Structure의 一部를 除外하고는 거의다 번역한 셈이다. 여러분의 參考있으시기 바란다.

Literature References

- (1) Natta, Dall'Asta, Bassi, Carella, Makromol. Chemie 91 (1966) 87
- (2) Calderon, Ofstead, Judy, J. of Pol. Sci. A1 5 (1967) 2209
- (3) Scott, Calderon, Ofstead, Judy, Ward: Proceedings of the 93rd Meeting of the Princeton University Conference Nov. 21 and 22, 1968 "Advances in Polymer Science" (Reprint in Rubber Chem. Technol. 44 (1971) 1341)
- (4) Wasserman, Ben Efraim, Wolovsky, J. Am. Chem. Soc. 90 : 12 (1968) 3286
- (5) Scott, Calderon, Ofstead, Judy, Ward, Adv. Chem. Ser. 91 (1969) 399
- (6) Herrison, Chauvin, Makromol. Chemie 141 (1970) 161
- (7) Holtrup, Küpper, Meckstroth, H.H. Meyer, Nordsick, Lichtbogen 173 (1974) 16
- (8) Höcker, Musch, Makromol. Chemie 175 (1974) 1395
- (9) Arlie, Chauvin, Commereuc, Soufflet, Makromol. Chemie 175 (1974) 861
- (10) Dolgoplosk, Makovetsky, Golenko, Korshak, Tinyakova, European Pol. J. 10 (1974) 901
- (11) Dall'Asta, Rubber Chem. Technol. 47 (1974) 511
- (12) Streck: Chemiker Zeitung 99 (1975) 397
- (13) Calderon, Ofstead, Judy, Angew. Chemie 13 (1976) 433
- (14) Höcker, Reif, Reimann, Riebel, J. royal netherld. chem. soc. 96 (1977) 279
- (15) Höcker, Reimann, Reif, Riebel, J. Molec. Catal. 8 (1980) 191
- (16) Lewandos, Pettit, Tetrahedron Lett. 1971, 789
(ELASTOMERICS, FEBRUARY 1983)