

Ethylene系 고무

(上)

金 鍾 爽

1. 序 論

Polyethylene는 몇가지 현저한 특성을 가지고 있는데 體積抵抗이 크고 力率이 극히 작아서 우수한 電氣絶緣體이다. 力率은 事實上 온도와 電流周波數와는 無關한 것이다. 또 polyethylene은 alkane에서 特徵인 우수한 耐藥品性を 가지고 있으며 비록 酸化가 된다하더라도 diene hydrocarbon으로부터 제조된 重合體보다는 이러한 점에서 훨씬 양호하고, 몇가지 藥品에 의해 stress-cracking이 용이하게 일어나기는 하지만 正常的인 室溫에서는 이를 용해할 수 있는 溶媒가 없다. 저렴한 單量體로 제조되는 것은 아니나 비싸지도 않은 合成重合體에 속한다.

고무로서 사용된다면 連鎖間의 引力이 작아야 하고 적당한 可撓性 連鎖가 되어야 한다는 점에서 두가지 중요한 조건을 필요로 한다. 이와 동시에 重合體分子가 대체로 규칙적이기 때문에 重合體는 mass 內에서 結晶化된다. 따라서 polyethylene은 彈性體는 아니지만 室溫에서는 피혁과 같은 것인데 硬直性은 結晶化도와 관계가 있다.

앞서 記述한 내용을 살펴보면 規則性이 없으므로 해서 結晶化를 억제하거나 최소한 극심하게 제한하지 않는 것으로서 polyethylene의 基

本骨格과 관련된 連鎖骨格을 이용한 고무 제조에 관심을 나타낸 것이다. 이와 동시에 바람직스러운 것은 連鎖間引力이나 連鎖의 硬直性도 어느것이나 크게 증가되지 않아야 한다는 점이며, 더우기 架橋結合이 가능한 적당한 위치를 마련해 주는데 대해 고려해야 한다.

이 문제에 대한 세가지의 일반적인 접근 가능한 방법은 다음과 같다.

1. Ethylene-propylene terpolymer (EPDM)의 경우처럼 고무에 不飽和度를 부여하기 위해 ethylene-propylene 고무 (EPM)에서와 같이, 또다른 alkene과, 또는 될 수 있으면 제3의 ethylene과의 共重合.

2. Ethylene과 非 hydrocarbon 單量體, 즉 vinyl acetate, methyl acrylate 및 α, β -dicarboxylic acid 등과의 共重合.

α, β -dicarboxylic acid의 경우에 있어서는 金屬陽이온을 통해 이온型 架橋結合을 할 수 있는 기회를 부여한다.

3. Du Pont社의 제품인 Hypalon의 경우처럼 이미 제조된 重合體, 예를 들자면 polyethylene 같은 것의 鹼素化反應 또는 鹼素化反應과 클로로술폰화反應에 의한 改質 등이다.

첫번째에 속하는 고무들은 polyethylene과는 달리 不規則的인 구조로 인해서 炭化水素溶媒에 可溶性일지라도 alkane의 特徵을 유지한다.

單量體의 가격이 저렴하며 이 고무들은 실제로 汎用 고무가 아니라면 潛在力을 가진 고무들이다. 다른 한편으로는 두번째와 세번째에 속하는 重合體들은 炭化水素는 아니나 일반적으로 (꼭 그런 것은 아님) 가격이 비싸고 추가로 경비가 소요된다는 特徵이 있다. 이러한 이유로 해서 이들 물질에 대한 시장성이 훨씬 제한되어 特殊物의 彈性體의 部類에 속한다.

2. Ethylene-Propylene 고무

1950年代初 Ziegler-Natta 觸媒系가 출현하므로서 최초로 ethylene-propylene 重合體의 제조가 가능하게 되었다. 그러나 polyethylene, polypropylene 및 diene 고무에서 성공적으로 사용되었던 aluminum alkyl/titanium halide系는 彈性質의 ethylene-propylene 重合體를 제조코자 할 경우 만족스럽지 못했음이 곧 밝혀졌다. 그 이유는 이들 觸媒가 不均一해서 觸媒活性뿐만 아니라 單量體의 反應比에 미치는 영향이 여러가지로 변하는 活性中心을 가지고 있었기 때문이다. 결과적으로 반복되는 ethylene 單位를 가진 긴 segment가 있는 重合體를 함유한 이러한系를 사용할 때 重合體가 생성되는 것이다. 따라서 충분히 結晶化할 수 있기 때문에 重合體의 彈性에는 惡影響을 미쳤던 것이다.

그 직후에 Milan의 Natta와 그의 共同研究팀에 의해 均一觸媒系가 성공적으로 개발되었는데 이 觸媒系는 alkyl aluminum 化合物(例: $Al(C_2H_5)_2Cl$)을 炭化水素에 可溶性인 바나듐 化合物(例: $VOCl_3$) - 이들 성분중에서 최소한 한가지는 分子構造中에 할로젠을 필요로 함 - 을 반응시켜 陰이온配位觸媒로 만든 것이었다. 重合反應을 炭化水素溶媒나 할로겐화 炭化水素溶媒中에서 실시한다. 어떤系에 있어서는 曷상 propylene 이 單量體와 용매로 작용하는데, 이 경우에 있어서 重合體는 생성되는데로 沈澱되어 버리기 때문에 粘性이 있는 용액을 취급할 때 나타나는 여러가지 문제점을 피할 수 있다.

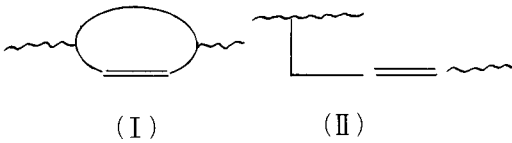
(Italian Patent 581 418 to Montecatini).

Ethylene 은 propylene 보다 훨씬 반응성이 크므로 특별한 조치를 취하지 않으면 反應初期에 생성된 共重合體分子들은 反應終期에 생성된 共重合體分子들보다 ethylene 單位의 함량이 훨씬 크진다(Natta *et al.*, 1957¹⁾, Lukach and Spurlin, 1964²⁾; German *et al.*, 1966)³⁾. Natta 등(1969)⁴⁾ 및 Ichikawa(1965)⁵⁾에 의할 것 같으면 觸媒가 동일하면 共重合體의 組成은 重合反應時間, 觸媒의 aging time, 觸媒濃度 및 Al : V 比와는 무관하다고 한다. 有機金屬化合物의 특성은 상대적인 반응성을 고려할 때 그 役割은 副次的인 것이다. 이러한 내용에 대한 타당성에 대하여 Baldwin과 Ver Strate⁶⁾가 1325가지의 적절한 참고문헌에 대한 覽索할 만한 검토를 하여 留保條件을 붙였다.

平均分子量은 반응 시간, 반응 온도 저하, 촉매 농도 감소, 單量體濃도 감소 및 ethylene/propylene 比의 증가등에 따라 증가하며 alkyl aluminum 化合物의 특성과 Al : V 比에 따라서도 영향을 받는다. 제도된 飽和重合體를 EPM 고무라고 하는데 이들을 過酸化物로 加黃한다(2.3節 참조).

汎用고무를 加黃함에 있어서 오래동안 促進黃加黃系를 사용하므로서 고무기술자들은 절대적으로 필요하지 않은 한 또다른 加黃系를 사용하기를 꺼리고 있다. 그 이유는 直觀的인 保守主義때문인 것만은 아니고 가공도중 제품에 汚染문제가 생길 우려가 있다는 것과 재생처리가 어렵다는데 더 큰 이유가 있다. 이러한 이유로 해서 제 3의 單量體로부터 構成反復 單位가 부여되고 重合體에 不飽和性이 있는 改質된 ethylene-propylene 고무(EPDM 고무)가 개발되었다. 이들 termonomer는 항상 diene 類이며 全體單量體의 3~8%의 量으로 사용된 것인데, 보통의 單量體에 비해 일반적으로 高價이고 가격구조에 逆效를 미치지만, 그래도 EPDM 型의 고무는 EDM 共重合體보다 현재 優勢한 傾向이다.

Diene類를 선택하여 사용하므로서 老化時에, 즉 오존의 공격에 의해 이중결합이 파괴 되어도 連鎖切斷은 일어나지 않기 때문에 이중결합은 다음과 같이 連鎖內型고리 (I)의 일부이거나 附屬된 group (II)內에 존재하게 된다.



여기서 분명히 바람직스러운 것은 重合體製造中에 醜化와 架橋結合의 원인이 되는 重合反應에 이중결합이 개입되어서는 안된다는 점이다. 부가적으로 필요한 조건은 diene은 觸媒의 반응성에 중대하게 영향을 미쳐서는 안되고, 加黃도중 효과적으로 반응되어야 하며 重合도중 효율적으로 轉換되어야 (또는 용이하게 再循環되거나 轉換과 再循環이 되어야) 한다는 것이다.

이들 조건을 염두에 두고서 여러가지 非共軛 diene類에 관하여 연구가 진행되고 있는데, 이들 diene類에 속하는 것으로는 脂環式, 單環式, alkenyl 置換單環式, 融合고리環式, 다리결친 고리 二環式 및 三環式等의 diene이 있다. 이제 까지 연구가 진행된 모든 특수한 diene類中에서 다음과 같은 세가지가 상업적인 생산 단계에

와 있다.

1. Dicyclopentadiene - 이것은 저렴하기는 하나 架橋結合效率에 역효과를 주는 methine hydrogen을 가지고 있음. (2.3節 참조).

2. Ethylidene norbornene (2-ethylidene-bicyclo(2, 2, 1)-5-heptane) - 이것은 효과적이면서도 신속한 加黃을 함.

3. 1,4-hexadiene - 이것은 加黃特性이 양호하며 再循環이 용이함. (Table 1 참조).

2.1. Ethylene-Propylene 고무의 特性化

2.1.1. EPM 고무

Ethylene-propylene 2成分系 共重合體 고무 (EPM rubber)의 관심을 끌고 있는 세가지 특징은 다음과 같다.

(가) Ethylene-propylene의 組成比는 모든 連鎖의 평균 값이다.

(나) Ethylene-propylene 組成比에 있어서 連鎖와 連鎖간의 변화

(다) 重合體內에서의 ethylene 단위와 propylene 단위의 分布 - 이것은 순수한 polyethylene과 polypropylene이 극한적인 경우라고 생각해서 반복 구조단위에서 부터 "block"단위까지 포괄적임.

組成比를 放射能法 (Natta *et al.*, 1957)¹⁾, 質

Table 1. EPDM제조용 주요 Diene 단량체

單量體	Terpolymer에 존재하는 주요구조
1. Dicyclopentadiene 	
2. Ethylidene norbornene 	
3. 1,4-hexadiene $CH_2=CH-CH_2-CH=CH-CH_3$	

量分析法(Bua and Manaresi, 1959)⁷⁾ 및 反撥彈性法(Natta and Crespi, 1959)⁸⁾ 등의 방법으로 측정을 하고 있으나 가장 널리 이용되고 있는 방법은 赤外線分析法이다.

赤外線分析法은 여러가지 peak와 peak ratio를 사용하고 있지만 여러가지 경우에 있어서 ethylene과 propylene의 結合序列(sequence)의 길이에 따라 영향을 많이 받는다. 이 점에 있어서 methyl band와 그 band ratio가 結晶化度 같은 形態의인 여러 인자들에 의해 영향을 받겠지만 methyl band(1378cm^{-1})와 band ratio ($1378\text{cm}^{-1}/1467\text{cm}^{-1}$)는 이러한 문제점과는 거리가 먼 것이라 할 수 있다. 이러한 분포는 120°C 에서 스펙트럼을 측정하면 없어진다.

C^{14} 으로 labelling된 單量體를 함유하는 重合體 즉 polypropylene이나 수소첨가된 1,4-polyisoprene에 대하여 補正을 할 수는 있으나 결과의 不確實性은 필요로 하는 약 3% 정도보다 훨씬 많아진다는 것이 확인되고 있다. 그 이유의 일부는 propylene 단위중에 head-to-head 결합과 tail-to-head 결합이 소량 존재하고 있기 때문이라고 생각하고 있다.

組成比에 있어서 連鎖와 連鎖사이에서 일어나는 변화에 대한 몇가지 정보는 sequence 분포에 관한 데이터를 해석하고자 하기전의 중요한 것이된다. 反應途中 相對的인 單量體 消耗速度를 일정하게 유지할 수 있는 조건하에서 주의하여 중합시켜 中합 반응 속도를 연구한 결과로부터 알 수 있는 것은 중합체의 95%는 평균 2%이내의 조성을 가진다는 점이다.

결합 길이에 관하여 연구를 하자면 중합체 試料는 그 組成比에 있어서 균일해야 하지만 이것은 확인하기가 어렵다. 그 이유는 溶解度는 分子量 및 組成比와 函數관계에 있다는 사실로 인하여 分別法에 대한 데이터가 다소 혼동을 일으키기 때문이다. 결합 서열 길이에 대한 半定量的인 값을 赤外線 스펙트럼으로부터 구할 수 있다. 예를 들자면 812cm^{-1} , 750cm^{-1} , 733cm^{-1} 및 721cm^{-1} 에서의 吸收띠는 각각 1개, 2개, 3

개 및 4개의 methylene 기로 된 결합 서열에 그 원인이 있다. Propylene 단위 결합 서열의 길이와 관련된 吸收띠 이동(band shift)도 확인되고 있다. 3차 탄소사이에 있는 두개의 methylene 기에 특징적인 750cm^{-1} 에서의 吸收는 head-to-head와 tail-to-head의 구조를 나타내는 것인데, 그 이유는 ethylene과 propylene의 순수한 head-to-head/tail-to-head 共重合에 있어서 이러한 홀수의 methylene이 항상 생겨나기 때문이다.

최근 C^{13} NMR法을 사용하여 결합 서열 분포에 관한 연구를 하고 있는데(Carman and Wilkes, 1971)⁹⁾ 이 방법들이 완전히 개발되어 있다면 현재 접근가능한 연구기재를 사용하여 명확한 분석을 할 수 있다는데서 신뢰성이 있다는 것이 그 이유가 되겠다.

기타 彈性體의 경우에서와 같이 分岐에 관한 정보와 더불어 分子量과 分子量分佈에 대한 데이터가 관심거리가 되겠지만 나타난 결과들은 다소 불확실한 것들이다. 아주 典型的인 결과를 보면 \bar{M}_w 는 약 $1 \sim 2 \times 10^5$ 이고 \bar{M}_w/\bar{M}_n 은 2~4인데 이들 수치는 gel이 존재함으로 인해서 크게 영향을 받을 수 있다.

2.1.2. EPDM Rubber

EPDM 고무의 特性化方法들은 EPDM고무 중에 termonomer가 존재하게 되면 복잡해진다. 이 방법에도 불구하고 赤外線法에 의한 ethylene:propylene 組成의 分析결과에는 termonomer 단위가 미치는 영향에 관한 것이 발표되어 있는 것 같지는 않다.

EPDM에서 요구되는 특별한 조건은 不飽和度를 측정할 수 있는 절대적인 방법에 대한 것이다. Iodine monochloride가 널리 이용되고 있기는 하나 副反應을 다소 일으킨다. 이들 방법에서는 EPM 용액을 blank test 용으로 사용하고 labeling된 termonomer(예: dicyclopentadiene)를 對照用으로 사용한다. 사용된 diene termonomer, 중합체의 分子量, 사용된 촉매 및

iodine monochloride와의 반응 시간등의 정도에 따라 補正정도를 예측할 수 있다.

C¹⁴에 의한 補正은 되어 있더라도 赤外線分析法을 사용하여 dicyclopentadiene, trans-hexadiene, ethylidene norbornene 및 methylene norbornene을 측정할 수 있다. 기타 사용 가능한 방법으로는 熱分解法, 가스 크로마토그래피法, 密度測定法 및 屈折率測定法등이 있다.

EP 고무(EPDM 및 EPDM)의 特性化에 사용되는 여러가지 방법들에 대한 많은 검토결과에 대해서 발표되어 있다(Hampton, 1972¹⁰ ; Baldwin and Ver Strate 1972)⁶

2.2. EP고무의 특성 및 구조

극히 중요한 diene고무 (polyisoprene, polybutadiene 및 SBR)와 같이 ethylene-propylene 고무도 탄화수소이다. 따라서 이들은 극성 용매에는 저항성이 있으나 탄화수소류에서는 용해하거나(미가황체인 경우) 팽윤한다(가황체인 경우). 이들은 飽和되어 있기 때문에 화학적으로 다소 非活性이어서 산소, 오존, 산 및 알칼리에 대한 耐性이 양호하다. 과산화물 radical의 공격을 받는 외에도 이들은 할로겐화되기도 한다.

이론적이고도 실제적인 관점에서 보면 이들의 熱的特性은 흥미롭다. 非結晶質인 物質은 그 온도가 T_g이상으로 올라가면 고무같이 특성을 발휘하기 시작한다. 結晶化하는 중합체의 경우에 있어서 고무의 특성은 T_m가까운 온도까지 結晶化함에 따라 영향을 받게 된다. 따라서 정상적인 실온에서는 polyethylene과 polypropylene은 T_g이상의 온도에서라도 고무같이 되지 않는다.

Polyethylene의 실질적인 T_g값에 대해서는 여러가지로 논란의 주제가 되고 있는데 상당부분이 結晶化하므로 해서 分子量이 약 5000 정도인 segment와 보통 관련이 있는 轉移상태를 명확히 확인하기가 곤란하다. 이러한 곤란성은 非結晶質인 ethylene-propylene共重合係에서는 예측할 수 없고 homopolymer의 組成比를 여러가지로 달리해서 共重合係의 T_g값을 外插法으로 外插해서 polyethylene의 T_g를 구할수는 있

다. 불행히도 두가지 인자가 복합적으로 작용하므로 해서 이 방법은 실현가능성이 없다. 첫번째로는 共重合係는 ethylene : propylene의 比가 1:1 까지인데서 結晶性을 나타내기 때문에 “면쪽에서” 外插을 해 줘야한다. 두번째로는 T_g는 ethylene (또는 propylene)농도에 따라 명확히 非線型的인 方法으로 변한다(styrene-butadiene共重合體의 T_g값들과 styrene농도와 사이에는 거의 직선적인 관계가 있음.) (Fig. 1). 곡선을 약 -25°C 정도의 T_g에 대해 外插하여 이 T_g값의 주창자(Brydson, 1972)¹¹를 만족시킬수는 있겠으나 polyethylene의 T_g값이 약 -70°C 및 -120°C라고 주장하는 사람들도 이들의 바람직한 수치에 대해 外插하는 경우에 대해서는 논란을 펴고 있어서 그 결론이 나지 않고 있는 상태이다.

보다 실제적인 관점에서 보아 관찰된 바로서는 보통 ethylene 함량이 50~70mole%인 共重合體 市販品の T_g는 약 -50°C 라는 것이다.

여러 학자들이 EP고무의 조성이 結晶性의 정도에 미치는 영향에 대한 연구 결과 몇가지를 Baldwin과 VerStrate (1972)⁶가 요약하여 정리한 바 있다(Fig. 2). 일반적으로 생각하고 있는 것은 Fig. 2에 나와 있는 범위 밖에서 propylene 단위 함량이 증가하면 100% propylene으로 된

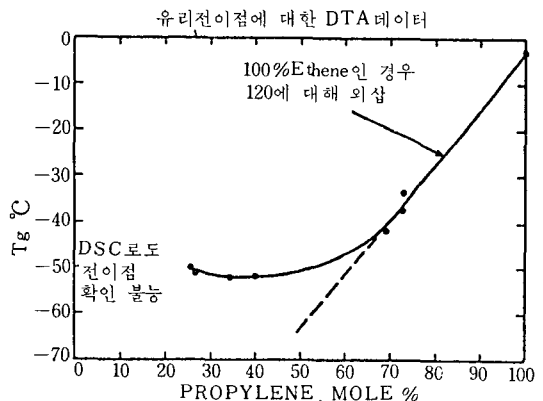


Fig. 1. T_g와 중합체 조성과의 관계.

Scanning rate와 thermocouple 보정이 없는 DSC (differential scanning calorimeter) (10°C/min) 데이터임⁶

결정성 분율과 조성과의 관계

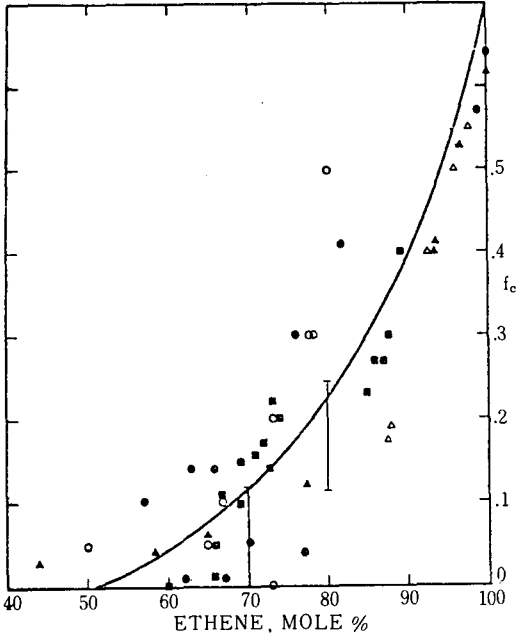


Fig. 2. Ethylene-propylene 고무의 결정성분율 (f_c) 과 조성과의 관계.
결과가 광범하게 분산된 것은 조성이 불균 일하고 결합 서열 길이 분포가 변화하는데 그 원인이 있음⁶⁾

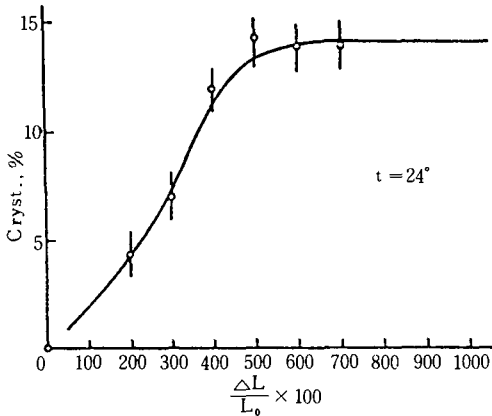


Fig. 3. 신장이 결정성에 미치는 영향 [Bassi *et al.*, (1970)]¹²⁾

중합체에 가까워질 수록 결정성은 증가하지 않는다는 것이다. 여기에 대한 이유는 사용된 均質觸媒가 立體規則的인 polypropylene을 정상적

으로 생성하지 못하기 때문이다.

立體規則性 diene homopolymer (예: 천연고무)의 경우에서와 같이 伸張하면 結晶性이 誘發되는데 伸張되는 정도가 증가할수록 結晶性도 증가한다. 結晶性이 臨界伸張을 넘어서면 stress와는 관계가 없어진다고 생각하는 學派가 있는가 하면 (Bassi *et al.*, 1970)¹²⁾ (Fig. 3), VerStrate와 Wilchinsky (1971)¹³⁾는 架橋結合되지 않은 시료를 사용하여 臨界伸張을 넘어서는 結晶性이 stress에 따라 달라진다는 결과를 얻었다 (Fig. 4).

架橋結合되지 않는 ethylene-propylene 고무는 인장 강도가 큰데 ($>2000\text{Ib/in}^2 : 14\text{MN/m}^2$) 이것은 중합체의 結晶性을 반영하는 것이다. 結晶性이 있다는 것은 架橋結合密度에 대해 인장 강도 곡선에서의 最大值가 結晶度의 양이 증가함에 따라 zero cross-linking 쪽으로 이동한다는 관찰 결과에서도 나타나고 있다. 어떤 경우를 보면 (예: ethylene : propylene 比 = 3 : 1) 架橋結合이 실제로 전부 도입되면 인장 강도는 감소하는데 그 이유는 結晶性을 상실하는 효과가 架橋結合 삽입으로 인하여 상쇄되지 않기 때문이다.

加黃系가 相異하면 동일한 정도의 架橋結合에 대하여 여러가지 상이한 정도를 나타내는데

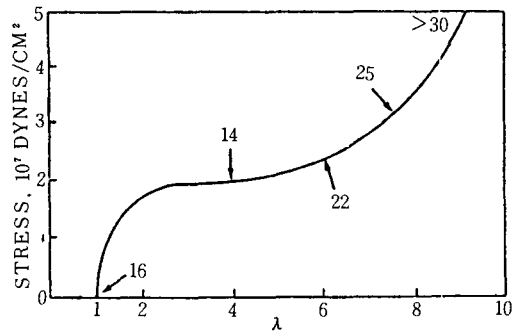


Fig. 4. 신장이 결정성에 미치는 영향 [VerStrate and Wilchinsky (1971)]¹³⁾

화살표로 나타낸 숫자는 stress-strain (λ) 곡선상의 여러 점에 있어서의 결정도 (%)를 나타냄.

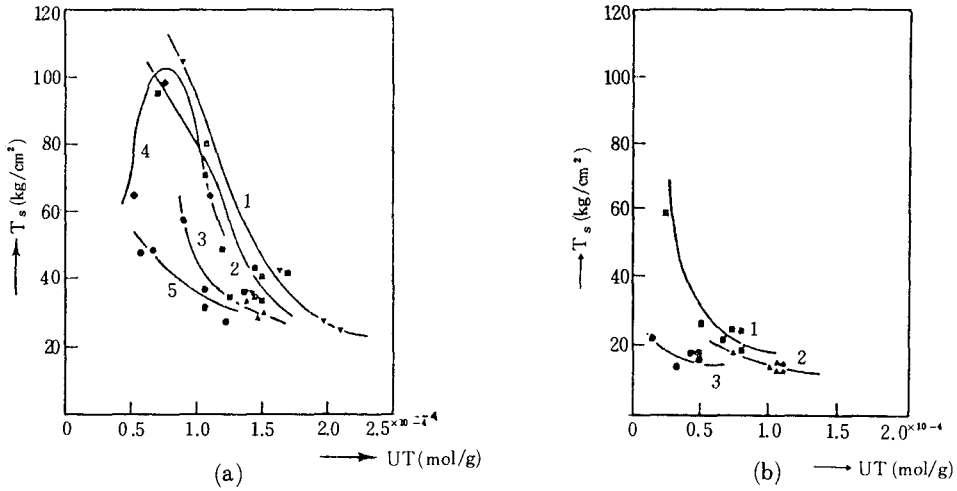


Fig. 5. 인장강도(T_s)와 가교결합밀도(ν_r) 및 가교 결합구조와의 관계 (a) EPDM (Royalene 301) : (b) EPM (Dutral) 아령형 3호를 사용하여 20°C에서 인장속도 250mm/min에서 시험

[Fig. 5. Imoto *et al.*, 1968]¹⁴⁾, 여기에는 다음과 같은 두가지 인자가 작용하기 때문이다.

(가) 加黃系가 分製 - 架橋 結合比 (scission-cross-link ratio) (2.3節 참고)에 미치는 영향 :

※ 가황제 : (a) EPDM (1) tetramethylthiuram disulphide, bis (benzothiazolyl) disulphide; (2) dicumyl peroxide, 1 phr sulphur; (3) dicumyl peroxide, 0.3 phr sulphur; (4) mercaptobenzothiazole; (5) dicumyl peroxide; (b) EPM (1) dicumyl cumyl peroxide, 1 phr sulphur; (2) dicumyl peroxide, 0.3 phr sulphur; (3) dicumyl peroxide. (Imoto *et al.*, 1968.)¹⁴⁾

값이 크면 클 수록 효과가 없는 連鎖末端이 많이 생겨서 伸張性和 modulus와의 균형을 파괴하므로 해서 강도에 영향을 주게 됨.

(나) 架橋結合중에서의 각 bond의 상대적인 강도.

Terpolymer의 경우에서 확인된 것은 (Imoto *et al.*, 1968¹⁴⁾; Baldwin and VerStrate, 1972⁶⁾) 인장 강도와 파괴 신장은 polysulphide 결합 농도가 증가함에 따라 같이 증가한다는 것인데 이러한 결과는 diene 중합체에서 나타나는 결과와 유사하다 (고무학회지 Vol. 21(3) 및 (4), 권동용)