

— 美國製를 中心으로 重合觸媒에서 그 應用에 이르기까지 —

—註—

이미 Stereo Rubber 에 關해서 많은 研究報文이 發表된 바 있으나 大部分이 重合法, 性質 및 加工法等을 品目別 또는 部分的으로 解說한 것이기 때문에 本章에서는 美國製를 中心으로 各種 Stereo Rubber 의 重合觸媒, 構造特性 및 加工特性等을 함께 묶어서 論述한 것을 紹介코자 美國 Ohio 州 Akron 市 所在 Akron 大學校 附設고무研究所에서 筆者가 受講한 "Stereo Rubber"란 題目을 간추린 것이다.

白 奉 基

1. 序論
2. Alkali 金屬 및 有機金屬 觸媒
3. 配位觸媒
4. 重合體의 特性
5. 加工上의 特性

## 1. 序 論

1954 年에 Karl Ziegler 및 그의 同僚研究員들이 Aluminium triethyl-titanium tetrachloride 의 配位觸媒로서 空氣 및 水分이 含有되어 있지 않는 炭化水素溶液을 使用하여 大氣壓下에서 高分子量의 Ethylene 을 重合하는 方法을 發見함으로써 高分子化學의 新紀元을 이룩하였다. 이를 前後해서 前述한 方法 및 또는 有機 Lithium 化學物을 使用하여 Lithium isoprene 의 重合物을 高度의 Cis 1, 4-polyisoprene 으로 反應, 生成시킬 수 있는 方法이 發見되었다. 이로부터 數年동안 3種의 고무 工業用 Stereospecific polybutadiene(PBD)이 製造되었다. 이들 중 두 가지는 Ziegler 의 元觸媒로 부터 誘導한 相異한 配位觸媒로서 製造된 것이며 나머지 한가지는 Lithium 觸媒를 使用한 것이다. 새로운 다른 立體構造重合體를 製造하는데 必要한 成長性高分子鎖를 配列할 수 있고 아직 完成되지 않는 아니하였으나 高分子分野에 있어서 새로운 革新을 가져오게 하였던 다른 配位觸媒들이 發見되었다. 이 以外 重要한 Stereo rubber 로는

Ethylene-propylene 共重合物, 不飽和 單量體를 含有하고 있는 Ethylene-propylene terpolymer, trans-1, 4-polyisoprene(天然고무 Gutt-perch나 또는 Balata 의 對等品에 該當) 및 새로운 型의 Styrene butadiene 共重合物等이 있다.

이들 고무의 重合機構는 本質적으로 이온性이라고 看做되고 있다. 이온機構에 依해서 進行되는 이와같은 重合은 同次 또는 異次的인 媒介物에서 일어난다. 即, 이 重合은 生成되는 鎖가 分明히 陰이온 또는 陽이온의 條件 또는 反應初期에 生成되는 物質의 이온性性質이 아직 알려지지 않는 狀態下에서 일어난다. 비록 浪跡程度의 極微量의 水分이 觸媒活性和 重合物構造에 重要한 因子가 된다 하더라도 實驗적으로 이들 物質은 非液狀溶液 重合物이다. 現在 모든 이온重合에 對한 統一된 理論이 없다. 上述한 모든 物質은 眞正한 立體構造重合物(即, 鎖構造가 高度로 統制되어 있는)이라고는 할 수 없지만 몇가지 混合構造를 가지고 있는 重合物 및 上述한 새로운 觸媒로 製造된 共重合物을 含有하고 있다.

## 2. Alkali 金屬 및 有機 Alkali 觸媒

이온性 重合觸媒를 使用하면 遊離基의 開始劑에 依해서 生成된 것과는 다른 立體構造를 가진 重合物이 生成된다는 것은 오래 前부터 잘 알려져 있는 事實이다. 이온性 觸媒中 가장 먼저 알려진 것은 Vinyl 含量이 높은 PBD를 生成시키는 金屬나트륨이다. 나트륨은 1910年까지는 Diene을 重合시키는데 使用되어 왔었고 第一次 大戰中에는 獨逸에서 Polymethyl-butadiene(一名 Methyl rubber)을 製造하는데 使用되었다. 이 Methyl rubber의 品質改良을 爲한 움직임은 戰後 數年 동안 없었고 오히려 單量體 Butadiene에 關心이 쏠렸던 것이다. 初期의 獨逸의 Buna 고무는 나트륨 또는 칼리움 觸媒로 만든 PBD였던 것이다. 나트륨 觸媒에 依해서 만든 PBD는 蘇聯에서 急速히 開發되었으며 生産量은 1939年에는 78,500噸에 達하였다. 仔細한 最近事情은 알 수 없으나 나트륨觸媒에 依해서 아직도 重要한 고무工業用고무로 되어 있다.

美國에서는 이온觸媒에 對하여 關心이 거의 없었으나 Ziegler의 配位觸媒, Aluminium alkyl-titanium tetrachloride의 發見 및 炭化水素溶媒에 있어서의 上述한 觸媒 또는 Lithium으로 Isoprene을 高度의 Cis-polyisoprene으로 重合시킬 수 있다는 發表等에 새로운 關心을 가지게 되었던 것이다.

Diene의 遊離基에 依한 重合處方에 있어서는 거의 變動이 없었고 조금이라도 있었다면 乳濁 및 溶液에서 重合이 開始되어 生成된 重合物의 立體構造에 變化가 있었을 뿐이다. Alkali 金屬 또는 配位觸媒重合用處方の 變動때문에 生成物의 構造에 若干의 變化가

생긴다. 여기서 무엇보다 먼저 記述해야 할 것은 Alkali金屬觸媒에 依한 反應結果이다.

Alkali 金屬觸媒에 依해서 炭化水素中間體에서 生成된 PBD의 構造를 <表 1>에 나타내었다. 이와 비슷한 結果를 有機金屬觸媒에 依해서도 얻을 수 있으며 乳化 PBD의 立體構造를 比較하기 爲하여 이 表에 같이 包含시켰다.

<表 1> Alkali 金屬觸媒에 依한 Butadiene의 立體構造

觸媒	% Cis	% Trans	% Vinyl
Li	35	52	12
Na	10	25	65
K	15	40	45
Rb	7	31	62
Cs	6	35	59
Emulsion	18	64	18

Lithium 金屬法으로 重合시키면 PBD에서 뿐만 아니라 Polyisoprene에서도 Cis 含量이 가장 높아지고 Vinyl 含量은 가장 낮아진다. Lithium外 다른 金屬觸媒에 依한 重合物은 1, 2(또는 3, 4)構造가 優勢하다. Isoprene의 境遇를 <表 2>에 나타내었다. 溶媒에 少量의 Ether이 含有되어도 重合物構造에 크게 影響을 주며 그 結果 3, 4 含量이 많아진다.

<表 2> Alkali 金屬 및 Alkali 金屬誘導體 觸媒에 依해서 重合된 Polyisoprene의 立體構造

		赤外線分析					3,4 實測全不飽和度(%)
溶媒	觸媒	cis-1,4	trans-1,4	1,2	3,4		
Pentane	Li	94.4	0.0	0.0	5.6	91.7	
"	Butyl lithium	92.6	0.0	0.0	7.4	88.9	
"	Na	0	43	6	51	—	
"	Butyl sodium	4.1	34.9	6.7	54.4	100.7	
"	K	19.6	40.8	6.2	33.5	94.2	
"	Cs	4	51	8	37	—	
"	Emulsion	22	65	6	7.7	—	
"	陽 Ion 觸媒	36.7	50.6	3.8	8.9	78.9	
Ethyl ether	Li	40.0	26.7	5.7	63.5	100.4	

Isoprene 에 대하여 基本的인 重合機構의 研究가 廣範圍하게 行하여지고 있다. 이와같은 研究는 Lithium 觸媒의 性質을 說明하는데 相當한 도움이 되고 있다.

Lithium 金屬은 分明히 Lithium alkyl 化合物을 形成키 爲한 第一段階方法으로서 單量體에 添加하는 것이며 그리고 이때 이 化合物은 有機金屬化合物 即, Butyl lithium 과 비슷한 方法으로 繼續해서 單量體에 添加되는 것이다.

Butyl lithium 의 作用機構에 對한 研究에서 發見된 가장 두드러진 効果는 如何한 終末機構도 全히 存在하지 않는다는 것이다. 모든 成長鎖가 同一한 成長率을 가지고 있으므로 上述한 機構로 因하여 重合體의 分子量分布가 大端히 좁아지게 된다. 實際에 있어서는 分子量 分布의 終了와 擴張은 作用物質中에 存在하고 있는 不純物과의 反應을 통해서 일어나며 따라서 이와같은 生成反應을 避하기 爲해서는 가장 注意깊은 經驗的 技術이 必要하다. 하나의 重合體가 한 分子의 單量體 Butyl lithium 을 生成시킨다는 것은 이미 잘 알려져 있는 事實이다.

Butyl lithium 觸媒로 만든 高 Cis-1, 4-polyisoprene 인 "Coral 고무"는 Firestone 社에서 最初로 生産되었으나 지금은 Shell, Goodyear 및 Goodrich Chemical 社에서도 生産되고 있다. 이들 製品은 分子量이 높고(天然고무 보다), 分子量分布는 좁으며 素練時는 豫備加工이 必要하고 引張力, Modulus 또는 Cis-1, 4 含量이 낮아도 害롭지 않는 天然고무 代置用으로 適合할 때가 있다.

Butyl lithium 觸媒로 만든 Polybutadiene 은 Firestone 社에서 Diene 이란 商品名으로 大量 生産되고 있다. 또 前記社에서는 Butyl lithium

觸媒로 만든 Random 型 溶液 Styrene-Butadiene 共重合物(Duradene)을 生産하고 있다. 이와비슷한 製品이 Phillips 社에서도 生産되고 있다. 이들 重合物 製造時 두 個의 單量體가 乳濁系에서는 各其 作用方式이 아주 달라 Random 型 共重合物보다 오히려 塊狀重合物이 生成되려는 傾向이 있기 때문에 反應塔調整에 注意를 기울여야 한다. 高 Vinyl 含量고무製造에 나트륨 및 Alkyl 化나트륨이 使用되어 왔으나 液體 PBD 의 用途가 있다 하더라도 美國에서는 現在 商業적으로 아무런 價値가 없게 되었다. Butadiene, Isoprene 및 Styrene 은 鹽化나트륨, Sodium alkoxide 및 Alkenyl sodium 의 錯化合物(例, Sodium isopropoxide 및 alkyl sodium)로 構成된 Alfin 觸媒로 알려진 一團의 나트륨을 베이스로한 觸媒로 重合 및 共重合되어 왔던 것이다. 代表的인 Alfin PBD 는 約 68%의 Trans-1, 4, 17%의 Cis-1, 4, 및 16%의 Vinyl 構造를 가지고 있으며 Alkali 金屬觸媒로 重合한 모든 重合物과는 構造가 다르다. 分子量을 減少시키는 添加劑에 關하여 最近에 言及된 것이 있으며 이것은 Alfin 重合物에 對한 關心을 새롭게 할 것이다.

### 3. 配位觸媒

이 觸媒는 Ziegler 觸媒 또는 Ziegler-Natta 觸媒라고 불리어지고 있으며 이 두 研究者는 이 分野 및 餘他 分野에서의 研究로 1963 年 노벨化學賞을 受賞하였다. 이 觸媒는 廣義에 있어서 有機金屬 및 遷移 金屬化合物(Transition metal compound)의 混合物이라고 할 수 있으며 이것의 代表的인 物質은 Titanium tetrachloride 와 Triethyl aluminium 의 混合物이다. 配位觸媒의 性質은 한가지 또는 餘他

性質을 增進시키는 要素가 가끔 模糊하기는 하지만 陰이온으로부터 陽이온의 性質까지 多變의이다. 이들 觸媒는 두가지 試藥의 錯化合物 反應의 生成物인 不均質 및 不溶性 相을 가끔 含有하고 있는 때가 있다. 觸媒에 두가지 또는 그 以上の 物質을 結合시키면 本質의으로 天然고무 Hevea Brasiliensis 와 같은 高 Cis-1, 4-polyisoprene 을 包含한 많은 새로운 Polyolefin 및 Polydiene 을 數年內에 合成시킬 수 있을 重合物의 活性 및 構造에 많은 變化가 必然的으로 있게 된다.

그러나 商業的으로 重要한 天然고무에서 볼 수 없는 重合物 가운데는 Cobalt 鹽에 Aluminium alkyl chloride 나 또는 Aluminium trialkyl 및

Titanium tetrachloride 또는 Aluminium alkyl iodine 및 Titanium tetrachloride 를 加한 것과 같은 觸媒로 만든 一團의 高 Cis-1, 4-polybutadiene 이 있다.

Cobalt 를 含有한 觸媒로 만든 PBD 는 分子量分布가 가장 넓고 Lithium 觸媒로 만든 것의 分子量 分布가 거의 單分散系(Mono-dispersion) 를 이루고 있는 反面 Iodide 觸媒로 重合하는 重合物의 分子量分布는 이의 中間에 있다. 美國에는 沃素觸媒로 生産하고 있는 PBD 製造業者가 三社가 있으며 Cobalt 觸媒使用工場이 하나, 그리고 하나의 Lithium 觸媒使用工場이 있다. 이들 製造業者들을 <表 3>에 商品名, 容量 및 稼動日字別로 나타내었다.

<表 3>

製造會社	商品名	稼動初期의 生産能力 L/T/年	觸媒	稼動日字
Phillips Petroleum	Cis-4	30,000	Al/Ti	1960
Goodyear Tire and Rubber Co.	Budene	30,000	Al/Ti	1961
Firestone Tire and Rubber Co.	Diene	40,000	Li	1961
American Rubber and Chemical	Cisdene	50,000	Al/Ti	1962
Goodrich Chemicals	Ameripol CB	13,000	Al/Co	1963

이 以外 Shell Chemical 社에서도 “Cariflex BR”란 商品名の PBD 를 生産하고 있다.

다른 配位觸媒를 使用하여 Trans 및 Isotactic 및 Syndiotactic Vinyl 構造를 가진 PBD 를 生産할 수 있지만 이들은 모두 商業的으로는 無用한 것들이다. Aluminium alkyl 및 Vanadium salt(例,  $VOI_3$ )를 含有하고 있는 配位觸媒를 使用하면 天然고무 Balata 나 Gutta-perch 와 對等한 Trans, 4-polyisoprene 이 生成된다. 이 重合物은 지금 市場化되고 있으며 골프공 및 지금까지 Balata 고무만 單獨으로 使用되어 왔던 다른 고무製品에 用途를 가지고 있다.

#### 4. 重合體의 特性

Glass transition temperature(Tg)란 軟質(熔

融)重合物이 硬質유리로 變化할 때의 溫度를 말한다. 熱力學的으로 이것은 屈折指數, 比容積, 熱膨脹係數, 音速 등의 微少한 變化에 依해서 特性화된 第二次 遷移인 것이다. Tg 는 構造重合物의 配列에 따라 달라진다. 몇 가지 試驗結果를 <表 4>에 나타내었다.

<表 4> Glass transition temperatures

重合物	Tg, °C
天然고무(Cis-1, 4-polyisoprene)	-72
Cis-1, 4-polybutadiene	-102, -95
乳化 PBD(-20°C)	-75
乳化 PBD(50°)	-86
Sodium PBD(30°C)	-45
Potassium(PBD°C)	-60
Lithium PBD	-96(脆化點)

合成한 Cis-1, 4-polyisoprene 은 天然고무와 같은 Tg 를 가지고 있다.

稀釋溶液에서의 粘度測定値는 重合物の 分子량을 概算하는데 가끔 使用되는데 여기에 應用되는 關係式은 다음과 같다.

$$[\eta] = KM^\alpha$$

여기서  $[\eta]$ 는 固有粘度,  $M$ 는 重合物の 分子량이며  $K$ 와  $\alpha$ 는 經驗的으로 決定한 恒數이다. <表 5>에 몇 가지 重分物에 對한  $K$  및  $\alpha$ 의 値를 30°C, dl/gm에서의  $[\eta]$ 에 對하여 나타내었다.

<表 5> 粘度分子량關係의 恒數

重分物	觸媒系	$K \times 10^4$	$\alpha$	溶媒
天然고무	—	5.02	0.667	Toluene
SBR	乳化, 50°C	5.4	0.66	—
NBR	—	4.5	0.64	—
PBD	Sodium	11.0	0.62	—
—	Butyl lithium	6.11	0.659	—
—	TIBA/TiI <sub>4</sub>	1.0	0.77	Benzene

遊離基重合法에 依해서 製造된 重合物(SBR)은 鎖立體構造를 가지고 있으며 이것은 分明히 重合溫度에 依해서만 影響을 받는다. 溶液重合物の 觸媒系, 溶媒 및 溫度效果에 훨씬 더 敏感하다. <表 6>에 一般 強性體에 對하여 赤外線 分析의 代表的인 結果를 나타내었다.

<表 6> Diene 고무의 立體構造

重分物	% cis	% Trans	% 1,2	% 3,4
SBR(5°C, 乳化)	12	72	16	—
SBR(50°C, 乳化)	18	65	17	—
PBD(乳化, 50°C)	19	63	19	—
— (Butyl lithium)	41	49	10	—
— (AlR <sub>3</sub> /TiI <sub>4</sub> )	94	2	4	—
— (Al/Co)	97	2	1	—
天然고무	98	—	—	2
Polyisoprene(Butyl lithium)	92	4	—	4
— (AlR <sub>3</sub> /TiCl <sub>4</sub> )	97	—	—	3

PBD를 加黃하면 Diene 中軸에 少量의 Cis-trans 異性化가 일어난다. 그 配列은 Random 型으로 되어 있지만 溶液 PBD에 있어서는 加黃中 立體構造性이 若干 減少하므로 別로 重要한 것이 못된다. 또 이것은 高硫黃 配合 및 加黃時間이 길 때 顯著하지만 이들 두 因子의 實用水準에서도 알아 볼 수 있

다. 無硫黃 加黃에서는 異性化現象이 極少하거나 또는 全無하다라도 高 Cis-PBD의 配合 고무는 硫黃量 및 加黃時間이 增加함에 따라 Cis 含量이 줄어든다.

Carbon black이 存在하면 보다 더 安定된 (即, Random 型) 配列로 向하여 異性化가 促進된다는 것은 疑心할 餘地가 없다. <表 7>에 이의 試驗結果를 高 및 低 Cis 溶液重合物에 對하여 나타내었다. 亞鉛華 5 phr, 硫黃 2 phr, Santocure 0.75 phr를 配合하여 指定된 溫度에서 加黃을 行하였다.

<表 7> 赤外線分析

High cis polymer	Cis	Trans	Vinyl
元試料	98	1	1
143°C 加黃	97	1	2
180°C 加黃	92	7	1
Low cis polymer			
元試料	43	47	10
143°C 加黃	43	48	9
180°C 加黃	41	50	9

PBD의 機械的인 性質에 미치는 立體構造의 變化의 影響에 對하여 研究가 繼續되고 있다. Cis-trans의 比가 變하면 構造가 純 Cis 또는 25 및 80% Cis 사이에 있는 性質에서 거의 變化가 없는 純 Trans에 가까워 짐으로 物理的인 性質에 顯著한 變化가 일어난다. 高 Cis 重合物은 高反撥彈性 및 低 Hysteresis를 가지고 있다. 아주 높은 Cis 含量의 重合物 (>96%)은 伸張시키면 結晶化되어 Hevea 처럼 높은 強力을 나타낸다. 高 Trans 重合物은 結晶性이고 高度의 고무抗張力 및 Hysteresis를 나타내며 反撥彈性은 낮다. 非結晶形의 高 Vinyl 重合物(95% Vinyl)은 抗張力性質이 普通이고 Hysteresis는 낮고 低溫性質은 劣等하다(Tg는 約 0°C). 結晶質 Syndiotactic-1,2-polybutadiene(70% Vinyl)은 抗張力 및 Modulus는 훨씬 높지만 非結晶質 重合物과 비슷하다.

(다음號에 계속) (筆者: 本會技術課長)