

## Alfin 및 乳化重合으로 製造된

# Butadiene Polymer 와 Polyisoprene

全 鍾 淳※

### 1. 緒 言

일련의 합성고무(polybutadiene, butadiene-styrene 90/10, 80/20, 70/30의 copolymer, polyisoprene)는 GR-S에 사용된 典型的인 乳化重合으로 製造했다. 그것들과 比較하기 위해서 類似한 物質들을 Alfin 觸媒(sodium-isopropoxide 와 allyl sodium의 錯化合物)로 pentane 溶液中에서 製造했다. Alfin 觸媒를 써서 重合速度를 매우 빠르게 했고, 30°C, 30분에 65~95%의 收率을 얻었다. Alfin 重合物은 對應되는 乳化重合物과 比較했을때 상당히 높은 平均分子量(固有粘度로 測定)을 갖고 gel 含量이 크며 대체로 많은 外部二重結合(per-benzoic acid 滴定으로 定量)을 含有하고 낮은 密度와 屈折率을 나타냈다. 赤外線吸收研究는 乳化重合物보다 Alfin 重合物이 外部二重結合의 더 높은 含量을 가졌음을 確認했고 內部二重結合 주위의 trans 型의 더욱 큰 分率을 나타냈다. Alfin polybutadiene의 構造에서 X線回折무늬는 結晶成分을 나타냈고 結晶成分의 量은 styrene의 含量이 增加함에 따라서 減少했다. Alfin polyisoprene과 모든 乳化重合物은 試驗條件에서 非結晶의 X線回折무늬를 나타냈다. 모든 重合物의 gum과 tread-stock는 評價를 하기 위해서 製造했다. Alfin polybutadiene은 乳化重合에 의한 polybutadiene보다 높은 引張強度와 向上된 耐摩耗性을 나타냈으며 stiffening과 氷點은 높은 값을 나타냈다.

지난 10년 동안 합성고무에 對한 乳化重合操作의 研究 및 開發 努力은 GR-S의 成功的인 生産을 이룩했고 또한 最近에는 “cold-rubber”로 널리 알려진 改良된 形態의 合成고무 生産도 可能케 했다. 마침내 sodium 및 Alfin 觸媒의 使用 같은 研究의 關心은 다른 重合技術에도 나타났다.

Alfin 觸媒는 A. A. Morton이 發見했고 그와 그의

研究陣의 主要 課題였다. 典型的인 Alfin 觸媒는 alcohol 및 olefin의 sodium 化合物의 錯化合物이고 가장 많이 使用되어 온 것은 PP type(sodium isopropoxide-allyl sodium)이다. 이 觸媒의 發見, 이 觸媒들을 形成하는 化合物의 形態, 試驗方法, Alfin 重合의 독특한, 特性, 觸媒의 變化에 따르는 多樣性, 二重으로 配價된 環 構造의 觸媒 錯化合物의 形成 유기금속化合物과 mono 및 polyolefin과의 反應에 對한 廣範圍한 연구 등은 Morton과 그의 研究陣의 論文에 完全하게 報告 됐다.

Morton에 依한 Alfin PP 觸媒로서 polybutadiene 그리고 數種의 butadiene-styrene 共重合物, polyisoprene을 製造하는 것과 이 색다른 合成고무등을 從來의 乳化重合에 依해 同種의 單量體로 製造된 重合物과 比較하는 것은 重要하다고 생각됐다. 이 論文은 이 重合物들의 製造를 記述하고 原料重合物로서, 配合物로서, 黃化된 gum과 tread-type stock로서의 物理的 性質을 比較한다.

### 2. 重合體의 製造

Alfin polymer는 單量體를 pentane 中에 溶解시키고 適當量의 P.P 觸媒를 加하여 製造했다. 重合은 恒溫(30°C)으로 調節된 水浴에서 行하였다. butadiene과 butadiene styrene 90/10, 80/20, 70/30의 混合物이 30분 동안에 65~90%의 轉化率로 重合됐고 isoprene은 한 時間에 78.5%의 轉化率로 重合됐다. butadiene-styrene 混合物과 isoprene은 butadiene보다 많은 觸媒를 必要로 했는데 이것은 styrene과 isoprene이 metalation 및 다른 副反應으로 觸媒의 一部를 消費했기 때문이다. 자세한 것은 實驗編과 Table-I에 있다.

對應하는 乳化重合物은 一般的인 操作으로 製造했으며 관계되는 data는 實驗編과 Table-II에 있다.

※ 仁荷大學校 工科大學 化學工學科

Table I. Alfin Polymer의 原料 重合體 特性

B/S	觸 媒 ML	轉化率 %	固 有 粘 度				Iodine No.	%	perbenzoic acid oxida- tion % Ext. Bonds	屈折率 (25°C)	密 度 d <sub>4</sub> <sup>25</sup>
			내림 안된것		내림된 것						
			[N]	gel %	[N]	gel %					
100/0	22.5	65	12.6	39.3	9.7	43.8	463	98.9	27.5	1.5154	0.887
90/10	26.0	66	14.6	17.3	10.5	1.9	407	86.9	25.5	1.5232	0.899
80/20	30.0	90	12.5	14.8	10.1	7.0	362	77.1	23.0	1.5300	0.919
70/30	34.0	86	10.1	0	5.4	0	325	69.2	24.0	1.5371	0.922
Isoprene	36.0	78.5	11.9	0	7.4	0	360	96.4	20.0	1.5180	0.905

Table II. 乳化重合물의 原料重合體 特性

B/S	DDM %	Hours at 43°C	轉化率 %	ML/ 212	固 有 粘 度				Iodine No.	%	Perbenzoic acid Oxid- ation % Ext. Bonds	屈折率 (25°C)	密 度
					내림 안된것		내림된 것						
					[N]	% gel	[N]	% gel					
100/0	0.625	27.5	64.5	89	2.94	0.7	2.92	0	460	98.0	22.5	1.5159	0.893
90/10	0.60	23.5	62.8	74	3.18	0	2.81	0.9	424	90.4	21.5	1.5243	0.902
80/20	0.55	19.3	64.5	62	2.60	2.8	2.50	0.5	392	83.6	22.0	1.5299	0.916
70/30	0.55	16	63.6	53	2.33	1.5	2.16	2.2	345	73.6	17.0	1.5378	0.933
Isoprene	0.30	29	66.1	58	2.61	1.9	2.63	1.0	369	98.9	16.0	1.5212	0.897

### 3. 原料重合體의 性質

이 특이한 重合體들의 性質에 관한 完全한 研究와 그것들을 같은 單量體로 製造된 乳化重合物과 比較하는 것은 바람직한 일로 생각되었다. Alfin 重合物의 가장 뚜렷한 성질의 하나는 극히 높은 分子量이다. Table I에서 알 수 있는 바와 같이 固有粘度는 乳化重合 또는 다른 重合法에 의해서 만들어진 類似한 polymer에서는 결코 얻을 수 없는 10.1~14.5의 값을 갖는다. 다른 Alfin 觸媒를 써서 이 實驗室에서 製造한 polybutadiene으로 29까지 높은 값을 얻었다. polybutadiene의 gel 含量은 높았으며 butadiene-styrene 共重合物에서는 styrene의 含量이 增加함에 따라서 規則적으로 減少했다. butadiene-styrene 70/30의 共重合物과 polyisoprene은 gel을 含有하지 않았다. Alfin 觸媒에 의해 製造된 polyisoprene이 항상 gel을 含有하지 않는다는 것은 數年 동안의 本 著者의 經驗이다. 重合物이 適當한 cold milling(10~15 通過)으로 均一化 되었을 때 固有粘度는 대체로 減少했다. 同時에 polybutadiene의 gel 含量은 약간 增加했고 반면에 butadiene-styrene 共重合物의 gel 含量은 대체로 감소했다.

Alfin polybutadiene의 分子量 分布는 삼투압법<sup>(7)</sup>으로 測定됐다. 가장 낮은 分率의 分子量은 1,400,000

으로 推定됐고 이 것은 GR-S의 가장 높은 分率의 약 750,000보다 높은 값이다. 극히 높은 分子量의 數值를 決定하는 것은 원래의 생각대로 되지 않았다.

Alfin 重合物의 극히 높은 分子量은 正確한 Mooney 粘度를 얻는데 困難性を 나타냈다. 大型과 小型 rotor를 모두 使用해서 많은 測定을 行했지만 특히 polybutadiene의 경우에 rotor 内部의 shearing과 slippage로 確實한 運轉을 알 수 없었다. butadiene-styrene 共重合物은 좀 더 正常的인 舉動을 하며 그 값은 더욱 正確하게 얻어졌다. Alfin 重合物에서 얻어진 Mooney 粘度(小型 rotor)는 30~90이었다. Olsen flow tester로 行한 試驗은 212°F에서 0.005 in/sec, 1000 lb/in<sup>2</sup>의 흐름을 나타냈고 150 이상의 small rotor Mooney 粘度를 나타냈다.

Table II는 이 研究를 위해서 製造된 乳化重合物의 固有粘度 data를 要約한 것이다. 그 값은 2~3의 正常的인 範圍에 있고 gel 含量은 2.8% 以下이다.

兩 polybutadiene 고무의 iodine number 測定은 豫測한 값과 매우 近似한 값을 나타냈다. butadiene-styrene에 대한 근사한 data에서 styrene 含量은 styrene을 含有하지 않은 polybutadiene의 iodine number를 基準으로 計算했다.

물론 그 data는 轉化率의 多樣性 때문에 決定的인 것은 아니지만 styrene은 butadiene보다 더욱 빠른 速

Monomer Ratio charged, B/S	% Styrene Found			
	Alfin	% conversion	Emulsion	% conversion
100/0	0	65	0	65
90/10	12.1	66	7.8	63
80/20	21.8	90	14.7	65
70/30	29.7	86	24.9	64

도로 Alfin 共重合物로 되고 反面에 butadiene 은 더욱 빠르게 乳化共重合物로 되는 것처럼 보였다.

perbenzoic acid 적정은 重合反應中에 butadiene 의 1,4-, 1,2-附加에 該當되는 内部二重結合과 外部二重結合의 相對的 量에 대한 資料를 얻기 위해서 遂行됐다. Alfin butadiene polymer 는 二重結合의 24~27.5 % 의 外部二重結合을 갖는 것으로 算定했고 polyisoprene 은 약간 낮은 20 % 를 나타냈다. 이 결과들은 polyisoprene 을 除外하고는 유기금속촉매로 제조된 重合物에 대해서 이미 報告된<sup>(4)</sup> 것보다 낮았다.

反面에 乳化 butadiene 重合體는 二重結合의 17~22.5 % 의 外部二重結合을 갖고, polyisoprene 은 16% 를 갖는 것으로 計算했으며 그 값은 이미 報告된 (4, 14, 22) 값과 아주 잘 맞았다. 그러므로 Alfin 重合物은 乳化 重合物보다 조금 큰 % 의 外部二重結合을 갖는 것으로 밝혀졌다. sodium 觸媒에 의한 重合體는 論議된 두 type (4, 23)의 어느 것보다 外部二重結合의 含量이 크다(40~60%). 그 差異는 重合體의 各 type 이 특히 成長段階에서 (propagation step) 다른 重合 mechanism 에 의해서 形成된다는 것을 나타내는 것일 것이다.

分子構造에 關係되는 資料를 얻기 위해서 이 重合物들의 屈折率과 密度測定을 했다. 그 結果는 本研究를 위해서 製造된 Alfin polybutadiene 이 낮은 密度를 나타내는 것을 除外하고는 이미 報告된 값(4, 10, 16, 21, 28)과 잘 맞았다.

Fig. 1에 두 type 의 重合體의 屈折率을 iodine number 로 부터 推定된 styrene 含量의 함수로 plot 했다. 두 polybutadiene 의 값의 差는 작지만 그 曲線은 주어진 styrene 含量에서 Alfin 重合物의 屈折率은 낮음을 나타냈다. Schulze 와 Crouch<sup>(23)</sup>는 近來에 sodium butadiene 重合物의 屈折을 styrene 의 함수로서 研究했고 對應되는 乳化重合體보다 屈折率은 낮음을 確認했다. 그들은 그 差를 sodium polymer 의 vinyl 側鎖의 含量이 큰 탓이라고 하였다. 이 說明은 이 성질에서 比較的 적은 값의 差異가 있을 뿐이므로 여기에 適用되지 않을 것이다. Fig 2는 두 type 의 重合體의 密度를 styrene 含量의 함수로 plot 한 것이다. Alfin 重合物의 이 두개의 특성 즉 낮은 密度와 屈折率은 Alfin

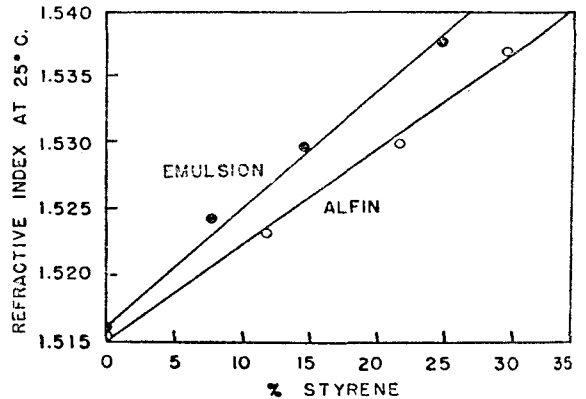


Figure 1. Comparison of Alfin and Emulsion Polymers

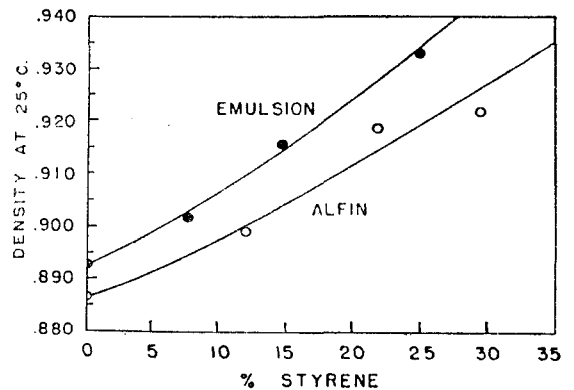


Figure 2. Comparison of Alfin and Emulsion Polymers

重合體가 乳化重合體보다 内部二重結合 주위에 더 높은 trans 構造를 갖는다는 것으로 說明된다.

간단한 olefin 의 境遇<sup>(20)</sup>에 trans 異性體는 거의 항상 cis 異性體보다 낮은 密度와 屈折率을 나타냈다. Hart 와 Meyer<sup>(10)</sup>는 近來 butadiene polymer 의 屈折率은 trans 異性體의 含量이 增加함에 따라 減少한다고 報告했다. 고무와 balata 에 대한 測定<sup>(3, 12, 18, 27)</sup>에서 balata 는 더 높은 密度와 屈折率을 나타냈으나 凝結한 즉 結晶화된 고무는 正常狀態에 있는 고무보다 상당히 높은 값을 나타냈다. 그래서 이 境遇에 논의된 특성에 기하학적 isomerism 의 영향과 結晶의 영향을 分別한다는 것은 困難하다.

Alfin polybutadiene의 結晶性은 實驗室에서 膨脹測定 및 그외의 方法으로 測定됐다. 總부피 減少로 測定된 結晶化度는  $-20^{\circ}\text{C}$ , 24 時間의 平衡에서  $3.9 \times 10^{-3}\text{cc/g}$  이었다. 이 값은 適當한 變化를 나타냈고 室溫에서 結晶化 됨을 나타냈다. 이 事實의 確證은 다음에 論述된 것과 같이 伸張되지 않은 重合物의 X線回折무늬로서 實證했다. Alfin polymer의 다른 試料에 對해서  $-10^{\circ}\text{C}$ , 126 時間의 平衡에서  $12.6 \times 10^{-3}\text{cc/g}$ 의 體積減少가 報告했다<sup>(7)</sup>. 그 凝結된 sample은  $50^{\circ}\text{C}$ 가 될때까지 完全히 融解하지 않았다.  $70^{\circ}\text{C}$ 로 한時間 加熱하고  $-70^{\circ}\text{C}$ 의 dryice-alcohol에 담긴 한 試料은 역시 結晶이었다. 이러한 技術은 이미  $-70^{\circ}\text{C}$ 에서 非結晶의 balata를 만들었다. 類似한 方式의 膨脹測定에서 Alfin polymer는  $-20^{\circ}\text{C}$ 에서 120 時間의 平衡後  $1 \times 10^{-4}\text{cc/g}$ 의 無視할만한 體積變化를 나타냈다. 乳化重合物도 역시 이 條件下에서 無視할 만한 結晶化를 나타내었다. Alfin polybutadiene은 結晶化가 됨을 보여줬고 butadiene-styrene 共重合物은 아마 이 性質의 多樣한 量을 保有할 것이므로 完全 非結晶의 乳化重合體와 比較했을때 낮은 密度와 屈折率은 trans 異性體의 높은 含量을 표시하는 것이라는 說에 의심을 갖게 될 것이다. 어쨌든 天然고무와 그것의 結晶 즉 凝結形態로 미루어 보아 相應되는 非結晶 Alfin polybutadiene은 結晶의 形態보다 낮은 密度와 屈折率을 가질 것으로 예측할 수 있을 것이고 따라서 이 값들의 差는 減少하기 보다는 增加한다고 할 수 있을 것이다. 多幸히 赤外線吸收 測定으로 부터 독립된 data가 얻어졌고 다음에 論하는 것과 같이 그것은 Alfin polymer가 emulsion polymer보다 많은 部分의 trans 異性體를 갖는다는 說을 確證했다.

#### 4. X-ray 回折 研究 結果

Fig 3에서 보여주는 Alfin polybutadiene의 配合되지 않고 伸張되지 않은 試料의 X線回折무늬는 重合體構造의 한 部分이 되는 不規則하게 配向된 結晶成分을 나타냈다. 이 무늬에서 最外의 回折環은 重合體構造에 의한 것이 아니고 重合體가 保有하고 있는 除去될 수 있는 不純物에 의한 것이다. 이 polymer의 伸張된 試料에 대한 回折무늬를 얻기 위해서 그 것은 配合되고 黃化 되어야 한다. Fig 4는 약 100% 伸張한 黃化된 試料의 回折무늬이다. Fig 3에 보이는 예리한 環은 伸張의 方向에 거의 平行한 優先的 配向을 갖는 結晶成分의 結晶體를 표시하는 equatorial arc를 形成한다. 이 것은 이 結晶成分이 polymer의 構造要素라는 더욱 明白한 證據이다.

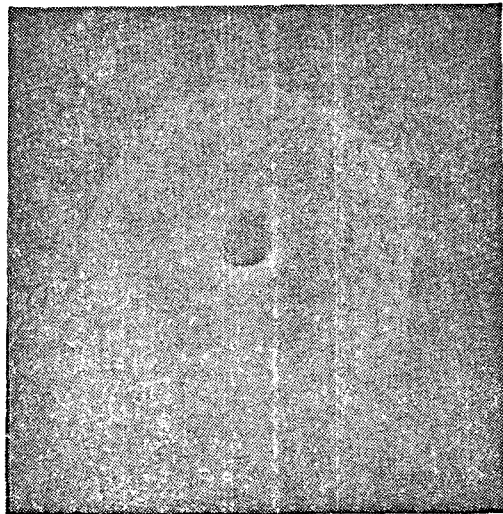


Figure 3. Alfin Polybutadiene Unstretched

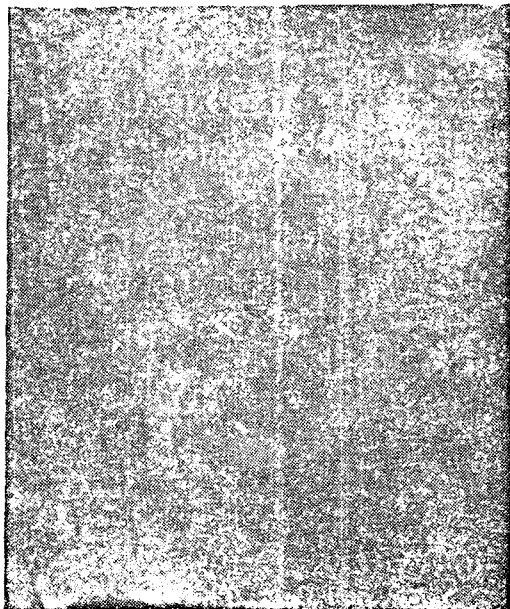


Figure 4. Alfin Polybutadiene Stretched

Alfin polybutadiene에 存在하는 結晶成分으로 나타나는 構造의 規則性은 室溫에서 伸張되지 않은 어떤 isoprene의 Alfin 重合物에서도 明白한 것은 아니다. Fig 5는 未配合되고 未伸張된 試料의 代表的인 回折무늬를 나타낸다. 前처럼 polymer structure에서 最外

環은 나타나지 않았다.

Alfin polybutadiene의 結晶構造의 形狀이 다른 研究者들에 의해서 觀察되어 왔다. 비록 낮은 溫度에서 X線回折 data를 위해서 重合되고 靈出된 emulsion polybutadiene에서 類似한 構造를 觀察했지만<sup>(2)</sup> 共通配合된 重合體의 構造는 낮은 溫度에서 X線回折 data를 위해서 露出되고 伸張되었을 때를 除外하고는 充分한 結晶特性을 나타내지 못했다<sup>(9)</sup>.

polybutadiene 構造의 結晶分率이 trans 型에 起因하는 것으로 推論되기 때문에<sup>(2)</sup> 이 形態가 Alfin 重合物의 結晶特性에 影響을 주는 것으로 結論 지을 수 있다. 더우기 1,4-附加로 부터 起因되는 Alfin 重合物의 構造의 成分은 相對的으로 乳化重合物보다 trans 構造의 더욱 많은 分率을 갖는다고 結論지을 수 있다. 이 結論에 到達하는데는 直接的인 두개의 理由가 있다. (1) 結晶成分은 室溫에서 나타난다. 그 반면에 乳化重合物에서의 結晶性은 重合溫度가 낮아어질 때까지 確實치 않다. (2) 赤外線 研究는 乳化重合物에서 보다 Alfin 構造에서 항상 1,2附加의 큰 分率을 갖는다는 것을 보여준다.

이 回折測定으로 부터 얻어지는 한 重要한 觀察은 Alfin polyisoprene의 構造에 어떤 結晶性도 없다는 것이다. 赤外線 吸收 spectrum의 特性은 이 polymer의 混合構造가 乳化重合構造에서 나타나는 것보다 더 많은 trans 構造와 3,4附加에 의한 重合에 起因되는 構造의 더욱 높은 分率을 包含하고 있음을 나타낸다.

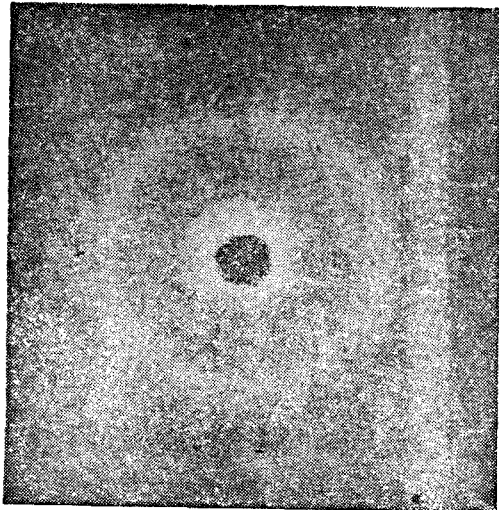


Figure 5. Alfin Polyisoprene Unstretched

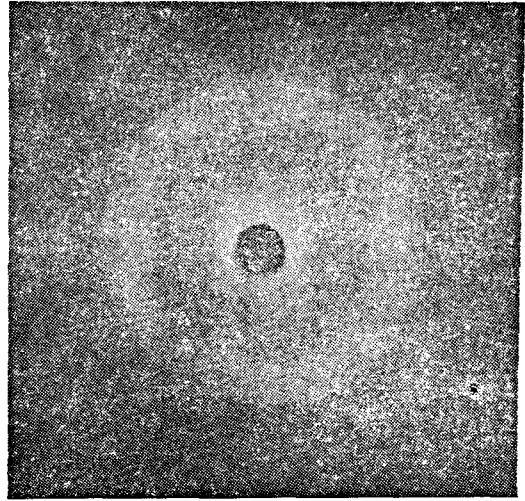


Figure 6. Alfin Copolymer B/S 90/10 Unstretched

cis 型의 상당한 量이 역시 赤外線吸收 data로 나타났다. 分子鎖의 無秩序를 增加시키는데 이 寄與因子들은 Alfin polyisoprene이 Alfin butadiene과 類似한 結晶特性을 보이지 않는 理由를 說明하는데 充分한 것이다.

Alfin butadiene-styrene 共重合物의 構造는 X線回折法에 의하여 調査됐다. 共重合에 使用된 單量體比는 butadiene-styrene 90/10, 80/20, 70/30 이었다. Fig. 6~8은 이들의 回折무늬이다. 이 무늬들의 回折性質을 比較하면 90/10 共重合物은 相當量의 結晶物質을 갖는다는 것이 明白하다. 그것은 試料가 伸張되었을 때 優先的 配向을 보여 줄 것이다. 어쨌든 styrene의 比가 增加됨에 따라 그 結晶構造成分은 優勢함이 減少될 것이고 70/30에서 非結晶으로 나타날 것이다. 明白하게 styrene 含量의 增加는 重合物에서 結晶成分의 形成을 妨害하기에 充分하게 分子鎖를 混亂시킨다.

以上の 結果는  $-20^{\circ}\text{C}$ 에서 製造된 乳化共重合物<sup>(2)</sup>에 對해서 觀察된 것보다 Alfin 共重合物에서 더 큰 결정성을 나타낸다. 물론 그 것은 後者의 方法에 의해서 製造된  $-30^{\circ}\text{C}$ 에서 結晶性을 보여주는 90/10 共重合物에 對해서 報告됐다. 80/20, 70/30 共重合物은 이 特性을 確實하게 나타내지 않았다. 마찬가지로 공통배합에 의해서 製造된 對應 乳化重合物에 對한 回折무늬는 室溫에서 結晶構造를 나타내지 않았다.

## 5. 赤外線 研究 結果

乳化重合物보다 Alfin polybutadiene과 butadiene-

styrene 共重合物の 赤外線 spectrum 이 항상 1,2 附加에 기인하는 構造의 더 높은 分率을 나타낸다. 이 것은 두 polymer system 의 比較되는 試料의 두께에 對한 996 과 914/cm band 의 吸收強度를 比較하므로써 結論지을 수 있다. 이 比較는 Table—III 에 있다.

Table III. Polymer System 의 吸收強度

Polymer	透 過 率 %		
	996 cm <sup>-1</sup>	914 cm <sup>-1</sup>	967 cm <sup>-1</sup>
Alfin polybutadiene	32	41	21
Emulsion polybutadiene	58	58	23
Alfin B/S 90/10	20	36	11
Emulsion B/S 90/10	50	50	16
Alfin B/S 80/20	15	32	14
Emulsion B/S 80/20	50	50	17
Alfin B/S 70/30	32	41	18
Emulsion B/S 70/30	65	65	25

Hart 와 Meyer 는<sup>(10)</sup> 낮은 溫度에서 製造된 乳化重合物에서 1,2 附加의 단지 약간의 量의 減少에 따라 trans 型 構造가 相對적으로 크게 增加함을 觀察했다. Alfin 重合物에서 1,2 附加의 量이 相當히 크고 室溫에서 結晶性이 뚜렷하기 때문에 乳化重合物の 어느 것보다도 더 큰 1,4 附加의 量의 큰 分率이 trans 構造를 갖는다고 할 수 있다. trans 1,4 附加의 量의 測定으로 967 cm<sup>-1</sup> band 의 透過率을 使用하므로써 그 赤外線

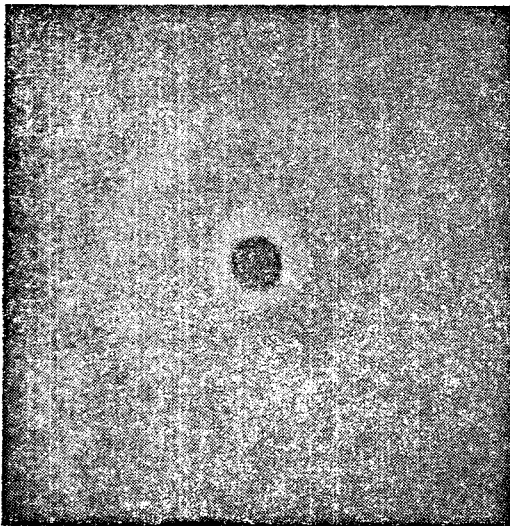


Figure 7. Alfin Copolymer B/S 80/20 Unstretched

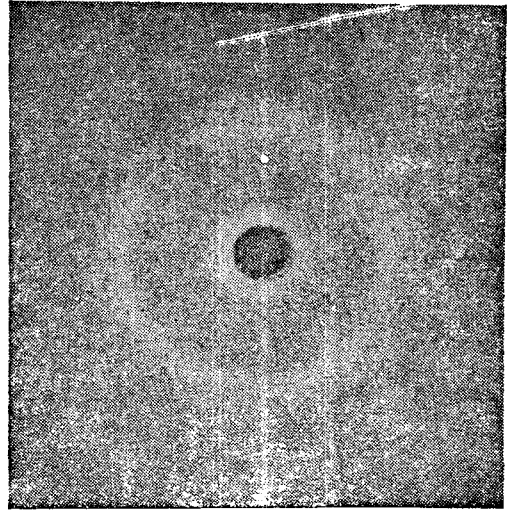


Figure 8. Alfin Copolymer B/S 70/30 Unstretched

data 는 事實임을 보여준다. 그 比較는 Table—II 에 있다.

Alfin 과 乳化 polyisoprene 의 absorption spectrum 이 研究됐다. 乳化重合物 spectrum 에서 802cm<sup>-1</sup>에서의 不在와 845 cm<sup>-1</sup>에서의 比較의 강한 吸收는 1,4 附加로 부터 歸結되는 構造에서 cis 構造가 優勢함을 나타낸다. 어쨌든 Alfin polyisoprene 의 absorption spectrum 은 802 cm<sup>-1</sup>, 845 cm<sup>-1</sup> band 모두에서 나타난다. 이 band 들이 天然고무의 cis, trans 를 分別하는데 사용되므로써 乳化重合物과 比較했을 때 상당히 큰 量의 trans 構造가 Alfin 重合物에 存在한다고 結論지을 수 있다. 880 cm<sup>-1</sup> band 의 吸收強度를 乳化重合物과 比較했을 때 Alfin 重合物에서 顯著的한 增加를 나타냈다. 이 band 는 R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> 의 構造에 起因되는 것이므로 3,4 附加의 상당한 量이 그 構造에 包含된다고 믿어진다<sup>(6)</sup>. 이 것은 Alfin butadiene 의 重合物과 共重合물이 1,2 附加로서의 重合이 항상 增加하는 경향을 갖는 것으로 보인다.

## 6. 熱軟化 및 可塑化의 研究

Alfin polybutadiene 은 GR-S 나 天然고무에 適用되는 從來의 操作으로 내림과 配合이 困難함이 發見됐다. 이 困難性은 疑心할 것도 없이 처음에 매우 높은 分子量을 갖는 天然고무가 그렇듯이 이 重合體의 分子量이

극히 높다는 사실과 내림에 의하여 쉽게 粉碎되지 않는다는 사실에 原因이 있었다. 그 대신에 Alfin polymer 는 내림시간의 增加에 따라 gel 形成이 增加되는 傾向이 있다. 이 現象은 놀랄 것이 못된다. 왜냐하면 극히 少數의 架橋가 매우 높은 分子量의 重合體에 굉장한 影響을 주기 때문이다. 類似한 現象이 Yanko(29)의 주의 깊은 研究로 GR-S의 가장 높은 分子量 fraction에서 觀察됐다. Alfin butadiene styrene 共重合物은 良好한 내림 特性을 보였고 styrene 含量의 增加에 따라 向上됐다. 이 舉動은 對應되는 乳重合物에 對해서 이미 測定된 것과 비슷하다. GR-S와 같은 條件下에서 製造된 乳重合物이 GR-S보다 매우 不良한 내림 特性을 갖는다는 것이 잘 알려졌다.

熱軟化性 Alfin polybutadiene의 많은 實驗은 그 것의 加工性을 改善할 目的으로 遂行됐다. air oven에서 120°C로 72시간 이상 重合體를 加熱하므로써 固有粘度는 顯著하게 減少했지만 내림 特性을 크게 改善하지는 못했다. gel 含量은 떨어졌다가 다시 급격히 增加했다.

Heating period, Hours	[N]	% Gel
0	11.0	12.6
1	6.8	8.3
2	5.4	8.4
3	3.2	7.4
4	2.9	7.6
20	1.5	42.6
72	1.2	61.4

비슷한 實驗이 行하여 졌지만 2%의 Rubber-peptizer, RPA No. 2를 熱處理되기 前에 고무에 加해주어 내림했다. 처음의 내림은 固有粘度와 gel 含量은 顯著하게 減少시켰다. 그 後의 加熱은 固有粘度를 더욱 減少시켰고 결국은 gel 含量을 크게 增加시켰다. 다음 data는 Fig. 9에 plot했다.

Alfin polybutadiene은 液體可塑劑 tri butyl phosphate와 Union Bay state chemical company에서 溶液狀態로 얻어지는 低分子量 polyisoprene을 polymer 100당 10, 20, 40 part를 加해주어 내림을 行하므로써 可塑化됐다. 내림特性은 이 可塑劑들(특히 後者)를 加하므로써 크게 개선됐다. roll 사이의 良好한 Bank가 形成되고 상당히 적은 nerve의 평활한 sheet가 얻어졌다. 이 處理로서 얻어진 結果는 Alfin polybutadiene의 實質의인 効用化에서 可塑劑의 사용은 熱軟化 또는 내림에 의한 方法보다 더욱 용이하다는 것을 나타냈다. 그러나 可塑화된 polymer는 可塑化되지 않은 polymer보다 顯著히 劣等한 物理的特性(引張強度, 彈

Heating period, Hours	[N]	% Gel
RPA No. 2를 加하기 前	11.0	12.6
" 加한 後	7.8	2
1	4.95	1
2	4.13	5
3	3.73	2
4	3.18	3
5	2.57	4
6	2.18	5
7	2.05	13
8	1.99	14
24	1.00	59
49	0.70	68

性)을 보였다.

## 7. 黃化시킨 重合體의 性質

實驗用 polymer의 Gum stock와 tire tread stock는 Table IV와 V에 要約된 것과 같이 物理的特性的 研究를 위해서 配合하고 黃化시켰다.

이 研究의 過程에서 Alfin polybutadiene은 配合된 stock와 같은 方式으로 rubber press에서 原料 polymer를 加熱하므로써 黃化가 되고 架橋된다는 것이 發見됐다. 그 生成物은 대단히 큰 安定性을 갖고 benzene에 상당히 작은 溶解度를 나타냈다.

황 화 조 건	Benzene에서의 溶解度 %	
	配 合 前	配 合 後
Min. °F		
40/275	88.6	3.4
15/300	88.6	4.8

이 成形된 Alfin polybutadiene polymer들은 從來의 gum stock 黃化物로서 얻어지는 값과 比較해 볼때 매우 優秀한 耐摩耗性과 gum 引張強度를 나타냈다. 다음의 引張強度 data에서 몇개의 Alfin polybutadiene 試料를 比較했다.

No.	黃化條件	Molded Stock		Gum stock	
	Min °F	引張強度 lb/in <sup>2</sup>	% Elong.	引張強度 lb/in <sup>2</sup>	% Elong.
4	40/260	600	600	550	600
5	40/260	400	540	350	390
9	40/260	650	650	550	610
10 B	40/260	680	670	550	520

Table IV에서 Alfin polybutadiene의 gum stock 引張強度는 620lb/in<sup>2</sup>, butadiene-styrene 共重合物에 對해

Table IV. Alfin Polymer의 Gum Stock 및 EPC Tread Stock Data

Charge B/S	Gum stocks					EPC tread stocks				
	Tensile, lb/in <sup>2</sup>	Elong. %	Abrasi-on index	Gehman Test		Tensile, lb/in <sup>2</sup>	Elong. %	Abrati-on index	Gehman Test	
				F.P. °C	S.P. °C				F.P. °C	S.P. °C
100/0	620	230	181	-69	-52, 5	1900	80	278	...	...
90/10	260	265	29	-62	-54	1550	220	145	-61	...
80/20	320	340	33	-53	-45	2000	300	172	-55	-41
70/30	350	470	28	-38	-24	2600	375	162	-40	-19
Isoprene	220	280	15	-50	-45	1550	210	87	-51	...

Table V. Emulsion Polymer의 Gum Stock 및 EPC Tread Stock Data

Charge B/S	Gum stocks					EPC tread stocks				
	Tensile, lb/in <sup>2</sup>	Elong. %	Abrasi-on index	Gehman Test		Tensile, lb/in <sup>2</sup>	Elong. %	Abrasi-on index	Gehman Test	
				E.P. °C	S.P. °C				F.P. °C	S.P. °C
100/0	200	270	95	-80	-74	800	195	116	-80	-73
90/10	150	400	55	-70	-63.5	1400	300	197	-70	-63.5
80/20	150	340	49	-68	-58.5	2350	395	279	-69	-61
70/30	200	390	30	-51	-44	2750	450	247	-57	-44.5
Isoprene	200	270	11	-59	-53	1650	275	168	-68.5	-58

서는 보다 낮은 값인 220~350 lb/in<sup>2</sup>로 나타났다. 다른 製造法으로 polybutadiene은 5개의 試料에 대해 1000~1100 lb/in<sup>2</sup>의 引張強度를 나타냈다. 反面에 乳 化重合體의 가장 높은 引張強度는 200 lb/in<sup>2</sup>이다. (Table V) Alfin 重合物의 큰 값은 疑心할 것도 없이 乳 化重合物에 比해서 이 polymer들의 보다 規則的인 構造를 반영하는 것이다. Alfin 重合體의 매우 큰 分子 量은 觀察된 큰 引張強度에 기여한다고 생각되기 때문에 gum 引張強度는 100~200의 큰 Mooney 粘度를 갖는, 따라서 큰 分子量을 갖는 적은 可塑劑를 包含하는 重合處분에 의해 製造된 GR-S의 試料에서도 얻어진다. 그것들은 gum 引張強度에서 正規의 GR-S 이상의 優勢를 나타내지 않았다.

EPC carbon black 50%를 含有하는 tread-stock formation에서도 stress-strain data를 求했다. 두 계열의 다른 重合體는 使用된 서로 다른 重合法이 그에 該當하는 결과를 주게 되는 까닭으로 乳 化 polybutadiene의 800 lb/in<sup>2</sup>에 對해 Alfin polybutadiene은 1900 lb/in<sup>2</sup>의 破壞強度를 나타냈다. 이 data에 큰 信賴를 줄 수 없는 理由로서 (1) 대부분의 境遇 過黃化된 sample의 Elongation %를 나타냈고 (2) Alfin polymer의 극도의 剛度때문에 내림으로 carbon black이 均一하게 分散되었는지가 疑心스럽다. 다른 Alfin 重合體에 對한 試驗에서 引張強度는 polybutadiene은 2500 lb/in<sup>2</sup>,

butadiene-styrene 80/20, 75/25는 3000~3100, polyisoprene은 2500이 얻어졌다. 重合後 즉시, 용매에 膨潤된 polymer에 black을 분산시킨 Alfin polybutadiene tread stock에 대해 4000 lb/in<sup>2</sup>의 引張強度가 報告됐다.

gum과 tread stock의 耐摩耗性도 測定했다. Alfin polybutadiene의 gum과 tread stock에 National Bureau of Standards 試驗機를 使用해서 (national rubber stock control=100) 顯著히 큰 181, 278을 얻었다. 어쨌든 butadiene-styrene copolymer와 polyisoprene에서 乳 化重合物은 Alfin 重合物보다 一般적으로 뛰어난 評點(rating)을 나타냈다. 더우기 polybutadiene은 Alfin polymer中에서 가장 優秀한 것이지만 80/20 butadiene-styrene 乳 化重合物은 다른 乳 化重合物보다 비교적 優秀함을 나타냈다. 良好한 耐摩耗性을 나타내는 polyisoprene은 乳 化重合物의 tread stock였다.

低溫 stiffening과 氷點試驗은 Gehman method<sup>(8)</sup>에 의해서 gum과 tread stock에 對해 行했다. 그 data는 Table IV와 V에 要約했고 氷點의 gum stock data는 Fig. 10에 plot됐다. Alfin polymer는 對應하는 乳 化重合物보다 항상 높은 stiffening과 氷點을 나타냈다. 이 data는 X線回折과 赤外線吸收研究로서 推論했듯이 Alfin polymer가 内部二重結合 주위에 trans 構造의 높은 含量을 갖는다는 假定을 뒷받침 해준다.



## 9. 實 驗

Alfin 重合操作, Morton 에 의해 제의된 물질과 一般的 操作<sup>(19)</sup>을 이 研究에 使用했다.

Phillips 의 "pure grade" pentane(純度 99 mole% 以上)은 使用하기 前에 純粹한 Na-線 위에서 一夜 乾燥했다. phillips 의 "pure grade" butadiene 은 dry-acetone bath 에 冷却된 anhydrous magnesium sulfate 를 包含하는 flask 속으로 蒸溜해 넣고 Dewar flask 에 옮기어 reaction bottle 에 들어가기 前에 그 곳에서 直接 평량했다. phillips pure grade isoprene 은 使用하기 바로 前에 蒸溜했다. Office of Rubber Reserve 에 의해 選別된 styrene(O.R.R. laboratory manual L.M. 2. 2. 0. 1)은 20~30 mmHg 의 壓力으로 減壓蒸溜되고 24 時間 以內에 使用했다. 이 研究에서 使用된 Alfin 觸媒는 M.I.T. 의 A.A Morton 과 그의 研究陣에 의해 製造되고 그것은 allyl sodium 對 sodium isopropoxide 가 7:1 mole 比인 P.P type 이었다. 그것은 製造後 1 個月 以內에 使用했다.

重合은 사용되기 前 乾燥되고 질소로 洗滌된 16ounce 의 둥근형 narrow mouthed screw cap bottle 에서 遂行했다. pentane 240 ml 를 넣고 병 속의 空氣를 몰아내기 위해 30°C 로 加熱하고 單量體(25 g)을 加한다음 Table I 에 주어진 量의 觸媒를 加했다. 깨끗한 cork 를 neck 에 끼우고 餘分은 잘라냈으며 cap 은 돌려서 꼭 끼웠다. 병은 觸媒를 分散시키기 위해 5~10 초 동안 손으로 힘있게 흔들고 30 分 동안 (isoprene · 60 分) 30°C 로 維持된 水浴上에서 60 r. p. m 으로 回轉시켰다.

重合와 觸媒로 부터 水分 및 산소를 除去하기 위해 가능한 모든 주의를 했다. 觸媒를 元來의 용기로 부터 중합병으로 옮기기 위해 다음의 操作이 使用했다. Catalyst 용기의 入口에 수은안진 valve 와 황산을 包含하고 있는 bubbler 를 통해서 산소를 包含치 않은 질소 의 cylinder 로 걸가지가 달린 adapter 를 裝置했다. 觸媒 suspension 위의 증기상에 질소를 쏘인 後에 adapter 의 開放된 끝에, 눈금이 있는 pipet 의 끝이 觸媒의 液面보다 밑에 가도록 裝置했다. 觸媒는 pipet 로 흘러 들어가고 觸媒의 液面이 必要한 線까지 내려갈때까지 늦추어 주었다. pipet 를 떼어낸 다음 그 내용물을 重合 bottle 에 流出시켰다. 觸媒 suspension 을 제빨리 流出되게 하기 위해서 또 閉鎖되는 것을 防止하기 위해 pipet 의 끝을 擴大하는 것이 좋다는 것을 發見했다.

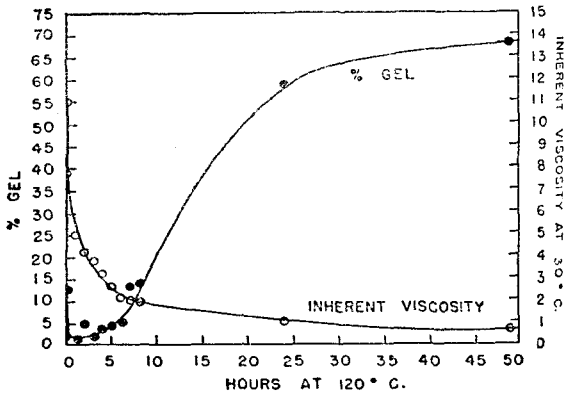


Figure 9. Effect of Heat Softening on Plasticized Alfin Polybutadiene

## 8. Tire 試驗

GR-S 와 Alfin butadiene-styrene 80/20 copolymer 의 두 方式의 tread 를 갖는 승용차 規格의 tire 는 San Antonio, Tex. 의 Government Tire Test Fleet 에 의해 製造되고 試驗했다. Alfin rubber tread 는 11,000 mile 의 走行後에 GR-S 보다 상당히 작은 tread wear (評點 117)을 나타냈고 最適의 黃化로서 Alfin stock 는 GR-S 에 對한 830 lb/in<sup>2</sup> 의 300% Modulus, 670% 의 伸張率, 3010 lb/in<sup>2</sup> 의 引張強度에 對해서 各各 750 lb/in<sup>2</sup> 670% 3120 lb/in<sup>2</sup> 을 나타냈다.

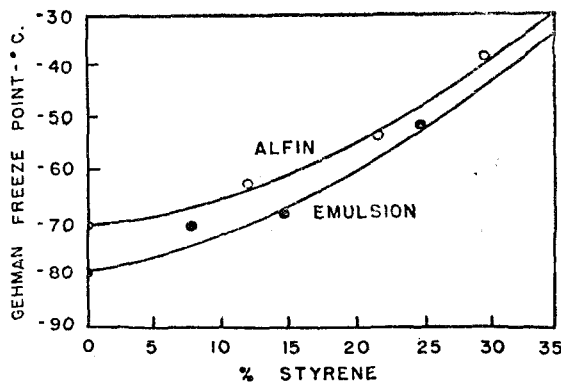


Figure 10. Comparison of Alfin and Emulsion Polymers

反應期の 끝에가서 증합병은 開放되고 내용물은 放出했다. 遊離單量體가 남은 butadiene system의 境遇 모든 내용물을 放出시키는 데는 充分한 壓力이 必要했다. 空氣壓力으로 粘性의 gel이 除去되지 않으면 뻣뻣한 금속선으로 끊어졌다. 重合物-溶媒의 混合物은 즉시 작은 조각으로 찢르고 單量體 25 g 당 다음을 含有하는 battery-jar에 加한다. petroleum ether(b.p 30~60°C) 300 ml, methanol(觸媒를 파괴하기 위해서 사용) 20 ml, phenyl 2-naphthyl amine의 ether solution (polymer의 2 w %). 그 混合物은 덮어서 一夜 放置한 다음 tray에 펼쳐고 溶媒의 一部分을 hood에서 蒸發시켰다. polymer가 손가락에 달라붙지 않고 찢어 올릴 수 있을 때 주름잡힌 rubber wash mill에서 alkali가 除去될때까지 즉 고무가 Roll에서 연속적인 sheet로 維持될 때까지 徹底하게 洗滌했다. 만일 너무 많은 溶媒가 除去될 때까지 계속된다면 polymer는 붕괴를 始作했고 씻겨 나가게 됐다. 洗滌이 끝난후 그 生成物 空氣로 乾燥하고 마지막으로 50°C에서 8시간 또는 그 이상 眞空乾燥했다.

乳化重合操作. 單量體 100, 蒸溜水 100, Ivory soap flake 5, potassium persulfate 0.3, table에 표시된 量의 市 dodecyl mercaptan(일명 dodecanthiol)을 사용한 GR-S형 重合處方이 이 계열의 butadiene polymer (Table II)의 製造에 이용됐다.

重合은 43°C로 維持된 水浴에서 35 r.p.m.으로 回轉하는 2 quart의 glass-lined reactor에서 行하였다. 單量體는 Alfin 重合에 使用된 것과 同一하다. polymer 量의 0.2% hydro quinone을 첨가 하므로서 要求되는 轉化率에서 重合을 停止시켰다. 그리고 나서 phenyl-2 naphthylamine(polymer의 2%)가 加해졌고 latex는 salt-alcohol로 凝固되며 polymer는 洗滌 Roll에서 洗滌되고 50°C에서 眞空乾燥했다.

重合體 性質의 測定. polymer는 iodine number, per benzoic acid oxidation, 屈折率, 密度, 赤外線吸收, X線回折의 測定을 하기 前에 Kolthoff와 Lee<sup>(13)</sup>가 제의한 方法으로 精製했다.

iodine number와 perbenzoic acid 적정은 제의된 대로<sup>(13, 15)</sup> 測定했다. Mardr osky와 Wood의 方法이 Abbe refractor mater로 屈折率測定에 이용됐다. 試料는 두께 0.005 in의 Aluminium 판을 1.5 in 직경으로 구멍을 뚫고 乾燥되고 精製된 重合物의 소량을 그 구멍에 위치시키고 press의 두 aluminium 판 사이에 그것을 넣은 다음 270°F에서 5분간 成形하여 製造했다. 평활하고 깨끗한 sheet가 그렇게 하므로서 0.007~0.0095 in의 두께로 얻어졌다.

密度는 press에서 5分間 270°F로 成形된 0.7 g 7/8 ×1/4×3/16 in 規格의 bar-sample로 25°C에서 pycnometer 法으로 測定했다.

固有粘度는 benzene 100 ml polymer 0.1000 g의 용액으로 測定했다. 내림 하지않은 重合物의 粘度는 위에서 記述한 것과 같이 50°C에서 眞空乾燥後 測定됐다. 내림한 重合物은 溶液化에 앞서 實驗室의 mill로 4~5분간 처리됐다. Alfin polymer 溶液은 測定前에 희석했으며 그래서 相對粘度는 1.2~1.4의 범위에 있었다. isoprene polymer의 溶液은 24時間 butadiene polymer의 溶液은 48時間 동안 여과와 粘度測定 前에 暗所에 放置했다. 改良型 Ostwald 粘度計는 30°C에서 使用했고 Wall의 方法으로 運動에너지를 줬다.

赤外線吸收를 위해서 benzene으로 精製된 重合物 1~3% 용액을 一夜間 rolling으로 製造했다. 이 용액으로 부터 鑄造된 film은 앞서 記述한 方法<sup>(6)</sup>으로 測定에 使用됐다.

X線回折무늬는 CuK<sub>2</sub> radiation을 使用하는 一般的인 操作으로 얻어졌다.

配合과 試驗. Table IV와 V에 실린 物理的 特性은 다음의 配合에 의한 黃化物에서 얻어졌다.

Polymer	100
EPC black	50
ZnO	5
Stearic acid	2
Captax	1.5
Sulfur	2

carbon black이 생략된 같은 配合이 gum stock 黃化物에 使用됐다.

Polymer	黃化 condition
	Min. °F
B/S 100/0	40/275
90/10	50/275
80/20	60/275
70/30	70/275
polyisoprene	40/275

利用할 수 있는 polymer의 量의 制限때문에 正黃化 時間의 測定을 할 수 없었다. 耐摩耗性은 National Bureau of Standards 試驗機를 使用했고<sup>(1)</sup> 표준 天然 고무 stock에 대해서 임의로 摩耗指數를 100으로 잡았다.

## 10. 參考文獻

[1] Am. Soc. Testing Materials Standards on Rubber

- Products A.S.T.M. Designation D394-47, Method B, p. 105, February 1948.
- [2] Beu, K.E., Reynolds, W.B., Fryling, C.F., and Mc Murray, H.I., *J. Polymer Sci.*, 3, 465-80(1948).
- [3] Davis, C.C., and Blake, J.T., "Chemistry and Technology of Rubber", A.C.S. Monograph 74, Chap. 3 and 21, New York. Reinhold Publishing Corp., 1937.
- [4] D'Ianni, J.D., *Ind. Eng. Chem.*, 40, 253-6 (1948).
- [5] Eberly, K.C., and Johnson, B.L., *J. Polymer Sci.*, 3, 283-96 (1948)
- [6] Field, J.E., Woodford, D.E., and Gehman, S.D., *J. Applied Phys.*, 17, 386-97 (1946)
- [7] Firestone Tire and Rubber Co., Private communication.
- [8] Gehman, S.D., Woodford, D.E., and Wilkinson-C.S., *Ind. Eng. Chem.*, 39, 1108-15 (1947)
- [9] Hanson, E.E., and Halverson, G., *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 779-83 (1948)
- [10] Hant, E.J., and Meyer, A.W., *Ibid.*, 71, 1980-5 (1949)
- [11] Hendricks, S.B., Wildman, S.G., and Jones, E.J., *Arch Bio chem.*, 7, 427-38 (1945); *Rubber chem. Technol.*, 19, 501-9 (1946).
- [12] Kemp, A.R., *Prot. Rubber Tech. Conf.*, London, 1938, 68-79; *Rubber Chem. Technol.*, 12, 470-81 (1939).
- [13] Kolthoff, I.M., and Lee, T.S., *J. Polymer Sci.*, 2, 206-19 (1947)
- [14] Kolthoff, I.M., Lee, T.S., and Mairs, M.A., *Ibid.*, 2, 220-8 (1947)
- [15] *Ibid.*, pp. 199-205.
- [16] Madorsky, I., and Wood L.A., Private communication.
- [17] Marvel, C.S., Bailey, W.J., and Inskeep, G.E., *J. Polymer Sci.*, 1, 275 (1946); *Rubber Chem. Technol.*, 20, 1 (1947).
- [18] Meyer, K.H., and Mark, H., "Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe," pp. 199, 205, Berlin, Hirschwaldsche Buchhandlung, 1930.
- [19] Morton, A.A., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 93 (1946); 69, 160, 161, 167, 172, 950, 1675 (1947); 70, 3132 (1948); 71, 481, 487 (1949)
- [20] *Natl. Bur. Standards, Circ. C 461* (November 1947)
- [21] *Natl. Bur. Standards, Private Communication.*
- [22] Saffer, A., and Johnson, B.L., *Ind. Eng. Chem.*, 40, 581-41 (1948).
- [23] Schulze, W.A., and Crouch, W.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 3891-3 (1948).
- [24] Shearon, W.H., McKenzie, J.P., and Samuels, M.E., *Ind. Eng. Chem.*, 40, 769 (1948).
- [25] Taft, W.K., University of Akron Government Laboratories, Private Communication, March 11, 1949.
- [26] Wall, F.T., Private Communication.
- [27] Wood, L.A., *Proc. Rubber Tech. Conf.*, London, 1938, 933-53; *Rubber Chem. Technol.*, 12, 130-62 (1939).
- [28] Wood, L.A., Bakkedahl, N., and Roth, F.L., *Ind. Eng. Chem.*, 34, 1291-3 (1942).
- [29] Yanko, J.A., *J. Polymer Sci.*, 3, 576-601 (1948).

本稿의 Original은 J.D. D'Ianni F.J. Naples and J.E. Field, *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 42, 95 No. 1 (1950) 임을 添言합니다.

## <TOPICS>

### 樹脂 Lens

plastic lens가 遮光效果나 安全性等の 觀點에서 그 存在가치가 높게 평가되고 있다. 반면에 문제점으로는 흡이생기기 쉽고 오염되기 쉬우며 lens의 成形에 手工을 要하여 大量生産에의 다소 難點등을 들 수 있다.

이러한 材質은 allyl·glycohol·carbonate 수지(CR-

39)를 사용하여 자동제어기구로 연속적 성형을 한다 物性으로는 對衝擊性은 보통 玻璃의 5倍以上으로 安全하며 自由로히 染色(yellow, blue, brown, smoke, pink, green 등)되는 특징도 있다.

日本 理研 lens工業에서는 月 20,000 다투를 생산 한다.

化學工業, 24(5), 635(1973)