

액상고무(Liquid Rubber)의 합성과 응용

김 윤 석
하 창 식
조 원 제

1. 서 론

전통적으로 에너지 집약형인 고무 가공 공정의 대체 방안으로서 액상 가공 공정은 큰 관심을 끌어왔다. 1~3) 본 총설은 보통의 저분자량의 액상 합성 고무에 대한 것으로 액상 고무가 되려면 어떤 화학 구조를 가져야하고 바람직한 물질을 얻기 위해서는 어떻게 합성해야 하며 액상고무가 고상의 고무로 변할 때의 경화의 화학적 성질, 제품의 물성 및 구조를 다루고자 한다.

액상 고분자들은 그 주쇄를 따라서 드문드문 위치한 어떤 관능기를 가진다는 사실 때문에 액상 고분자를 묘사하는데 “telechelic”이라는 용어가 사용된다. 4) 이것은 드문드문 떨어져 있는 집게 (distant claw)란 뜻의 그리이스어로 개개의 고분자에 대한 접두어로 붙는다. 이를테면 carboxy-telechelic polybutadiene 등과 같이 사용된다. 일반적으로 개개의 고분자 이름 내에 telechelic 대신 ‘terminated’를 사용하지만 ‘telechelic’은 관능기로서 말단을 이룬 고분자들에 대해서는 일반적인 용어가 되어왔다.

고분자량의 고상 고분자들에 대해서는 BR, 부산대학교 고분자공학과

NBR, IIR 등과 같은 약어가 많이 사용되지만 액상 고무에 대해서는 그런 약어가 사용되지 않는다. 그러나 본 총설에서는 편의상 다음과 같은 몇개의 약어를 사용하고자 한다.

- HTPB hydroxy-로 말단을 이룬 polybutadiene
- CTPB carboxyl-로 말단을 이룬 polybutadiene
- CTPIB carboxyl-로 말단을 이룬 polyisobutylene
- CTBN carboxyl-로 말단을 이룬 butadiene-acrylonitrile 공중합체
- MTBN mercaptan-으로 말단을 이룬 butadiene-acrylonitrile 공중합체
- ATBN amine-으로 말단을 이룬 butadiene-acrylonitrile 공중합체

카르복실산 기들은 액상 고무의 용어에서 일반적으로 ‘carboxyl’(종종 carboxy)과 같이 간단하게 불린다.

한편 액상 고분자로부터 고상형 고무로의 전환 과정을 묘사하기 위하여 경화(cure)라는 용어가 사용된다. 분자적으로 경화 과정들은 사슬의 확

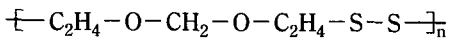
장(선형연쇄성장)과 가교(망상구조형성)가 될 듯하지만 일반적으로는 경화 과정에 내재한 복잡성 때문에 그러한 구분은 쉽지 않다. 따라서 망상구조는 경쟁적인 부가반응들이 가교를 일으키는 경우 말단이 이관능성인 액상 고분자가 반응에 관여할 때만 가능하다.

경화에 영향을 주는 성분들은 경화제(curing agent)라 불리며, 이관능성 시약은 액상 고무에 대한 경화제가 될 수 있다. 많은 경화제들의 공식적인 화학명칭은 복잡하기 때문에 자주 사용되는 경화제는 약어로 나타낼 것이다. 액상 고무의 경화반응에 대한 내용은 다음에 소개할 것이다.

2. 액상 고무에 대한 역사적인 배경

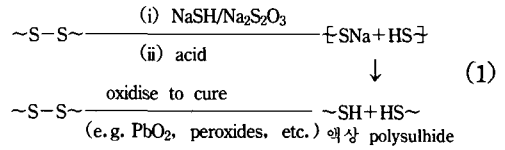
액상 고무들은 결코 새로운 것은 아니다. 비록 상업적으로는 중요한 액상 고무들이더라도 반드시 블록공중합체를 형성하는 것은 아니므로 이후의 자세한 논의에서 제외될 수 있는 물질들에 대해 제한적이거나 참고가 되도록 하기 위해 역사적인 배경을 생각해 보는 것이 좋을 듯하다. 이러한 것들 중에는 액상 polysulphide와 silicon 고무가 있다.

액상 polysulphide 고무는 1942년 미국에서 제조된 최초의 합성고무인 고상 polysulphide 탄성체에서 그 근원을 찾을 수 있다.⁵⁾ 현재 액상과 고상 polysulphide는 diethyleneformal disulphide (I) type의 일반적인 고분자이다.



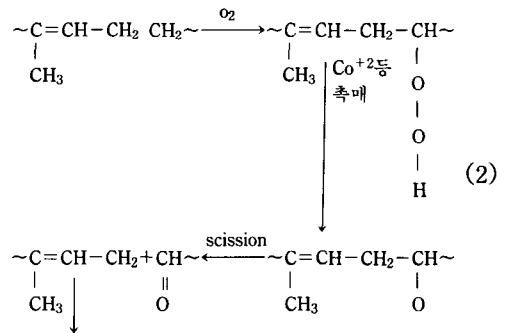
(I)

액상으로서 mercaptan으로 말단기를 이룬 이런 polysulphide들이 첫번째의 상업적인 telechelic 액상 고무였다. 그들은 고상 polysulphide의 환원에 의해 분해되어 얻어지고 산화에 의해 경화된다.



이 경화된 물질은 전구체적인 고상 탄성체의 구조와 유사한 구조를 가져야하며 이런 이유에서 이 물질은 블록공중합체가 아니다. Polysulphide는 내후성과 내용매성이 좋은 특징을 가지고 있기 때문에 액상 polysulphide는 최근 다시 주목을 받고 있다.

비록 액상으로서 polysulphide가 가장 먼저 만들어진 합성 고분자이지만 어떤 합성 고분자보다 앞선 한가지 관련된 액상 고분자가 있다. 이것은 천연고무에서 나온 올리고머인데 때때로 단순히 액상 고분자라고 불려지기도 한다.⁶⁾ 그 생산과정이 순전히 해중합된(depolymerized)것은 아니지만 일반적으로 해중합된 액상고무로 불려진다.^{7,8)}



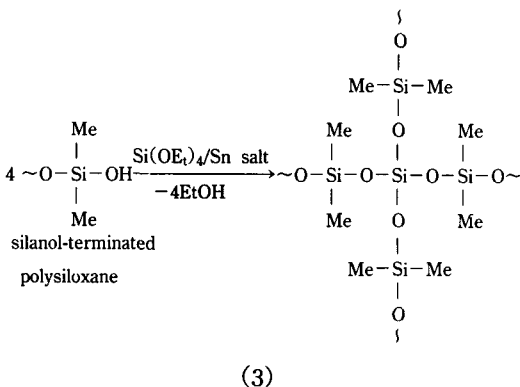
공명으로 안정화 된 radical의 반응
(e.g. +O₂, etc)

해중합된 천연고무는 1923년 미국에서 상업적으로 이용되도록 만들어졌다. 반면 합성에 의한 액상 polybutadiene은 1925년 독일에서 처음 만들어졌다. Diene 고분자들은 불포화 상태의 주쇄를 가지며 이것은 연소에 이용될 수 있는 에너지를 증가시키는 특징이 있다. 액상 고분자의 발전은 California 기술연구소의 Jet 추진 실험실에서 고상 추진기를 갖춘 로켓에 대한 탄성체적인

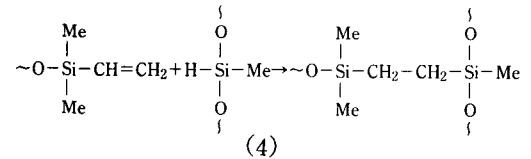
결합 물질의 필요성에서(1944년에서 1945년까지) 시작되었다. 주요 고분자 제조 회사들은 1950년대 초부터 액상 polybutadiene의 생산과 그 응용적인 면에서의 가능성에 대해 조사를 시작했으나 최초의 telechelic한 고분자는 1966년에야 등장했다.

탄성체적인 polyurethane은 세계대전후 크게 발전하는 항목이 되었는데 이것은 또한 고상 추진 결합기로서 가치를 인정받은 최초의 물질이었다. Polyurethane에 대한 초기 연구는 미국과 유럽에서 1930년대에 축합 중합에 대한 당시의 관심으로 시작되었다.

Polyurethane은 뛰어난 기계적 성질을 가진 것으로 평가되지만(예 ; 인열, 마모저항) 고온과 전기에 대한 저항성에 대한 관심은 실리콘 고무의 발전을 촉진시켰다. 사실, 액상 경화 실리콘 고분자의 발전은 어느 정도 최근의 일이며 1950년대 중반부터 그 기술이 발전하기 시작했다. 이것이 1970년대 Watt에 의해 재고찰되어 소위 실온가황(RTV)실리콘을 만들어 냈다.⁹⁾ 그러한 액상 polysiloxane의 경화반응은 본래의 중합을 확장시킨 것으로 간주되며 이 중합은 물의 농도와 적당한 촉매의 선택에 주의를 기울임으로써 중간정도 분자량의 중합체를 만들어 낸다. 경화 반응은 좀더 많은 siloxane의 결합을 만들고, 따라서 생성되는 고분자는 블록공중합체가 아니다. 가교는 소위 말하는 투팩(two-pack) RTV계(식(3))에서 다관능성 시약의 도입으로 만들어질 수 있다.



블록공중합체라는 맥락에서 고온가황(HTV) 액상 실리콘 고무에 있어서의 흥미로운 발전은 최근의 일이다. 이것들은 외관상 부가반응에 의한 경화에 의존한다. 예를 들면 hydrosilylation에 의한 경화는 고분자 주쇄에 ethylene 단위를 도입한다(식(4)).



180~230°C에서 경화되는 이들 두 부분의 배합물은 대기온도에서 상당히 안정하여 ‘pot life’가 수일이 된다. 이러한 용이한 취급과 빠른 경화 속도(수초단위)로 HTV 액상 실리콘은 특수 고무의 응용이라는 측면에서 많은 관심을 끌고 있다.

액상 실리콘 고무에서의 이런 발전들과 병행해서 telechelic polyisobutylene에 대한 관심이 다시 일어났다. 1970년에 시작된 관련 서적의 출판은 현재 많이 확대되었고 중합 반응기구와 그 제어에 관한 연구결과도 계속해서 발표되고 있다.¹⁰⁾

3. 원료물질

3.1 Telechelic 액상 고분자들의 제조

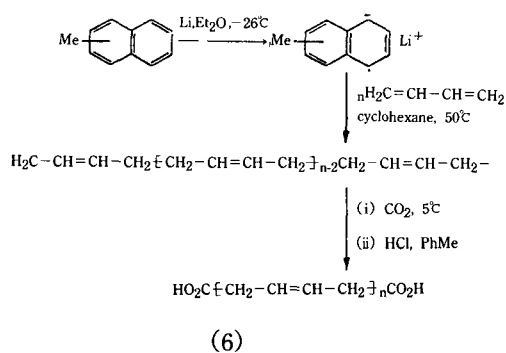
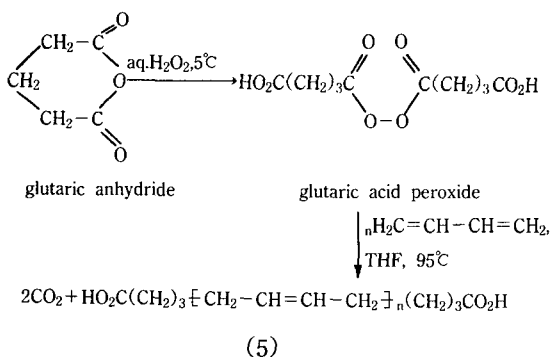
적당한 말단기를 가진 저분자량 액상 고분자들의 제조가 광범위하게 재고되어 왔다. 예를 들면 특히 French는 주목할 만한 논문과 특허들을 1968년까지 발표해 왔으며¹⁾ 또한 Athey¹⁰⁾와 Cooper¹¹⁾는 오늘날까지도 이러한 내용들을 제시하고 있다. 이러한 문헌들은 상업적으로 이용 가능한 고분자에 대한 정보를 제공해 주었고 Sheard¹²⁾에 의한 좀더 깊은 검토는 1972년 상업적인 위치를 확보하는데까지 도달했다.

그러면 여기서 분자량을 제한하는 것과 관능화하는데 대한 접근법을 개략적으로 살펴 보는 것이 좋을 듯 하다.

3.1.1 Telechelic diene 고분자

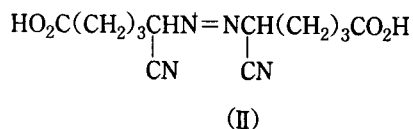
최초의 telechelic 액상 고분자에 대해 발표된 논문들은 polybutadiene에 관한 것들이었다. 그후 그러한 계들에 대한 많은 논문이 발표되어 왔으며 다양한 합성 방법이 적용되어 왔다. ; Carboxylic acid를 말단기로 가지고(식(5)과 식(6)) 있는 액상 polybutadiene을 만드는데 radical과 이온법이 사용되어져 왔다.¹⁾

이런 경우 관능성을 가진 말단기들은 개시 단계에서 유도되고, 연쇄 중지를 일으키는 부반응(예를 들면, 연쇄이동)은 바람직한 이관능성 물질이 얻어질 때만 피할 수 있다.

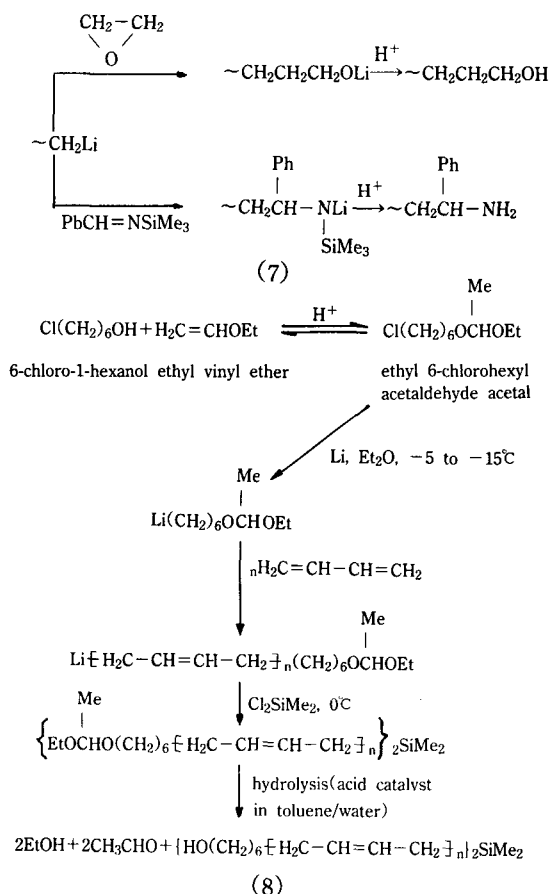


예를 들면 free radical 중합에서는 저분자량의 고분자를 얻기 위해 용액법이 선호된다. 그렇지만 그러한 제법은 낮은 연쇄 이동율의 용매에서 행해져야 한다(예 ; benzene, *t*-butanol, dioxane, THF). 생성물의 분자량은 개시제의 농도에 절대적으로 의존하고, 상업적인 제조 과정에서는 정해진 량의 개시제가 주입된다.

Telechelic polydiene의 합성에서는 적당히 관능성을 띠는 radical 개시제들이 사용되어 왔다. 4,4'-azobis(4-cyanovaleric acid)(II)를 사용하여 carboxylic acid로 말단을 이룬 polybutadiene을 합성한 것이 그 대표적인 예이다.



Anionic diene 중합은 특히 분자량을 잘 조절할 수 있으며, 식(6)에 이미 나타내어졌던 CTPB의 합성에서 원하는 관능기는 정지과정에서 도입되었다. Amino 말단, polydiene(식(7)), hydroxy 말단(식(8)) 등에도 똑같은 방법을 사용할 수 있다.



이런 방법들은 'tristar' polybutadiene의 생산으로 확대될 수 있으며 trichloromethylsilane과 결합하여 amino기 말단의 고분자들을 만들 수 있다.³⁾

실제로 다양한 telechelic diene중합체들이 상

업적으로 이용되어 왔거나 이용되고 있다. 최근에 열개정도의 생성물이 이용될 수 있다는 보고가 있었다. 현재 시판중인 몇몇 종류들을 표 1에 나타내었다.

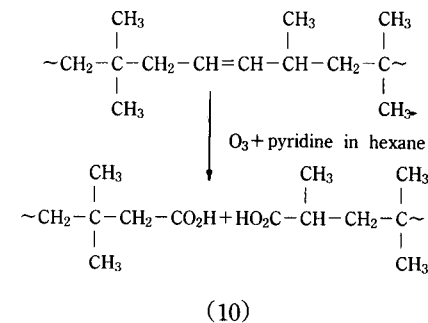
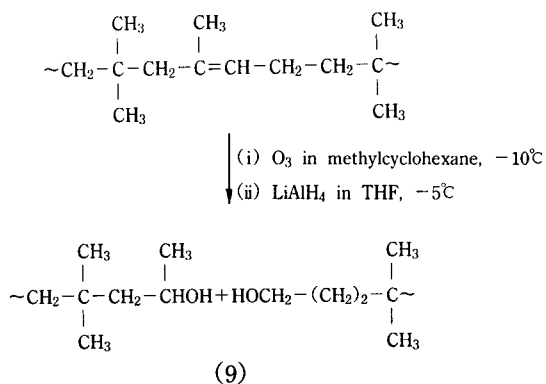
표 1. 몇가지 상업적으로 이용 가능한 telechelic액상 diene고분자

	상 품 명			
	HC polymer	Polybd	Hycar	Hycar
	434	R-45 HT	1300×13	1300×16
고분자의 형태	CTPB	HTPB	CTBN	ATBN
단량체의 함량	-	-	26%	16%
			acrylonitrile	acrylonitrile
개략적인 관능기의 당량	1800	1200	1750	900
점도(poise)	250 at 25°C	50 at 30°C	5700 at 27°C	2350 at 27°C
제조회사	Thiokol	Cornelius	B. F. Goodrich	Chemical UK
	Chemical Ltd.	Chemical Co.		
가격/톤	£ 42000	£ 2500	£ 3500	£ 3500

3.1.2 Telechelic polyisobutylene

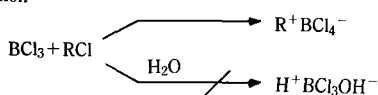
Telechelic diene 고분자들은 많은 제조회사에서 상업적으로 이용되어 왔지만 isobutylene의 경우는 하나의 상업적인 회사에서 양적으로만 발전해 왔다.¹³⁾ Isobutylene(2-methylpropene)은 고온과 산화에 대해 안정하며 낮은 기체 투과성으로 잘 알려진 탄화수소계 고무인 butyl고무의 주요 단량체이다. 비록 고상 고무들이 다년간 기존의 상업적인 생산품이 되어 왔지만 isobutylene을 telechelic한 액상 생성물이 되도록 제어하는 중합은 최근 특히 1980년대에 발달했다. Butyl 고무자체를 사용하는 경우에서 초기의 실험들은 합성의 전구체로 고상고무를 사용하였다. 상업적인 butyl고무들은 isobutylene과 isoprene(1~3%)의 공중합체이고 작은 diene 단량체는 연쇄의 절단과 유도체를 형성할 수 있는 자리를 제공할 수 있다(식(9)).

또한 isobutylene과 piperylene(4%)의 공중합체가 친핵성시약의 존재하에서 오존과 함께 유도되어 사용되어 왔다(식(10)).



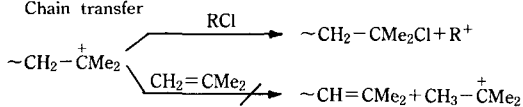
이 두가지 접근법은 모두 경쟁반응에 의해 원하는 물질로의 전환이 제한되어 크게 성공적이지 못했다. 그러나 특이한 개시, 성장, 정지 반응을 할 수 있는 제어된 양이온 중합을 이용한 더 구체적인 합성법들이 Akron에 있는 Institute of polymer science에서 Kennedy와 그 동료들에 의해 고안되었다.¹⁴⁾ 이러한 널리 이용되는 개시제는 protic 불순물들(예, 물의 잔재 등)에 의해 동시개시를 받지 않는 것들이다. 그러나 바람직하지 않은 연쇄 이동 반응은 고의적으로 도입된 고반응성의 연쇄 이동제에 의해 제한될 수 있다(식(11)과 식(12)).

Initiation



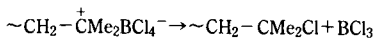
(11)

Chain transfer



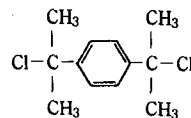
(12)

정지반응은 주로 이온쌍들의 충돌에 의한 것으로 counter-ion을 잘 선택함으로써 가능하게 될 수 있다(식(13)).

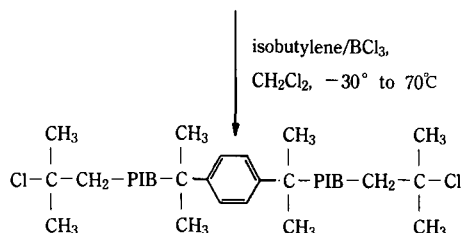


(13)

따라서 공개시제인 RCl이 실제로 적당한 활성을 가진 이염소(dichloride)일 경우 말단이 할로겐화된 고분자가 만들어질 것이다. Kennedy는 그러한 다관능성 개시제와 연쇄이동제를 'inifers'로 이름지었고, α , ω -dichloropolyisobutylene의 제조 공정을 식(14)으로 나타내었다.



1,4-bis(1-chloro-1-methylethyl)benzene, an 'inifer'



(14)

Kennedy는 inifer들을 binifer나 trinifer등으로 말함으로써 서로 다른 inifer간을 구별할 수 있는 구체적인 명명법을 제안하기도 했다.

지금까지 합성되었던 말단기들을 표 2에 나타내었다.

표 2. Telechelic polyisobutylene에 대한 몇가지 관능성 말단기

End group	Reagent
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \sim\text{C} \quad \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
$\sim\text{CH}-\text{CH}_2-\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$ CH ₃	HS(CH ₂) _n CO ₂ H
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \sim\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CO}_2\text{H}$
$\sim\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CN}$ CH ₃	CH ₂ =CHCN
$\sim\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2$ CH ₃	(i) ArSO ₂ Cl (ii) KOC ₂ H ₄ NH ₂

3.2 Telechelic 액상 고분자의 특성

3.2.1 관능성 말단기의 성질

Telechelic 액상 고분자들의 관능성 말단기들은 그들의 화학적인 반응성에 의해 식별될 수 있고 이러한 특성들은 사용된 방법들이 정량적인 전환율을 얻는다고 가정할 때 관능기의 농도를 측정하는데 사용되어질 수 있다. 그러한 기술들에는 polybutadiene에 결합된 수산기들에 대한 acetyl화과 polyisobutylene에 붙어 있는 수산기의 urethane의 생성등이 있다. Carboxylic acid에 대해서는 pyridine이나 acetyl alcohol/toluene에서의 산 염기 적정이 사용되어 진다. 분광학적인 방법들은 반응에 앞선 유도 반응없이 말단기의 분석에 사용되어질 수 있다.

예를들면 말단기 특성을 결정하기 위해 사용된 고분해능의 NMR 분광자료가 표 3에 나타나 있다.

표 3. HTPB에 있는 말단기들의 화학적인 전이

Chain end	Resonance	Chemical shift, δ (ppm)
$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2 \quad \text{CH}_2\sim \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad / \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	2 bands	4.05, 4.03
$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2 \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad / \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{CH}_2\sim \end{array}$	2 bands	3.94, 3.93
$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2-\text{CH}\sim \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	2 bands	3.42, 3.40

CTPB와 CTBN 같은 carboxyl-로 말단을 이룬 고분자에서 말단기의 성질은 IR 분광법을 사용하면 된다.

3.2.2 관능기의 분포

주어진 관능기의 성질에 대한 정보는 위와 같이 다양한 기법을 통해 접근이 가능한 반면 그러한 기들의 분포에 대한 정보는 쉽게 이용되질 않는다. 그렇지만 관능기들의 자리에서 반응에 의해

적당한 망상구조가 만들어지는 경우 분자상에서 그러한 관능기들의 수와 주쇄 위의 그들의 위치는 상당히 중요하다. 소위 관능성은 분자량을 당량으로 나눔으로써 얻어질 수 있다. 그러나 이것은 고분자계에서 분자당 결정될 수 있는 관능기들의 평균수이다. 그러한 평균들은 관능기의 분포를 나타내지는 못하고 부반응이 예상했던 것보다 높거나 낮은 관능성의 물질을 만들 때 실제로 잘못 판단할 수도 있다.

관능기의 분포에 대해 자세한 정보를 얻기 위한 가장 일반적인 접근법은 먼저 중합체를 분리하고 분리된 중합체에 대해 측정을 실시해 관능성에 대한 다양한 정보들을 UV 분광기와 미분 굴절계로 이루어진 이중 검출계를 갖춘 크로마토그래피를 사용하여 GPC 유출물에 대한 직접적인 측정으로 연속적으로 관능성을 알아내는 것이다. 그렇지만 그러한 기술의 응용은 색을 띠는 말단기를 가진 고분자에 한정된다. 따라서 수산기로 말단을 이룬 고분자는 크로마토그래피 전에 유도체를 형성하여야 한다.

고분자를 분리하는 또 다른 방법은 극성에 의한 것인데 이러한 경우 column이나 thin-layer chromatography를 사용한다. 수산기와 carboxyl기로 말단을 이룬 polyurethane은 silica gel로 부터의 유출로 분석되어진다. Law의 연구¹⁵⁾는 비록 시간이 걸리기는 하지만 가장 자세한 분석 방법이다. 극성이 증가하는 순서에 따라 단일 용매 또는 혼합 용매로 단계적으로 유출시키는 방법을 사용하여 서로 다르게 모아진 부분들의(전형적으로 각 고분자 시료에 대해 16~18) \bar{M}_n 과 당량을 개별적으로 분석할 수 있다. 얻어진 자료에 대한 보다 나은 조작에 있어서의 핵심은 얻어진 각각의 부분들이 오직 이관능성 고분자만을 포함하고 있다는 가정이었다.(예 평균관능성이 0.85인 부분은 15% 비관능성과 85% 일관능성의 혼합물으로써 얻어진다.) 얻어진 부분들의 GPC 분석과 함께 사용되어질 때 이러한 방법에 의한 각각의 관능기 형태에 대한 분자량 분포는 계산이 가능하다. 상업적인 CTPB($\bar{M}_n=4,340$; 당량=1,900; $f_n=2.3$)에 대해 이러한 방법으로 얻어진

표 4. HC-434에 대해 계산된 관능기의 분포 (Thiokol Corp.)

관능성	중량 %	측정된 \bar{M}_n
0	0	-
1	7	4000
2	59	4500
3	32	3900
4	0	-

결과들이 표 4에 주어져 있다.

3.2.3 고분자의 미세 구조

Diene 중합체의 경우 주쇄의 미세 구조는 전

체적인 성질에 커다란 영향을 미칠 수 있으며 중합조건에 심하게 의존한다. 그렇지만 telechelic diene 중합체의 경우 반응 조건의 선택이 특정한 관능성의 물질을 얻기 위해 필요에 따라 제한될 수 있고 제한된 미세 구조만이 얻어진다. 여기에는 배위 중합(coordination polymerization)에 의해 만들어진 고탄성 고상 고무들의 cis- 유사체는 포함되지 않는다.

구조 분석은 편의상 IR이나 NMR에 의해 행해지며 telechelic 액상 diene 중합체의 상업적인 것과 연구 목적의 것들이 특성화 될 수 있다. 몇가지 전형적인 결과들이 표 5에 있다.

표 5. 몇가지 telechelic액상 polybutadiene의 미세구조

고분자의 형태	제조원	Cis-1,4 (%)	Trans-1,4 (%)	1,2- (%)	Ref.
CTPB	Phillips	34	39	27	6
CTPB	Thiokol	18	55	27	16
HTPB	ARCO	20	60	20	17
HTPB	Silane-coupled	16~20	27~30	45~54	18

여기서 1,4-중합체의 형성을 증진시키기 위해 많은 노력들이 행해져 왔으며 이러한 생성물의 미세 구조에 개시제와 용매가 미치는 영향이 보고되기도 하였다.

3.3 경 화 제

경화제란 블록공중합체의 공단량체로 간주될 수 있다. 이들은 적당한 반응성과 관능성의 저분자량의 물질이다. 짜여진 배합비에 따라 혼합하고 조작하는데 있어서의 용이성을 위해 경화제는 대개 저점도의 액체이다. 그렇지만 telechelic 중합체에 대한 경화제들은 가끔 독성과 함께 높은 화학적 반응성을 가진 종들이며 적당한 경화제의 선택은 화학적인 기능을 필요로 하는 조작에서의 용이성과 안전성 때문에 잘 선택해야 한다.

방향족이나 지방족 isocyanates는 수산기를 말단으로 가진 중합체의 경화에 사용되어 왔으며 diphenyl methane-4,4'-diisocyanate(MDI), 중합

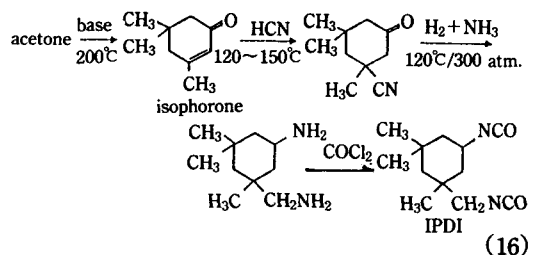
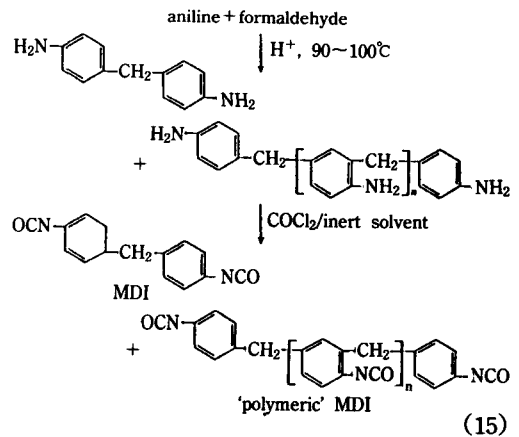
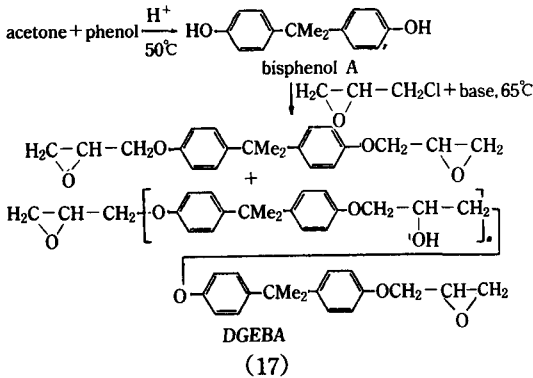
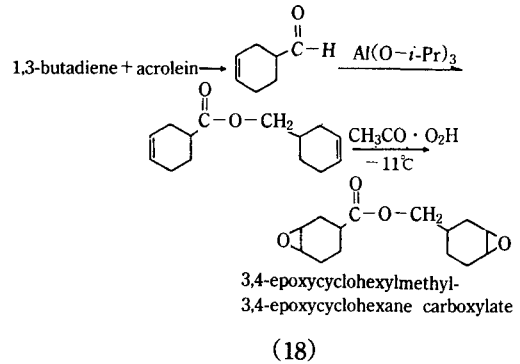


표 6. Telechelic 고분자의 중합에 사용되는 isocyanate의 성질

	TDI (20/80)	MDI	Polymeric MDI	IPDI
녹는점(°C)	<14	38	<10	- 60
점도(cps)	3	-	200~300	15
증기압(mbar)	0.03 at 25°C	-	<10 ⁻⁴	0.0004 at 20°C
당량	87	125	135~140	111

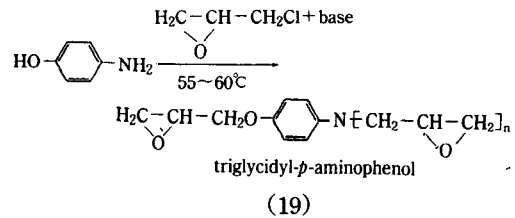
diphenyl methane-4,4'-diisocyanate(MDI), 중합체적인 MDI와 isophorone diisocyanate(IPDI)(식(16) 참조)는 많이 사용되는 예들이다. 이들 물질의 구조와 합성화학은 식(15)와 식(16)에 요약되어 있으며 몇가지 성질들은 표 6에 나타나 있다.

Toluene diisocyanate(TDI) (80% 2,4-와 20%의 2,6-이성체의 혼합물이 일반적으로 이용)가 HTPB와 함께 연구 개발에 사용되어 왔으나 너무 휘발성이 강한 것으로 생각되어지고 있다. 순수한 MDI는 고상이지만 소위 말하는 중합체 형태의 MDI는 보통 2.1에서 2.8 사이의 평균 관능성을 가지는 액상으로써 다루는데 있어서 용이성을 가지고 있다.



Epoxy 화합물들은 amine과 carboxyl 말단기를 가지는 중합체에 대한 경화제로써 사용되어진다. 그러한 예들은 이관능성 epichlorohydrin 축합물(식(17)), cycloaliphatic bis-epoxide(식(18)), triglycidyl-p-aminophenol과 같은 관능성 epoxy 화합물(식(19))을 포함한다.

Bisphenol A로 부터의 diglycidyl ether에 대한 경우와 마찬가지로 몇가지 이용 가능한 물질들은



혼합물으로써 식별될 것이다(식(17)). 가장 낮은 분자량의 첨가물(n=0; 분자량=170)은 저융점의 고상이며 이 생성물에 많이 포함되어 있는 수지들은 저장중에 결정화되기 쉽다. Isocyanate 경화제와 마찬가지로 저점도 액상 경화제가 많이 사용되어지고 몇몇 상업적인 생산물이 표 7에 요약되어 있다. 상업적인 이름들과 이 수지들의 다양한 제조원에 대한 개략적인 목록과 함께 관련된 위험물의 안전한 조작을 위한 방법들이 발표되어 왔다.

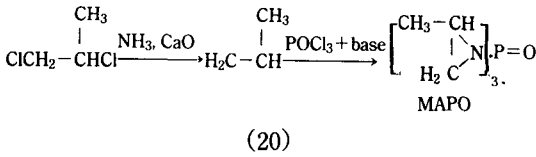
Tris-[1-(2-methyl)aziridinyl]phosphine oxide(MAPO)와 같은 azoridine이 carboxyl기를 말단으로 가지는 중합체들의 경화제로 사용되어 왔다(식(20)). 그러나 cyclic imine의 높은 독성은 최근 그 이용을 줄이는 요소가 되어 왔다.

표 7. Carboxylic-telechelic 고분자에 대한 몇가지 경화제

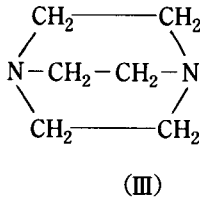
형태	DGEBA	DEGBA	Cycloaliphatic ^a	삼관능성 ^b
상품명	Epcote 828	DER 330	ERL 4221	Aridite 0500
점도(cps)	9000~14000	7000~10000	350~450	1500~5000
당량	182~194	177~188	131~143	105~115

^a 3,4-Epicyclohexylmethyl-3,4-epicyclohexane carboxylate(식(18))

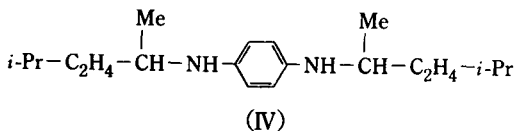
^b Triglycidyl-*p*-aminophenol(식(19))



잘 알려진 polyurethane 촉매 1,4-diaza[2,2,2] bicyclooctane, DABCO(III)과 같은 이- 혹은 다중 관능성 amino 화합물과 같은 MAPO는 브롬으로 말단이 이루어진 polybutadiene에 대한 경화제로써 사용될 수 있다.



이런 경화제의 사용 범위는 불확실하며 일정한 영역에서만 한정적으로 발전을 해 왔다. 그럼에도 불구하고 많은 익숙한 화학 약품들이 telechelic액상 고무에 대한 경화제들로 인식되어져 왔다. Metal dioxide와 유기 peroxide(mercaptan 말단 중합체에 대해) 그리고 중합체의 반 열화제로 인정받을 수도 있는 *p*-phenylenediamine 유도체(IV)나 triphenyl phosphite(HTPH 경화에 대해)와 같은 종들이 여기에 속한다.



4. 가공기술과 응용

4.1 강화와 섬유화

경화된 액상 고무에서의 유용한 성질의 개선은 carbonblack 강화로 얻어지며 신장률은 줄지 않고, 인장강도와 탄성율에서의 증가가 특징적으로 얻어질 수 있다. 백색 충전제의 사용이 액상고무 강화에 검토되어져 왔으며 HTPB에서 비교된 백색 충전제의 16개의 다른 형태중 silica와 calcium silicate는 가장 높은 강화 성질을 보여주지만 많은 calcium carbonate는 낮은 강화 성질을 보여 준다. Isocyanate경화에 관여할 수 있는 충전제로 처리되면(예, H₂NC₂H₄NHC₂H₄OH) 거친 calcium carbonate로써도 강도와 탄성율에서의 증가가 있었으나 개개의 충전제나 첨가물의 기여는 다를 것으로 생각된다. 고강화의 이점이 가공중에 반드시 반영되지는 않는다. 예를 들면, 작은 입자의 silica와 calcium silicate는 isocyanate 경화를 지연시킬 수 있으나 잘 분산되어 있는 carbon black은 액상 polybutadiene을 딱딱한 paste상으로 변형시킨다. 그렇지만 그러한 black 강화 화합물은 높은 전단 속도나 고온에서 pseudoplastic이 되어 쉽게 흐른다. 그리고 고온 화합물에 대해 요구되는 20000 lb/in²와 비교하여 500~700 lb/in² 정도의 노즐의 압력에서 화합물을 사출성형이 가능하도록 할 수 있다. 연속으로 충전제를 액상 고무속으로 분산시키는데 대한 전용 혼합기가 보고되어 왔지만 가장 일반적인 방법은 세가닥 roll을 가진 mill을 사용하는 것이다.

아직은 액상 고무 제품들이 상업적으로 발달한 것은 없으며 아마도 이러한 제들은 생성물의 성

능이나 가공에 특별한 도움을 제공하지 못하는 것으로 생각된다. 이런 맥락에서 고무상 coating이나 mould화된 물질들은 spray나 회전 주형성형으로 쉽게 얻어질 수 있다.

4.2 응용

액상 고무 경화의 생성물은 이들이 주쇄를 따라서 일정한 간격으로 극성기를 포함하기 때문에 전통적인 고상 고무와 화학적으로는 같지 않다. 그러한 기들의 존재는 hysteresis에 영향을 주며 이런 점에서 액상고무의 경화는 전통적인 diene 고무보다는 polyether-와 polyester-urethane에 비교되는 생성물을 얻을 수 있다. 실제로 수소 결합을 할 수 있는 액상 고무의 생성은(예 hydroxyl/isocyanate 혹은 carboxyl/epoxide 경화에서와 같은) 반복되는 응력에 대해 상당한 열축적현상을 보여준다. 그러한 나쁜 성능은 화학적인 혹은 동력학적인 성질이 요구되는 타이어 같은 곳에는 사용될 수 없게 만들었다.

적당한 설계에 의하여 열이 발생하는 문제점을 상쇄하도록 높은 수준의 성질들이 이용되어질 수 있는 polyether-와 polyester-urethane에는 위의 제한이 반드시 따르지 않는다. 실제로 몇몇 제조 회사들에 의해 행해져온 승객용 polyurethane 타이어에 대한 실험은 주형 탄성체에 대한 전망이 될 수 있다고 생각된다. : 1960년대 Goodyear,¹⁹⁾ 1970년대 Firestone²⁰⁾과 최근 Polyair²¹⁾가 주목할 만하다. 그러한 생성물들은(다른 전통적인 것들과 같이) 구조적인 발전의 결과로써 점점 복잡하게 되어지고 있으며 여기에는 섬유 cord와, 타이어의 sidewall과 tread에 쓰이는 특수한 목적의 배합물이 포함되어 있다. 이러한 발전들의 전체적인 형태는 세심하게 수행되고 있으나 미래에 대한 전망은 확실하지 않다.²²⁾ 액상 고무가 성능적인 측면에서, 요구되는 응용 부분으로부터 분명히 제외된 반면 일반적인 고무 제품과 같은 다른 응용에서 보이지 않는 것은 경제적인 이유에서이다.²³⁾ 액상 고무들은 약간 비싼 최종 생성물이 특별한 응용에 사용될 수 있도록 한다. 그러한 응용에 사용될 수 있는 성

질들은 탄화수소의 소수성과 불포화와 관련된 유용한 연소 성질을 포함한다. 따라서 HTPB와 HTPIB에서 유도된 polyurethane은 가수분해에 대한 저항과 낮은 흡습성을 보여준다. 그러한 성질들은 coating, 봉합제, capsule제로써 응용되고 있으며 이러한 응용면에서 다양한 액상 고무들을 만날 수 있다. 캡슐화된 전기적 부품들과 같은 작은 것에서부터 영국 Thames강의 장벽에서 공공시설 터널에 대한 수중 봉합제와 같은 커다란 부분에까지 응용이 된다.

유용한 연소성과 유연성을 가지는 주형이 가능한 계들은 로켓추진에서 유용하며 추진기의 부착장치나 로켓-liner²⁴⁾에 사용하기 위한 액상 diene고무의 발전에 대해서는 많은 정보들이 알려져 있다. 추진기는 구조적인 강도를 가지지 않은 연소 가능하고 산화하는 분말의 기계적인 혼합이기 때문에 소위 말하는 복합체 추진기들은 탄성체적인 결합이 요구된다. Diene-고무 결합체들은 추진기용 고무 배합물의 16%(무게비)까지를 포함하며 사용시 높은 연소가를 제공하는 반면 저장온도나 습도에는 무관한 유용한 성질을 지닌다. : 내충격성이나 가공기법들²⁵⁾도 많이 연구되어 왔다.

액상 고무들은 아스팔트 지붕용 박막 등의 용도에서부터 유연성을 추가하는 재료¹²⁾에까지 사용되어 질 수 있으며 경화된 epoxy, polyester나 페놀수지 등의 파괴 저항을 증가시키는데도 사용된다. 게다가 CTPB나 CTPIB가 epoxy를 만드는데 사용되어졌을 때 습윤 접착 강도가 증가될 수 있으며,²⁶⁾ 그 잇점은 두드러진다. : 예를들면 단지 CTBN 5pph를 epoxy를 만드는데 사용했을 때 충격강도가 15배 증가한다. 그러한 역할들에서 이러한 telechelic 액상 고분자들은 탄성체로 인식되기 어려운 제품에서 고가치의 첨가물으로써 간주될 수 있다.

5. 결론

고상과 구분되는 액상 고무의 저점도는 그들을 선택하는데 있어서 중요한 성질이 된다. 그렇지

만 초기의 예상과는 달리 그러한 잇점들은 기존의 에너지 집중식의 제조기법에는 큰 영향을 미치지 못하였다. 가격과 생성물의 성능측면이 전통적인 고무시장에서 액상고무를 제외시킨 이유였으며 일반적인 분자의 특징에도 불구하고 액상 고무와 고상 고무와의 차이는 효과적인 상용성(compatibility)을 배제하도록 만들었다. 그러나 이상에서 설명한 액상 고무의 종류, 제법, 경화 및 응용에 대한 내용을 잘 살펴보면 그 활용 가능성은 상당히 크다고 보여진다.

참 고 문 헌

1. D. M. French, *Rubber Chem. Technol.*, **42**, 71(1969).
2. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomer", Applied Science Publishs, London, 1982.
3. D. N. Schulz, J. C. Senda and B. G. Willoughby, in 'Anionic Polymerization Kinetics, Mechanism and Synthesis', ed. J. E. McGrath, *Am. Chem. Soc. Symposium Ser.*, **166**, 427(1981).
4. C. A. Ureneck, H. L. Hsieh and O. G. Buck, *J. Polym. Sci.*, **46**, 535(1960).
5. E. R. Betozzi, *Rubber Chem. Technol.*, **41**, 144 (1968).
6. C. Speight, *Rubber Develop.*, **8**, 18(1955).
7. H. P. Stevenes and N. Heaton, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **9**, 247(1933).
8. J. L. Morand, *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 373 (1977).
9. J. A. C. Watt, *Chem. Brit.*, **6**, 519(1970).
10. R. D. Jr. Athey., *Prog. Org. Coatings*, **7**, 289 (1979); *J. Coatings Technol.*, **54**(690), 47 (1982).
11. W. Cooper, "In Developments in Polymerization"-1. ed. R. N. Haward, Applied Science publisher, London, 1979, Chapter 3.
12. ACRO Chemical Co. Division of Atlantic Richfield Co., Philadelphia, PA, USA, manufacturer's and supplier's data. UK Agent, Cornelius Chemical Co., London.
13. Akron Cationic Polymer Development Corp., Akron, OH, USA, manufacturer's data.
14. J. P. Kneedy, *Rubber. Chem. Technol.*, **56**, 639 (1983).
15. R. D. Law, *J. Polym. Sci.*, Pt. A-1, **9**, 589 (1971).
16. R. F. Hoffman and R. H. Gobran, *102 Meeting, Am. Chem. Soc., Div. Rubber Chem., Cincinnati, Oct. 1972*, Paper 18.
17. J. A. Verdol, P. W. Ryan D. J. Carrow and K. L. Kuncl, *Rubber Age*, **98**(7), 57(1966).
18. D. N. Schulz, A. F. Halasa and A. E. Oberster, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 153 (1974).
19. Anon., "Gooder News", Spring 1963, p. 9.
20. G. Alliger, W. A. Smith and F. M. Smith, *Rubber World*, **164**(3), 51(1971).
21. F. G. Faxe, *Plastics Rubber Int.*, **5**, 105(1980).
22. S. Marshall, *Eur. Rubber J.*, **164**(7), 38(1982).
23. T. J. Diniel, A. Needhem and J. R. Ryne, *100th meeting, Am. Chem. Soc., Div. Rubber Chem., Cleveland, OH, October 1971*, Paper 36.
24. Thiokol Corp., Trenyon, NJ, USA, Manufacturer's and Supplier's Data. UK Agent, Thiokol Chemicals Lit, Conventry.
25. K. Klager and J. M. Wrightson, in "Mechanics and Chemistry of Solid Propellants", eds A. C. Erigen, H. Liebowitz, S. L. Koh and J. M. Crowley, Pergamon, Oxford, 1967.
26. R. Slysh, in "Epoxy Resign", ed. H. Lee, *Am. Chem. Soc. Advanc. Chem. Ser.*, **92**, 108(1970).