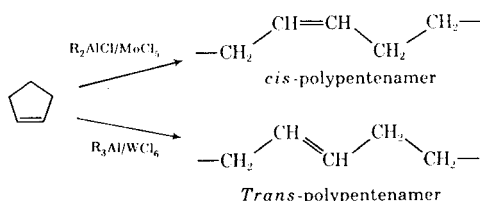


고리확장 중합에 의하여 만드는 고무 “Trans-Polypentenamer(TPR)”

Cyclopentene을 고리확장 중합(ring expansion polymerization)하여 새로운 고무를 만드는 것이 처음 알려진 것은 1964년 Dall' Asta등에 의해서였다. 이 고무가 많은 흥미를 끌게 된 것은 불성 자체가 큰 관심거리이기도 하지만 중합에 얹혀 있는 멋진 반응 기구 때문이기도 하다.



중합에 의해 얻을 수 있는 두 기하이성질체 중 trans-polypentenamer(TPR)가 보다 좋은 성질을 복합적으로 가지고 있기 때문에 좀더 관심을 끄는 물질이다. 이것은 낮은 유리전이온도(T_g)를 가지며 연신했을 때 결정성이 좋다. 따라서 이것은 성형성이 좋고 경화된(cured) 상태에서는 잘튀고(high resilience), hysteresis가 적으며 탁월한 내마모성을 갖기 때문에 타이어의 재료로서 가능성이 있다.

중합반응을 연구하면서 밝혀진 많은 사실들이 있지만 그중에서 가장 중요한 것은 탄소와 탄소의 이중결합이 끊어지면서 중합한다는 것이다. 이것은 olefin의 교환반응(methathesis)의 특별한 경우이다.

원 료

Cyclopentene은 cyclopentadiene(CPD)으로부터 얻는다. 이것은 ethylene 제조 과정에서 naphtha나 heavy gas oil을 분해할때 부산물로서 상업적 가치가

있을 정도로 얻어진다. 탄소 수가 5인 C_5 부산물 중에는 hydrocarbon이 26%로 가장 많고 olefin과 isoprene, CPD가 각각 15% 씩이며 그외 pentadiene이 12%, 탄소수가 5이하인 가벼운 탄화수소가 10%, 탄소수가 6보다 큰 무거운 탄화수소가 7% 포함되어 있다. 이것들은 통상 연료로 사용하지만 petrochemical로 이용하는 것이 바람직하다. 치솟는 천연고무 값을 감안한다면 그중 isoprene이 가장 가치있는 물질일 것이다. CPD는 isoprene과 같은 양만큼 들어 있으므로 충분한 연구가치가 있는 것이다. 더구나 CPD는 C_5 정제과정의 시초과정에서 다른것으로부터 쉽게 분리해 낼 수 있다. Heat-soaking에 의하면 CPD는 가역적으로 이량체인 dicyclopentadiene(DCPD)으로 되며 증류과정을 통해 나머지 것을 제거하면 90% 순도를 가진 DCPD가 만들어 진다. DCPD를 cyclopentene으로 변환시키는 방법은 이미 몇가지가 알려져 있다. 그중 Institut Francais du Petrole사(IFP)는 $(CPD)_2 Ti(OPh)_2$ 와 $Li(t-BuO)_3 AlH$ 혼합물을 촉매로 사용하여 90%순도의 DCPD를 99.99%의 수율과 97%의 선택성(selectivity)으로 cyclopentene으로 변환시킬 수 있는 방법을 개발하였다. 여기에 소요되는 촉매 가격은 파운드당 약 1.5 cent이다. 원유가격이 불안정하기 때문에 cyclopentene의 제조단가를 정확히 말하기는 어렵지만 C_5 부산물에서 isoprene과 함께 CDP를 추출한다면 polyisoprene과 TPR 제조에 상승효과를 줄 것임에 틀림이 없다. 현재의 DCPD는 수지와 alkylation의 중간체, 살충제, 난연제, EPDM의 termonomer등의 극히 제한된 수요가 있다.

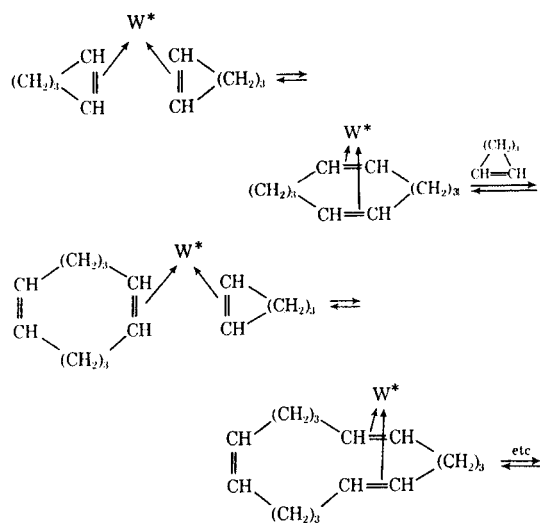
중합과정

Cyclopentene을 중합하여 TPR을 만드는 것은 용액상에서 이루어진다. 사용하는 촉매는 transition metal halide와 유기금속 화합물의 complex로 촉매의 선택에 따라 cis 혹은 trans형태로 만들 수 있다. Trans형태로 합성할 경우 중합은 0°C에서 30분이면 끝난다. 발열량이 다른 고무에 비해 적기때문에 속도를 빠르게 하여도 문제가 없다(Table 1).

열역학적인 측면에서보면 중합은 저온에서 진행시켜야 한다. 그 이유는 반응기구를 살펴봄으로써 이해할 수 있다.

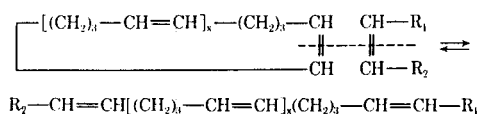
Table 1. Comparison of heats of polymerization

Monomer	$-\Delta H_p$ (kcal/mole)
Butadiene	17.4
Isoprene	17.9
Cyclopentene	4.4



큰 분자량의 polypentenamer는 macrocyclization에 의해 만들어진다. 이 반응은 acrylic olefin이 교차교환반응(cross methathesis)을 수반하는 탄소-탄소 이중결합의 깨짐과 다시 생성됨으로써 진행된다.

어 macrocycle이 깨지고 선형의 polypentenamer chain이 생성되게 된다. 이 중합의 중요한 특징은 모든 이중결합들이 위와 같은 재배열에 계속적으로 참여한다는 사실이다. 따라서 어느 순간 한 monomer가 삽입되어 보다 큰 분자가 될 수 있지만 그와 똑같이 한 monomer가 빠져나올 수도 있게 된다.



이것은 이 중합반응이 평형을 향해 가고 있음을 보여주는 것이다. Cyclopentene=trans-polypentenamer의 평형을 평형 monomer농도(M_e)와 온도로 나타내면 그림 1과 같다. 따라서 온도가 낮을수록 conversion은 높게 된다.

평형중합의 이론에 따르면 다음과 같은 식이 성립한다.

$$\ln [M]_e = \Delta H_p / RT - \Delta S_p^0 / R$$

여기서 $[M]_e$ 는 평형에서의 monomer농도이고 ΔH_p 는 중합반응의 엔탈피변화, 그리고 ΔS_p^0 는 표준

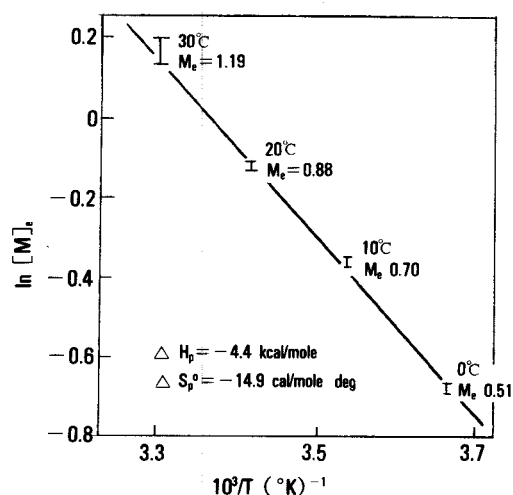


Fig. 1. Thermodynamics of the equilibration of cyclopentene with its trans polymer. $[M]_e$ is the equilibrium molar concentration of the monomer.

Table 2. Effect of Structure on Crystalline Melting Point

% Trans	Melting Point, °C	Method of Determin.	Ref.
< 5	-41	DTA	(7)
75	-15	DTA	(9)
80	0	DTA	(9)
85	15	DTA	(9)
90	18	Dilatometrically	(11)

엔트로피 변화이다. 이 식을 적용하면 그림 1으로부터 $\Delta H_p = -4.4$ kcal/mol, $\Delta S_p^\circ = -14.9$ cal/mol deg 임을 알 수 있다.

TPR의 물성

TPR의 T_g 는 -90°C 로 cis-polybutadiene의 -95°C 와 비슷하다. 용융점은 cis component가 얼마나 많이 섞여 있는지에 따라 다른데 Table 2와 같다. Trans 성분이 많아 질수록 용융점은 높아지며 또한 용융점이 높을수록 결정화 속도가 빨라진다.

Stress-strain 실험에서보아도 각각 50phr의 carbon black filler를 넣은 TPR이 SBR, cis-polybutadiene보다 tensile strength도 월등하여 천연고무의 물성에 버금간다(그림 2).

TPR도 불포화 고분자이므로 통상의 가황공정에 따라 처리된다. 이것의 불포화도 (degree of unsaturation)는 천연고무나 SBR, polybutadiene고무와 같으므로 sulphenamide, thiazole 혹은 thiuram등이 사용가능하며 혹은 그것들을 혼합하여 사용할 수 있

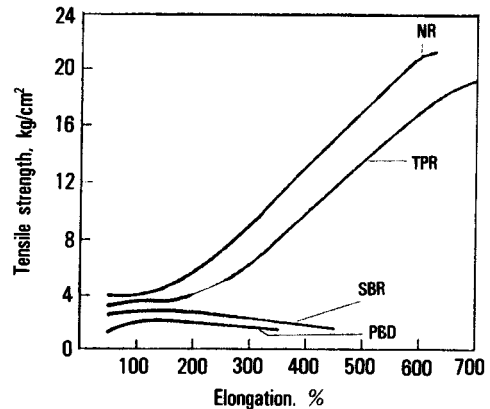


Fig. 2. Tensile properties of elastomers

다. 가황된 TPR은 high oil level에서도 탁월한 modulus를 가지며 높은 dynamic modulus와 되튕성, 탁월한 내마모성을 가지며, 젖은 표면에서도 쉽게 미끄러지지 않는다.

마지막으로 TPR은 일반적인 목적으로 사용되는 모든 고무들과 어떤 비율로도 안정된 blend를 만든다. 따라서 타이어 산업에서 일어날 수 있는 blending에 의한 비혼화성(incompatibility)의 문제는 전혀 없다.

앞으로 저렴한 가격으로 cyclopentene monomer를 얻을 가능성이 있고 좋은 배합성과 좋은 가공성 및 최종물성등으로 다음 세대의 다목적 합성고무 시장에서 TPR은 강력한 경쟁자로 떠오를 것이다.

(CHEMTECH September 536-539 (1990))

(한림대학교 손정인)