

에틸렌-프로필렌 고무의 물성에 대한 입체 규칙성의 영향

조 율 통

금호석유화학 울산 연구소
(1995년 3월 7일 접수)

Effect of Stereoregularity on the Properties of Ethylene-Propylene Rubber

Ur-Ryong Cho

Korea Kumho Petrochemical Co., Ltd., Ulsan R&D Center, Ulsan 680-180, Korea
(Received March 7, 1995)

요약 : 에틸렌(E)과 프로필렌(P)의 몰%가 동일(E/P=50/50)하나 입체규칙성이 서로 다른 3종류의 에틸렌-프로필렌 고무들(EPR's)인 random EPR(r-EPR), alternating-EPR(alt-EPR) 및 isotactic-alternating-EPR(iso-alt-EPR)을 사용하여 입체규칙성에 따른 EPR's의 물성을 조사하였다. r-EPR은 용융점이 존재하지 않았으나 alt-EPR과 iso-alt-EPR은 용융점이 존재하며 입체규칙성에 따라 증가하였다. 밀도는 r-EPR < alt-EPR < iso-alt-EPR 순으로 증가하여 입체규칙성과 비례하였다. 인장 강도 시험에서 breaking stress는 입체규칙성에 비례하여 r-EPR < alt-EPR < iso-alt-EPR 순으로 증가하였으며 신장율 시험에서는 반대 현상을 보였다.

Abstract : Three kinds of ethylene-propylene rubbers (EPR's) having the same ethylene(E)-propylene(P) molar ratio (E/P=50/50) with different stereoregularity, that is, random EPR (r-EPR), alternating-EPR (alt-EPR) and isotactic-alternating-EPR (iso-alt-EPR), were used for the investigation of their properties depending on the stereoregularity. No melting point was found in r-EPR. alt-EPR and iso-alt-EPR showed melting points. Density increases in order of r-EPR < alt-EPR < iso-alt-EPR with increasing stereoregularity. In tensile strength test, breaking stress also increases going from r-EPR, alt-EPR, iso-alt-EPR with increase of stereoregularity, but elongation displayed the opposite order.

Keywords : ethylene-propylene rubber, hydrogenation, stereoregularity.

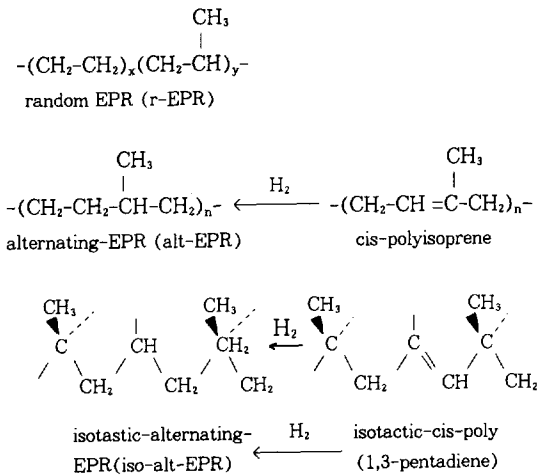
서 론

Ethylene-propylene rubber (EPR)는 1962년 미국에서 처음 상업적으로 소개되었고 공업적 생산은 1963년에 시작되었다. EPR은 우수한 내열성, 내수성, 내오존성, 내후성, 고신율 등의 특성때문에 연간 6% 정도의 빠른 성장률을 보이고 있다.¹ 이 고분자의 구조는 Scheme에서와 같이 에틸렌과 프

로필렌 단량체가 일정하게 배열되어 있지 않기 때문에 일반적으로 무정형의 공중합체이다. 에틸렌-프로필렌(E-P) 조성은 에틸렌의 함량이 75~45 wt. %로서 에틸렌의 함량이 많아지면 어느 정도 결정화가 이루어지며 green strength도 증가한다. 또한 충전제 및 신전유와의 배합 후 인장 강도도 증가하는 것으로 알려져 있으나 에틸렌 함량의 증가는 가공성, 배합시 잘 분산되지 않는다는 단점이 있다.²

Schroeder³는 특별히 합성된 butadiene/isoprene copolymers의 수소화를 통하여 에틸렌/프로필렌 비가 다른 3종류의 EPR's을 합성한 후 폴리에틸렌과 블렌드하였을 때 형태학을 관측한 결과 EPR중 에틸렌의 몰%가 많을 수록 블렌드중 폴리에틸렌과 cocrystallization을 일으킨다는 사실을 밝혔으며 wide angle x-ray scattering을 이용한 unit cell의 분석 결과 EPR 조성에 있어서 에틸렌 함량이 증가함에 따라 폴리에틸렌의 결정 격자 중 a-axis가 distortion되면서 확장된다는 사실을 보고했다.

본 연구에서는 E-P의 몰% 조성을 50/50으로 고정시키고 입체규칙성만 다른 세종류의 EPR's을 합성하였는데 먼저 그 구조에 따른 EPR's의 물리적 성질을 관찰하고 장차 폴리에틸렌과 블렌드했을 때의 EPR의 입체규칙성에 따른 상용성, 형태학, 결정성을 조사하고자 하는데 본 논문에서는 EPR's 합성 및 분석과 입체규칙성에 따른 몇가지 물성을 소개 하고자 하며 그 구조적인 차이는 아래와 같다.



Scheme

r-EPR은 상업용을 사용하였고 alt-EPR 및 iso-alt-EPR은 각각 cis-polyisoprene (cis-PI)과 isotactic-cis-poly(1,3-pentadiene) (iso-cis-PPD)

의 수소화로 얻어졌다. cis-PI의 수소화는 perfect alternating E-P chain sequence를 주었고, iso-cis-PPD는 methyl side group이 이중결합에 붙어 있지 않기 때문에 reduction process후에도 side group의 입체규칙성은 유지가 되어 iso-alt-EPR의 합성이 가능하였다. 소개된 EPR's는 E-P의 동일 몰%를 가지며 입체규칙성만 차이가 나서 화학적 구조 차이에 따른 특성과 영향을 조사하기 위해 준비되었다. Precursor물질 및 생성된 EPR's의 구조분석은 NMR, IR이 사용되었고, GPC로 분자량을 측정하였으며 DSC로 열적성질을 관찰하였고, density gradient column으로 밀도 비교, instron tensile tester로 응력에 대한 변형 거동을 비교하였다.

실 험

시 약. 파라크실렌, 이소프로필 알콜, 메탄올, 테트라히드로푸란 및 톨루엔은 Fischer사 제품을 사용하였으며 수분을 제거하기 위해 소량의 칼슘하이드라이드 (Matheson Colman and Dell, 94%, 4~40mesh)를 첨가하여 몇 시간 저어준 후 증류하여 사용하였으며, p-toluenesulfonylhydrazide (TSH)는 Aldrich사 제품을 정제하지 않고 사용하였다. r-EPR은 미국 Exxon사에서 공급받았고, alt-EPR과 iso-alt-EPR을 얻기 위한 precursor 물질인 cis-PI와 iso-cis-PPD는 Goodyear사에서 얻어졌다. 특히 iso-cis-PPD는 특별주문에 의하여 공급받았다. Table 1은 사용된 고분자, 공급처, 조성 등의 데이터를 보여주고 있으며 NMR과 IR로 분석된 조성비가 공급처의 분석치와 일치함을 나타내고 있다.

수소화. alt-EPR과 iso-alt-EPR은 cis-PI와 iso-cis-PPD의 수소화를 통하여 제조되었다.

수소화의 조건은 먼저 정제된 파라크실렌 1L에 polydiene 10 g을 넣어 상온에서 24시간 정도 교반하여 완전히 녹인 후 약 30분 동안 질소로 공기를 제거하고 135℃까지 가열한 후 diimide를 precursor

Table 1. General Description and Compositional Ratios of Polymers

Material	Supplier	Composition	
		supplier	experimental
		cis/trans/vinyl	cis/trans/vinyl
cis-PI (Natsyn 2210)	Goodyear	97/2/1	95.3/2.6/2/1
r-EPR (Vistalon 404)	Exxon	ethylene/propylene	ethylene/propylene
		50/50	48.7/51.3
iso-cis-PPD	Goodyear	cis/-3,4/trans-1,2	cis/-3,4/trans-1,2
		95/2/3	94.3/2.5/3.2

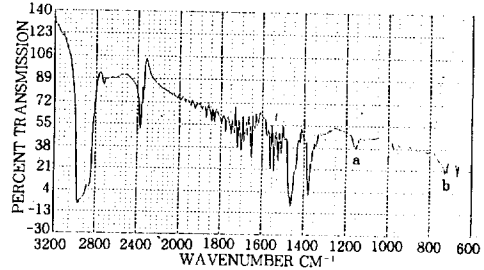


Fig. 1. Infrared spectroscopy of random ethylene-propylene rubber.

polydiene의 이중결합의 몰당 7:1의 비율로 첨가하였다. 이때 용매인 파라크실렌은 반응중 플라스틱 밖으로 날아가지 않도록 환류냉각기를 달았으며 반응은 6시간 동안 질소 기류하에서 수행되었으며 그 후 수소화된 고분자용액을 냉각 후 찬 메탄올에 부어 침전시켰고, 다시 정제된 메탄올로 수회 세척하였다. 생성된 고분자를 Soxhlet 추출기에 이소프로필 알콜을 넣고 7일간 촉매 성분을 제거하였고 3일간 진공상태 하에서 건조하였다.

분석. NMR은 Varian spectrometer NMR (Gemini-200), 자외선 분광 분석은 Beckman FT-IR(134800 Mod. FT 2100)을 사용하였으며 GPC는 150-C gel permeation chromatographic unit (Waters Association), light scattering은 Chromatix KMX-6 low angle laser light scattering photometer, DSC는 Dupont 9900 thermal analyzer, tensile tester는 Instron tensile tester, Model 1130을 사용하여 각각의 분석 및 물성측정을 하였다.

결과 및 고찰

EPR's 분석 및 생성의 확인. Gardner와 co-workers⁴은 IR 스펙트럼을 이용하여 EPR의 에틸렌 및 프로필렌 몰비를 확인하였고 Fig. 1은 r-EPR의 IR 스펙트럼을 보여주는데 프로필렌의 메틸그룹은 파동수 1115 cm⁻¹에서의 진동흡수띠(peak a)와 methylene group sequence가 4개 이상일

때 720cm⁻¹에서의 진동흡수띠(peak b)를 비교하여 Wei⁵가 제안한 아래 식(1)로 그 비를 계산하였다.

$$\ln A_{1115} / A_{720} = a + b C_2(\text{mole}\%) \quad (1)$$

여기서 a와 b는 상수 값으로 각각 2.568과 -0.0629이고, A₁₁₁₅와 A₇₂₀은 각 파동수에서 피크의 면적이며, C₂는 EPR 중 에틸렌 몰%이다. 한편 r-EPR (Vistalon 404; Exxon)은 FT-IR을 사용하여 식(1)로 계산한 결과 에틸렌과 프로필렌의 몰비가 48.7 : 51.3으로서 거의 1 : 1임을 알 수 있었다. cis-PI (Natsyn 2210; Goodyear)의 수소화로 얻어진 alt-EPR을 ¹H-NMR 분석으로 hydrogenated cis-PI의 불포화도를 계산하여 수소화 정도를 구하였다. Fig. 2는 hydrogenated cis-PI의 ¹H-NMR 스펙트럼으로서 수소화된 부분, 이중결합, 및 catalyst fragments가 존재함을 알 수 있었다. TSH를 사용한 polydiene의 수소화에 있어서 p-toluenesulfonyl fragments가 사슬에 존재함은 ¹H-NMR 분석으로 확인된 바 있다.^{6,7} 한편 탄소-탄소 이중결합상의 메틸그룹의 화학적 이동은 1.65 ppm이며 수소화된 탄소-탄소 단일결합상의 메틸그룹의 화학적 이동은 0.9 ppm이다. 이렇게 하여 수소화 정도는 다음 식(2)와 같이 정의 할 수 있다.

$$\frac{\text{area}(0.9 \text{ ppm})}{\text{area}(0.9 \text{ ppm}) + \text{area}(1.65 \text{ ppm})} \times 100 = \% \text{ 수소화} \quad (2)$$

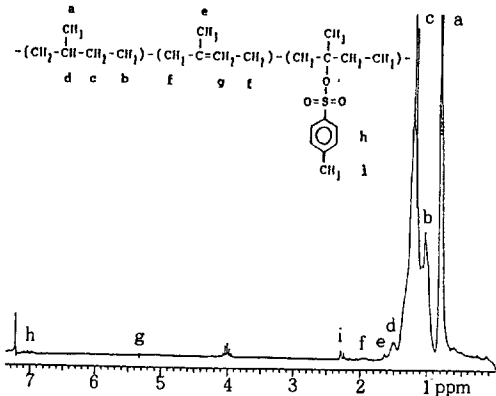


Fig. 2. ¹H-NMR spectrum for hydrogenated cis-polyisoprene.

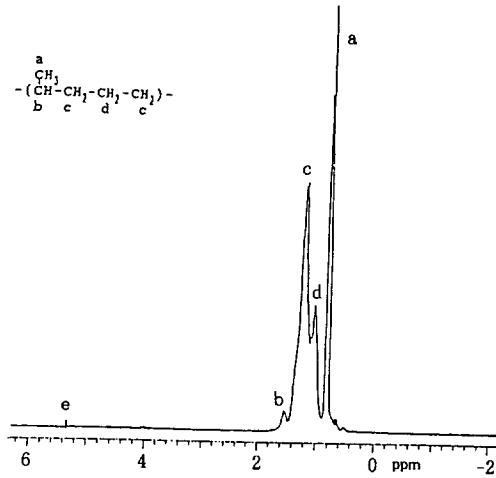


Fig. 3. ¹H-NMR spectrum for hydrogenated iso-cis-polybutadiene.

상기 식(2)에 기초하면 cis-PI의 % 수소화를 분석한 결과 99% 정도였다. Fig. 3은 hydrogenated iso-cis-PPD의 proton NMR 스펙트럼으로서 1.05 ppm에서의 화학적 이동으로 메틸렌의 triad configuration에서 메틸렌그룹의 수소에 의한 것이고 5.35 ppm은 수소화 후 남아 있는 이중결합상의 메틸그룹의 화학적 이동으로서 수소화 정도는 식(3)과 같이 계산된다.

$$\frac{\text{area}(1.05 \text{ ppm})}{\text{area}(1.05 \text{ ppm}) + \text{area}(5.35 \text{ ppm})} \times 100 = \% \text{수소화} \quad (3)$$

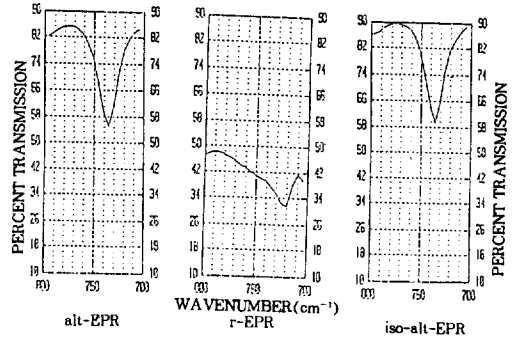


Fig. 4. FT-IR spectra for methylene rocking region of alt-EPR, iso-alt-EPR and r-EPR.

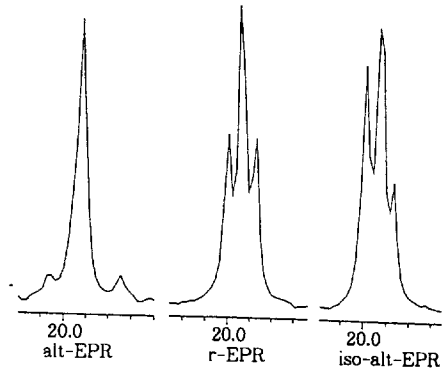


Fig. 5. Expanded 50 MHz ¹³C-NMR spectra of methyl region of three EPR's.

이렇게 하여 식(3)에 의한 계산에서 iso-cis-PPD의 % 수소화는 98%였다. 또한 IR 스펙트럼상의 r-EPR과 alt-EPR의 E-P unit의 randomness와 alternation은 -(CH₂)- sequence를 측정하여 확인할 수 있다. Fig. 4에서 r-EPR의 methylene rocking은 722 cm⁻¹에서 흡수띠가 나타나고 alt-EPR's에서는 734 cm⁻¹에서 -(CH₂)₃- sequence에 의한 흡수띠가 나타난다.⁸ 3종류의 EPR's의 입체규칙도는 ¹³C-NMR spectroscopy로 분석이 가능한데 Fig. 5는 그 스펙트럼 중 메틸그룹상의 탄소의 화학적 이동 영역을 확대한 것이다. 여기서 mm, mr 및 rr은 triads configuration에서 프로필렌상의 메틸그룹의 meso-meso(isotactic)(mm)와

racemic-racemic(syndiotactic)(rr) 배향의 Bernoullion distribution⁹을 나타내는데, r-EPR에서는 (mm) : (mr) : (rr)의 비가 7.6 : 83.2 : 9.2였으며 alt-EPR에서는 25.0 : 50.0 : 25.0이었고, iso-alt-EPR에서는 40.6 : 43.7 : 15.7이었다. iso-alt-EPR에 있어서 methyl unit carbon의 meso-meso configuration이 40.6몰%였으며 이것은 isotacticity가 41%정도임을 알 수 있다. 이와 같은 방법에 의하면 iso-cis-PPD의 degree of isotacticity는 91.8 몰%였다.

분자량측정. precursor polymer인 cis-PI, iso-cis-PPD와 r-EPR, alt-EPR, iso-alt-EPR의 분자량은 GPC, light scattering, viscometry 방법에 의해 결정되었는데 수평균분자량(M_n)은 GPC를 사용하여 좁은 분자량 분포를 가진 polystyrene standard에 의해 얻어졌고, 중량평균분자량(M_w)은 chromatix KMX-6 low angle laser light scattering photometer로 측정되었다. 극한점도, $[\eta]$ 는 Huggins와 Kraemer식으로 부터 계산 되었다. 그 결과는 Table 2에서와 같다. 각각의 EPR's의 다분산성은 대략 2정도로 좁은 분자량 분포를 가지고 있으며 alt-EPR과 iso-alt-EPR은 precursor polymers인 cis-PI, iso-cis-PPD보다 분자량이 오히려 감소하였고 분자량 분포는 좁아졌다. TSH에 의한 폴리이소프렌의 수소화 반응동안 chain scission이 일어난다는 사실은 GPC로 확인 되었으며¹⁰ 또한 해중합도 이미 확인된 바 있다.¹¹ 이러한 관점에서 분자량 감소의 원인은 수소화 과정동안에 chain scission이 일어났음을 알 수 있다. 특히 분자량이 큰 사슬이 반응 자리가 많음으로 사슬 분해가 많아 분자량 분포가 줄어든 것으로 해석 될 수 있다.

열적성질. Table 3은 DSC에 의한 T_g 및 T_m 값과 water-isopropanol계의 density gradient column에 의한 밀도를 보여 주는데 T_g 값들은 -50 ~ -60°C에서 나타나며 r-EPR은 용융점이 존재하지 않으며 alt-EPR과 iso-alt-EPR은 각각 32.8°C, 34.5°C에서 T_m 이 존재하였다. 또한 EPR의 입체

Table 2. Molecular Weights of the Different Polymers

Samples	GPC (THF, 30°C)			LS (THF, 30°C)	Viscometer (toluene, 30°C)
	$M_n \times 10^5$	$M_w \times 10^5$	M_w/M_n	$M_n \times 10^5$	$[\eta]$ (dL/g)
r-EPR	1.47	2.38	1.62	2.52	1.65
cis-PI	1.78	3.64	2.04	3.73	3.42
iso-cis-PPD	1.32	2.88	2.18	3.28	3.75
alt-EPR	0.68	1.35	1.98	2.55	2.34
iso-alt-EPR	0.81	1.72	2.12	2.68	3.02

Table 3. Thermal properties of the Different EPR's

Material	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH (J/g)	Density(g/cc)	Cryst.(%)
				at 25°C	dsc ¹⁾
r-EPR	-54.0			0.8526	
alt-EPR	-57.9	32.8	0.95	0.8567	0.32
iso-alt-EPR	-56.0	34.5	1.09	0.8573	0.37

¹⁾ $\Delta H_f = 70$ cal/g, the heat of fusion for perfect crystalline PE

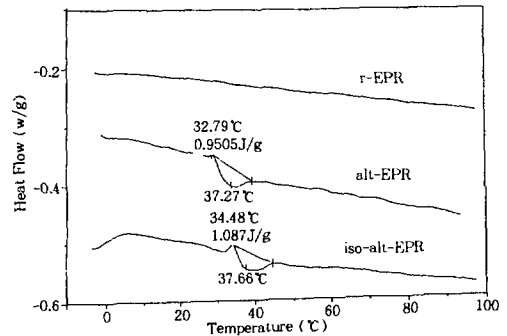


Fig 6. DSC thermogram for different r-EPR's.

규칙성 정도에 따라 T_m 이 증가함을 알 수 있다. Fig. 6은 DSC에 의한 EPR's의 thermogram을 보여주고 있으며 용융점은 onset of melting값을 취하였다.¹² 밀도 역시 EPR의 입체규칙성에 따라 점차적인 증가를 보여 주고 있으며 결정성은 DSC로 측정된 용융열(ΔH)값과 완전한 결정성 폴리에틸렌 경우의 용융열(70 cal/g)¹³을 기준으로 계산하

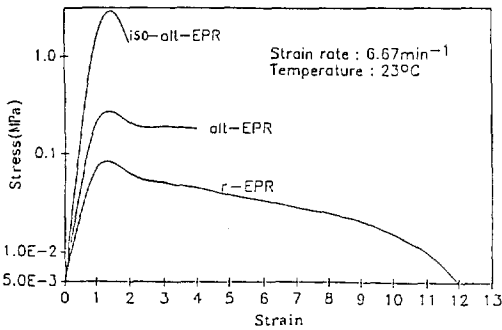


Fig. 7. The stress-strain curves for the three pure EPR's.

였다. 결정성 정도는 아주 낮으나 입체규칙성에 따라 비례적으로 증가함을 알 수 있었다.

Stress-strain 거동. 3종류의 순수한 EPR's의 응력 변형 물성을 보기 위해 instron tester를 사용하여 10 cm/min의 cross-head speed로 실험하였다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 EPR의 입체규칙성 증가는 breaking stress의 증가와 신장율의 감소를 보여 주고 있다. 입체규칙성은 화학 구조적으로 고정된 configuration에 의해 사슬 이동성과 사슬 회전을 감소시키기 때문에 iso-alt-EPR은 변형 및 과쇄가 되기 위해서는 더 많은 응력이 필요함을 쉽게 알 수 있다. 반면 r-EPR은 높은 사슬 유연성과 낮은 입체규칙성을 가지고 있어 외부 응력에 따라 사슬 회전과 사슬간의 풀어짐이 쉽게 일어나 낮은 응력과 높은 신장율을 보여 주고 있다. 따라서 breaking stress는 r-EPR < alt-EPR < iso-alt-EPR 순으로 증가하였고, 변형은 그 역순의 결과를 보여주었다.

결 론

cis-Polyisoprene과 isotactic-cis-poly(1,3-pentadiene)의 수소화로 perfect alternating-EPR 및

isotactic-alternating-EPR을 제조하였고 수소화 정도는 98% 이상이였다. 반응중 chain scission의 발생으로 alt-EPR과 iso-alt-EPR은 r-EPR 보다 분자량이 작았다. 입체규칙성의 정도에 따라 r-EPR의 용융점은 존재하지 않았으며 alt-EPR과 iso-alt-EPR의 용융점은 각각 32.8°C와 34.5°C였으며 입체규칙성에 따라 증가함을 알 수 있었다. 밀도는 입체규칙성의 정도에 따라 r-EPR < alt-EPR < iso-alt-EPR 순으로 증가하였으며 breaking stress도 입체규칙성에 비례하여 r-EPR < alt-EPR < iso-alt-EPR 순으로 증가하였으며 신장율은 그 반대 현상을 보였다.

참 고 문 헌

1. M. Morton, "Rubber Technology", p. 260, Van Nostrand Reinhold Company, N.Y., 1987.
2. M. Morton, "Rubber Technology", p. 263, Van Nostrand Reinhold Company, N.Y., 1987.
3. J. R. Schroeder, Ph. D. Dissertation, Univ. of Akron (1990).
4. I. J. Gardner, C. Cozewith, and G. V. Strate, *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 1015 (1971).
5. P. E. Wei, *Anal. Chem.*, **33**, 215 (1961).
6. H. Harwood, D. B. Russel, J. A. Verthe, and J. Zymonas, *Makromol. Chem.*, **163**, 1 (1972).
7. L. Mango and R. W. Lenz, *Makromol. Chem.*, **163**, 13 (1973).
8. R. Kozulla, Ph. D. Dissertation, Univ. of Akron (1988).
9. G. Odian, "Principles of Polymerization", 2nd Ed., p. 640, John Wiley & Sons, 1981.
10. E. Firer, Ph. D. Dissertation, Univ. of Akron (1973).
11. H. Rachapudy, G. G. Smith, V. R. Raju, and W. W. Graessly, *J. Polym. Sci.*, **17**, 1211 (1979).
12. B. Wunderlich, "Thermal Analysis", p. 144, Academic Press, N.Y., 1990.
13. J. Schultz, "Polymer Materials Science", p. 216, Prentice Hall, New Jersey, 1974.