

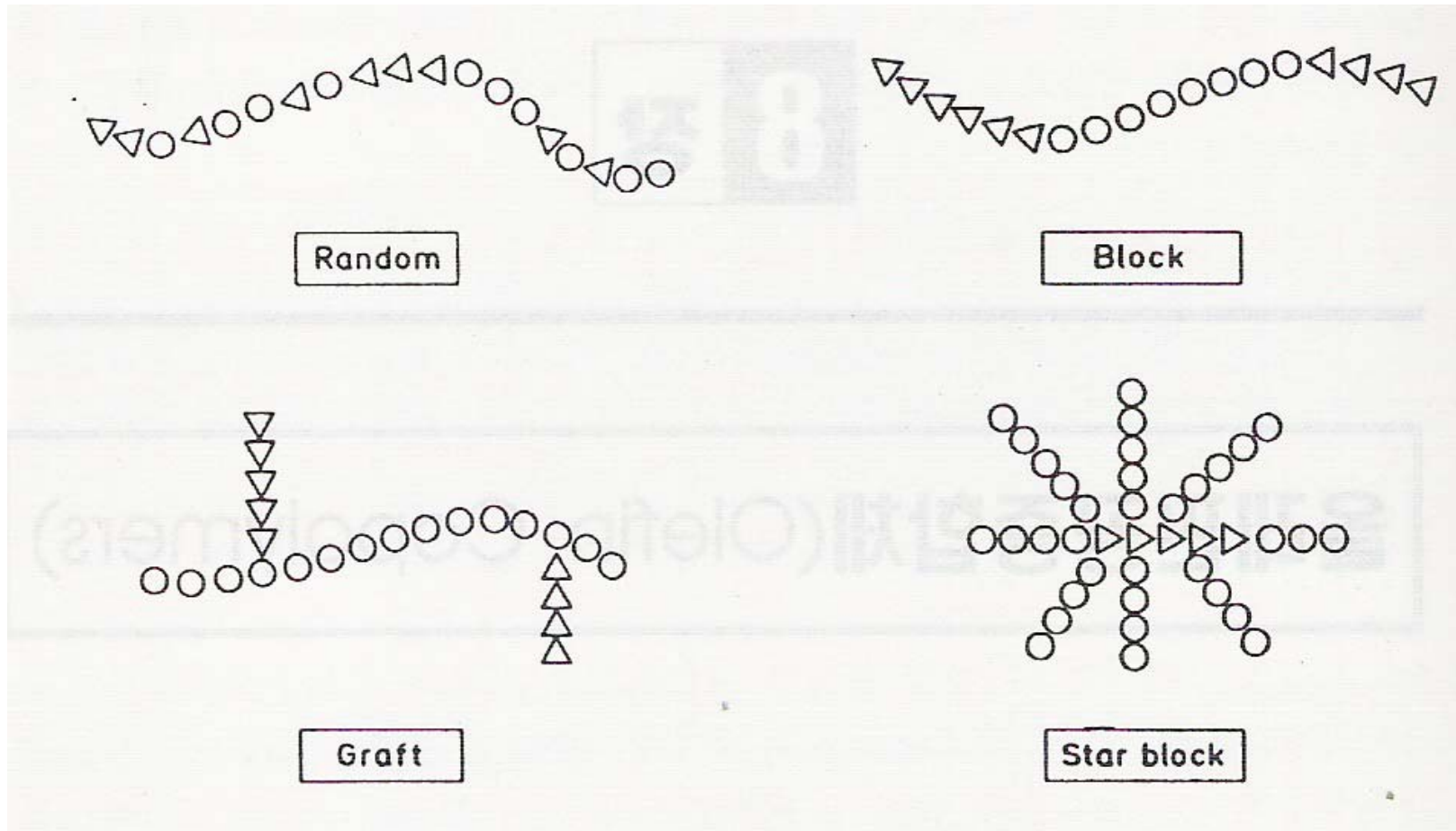


## Chapter 3. 부가고분자 II

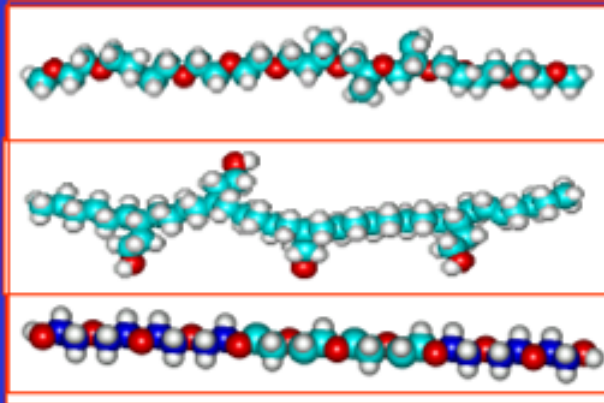
- **Outline of Chapter**

- 올레핀 공중합체 (Olefin Copolymer)

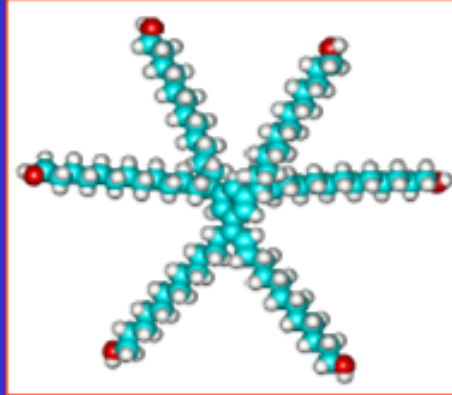
# 공중합체의 형태



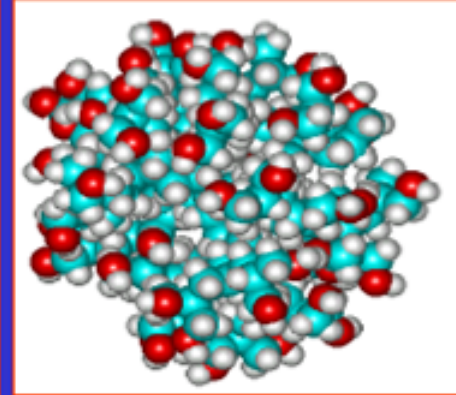
# 공중합체의 형태



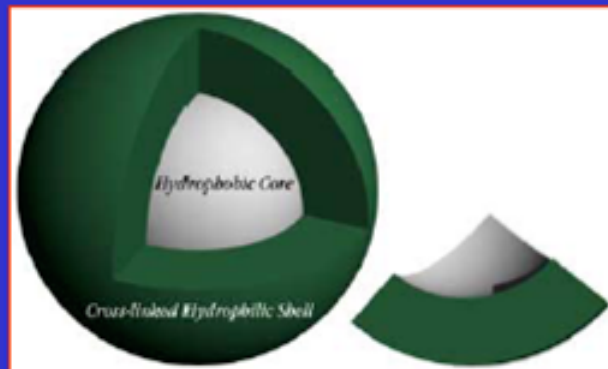
**Linear Polymers**



**Star-shaped Polymers  
and Copolymers**



**Branched/Starburst  
Polymers and Copolymers**



**Crosslinked nanoparticles**

*poly(propylene oxide), poly(ethylene oxide), poly(methyl methacrylate), aliphatic polycarbonates, aliphatic polysulfones, poly(lactones), poly(lactides), poly(ether-lactones), poly(lactone-lactides), poly(ethylene oxide-co-propylene oxide), poly(caprolactone-co-valerolactone), nitrogenous methacrylate copolymers*

# 공중합체의 형태

- Homopolymer의 기계적 성질 또는 기능성 (Function)을 개선
- Function: Fire retardancy, dyeability, 내용매성, 내화학성 등.

표 18 공업 공중합체와 삼중합체

## 성형 화합물

SAN	Styrene-acrylonitrile
ABS	Acrylonitrile, butadiene, styrene
Ionomers	Ethylene-methacrylic acid salts

## 탄성체

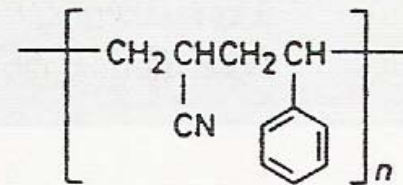
SBR	Styrene, butadiene
NBR	Acrylonitrile, butadiene,
EPDM	Ethylene-propylene-diene 단위체
Butyl rubber	Isoprene-isobutylene
Thermoplastic olefins	PP 또는 PE에 EPM 또는 EPDM의 블렌드
Fluoroelastomers	Vinylidene fluoride 공중합체



# SAN

- 불규칙의 무정형 선형고분자로 투명성과 내열성, 광택성, 내화학성 우수
- SAN의 bulk property는 AN 함량과 분자량의 조절로 가능 (비례관계).
- 용도: 냉장고 육류, 야채서랍, 진공청소기, 가슴기 부품
- 생산량의 35%정도가 ABS 수지와와의 브렌드에 사용

■ 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체  
(Styrene-Acrylonitrile Copolymers: SAN)

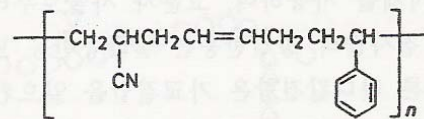


단위체	Acrylonitrile, styrene
중합	자유라디칼 개시연쇄중합
주요 용도	전기제품, 가정용품, 포장, 자동차, 전자공학
주요 제조사	ATO(Lacqsan), BASF(Luran), LNP(Thermocomp), Monsanto(Lustran SAN)

# ABS

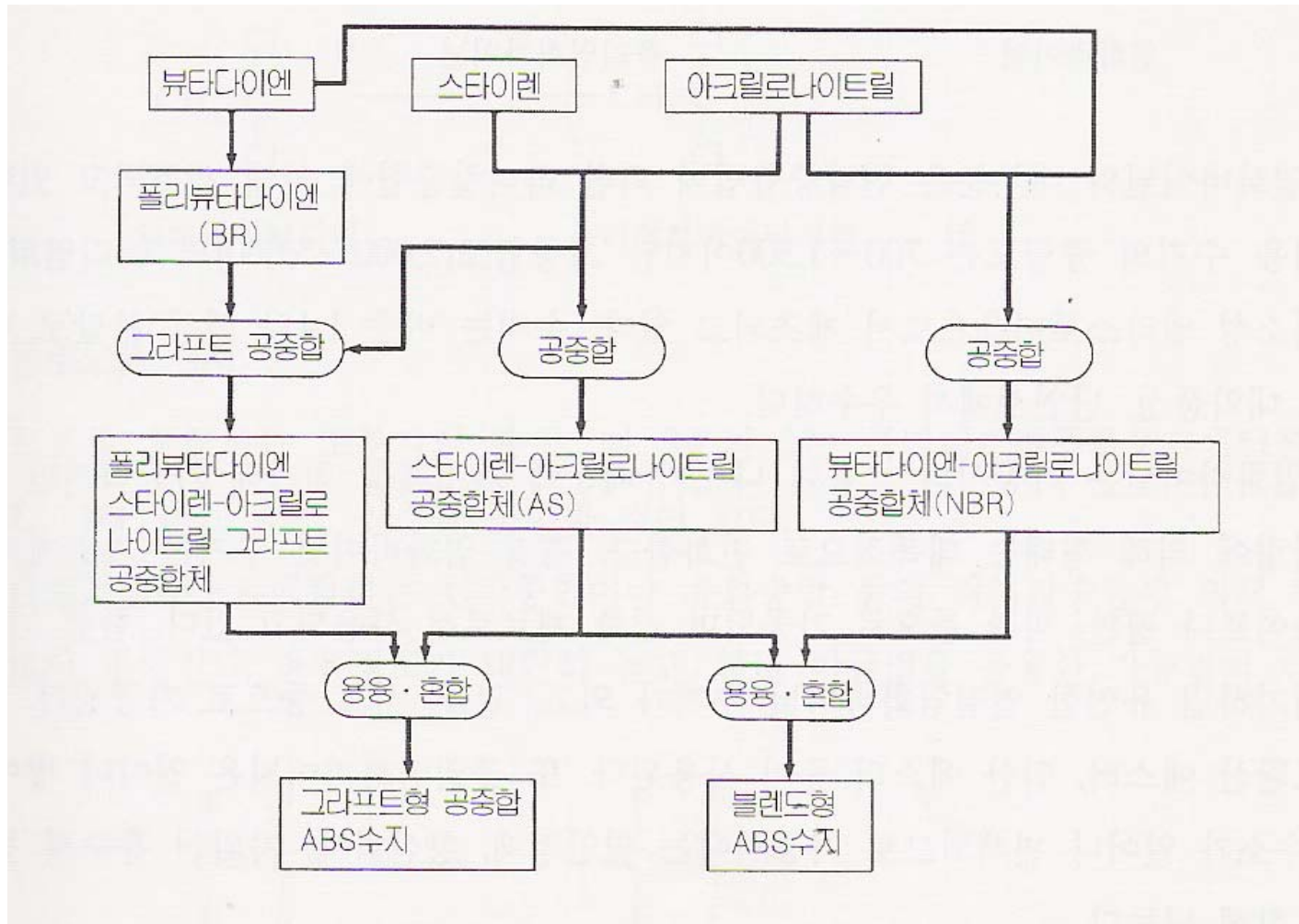
- 아크릴로니트릴, 부타디엔, 스티렌의 삼원공중합체
- 성질의 균형은 모노머의 비와 분자량, 첨가제에 따라서 변함.
- AN: 내열성, 강도, 내화학성, BD: 충격강도, 강인성, 내저온성, SM: 광택성, 가공성, 강도
- 첨가4성분: 내열성: 알파메틸SM, 투명성: MMA, PC와의 Alloy: MA

■ 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 삼중합체  
(Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Terpolymers: ABS)



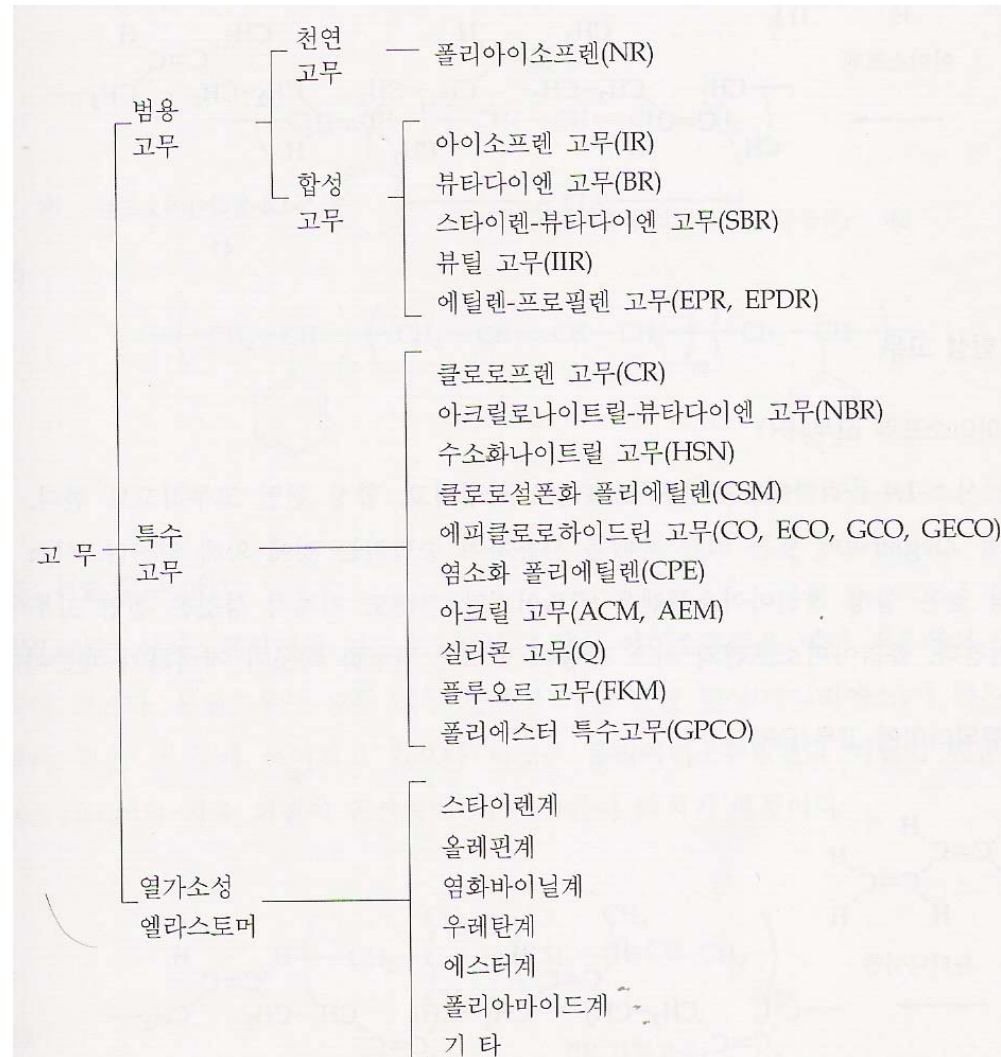
단위체	Acrylonitrile, butadiene, styrene
중합	자유라디칼 개시연쇄중합
주요 용도	가전제품, 자동차, 파이프와 피팅, 전화, 사무용기기 하우징
주요 제조사	ATO(Lacqran), BASF(Terluran), Bayer(Novodur), Dow Chemical (Magnum), G. E. (Cycolac), Monsanto(Lustran ABS), Montedison(Urtal)

# ABS 제조공정





# 고무 (Rubber)

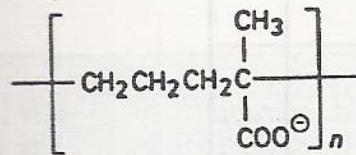




# Ethylene-MMA Copolymer

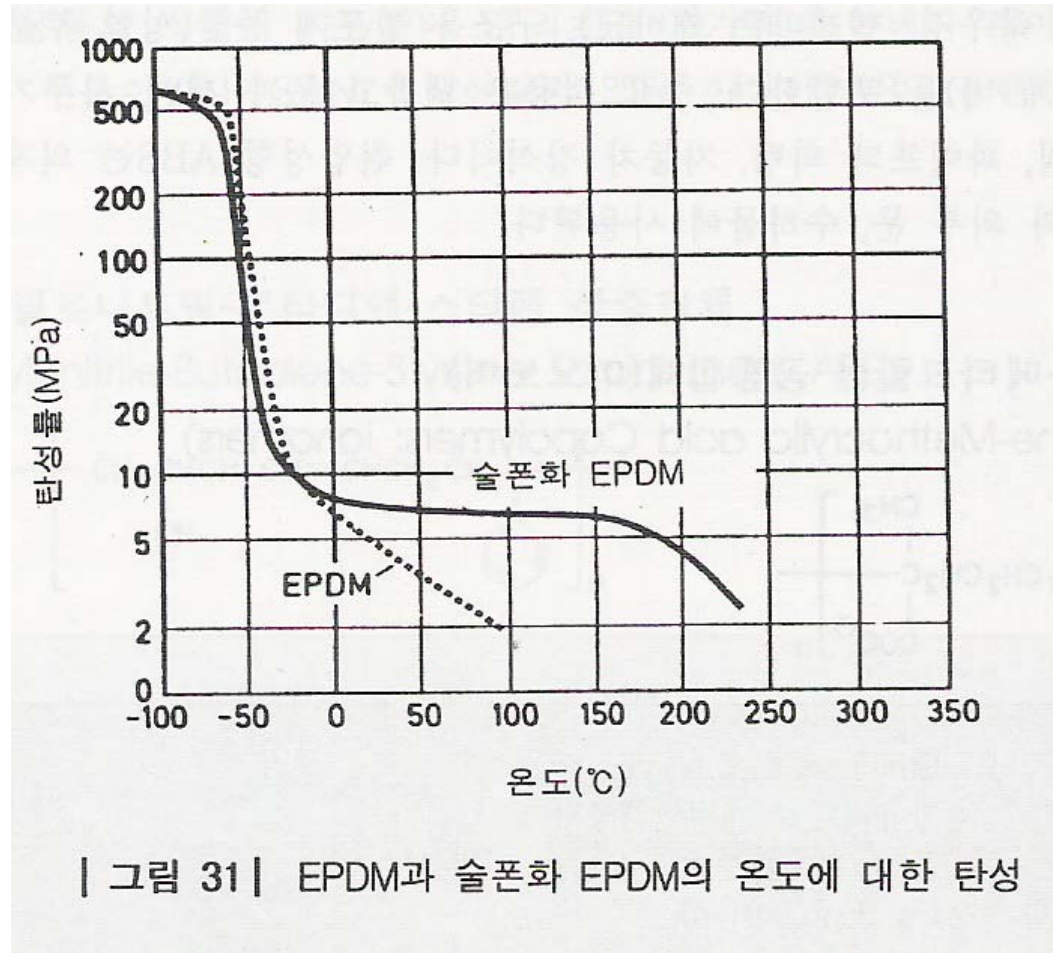
- Ionomer는 사슬간에 이온결합을 포함하는 고분자의 일반용어 (Dupont)
- Surlyn 공중합체: 에틸렌과 메타크릴산 유도된 공중합체의 Na, Zn염
- Ionomer 탄성체: EPDM의 불포화기에 황산처리하고 중화된 아연염의 탄성체를 얻을 수 있음. (그림 31)

- 에틸렌-메타크릴산 공중합체(이오노머)  
(Ethylene-Methacrylic acid Copolymers: Ionomers)



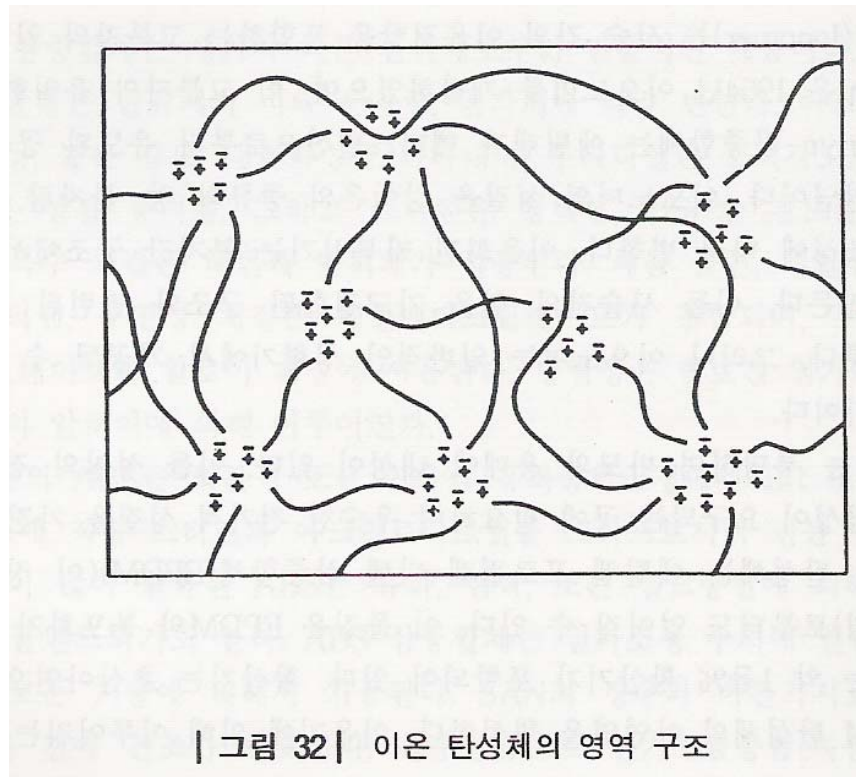
단위체	Ethylene, methacrylic acid
중합	자유라디칼 개시연쇄중합
주요 용도	포장, 자동차부품, 오락용 신발류
주요 제조사	Du Pont(Surlyn)

# EPDM Ionomer



# EPDM Ionomer

- Ion기의 물리적인 역할은 pseudo-crosslinking을 만들고 비교적 고온에서 탄성체의 우수한 특성을 보임. (그림 32)





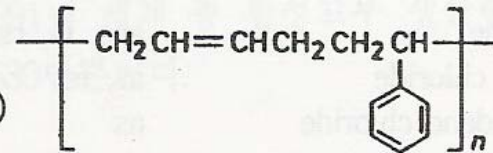
# SBR

## 스타이렌-부타다이엔 고무 (SBR)

- Strene과 butadiene의 라디칼 중합메커니즘으로 유화중합으로 제조
- 합성고무의 용도로 가장 많이 사용이 되며, 세계소비량은 270만톤 (1991)
- 유화제와 개시제의 종류에 따라 제조된 SBR의 입체화학구조가 달라짐 [표19, 20]

### ■ 스티렌-부타디엔 고무

(Styrene-Butadiene Rubber: SBR)



단위체	Styrene, butadiene
중합	자유라디칼 개시연쇄중합(대부분 유화중합)
주요 용도	타이어와 고무줄(70%), 기계제품(20%), 라텍스(10%)
주요 제조사	Bayer, Enichem, Firestone Tire & Rubber Co., General Tire & Rubber Co., Huels, B. F. Goodrich, Goodyear Tire & Rubber Co., Phillips, Shell, Uniroyal



# SBR 제조 개시제/유화제

- 전형적인 유화제는 Sodium Stearate
- 고온고무공정: 과산화이황산칼륨, 저온고무공정: 펜탄히드로퍼록사이드

표 19 올레핀 단위체의 유화중합에서 사용되는 유화제와 개시제

단위체	유화제*	개시제**
Acrylonitrile	ai	HP, OP, PS
Butadiene	fs, rs	PS
Chloroprene	aas, fs, rs, ci	PS
Isoprene	fs, rs	PS
Styrene	aas, fs, rs, ci	HP, OP, PS
Vinyl chloride	as, fs	HP, OP, PS
Vinylidene chloride	as	PS

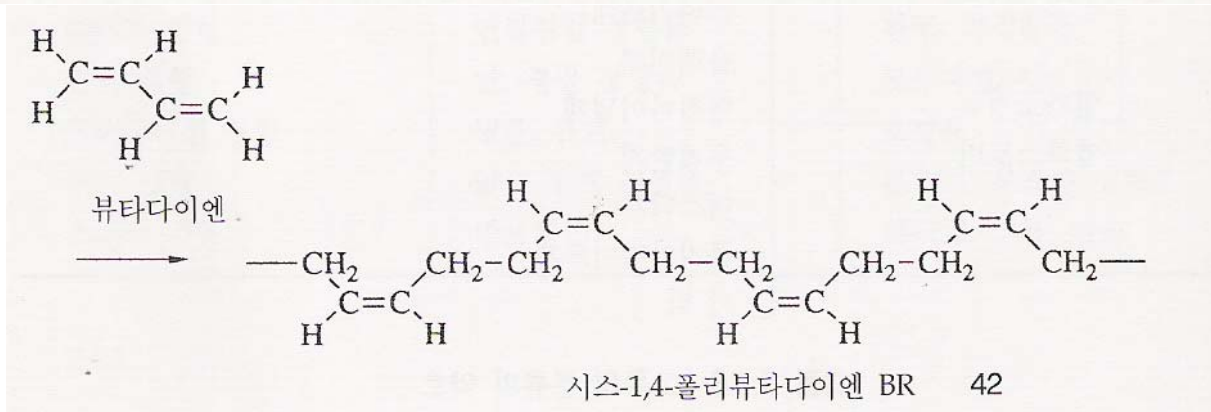
\* as = Alkylsulfates 또는 sulfonates, aas = alkylarylsulfonates, ai = anionic emulsifiers, ci = cationic emulsifiers, fs = fatty acid soaps, rs = rosin acid soaps.

\*\* HS = Hydrogen peroxide, OP = organic peroxide, PS = peroxydisulfate.

# SBR의 구조

표 20 SBR 고무의 폴리디엔 조성

공정	온도(°C)	% <i>trans</i> -1,4	% <i>cis</i> -1,4	% 1,2
고온고무공정	50	62	14	23
냉각고무공정	5	72	7	21



# SBR Block Copolymer

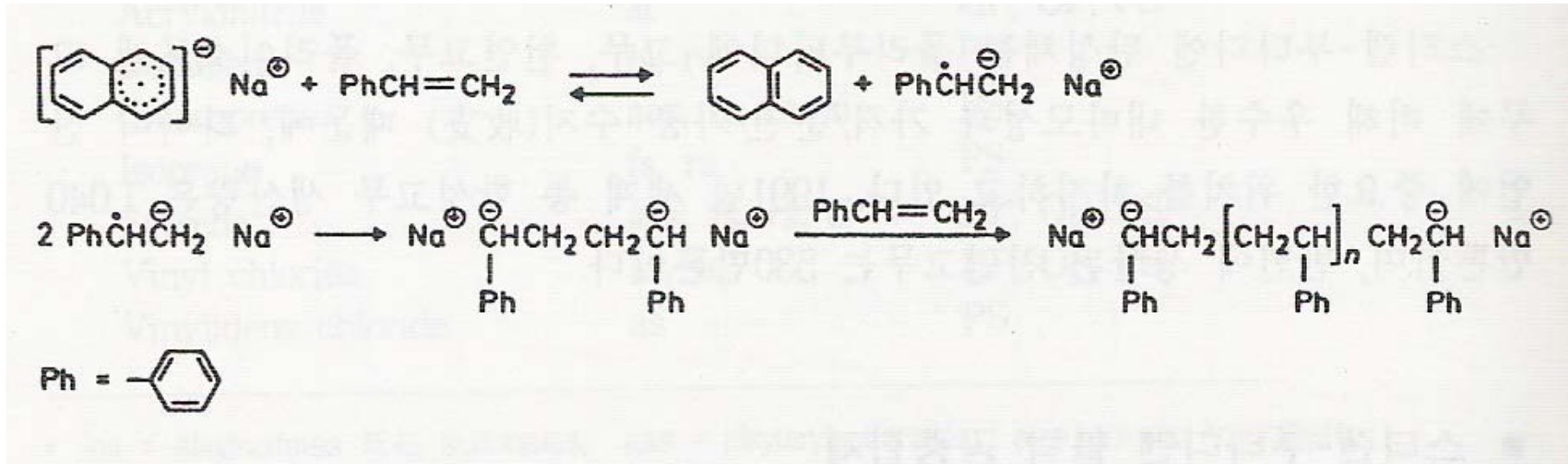
- 화학적 가교결합이 없는 고분자는 넓은 의미에서 열가소성 플라스틱 탄성체임.
- 스티렌과 함께 부타디엔이 분절된 분자구조를 가지고 있음으로 해서 탄성체의 특징을 나타내고, 불포화가 없으므로 좋은 내 오존성을 나타낸다.

## ■ 스티렌-부타디엔 블록 공중합체 (Styrene-Butadiene Block Copolymers)

단위체	Styrene, butadiene, isoprene
중합	음이온 블록 공중합
주요 용도	구두 밑창, 자동차 부품, 접착제
주요 제조사	Phillips(K-Resin), BASF(Styrolux), Shell(Kraton)

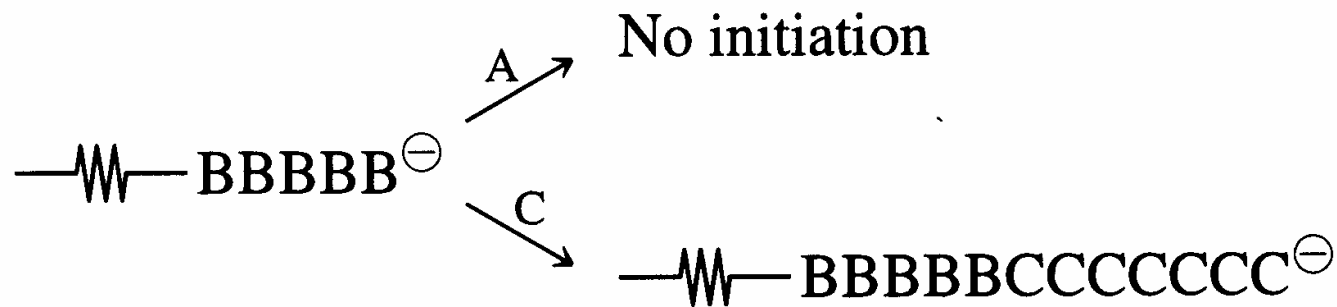
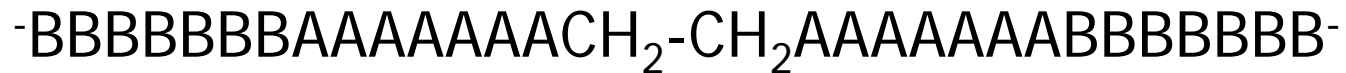


# SBR Block Copolymer 제조





# Design of Block Copolymer



- 전자친화력: SM < MMA < AN

# SBR Block Copolymer

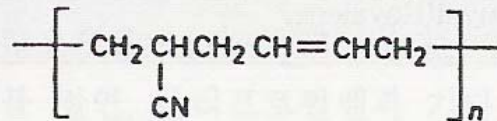
- 별모양의 Star Block copolymer은 말단에 리튬원자를 포함하고 있는 디엔 이 블록공중합체에 디비닐벤젠을 가함으로 제조됨
- PS, SAN, PP, HIPS, PC와 브렌딩을 통해 경제성과 물리적 성질을 향상시킴.
- 1991년 전 세계 소비량: 약 30만톤
- 수소화 SBR → 내열성 향상 : Kraton G (Shell社)

# Nitrile Rubber (NBR)

- 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체로 이루어진 고무로 1939년 미국에서 제조
- 넓은 온도 범위에서 내유성이 뛰어나며, AN의 함량이 증가할 수록 증가
- AN의 양이 감소하면 저온 성질과 탄성이 개선된다.
- 자유 라디칼 개시 유화중합으로 제조되며, AN의 함량은 18~50%

## ■ 니트릴 고무

(Nitrile Rubber: NBR)



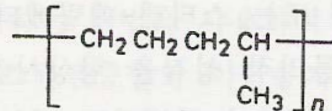
단위체	Acrylonitrile, butadiene
중합	자유라디칼 개시연쇄 중합(대부분 유화중합)
주요 용도	신발류, 벨트, 개스킷 접착제, 밀봉제
주요 제조사	Bayer, BP, Enichem, B. F. Goodrich(Hycar), Goodyear Tire & Rubber Co.(Chemigum), Uniroyal(Paracryl)

# EPR/EPDM

## 에틸렌-프로필렌 고무 (EPR, EPDM)

- Etylene과 Propylene을 Z-N 촉매로 Random 공중합한 것 (1962년 미국)
- 포화고무이므로 과산화물에 의한 가교밖에는 할 수 없다.
- 가교할 수 있도록 불포화 결합을 가진 모노머를 가하여 3원 공중합 한것이 EPDR이다. 제3성분으로 에틸리 덴노보넨, 1,4 헥사디엔이 쓰임

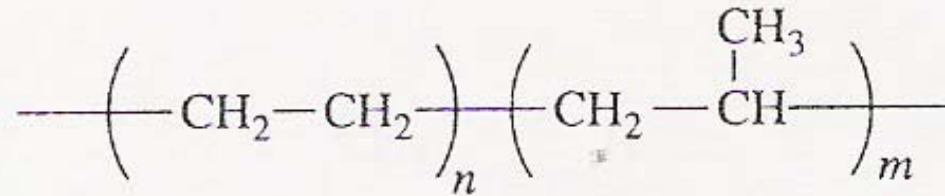
■ 에틸렌-프로필렌 탄성체  
(Ethylene-Propylene Elastomers)



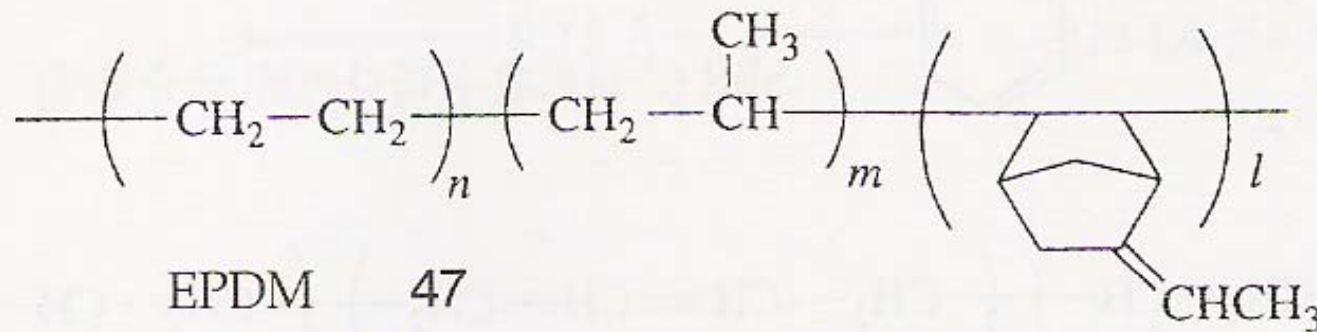
단위체	Ethylene, propylene
중합	Ziegler-Natta 촉매 연쇄중합
주요 용도	자동차 부품, 라디에이터와 가열기 호스, 밀봉재, 루핑, 연못 내장, 전선과 케이블
주요 제조사	DSM, Du Pont(Nordel), Enichem, Exxon(Vistalon, Exxral), Genesis(Adpro), Himont(Hifax), Huels(Vestoprene), Monsanto (Santoprene, Vyram), Polysal(Epcar), Uniroyal(Royalene)



# EPR/EPDM



EPM (에틸렌-프로필렌 공중합체)



EPDM 47

(에틸렌-프로필렌-에틸리덴노보넨 3원공중합체)

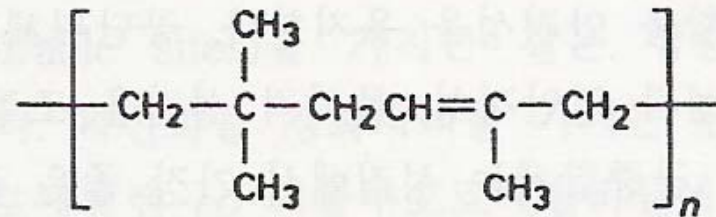
# TPO (Thermoplastic Olefin)

- TPO: PP 또는 PE와 EPM 또는 EPDM의 브렌드
- (a) PP와 고무의 물리적 브렌드, (b) PP에 분산된 가소성 플라스틱 가황체, (c) 반응기 변형 TPO
- 자동차 응용분야에 사용: 라디에이터, 가열기 호스, 자동차 샤시, 범퍼
- TPO의 소비량 60만톤 (1991년)

# Butyl Rubber

- 이소부틸렌과 이소프렌 (0.5~2.5mol%)를  $AlCl_3$ 하에서 중합 (1942년 미국)
- 주요 단점: 천연고무, PB, SBR과 상용성이 좋지 않음.
- 넓은 온도범위에서 가스의 비 투과성이 우수함.

## ■ 부틸 고무(Butyl Rubber)



단위체	Isobutylene, isoprene
중합	0.5에서 2.5몰% 이소프렌과 이소부틸렌의 양이온연쇄공중합
주요 용도	타이어 속 튜브와 튜브없는 타이어의 속 내장, 부풀게 (inflatable) 할 수 있는 스포츠용품
주요 제조사	Cities Service Co., Esso, Exxon, Polysar



# Tetrafluoroethylene Copolymer

- 용융가공성이 우수한 테프론 수지를 제조하는 목적으로 개발
- Comonomer: Hexafluoropropylene, perfluoroalkylvinylether, ethylene
- ETFE: 연화점 (200~300도), 밀도 1.7~1.77g/cm<sup>3</sup>
- FEP : 녹는점 (285~295도), 밀도 2.11~2.2g/cm<sup>3</sup>

## ■ 테트라플루오로에틸렌 공중합체 (Tetrafluoroethylene Copolymers)

단위체	Tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene, perfluoroalkylvinyl ether, ethylene
중합	자유라디칼 개시현탁, 유화, 용액중합
주요 용도	전기 적용, 막, 전선과 케이블, 파이프와 피팅, 컨베이어 벨트
주요 제조사	ETFE: Asahi(Aflon COP), Aussimont(Halon), Du Pont(Tefzel), Hoechst(Hostafion ET), ICI(FP-FF) FEP : Daikin(Neoflon), Du Pont(Teflon FEP) PFA : Du Pont(Teflon PFA), ICI(FP-PF)



# Fluoroelastomers

- 가장 내열성, 내구성이 우수한 고무
- 플루오로 카본, 플루오르 실리콘, 플루오로 알콕시 포스파젠

## ■ 불소 탄성체

(Fluoroelastomers)

단위체	Vinylidene fluoride, chlorotrifluoroethylene, tetrafluoroethylene, perfluoropropylene
중합	고압 자유라디칼 수용성 유화중합
주요 용도	항공산업, 튼튼한 산업장비, 전선과 케이블의 피복
주요 제조사	Asahi(Aflas), Daikin(Dai El), Du Pont(Viton, Kalrez), 3M (Fluorel, Kel-F), Montedison(Tecnoflon)