

石 油 化 學 工 業 과 合 成 고 무

白 南 哲

1. 序 言

人類歷史의 發展過程에서 現代와 같은 物質文明을 이룩한 것은 工業의 發達이라고 하여도 過言은 아닐 것이다. 古代人들이 生活를 營爲하기 위한 手段으로서 天然產物을 利用하였다는 事實은 두말할 것도 없으며 地球上의 모든 物質를 原始的인 方法으로 加工하여 使用하였다. 其後 漸次로 人類의 慾望이 增大됨에 따라서 天然產物을 利用하는데 있어서 그들의 單純한 經驗을 살려서 보다 効果적이고 價値있는 物件을 만들어 내기에 努力하였다. 그리하여 우리가 現在 化學工業이라고 말할 수 있는 領域에 進一步하게 된 것이다.

初創期의 有機化學工業의 一面을 보면 天然資源인 動植物의 化學的 利用의 첫段階로 分離, 精製등을 爲主로 하는 方法으로 木材로부터 펄프 종이 植物種子로부터 油脂, 動物皮로부터의 가죽을 만들어 내기에 이르렀다.

이와같은 發展은 다음 段階로 變遷하여 天然資源인 原料를 化學反應에 依하여 보다 有用하게 利用할 수 있는 物質로 만드는 方法이 考案되었고, 油脂로부터 비누의 製造, 펄프로부터 人造絹의 製造와 같은 것이 成就되었다. 이어서 纖維素工業, 油脂工業, 天然 고무工業, 皮革工業等의 一連의 化學工業이 形成되기에 이르렀다.

人類의 經驗과 學問이 累積됨에 따라서 原料를 天然資源에만 依存하지 않고 天然物質에서는 期待할 수 없는 性質을 지닌 物質로서 有用 할 수 있는 物質들을 만들어 낼수 있게끔 큰 發展이 이루어진 것이다. 即 合成染料工業, 人造纖維工業, 合成 고무工業, 合成洗劑工業등이 飛躍의으로 進展을 보게 되었다.

이와같이 合成化學工業이 急激히 進展을 보게된 源泉이 바로 工業原料로서의 石炭의 擡頭인 것이다. 石炭을 原料로 하는 有機合成化學工業은 20世紀에 들어서서부터 40年代에 이르기까지 長足の 發展을 가져왔으며 또한 Reppe 化學이 脚光을 받게 되자 合成化學分野에서 萬能的인 威勢를 떨쳤었다. 그러나 石油가 固

※國立工業研究所 고무연구실

體인 石炭보다 다루기 쉬운 流體인點, 灰분이 없고 炭化水素의 混合物로서 보다 便利하게 合成化學原料로 利用될 수 있다는 것이 認識된 以來 石油를 原料로하는 化學工業이 1940年代에 들어 發展을 始作하여 急速度로 成長하기에 이르렀다. 最近 10年間 石油工業에 있어서의 科學的研究는 여러가지 成功的인 技術開發의 터전을 마련하고 同工業의 놀라운 發展에 寄與하는等 매우 重要的 役割을 하여 왔다. 또한 이러한 活動은 新規製品의 開發과 既存製品의 改良에 이바지 하였으며 合成化學製品에 있어서 石油 및 天然가스를 原料로 利用하는 새로운 改良된 方法의 開發에 寄與하였다.

이와같이하여 發展되고 또한 進歩를 거듭하고 있는 石油化學工業은 全世界的으로 굉장한 불을 붙어일으키고 있고 우리나라와 같은 發展途上에 있는 나라들도 急速度로 이工業分野의 開發을 위하여 크게 投資하고 있는 實情이다.

이제 “石油化學工業”이란 것에 對하여 定義를 내린다면 「石油를 燃料로서가 아니라, 化學工業原料를 써서 各種有用製品을 얻는 工業을 말하는 것으로 石油中の 炭化水素를 原料로 하는 合成化學工業이다.」

다시 말하면 石油化學工業은 Ethylene, Propylene, Butylene 또는 Acetylene, CO, H₂ 등의 가스狀物質 및 Benzene, Toluene, Xylene 등의 芳香族炭化水素를 얻는 것부터 始作되며 그 다음 이들 原料에 여러化學反應을 일으켜서 合成纖維, Plastics, 合成고무等의 合成高分子物質, 合成洗劑 그밖의 有機化合物들을 얻는 것이다. 精油工業이 主로 物理的 分離手段을 使用하는데 對하여 石油化學工業은 原料에서 製品까지 가는데 數 많은 化學工程을 거친다는 點에서 原料, 製品 工程間 그리고 다른 化學工業과의 聯關性이 매우 크다는 點에서 아직도 發展途중에 있어 새로운 工程의 開發, 製品用途의 開拓, 製造裝置와 方式의 改良等이 不斷히 繼續되고 있다는 點에서 精油工業과는 매우 다른 것이다.

筆者가 本稿의 題目을 “石油化學工業과 合成고무”라고 하였지만 實際로는 이 兩者間的 關聯性은 合成고무 生産原料取得에 있으며 이原料들에 依한 世界合成고무

生産實績概況 또는 우리나라에서의 現況과 展望等에 關하여 言及하고 紙面이 許諾하는대로 各 合成고무의 生産方式에 對하여 記述하고자 한다.

2. 世界的 石油化學原料事情

世界的 確認石油藏量은 462 億 t 으로 되어있다. 卽自由世界 420 億 t, 共產圈 42 億 t 이다. 地域別로는 中東이 290 億 t 으로 最大이다. 世界的으로 每年 10 數億 t 의 原油가 消費되고 있으므로 어느 時期에가서는 資源이 枯渴되거나 없을가하는 念慮가 있지만 過去의 實情으로 보아 確認埋藏量의 增加가 消費의 增加와 거의 一致하므로 가까운 將來에 枯渴할 것이라는 것은 杞憂에 不過하다고 본다. 여기서 確認埋藏量이라함은 現在의 經濟的, 技術的 條件下에서 實際로 回收可能한 埋藏量이라고 定義하고 있다(美國石油協會). 1963~1964 2 個年間的 世界 主要生産國의 生産量은 各各 13 萬 133 萬 t 과 14 億 590 萬 t 에 이어서 1964 年에 石油産業 史上 처음으로 年間 1 億 t 을 上廻하는 增産記錄을 남겼다. 1965 年에는 約 15 億에 達했으며 1970 年까지는 20 億의 目標에 達할 것으로 豫想된다.

中東에서 가장 意慾的으로 活動하고 있는 나라는 Iran 이며 中東에서 Saudi Arabia 에 다음가는 第3位의 産油國이며(第1位는 Kuwait) 第2位에 肉迫하고 있다.

Iran 政府는 1 億弗의 投資로 plastics, 合成고무, Alkyl 洗劑, 合成纖維 Monomer 를 包含하는 大化學工業

Complex 를 建設中이며 石油化學工業을 開發하는데 큰 野望을 품고 있다. 近來 Africa 의 發展이 顯著하게 이루어졌고 1964 年에는 前年에 比하여 46%의 增加率을 보였으며 7,500 萬 t 을 生産하였다. 그중에서도 Lybia 는 4,100 萬 t 을 生産하여 86%의 增産率을 보였고 首位로 달리고 있던 Algeria 에서 그座를 奪取하여 第1位가 되었다.

Lybia 가 産業的인 生産을 開始한 것이 1962 年인데 生産施設의 急速한 完成으로 1970 年까지는 産油量이 1 億에 가까울 것으로 내다 보고 있다.

美國에 다음가는 世界第2의 産油國인 USSR 은 1964 年의 産油量이 約 2 億 2,200 萬 t 에 達하였고 1970 年의 目標量이 3 億 9,000 萬 t 으로 되어 있다.

原油生産의 大部分은 美國이나 USSR 을 除外하고는 石油의 需要가 적은 中東 Africa, Latin America 와 같은 後進地域에서 行하여지고 있다. 따라서 이들의 地域에서는 石油의 精製는 거의 行하여지지 않고 있으며 原油는 그대로 需要地에 輸送되어서 精製되고 있는 實情이다.

自由世界의 原油處理能力은 1965 年初 2,876 方 bbl/日 에 達하였다. 1964 年初의 能力은 2,642 bbl/日 이었으므로 約 9% 增加된 셈이 된다. 1965 年初에는 原油處理能力이 原油生産量을 23% 上廻하였다. 또한 分解能力은 1,073 萬 bbl/日, 接觸改質能力은 429 方 bbl/日로 前年에 比하여 各各 4%, 13%의 增加를 나타내었다.

表 1 原 油 生 産 量

Unit : 1,000 bbl

Country Region	1961	1962	1963	1964
Bahrain	16,444	16,446	16,890	18,000
Canada	220,861	244,139	260,117	274,626
Egypt	26,129	32,321	41,888	43,972
France	15,578	17,071	18,865	20,621
West Germany	44,968	48,946	55,225	54,475
Iran	431,653	481,936	543,676	618,616
Irag	365,594	366,832	423,892	456,814
Italy	13,434	12,308	13,711	703
Japan	4,590	5,316	5,932	4,590
Kuwait	600,226	669,284	719,554	774,815
Mexico	106,784	111,830	122,283	115,567
Qatar	64,386	67,911	68,031	77,589
Saudi Arabia	508,269	555,056	606,217	628,095
United Kingdom	810	820	935	981
U. S. A.	2,621,758	2,676,185	2,752,723	2,805,125
U. S. S. R.	1,212,300	1,357,800	1,541,628	1,629,236
Venezuela	1,065,790	1,167,954	1,265,900	1,241,763

石油精製能力이 飛躍的으로 增大된 地域은 石油生産의 경우와 마찬가지로 Africa 이다. 1965年初의 原油處理能力은 502,900 bbl/日이며 前年보다 38% 增加되었다. 이에 反하여 中東의 處理能力은 180萬 bbl/日(1964)에서 變함이 없다. 西歐는 總 751萬 bbl/日로서 그 中

佛이 24%, 伊가 32%, 英이 20%, 西獨이 23%의 前年對比 增大率을 보였다. 美國은 1965年에 1,075萬 bbl/日로서 增大率은 1%에 不過하다.

分解能力은 自由世界全體가 1,073萬 bbl/日, 接觸改質能力이 429萬 bbl/日 이다. (表 1 및 表 2 參照)

表 2 世界主要國 石油精製能力

Unit: bbl/day

Country Region	1963		1964		1965	
	Number of Refineries	Capacity	Number of Refineries	Capacity	Number of Refineries	Capacity
Bahrain	1	205,000	1	205,000	1	136,000
Canada	44	1,065,700	44	1,605,700	42	1,090,650
Egypt	3	113,700	3	132,500	3	165,500
France	14	922,500	16	1,332,500	16	1,420,000
W. Germany	27	968,300	30	1,383,350	31	1,628,260
Iran	3	934,200	3	596,200	5	520,000
Irag	6	76,400	6	82,390	6	78,000
Italy	34	800,700	35	1,564,890	41	2,000,000
Japan	28	1,099,000	35	1,837,500	36	1,840,000
Korea	—	—	1	35,000	1	35,000
Kuwait	2	300,000	2	360,000	2	360,000
Mexico	6	387,000	6	497,000	6	439,000
Qatar	1	600	1	600	1	600
Saudi Arabia	1	210,000	1	225,000	1	255,000
U. Kingdom	15	1,103,100	20	1,520,700	18	1,443,800
U. S. A.	293	10,491,000	293	10,449,000	300	10,236,000
Venezuela	15	1,037,300	15	1,037,300	15	1,199,900

表 3 世界 石油 消費 量

單位: 1,000 bbl/day, ()內는 1,000kl/day

	1966年消費量	世界比	對前年增加率
美 國	11,850(1,884)	35.4	104.8
蘇 聯	3,900 (620)	11.7	105.9
日 本	2,005 (319)	6.0	118.6
西 獨	1,738 (276)	5.2	115.1
英 國	1,650 (262)	4.9	110.7
카 나 다	1,210 (193)	3.6	108.8
佛 蘭 西	1,185 (189)	3.5	106.8
伊 太 利	1,150 (183)	3.4	107.5
和 蘭	550 (87)	1.6	115.8
瑞 典	410 (65)	1.2	113.9
小 計	25,648(4,078)	76.5	—
世 界 計	33,471(5,321)	100.0	108.1

資料: World Petroleum, 1967年 9月號

우리나라에서는 第2次經濟開發 5個年計劃이 完了될 때에 石油精製 能力을 12萬 bbl/日 로 보고 石油量의 15% 内外에 該當하는 650,000~700,000%의 Naphtha

의 生産을 豫想하고 있다. 또한 Naphtha 分解能力을 年産 60,000%(Ethylene 基準)으로 推定하고 있다.

3. 石油化學工業의 概要

石油化學工業에 對한 定義는 序言에서 記述한 바 있다.

美國의 Standard Oil 社가 1920 年에 實施한 propylene 으로부터의 isopropyl alcohol 生産을 基點으로 石油化學工業이 發達을 보기 始作하였다. 日本에서는 1957 年에 日本石油化學 및 丸善石油化學의 兩社가 成功으로 生産을 開始하였으며, 同年에 旭 Dow(旭化學工業社 및 Dow Chemical 社의 共同技術開發)와 三菱 Monsanto(三菱化學工業社 및 Monsanto Chemical 의 共同技術開發의 兩社가 styrene 을 輸入하여 polystyrene 의 生産을 開始한 以來 不過 10 年間に 長足の 發展을 이룩하여 現行 美國에 다음가는 世界第2의 石油化學工業國이 되었다.

오늘날의 石油化學工業은 化學工學의 技術向上, 關聯商品의 特性등에 依하여 近代工業의 象徴이 되고 있으며 化學工業構造에 變化를 招來하였고 生産能率의 增加와 함께 高度의 成長을 持續하고 있다.

美國의 例를보면 石油化學製品의 生産量은 每年10% 内外로 增加하여 1965 年에는 全化學工業製品 生産量

의 38% 를 占有하고 있으며 日本에서는 生産額이 1958 年에 全化學工業製品 生産額의 1.8% 에 不過하였던 것이 1964 年에는 16.3% 에 達하였고 1965 年 上半期에는 前年同期보다 37.8% 의 增加를 보이고 있다.

이러한 石油化學工業은 石油에서부터 完製品에 이르기까지의 全過程을 두고 볼때에 特히 naphtha 分解施設에서부터 完製品에 이르기까지의 工程을 의미하고 있다.

따라서 石油化學工業의 主要한 基礎原料는 ethylene 을 爲始하여 propylene, butylene-butadiene 등 이른바 olefin 系 炭化水素인데 이들은 天然 gas, 精油 gas 또는 naphtha 를 分解하여 얻게되는 것이며 이 olefin 系 炭化水素를 基礎原料로하여 石油化學業의 中間 및 最終製品인 合成樹脂, 合成 고무, 合成纖維, 合成洗劑 등의 製品을 生産하게 되는 것이다. 그런데 이들 石油化學製品을 基礎原料別로 보면 다음의 네가지 卽 ethylene 系, propylene 系, butylene 및 芳香族系 製品으로 分類할 수 있다.

이제 石油化學工業의 主要工程 및 主要製品을 보면 다음 그림들과 같다.

그림 1. 石油製品 및 石油化學原料系統

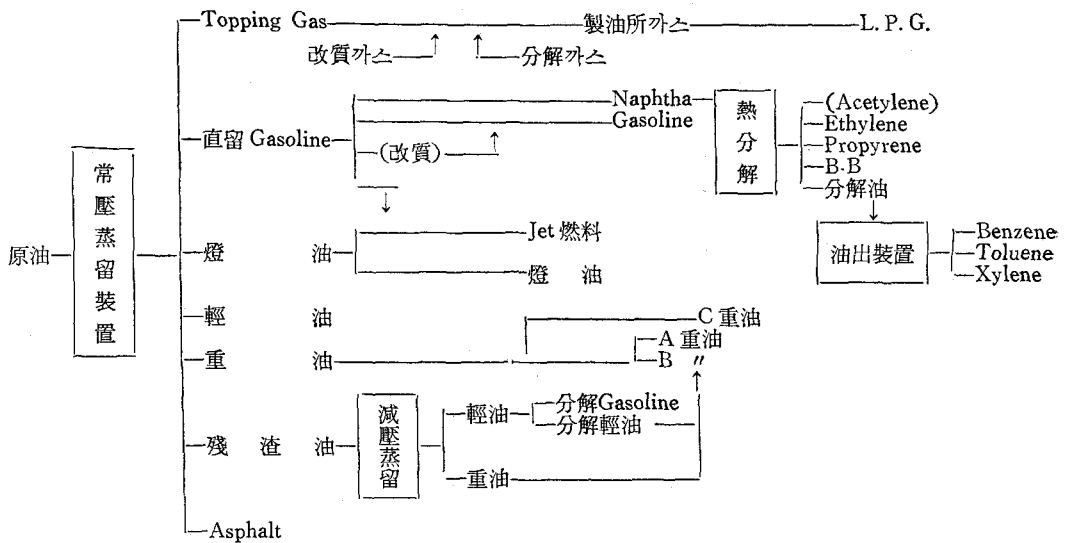
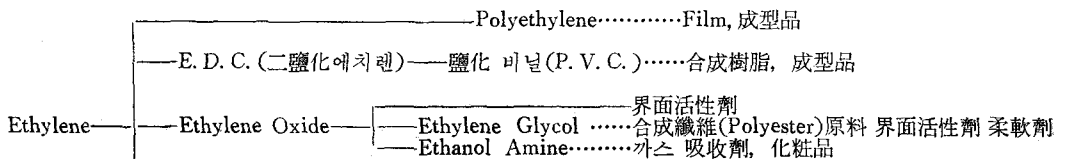


그림 2 Ethylene 系 製品



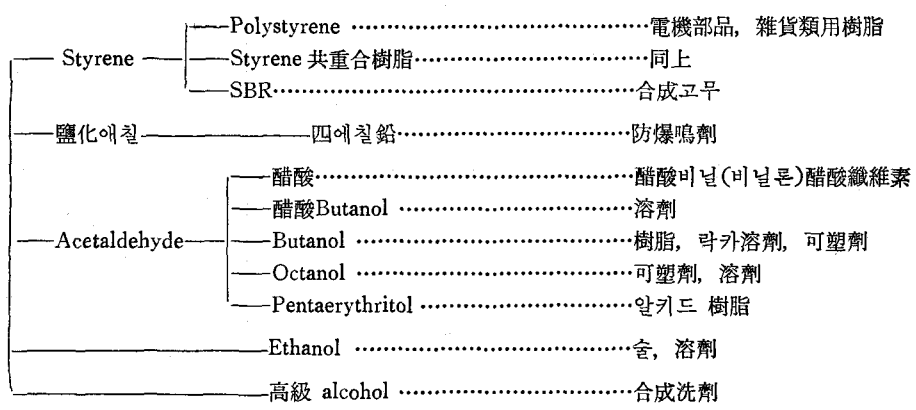


그림 3. Propylene 系 製品

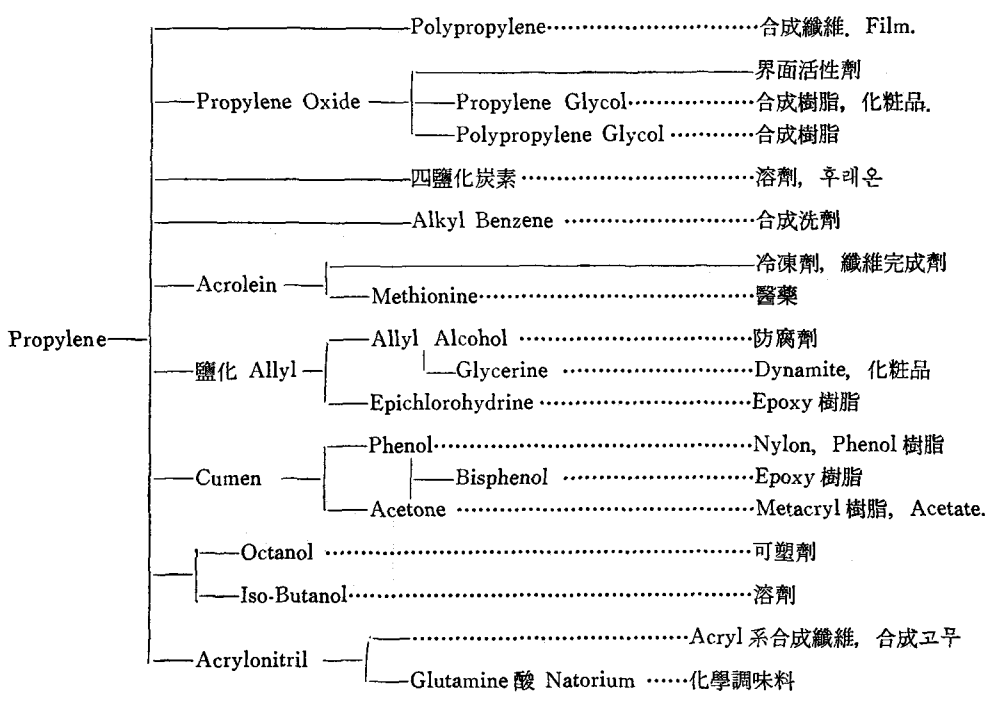
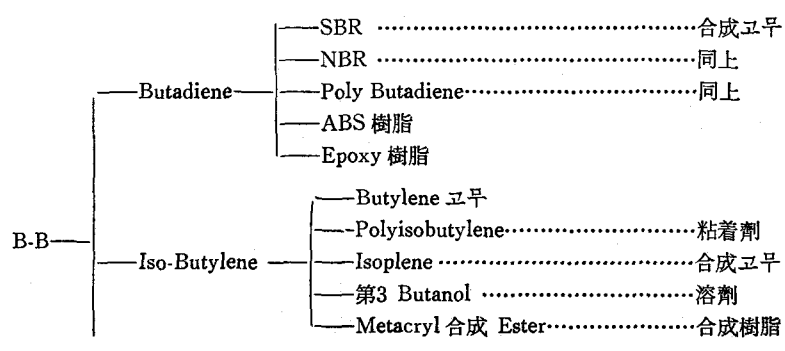


그림 4 Butylene-Butadiene 系製品



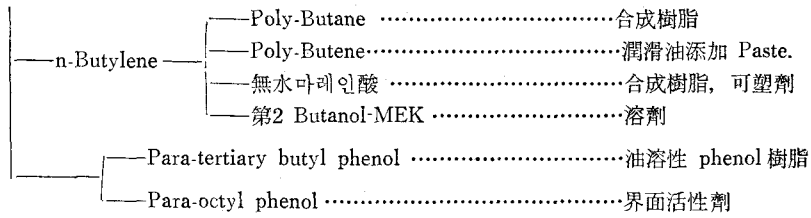
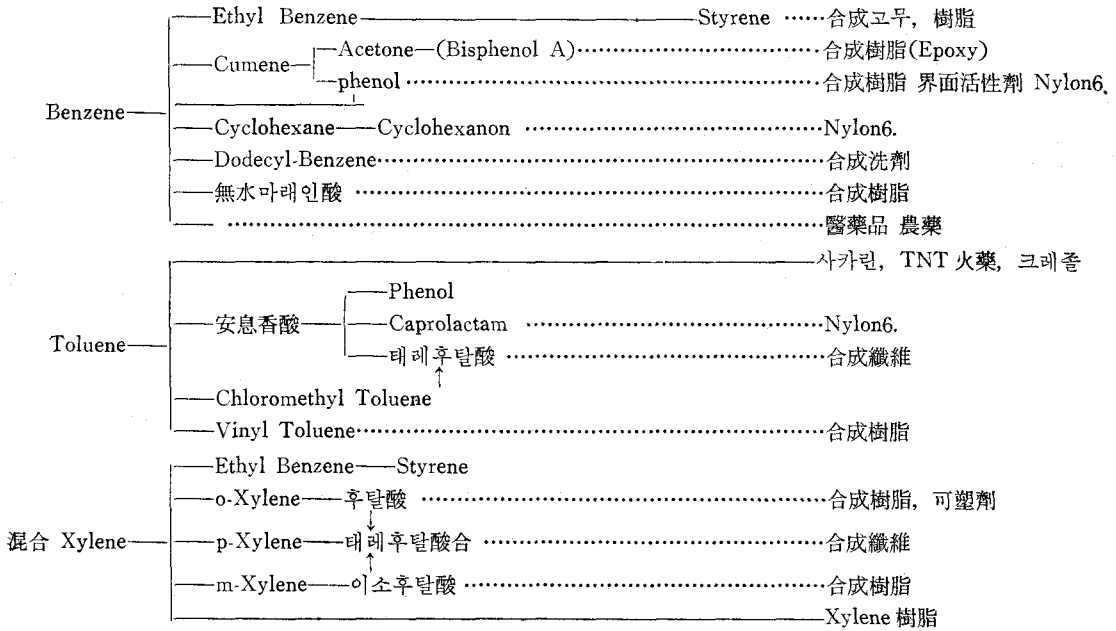


그림 5. 芳香族製品



上記한 그림들에서 보는바와 같이 石油化學製品이 우리들의 生活周邊에 꼭 가깝게 散在하고 있음을 알 수 있고 一連產品工業인 石油化學工業의 特性을 알 수 있다. 이러한 特性은 企業集團의 必要性을 提示하고 있으며 海外에서 石油化學 Kombinat 또는 石油化學 Complex 라는 形態를 發生케 한 根源이 되고 있다. 石油化學 Kombinat 는 基本的 原料의 連續加工 또는 副產物과 製品의 相互利用을 한올타리 속에서 可能하게 하여 原料, 熱, 動力의 綜合的利用에 依한 原單位的 向上, 設備償却, 勞動量의 節約에 依한 原價節約과 機動的인 經營을 促進할 뿐아니라 單一基礎部門보다 많은 基礎部門을 가짐으로서 보다 빠른 新製品製造開發을 可能하게 하는 利點을 가지고 있다. 우리나라에서도 3個 工業國으로 分散建設하여 Complex I 및 II 에 屬하는 工場은 計劃事業으로 Complex III 은 計劃에서 分離하여 別途로 推進하고 있다.

4. 우리나라 石油化學工業의 實情

우리나라의 石油化學工業은 計劃段階를 지나 建設段

階에 들어 갔으며 大韓 플라스틱株式會社가 美江에 6, 600%의 生産 能力으로 carbide-acetylene 法에 依한 PVC의 生産을 開始하였으나 그 原料를 carbide에 依存하고 있기 때문에 아직도 石油化學工業의 一環으로 는 볼 수가 없다.

蔚山에서 石油精製工業이 發足한지 3年餘, 그間 導入에단 依存해오던 各種 油類製品이 原油導入으로 大部分 代替되어 國內供給體制를 이룩하였을 뿐 아니라 石油留分에 依한 암모니아 合成 또는 合成樹脂 合成纖維 合成고무等 現代化學製合의 原料生産工業으로서의 石油化學工業의 발전을 또한 이룩하였다. 第2次經濟開發 5個年計劃에 있어서는 石油精製規模의 擴張과 함께 石油化學工業開發을 重點事業의 하나로서 強力히 推進하여 化學工業의 構造를 一新할 方案을 銳意檢討한바 있다.

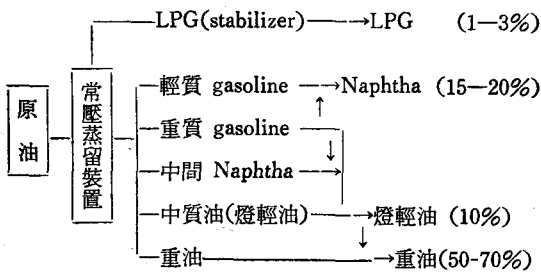
이 結果 油類製品需要增加와 石油化學工業의 建設로 因하여 精油施設의 擴張이 不可缺한 與件으로 되었다.

蔚山工場의 增設에 따르는 油類製品의 生産計劃比率은 大體로 1965年度의 生産實績比率과 같이 直留 ga-

sofine 部分이 29.2% (naphtha는 14%) 燈輕油部分이 31.2%, 重油가 37.9%로 되어 있으나 1971年度の供給不足量比率를 보면 直留 gasoline 部分이 24% (Naphtha는 13.3%), 燈輕油部分이 6.8%, 重油部分이 63.9%로서 不足量의 構成은 重油와 naphtha가 큰 比率를 占하고 있다.

最近 日本에 있어서는 naphtha와 重油의 需要比가 全油類製品의 77%로 推定됨에 따라 이兩不足量을 充當하기 위하여 簡易精油所의 設置를 構想하였다. 簡易精油所라함은 常壓 蒸留裝置만을 가지고 原油를 naphtha, 中質油(燈輕油), 重油部分으로 分離하는 機能만을 갖게하는 精油所인 것이다. 따라서 gasoline의 分

그림 6. 簡易精油所系統



解, 改質裝置 또는 燈輕油의 脫黃裝置, 減壓蒸留裝置 등이 없으므로 規模上의 制約이 없이 比較의 小規模로서도 經濟性이 있다는 것이 特徵으로 되어있다. 그 生産關係와 收率은 다음과 같다. (그림 6 參照)

이 그림에 나타난 收率比는 大體로 1971年度の 供給不足量의 構成比率와 비슷하여 蔚山工場의 增設에 따르는 生産計劃量이 從來와 같은 製品構成比率로 決定될 境遇 새로운 精油工場의 構想은 簡易精油所方式의 採擇으로 될 수 있을 것으로 보는 것이다. 4,500 bbl/日의 燈輕油脫黃裝置等を 附設하든가 石油精製工場과 小規模簡易精油所의 併設하는 등의 方案의 豫想될 수 있다. 如何間에 우리나라에서는 石油精製工場에서 生成되는 Naphtha가 石油化學工業의 唯一한 原料가 될 것이며 이生産量은 原油에 對해서 15% 內外에 該當하는 年産 650,000~700,000% (石油精製能力 日間 120,000 bbl 基準)이 豫想되고 있다. 其中 約 360,000%은 第3, 第4 및 第5 肥料工場에서 尿素肥料生産用으로 充當될 것이며 270,000%은 石油化學工業原料로서 利用될 것인바 이는 S&W 式에 依한 境遇 Ethylene 年産 60,000%에 가까운 原料量이 되는 것이다. 이제 우리나라 石油化學部門의 主要事業內容과 工場別規模를 보면 다음과 같다.

表 4 石油化學部門事業內容

事業	事業內容	事業主體	事業期間
精油工場 分解센터 Naphtha	日當原油處理能力 65千 bbl	民間	67~69
	Ethylene 60千%	"	67~69
	Benzene 25千%	"	
	Xylene 6千%	"	
	Toluene 4千%	"	
P.V.C. 工場	P.V.C. 37.5千%	"	66~71
Polyethylene 工場	Polyethylene 15千%	"	70~71
Polystyrene 工場	Polystyrene 12千%	"	69~71
Caprolactam 工場	Caprolactam 10千%	"	68~69
P.V.A. 工場	硫安 45千%	"	
	P.V.A. 6千%	"	69~70
Acrylonitril 工場	초산 7.5千%	"	
	Acrylonitril 16千%	"	70~71
Ethylene glycol 工場	Ethylene glycol 45千%	"	69~71

表에서 보면 合成고무 消費量中에서 가장 큰 比率(80%)을 차지하는 SBR을 年間 15,000%의 生産計劃을 세우고 있으며 이것을 위하여 styrene monomer 20,000%(그중 polystyrene이 12,000%)의 生産計劃이 서 있으나 butadiene의 取得에 對하여는 아직 具體的인 方案이 서 있지 않는 것으로 생각된다. 그러나 naphtha

cracking時 B-B 留分中 butadiene이 28~32%(S&W 式 分解法일때) 含有되어 있으므로 이의 取得은 難題는 아닐 것으로 본다.

또한 NBR의 生産計劃은 서 있지 않으나 Acrylonitril monomer를 年間 24,400% 生産할 計劃이 되어있으므로 將次 NBR의 生産도 可能할 것으로 豫想한다.

表 5. 工場別規模

區分	內容	事業名	事業規模	단위
Complex I		精油施設	55,000	bbl/日
		Naphtha 分解施設	60,000	%年
		Benzene 抽出施設	33,000	(에틸렌기준)
Complex II		Polyethylene	28,000	%/年
		V. C. M.	28,000	"
		Alkyl benzene	6,800	"
		Acrylonitril Monomer	24,400	"
		Cyclohexane	16,000	"
		S. E. R.	15,000	"
		Stylene Monomer	20,000	"
Ethylene glycol	11,400	"		

Complex III	P. V. C.	36,000	"
	Caprolactam	13,000	"
	Polyacryl fiber	21,000	"
	Polystyrene resin	12,000	"
	Polyester	6,000	"

5. 合成고무의 製法과 特性

于先 合成고무의 種類를 다음과 같이 分類하고 需給 統計表에 依하여 現況을 把握한 다음 各個 合成고무에 對한 製法과 特性을 살펴보기로 한다.

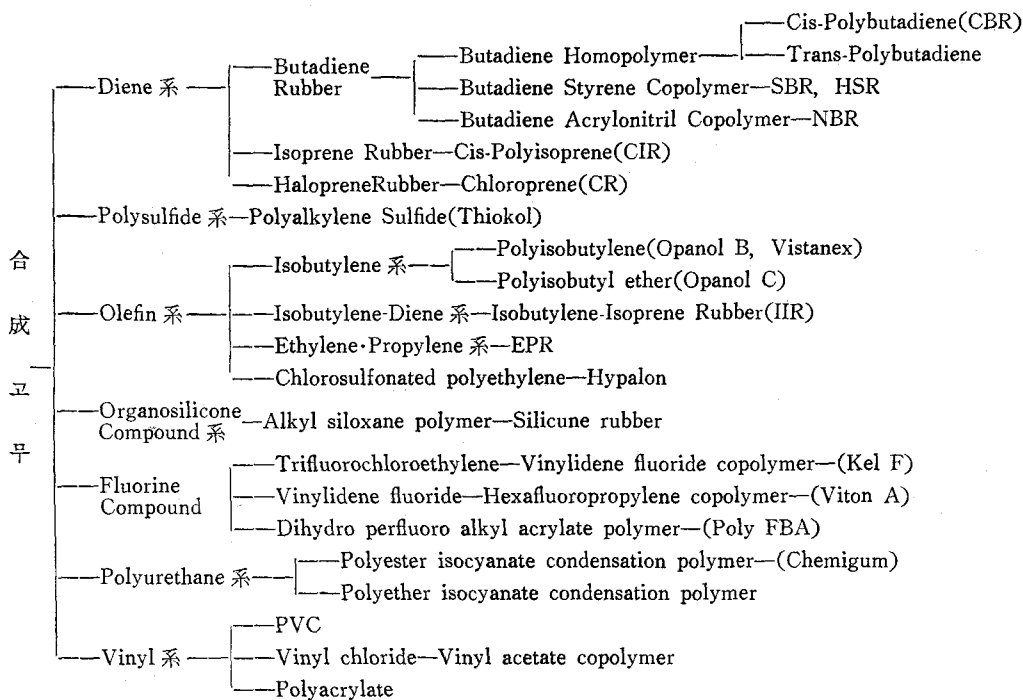


表 6. 世界고무需給統計

(unit:1,000%)

FY	Natural Rubber		Synthetic Rubber		Total	
	Production	Consumption	Production	Consumption	Production	Consumption
1961	2,087	2,132	1,975	1,920	4,062	4,052
1962	2,117	2,192	2,240	2,170	4,357	4,360
1963	2,055	2,222	2,440	2,340	4,495	4,562
1964	2,135	2,193	2,700	2,605	4,835	4,798
1965	2,200	2,270		2,800		5,070
(推定) 1970		2,300		3,650		5,950
(推定) 1975		2,500		4,700		7,200

現在 世界의 고무需給은 上記表와 같다. [1962年 以來 合成고무는 天然고무를 凌駕하고 있고, 各國의 新 고무消費에 對한 合成고무의 消費率은 增加一路에 있다. 美國의 一例를 보면 1960年의 69.3%에서 1964年

에는 75%가 되었고 日本에서도 26.8%에서 45%로 上昇하였다.

다음表에서 美國에 各合成고무 消費量을 볼 수가 있다.

表 7. 美國의 新 고무 消費量

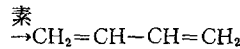
	1963	1964	1965	1970(推定)	1975(推定)
SBR	968,000	1,030,000	1,057,000	1,075,000	1,130,000
IIR	71,200	75,000	75,000	65,000	70,000
CR	92,400	100,800	100,000	90,000	100,000
NBR	38,900	46,800	43,000	50,000	60,000
CBR	92,000	130,000	150,000	275,000	400,000
CIR	20,000	25,000	35,000	100,000	200,000
EPR	4,000	8,000	10,000	50,000	100,000
Silicon Rubber	4,200	6,500	6,700	25,000	40,000
Urethane "	2,500	3,500	5,000		
Acrylate "	1,500	4,000	5,000		
Polysulfide "	5,000	6,000	6,000		
合成 고무 合計	1,299,700	1,435,000	1,492,700	1,730,000	2,100,000
天然 고무	457,000	478,000	467,300	420,000	400,000
總新 고무 消費	1,756,700	1,913,000	1,960,000	2,150,000	2,500,000
合成 고무 比率	74	75	76	81	84

表 7에서 보면 1965년에 SBR의 消費量이 首位이며 CBR, CR, IIR, NBR, CIR의 順序로 되어 있으나 1970年 및 1975年의 推定量을 보면 SBR, CBR, CIR, CR, IIR, NBR로 되어 있다. 卽 Cis-polyisoprene, (CIR)이 CBR에 다음가는 位置를 차지하게 된 理由는 加工技術의 向上과 合成天然고무로서의 特性 때문에 그 需要가 急増할 것이라는 것이 豫想되기 때문이다.

i) SBR(Styrene Butadiene Rubber)

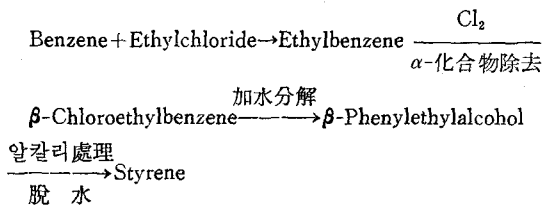
Butadiene의 製法은 Alcohol을 出發物質로 하는 方法 또는 Acetylene을 出發物質로 하는 方法等이 있으나 最近에는 大部分이 石油 Naphtha分解留分의 精製 또는 異性화에 依하여 取得되고 있다. 美國의 1962年 Butadiene 生産量은 約 100萬 t이며 이모두가 石油에서 얻고 있다. 製法을 要約하면 다음과 같다.

- 1) 石油 $\xrightarrow{\text{cracking}}$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
- 2) n-Butene $\xrightarrow{\text{觸媒脫水素}}$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
- 3) 2-Butene + $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{加熱}]{\text{BaCl}_2}$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + 2\text{HCl}$
- 4) Butane $\xrightarrow[650^\circ\text{C}]{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3}$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2$
- 5) Acetylene $\xrightarrow[\text{脫水}]{\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}}$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$



Styrene은 沸點 146°C 의 液體로서 benzene과 ethyl chloride 또는 benzene과 ethylene으로부터 直接 合成된다.

美國의 styrene 生産의 大部分을 占有하고 있는 Dow Chemical Co. (Midland, Mich.)의 styrene 製造는 benzene과 Ethylchloride로부터 만들어 진다.



또 最近에는 直接合成法으로 benzene과 ethylene을 AlCl_3 를 觸媒로 하여 $800\sim 950^\circ\text{C}$ 에서 ethyl benzene으로 하고 精製後 630°C 에서 脫水素하여 만든다. 最終收率은 $95\sim 97\%$ 이다.

styrene과 butadiene의 共重合은 現在 redox process에 依한 乳化重合方法에 依存하고 있고 重合溫度를 高溫($40\sim 50^\circ\text{C}$) 및 低溫의 두가지를 取하고 있으나 大部分은 -5°C 에서의 低溫重合方法을 採擇하고 있다.

다음은 SBR 重合組成例을 나타낸 것이다.

表 8 SBR 重合 組成例

Hot Rubber (SBR 1,000 系)		Cold Rubber (SBR 1,500 系)	
Butadiene	71±0.5	Butadiene	72
Styrene	29±0.5	Styrene	28
Dodecyl mercaptan	0.5	Dodecyl mercaptan	0.17
Potassium persulfate	0.23	Potassium persulfate	0.177
Soap	4.3	Sodium hydroxide	0.10
Water	180	Sodium phosphate	0.5
Polymerization Temp.		Soap	4.5
	40~50°C	Dextrose	1.0
Conversion rate	60~70%	Naphthalene sulfonic acid의 derivative	0.1
		Ferrous sulfate	0.14
		Cumene hydroperoxide	0.01
		Polymerization Temp.	
			-10~5°C
		Conversion rate	60~70%

이러한 方法으로 製造된 SBR 은 所謂 一般用 고무로서 現在 가장 多量으로 生産되고 消費되고 있는 合成 고무이며 合成 고무 全量의 約 80% 를 占有하고 있다. 化學構造的으로는 styrene 과 butadiene 의 copolymer 이며 前述한 바와 같이 主로 乳化重合法으로 製造되나 最近에는 溶液重合法에 依한 Polymer 도 登場하고 있다. 標準的인 polymer 는 styrene 含量이 23.5% 가 되게끔 만들어지고 있고 이보다 높은 것은 high styrene (HSR) 고무라고 稱한다.

SBR 은 重合溫度에 따라 2種으로 大別한다. 卽, 50°C 에서 重合시킨 것을 hot rubber, 5°C 에서의 것을 cold rubber 라고 부른다. hot rubber 는 初期에 開發된 重合法에 依한 製品이고 性質이 좋은 cold rubber 가 出現한 以來 漸減되는 傾向에 있다. 現在 生産되고 있는 SBR 의 80% 以上이 cold type 이다. SBR Latex 는 NR Latex 에 比하여 적은 粒子徑인 0.01~0.25 μ 이고 粒子形狀도 完全한 球形이다.

SBR latex 에는 foam rubber 用, tire cord dipping 用, paper coating 用, cement 用 및 paint 用 등이 있다. 다음에 SBR 의 特徵에 對하여 簡單하게 記述하고자 한다.

前述한 바와 같이 全合成 고무 消費量中에서 가장 큰 比重을 차지하고 있는 SBR 은 BR, IR, 와 같은 stereo-polymer 또는 stereo SBR 등의 進出로 어느程度 侵蝕을 當할 것으로 豫想되나 加工性이 좋고 여러가지의 長點으로 아직은 第 1의 位置를 堅持하고 있다.

여기서 SBR 의 長短點을 天然고무와 對比하여 考察하면 :

1) 長 點

- ㄱ) 異物의 混入이 없고 品質이 均一하다.
- ㄴ) 加黃速度가 高하다.
- ㄷ) 耐老化, 耐熱, 耐摩耗性이 좋다.
- ㄹ) 耐油性이 苦干 좋다.
- ㄹ) Scorch 에 對하여 安定하고 加黃이 平坦하다.
- ㄷ) NR, BR, 또는 再生고무등과의 blend 性이 좋다.
- ㄷ) 價格變動이 없고 經濟的이다.

2) 短 點

- ㄱ) 引張強度를 내기 위하여 補強充填劑를 多量配合하여야 한다.
- ㄴ) 加黃速度가 느림으로 多量의 促進劑 또는 強力促進劑를 配合한다.
- ㄷ) 粘着性이 적다.
- ㄹ) Calendering 또는 押出時 많이 줄어든다.
- ㄷ) 彈性이 적고 動的 發熱이 크다.

ii) BR(Butadiene Rubber)

Butadiene 의 製法에 關하여는 SBR 項에서 言及하였다.

Polybutadiene 의 歷史는 꽤 오래된 것이어서 1930 年 以前부터 獨日의 buna 라는 이름으로 알려져 있다. 이것은 原料 butadiene 을 金屬 Na 觸媒로 重合시켜 工業化가 이루어진 것으로 現在의 BR 와 比較할 때에 그 物理的 性質이 많이 떨어진다.

現在 BR 이라고 불리우고 있는 것은 溶液重合으로 만들어진 stereo rubber 로서 主로 cis 結合이 높은(95% 以上) type 의 것이다.

重合方法으로는 低壓法 polyethylene 의 重合觸媒인 Ziegler-Natta 型觸媒를 使用하는 方法과 alkyl lithium 系觸媒를 使用하는 方法의 두가지로 區分한다. 各各의 特徵으로는 前者가 高 cis-polymer 를 만드는데 反하여 後者는 低 cis-polymer 가 얻어진다. 또한 分子量分布는 lithium 系가 Sharp 한데 對하여 Ziegler-Natta 型은 broad 한 點이다.

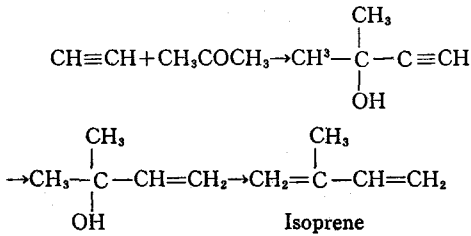
stereo BR 은 從來의 NR 이나 SBR 에 比하여 耐寒性, 耐摩耗性이 좋고 高彈性이며 動的 性質이 優秀하나 一般用 고무로서의 最大의 用途인 自動車 tire 인 경우 chipping 또는 路面이 물에 젖어 있을때에 slip 하는 性質이 있어 包裝道路를 달리는 小型自動車에 適合한 것으로 알려져 있다.

iii). CIR(Cis-1, 4-Polyisoprene)

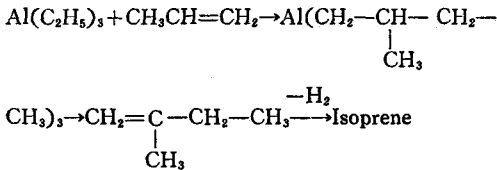
天然고무와 化學構造가 똑같은 合成고무를 만든다는

것은 1956年 Kata가 天然고무의 構造를 確立시킨 後부터 科學者들의 渴望이었다. 合成天然고무인 Cis-1,4-Polyisoprene이 처음으로 合成된 것은 1956年이며 現在 工業적으로 生産되고 있는것은 美國의 Shell Chemical社의 Cariflex IR와 Goodyear社의 Natsyn, Goodrich Chemical社의 Ameripol SN, Firestone Tire의 Coral 등이 있다. 現在 工業的 製法은 不分明한點이 많으나 이제까지 發表된 것 또는 可能性이 있는 方法中 몇가지는 다음과 같다.

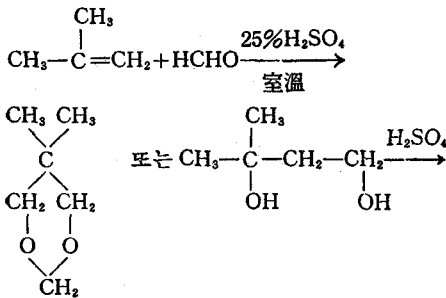
a) Acetylene과 Acetone을 原料로 하는 方法 :



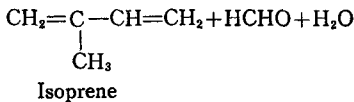
b) Triethylaluminium과 Propylene으로 부터 만드는 方法 :



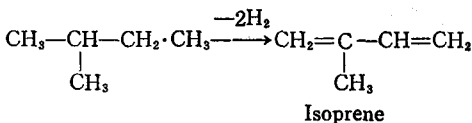
c) Isobutylene과 Formaldehyde를 原料로 하는 方法



4, 4-dimethyl-m-dioxane



d) Isopentane의 脫水素에 의한 方法 :



上記한 方法을 보면 Acetylene, Propylene, Isobutylene 및 Isopentane 등 出發物質을 石油 Naphtha 分解에서 取得할 수가 있다.

重合方法은 CBR時와 같이 溶液重合으로 만들 수가

있다. 大概의 경우 Lithium系 觸媒를 使用하여 重合되며 Firestone Tire의 Coral에 對하여 發表된 것을 보면 Monomer 對比 0.1% 程度의 金屬 Li의 20μ, 35% 分散體를 使用하여 30~40°C에서 高速攪拌下에 重合된다. CIR와 NR과의 化學構造上的 差異는 CIR이 NR에 比하여 Cis-1,4 含有量이 若干 적다는 것이고 그 적은分 만큼 3,4 結合이 增加되어 있는 것인데 加黃物의 物性上으로는 全然 差異가 없다는 것이다.

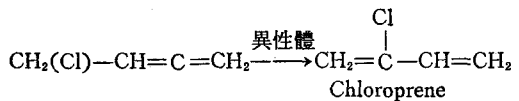
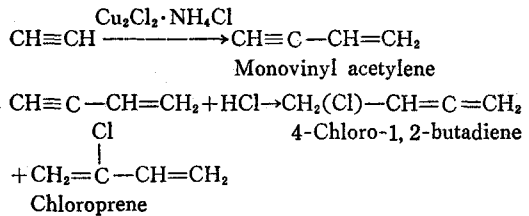
CIR의 가장 큰 特徵은 素鍊工程이 大端히 簡單하다는 것이다. 어떠한 경우에는 全然 素鍊을 하지 않아도 된다고 까지 말하고 있으나 一般的으로는 3~5分程度 素鍊을 하는 것이 分散이 잘된다는 結果를 가져온다고 한다. 物性的으로 볼때에 IR와 NR의 同一 配合에서는 CIR은 Modulus가 좀 낮고, 伸張率이 좀 크며, 硬度가 약간 떨어진다. 彈性이 좋고 發熱이 적으며 龜裂發生에 對한 抵抗性이 크다는 것 등이 差異點으로 되어 있다. 또한 고무中에 不純物이 적다는 것으로 吸水性 電氣的 特性, 耐老化性도 若干 좋아진다는 것이다.

iv) CR(Chloroprene Rubber)

現在 SBR, CBR에 다음가는 消費量을 가진 CR은 앞으로 CIR에 뒤져서 4位(消費量面에서)를 차지할 것은 豫想되기는 하나 特殊用 고무로서 電線用, 接着劑用, 建築用 其他 工業用的 廣範圍한 用途를 가지고 있어 크게 脚光을 받고 있는 合成고무의 하나이다.

Chloroprene系 고무는 美國의 E. I. Du Pont de Nemours Co.의 研究陣에 依하여 開發되어 1931年에 "Duprene"이란 商品名으로 市場에 나타났었다.

Chloroprene monomer의 製法은 Acetylene을 鹽化第一銅, 鹽化암모늄 錯鹽 溶液中에 通過시켜 Monovinyl acetylene을 만들고 이것을 鹽化第一銅을 含有하는 希鹽酸과 反應시켜서 만든다.



Chloroprene의 重合은 當初 塊狀重合法에 依하여 行하여 졌으나 그後 乳化重合法으로 製品이 市販되고 最近에는 低溫重合이 盛行되고 있다.

CR의 特徵은 :

1) 耐候性, 耐오존性, 耐熱老化性이 좋다.

ㄴ) 耐油性, 耐藥品性이 좋다.

ㄷ) 本質的으로 難燃性이다.

ㄹ) 接着力이 크다.

ㄹ) NR와 同一程度의 物性을 가진다.

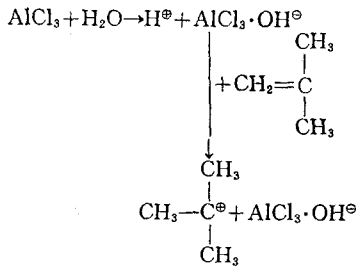
市販 CR은 用途에 따라 1) G type, 2) W type 및 3) 特殊 type의 세가지로 大別하고 全體的으로 約 22種의 用途別商品이 市場에 出現되어 있다. 이 各各에 對하여는 다음 機會에 미루기로 한다.

v) IIR (Butyl Rubber, Isobutylene)

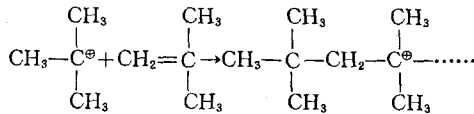
Butyl 고무는 97~99% Isobutylene 과 1~5%의 Isoprene의 共重合體이며 陽이온 重合으로 製造한다.

이 陽이온 重合反應式은 다음과 같다.

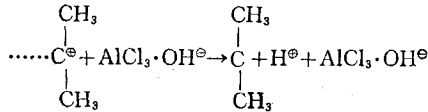
Initiation:



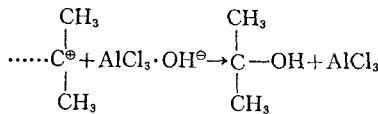
Propagation:



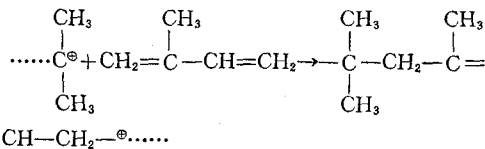
Termination:



또는



Isoprene의 付加反應

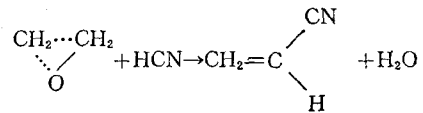
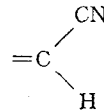
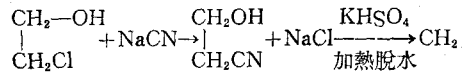


IIR 黃體加의 特性은 gas 透過性이 적다는 것으로 타이어 튜브에 다량 使用되고 있다. 天然 고무보다 耐老性이 좋고 電氣絶緣性이 좋다. 接着劑, 電氣被覆등에도 使用된다.

vi) NBR (Acrylonitril Butadiene Rubber)

NBR은 Acrylonitril-Butadiene의 共重合體로서 SBR와 마찬가지로 乳化重合法으로 만들어진다. 重合溫度는 從來에는 25~50°C 였으나 最近에는 SBR의 경우와 마찬가지로 5~10°C의 低溫에서 行하는 곳이 많아졌다. 重合의 轉化率은 SBR보다 높고 80~90%라고 한다.

Butadiene monomer의 取得은 SBR에서 記述하였으며 Acrylonitril monomer는 普通 Ethylene chlorohydrine(α-hydroxy ethylchloride)과 Sodium cyanide(NaCN) 또는 Ethylene oxide와 NaCN으로 合成된다.



NBR은 CR과 같이 比較的 오랜 歷史를 가지고 있는 고무로서 그 特性은 耐油性, 耐熱性이 他 고무에 比하여 大端히 良好함으로 이 方面의 많이 利用되고 있다. NBR의 一般的인 分數는 Acrylonitril의 含有量에 依하며 現在 市販되고 있는 것은 Nitril量이 15%에서 50%의 廣範圍한 것이다.

即	極高 Nitril	43% 以上
	高 Nitril	36~42%
	中高 Nitril	31~35%
	中 Nitril	25~30%
	低 Nitril	24% 以下

NBR의 最大特性이 耐油性이란 것은 前述한바 있지만 實은 이 耐油性도 Nitril含量에 依하여 大幅的으로 달라지며 耐油性 以外의 特性도 어느程度 Nitril量과 相關關係에 있다. 그 傾向은 Acrylonitril量이 增加할 수록:

ㄱ) 耐油性이 커진다.

ㄴ) 耐摩耗性이 向上한다.

ㄷ) 耐熱化性이 좋아진다.

ㄹ) Modulus, T.S., Hardness가 增大한다.

ㄹ) 反撥彈性이 적어진다.

ㄷ) 耐寒性 低溫特性이 不良해진다.

ㄸ) gas 透過性이 적어진다.

ㄹ) 耐化學藥品性이 좋아진다.

ㄿ) PVC, phenol resin 등과의 相溶性이 좋아진다.

와 같은 결과가 되며 Acrylonitril 量이 적어지면 이와 反對의 性質을 나타낸다.

6. 結 論

以上 表題를 爲하여 記述하였으나 위낙 廣範圍한 題目이어서 지나치게 短縮된 感이있으나 多少나마 石油 化學工業에 對한 概念을 把握하고 合成고무 및 合成고무工業과의 關聯性에 對하여 느끼신바가 있었다면 多幸한 일로 생각하는 바입니다.

끝으로 謝過의 말씀을 드릴것은 本稿에 실린 資料中에서 最新것이 아닌 것은 不得已 入手를 하지 못한 탓임으로 諒解를 바랍니다.

參 考 文 獻

1. Polymer Industry in Japan, 日本高分子學會發刊 (1966)
2. 工業材料, 日刊工業新聞社發行(日本) 1967年 4月號
3. 石油, 大韓石油公社發行, 第3卷 1號
4. 調查月報, 韓國產業銀行發行, 1967年 1月號, 1966年 9月號
5. 商銀月報, 韓國商業銀行發行, 1967年 1月號
6. 化學工業, 化學工業 1964, Vol. 15, No. 8, 9 & 11 社發行(日本) 1965, Vol. 16, No. 5, No. 9 1966, Vol. 17, No. 7 & 7 8
7. 化學經濟, 化學經濟研究所發行(日本) 1963, No. 9, 1964, No. 6 1965, No. 7, & 10 1966, No. 6
8. 合成고무, (建林賢司著)日刊工業新聞社發行(日)
9. 化學工業概論, 安東赫編, 第17號, 第21條

<會員의 投稿歡迎>

『고무技術協會誌』는 本會會員뿐만 아니라 고무 및 고무와 關聯된 分野에 從事하는 分 들을 爲한 雜誌입니다.

本誌를 좋은 雜誌가 되게 하기 위하여는 讀者여러분의 積極的인 協助가 期待되고 있으며 投稿는 讀者各位에 널리 開放되어 있습니다.

投稿內容은 고무 및 고무와 關聯된 分野(플라스틱 包含)에 對한 研究報文, 總說, 技術, 資料, 講座, 새로운 아이디어, 業界消息等 制限을 두지 않고 있으며 何時라도 無關합니다. 많은 投稿를 바라마지 않습니다.

投稿時에는 다음 事項에 留意해 주시면 感謝하겠습니다.

- 可能한 限 原稿用紙는 200字原稿紙에 橫書로 해주십시오
- 圖表는 別紙에 그려서 부쳐주십시오
- 數의 單位는 Meter 法으로 해주시고 아라비아數字를 使用하십시오
- 固有名詞, 化合物名 우리말로 번역하기 困難한 用語는 英語로 써도 無妨하나 日本語는 可能한 限 避해 주십시오
- 一但 本會에 接受된 原稿는 反還하지 않습니다
- 研究報文에 限해서는 本會會員만이 投稿할수 있으며 報文의 投稿規定은 當分間 大韓化學會 投稿規定에 準해 投稿해 주십시오
- 原稿는 本會 編輯幹事앞으로 直接 또는 郵送하면 됩니다