

技術資料

立體 고무

(II)

— 美國製를 中心으로 重合觸媒에서 그 應用에 이르기까지 —

白 奉 基

—註—

이미 Stereo Rubber 에 關해서 많은 研究報文이 發表된 바 있으나 大部分이 重合法, 性質 및 加工法等을 品目別 또는 部分的으로 解說한 것이기 때문에 本章에서는 美國製를 中心으로 各種 Stereo Rubber 의 重合觸媒, 構造特性 및 加工特性等을 함께 묶어서 論述한 것을 紹介코자 美國 Ohio州 Akron市 所在 Akron 大學校 附設 고무研究所에서 筆者가 受講한 “Stereo Rubber”란 題目을 간추린 것이다.

1. 序 論
2. Alkali金屬 및 有機金屬 觸媒
3. 配位觸媒
4. 重合體의 特性
5. 加工上의 特性
6. 經濟性 및 價格

5. Polybutadiene 및 共重合物

工業用 溶液 PBD 는 反撥彈性 및 磨耗抵抗이 SBR 보다 優秀하므로 타이어의 Tread 고무用으로 現在 많이 쓰고 있으며 타이어의 Carcass 및 다른 고무製品에도 小量 使用하고 있다. 타이어에 PBD 를 使用하는데 있어서 主要한 問題點은 Side-slipping 이다. 即, PBD 含量이 많은 타이어는 回轉할 때 잘 미끄러지는 傾向이 있다. 이때문에 타이어의 Tread 에는 約 25% 可量밖에 못 쓴다. 溶液 PBD 는 高反撥彈性 및 低發熱의 配合고무에 天然고무 代替用으로 쓰이고 磨耗抵抗이 優秀한 SBR 의 代替用으로도 쓰인다. 油入量이 높고 (50~75 phr) 高 Black(70~100 phr ISA F)의 Cis-polybutadiene 및 SBR 의 混合고무는 磨耗, 牽引力 및 Skid 抵抗이 SBR 와 對等하다. 同時에 Groove 의 龜裂現象도 줄어들는다. Black 및 기름의 含量이 높아 이와같은 混合고무는 SBR 보다 싸다. <表 8> 에 이들 두가지 고무(混合고무) 및 SBR 의 配合單價 및 性質을 相互比較하였다.

<表 8> SBR/PBD 混合고무의 配合單價 및 性質

SBR 1712, parts	103	103	137.5
PBD	25	25	—
HAF Black	90	110	75
Oil(總量)	70	80	39.5
磨耗指數	107	103	100
單價, \$/lb Volume	0.1476	0.1416	0.1714

오랫 동안의 研究努力에도 不拘하고 試驗室 試驗(磨耗抵抗 試驗도 包含) 및 Tire tread 磨耗比率間에는 定量的인 相互關係가 크게 없다.

Tread 磨耗試驗의 順位는 試驗條件 即, 速度, 荷重의 苛酷度, 溫度 및 路面의 形態等에 따라 달라진다. 高度의 苛酷한 條件下에서의 磨耗率의 順位를 試驗한 結果는 다음과 같다. (첫번째가 가장 優秀)

Cis-polybutadiene > Ethylene propylene rubber > SBR 1500 > SBR 1712 > Butyl > 天然고무

여기서 알아 둘 것은 Li-PBD 가 Cis 重合體에 가장 가깝고 더욱이 低苛酷度의 試驗條件下에서는 그 順位가 몇가지 달라진다는 事實이다. 고

무業界에서는 Tread 磨耗에 있어서 Butyl 고무가 천연고무보다는 못하다고 하지만 上述한 順位는 有用한 몇가지中의 하나이기 때문에 引用된 것이다.

立體構造의 PBD는 單獨 使用時는 加工性이 좋지 못하고, Open mill에서나 또는 Banbury에서는 素練抵抗性때문에 普通工場 加工機械로서는 操作하기가 困難하지만 다른 고무와 混合使用하면 加工性이 좋아진다.

High cis-PBD는 Roll 溫度의 變化에 따라 素練特性에 顯著한 變化가 일어난다. 100乃至 100°F以下에서는 고무는 潤澤이 있고 平滑하여 Roll에 繼續으로 감기지만 溫度가 上昇함에 따라 고무는 풀어지고 거칠어져서 凝集力이 弱해지고 Roll에서 처진다. Lithium 觸媒를 使用하여 만든 PBD는 Roll 特性이 正反對이다. 純고무는 冷 Roll에서는 加工性이 좋지 않아서 乾燥하고 축

늘어지고 110°F以下의 溫度에서는 凝集力이 없다. 이 보다 높은 溫度에서는 加工性이 改良되고 150°F以上에서는 加工性이 아주 좋다. Mooney 粘度가 높은 고무는 加工하기가 恒常 어렵고 Mooney 60 以上の 고무는 溫度가 높드라도 Roll에 잘 감기지 않는다.

Cis-PBD에 있어서는 Roll 上에서의 素練抵抗, 即, 剪斷機構에 依하여 일어나는 鎖切斷의 抵抗力은 剪斷劣化를 가장 받기 쉬운 가장 높은 分子量 分率인 Cis-PBD에는 없으므로 이 Cis-PBD 고무의 分子量 分布에 關係될 수도 있다.

配合處方의 多樣性이 廣範圍하므로 여기서는 物理的 性質이 나타나 있는 몇가지 代表的인 配合例만 說明키로 한다. 이 配合例에는 <表 9>에서와 같이 SBR 및 천연고무, 그리고 이들 고무를 溶液 PBD(Budene)와 混合한 것을 使用하였다.

<表 9>

加黃 고무의 代表的인 性質

SBR 1500	100	75	—	—
RSS No. 1	—	—	100	75
Polybutadiene	—	25	—	25
ISAF	50	50	45	50
松炭油	—	—	5	—
Naphthenic process oil	10	10	—	10
硫黃	2.0	1.88	2.75	2.45

(이 以外 一般의으로 使用되고 있는 亞鉛華, 스테아린酸, 老防劑 및 促進劑를 混入)

比重	1.127	1.118	1.105	1.105
Mooney ML-4, 212°F	48	52	60	67
抗張強力, psi	3700	3510	4400	3950
伸張率, %	590	640	600	610
300% Modulus, psi	1520	1560	1670	1450
硬度, Shore A	64	62	65	61
Goodyear ring abrasion, cc	4.15	3.26	4.25	3.12
Goodyear-Healey 反撥彈性, %				
室溫에서	58.4	59.9	69.0	68.5
212°F에서	186	197	315	223
212°F에서 70時間老化(Geer oven)				
抗張力減少率, %	84	75	32	35
伸張率減少率, %	48	46	36	37
硬度, 變化	+9	+9	+6	+4

## 溶液重合 SBR

1964년에 세가지 溶液重合 Styrene-butadiene 共重合물이 工業用으로 導入되었다. 이 共重合물의 하나인 Duradene(Firestone社)는 有機-Li 觸媒로 重合된 것이며 Solprene 1204 및 1205(Phillips社)는 種類未詳의 觸媒로 重合된 것이지만 上述한 觸媒와 大端히 비슷한 것 같다. 이들 溶液重合물은 乳化 SBR에 比하여 分子量 分布가 훨씬 좁고 長鎖 分枝가 적고 또 非 고무分이 적다.

Duradene은 約 25%의 Styrene을 含有하고 있으며 Butadiene units는 Alkyl lithium으로 重合한 PBD와 같은 配列을 하고 있다. 이 溶液重合 SBR은 PBD보다 濕한 路上에서의 Skid 抵抗이 優秀하고, 引裂 및 老化抵抗력이 크며 Churning에 對한 抵抗력(Tread에 있어서)이 훨씬 크다. Phillips社의 Solprene 1204(舊名 X-30)은 Butadiene unit가 다른 Microstructure(32% Cis-1, 4, 41% trans-1, 4 및 27% Vinyl 構造를 Butadiene 部分에 가지고 있음)를 가지고 있다 하더라도 Styrene 含量이나 物理的 性質은 비슷하다. Solprene 1204 및 Duradene은 重合體의 鎖에 Random型으로 連結된 Styrene 및 Butadiene을 가지고 있으며 따라서 PBD, 天然고무 또는 乳化 SBR의 代置用으로 타이어에 適合한 彈性고무이다. 셋째인 SBR 共重合물인 Solprene 1205(X-40)는 긴 塊狀의 共重合물에 存在하고 있는 Butadiene 및 Styrene 單量體를 가지고 있다. 이 塊狀 構造때문에 고무가 餘他 SBR 고무보다 熱可塑性이 더 크게 되며 따라서 신발, 電線 및 호오스, 벨트, 半 또는 完全 硬質의 고무製品用으로 適合하다. 또 이 Solprene 1205는 押出性質이 좋고 脆化點이 낮다. (SBR이  $-39 \sim -48^{\circ}\text{F}$  인데 反하여 Solprene 1205는  $-87 \sim -94^{\circ}\text{F}$ ) 이 고무는 타이어用으로는 不適合하다.

## Polyisoprene

前述한바와 같이 Lithium butyl 觸媒로 만든 高 Cis-1, 4-polyisoprene은 고무工業用으로 쓰인다. 高 Cis-1, 4-polyisoprene은 無水 Heptane 溶液에 溶解시킨  $\text{TiCl}_4$ 를 Trisobutyl aluminum에 添加시킨 化合物과 같은 錯化合物 配位 觸媒(Complex coordination catalyst)와 Isoprene으로 부터 製造한다. 이렇게 해서 生成된 重合물은 Li 觸媒로 重合한 것 보다 훨씬 더 天然고무에 가깝다.

配位觸媒 使用의 唯一한 製造業者인 Goodyear社는 1965년에 高 Cis-polyisoprene(Natsyn)製造 施設을 年產 45,000 噸으로 擴張하였다. 이 고무는 天然고무에 比하여 粘度가 낮아 加工性이 좋을 뿐 아니라 物理化學的 性質이 天然고무에 大端히 類似하다.

天然고무를 全量 代置하는데 적합한 合成 Polyisoprene을 만들기 爲하여 많은 努力을 傾注한 結果 天然고무와 가장 類似한 配合處方 및 加黃性質의 高무를 만들 수 있었다. 本章에서는 合成 및 天然生成 Polyisoprene 間의 差異點에 重點을 두겠지만 一般的으로 이 두가지는 서로 크게 닮고 있다는 것을 알아 두어야 할 것이다.

Natsyn은 Smoked sheet 보다 分子量이 若干 낮고 (85對 95+Mooney ML 4') Cis-1, 4 含量도 낮고(96對 98%) 非고무 不純物도 적다. 이 때문에 加工이 容易하고 Modulus는 若干 낮고 색같은 훨씬 밝다. 또 高引張力, 高反撥彈性 및 低發熱性的 天然고무의 性質과 같다.

Butyl lithium 觸媒로 만든 Shell社의 Isoprene 고무는 素練한 Pale crepe 보다 分子量이 높고 約 92%의 Cis-1, 4를 含有하고 있다. 이 結果 配合劑가 完全히 分散되기 爲해서는 加工을 오래도록 하여야 한다. Cis-1, 4 含量이 낮으면 引張 強力 및 300% Modulus는 若干 낮아지고 伸張

率は 높아진다.

美國에서의 Polyisoprene 의 生産能力은 100,000 噸이 넘지만 1965 年에는 50,000 噸을 生産하였다. 이 生産量中 約 9,000 噸은 Lithium 觸媒를 使用한 Polyisoprene 으로 부터 만든 Latex 이다. Latex 를 만들기 爲해서는 約 10~13%의 Polyisoprene 을 含有한 重合溶液을 물에 溶解시킨 同量의 Potassium rosinate 를 乳化시킨다.

溶媒를 除去시킨 다음 生成物을 22%의 固體로 濃縮乳化시켜서 다시 遠心 分離器로 69% 固體로 만든다. Latex 로 부터 만든 고무는 天然고무로 부터 만든 Latex 보다 伸張率이 더 높으며 이 Latex 는 外科用 장갑을 만드는데 大瑞히 有用하다. 스테아린酸이 含有되지 않으면 고무 Base 로 만든 接着劑用으로 天然고무 보다 훨씬 더 適合하다.

**Olefin 고무**

遊離基의 觸媒를 使用하여 高壓에서 Ethylene 을 高分子量의 可塑性 物質로 重合할 수 있다 하더라도 分子量이 높은 Olefin 은 얻을 수 없다. 그러나 配位 觸媒로 低壓에서 高分子量(間或 結晶狀 重合物)의 Ethylene 및 몇가지  $\alpha$ -olefin 을 重合할 수 있다. Olefin 混合物를 配位觸媒( $VOCl_3$  및 Diethyl aluminum)로 重合하면 非結晶質의 彈性 重合體가 生成된다. Ethylene 및 Propylene 으로 만든 重合物은 고무工業用으로 큰 關心이 되어 왔다. Ethylene-propylene 共重合物 (EPR) 은 飽和되었기 때문에 硫黃加黃이 되지 않으므로 過酸化物에 依한 加黃 또는 特別한 加黃方法이 必要하다. Dicyclopentadiene 또는 1, 5-cyclooctadiene 과 같이 第三의 單量體를 結合시키면 不飽和度가 높아져서 硫黃加黃이 可能하게 된다. Copolymer(EPR) 및 Terpolymer(EPT)는 價格이 싼 單量體로 製造하고 있으며 優秀한 機械的 및 彈性的 性質 뿐만 아니라 오존 熱 및 化

學藥品에 對한 강력한 抵抗性을 가지고 있다

이 EPR 및 EPT 의 製造 및 溶媒溫度의 影響, 單量體比, 反應時間, 反應速度에 對한 配位 觸媒 成分의 Mole 比 및 生成物의 品質等이 最近에 많이 研究되고 있다. 共重合物의 成分이 完全히 判明되어 있지 아니하여 그 構造를 說明할 수 없으므로 多數의 單量體의 分布는 同一한 合體 成分에 해당된다. 彈性 共重合物은 單量體가 Random 型으로 分布되어 있어야 한다. 고무工業用 EPR 은 約 55% 乃至 60%의 Ethylene 을 含有하고 있다. EPT 는 若干 적은 量의 Olefin 및 2.5 乃至 4%의 非複合 Diene 을 含有하고 있다.

現在 美國에는 다음 <表 10>과 같이 Ethylene-propylene terpolymer 의 製造社가 三社나 있다.

<表 10>

製造社	商品名	生産能力(L/T/年)
Du Pont	Nordel	15,000
Enjay	EPT	14,000
U. S. Rubber (Naugatuck)	Royalene	15,000

Ethylenepropylene copolymer 및 terpolymer 는 一般的인 고무加工方法에 依해서는 充分히 素練되지 않는다. 工場에서 正常的으로 取扱하기 爲하여서는 重合時 分子量을 適切히 調整하여야 한다. 고무工業用으로는 Moony 粘度가 約 40~70 이 適當하며 이보다 낮은 粘度의 重合物은 直接 取扱할 수 있고 이보다 粘度가 높으면 SBR 이나 PBD 에 油展되어 있는 것과같은 石油系油를 伸張시키면 加工性이 圓滑한 製品을 만들 수 있다. EPR 은 過酸化物에 依한 加黃을 하여야 하며 이 加黃은 遊離基機構에 依해서 進行된다. 이와 같은 加黃方法은 몇가지 不利點 即, 惡臭가 있고 餘他 配合劑(充填劑等)와 過酸化物間의 反應性이

있다. 硫黃이나 低分子량의 樹脂(Enjay Buton 150)와 같은 共加黃劑를 使用하면 훨씬 效果的으로 加黃이 進行되고 物理的 性質도 改良된다. EPT는 硫黃加黃이 可能하나 不飽和도가 낮기 때문에 超促進劑를 使用하여야 한다. EPT는 硫黃, 過酸化物, Quinoids 또는 Polyhalomethyl 樹脂로 加黃한다. 가장 實用的인 配合例는 다음과 같다.

EPT	100
硫黃	1.5
亞鉛華	5
스테아린酸	1
一次促進劑	1.5
二次促進劑	0.5

기름 및 Carbon black의 混入量도 다른 고무보다 훨씬 높다. 이와같은 配合으로 普通 加黃條件(例. 30分×320°F)에서 滿足한 加黃을 얻을 수 있다.

加黃고무의 動的 反撥彈性은 SBR와 天然고무의 中間이고 Butyl 고무 보다는 훨씬 優秀하다. 動的 Modulus 및 內部摩擦은 同量의 Carbon black을 混入한 SBR이나 天然고무에 比較하였을 때 훨씬 優秀하다. 또 EPT는 低溫特性이 優秀할 뿐아니라 耐候性 및 耐藥品도 좋다. 脆化點은 約 -95°C로서 SBR이나 天然고무보다 낮고 PBD와는 거의 同一하다.

EPT(Nordel) 고무의 加黃特性 및 다른 고무와의 比較值를 <表 11 및 12>에 나타 내었다.

EPR 및 EPT는 호오스, 가스켓트, 벨트, 스펀지, 고무로루, 耐候性고무製品, 신발, 耐水性製品과 같은 成型, 押出製品 및 大氣 또는 化學藥品에 對한 抵抗性을 必要로하는 製品에 쓰인다.

타이어의 用途는 SBR, Polyisoprene, PBD와는 兩立할 수 없고 또 加黃系가 다름으로 極히 制限되어 있다. 物理的 性質은 天然고무 및

SBR의 中間이다. 타이어의 應用에는 技術的인 問題가 많이 남아 있기 때문에 EPT 타이어는 1967年以後에 拉야만 出現될 것 같다.

### 6. 經濟性 및 性格

새로운 고무에 關한 生産費의 Data는 不確實하다. PBD는 1960에 生産이 始作되었으나 1964年의 生産高는 約 135,000噸이었으며 1970年頃에는 350,000噸까지 增加될 것으로 豫想된다. EPR은 타이어에의 使用與否에 앞으로의 展望이 크게 左右될 수 있겠지만 將來가 밝다. 1967年까지의 推定使用量은 約 200,000~500,000噸이 될 것으로 豫想된다.

<表 11> EPT의 性質

配合	EPT의 性質	
EPT(Nordel)	100 phr	
亞鉛華	5	
HAF	80	
Process oil	40	
MBT	0.5	
TMTMS	1.5	
硫黃	1.5	
	(Nordel 1040)	(Nordel 1070)
Mooney ML-4(250°F) (原料고무)	40	70
Mooney Scorch(MS, 250°F) 最少值	22	34
10 Point rise, 分 加黃 25分×320°F	43	35
300% Modulus, psi	1125	1500
引張力, psi	2600	3000
伸張率, %	560	520
硬度, Shore A	62	63
Compression set, ASTM B, %		
158°F에서 22時間	18	16
212°F에서 22時間	53	42
反撥彈性, %		
Yerzley	54	60
磨耗抵抗		
NBS指數	200	280

〈表 12〉

各種 고무의 性質의 比較

	EPT	Polyisoprene 및 天然 고무	SBR	PBD	Butyl	Chloroprene
比重	0.865	0.93	0.94	0.91	0.92	1.23
耐候性	E	F	F	P	E	E
耐오손性	E	P	F	P	E	G
耐熱性	E	F	F~G	G	E	G
耐寒性	E	E	F~G	G	P	F
耐酸性	G~E	G	G	G	E	F
耐鹽基性	G~E	G	G	G	E	F
耐油性	不良					G
耐磨耗性	G	G~E	G	G	F	E
引裂抵抗性	G	G~E	F	F	G	G
耐蒸汽性	E	G	G	G	E	P
Compression set	G	E	E	G	F	G
耐物體透過性	P~F	P~F	P~F	P	E	G
耐燃性	特別配合要					G
動的性質	G~E	E	G	E	P	G
色調安定性	E	G~E	G~E	G~E	G~E	P
電氣的性質	E	G	G	G	E	P
粘着性	P	E	F~G	F	F	G
코오드 附着力	P	G	G	G	P~F	G
加黃速度	中位	빠름	빠름	빠름	느림	中位
油混合性	E	G	F~G	F~G	P	F
Black 混合性	E	G~E	G	G	P	F~G
Cold flow에 對한 抵抗性	E	E	E	P	F	G

註： E=優秀 G=良 F=普通 P=不良

大部分의 合成고무의 基本價格은 特殊種類에 限해서는 價格이 若干 높다 하더라도 過去 數年 동안 安定되어 왔던 것이다. 炭化水素의 封度當 價格이 Base polymer 와 거의 비슷하지만 油入 또는 Black masterbatch 고무는 더 싸다.

〈表 13〉의 價格은 現行 價格의 範圍이다.

〈表 13〉 고무의 平均價格 範圍

고무	仙/封度
SBR	22~23
Cis-PBD	25~28
Cis-polyisoprene	25~28

天然고무	20~52
Nitrile 고무	50~60
EPR	26
EPT	30
Butyl	25~28
臭素化 Butyl	65
Urethane	110~185
Chlorosulfonated polyethylene	47~55
多硫化고무	60~125
Polyacrylates	135~150
弗素고무	1000~1600
Silicone 고무	250~400
鹽化水素化天然고무	110

筆者：本會技術課長