

# Solution SBR 의 製法과 特性

許 東 燮※

## 1. 서 언

종래의 유화중합 SBR 는 물을 매체로 스티렌과 부타디엔을 유화상태로 공중합시킨 합성고무의 하나로 오랜 역사를 지니고 있으나 용액중합 SBR 는 최근에 개발된 합성고무로 유기금속촉매로 스티렌과 부타디엔을 유기용제중에서 용액상태로 공중합시킨 것이다.

이 용액중합 SBR 는 스티렌의 함량 뿐만아니라 스티렌의 결합양식도 유화중합 SBR 가 random 형인데 대하여 random 형 또는 block 형이고 부타디엔 부분의 구조에 있어서도 특이적인 것으로 다양성이 풍부하고 이 용액으로도 그 특성이 인정되는 것으로 그 용액중합 SBR 의 제법과 합성고무로서의 몇 몇 특징에 대하여 기술하고자 한다.

## 2. 용액중합 SBR 의 제법

### 2.1. 제법상의 일반 특징

용액중합 SBR 제법상의 일반적인 특징으로서는 :

- 1) 중합촉매로 유기금속촉매가 사용된다.
- 2) 중합용제는 탄화수소계 용제가 주용되고 필요에 따라 극성용제를 병용하기도 한다.
- 3) 중합중 촉매와의 반응으로 반응을 억제시키는 불순물, 특히 물, 산소 등을 중합계에서 제거할 필요가 있다.
- 4) 스티렌, 부타디엔 등의 단량체와 생성된 SBR 는 중합용제중에 용해된다.

이와같이 중합과정에서 물이 전연 사용되지 않는 점이 유화중합 SBR 과 다르고 또 일반적으로 사용하는 화학약품의 종류도 3 종류에 불과하며(유화중합 SBR 는 20여종임) 반응수율도 80% (유화중합 SBR 는 60% 정도)로서 용액중합형이 유화중합형보다 elegant 한 방법이라고 한다<sup>1)</sup>.

용액중합 SBR 제조상의 일반적인 특징은 용액중합의 제법과 공통되는 점이 많은 것으로 용액중합 BR 및

SBR 의 제조기술에 대해서는 峯川三郎씨의 보문<sup>2)</sup>에 자세하게 기술되어 있다.

### 2.2. Random 형 용액중합 SBR 의 제법

이 제법은 몇 몇 가지가 알려져 있으나 여기서는 편리상 촉매계에 따라 기술한다.

#### 2.2.1. 유기리튬촉매

유기리튬촉매에 의한 스티렌과 부타디엔의 공중합성은 중합매체에 따라 다른 것으로서 헥산, 헵탄, 벤젠, 톨루엔과 같은 탄화수소 용제중에서는 스티렌( $M_1$ )과 부타디엔( $M_2$ )이 공존할 경우  $r_1$  은 0.04~0.1,  $r_2$  는 3~26으로서 스티렌보다 부타디엔의 중합속도가 빠르다<sup>3)</sup>.

또 에테르나 테트라히드로후란과 같은 극성용제중에서나 이들을 혼합한 용제중에서 스티렌과 부타디엔의 공중합성은  $r_1 \geq r_2$  로서 스티렌이 부타디엔보다 반응성이 크거나 거의 같다<sup>2)</sup>.

이러한 점들로서 스티렌과 부타디엔의 random 공중합체를 얻는에는 중합양식에 의한 방법과 중합계에 첨가제를 가하는 방법으로 크게 2가지 방법이 있다.

#### a) 중합양식에 의한 방법

단량체의 공급속도를 공중합속도보다 늦게하여 random 화를 행하는 방법<sup>3)</sup>, 공중합에 있어서 중합속도가 빠른 부타디엔을 중합계안에 공급하여 계안의 단량체의 조성을 늘 일정하게 유지시켜 random 공중합을 행하는 방법<sup>4)</sup>, 적당한 단량체 및 중합체의 농도를 유지하여 연속중합을 행하는 방법<sup>5)</sup> 등이 알려져 있다.

이러한 방법으로 행한 용액중합 SBR 에서는 부타디엔 부분의 입체구조에 본질적인 변화를 나타내지 않는다.

#### b) 중합계에 첨가제를 가하는 방법

탄화수소용제중에서 공중합을 시킬 때 에테르, 치오에테르 또는 제 3 급아민을 가하여 공중합하는 방법<sup>6)</sup>, 알칼리금속알콕사이드, 알칼리금속카보산염 등을 첨가하여 공중합하는 방법<sup>7)</sup>, 폴리에치렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드 등을 첨가하여 공중합하는 방법<sup>8)</sup>, 핵

※國立工業研究所 고무研究室長

사알킬포스포아미드를 가하여 공중합하는 방법<sup>9)</sup> 등이 알려져 있으며 이러한 방법에 의한 용액중합 SBR에서는 부타디엔 부분의 입체구조에 테트라히드로후란과같은 에테르계통의 화합물을 첨가제로 사용하는 경우와 같이 부타디엔 부분에 1,2결합량의 증대가 일어난다.

### 2.2.2. 알핀축매

Random 형 용액중합 SBR는 탄화수소용제중에서 알핀축매로도 얻어진다. 이 축매는 아릴나트륨, 나트륨이소프로퍼옥사이드 및 염화나트륨으로 만드는데 옛부터 알려지고 있는 것이지만 그 특성상 스티렌과 부타디엔을 random하게 공중합시켜 부타디엔 부분에 트란스-1,4결합량이 많은 SBR를 생성시킨다. 일반적으로 알핀축매에 의한 중합에 있어서는 생성중합체의 분자량이 현저하게 커지는 경향이 있으므로 분자량 조절제로 디히드로방향족화합물<sup>10)</sup>인 1,2-디히드로벤젠, 1,4-디히드로나프타렌, 디히드로키시렌, 디히드로나프타렌 등을 사용하여 분자량을 조절하는 방법이 알려지고 있다.

### 2.2.3. 기타 축매

지그러계 축매로 random공중합 SBR를 만드는 예로서는 鶴田이  $AlEt_3 \sim TiCl_4$  축매에 폴리테트라메틸렌옥사이드 또는 폴리프로필렌옥사이드를 가하여 cis-1,4결합량이 비교적 높은 90% 이상의 공중합체를 만든다.

또 부리치스톤축매를 사용하여 용액중합 SBR를 만드는 예도 볼 수 있으나, <sup>11)12)13)14)</sup> 案西, 伊良, 大西, 古川 등<sup>14)</sup>은 니켈카본산염 $\sim BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2 \sim Al(C_2H_5)_3$ 계 축매로 공중합시키면 공중합체의 분자량이 적고 부타디엔의 반응성이 스티렌에 비하여 늦은 것이 된다.

이 외에 코발트-아세틸렌아세트나이드 $\sim AlH_3 \cdot 78Cl_{222} \sim AlCl_3$ 계 축매로 사용한 용액중합 SBR를 만드는 예<sup>15)</sup>도 있다.

## 2.3. Block 용액중합 SBR의 제법

스티렌과 부타디엔이 block 또는 부분 block로 결합된 용액중합 SBR에는 가황시켜 탄성체로 이용하는 데 쓰이는 가황형 SBR와 가황시키지 않고 그대로 탄성체로서의 성질을 나타내는 다시 말하면 성형성에서 열가소성 플라스틱적 성질을 병행하는 열가소성탄성 SBR가 있다. 후자는 block의 배열이 특수한 경우에 속한다.

여기서도 사용되는 축매계에 따라 그 제법을 분류한다.

### 2.3.1. 유기리튬 축매

Block 용액중합 SBR는 보통 유기리튬 축매를 사용하여 스티렌과 부타디엔을 유기용제 중에서 block 공중합시켜 만드는 것이다. 이 때 스티렌과 부타디엔을 교

차적으로 첨가하는 공중합법과 스치렌과 부타디엔의 공중합 반응성의 차이를 이용하는 공중합법이 있다.

#### a) 교차첨가 block공중합법

이 경우는 탄화수소용제중에서나 극성제의 존재하에 있어서도 모두 좋으나 스티렌 또는 부타디엔을 중합한 후의 활성중합체에 부타디엔 또는 스티렌을 가하여 중합하는 교차첨가법<sup>16)17)</sup>이다. 이 때 첨가회수는 1회로 한정하지 않으며, 그 중 폴리스티렌~플리부타디엔~폴리스티렌의 배열로 된 것은 열가소성 탄성 SBR로 알려지고 있다.

#### b) 단량체의 공중합반응성의 차이를 이용하는 block 공중합법.

이것은 탄화수소 용제중에서 스티렌과 부타디엔의 공존하에 유기리튬 축매로 공중합시키는데 이 때 단량체의 공중합반응성을 이용하여 block공중합체를 만드는 방법이다. SBR에 함유된 스티렌의 일부는 block상 스티렌으로 되고 일부는 부타디엔과 random하게 공중합되어 있어 스티렌 block에의 접합점에 가까운 쪽일 수록 스티렌함유량이 점차 증가된다. 이와 같은 종류의 공중합의 처음 예로서는 펜타메틸렌디리튬 축매를 사용한 공중합이 알려져 있고 또 방향족리튬 축매를 사용하여 실질적인 탄화수소용제로 된 중합용제중에서 공중합시켜 block 공중합체를 만드는 방법<sup>18)</sup>도 있다.

일반적으로 스티렌과 부타디엔의 혼합물을 유기리튬 축매로 탄화수소용제중에서 공중합시킬 때 교반에 의하여 혼합성이 크게 되면 공중합 스티렌중의 block 스티렌이 감소되는 경향이 있고 반대로 교반효과가 없는 것은 물론 Plug Flow의 상태에서는 block 스티렌의 비율이 증대되어 보통 80%가 그 상한이 된다. 따라서 Plug Flow성이 큰 중합반응장치를 사용하여 실질적으로 block형 SBR을 만드는 예도 있다. 그 극단의 예를 들면 관상중합기(Tubular reactor)를 사용하는 예<sup>19)20)</sup>가 있다. 이 때의 문제점으로서서는 중합기 안의 gel 생성방지가 되겠으나 몇 몇 대책도 알려지고 있다.

이와 같은 방법의 응용예로서 스티렌과 부타디엔의 혼합물을 유기모노리튬 축매로서 탄화수소용제중에서 공중합시켜 생성된 활성 공중합체에 스치렌과 부타디엔의 혼합물을 추가하여 열가소성 탄성 SBR을 제조하는 방법<sup>21)</sup>이 알려지고 있다.

### 2.3.2. 지그러 축매

지그러 축매에 의한 block형 용액중합 SBR 제조에 관한 것으로서 지그러 축매에 의하여 먼저 부타디엔을 중합시킨 후에 스티렌을 가하여 block형 SBR을 얻는 방법<sup>22)23)</sup>이 알려져 있다. 이때 플리부타디엔에 스티렌의 block공중합도 있지만 그 정도는 적은<sup>22)</sup> 것이다.

### 2.3.3. 기타 촉매

이상 설명한 촉매외에 부리치스톤 촉매에 의한 block 용액중합 SBR의 제조 예<sup>(11)(12)</sup>도 있는데 이 때는 부타디엔 부분의 cis-1,4함량이 비교적 많다. 또 이러한 종류의 중합촉매로서 부타디엔을 중합시킨 후 스티렌을 가하여 제 2 단의 중합을 행하므로 폴리스티렌이 폴리부타디엔에 graft한 것<sup>(14)</sup>, 또 스티렌을 중합시킬 때 첨가제로서 유기할로겐화물, 금속할로겐화물, 금속아세틸아세트나이드 등을 사용하면 graft효율이 향상된다는 보고도 있다<sup>(24)</sup>. 이러한 스티렌의 graft 기구는 radical적인 것으로 추정하고 미배합물의 인장특성이 가황고무에 유사한 성질을 나타내며<sup>(14)(24)</sup>, 폴리부타디엔에 복수개의 장쇄폴리스티렌 block가 결합된 graft구조로 추정되고 있다.

## 3. 용액중합 SBR의 물성 및 가공성

현재 기업화되고 있는 용액중합 SBR는 주로 유기리튬 촉매로 제조되고 있는 것으로 그 물성 및 가공성의 특징을 살펴보기로 한다.

### 3.1. 부타디엔 부분의 입체구조

부타디엔 부분의 입체구조(미세구조라고 하는 것도 있다)중 1,2결합 함유량이 비교적 적은 것과 비교적 많은 것으로 나누는데 전자는 보통 8~15%이고, 후자는 18% 전후에서 많은 것은 25~30%가 된다. 유화중합 SBR의 1,2결합 함유량은 보통 15~20%이다.

### 3.2. 분자량분포와 분지(分枝)구조

유기리튬 촉매에 의한 용액중합 SBR에 있어서도 보문<sup>(26)</sup> 또는 특허<sup>(25)(26)(27)</sup>등에서 기술된 것과 같이 적당한 분지구조를 만들어 분자량을 변화시킬 수가 있다.

### 3.3. 탄 성

용액중합 SBR의 random공중합형은 같은 정도의 결합 스티렌을 가진 유화중합 SBR에 비하여 가황물의 탄성이 크다.

그 일 예<sup>(1)</sup>로 타이어 트레드 배합에 있어서 Lüpke 반발탄성이 유화중합 SBR가 48%인데 비하여 2.2.1의 a 중합양식에 의하여 random화한 용액중합 SBR가 62%이고 에테르 계통의 random 화제를 사용한 고(高) 1,2 비닐함량의 용액중합 SBR는 52%이다.

일반적으로 SBR의 스티렌 함량이 많거나 1,2결합 함량이 많으면 반발탄성이 낮아진다.

### 3.4. 저온특성

용액중합 SBR 특히 중합양식에 의한 random화된 용액중합 SBR의 저온특성은 같은 정도의 스티렌 함량을 가진 유화중합 SBR에 비하여 양호하고 보다 저온에 있어서 고무로서의 성질을 유지한다. 이것은 부타디엔부

분의 입체구조의 차이에 의한 것이라 생각되나 각 입체구조의 glass전이점<sup>(29)</sup>이 cis-1,4결합이  $-114^{\circ}\text{C}$ , trans-1,4결합이  $-102^{\circ}\text{C}$ , 1,2결합(attactic)이  $-7^{\circ}\text{C}$  정도를 추정되고 있다.

### 3.5. 순고무부의 함량 및 gel함유량

용액중합 SBR의 순고무부의 함량은 일반적으로 높아 99%이상의 것도 볼 수 있는데 반하여 유화중합 SBR는 수 %의 비고무부를 함유하므로 따라서 회분이 많다. 또 용액중합 SBR는 외관상의 색상이 좋고 전기적 특성에 있어서도 우월할 것이 인정되고 있다.

### 3.6. 가공성

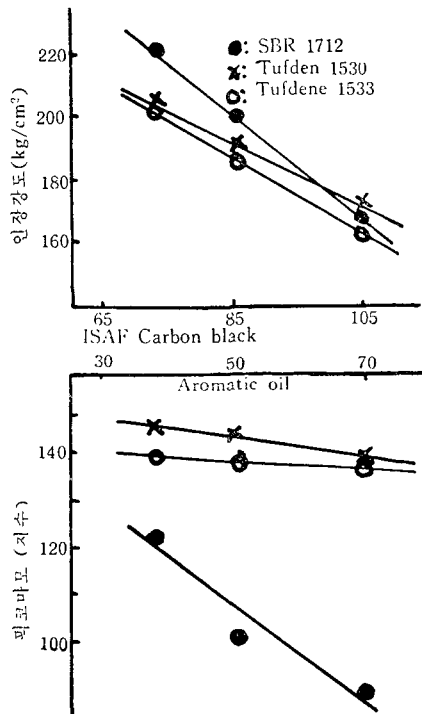
Random형 용액중합 SBR의 가공성은 roll작업성, extrude에 의한 압출성 등이 유화중합 SBR에 비하여 다소 열등하나 많은 개질방법이 속속 연구되고 있다.

Block형 용액중합 SBR는 신발류, 스폰지 등에 적합하고 가공시의 수축이 적으며 가공제품의 표면이 양호한 점등은 유화중합 SBR에 비하여 월등하다.

Random형 용액중합 SBR에 있어서도 유화중합 SBR에 비하여 현저히 우수한 표면상과 적은 수축율을 나타내고 있다.

### 3.7. 내마모성

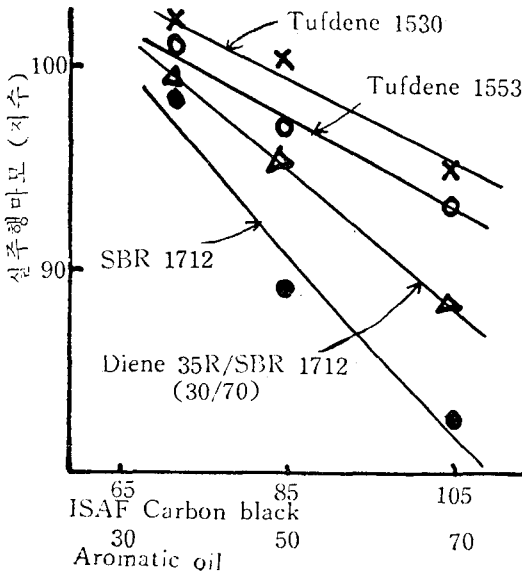
타이어용 원료고무로서 내마모성은 중요한 성질의 하



Tufdene 1530 및 1533은 결합 styrene 18%, 37.5 phr aromatic 유전 SBR 1712는 가공성을 개량한 旭化成제 품 그림 1 충전량이 물성에 미치는 영향

나로서 용액중합 SBR에 있어서 충전제의 량과 내마모성을 피코마도 및 실주행마모로 그림 1 및 2에 나타내었다.

그 비교 시료로서는 유화중합 SBR 1712를 사용한 것으로 그 결과 용액중합 SBR이 유화중합 SBR에 비하여 내마모성이 우수하고 내마모성과 지면 미끌림성의 balance가 양호한 점으로 용액중합 BR에는 단독 사용이 기대된다.



Diene-35R는 비유전 BR  
그림 2. 충전량이 실주행마모에 미치는 영향(30,000km)

#### 4. 용액중합 SBR의 용도

##### 4.1. Random형

Random형 공중합 SBR는 타이어, 벨트, 방진고무, 창틀, 고무인포 등의 공업용품 및 신발류에 사용된다. 타이어용에는 특히 물성면이나 원가면으로 유전(油展)고무가 종종 사용된다.

또 스폰지제품으로서는 극히 미세한 기공이 얻어진다. 또 플라스틱의 개질용으로 특히 내충격성 개질을 위한 강 인화제로 많이 사용된다.

##### 4.2. Block형

가공성이 좋고 미가황배합물의 수축이 적으며 표면상이 좋은 것으로 창틀, 호오스, 신발류, 전선 등에 사용된다.

이 때 block형 용액중합 SBR 단독으로도 사용되나 다른 고무와 blend하여 물성을 개량하는데도 사용된다 스폰지용으로는 적당하다.

#### 4.3. 열가소성 탄성 SBR

이러한 종류의 SBR는 이미 Shell Co.가 수년전에 시판을 시작하였고 Phillips社에서도 개발에 착수하고 있다. 일본에서는 旭化成(株)가 1970년 봄에 Tuftdene이라는 상품명으로 시판을 시작하였지만 이러한 SBR의 본격적인 용도개발은 금후의 과제라고 할 수 있겠다.

이와같은 고무와 플라스틱의 중간적 성질을 가진 새로운 탄성체 또는 액상고무와 같은 공정의 합리화에 관계되는 고무는 앞으로 그 존재가치가 인정될 것으로 내다본다.

#### 5. 결 언

용액중합 SBR는 유화중합 SBR에 비하여 그 역사가 짧은 합성고무이지만 충분한 가능성이 있는 고무로서 금후 많은 연구와 이해로서 품질향상은 물론 새로운 신제품의 개발에 많은 기대가 있을 것이다.

참고로 본고에 관련된 용액중합 SBR 및 열가소성 탄성 SBR에 관하여 山口惟孝의 日本接着協會法 6, 228, 154 (1970)을 참고하시기 바랍니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) Ir. L. H. Krol, *Rubber Journal*, 20~33 (Dec. 1968)
- 2) S. Bywater, *Adv. Polymer Sic.*, 4, 66~110 (1965)
- 3) 일본특허, 38-23, 940; *Brit.*, 903, 331.
- 4) *Brit.*, 994, 726
- 5) *Belg.*, 707, 111
- 6) *U. S.*, 2, 975, 160
- 7) *U. S.*, 3, 294, 768; *Birt.*, 1, 029, 445
- 8) *Brit.*, 1, 066, 667; *Belg.*, 663, 879
- 9) *U. S.*, 3, 366, 611
- 10) 일본특허 37-15, 034; *U. S.*, 3, 067, 187
- 11) " , 42-7, 794
- 12) " , 42-7, 795
- 13) " , 43-4, 870
- 14) 案西司朗의 3명, *工化*, 72, 2081 (1969)
- 15) *Ger.*, 1, 251, 959
- 16) 일본특허, 36-19, 286
- 17) *Brit.*, 884, 974
- 18) 일본특허, 39-11, 090
- 19) *U. S.*, 3, 198, 774
- 20) *U. S.*, 3, 356, 763
- 21) *Brit.*, 1, 130, 770; 일본특허, 44-27, 822
- 22) *Brit.*, 838, 996
- 23) *U. S.*, 3, 317, 492

24) 案西司朗의 4명, 工化, 72, 2, 101 (1969)  
 25) 일본특허, 42-13, 010  
 26) " , 42-13, 614  
 27) " , 42-27, 614

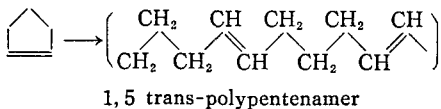
28) 峯川三朗, 高分子, 7, No. 1190, 63~66 (1968)  
 29) G. Krans, C. W. Childers and J. T. Gruver, *J. Appl. Polymer Sci.*, 11, 1581 (1967)

<Topics>

다음의 常用 合成고무는?

Butyl, polybutadiene, EPDM 및 其他 合成고무에 이어서 다음에 大量 需要가 기대되는 常用 合成고무인 1,5 trans-polybutadiene가 독일 Bayer 社의 Haas 氏에 의하여 개발되었다. 1,5 trans-polybutadiene는 均質度가 높은것으로서 Ziegler/Natta 形의 複合觸媒를 사용하여 溶液重合으로 만들어진다. 이것은 低溫特性이 좋고 天然고무와 비슷한 結晶狀態이므로 이는 다른 常用合成고무와는 根本的으로 다르다.

이 고무는 混練이 쉽고 充填劑를 多量 混合할 수가 있어 經濟的이고, 架橋劑를 조금만 混合했을때도 充分히 架橋된 加黃物이되며 動的應力에도 充分히 견딘다. 加黃前의 green strength가 높고 粘着性이 좋으므로 自動車 tire의 製造에도 適合하다. 이것은 cyclopentene을 開環重合 한것으로서 基本反應은 다음과 같다.



Cyclopentene은 石油精製中의 C<sub>5</sub>留分에 存在하므로

原料面에서 싼값이다. 1,5 trans-polybutadiene는 一次轉位點이 +20°C(天然고무는 15~43°C)로서 天然고무와 아주 유사한 物質이다. 1,5 trans-polybutadiene는 긴 線狀分子로되어 分子量의 폭이 아주 좁으므로 配合物의 物性を 거의 낮추는일 없이 carbon black, oil 등을 多量으로 혼합할 수있다. tread 配合에 있어서는 天然고무와의 blend로 BR/SBR blend 보다는도 耐摩耗性이 좋아진다. sulfur의 量은 物性に 그다지 영향을 주지않는다. 그러나 一定量의 sulfur (1.8部)에 對하여 促進劑 CZ를 0.4에서 1.0部로 增加시키므로써 ISAF carbon 75部, aromatic oil 45部 配合으로 引張強度가 133에서 184kg/cm<sup>2</sup>로, 300% modulus가 55에서 100 kg/cm<sup>2</sup>로 올라가고 壓縮永久歪가 41%에서 39%로 내려간다. cyclopentene이 原料面에서 값싼것이 魅力이고 또 emulsion 重合에 比해서 液液重合은 값이 비싸게 먹지만 이것도 EPDM이나 液液重合 SBR 들과 마찬가지로 어떻게든지 解決되어 앞으로는 값싸게 製造될수 있을 것이다. (Rubber Journal, 10, 1970)

Tire 製造에 適合한 Ethylene-Propylene 重合體의 組成物

Ethylene-Propylene 重合體는 粘着性이 결핍되어있기 때문에 工業的 規模로 自動車 tire의 製造에 使用하기는 不適合하다. 이와같은 欠點을 除去하기 위해서 重合體에 alkyl化 phenol-formaldehyde 樹脂와 같은 添加劑를 添加하는것이 提案되었다. 그러나 充分한 改善 効果는 얻을 수 없었고 오히려 이를 加하므로써 이들균어떤것은 重合體의 引張強度 및 modulus를 현저하게 低下시켰다.

이 發明은 ethylene-propylene 重合體와 이 重合體

에 對해서 約 8~100%의 ① isoprene homo 重合體 또는 ② 結合 isoprene을 적어도 70%를 含有한다. isoprene과 olefin 二重結合이 적어도 1個를 가진 單量體와의 共重合體 또는 ③ 結合 phenol 約 5~75%를 含有한다. 위의 ① 또는 ②의 phenol化 重合體로 된다. 平均分子量數 約 500~30,000, 內部不飽和度 約 500~30,000의 isoprene으로된 組成物이다. 이 組成物은 良好한 粘着性을 가지며 自動車用으로서 가장 適合하다 (高分子, 4, 1971)