

폴리부타디엔 고무의 工業化에 따른 諸條件

崔 俊 鐵

1973年 SBR工場이 稼動됨에 따라 이제까지 輸入에만 依存하던 SBR合成고무가 完全 國產으로 代替 可能케 되었다.

이는 蔚山石油化學園地의 完成에 힘입은 것이다.

1978年을 맞이한 石油化學工業은 第2의 石油化學園地, 即 麗川園地의, 組成策과 함께 이의 系列化가 積極 推進되고 있다.

이 중 生産 및 消費面에서 SBR 다음가는 第2의 合成고무인 BR은 年間 2,500톤 生産規模의 工場 設立이 推進중에 있다.

이에 BR의 工業化에 따른 生産工程別 特徵과 問題點 등의 諸般事項에 關하여 紹介하기로 한다.

I. BR의 概要

歷史的인 背景

부타디엔을 單獨으로 重合하여 고무로 利用하게 된 첫 試圖은 1927年頃 獨逸에서 始作되었다. 이 때 使用된 觸媒는 Na이었고, 重合方法은 塊狀重合法이며, BR을 Buna고무라고 하였다.

그러나 부타디엔 單獨으로 重合한 重合體는 品質面에서 不充分하였기 때문에, 結局 스티렌과의 共重合體인 乳化重合 SBR로 轉換生産하였다. 한편 蘇聯에서는 나트륨 觸媒에 의한 폴리부타디엔이 SK고무로 工業化하여 이를 第2次 世界大戰中 大量으로 生産하였었다.

그러나 폴리부타디엔이 汎用고무로 本格的인 登場을 하게 된 것은 새로운 觸媒가 開發되어 부타디엔分子가 立體的인 規則性을 갖고, 天然고무와 同一한 分子構造

의 重合體로 만들어진 以後이다.

獨逸의 Ziegler는 1949~54년에 걸쳐 有機金屬類에 關해 研究하던 중 R_3Al 과 $TiCl_4$ 의 두 元素觸媒가 常 壓에서 에틸렌을 重合할 수 있음을 알았다. 이것이 곧 Ziegler觸媒로써 世界的인 注目을 받게 되어, 여러 곳에서 이의 研究가 展開되었다. 한편 이태리의 Natta는 $TiCl_4$ 를 代身한 $TiCl_3$ 을 使用하여 프로필렌을 重合하고 이 重合體의 分子構造가 立體的인 規則性을 가지고 있음을 發見하여 1954년에 立體 規則性 重合方法에 關하여 發表하였다. 그리고 美國의 Goodrich-Gulf社에서는 Ziegler觸媒를 使用하여 에틸렌과 다른 單量體와의 共重合方法을 研究하던 중, 이소프렌을 Comonomer로 使用하여 우연히 고무狀 物質을 얻었다. 이의 分子構造는 天然고무와 同一한 98%의 시스-1.4 結合인 폴리이소프렌 即 合成天然고무라는 새로운 고무를 1954年 12월에 發表하였다. 그 後부터 立體規則性 重合에 關한 研究가 더욱 活潑히 展開되어 1955년에는 Goodyear社에서는 獨自의 獨自의 Ziegler觸媒에 의한 시스-1.4 폴리이소프렌의 重合에 成功하였다.

또 同年 Shell社와 Firestone社에서는 各其 Ziegler觸媒와는 달리 Li系 觸媒에 의한 시스-1.4 폴리이소프렌을 開發하였다.

그러던 중, 부타디엔의 시스-1.4重合의 研究도 進行되었으나 Ziegler觸媒에 의한 부타디엔은 시스-1.4 結合이 50~60% 以上の 것은 얻어지지 못하고, 오히려 트랜스-1.4 結合이 얻어져 이의 改良研究가 進行되었다. 그 結果 1956년에는 Phillips社가 $R_2Al-TiH_4$, Hüls社가 $R_3Al-TiBr_4$, Goodrich-Gulf社, Montecatini社, Shell社가 $R_2AlCl-Co$ 化合物을 各各 獨自的

* 韓國科學技術研究所

으로 시스-1.4 폴리부타디엔에 利用하는 新重合觸媒를 開發하였다.

그 後에도 世界 各社에 依하여 시스-1.4 폴리부타디엔製造用 重合觸媒가 特許로 出願되었다. 한 例를 들면 日本의 Bridgestone tyre에서 開發한 $R_3Al-BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2-Ni$ 化合物 觸媒는 日本合成고무에 讓渡되어 工業化되었고, 最近에는 이태리의 SNAM이 $HAlCl_2 \cdot O(C_2H_5)_2-AlI_3-TiCl_4$ 의 알루미늄 하이드라드를 使用한 觸媒를 開發하여 工業化하였다.

90% 以上の 시스-1.4 結合을 갖고 있는 폴리이소프렌과 폴리부타디엔은 흔히 「스테레오 고무」라고도 불리워지며, 從來의 SBR과는 달리 化學構造가 거의 天然고무에 가깝을 뿐만 아니라 이의 獨特한 特性 때문에 여러 企業體에서 關心을 가졌다. 따라서 歐美의 石油化學의 初創期에는 이에 對한 關心度가 높아 그 工業化가 加速化되었다. 當初 工業化될 때 폴리이소프렌이 妥當한가, 폴리부타디엔이 妥當한가의 論難이 많았으나 結果的으로는 單量體의 購入이 容易하고, 低廉한 폴리부타디엔의 工業化가 先行되었다.

BR의 工業化는 1960年 美國의 Phillips社를 筆頭로 1961~62年 사이에 各社의 工業化가 始作되었다. 유럽에서는 美國보다 多少 늦은 1964~1965년에 始作되었다.

日本에서는 1964年 旭化成이 美國의 Firestone社의

Li系 觸媒에 의한 BR의 製造技術을 導入하여 工業化를 始作하였는데 이 觸媒에 의한 BR의 立體的인 特徵은 시스-1.4 結合이 34~36%이고 트랜스 結合 56~54%로 시스-1.4 含有量이 적은 것이다.

한편 日本合成고무는 1965年 Bridgestone Tyre社가 開發한 觸媒를 使用하고, phillips社의 製造過程의 know-how를 導入하여 工業化하였고, 日本 Zeon社도 同年에 Goodrich-Gulf社에서 技術導入하여 生産을 開始하였다. 또 1970년에는 宇部興産이 日本 Zeon社와 同一하게 Goodrich-Gulf社의 技術에 의해 生産을 始作하였다.

다음 그림 1은 立體規則性인 폴리이소프렌 및 폴리부타디엔에 關한 主要 技術系統圖인 바, 이 그림에서 알 수 있는 事實은 BR(또는 PBR)이 IR(또는 PIR)과 얼마나 密接한 關係를 가지고 있나를 알 수 있다.

BR은 上記 부타디엔만의 共重合體 以外에도 立體規則性이 아닌 乳化重合에 의한 BR, 알핀觸媒에 의한 BR(實際로는 5~20%의 스티렌 또는 이소프렌과의 共重合體)이 開發되었다. 乳化重合 BR은 1950年 U.S. Rubber社에서 開發하여 同 技術을 Texas U.S.社에 移讓하고 1964년부터 工業化가 始作되었다. 이것도 日本의 三菱化成工業이 技術導入을 하여 工業化하고 있다. 한편 알핀觸媒에 의한 BR를 흔히 알핀고무라고 불리워지는 바, 이것은 美國의 National Distiller社에서

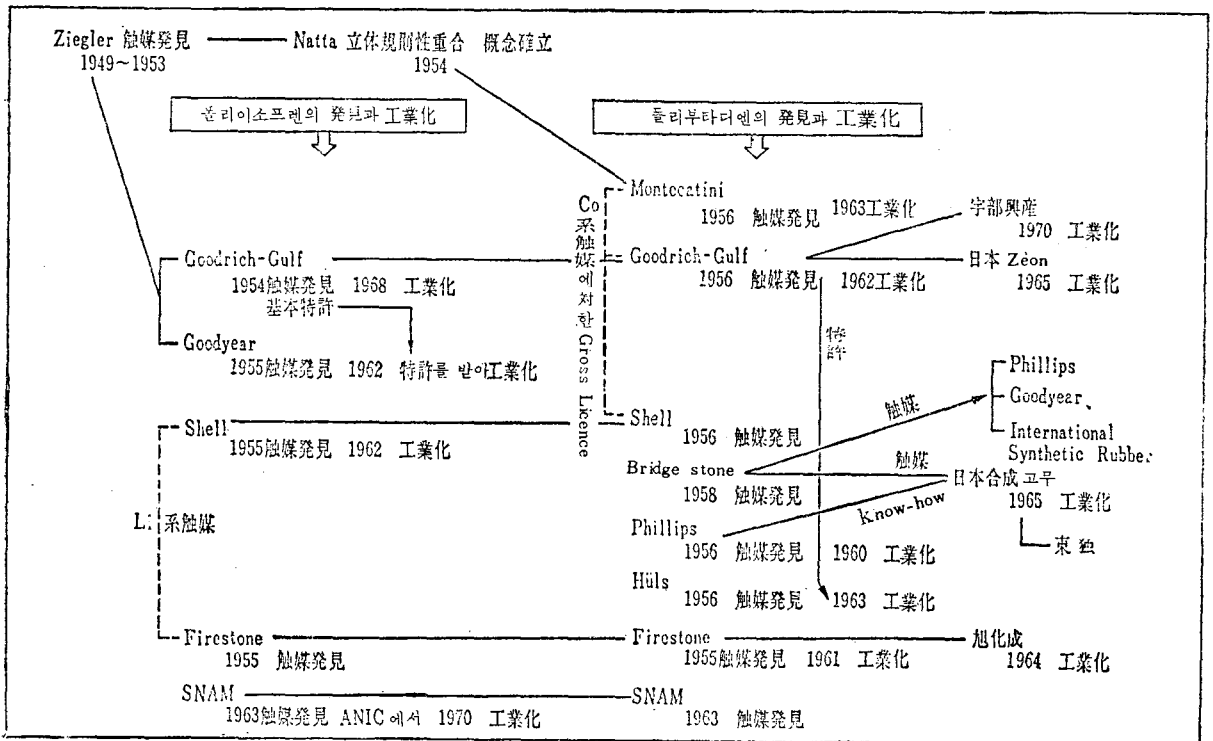


그림 1. 立體規則性 폴리부타디엔 폴리이소프렌의 技術系統圖

BR의 5~15%를 스티렌重合時에 混合하는 플라스틱混合用的 BR도 最近에는 그 需要가 增加하고 있다.

BR에 關한 諸般 性質, 加黃物性에 對하여서는 各種 文獻이 있으나 詳細한 것은 古谷²⁾, 山下³⁾가 代表的이다.

II. 製造法の 概要

1) 製造法の 特徵

부타디엔은 끓는 점이 -4.5°C 로서 常溫·常壓에서는 가스狀이며, 炭化水素系의 有機溶劑에 溶解한다. 또 加壓下에서는 곧 液化한다.

初期, Na觸媒에 의한 Buna고무를 만들 때에는 塊狀重合法이 利用되었고, 觸媒는 粘稠한 파라핀 에멀전으로 부타디엔과 함께 押出스크류型의 重合器에 보내져, 溫度에 따라 重合反應을 調節하며, 重合物を 連續적으로 押出하는 重合方法이었다⁴⁾.

그러나 立體規則性 重合에 의한 BR은 典型的인 溶液重合法으로 製法된 것이다. 立體規則性 重合에 使用되는 觸媒는 表 1과 같이 R_2Al 등과 같은 有機金屬化合物이 主成分인 데 有機金屬化合物은 微量의 酸素나 水分과 接觸하면 激烈한 反應을 이르킬 뿐만 아니라 金屬酸化物 또는 水酸化物에 分解하는 性質을 가지고 있어 물을 媒體로 하는 乳化重合法, 懸濁重合法을 利用한다는 것은 생각할 수가 없다. 또 100% 濃度の 有機金屬化合物을 觸媒로 使用하면 取扱上 대단히 危險하므로, 이를 防止하기 위하여 觸媒는 不活性 炭化水素溶媒에 10~20%程度로 稀釋하여 使用하고 있다. 부타디엔은 炭化水素溶媒에 溶解하며 이의 重合體도 溶解하기 때문에 操作과 反應의 調節을 쉽게 할 수 있는 溶液重合法이 自然히 使用되게 되었다. BR은 汎用 고무로서 大量 生産型의 고무이기 때문에 反應熱의 除去가 容易한 大型 重合器, 特別히 連續 重合이 可能한 것이어야 한다. 그러나 Buna고무에 使用하는 塊狀重合法으로서서는 大型化할 경우 反應熱의 除去 등으로 因해 大量生産은 不可能하다고 思料된다.

BR의 工業化는 그림 1과 같이 그 速度가 매우 빠르기 때문에 美國의 경우 最初의 BR 플란트는 乳化重合 SBR 플란트를 轉換하여 使用하였다. 重合器는 SBR 重合用的 autoclave를 그대로 使用하였다. 뿐만 아니라 앞서와 같이 BR은 폴리이소프렌과 거의 同一한 時期에 開發되었고 觸媒도 相互 비슷하다. 또 이소프렌의 單量體와 重合體는 BR과 비슷하기 때문에 製造 프로세스는 거의 同一하였다. 그러므로 初期의 BR 플란트는 폴리이소프렌 製造와 서로 共同使用하겠끔 設計하였다.

2) 重合方法

2.1 不純物

單量體 또는 溶劑중에 包含되는 不純物은 一般的으로 立體規則性的 觸媒와 매우 銳敏하게 反應을 하여 反應速度, 分子量, 分子量分布 및 微細構造에 影響을 미친다. 그 結果 製品의 品質에까지 惡影響을 미친다. 이같은 理由때문에 單量體 혹은 溶劑 등, 主原料 中の 不純物은 嚴格히 管理하여야 한다. 代表的인 不純物로서는 아세틸렌化合物, Allene化合物, 알코올類, 카이보닐, 아민 등의 極性基를 包含한 化合物, 黃化合物 등이 있는 바, 이들의 影響의 크기에 따라 數 ppm에서 數 100ppm까지 管理하여야 한다.

一般的으로 BR用的 單量體 條件은 이의 純度가 9.5% 以上이어야 한다⁵⁾.

그러나 Shell社의 特許⁷⁾에 의하면 石油分解 가스중의 C_4 留分 또는 C_4 炭化水素의 脫水素에 의한 粗부타디엔은 그대로 重合에 使用할 수 있다고 한다. 이 경우 不純物로서는 부텐-1, 시스, 트란스-부텐-2 등을 들 수 있고, 不純物중에서도 有害하지 않는 것도 있다.

한편 反應系 또는 原料중에 混入된 水分이나 酸素는 觸媒인 有機金屬과 激烈히 反應하여 觸媒의 活性을 低下시키기 때문에 反應系 또는 原料는 數 ppm 以下까지 脫氣, 乾燥할 必要가 있다.

Goodyear社의 BR에 關한 파일롯트 플란트에 對한 報告에 의하면⁶⁾, 操業當時의 困難한 點은 微量의 酸素와 水分의 混入과 主原料중의 不純物이었다고 한다. 따라서 BR 製造중 가장 留意할 것은 主原料중의 不純物, 酸素 및 水分이라고 하겠다.

2.2 觸 媒

BR의 觸媒로서는 여러가지 特許와 研究報告가 있지만 工業적으로 널리 使用되고 있는 것은 表 1과 같다.

그러나 이같은 觸媒도 實際적으로는 여러가지로 改良하여 使用하고 있다고 생각되는 바, 例컨대 Goodrich-Gulf觸媒(Co系의 觸媒를 指稱)는 初期에 Co化合物로서 CoCl_2 가 使用되었으나 이것은 有機溶媒에 不溶性일 뿐만 아니라 取扱하기가 不便하였고 活性度가 낮았다. 그러나 이것과 피리딘을 complex하며는 可溶性인 均一系의 觸媒가 얻어지며⁸⁾, 活性도 向上되었다. 그 후 Co는 有機溶媒에 可溶性인 Co化合物이 使用되었다. 또 次後 說明하겠지만 $\text{R}_2\text{AlCl}-\text{Co}$ 化合物에는 미량의 물이 觸媒로서 必要하다는 것이 밝혀졌다.

表 1은 各各의 觸媒에 의한 BR의 微細構造를 나타내었는 바, 觸媒系에 따라 이의 微細構造가 相異함을 알 수 있다.

이같은 觸媒의 活性化機構 및 立體的인 配位重合機

構에 관한 많은 연구가 있으나 촉媒系가 複雜하며, 이의 說明手段이 不充分하며, 解明이 不確實하기 때문에 現在로 보아서는 推論段階에 있다.

그러나 遷移金屬이 알킬알루미늄 등의 還元劑에 의해서 低原子價까지 還元하여 Complex을 生成하여 이것이 活性種으로 되는 것은 一般적으로 認定하고 있다.

한편 高 시스-1.4 BR을 얻으려면 ① Co 또는 Ni 遷移金屬이 必要하며 ② Ti를 遷移金屬으로 作用할려면 요소드가 必要하다. 이러한 사실은 各種 特許 文獻에서 一般化되었음을 알 수 있다. 다음 그림 3은 各種 遷移金屬을 作用시킨 촉媒의 微細構造와 反應速度

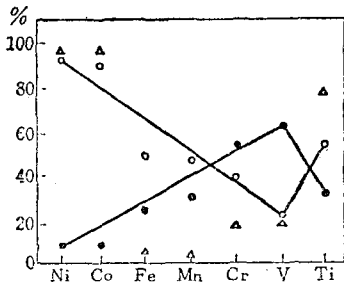


그림 3. 遷移金屬, 微細構造 및 反應速度와의 關係
備考 ○ : 시스-1.4結合 ● : 트랜스-1.4結合
△ : 收率

의 影響에 관한 것인 바, Co, Ni촉媒 등이 高 시스-1.4重合體에 關與함을 알 수 있다. 이같은 理由는 여러가지 學說이 있으나, 遷移金屬의 bare orbit에 부타디엔의 π 電子가 配位할 때, Co, Ni은 시스 配位에 適當한 電子狀態로 도달한다고 생각된다. 또 Ti와 요소드와의 關係도 아직 명확하지 않으나, 活性種의 荷電密度가 요소드를 含有할 경우, 부타디엔의 시스配位에 適當히 配列한다고 생각된다⁹⁾.

Li系 촉媒는 이소프렌 重合의 경우, Li이 2價로 作用하여 重合體의 生長末端과 시스型 單量體에 6員環을 形成하여 重合하기 때문에 90% 以上の 시스-1.4 結合이 生成된다고 說明할 수 있으나 부타디엔의 경우는 表 1과 같이 트랜스-1.4 結合이 더 많으므로 서로 矛盾된다⁹⁾. 이에 對한 正確한 理由는 說明할 수 없다.

2.3 反應速度

重合反應速度에 影響을 미치는 因子로서는 촉媒量, 反應溫度 등이 있으나 BR의 立體規則性 촉媒와 같이 2成分, 3成分系의 촉媒에 있어서는 各成分의 物比, 添加順序, 熟成, 添加物 등이 反應速度에 큰 影響을 미칠 뿐만 아니라 微細構造, 分子量에도 影響을 준다. 때문에 이같은 촉媒를 使用하여 工業적으로 安定한 狀態下에서 反應速度를 調節하는 것은 오랜 實驗 끝에 基本資料를 充分히 마련하여야 한다.

各 촉媒와 反應速度와의 關係를 代表的인 몇가지만 살펴보기로 하자.

各 촉媒의 組成比와 反應速度와의 關係에 있어서 phillips社 촉媒($R_3Al-TiI_4$)는 다음 그림 4와 같다¹⁰⁾. 即 R_3Al 과 TiI_4 의 物比(Al/Ti)에 따라 重合收率は 크게 左右되는 바, Al/Ti가 5附近일 때 最高點에 달함을 알 수 있다.

Bridge stone촉媒 即 $(C_2H_5)_3Al-BF_3O(C_2H_5)_2-Ni$ 와 아세토 錯酸에틸에틸의 錯鹽의 例는 表 2에 나타내었다¹¹⁾. Ni化合物을 一定하게 한 후, $(C_2H_5)_3Al$ 과 $BF_3O(C_2H_5)_2$ 의 比가 0.7程度이면 反應速度가 最高點에 도달한다. 物比가 너무 크면 오히려 反應速度가 低

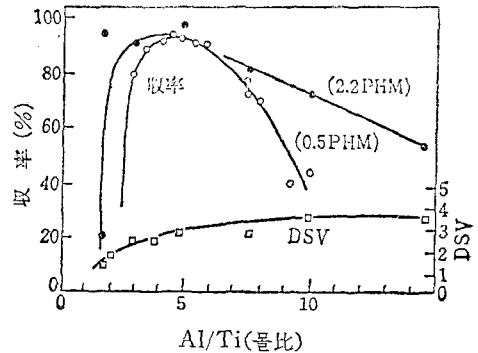


그림 4. $(i-Bu)_3Al-TiI_4$ 의 組成比와 收率, 分子量(DSV)과의 關係

表 2. Bridgestone촉媒의 組成比와 重合率, 微細構造와의 關係

$(C_2H_5)_3Al/BF_3O(C_2H_5)_2$ (物比)	重合率 (%)	微細構造 (%)		
		시스-1.4	트랜스-1.4	1.2結合
0.2	27.1	94.8	4.6	0.6
0.4	25.2	96.5	2.8	0.7
0.7	94.3	98.3	1.4	0.3
0.8	82.9	98.5	1.2	0.2
0.9	73.8	9.8	1.0	0.2
1.2	75.7	9.8	0.4	0.1
1.5	9.5	97.7	1.1	0.2

備考: 重合條件

니켈 아세토錯酸 에틸에틸錯鹽 0.2g
 $(C_2H_5)_3Al$, 2.41m mol
 부타디엔 21g
 벤젠 50ml
 重合溫度 40°C
 重合時間 1時間

下되어 1.5程度이면 反應이 終結된다.

SNAM촉媒($AlHCl_2 \cdot O(C_2H_5)_2-TiCl_4-AlI_3$)에 있어서는 $AlHCl_2 \cdot O(C_2H_5)_2/TiCl_4$ 및 $AlI_3/TiCl_4$ 의 物比가 各各 一定하면 反應速度가 最高點에 達한다. 이 2가지 比와 重合收率의 關係로 收率의 等高線으로 나

表 3. $(C_2H_5)_2AlCl$ -Co Octoate 觸媒에 있어서 물의 影響

$H_2O(C_2H_5)_2AlCl$ 에 對해 (mol %)	H_2O 全系에 對해 (ppm)	重 合 率 (%)	微 細 構 造 (%)			DSV	Gel 量 (%)
			시스 1.4	트란스1.4	1.2		
0	0	0	—	—	—	—	—
0.5	1.8	9.9	92.4	1.8	5.8	0.9	0
1.0	3.6	52.5	94.5	1.5	4.0	1.5	0
2.5	9.0	92.7	96.5	1.7	1.8	3.2	0
5.0	18.0	93.8	97.5	1.2	1.3	4.9	0
10.0	36.0	92.8	97.8	0.9	1.2	6.2	0
25.0	90.0	85.3	97.7	0.8	1.5	7.6	0
50.0	180	60.2	97.8	1.0	1.2	8.4	5.0
100.0	360	7.3	94.4	4.2	1.4	4.9	28.0
110.0	396	2.6	—	—	—	—	—

$(C_2H_5)_2AlCl/Co$ Octoate=20/0.04m mol PHM
 重合溫度 : 5°C, 重合時間 : 19時間

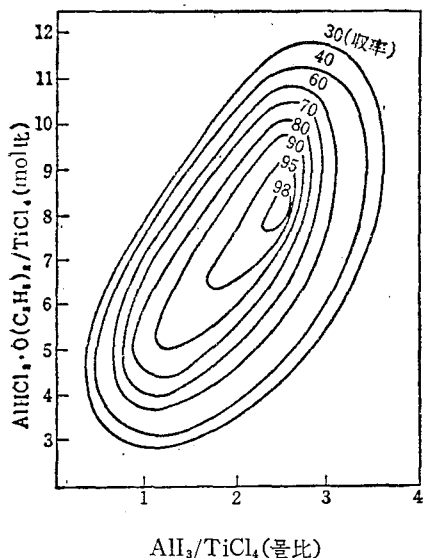


그림 5. SNAM觸媒에 있어서 $AlHCl_2 \cdot O(C_2H_5)_2/TiCl_4$ 및 $AlI_3/TiCl_4$ 와 收率의 關係
 <備考> 부타디엔 : 15g 톨루엔 : 100ml
 $TiCl_4$: 2.27×10^{-4} mole
 反應條件 : 5°C에서 2時間

나타낸 다음 그림 5와 같다¹²⁾. 卽 $AlHCl_2 \cdot O(C_2H_5)_2/TiCl_4$ 가 8이고 $AlI_3/TiCl_4$ 가 2.5 程度면 最高點에 達한다.

한편 Goodrich-Gulf 觸媒 卽 $(C_2H_5)_2AlCl-CoCl_2$ 는 初期에 2成分系에서 活性인 觸媒가 얻어진다고 생각하였으나 Gippin은 同觸媒系에 微量의 酸素 或은 물이 必要하다는 研究結果를 發表하였고¹³⁾ Shell社도 이와 各一한 特許를 提出하였다¹⁴⁾. 이것은 從前까지만 하여도 微量의 물이 觸媒의 效能을 低下시킨다 하며 否定的이었으나 그 後 여러 研究結果에 의하면 물이

觸媒成分의 一種이라고 判明되었다^{15,16)}. 다음 表 3은 물이 觸媒活性에 미치는 影響을 나타낸 것인 바, 이 表에서 알 수 있는 事實은 물이 없을 경우엔 反應하지 않음에 反해, $(C_2H_5)_2AlCl$ 에 對해 2~10몰%의 물이 있는 경우에는 反應速度가 最高點에 達하며, 이 以上 일 경우에는 低下함을 알 수 있다. 또 $(C_2H_5)_2AlCl$ 을 代身해서 $(C_2H_5)_2AlCl$ 과 $(C_2H_5)AlCl_2$ 의 混合物인 $(C_2H_5)_{1.5}AlCl_{1.5}$ 을 使用하려는 물이 必要없다²⁶⁾. 이 같은 事實은 알킬알루미늄의 還元力의 差異로 觸媒活性에 效果를 나타낸다고 생각된다.

한편 觸媒量에 對해서 보면 一般의으로 最適의 組成 비로써 觸媒量이 많은 것이 反應速度가 빠르다. Goodrich-Gulf 觸媒의 경우에는 다른 觸媒에 比하여 $(C_2H_5)_2AlCl$ 의 量이 많고 $(C_2H_5)_2AlCl$ 과 Co化合物의 物比는 1000:1 程度가 一般의이다. 이 範圍에서 $(C_2H_5)_2AlCl$ 의 濃度는 反應速度에 影響을 미치지 않고, Co濃度에 따라 反應速度가 左右된다.

反應溫度에 關한 事項으로서는 一般의으로 溫度가 높으면 높을수록 反應速度가 빠르지만, 너무 높으면 觸媒가 劣化되고, 活性이 低減된다. Bridge stone 觸媒에서는 60°C가 알맞은 反應溫度이나, Goodrich-Gulf 觸媒의 경우, 反應溫度가 50°C와 25°C 2가지 중 50°C는 重合初期 反應速度가 빠르나 重合率이 20% 程度이면 逆轉되어 反應이 停止狀態에 到達한다¹⁵⁾.

다시 말하면 反應溫度가 높으면 觸媒의 劣化가 일어남을 나타내는 한 例이다.

多成分系 觸媒의 경우에는 이들의 添加順序, 重合前의 觸媒의 熟成效果 등이 問題인 바, 例를 들면 SNAM 觸媒의 경우엔 添加順序는 ① 溶媒, ② 單量體 ③ $TiCl_4$, ④ AlI_3 , ⑤ $AlHCl_2 \cdot O(C_2H_5)_2$ 의 順序가 理想的이어서 $AlHCl_2 \cdot O(C_2H_5)_2$ 를 加한 後 AlI_3 를 加하면

白色沈澱物이 생긴다. 그러나 이때에 촉媒活性에는變化가 없다¹²⁾. 熟成效果에 關한 것은 Goodrich-Gulf 촉媒의 경우를 代表的인 例로 說明할 수 있다. 上野¹⁷⁾는 $(C_2H_5)_2AlCl-Co$ Octoate를 벤젠 中에 混合하며는 黑色沈澱이 生成하지만 이것을 오랜 時間 동안 놓아 두면 이의 活性이 上昇한다고 하였다 McIntosh¹⁸⁾는 $(C_2H_5)_2Al-AlCl_3-CoCl_2$ 를 2年間 放置한 後 이의 狀態를 觀察한 結果, 生成된 黑色沈澱物은 2年間의 放置에도 不拘하고 活性 및 微細構造에는 變化가 없었으나, 上澄液의 可溶部에서는 觸媒의 劣化가 發生하였다고 한다.

Li系 觸媒는 典型的인 anion型 重合觸媒로서 一般炭化水素溶媒 中에서 特別 常溫에서는 活性 生長 polymer 이온이 連鎖反應을 일으키지 않고 單量體만이 生長한다. 따라서 이같은 重合體를 살아 있는, 重合體(living polymer)라고 指稱하는 理由이다. 反應速度는 RLi (n-Butyl Li이 大部分임)의 경우, 알킬基의 種類, 이의 量, 反應溫度, 單量體의 濃度, 溶媒의 種類에 따라 變化한다¹⁹⁾.

또 에틸등의 “電子주게” 物質의 添加에 따라 反應速度는 上昇하지만 立體規則性은 減少된다.

2.4 微細構造

表 1, 2 및 3의 例와 같이, BR의 微細構造는 觸媒의 種類 뿐만 아니라 觸媒의 組成比, 添加物, 反應溫度에 따라 變化한다. 그러나 反應速度와 微細構造가 最高인 條件은 반드시 서로 一致하지는 않는다. 微細構造를 重要視하는 BR에 있어서는 微細構造가 安定한 範圍, 즉 反應速度가 比較的 큰 條件을 利用하면 效果의이다. 例를 들면 表 2의 경우 $(C_2H_5)_2Al/BF_3O(C_2H_5)_2$ 비가 0.7에서 反應速度는 最高이지만 微細構造는 安定하지 않으나 0.8~0.9 程度이면 反應速度는 다소 低下하나 微細構造는 98.8%라도 最高의 範圍가 되기 때문에 이 때를 反應條件으로 選擇하는 것이 理想的이다. 表 3의 물添加의 경우에도 同一한 條件이다.

2.5 分子量

BR의 分子量은 그림 4와 表 3에서 그 一例를 볼 수 있는데 觸媒의 組成比, 添加物, 觸媒濃度, 單量體의 濃度 및 反應溫度에 따라 變化한다(여기서 DSV는 稀薄溶液粘度를 뜻하며, 分子量의 相對值를 表示함). 그러나 이같은 因子는 反應速度, 微細構造에도 影響을 미치기 때문에, 分子量의 調節은 매우 어려운 問題이다. 特別 BR은 SBR과 마찬가지로 油展고무와 非油展고무의 2種이 있다. 油展고무의 무으니粘度는 30~50 程度로서 非油展고무(90~100)에 비해 무으니粘度가 約 2배나 높다.

이와같은 相異한 分子量의 製品을 生産하려면, 反應速度나 微細構造에도 影響을 미치기 때문에 分子量의

調節이 不可能하다.

그러나 Li系 觸媒의 경우, 이의 living性에 의하여

$$\text{分子量} = \frac{[M]}{[C]}$$

여기에 [M]: 單量體의 濃度

[C]: 觸媒의 濃度

의 關係를 가진다. 即 單量體의 濃度와 觸媒의 濃度와 의 關係에 따라 容易하게 分子量을 制御할 수 있다.

그러나 實際의으르는 反應速度, 微細構造에는 變化를 미치지 않고, 獨立的으로 分子量을 調節할 수 있는 分子量調節劑가 있으면 매우 理想的이다. 이에 關한 各種 特許가 많아 例를 들면 Goodrich-Gulf社系의 觸媒에는, 水素, allene, ethylene, Propylene, Butene-1, 1,2-Butadiene²⁰⁾, Cyclooctadiene²¹⁾, 및 acetonitrile, azobisisobutyronitrile²²⁾ 등이 分子量의 低下에 有用하다고 한다. 또 Gippin은¹³⁾ hexane 溶媒 中에서는 벤젠에서 보다도 分子量이 적게 되기 때문에 2가지 混合溶媒를 使用하면 分子量의 調節이 可能하다고 한다.

Bridgestone系의 觸媒에 關해서는 알코올類, 나프톨類의 添加에 따라 分子量이 上昇하며²³⁾, ① 벤젠, 톨루엔 등의 芳香系의 溶媒와 ② 펜타디엔, 헥산 등의 포화지방산系의 溶媒混合²⁴⁾, 또는 ③ 炭化水素溶媒와 에틸과의 混合溶媒²⁵⁾에 따라 分子量의 調節이 可能하다고 한다.

이와 같은 分子量 調節劑는 各種 觸媒에 따라 다르며, 調節劑가 있다 하여도 工業的으로 入手하기가 困難한 뿐만 아니라 價格의인 面에서도 考慮할 問題이다. 다시 말하면 分子量調節의 技術은 各 process의 重要한 know-how에 該當된다.

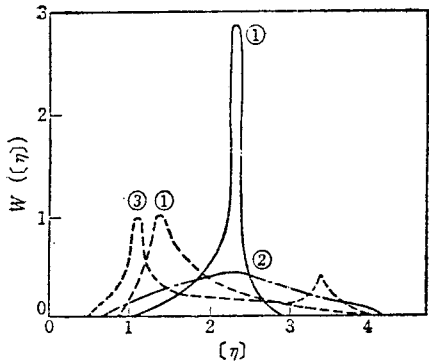
2.6 分子量 分布

BR의 分子量分布는 BR의 代表的 缺點인 加工性과 積荷 및 運搬중에 일어나는 고무의 變形(cold-flow)에 큰 影響을 미치기 때문에, 이를 爲한 各種 改良研究가 進行되고 있다.

分子量分布는 重合反應의 特性 即 觸媒系의 種類에 따라 다르다.

다음 그림 6은 各 觸媒別 BR의 分子量分布 曲線을 나타낸 것인 바²⁾ Li系 觸媒에서는 分子量分布가 매우 좁게 퍼지는 反面, phillips系 觸媒와 Goodrich-Gulf系 觸媒는 이 分布가 매우 넓다. 即 여러가지 形態로 分子量이 分布함을 알 수 있다.

이와 같은, 觸媒系別 分子量分布의 差異는 微細構造의 差異와 觸媒의 種類에 基因하며, 이 差異로 各各 다른 性質의 고무가 얻어진다. Li系 觸媒에 있어서도 改良型 觸媒는 分子量分布가 在來型 보다 넓게 퍼지는데 이는 cold-flow를 改良한 것으로 思料된다. 分子量



① Li系触媒(旧型) ①' Li系触媒(改良型)
 ② Phillips系触媒
 ③ Goodrich-Gulf系触媒

그림 6. 촉매別 BR 분자량 분포

분포는 촉매의選擇에 따라 決定되는 것이 아니라, 촉매의 組合, 添加法 등 重合反應系의 條件如何에 따라 調節이 可能하다.

한 예로 dhillips社에서는 $R_2Al-TiCl_4-I_2$ 系로 重合 初期에 單量體와 微量의 觸媒를 反應시켜 高分子量의 部分의 生成시키고(이 觸媒에서는 單量體에 對해 觸媒가 少量일수록 高分子量으로 된다), 所定量이 反應한 후에, 이어서 單量體보다 特히 많은 量의 觸媒를 加하여 低分子量의 部分을 生成시켜서 一定한 무으니 粘度에서 分子量分佈가 넓은 BR을 合成하는 特許를 가지고 있다²⁶⁾.

또 이와 類似한 方法이지만, 單量體와 溶媒를 重合系에 연속적으로 보내며 觸媒量을 一定 時間마다 on-off로 보내어 重合系중의 單量體와 觸媒比를 斷續적으로 變化시켜 같은 重合系에서 서로 다른 分子量을 生成시키는 分子量分佈를 연속 重合에 의해 調節하는 特許도 있다²⁷⁾.

또 Hüls社에서는 $R_2AlCl-Co$ 化合物과 Ni化合物로 Co와 Ni比를 變化시켜 分子量과 分子量分佈를 調節할 수 있는 特許가 있다²⁸⁾. 그러나 工業的으로는 어떠한 方法이 應用되고 있는지 分明치 않다.

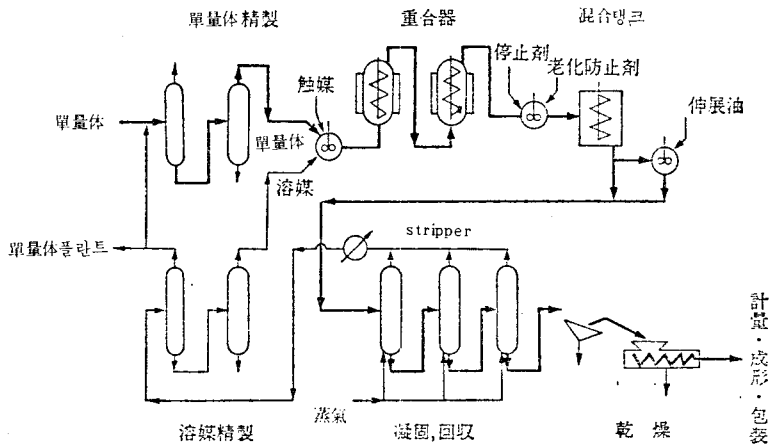


그림7. BR의 製造 工程圖

2.7 重合停止劑

BR 重合反應의 停止는 一般的으로 活性 觸媒를 파괴하는 物質을 添加하는 것으로 研究報文이나 特許의 實施例에서 보면 알코올 등의 有機溶媒에 可溶性인 極性物質이 重合停止劑로 利用되고 있다.

그러나 工業的인 프로세스는 未反應 單量體와 溶媒는 回收하여 再使用하고 있다. 물론 溶媒를 再使用할려면 回收된 溶媒에 含有하고 있는 重合停止劑의 除去 프로세스를 必要로 한다.

Phillips社에서는 高分子量의 카아본酸, 特히 로진酸을 重合 停止劑로 使用하는데 이는 反應停止의 役割과 함께 回收 중에 單量體나 溶媒蒸氣에 包含되지 않고 重合體에 殘存하며, 殘存된 로진酸은 加黃特性에 利點을 부여한다²⁹⁾. 또 이와 同種인 옥시란化合物과 有機

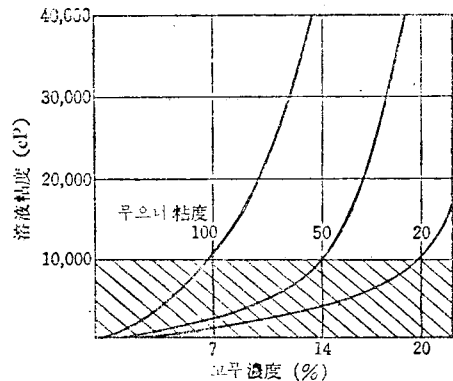


그림 8. BR의 무으니 粘度, 고무濃度 및 溶液粘度와의 關係

酸의 無水物도 重合停止劑의 作用과 同時에 고무에 남아 cold-flow 등의 加工性을 改善한다³⁰⁾.

한편 어떤 特許에서는 高沸點의 폴리옥시안킬렌 클리코올²¹⁾ 또는 重質油가 重合停止劑로 利用되고 있는데 이들의 長點으로는 回收工程 중 回收溶媒에 包含되지 않음은 물론, 이의 除去를 위한 精製工程이 必要없으며 또 고무의 品質向上에 도움을 주는 것이다. 따라서 重合停止劑의 選擇에 따라 프로세스工程이 單純 또는 複雜해 진다.

2) 重 合

2.1 重合의 問題點

BR 重合의 경우, 重合體가 溶媒에 溶解하여 均一相으로 되는 溶液重合의 엔지니어링面에서 問題가 되는 것은 反應의 進行에 따라 溶液粘度가 上昇하는 點이다. Engel³²⁾은 BR의 重合溶液 중의 고무농도 및 무오니 粘度와 溶液粘度와의 關係를 다음 그림 8과 같이 나타내었다. 이 그림에는 溶媒의 種類, 測定溫度가 明記되어 있지 않으나 BR의 溶液粘度 特性을 모델의으로 나타내었음을 볼 수 있다.

重合反應이 進行되고, 重合系중의 重合體 濃도가 진하게 되면 溶液粘度는 比例의으로 上昇한다. 또 重合體의 分子量, 即 무오니粘度가 점차 높아지면 溶液粘度가 急激히 上昇함을 볼 수 있다. 重合系의 各設備가 10,000cp의 溶液粘度를 限界로 할 경우에는 무오니 粘度가 20이면 고무농도를 20%까지 얻을 수 있으나, 무오니 粘度 100인 경우에는 7%의 고무농도가 限界點이다.

溶液粘度가 높아지면 攪拌이 困難할 뿐만 아니라 反應熱의 除去도 不可能해 진다. 또 重合體를 移送할 경우, 펌프의 選定, 配管의 設計가 問題點이다. 특히 反應하고 있는 高粘度液體를 取扱하는 重合器, 펌프, 配管 등에 있어서, 締留部分에 汚染을 發生시키고 이것이 蓄積되어 Gel化하면 結局 生成系를 閉塞시킨다. 所謂 말하는 Block up의 問題가 惹起된다³⁴⁾.

이같은 高粘度溶液에 따른 關聯問題 때문에 고무濃도는 必然的으로 制限되며 生産性的의 低下를 招來한다. 특히 油展고무의 경우에는 基質 重合體(base polymer)의 무오니 粘度가 높기 때문에 그 溶液粘度가 높으며 生産性도 急激히 低下된다.

이와같은 難問題를 解決하기 위한 各種 研究가 進行되고 있는 바, 可能한 限 粘度를 낮추기 위한 方法으로 溶媒의 選擇法, 分子量의 jump反應法 등이 있다. 특히 高粘度에서도 處理를 可能케 하는 手段으로는 高粘度重合器(反應熱除去의 方法도 包含)나 高粘度 pump의 開發 등이 있다.

2.2 溶媒의 選擇

BR의 重合溶媒로는 벤젠, 톨루엔, 헥산 등이 購入이 容易하여 많이 使用되나 이들 溶媒는 BR用 뿐만 아니라 其他 工業用으로도 널리 利用되고 있다.

그러나 BR의 溶液粘度는 使用한 溶媒의 種類에 따라 서로 다르다.

一 예를 보면 다음 表 4와 같다³⁵⁾. 同表는 여러 溶媒의 톨루엔에 對한 比溶解度를 나타내었는데, 톨루엔을 100으로 하였을 때 이 값보다 큰 쪽이 톨루엔보다 溶液粘度는 낮게 됨을 알 수 있다.

메틸사이클로펜탄, M-헵탄은 溶液粘度가 낮다. 一般的으로 溶液粘度는 芳香族系보다도 파라핀系의 炭化水素類의 溶媒가 낮은 溶液粘度를 나타낸다^{35,36)}.

表 4. BR用 各種 溶媒의 比溶解度

溶 媒	比 溶 解 度
벤젠	93
메틸사이클로펜탄	150
사이클로헥산	108
메틸사이클로헥산	130
M-헵탄	250
톨루엔	100

備考 剪斷速度: 10,000sec⁻¹

고무濃度: 8g/100ml 溶媒

比溶解度: $100 \times \frac{\text{톨루엔溶液의 粘度(poise)}}{\text{試驗溶液의 粘度(poise)}}$

어떤 特許³⁷⁾에 의하면, 90%(wt) 이상 含有한 溶媒 중에서 BR을 重合시키면, 고무는 膨潤·析出하여 溶媒슬러리狀의 重合物로 되고 고무濃도도 20~30%까지 上昇된다. 그림 8에 의하면, 무오니 粘度가 50인 BR의 경우에는 고무濃도는 10~15%가 一般的인 바, 上記 特許를 利用하면 다른 方法에 比해 約 2倍 以上の 生産을 올릴 수 있다고 한다.

溶媒의 選擇은 上記와 같이 溶液粘度를 낮추어 주며 生産性에 關係없이 프로세스 全體를 順調롭게 할 수 있다. Montecatini社에서는 cis-Butene-2을 最少한 20% 이상 含有하고 Butene-1, Butane 등을 20% 이상 含有한 溶媒는 BR에 對해 理想的인 溶媒라고 한다³⁸⁾. 이것은 Shell社의 特許와 同一하게⁷⁾ C₄ 溜分으로 부터 粗製 Butadiene을 그대로 使用할 수 있는 長點을 가지고 있다. 또 벤젠, 톨루엔 등의 높은 끓는 점의 溶媒보다 끓는 점이 낮은 溶媒를 使用하면 分離 回收工程 등에서 裝置의 簡素化, 스팀原單位의 節減에 有利하다.

BR의 塊狀重合法에 關해서는 몇몇 特許가 있으나³⁹⁾, 工業化 段階에는 아직도 많은 問題가 남아 있다.

그러나 溶液重合에 있어서 溶媒의 選擇은 重合觸媒의 性質, 反應特性, 고무의 性質 등에 영향을 미치기 때문에 단지 生産性이나 프로세스의 合理性만으로 決

定지를 수는 없는 것이다. 그러므로 phillips 社의 各種 溶媒를 研究檢討한 結果로는 톨루엔이 反應性, 毒性, 脆化過度 등에서 가장 工業적으로 妥當한 溶媒라고 한다.

2.3 分子量的 점프(jump) 反應

西獨 Hüls社 研究陣에 의해 開發된 高分子量의 BR 製造法으로 "Molecular Weight jump reaction"이 있다³²⁾. 이미 記述한 바와 같이, 油展 BR을 만들 경우 高 무오니粘度의 BR을 必要로 한다. 그림 8에 의하면 무오니 粘度가 높게 되면 溶液粘度는 急上昇하게 되며 고무濃度는 낮게 된다. 따라서 Hüls社에서는 처음에 低 무오니粘度의 BR을 高 濃度에서 反應시키고, 最後 段階에 카티온 觸媒를 利用하여 重合體 중에 있는 2重 結合과 反應시켜서 重合體鎖를 2가지 또는 그 以上으로 連結시켜 分子量을 一時에 점프시키는 方法을 考察하였다. 이 反應에서는 Gel化 또는 cis-1.4 含量的 不變化 뿐만 아니라 反應熱도 無視할 수 있기 때문에, 점프에 의한 反應系의 溶液粘度가 높아져도 이의 反應熱 除去는 問題가 아니다.

점프反應의 一例를 보면 다음 그림 9와 같다. 이 경우에 利用한 觸媒는 alkyl aluminium halide이며 助觸媒는 물, 알코올, 有機 halide 化合物 등이다.

(C₂H₅)₂AlCl-H₂O-Co 化合物系의 重合觸媒에서는 重合系에 이미 alkyl aluminium halide가 (C₂H₅)₂AlCl로서 作用하기 때문에, 重合終了後 t-Butyl chloride 등의 助觸媒를 添加하면 短時間에 점프反應이 進行된다. 反應의 停止는 메탄올 등의 添加에 따라 停止시킬 수 있다. 이 方法에 의해 製造된 BR은 分子량 分布가 多少 넓으나, 고무의 物性이나, 加工性은 別 問題가 아니므로, Hüls社는 이 方法에 의해 工業化한 것으로 思料된다.

2.4 高粘度重合器

BR의 重合器는 autoclave型이 여러 個 連續적으로

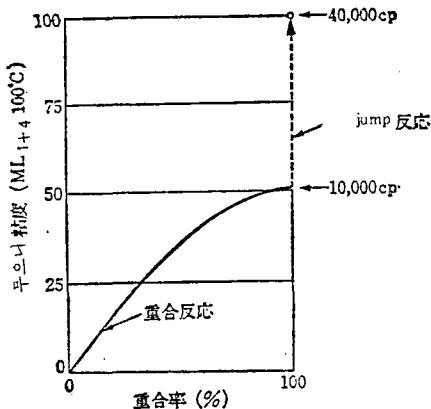


그림 9. 점프反應의 一例

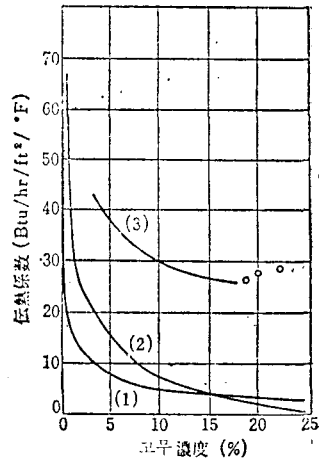


그림 10. 고무濃도와 傳熱係數의 關係에 따른 攪拌의 영향

- (1), (2) : 터빈型 攪拌
- (3) : Crawford & Russell型(1600Gal)
- (4) : Crawford & Russell型(50 Gal)

連結되어 있는 것이 一般的이다³¹⁾. 重合器에는 攪拌 또는 反應熱의 除去를 爲해 冷却시스템이 附着되어 있다. BR의 重合器를 分類하면, 그림 8에 說明한 바와 같이 1萬 cP에서 數萬 cP까지의 比較的 低粘度用의 重合器와 數百萬 cP까지 可能한 高粘度用 重合器로 區分할 수 있다. 乳化重合 SBR의 重合器를 BR用으로 轉用할 경우 低粘度用 重合器에 該當되며, Crawford-Russel型의 重合器는 高粘度用に 屬한다.

1만 cP 程度인 比較的 低粘度用重合器의 攪拌에는 터빈型 또는 blow machine型이 使用된다. 그리고 壁面이나 밀바닥의 汚染을 防止하기 위한 것으로는 Anker型이나 Bottle型 등이 利用되고 있다⁴¹⁾. 低粘度라 하여도 數萬 cP에 達하기 때문에 攪拌은 重要한 問題이다. 그림 10은 BR고무의 濃도와 總括 傳導係數 U와의 關係를 나타낸 것이다⁴²⁾. turbine型에 의한 攪拌의 경우, 數%의 고무濃도에 到達하면 U값은 急激히 低下한다. 이 資料에서는 고무의 무오니粘度를 밝히지 않아 알 수는 없으나, 예를 들어 무오니粘度가 50이면 그림 8에서 보아 粘度가 數千 cP程度로 될 때의 고무濃度에서 U값은 急激히 低下할 것이다. 따라서 數萬 cP의 粘度가 되면 反應熱除去에 攪拌이 重要한 役割을 하며 또한 重合器의 器壁이나 밀바닥 또는 攪拌軸 등에 活性의 反應溶液이 殘存하여 있으면, 여기서 部分的으로 反應이 進行되어(hot spot) Gel生成의 原因이 되기 때문에 anker型, Gate型 등 攪拌 날개의 形態에 關心을 가져야 한다. 뿐만 아니라 攪拌은 反應溶液의 滯留時間을 左右하며, 分子량分布에도 影響을 미치기 때문에 攪拌은 BR의 物性に 큰 差異를 준다.

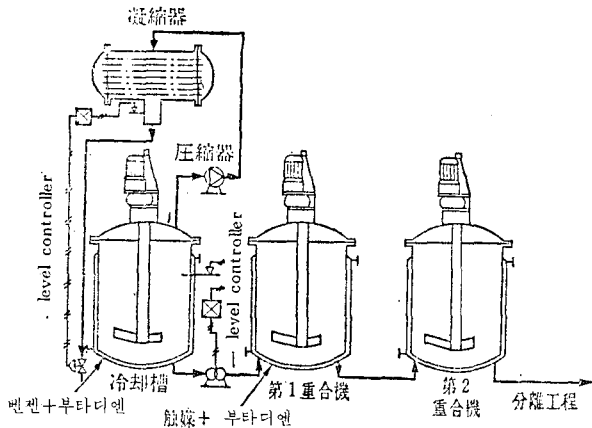


그림 11.凍結 벤젠에 의한反應熱의除去

反應熱의除去에는 자켓式, 内部 coil式 또는 2가지를 併用한 것 등의 3가지가 利用되고 있다. 그러나 内部 coil이 Gel에 의해 汚染하거나 粘度上昇에 따라 U값이 低下(그림 10 參照)된다. 뿐만 아니라 重合器의 大型化도 問題이고 冷却能力도 重要한 問題點이다. 溶媒는 톨루엔과 凍結溫度가 높은 벤젠을 併用하며 벤젠만을 冷却하여 凍結狀態로 만들어 톨루엔과 混合하여 冷却混合溶媒를 調整하고 이 溶媒를 重合器에 移送시켜 反應熱을 制御하는 特許가 있다⁽⁴³⁾. 이와같이 凍結溫度가 높은 벤젠을 利用한 方法의 工程圖는 다음 그림 11과 같다⁽⁴⁴⁾. 冷却槽에 5~7%의 부타디엔의 벤젠溶液을 넣고, 부타디엔의 증발, 압축, 응축에 의해 冷却槽에서 熱을 除去하여 벤젠의 約 70%가凍結할 때까지 冷却하고, 이 凍結된 懸濁液을 펌프로 第1重合器로 移送시킨과 同時에 觸媒와 나머지 부타디엔을

加하고 反應시킨 後, 第2重合器로 보낸다. 이 凍結된 懸濁液을 使用하여 高重合率까지 反應시켜도 反應熱除去는 자켓의 冷却만으로 充分하다. 이것은 벤젠의 融解熱을 反應熱의 吸收에 應用한 것이기 때문에 興味로운 것이다.

또 부타디엔과 비슷한 끓는 점이 낮은 溶媒系를 利用하거나⁽⁴⁵⁾, 부타디엔을 過量으로 使用하여 蒸發熱을 利用한 反應熱除去의 蒸發還流冷却法도 研究되고 있다. 反應熱除去에는 蒸發還流冷却法이 매우 理想的이나, 缺點은 設備費가 자켓 또는 coil 冷却 등의 over flow

式에 비해 매우 높은 것이다.

한편 高粘度用 重合器로서는 Crawford-Russell型 重合器가 代表的인 바, 이 構造는 그림 12와 같다^(41, 42) 外部 자켓과 함께 内部에도 冷却 draft tube을 가지고 있으므로 傳熱面積이 크며 表面에 스크류型 攪拌 날개와 함께 screw lever가 있기 때문에 恒常 重合器와 draft 表面을 清潔히 해주는 長點을 가지고 있다. 이 重合器와 BR고무濃度(溶液粘度에 該當)에 對한 傳熱係數의 變化曲線은 그림 10과 같다. Crawford-Russell型 重合器는 100만 cP의 粘度까지 120~150 kcal/m²·hr·°C의 傳熱係數를 가지고 있으나 實際로는 50만 cP까지 使用하고 있는데, BR重合의 경우엔 고무농도가 20% 以上の 것도 可能하고⁽⁴²⁾ 攪拌效果가 좋으며 攪拌動力도 적게 들어 經濟성이 높다. 攪拌은 17~30rpm 程度이다. 最近에는 screw型을 代身한 double flight helix型的의 교반날개도 開發하였고 容量

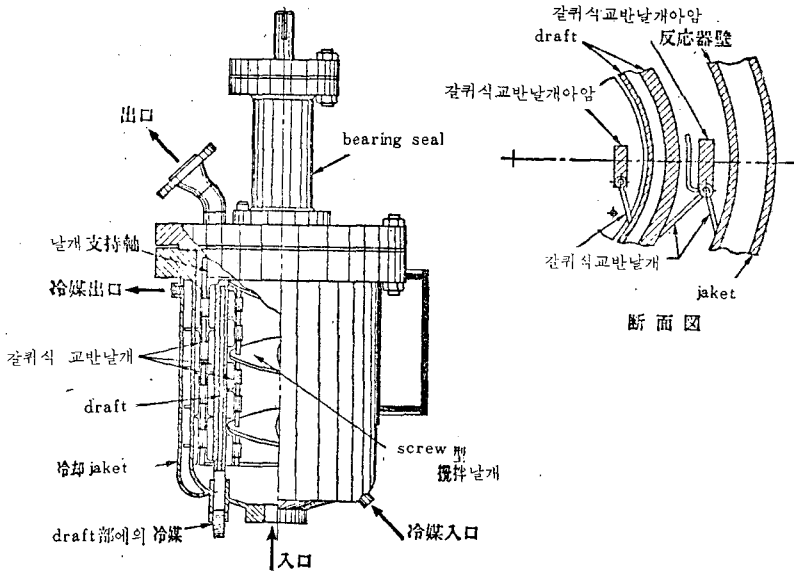


그림 12. Crawford & Russell型 重合器의 構造

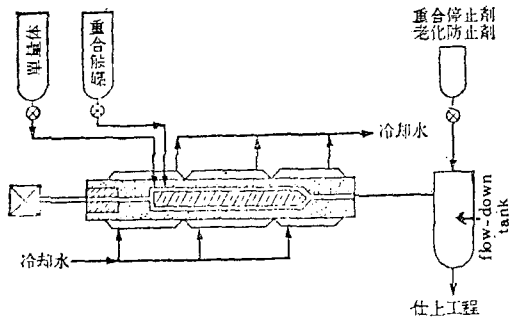


그림 13. Hüls社의 押出機型 重合器의 概要

은 3000갈론(約 11m³)의 것이 가장 크다고 한다.

高粘度用 重合器에는 이 외에 Hüls社가 開發한 押出機型의 重合器도 있다. 이것은 그림 13과 같은 連續式 重合器로⁴⁷⁾ Na 觸媒를 利用하여 부타디엔의 塊狀重合을 行한 Buna時代의 것을 改良한 것이다. 그 特徵은 高粘度의 重合熱除去나, 攪拌 등의 有利한 長點이 있음에 反해, 容量이 적고, 滯留時間과 反應速度와의 關係에서 生産能力에 制限을 받는 短點도 있다.

以上으로 BR의 重合器를 中心으로 多角의 生産性(고무농도)을 高찰하였고, 反應熱除去에 對해서 論하였으나 아직 確實한 方向은 設定되어 있지 않다. 이것은 앞으로 溶액중합 SBR, 폴리이소프렌, EPT 등의 重合에도 相互 關聯되기 때문에 더욱 더 研究開發의 價値가 있다고 생각된다.

2.5 高粘度펌프

高粘度溶液의 移送펌프는 重合工程上 重要한 問題이다. 一般의 1軸 또는 2軸 Screw型이나 Gear型의 펌프가 使用되고 있다. BR의 溶액은 非「뉴우톤」溶액이며, 粘度는 剪斷速度, 即 펌프의 回轉數에 따라 크게 變化한다. 뿐만 아니라 始作이나 停止와 같은 非正常的인 경우에는 고무농도나 무오니粘度의 變化에 따라 溶액점도가 크게 變化하며 滯留部에서 生成된 Gel이나 重合器에서 生成된 Gel 등의 問題로 펌프의 選擇은 매우 重要하다. 실제로 BR을 生産하는 工場에서는 펌프의 trouble이 가장 많이 發生한다.

Goodyear社에서 15,000~2,000,000cP 範圍의 고무세멘트를 22個의 Screw型의 펌프로 取扱하였더니 維持費用이 月間 約 360만원에 達하였고⁴⁸⁾, 펌프의 trouble도 많았다고 한다. 이에 對한 解決策으로 Viking pump社의 inner-Gear pump를 使用한 結果 維持費가 前者에 比해 約 1/2 程度 節約되었다고 한다. 이 펌프의 構造는 그림 14와 같이 從來의 外接 Gear pump와는 달리 驅動 Gear인 外部의 rotar와 偏心된 從動 Gear인 Ideler의 齒車에 의해 液이 運搬되는 메카니즘이다.

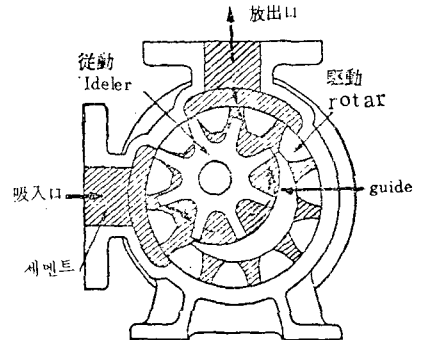


그림 14. 高粘度溶液用 Gear펌프의 構造

카다로그에 따르면, 能力은 50,000cP 粘度의 경우 80rpm에서 約 20m³/hr의 것이 最高라 하며, 回轉數가 적어서 大容量의 移送이 可能한 特徵을 가지고 있다. 또 Screw型의 펌프에서는 1,000,000 cP에서 容量 150m³/hr, 放出壓 24.5kg/cm²의 것도 있으나⁴⁹⁾, BR溶液의 移送인 경우 펌프의 能力보다도, 上述한 바와 같이 Gel의 生成 등이 더 큰 問題이기 때문에 吸入口나 放出口의 配管을 包含한 特殊한 設計上의 注意가 要望된다.

2.6 Block-up

BR의 重合에 있어서 가장 防害가 되는 것은 Gel의 生成, 即 block-up이다. 이것은 活性인 高粘度性 溶液이 重合器의 壁, 밀바다, Nozzle, 攪拌機, 軸, 配管 또는 펌프에 滯留하면 이것이 部分的으로 反應을 일으켜 3次元構造의 Gel이 生成된다. 한번 Gel이 生成하면 生成된 곳에 活性인 溶液이 吸着하여 Gel은 連續的으로 成長한다.

그 結果 重合器의 壽命短縮 뿐만 아니라 配管이나 펌프에 trouble을 일으키며 끝내는 操業의 停止와 함께 이의 除去가 必要하게 된다⁴⁹⁾.

Glass lining은 Gel의 附着防止에 有效함은 물론이고 Gel의 除去에도 容易하다. Block-up된 重合器의 Gel除去에는 200~350kg/cm²의 高壓水의 噴射가 一般의인 方法이며, 化學的인 處理로서는 有機溶媒에 有機過酸化物和 第2鐵鹽 등의 觸媒를 混合하여 加溫한 後 數日동안 攪拌하면 Gel이 除去된다고 한다⁴⁶⁾.

2.7 反應의 調節

BR 重合反應에 있어서 調節하여야 할 重要한 事項은 重合率(고무농도)과 무오니粘度(分子量)이다. 이들은 앞서 言及한 것과 같이 原料의 溶液組成, 觸媒의 組成, 觸媒量, 分子量調節劑의 量, 反應溫度, 滯留時間(流量과 反應速度와의 關係) 등에 따라 變化하기 때문에 이같은 變動要因이 一定한 條件下에서 制御하여야 하는데 이들은 一般의인 方法으로 制御가 容易하다.

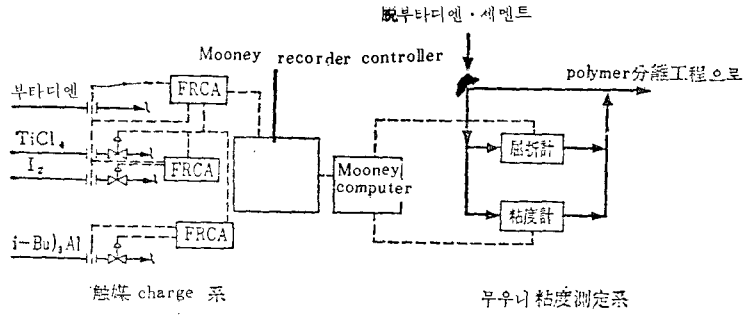


그림 15. 무오니 粘度의 on-line 測定法과 촉媒 charge의 調整系

그러나 重合率이나 무오니 粘度를 一般의인 方法에 의해 Sampling하여 試驗室에서 分析하고 그 結果를 보아 變動要因의 條件을 맞출려면 時間이 오래 걸리며 工程도 큰 變動을 시켜야 하므로 重合率과 무오니 粘度를 on-line으로 測定하여 이것을 變動要因과 直接 連結하여 電子計算機로 調節하는 試驗法이 있다.

Phillips社는 BR의 용액점도가 고무농도와 무오니 粘度에 關聯되었음을 着著하고 on-line으로 測定 가능한 용액점도와 고무농도에서 무오니 粘度의 算出이 可能함을 알았다⁴⁸⁾. 卽 BR의 고무농도 1~20wt.%, 溫度 66°C, 剪斷速度 100sec⁻¹에서의 溶液粘度에 對한 무오니 粘度 사이에는 다음과 같은 式이 成立하며 고무농도는 高溫示差屈折計를 利用하여 그 屈折率로 부터 測定한다.

$$ML = \frac{\log \mu + 789.3 - 526.8(RI)}{1.484 - 0.9798(RI)}$$

여기서 ML=무오니 粘度

μ =溶液粘度

RI=屈折率

測定法の 原理는 그림 15와 같은 바, 重合終了後의 세멘트(重合液)에서 未反應 부타디엔을 flashing한 다음, 屈折計와 粘度計를 통하여 이 信號를 電子計算機에 넣고 上式을 利用하여 무오니 粘度를 算出한다. 特히 Controller에 넣어 여기에서 指令을 받으면 各種의 變動要因을 調整할 수 있다. 이 그림은 무오니 controller를 통하여 부타디엔의 量과 촉媒量을 調整하여 製品의 무오니 粘度를 調節하는 것이다.

이 외에도 이 시스템을 利用하여 規格外의 무오니 粘度의 세멘트의 自動的인 區分 또는 高·低의 무오니 값을 自動的으로 混合하는 方法이 開發되고 있다. 溶液重合에 있어서는 反應에 따라 溶液粘度가 變化하기 때문에 매우 興味로운 調節法이라고 하겠다.

重合溶液중의 고무濃度は 앞서와 같이 屈折率에 의한 方法 外에도 7線이나 密度計 등에 의해서도 測定한다⁴⁹⁾.

또 反應速度를 電子計算機로 調節하는 特許가 있으며⁵⁰⁾, Hüls社에서는 BR 플란트에 DDC시스템을 導入하여 프로세스를 調整하는 報告도 있다⁵¹⁾.

3) 分離

3.1 分離의 種類

重合停止劑를 加하여 反應을 終結시키고 老化防止劑 또는 伸展油를 加하여 Blend Tank에서 均一하게 調整된 세멘트는 分離工程에 移送시키고 未反應 부타디엔을 除去하여 溶媒와 고무로 分離시킨다.

溶液重合의 경우의 分離方法에는 2가지가 있는 바, 첫째는 세멘트에서 직접 溶媒를 除去시키고 脫溶媒된 고무는 건조 고무로 되어 이를 그대로 製品化하는 直接乾燥法과, 둘째 方法으로는 加熱된 溫水중에서 세멘트를 注入시키고 스팀에 의해 stripping을 行하여 脫溶媒화하고 이를 乾燥시키는 凝固乾燥法을 들 수 있다.

直接乾燥法은 凝固乾燥法에 比하여 프로세스상 매우 簡單하며 設備費가 低廉하며 유틸리티 原單位도 有利하다. 溶液重合의 利點은 乳化重合에 比하여 直接乾燥法이 可能하며, 分離工程과 乾燥工程이 同時에 可能할 뿐만 아니라 프로세스를 簡素化할 수 있다.

그러나 BR프로세스는 그림 7과 같이 一般적으로 凝固乾燥法을 使用하고 있는 바, 그 理由는 BR을 製造할 때 촉媒의 主成分으로 遷移金屬을 많이 使用하고 있어서 만약 直接乾燥法을 使用하면 고무중에 이 金屬이 殘存하여 고무의 物性을 阻害시키기 때문이다. 다만 遷移金屬을 使用치 않는 Li系 촉媒일 때에는 直接乾燥法이 可能하다. 그러나 直接乾燥法은 裝置自體가 아직 不充分하고, 生産能力의 問題라든가 安全性 등이 未洽한 것으로 생각된다.

BR에 對한 直接乾燥法의 例는 몇 가지 있으나, 이것은 乾燥機에 屬하는 問題임으로 乾燥工程에서 論하기로 하고 여기에서는 凝固乾燥法에 屬한 分離工程에 關하여서만 論하기로 한다.

3.2 凝固法

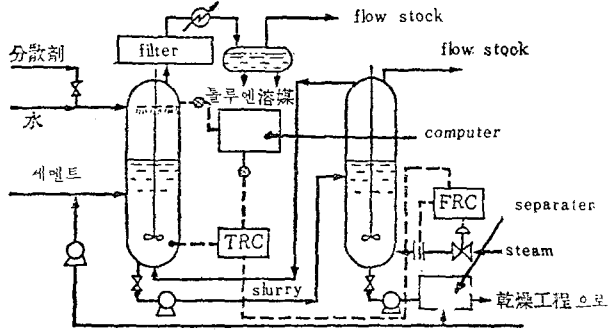


그림 16. 凝固 stripping 方法 (Phillips社 特許)

凝固法에 의한 溶媒의 除去와 고무의 分離方法은 그림 7과 같이 auto-clave 中에서 強力히 攪拌한 물에 스티를 吸入하고 溶媒의 끓는 점 以上인 加熱水중에서 세멘트를 導入하면, 未反應 單量體와 溶媒는 급격히 蒸發하여 氣體化되며, 고무는 小片으로 되어 溫水에 分散되어 슬러리로 된다.

한편 水蒸氣를 含有한 증발氣體는 上部에서 採取하여 回收系로 들어 간다. 슬러리상의 고무덩어리는 다음의 stripper 工程에 넘긴다. 特히 스티에 의한 殘留 溶媒를 stripping한다. stripping의 溫度와 壓力의 條件은 溶媒의 種類에 따라 差異가 있으나, 一般의으로 減壓에 의한 수증기류의 원리가 利用되고 있다.

다음 그림 16은 phillips社 特許에 의한 凝固法과 이의 調節法에 關한 것인 바⁵²⁾, 이에 의하면 세멘트는 第一 stripper의 옆에서 넣어 지고, 上部에서는 물과 고무덩어리를 分散시키는 分散劑가 넣어 진다. 여기서 加熱·攪拌하고 溶媒는 수증기 蒸溜에 의해 上部에서 採集하여 여과기를 통해 냉각시키며 용매와 물은 decandant로 分離시키어, 溶媒는 回收 精製系로 보낸다. 고무는 여기서 앞서보다 더 작은 덩어리로 된다. 이것을 밑에서 第2의 stripper로 보낸다.

第1 stripper 加熱증기는 第2 stripper를 通過한 後의 것이기 때문에 殘留 溶媒를 含有한 蒸氣이다.

第2 stripper에서는 밑으로 蒸氣가 들어가서 殘留 溶媒를 吸收한 다음 上部에서 採取되어 第1의 stripper 蒸氣로 使用된다. 溶媒가 除去된 슬러리는 밑에서 捕集하고 濾過하여 고무와 溫水로 分離한다. 分離된 고무는 乾燥工程에 보내지며, 溫水는 再循環使用하기 때문에 세멘트와 함께 第1 stripper에 다시 들어간다. 이 方法은 그림 7과는 달리 熱의 效率의인 利用方法이라고 생각되는 바, 最少의 蒸氣로써 效果的인 工程을 遂行하기 위하여서는 第1 stripper의 氣體相의 溶媒와 蒸氣의 比를 一定하게 할 必要가 있다.

stripping 溫度 t , 氣體相의 壓力 P 및 氣體相의 溶媒와 蒸氣의 比 R 間에는

$$t = a - b(R) + c(\log P)$$

의 關係가 成立되기 때문에 溶媒除去의 條件에 따라 R 을 指定하여 놓고, 氣體 상의 壓力 P 를 測定하여 小型 analogue 計算機를 利用하여 上式에 따라 第2 stripper의 蒸氣量을 調節하며는 stripping 溫度 t 와 R 이 一定하게 됨에 따라 調節이 可能하게 된다.

이와같이 연속적으로 stripping을 할 경우에는 滯留時間이 脫溶媒에 主要한 要因이 된다. 滯留時間을 길게 하여야 할 경우에는, stripper를 直列로 붙이면 解決할 수 있으나, 設備費가 많이 들기 때문에 받브를 組合하여 1基의 stripper 中에서 보다 長時間의 滯留時間을 取하는 特殊한 構造의 stripper도 提案되고 있다. 또 第2의 stripper에서 슬러리 一部를 10~15%까지 濃縮시키고 이것을 再循環시켜 고무덩어리의 滯留時間을 길게 하는 方法도 研究하고 있다⁵⁴⁾.

또한 세멘트를 加熱水에 吹入하는 方法에도 各種이 있어 一般의으로는 Nozzle이 使用되고 있는데 이것은 고무의 凝固에 따라 閉塞될 可能性이 있고, 고무덩어리의 크기나 脫溶媒의 效果에 영향을 미치기 때문에 Nozzle의 構造가 매우 重要하다⁵⁵⁾. 各種 Nozzle의 構造와 吹入方法의 特許도 알려져 있다⁵⁶⁾.

Stripping에 있어서, 分散劑를 使用하는 경우도 있다. 攪拌만으로는 세멘트를 溫水중에서 잘 分散시키고, 고무의 附着을 防止하며, 슬러리의 流動狀態를 保持하기가 不充分하나 酸化 亞鉛, polycationic 化合物⁵⁷⁾, 또는 anion系와 cation系 界面活性劑의 併用⁵⁸⁾ 등의 分散劑를 使用하면 效率의이다.

以上の 方法은 고무를 작은 덩어리로 stripping하는 것이지만, Crawford & Russell社에서는 고무를 溫水중에서 帶狀 또는 시이트狀으로 응고시켜 脫溶媒하는 方法을 開發하였는데 그 概要는 그림 17과 같다^{2, 42)}.

即 蒸氣로 加熱된 熱水드라프의 Nozzle에서 세멘트를 押出し켜 帶狀 또는 시이트狀으로 한다. 이때의 熱水 溫度는 88~99°C程度이며, 線코베어 위를 통과할 때에 용매가 증발하여 多孔性의 시이트狀으로 되고 이때의 殘留 용매의 量은 約 0.5~1%이다. 脫溶媒된 시

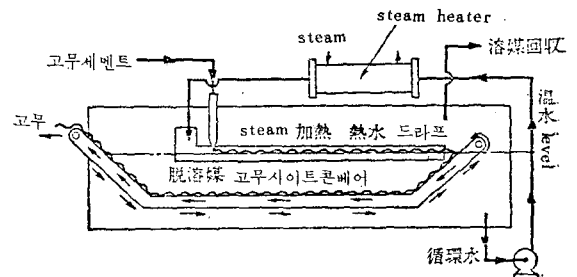


그림 17. Crawford & Russell社의 脫溶媒裝置

이트는 그대로 로울러를 거쳐 通風乾燥機에 옮겨진다. 脫溶媒作業時의 滯留時間은 용매의 종류, 두께의 差異에 따라 다르지만, 벤젠의 경우엔, 헥산보다 約 2倍 以上の 時間인 約 30分程度이다.

이 方法은 고무가 연속적인 帶狀으로 만들어지기 때문에 슬러리狀과 같은 고무가 탱크內에 附着할 餘려가 없고, 裝置가 簡單하여, 附屬의 交換도 容易함은 勿論이며 設備費도 低廉한 長點을 가지고 있다. 그러나 이것은 고무의 生産能力, 作業性과 함께 考慮하여야 하기 때문에 熟考할 問題이다.

4. 回 收

Stripping에서 除去된 未反應 부타디엔과 溶媒는 回收工程에 移送하여 再使用된다. 未反應 부타디엔은 分離工程에 들어가기 前 flashing에 의해 세멘트에서 미리 除去할 경우도 있다. 이때 溶媒와 함께 除去하는 것은 使用 溶媒의 種類에 따라 다르며 回收物의 精製法에 따라서 다르다.

重合停止劑에 낮은 끓는 점의 알코올類를 使用할 경우, 回收物 全體를 洗滌塔 등에 의해 重合停止劑를 水洗除去할 必要가 있기 때문에, 이때에는 未反應 부타디엔과 용매를 同時に 除去함이 效率的이다.

또 回收工程上 洗滌塔과 같이 重合停止劑의 除去設備가 必要할 경우에는 이의 設備費가 많이 所要될 뿐만 아니라, 生産工程에 重合停止劑의 除去效果와 管理가 追加하기 때문에, 回收工程은 앞서와 같이 重合停止劑의 選擇이 대단히 重要하게 된다.

Stripping에 의해 回收한 溶媒는 冷却液化하여 물과 分離하여 精製한다. 끓는 점이 높은 溶媒는 물에 의한 冷却로 液化가 可能하지만, 끓는 점이 낮은 溶媒의 경우에는 암모니아冷却, 또는 壓縮機에 의한 壓縮液化를 必要로 한다.

回收된 未反應 부타디엔과 용매는, 그림 7과 같이 精溜塔에 移送하여 부타디엔과 溶媒로 分離되며, 또 回收系에 들어 온 Butadiene dimor, 老化防止劑, 伸張油는 高沸點物로 除去된다.

回收된 부타디엔과 용매는 各各 原料系에 넣어 再使用한다.

5) 後處理：乾燥

BR의 後處理工程에서 注意하여야 할 것은 乾燥工程이며 이 工程은 直接乾燥法과 凝固乾燥法의 2가지로 分類할 수 있다.

5.1 直接乾燥法

이미 記述한 바와 같이 溶液重合에서는 세멘트 그대로 直接乾燥機에 移送하여 脫溶媒함과 同時に 高무를 乾燥狀態로 採取할 수 있다. 即 Good year社의 pilot plant에 의한 報告⁵⁹⁾에 따르면 BR 세멘트에서 直接 押出機型의 乾燥機를 使用하여 高무를 乾燥한 例가 있다.

그림 18과 같이 Welding Engineer社의 2軸 押出機型의 脫溶媒 乾燥機에 의한 實驗에는 口徑 50mm, L/D=48/1의 것을 使用하였다고 한다. 押出部는 그림과 같이 4個 部로 區分되고 자켓內의 기름으로 加熱시킨다. 第1部는 豫熱部로 傳熱效果가 좋아야 하며, 세멘트의 용량을 많이 받기 때문에 Screw의 깊이를 깊게 할 必要가 있다.

이때 자켓의 溫度는 230°C, 고무量의 時間當 1.5 kg이며 第4部의 outlet 溫度는 100~130°C로서 고무중에 포함된 溶媒의 含有量은 1% 以上이 된다.

第2部에서 含有 용매의 80% 以上이 除去되며 第3部에서 나머지 溶媒를 除去한다. 여하튼 工業的으로 利用되었는지는 不明確하지만, pilot plant에서는 成功하였다고 한다. 押出機型은 고무의 滯留時間과 容量 등에 制限을 받을 뿐만 아니라 용매의 性質이나 充填되는 세멘트중의 고무농도 또한 主電 要因役割을 한다.

한편 스티렌의 드럼乾燥式 重合法과 같이, 드럼乾燥機가 BR고무의 直接乾燥에 利用된 例가 있다. 스미도모社의 drum drier는⁶⁰⁾ 合成고무의 용매를 回收하고 高무를 乾燥하기 위해 特別히 設計한 것으로 그 概要는 그림 19와 같다.

이 乾燥機에선 세멘트가 수증기를 加熱된 드럼表面에 附着하여 脫溶媒되는 바, 1回轉만으로 고무가 乾燥되어 最後에 칼로 드럼表面에서 고무가 剝離시켜 콘베어로 運搬된다.

同社의 Catalog에 의하면 同機의 드럼은 內徑이 1,525mm, 長이가 3,660mm, 回轉數가 1.5—6rpm,

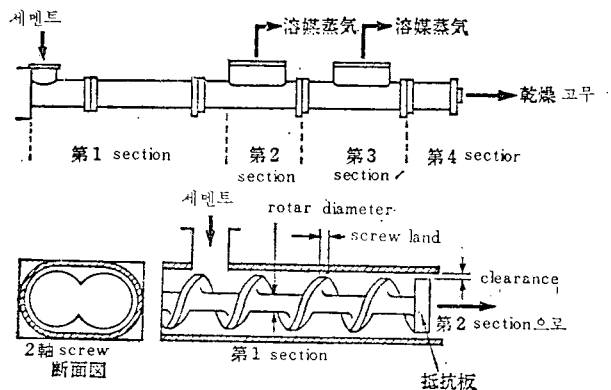


그림 18. 押出機型 乾燥機(Welding Engineer社)

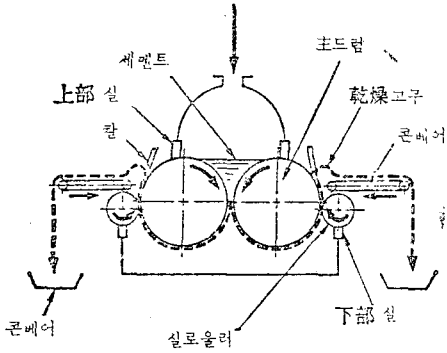


그림 19. 드림 건조機

加工能力은 時間當 900kg, 고무 시이트의 두께는 0.2 ~ 0.8mm라고 한다.

이와 같이, 直接乾燥方法이 어느 程度는 開發되었으나, 工業的인 與件은 確實히 알 수 없다. 그러나 上述한 바와 같이 溶媒重合은 直接乾燥의 可能性, 全體 프로세스의 單純化 등의 長體이 있기 때문에 今後로도 더욱 開發할 價値가 있다고 본다.

5.2 凝固 乾燥法

BR의 凝固 乾燥法은 乳化重合 SBR의 乾燥方法과 거의 同一하다. BR의 凝固乾燥에는 熱風式 乾燥機와 mechanical 乾燥機의 種類를 工業적으로 使用하고

있다. 그러나 SBR과 BR은 고무의 性質이 다르기 때문에 各 機種別 乾燥條件, 이의 能力도 差異가 난다. Anderson社의 expansion 乾燥機의 機種別 各種 고무의 乾燥能力은 表 6과 같다⁶¹⁾. Expansion乾燥機는 BR用으로 適當한 것으로 생각되며 表 5와 같이 乾燥工程이 BR製造 프로세스에 主要한 key point이기 때문에 充分히 檢討하여야 한다.

表 5. 시스-1.4 Polybutadiene 프로세스에 있어서 工程別 原價構成

(單位: 日本圓)

프로세스	優先順位	設備費(100만圓)(%)	製造코스트(圓/kg)
부타디엔, 觸媒老花防止劑, 重合停止劑, 溶媒의 調製와 貯藏	IV	720(13.2)	13.6
↓			
重 合	III	865(15.9)	10.4
↓			
觸 媒 除 去	V	25(0.4)	2.4
↓			
溶 媒 除 去 · 回 收	I	940(17.3)	12.0
↓			
乾 燥, 包 裝	II	1,440(26.6)	14.4
↓			
建物, 其他附屬設備		1,440(26.6)	

備考: 年間 40,000톤 生産能力의 新設 플란트의 경우인

表 6. Expansion 乾燥機의 能力과 고무의 種類

고무의 種類	能力(톤/時間)	Squeezer前의 水分(%)	Squeezer後의 水分(%)	乾燥後의 水分(%)
SBR	2.9	50~65	10~15	0.5 以下
油展 SBR	3.1	50~65	12~17	0.5 以下
카아본 마스터 배치(SBR)	3.0	50~60	8~12	0.5 以下
BR	3.4	50~60	10~12	0.5 以下
부틸고무	2.7	50~60	10~12	0.5 以下

6) 廢水, 廢氣處理

BR의 용액중합 프로세스에 있어서 廢水, 廢棄의 問題, 特히 使用 溶媒의 一部가 溫水에 溶解되어 廢水와 함께 放棄될 수 있다.

Phillips社에서도³²⁾ BR의 開發過程중에 용매의 선택을 톨루엔으로 하였다. 다시 말하면 벤젠은 톨루엔보다 反應上 長點이 있으나 人體에 有害하기 때문에 톨루엔을 選擇하였다.

특히 有機溶媒는 물에 部分的이나마 용해한다. 예를 들면, 20°C의 물에 벤젠은 500ppm, 톨루엔은 450ppm 용해하는 바, 이들 용매는 分離工程, 回收工程에서 물에 溶解할 可能性이 많다. 그러나 先進工業國의 廢水處理專門社에서 벤젠이 含有된 廢水의 處理와 이의 回收法을 開發한 例가 있다⁶²⁾.

이 方法은 벤젠을 含有한 廢水를 空氣에 曝氣하고 曝氣된 空氣를 活性炭으로 吸着·回收하는 原理이며 그 工程圖는 그림 20과 같다.

表 7은 各種 廢水의 處理結果를 나타낸 것인데, 20~200ppm(wt/vol)의 벤젠이 含有된 廢水를 流量(30~60m³/時間)으로 處理하면 處理後 물중의 벤젠 含有量은 零으로 되며, 曝氣된 空氣의 活性炭에 依한 吸着塔 出口의 排氣를 0~3ppm程度까지 淨化할 수 있다. 有機溶媒를 含有한 廢水處理法에는 活性汚泥法 등도 있지만, 이 空氣曝氣法이 設備費나 操業費面에서 長點이 많다.

結 論

BR은 代表的인 合成고무로서, 全體 合成고무의 生

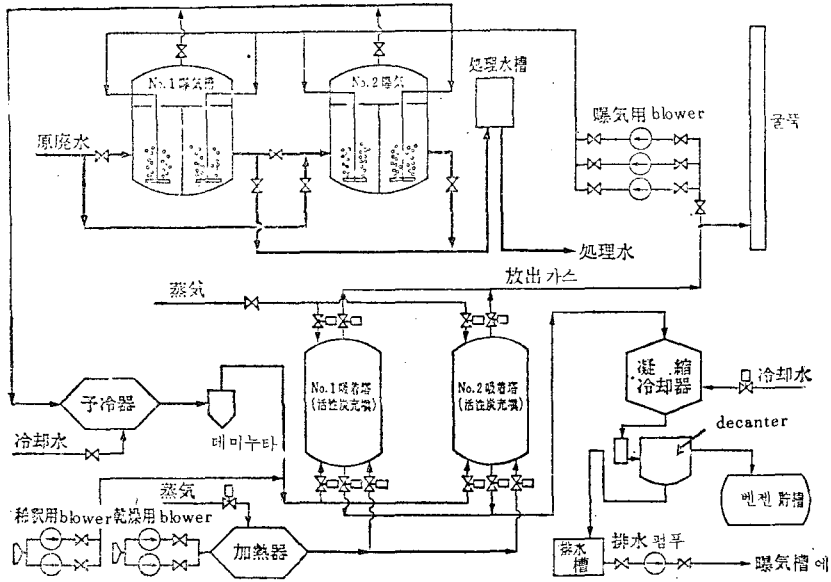


그림 20. 벤젠廢水處理工程圖

表 7. 曝氣處理後의 結果

番 號	原廢水流量 (m ³ /qr)	原廢水中的 벤젠 濃度(ppm) (wt/vol)	處理水中的 벤젠 濃度(ppm) (wt/vol)	原가스溫度 (°C)	吸着塔入口溫度 (°C)	吸着塔出口가스濃度 (ppm)(vol/vol) ()內는 吸着後의 時間 (hr)
1	40	118.8	0	48	27	2.9(7)
2	40	57.0	0	36	14	1.0(6)
3	30	67.1	0	45	13	1.0(4)
4	48	168.0	0	48	12	0 (5)
5	45	127.0	0	51	13	0 (4)
6	55	34.0	0	58	17	1.5(4)
7	60	26.3	0	60	16	0 (7)
8	45	69.6	0	60	19	1.6(6)
9	60	28.0	0	68	17	3.1(5)
10	60	27.5	0	64	22	0 (2)
11	50	27.9	0	57	22	0.3(3)
12	60	27.5	0	60	20	3.2(7)
13	60	31.3	0	65	20	1.8(7)
14	30	54.0	0	55	19	1.5(2)
15	30	31.8	0	61	21	2.1(1)

備考 : 原廢水の 溫度가 40~76°C의 경우

表 8. BR의 製造프로세스

觸 媒	Ziegler型 觸媒	Li系 觸媒
	Phillips社, Goodrich社, Bridgestone tyre, SNAM 등	Firestone社의 觸媒
重合 溶媒 溫度 壓力 反應時間	벤젠, 톨루엔, 헥산 10~50°C 1~3kg/cm ² 3~5時間	헥산, 사이클로헥산 50~100°C 3~8kg/cm ² 1時間

重合體의 농도	10~20%	10~20%
轉化率	60~80%	80~98%
分子量調節	連鎖移動劑	觸媒量
分離	觸媒除去, 溫水凝固	溫水凝固 또는 直接乾燥法
回收	單量體, 溶媒를 分離함과 同時에 回收精製	"
後處理	脫水—乾燥—成形—包裝	"

産 및 消費面에서 SBR 다음가는 第2의 合成고무이다.

이의 製造프로세스는 初期의 塊狀重合, 그후 乳化重合과 溶液重合에 의해 製造되었다. 그러나 이의 工業化는 大部分이 溶液重合에 의해 이루어지고 있다.

先進工業國의 BR製造技術은 成熟期를 거쳐 完熟期에 到達하였음에 비해, 용리나라는 지금부터 生産計劃을 樹立하고 있어 여러 면에서 努力하여야 할 것이다. 끝으로 表 8에 BR의 重要製造프로세스를 總括하였다.

參 考 文 獻

1. 佐伯, 科學朝日, [7], 123(1965)
2. 古谷, 小室, Rubber digest, 11月(1962)
3. 山下, 日本고무協會誌 36, [10] 883(1963)
4. H. Hopff, Kunststoffe, 49, [10] 494(1959)
5. M. Sittig, "Stereo rubber and other elastomer processes," Noyes Development Co.(1967)
6. C. Winchester, Ind. Eng. Chem., 51, [1] 19 (1959)
7. Shell, U.S. 3, 066, 128 (1962. 11. 27)
8. Montecatini, Belg 575, 507(1958)
9. 古川, 「새로운 高分子合成化學」, p.65, 化學增刊 (1970)
10. W.M. Saltman, T.H. Link Ind. Eng. Chem., 3[3], 199(1964)
11. 植田외, 工化, 66[8], 1103(1963)
12. W. Marconi, A. Mazzei, J. Polymer Sci., A3, 735(1965)
13. M. Gippin, Ind. Eng. Chem., 1, 32(1962)
14. Shell, Brit, 884, 071(1961), U.S., 3066, 127(1962)
15. C. Bawn, Rubber and plastios Age, 46 (5), 510(1965)
16. M. Gippin, J.Am. Chem. Soc., Chicago Meeting, Sep (1964)
17. 上野, 中宙, 井上, 工化 71(2), 293(1968)
18. C.R. McIntosh, W.D, Stephenes, C.O. Taylor, J. Polymer Sci, A1, 2003(1963)
19. H.L. Hsieh, Rubber and Plastios age, 45, (4) 394(1965)
20. Montecatini, 昭 36-4, 747(1961. 5. 13)
21. Montecatini, 昭 41-5, 474(1966. 3. 26),
22. Hüls, Belg. 642, 563(1964. 5. 4)
23. Bridgestone Tire, 昭 40-13, 072(1962. 6. 24)
24. Bridgestone, 昭 40-12, 996 (1965. 6. 24)
25. 日本合成고무, 昭 43-20, 306(1968. 8. 31)
26. Phillips, 昭 41-22(1966. 1. 5)
27. Phillips, 昭 43-8825 (1968. 4. 8)
28. Hüls, BR, 1.140, 018(1967. 3. 23)
29. Phillips, 昭 38-7, 241(1963. 5. 27)
30. Phillips, 昭 40-12, 308(1965. 6. 17)
31. Hydrocarbon Processing, Nov. (1969)
32. D.S. Hall, J.W. Davison, Chem. Eng. Progress, 64, 49(1968)
33. E.F. Engel, J. Schafer, K.M. Kiepert, Rubber Age 96, (3), 410(1964)
34. A.L. Back, Chem. Eng., Aug. 1, P65(1966)
35. 植田, 大川, 「重合의 反應工學」 p.207, 化學同人 (1968)
36. Bridgestone, 昭 40-12, 996 (1965. 6. 24)
37. Bridgestone, 昭 41-1, 714 (1966. 2. 7), 昭 41-1716(1966. 2. 7)
38. Montecatini, 昭 44-5, 238(1969. 3. 4)
39. Phillips, US, 3, 182, 050(1965. 5. 4)
40. Phillips, US, 3, 458, 490(1969. 7. 29)
41. W.M. Smith, "Manufacture of plastics", 1, Reinhold (1964)
42. Crowford & Russell Co., Catalog.
43. Phillips, US., 3, 057, 840(1962. 10. 9)
44. Hüls, 昭 43-14, 226 (1968. 6. 15)
45. Chemical Processing, Aug., p.77(1968)
46. Goodrich-Gulf, 昭 40-16, 336(1965. 7. 27)
47. 大塚, 日本고무協會誌, 34, 275(1961)
48. Phillips, US., 3, 256, 262(1966. 6. 14)
49. 北川, 弓削, 高分子, 19(2), 45(1969)
50. Phillips, US, 3, 220, 998(1965. 11. 30)
51. H. Amrehn, Preprint from instrument society of America, Chicago, Sep., (1967)
52. Phillips, US, 3, 190, 868 (1965. 11. 2), US, 3, 250, 313 (1966. 5. 10)
53. Shell, US, 3, 464, 967 (1969. 2. 9)
54. 日本合成고무, BR 1, 172, 797(1969. 3. 12)

55. Bayer, 昭 43-16, 754(1968. 7. 15)
 56. 東洋레이온, 昭 43-17, 987 (1968. 7. 30)
 三井石油化學工業, 昭 43-9. 750(1968. 4. 22)
 57. 日本合成 고무, 昭 44-21, 345 (1969. 9. 11)
 58. 花王石鹼, 昭 44-21, 346 (1969. 9. 11)

59. F.L. Kuchinski, F.T. Muraski, Chem. Eng. Progress, 57, (8), 62(1961)
 60. 住友重機械工業, Catalog
 61. Andreson, Catalog
 62. 山本, 岩重, 化學裝置, 8, (10), 38(1966)

<토막소식>

丸善石油, 耐熱性 p-vinylphenol polymer의 工業化 成功(日本)

日本の 丸善石油(株)는 세계에서 처음으로 附加重合에 의한 polyphenol系 耐熱性 樹脂, 즉 p-vinylphenol polymer(PXP)의 工業化에 成功하였다.

當社가 開發한 新 技術의 主要內容은 低廉하게 얻을 수 있는 出發物質 p-ethylphenol(PEP)로부터 耐熱성이 優秀한 機能性 高分子의 PVP를 簡單한 工程이면서도 지금까지 工業化 規模로 製造困難한 PVP重合體의 低分子量(2,500)에서 高分子量(8,000)까지의 製品을 連續적으로 製造可能한 生産方法이라고 한다.

概略의인 生産프로세스를 보면, 粗 PVP를 生成하여 脫水素工程과 生成物의 水分을 除去하는 連續式 또는 batch式에 의해 100~140°C의 熱重合을 行한 後, 脫水重合工程을 거쳐 PVP重合固型體로 하는 精製工程, 塊狀 PVP 重合體를 微粉에 의한 粉碎工程, 精製工程에서 回收된 未反應 PVP중 雜물, 크레졸 등의 輕質분을 除去한 다음, 原料로 再使用할 수 있도록 原料回收工程으로 보내진다.

특히 脫水素工程에서는 鐵, 마그네슘, 구리 등의 새로운 觸媒를 使用하여 常壓下에서 反應하기 때문에 選擇率이 80~85%로 높을 뿐만 아니라 使用壽命이 길므로 製造코스트도 大幅 低減할 수 있다는 特徵이다.

또 重合工程에서는 脫水素生成物중 未反應 PEP 등을 除去할 必要가 없으며, 簡單히 加熱에 의해 PVP單量體를 選擇적으로 重合可能하다고 한다.

工業材料 26, 6月 ('78)

에멀존系 廢油吸着劑 開發(日本)

日本の 東洋고무는 에멀존油와 界面活性劑가 共存하는 廢油處理材의 研究開發을 進行하여 오던 중, 우레탄포움에 카티온系 이온기를 導入한 이온交換樹脂, 소위 말하는 이온化 우레탄포움(商品名 소프란 EM포움)의 合成에 成功하여 本格的으로 販賣할 것이라 한다.

이의 性能은 廢水의 濃도가 100ppm의 切削油의 경우, 本製品으로 處理하면 1ppm 以下로 淨化할 수 있는 高性能의 吸着效果를 나타낸다고 한다.

이 외에도 界面活性劑原廢液 50ppm, 洗車廢水 20

ppm의 경우에도 1ppm 以下로 處理可能한 바, 水質 汚染防止法에 따른 規制值 5ppm 뿐만 아니라 排水基準 1~3ppm 以下에서도 合格할 수 있는 試驗結果를 얻었다고 한다.

이 외에도 當社의 廢水劑는 一般 에멀존油廢水を 淨化할 경우 Running Cost가 1톤당 15圓(處理水量 月間 500톤 基準)으로 싸 싸며, 이의 外觀은 조각으로 되 있기 때문에 裁斷하여 既存의 吸着方式에 濾過材로 併用할 수 있는 長點 등이 있다고 한다.

工業材料 26 7月 ('78)

'77年度 西유유럽의 自動車産業은 活潑

1977年度 西유유럽에 있어서 登錄된 自動車臺數(그리스除外)는 9백9십만臺로 推算된다. 이 중 最大 保有國은 西獨이 250만臺를 비롯하여, 佛蘭西가 190만臺, 英國이 130만臺 그리고 이태리가 120만臺의 順序이다.

한편 '77年產 西유유럽의 總自動車 生産臺數는 前年보다 約 75만臺가 增加한 記錄이었다. 主要 5個 自動車 生産業體는 Renault, Fiat, Volkswagen, Ford 및 Peugeot/Citroen이라 하며 '77年度 各社別 生産臺數는 各各 150만臺로 推算된다. 現在 Renault社가 上記 4社 보다 生産能力이 높지만, Ford社가 스페인에 새로이 年間 30만臺를 生産할 수 있는 플란트建設이 完成되었으므로 西유유럽의 自動車販賣餘力은 아직도 많다고 할 수 있다.

Elastomerics 110, 2 ('78)

廣範圍한 溫度에서 使用할 수 있는 高壓·耐油性 고무호오스 開發

美國 콜로라도州 덴버市에 位置한 Gates Rubber Co.에 의하면, 當社에서는 耐熱·耐油性이면서도 高壓用 고무호오스를 開發하였다고 하는 바, 이의 商品名은 CII-HMP라고 불리운다.

이 高壓호오스의 特徵은 다음과 같다.

즉 石油系 液體를 內容物로 하였을 때의 使用溫度는 -40°C에서 150°C까지이며, 磷酸에스테르溶液液體의 使用溫度는 -40°C에서 107°C까지 使用할 수 있는 長點을 가지고 있다.

Elastomerics 110, 2 (1978)