

Pyrolysis-Gas Chromatography를 이용한 가황 고무의 열분석에 관한 연구 (II) (NBR, CR 및 EPDM 가황체)

허동섭 · 김종석 · 김경자 · 안병국 · 서수교
國立工業試驗院 高分子化學科
(1987年 11月 9日 接受)

Studies on analysis of Rubber Vulcanizates by Pyrolysis-Gas Chromatography (II) (NBR, CR, and EPDM Vulcanizates)

D.S HUH, J.S, KIM, K.J, KIM, B.K. AHN, and S.K, SUH

Polymer Chemistry Div., NIRI
(Recieved on November 9, 1987)

ABSTRACT

A blend ratio of rubber vulcanzates comprising NBR, CR, EPDM, NR, BR, and SBR alone or blended is determind through a P.G.C.

It is found that a characteristic peak of elastomer is proportional to the content of each elastomer when they are pyrolysed.

It is also classified to the different AN content in NBR vulcanizates, identification of sulfur-modified and non-sulfur bearing CR polymers, and the content of ethylene, propylene monomer and the third monomer in EPDM vulcanizetes.

1. 서 론

합성 고무의 종류가 점차 많아지고 또 고무의 특성을 고려하여 2성분, 3성분으로 블랜드시킨 고무제품이 다양해짐에 따라 카아본 블랙이나 가황 촉진제, 연화제 등의 여러 가지 배합약품이 혼합된 가황 고무제품의 분석이 매우 복잡해졌다.

그러나 고무 공업 관련자나 사용자들에게 그들의 분석의 필요성이 더욱 높아가고 있으며 특히 본 실험의 목적인 고무 종합체의 정성 및 정량 분석은 가장 기본적인 요구 사항으로 무엇보다도 선행되어야 하는 분석이다.

실제로 고무와 각종 배합약품이 혼합된 가황 고무의 조성분석을 화학적인 방법으로 정량하기는 어려우며 계략적으로 감식하는 정도에 그친

다. 또 기기에 의한 분석으로 적외선 분광법이 있으나 가황 고무배합물에 함유된 여러 종류의 배합약품이 스펙트럼에 끼치는 영향이 크기 때문에 고무 가황체 중 고무를 정량하는데에는 문제점이 많고 배합약품이 배합되지 않은 원료 고무만의 감식에 이용된다.¹⁾ PGC법(pyrolysis-gas chromatography)은 열분해 장치에서 배합고무 중의 고무가 순간적으로 열분해되어 그 분해생성물이 가스 크로마토그래프에서 분리되므로 열분해 조건(분해 온도 및 시간)과 GC 분리 조건(고정상액체의 성질과 양, 분리관의 길이 및 온도)만 적합하면 고무의 함량을 정량하는 방법으로는 매우 효과적이다.²⁾

본 실험에서는 NBR(아크릴로 니트릴 부타디엔 고무), CR(클로로프렌 고무) 및 EPDM(에틸렌 프로필렌 고무) 각각 8종씩의 단독 배합 가황체와 이들 고무 상호간의 blend 및 NR(천연 고무), BR(부타디엔 고무) 및 SBR(스티렌 부타디엔 고무)과의 블렌드 가황체를 시료로 하여 가황체 중에 함유된 고무 중합체의 성분과 조성비를 PGC로 분석하는 방법에 대하여 연구 검토 하였다.

2. 실험

2.1 시 료

2.1.1 원료 고무

NBR ... (Acrylonitrile butadiene rubber, $\text{-(CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{), (CH}_2\text{-CH)}_n\text{-}$ 의 종류는 다음과 같다.

- NBR31... 일본 Zeon Co., N-31
- NBR32... 일본 Zeon Co., N-32
- NBR803... 캐나다 Polysar Co., KRYNAC 803
- NBR35... 한국 금호석유화학(주), KNB 35L
- NBR230... 일본 합성고무, JSR230SH
- NBR220... 일본 합성고무, JSR220SH
- NBR1001... 미국 Goodrich Co., 1001
- NBR72... 일본 합성고무, NV-72
- CR(Chloroprene rubber, $\text{-(CH}_2\text{-}\underset{\text{Cl}}{\text{C}}\text{=CH-CH}_2\text{)}_n\text{-}$ 의 종류는 다음과 같다.

- CR₁₀₆₆... 일본 Sumittomo Co., 1066
- CR_{m40}... 일본 電氣化學社, M40n
- CR_w... 미국 DuPont Co., Neoprene W
- CR₄₀... 일본 電氣化學社, 40V
- CR₁₀... 일본 東洋 曹達, B-10
- CR₃₀... 일본 東洋 曹達, B-30
- CR_{EM}... 일본 電氣化學社 EM40
- CR₉₀... 일본 電氣化學社 A-90
- EPDM (Ethylene-propylene diene methylene rubber, $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_{37}\text{(CH}_2\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{)}_{13}\text{-dienes}$)의 종류는 다음과 같다.
- EPDM 3045... 일본 三井社 3045
- EPDM 301... 일본 住友社 301
- EPDM 501... 일본 住友社 501
- EPDM 505... 일본 住友社 505
- EPDM 35... 일본 合成고무(株) EP35
- EPDM_A... 일본 住友社 501 A
- EPDM 512... 일본 住友社 512F
- EPDM 4070... 일본 三井社 4070
- NR... 말레이지아산, SMR 20
- BR... 금호석유화학, BR-01, cis함량 97%
- SBR... 금호석유화학, SBR-1502, 스티렌 함량 23.5%

2.1.2 고무 배합 약품

- 산화 아연... 한일화학공업(주) 제품, 공업용 1호황
- 신도화학제품, 고무용
- 스테아르산... 천광유지(주) 제품, 1호
- 카아본 블랙(SRF, HAF)... 럭키소재(주) 제품
- 가황촉진제 DM(Dibenzothiazyl disulfide)... 동양화학(주) 제품
- 산화마그네슘... 일본 교화학(주) 제품, #150
- 가황촉진제 M(2-Mercaptobenzothiazole)... 동양화학(주) 제품
- 나프텐 기름... 미창석유공업(주) 제품
- 가황촉진제 TT(Tetramethyl thiuram disulfide)... 동양화학(주) 제품

2.2 실험 장치

2.2.1 가황도 측정기

- 레오메타(Rheometer)... Monsanto Co., model 100, 미가황 고무의 적정 가황온도와 시간

을 측정하는데에 사용.

2.2.2 GC 및 열분해 장치

GC... Hewlett Packard Co., Model 5840A
열분해 장치(Pyrolyser)... Chemical Data Systems Inc., Model Pyroprobe 150

2.3 시료 제작방법

NBR, CR, EPDM은 각각 Table 1에 따라 KS M 6642, KS M 6630, KS M 6719에 의해 배합하고 각 배합 고무마다 일정한 온도($50 \pm 5^\circ\text{C}$ ~ $70 \pm 5^\circ\text{C}$)로 유지시킨 로울러(지름 203.2mm 길이 406.4mm, 회전비: 1.25)에서 혼련하여 가황도 측정기로 각 고무의 가황온도와 시간을 측정

한 후 프레스를 사용, $1 \times 200 \times 200\text{mm}$ 의 가황시편을 제작하였다.

2.4 열분식 조건

본 실험에서는 고무 가황체에 대한 모든 열분해 peak중에서 각 폴리머를 특징적으로 대표하는 주성분 피이크만을 확인할 필요가 있으므로 폴리머 확인분석에 크게 영향을 미치는 조건을 중심으로 표2와 같이 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 단독배합 고무가황체

3.1.1 NBR

NBR은 아크릴로 니트릴($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$, A N)과 부타디엔($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, DB)의 공중합체^{3),4)}로서 그의 열분해 파이로그래프는 AN 및 BD, 그리고 그들의 이합체와 기타 각종 피이크가 형성되는바 그 중에서 AN은 생성율은 크지 않아도 다른 열분해 생성물의 머무름 시간과 겹쳐지지 않고 다른 고무와 NBR을 특징짓는데 적합하여 이를 주 피이크로 정하였다.

NBR의 AN함량에 따른 피이크 생성율의 변화를 Fig.1과 Table.2에 나타냈다.

3.1.2 CR

CR은 클로로프렌($\text{CH}_2=\overset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$) 모노머의 중합체(5), (6)로서 그 열분해 생성물이 클로로프렌, 클로로프렌의 이합체 BD등으로 예상

Table 1. Standard recipes of NBR, CR and EPDM

Rubber Ingredients	Rubber		
	NBR	CR	EPDM
Rubber*	100	100	100
Zinc oxide	5.0	5.0	5.0
Sulfur	1.5	-	1.5
Magnesium oxide	-	4.0	-
Stearic acid	1.0	-	1.0
SRF carbon black	40	-	-
HAF carbon black	-	-	80
DM Accelerator	1.0	-	-
MM Accelerator	-	0.35	0.5
TT Accelerator	-	-	1.0
Napthanic oil	-	-	50

(*) Blend rubber

Blend system	Blend ratio
NBR ₃₅ /NR...	0/100, 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10, 100/0
NBR ₃₅ /CR _w ...	ditto.
CR _w /NR...	ditto.
CR _w /EPDM ₅₀₅ ...	ditto.
EPDM ₅₀₅ /NR...	ditto.
EPDM ₅₀₅ /BR...	ditto.
EPDM ₅₀₅ /SBR...	ditto.

Table 2. Pyrolysis-gas chromatographic conditions

• Column	Stainless steel, (3.2mmφ×2mlength)
• Packing material	25% Ucon LB-550X on Chromosorb P AW (80/100mesh)
• Column temp. programming	90°~160°C (8°C/min) 160°C (15min, holding)
• Carrier gas	Helium(25ml/min)
• Detector	Flame ionization detector (FID) (temp. 220°C)
• Temp., Injection port	200°C
• Pyrolysis	600°C
• Sample weight	2.5~3.5mg

되는바 CR의 양에 매우 민감하게 비교적 많은 양이 생성되는 머무름시간 3.12분 부근 클로로프렌 피이크를 주피이크로 정하였다.

중합체에 사용되는 분자량조절제에 따라 황변성 $(-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2)_n-\text{S}_x-$, $x=2\sim6$,

$n=80\sim100x$) 과 비황변성, 특수용으로 나뉘어 지는 CR은 그들의 폴리머 형태가 다르기 때문에 열분해 파이로그래에서 차이를 보여 Fig.2에서와 같이 비황변성과 특수용이 서로 구분되었다.

3.1.3 EPDM

EPDM은 에틸렌과 프로필렌, 미량의 제3성분으로 중합된 폴리머⁷⁾로서, 조성된 그들 모노

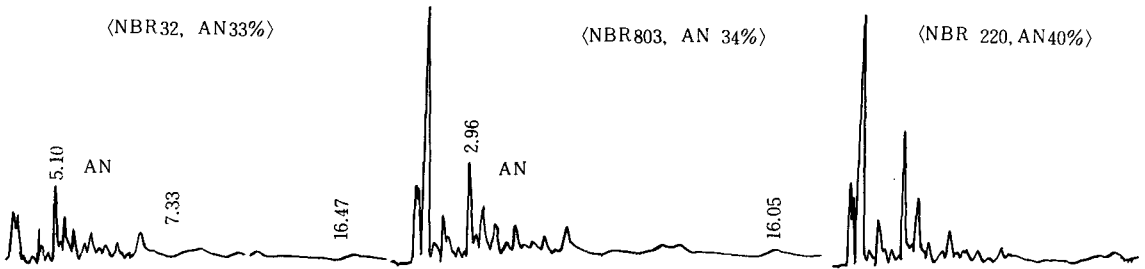


Fig. 1. Pyrograms of NBR vulcanizates according to AN contents

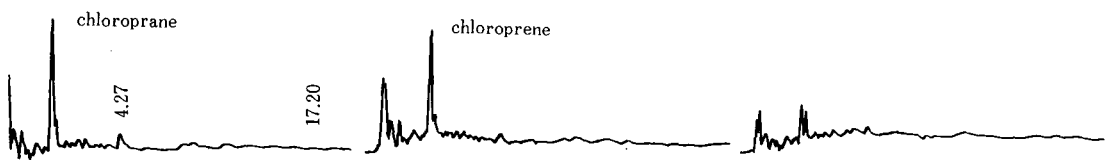


Fig. 2. Pyrograms of CR vulcanizates according to polymer type

Table 2. AN yields of each NBR on the pyrogram

mple	AN content	Peak area (%)		
		Butadienc (BD)	Acrylonitrile ((AN)	$A_{AN}/A_{AN}+A_{BD}$
NBR ₃₂	33	14, 574	5.364	0.269
VBR ₈₀₃	34	14, 768	5.902	0.285
BBR ₃₅	35	13, 381	6.356	0.322
BBR ₂₂₀	40	13, 818	8.249	0.374
BBR ₁₀₀₁	42	15, 696	9.400	0.375

머의 함량과 제3성분에 따라 Fig.3과 같이 열분해 피이크가 구분된다. EPDM 501과 EPDM 505는 프로필렌의 함량에 따라 프로필렌의 삼합체인 2,4-dimethyl-1-heptene의 주피이크 크기가 다르게 나타나고 또한 3성분의 종류(dicyclopentadiene, etyliedene norbonene)에 따라 EPDM의 전체적인 파이로그래프가 서로 다르다. (EPDM 301, EPDM 501)

3.2 블랜드 배합 고무 가황체

블랜드 배합 고무 가황체의 시료 적당량을 취하여 석영 튜브에 넣은 후 이를 열분해장치의 열원 부분인 백금 필라멘트부에 삽입시켜 600°C의 열분해실에서 승온 시간을 포함 10초간 열분해시켰다. 몇종의 대표적인 파이로그래프는 Fig. 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16과 같다. 이 파이로그래프에서 각

블랜드 가황체의 주피이크에 대한 면적으로 Table. 3~9의 식에 넣어 면적분율을 각각 구하면 좌표상의 횡축에 블랜드비, 종축에 이 값을 넣어 Fig. 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17과 같은 검량선을 작도하였다. 이 검량선은 고무 성분비판별에 실제로 이용된다⁸⁾ PGC파이로그래프는 열분해조건과 GC 조건에 따라 조금씩 다르게 나타나므로 IR이나 NMR의 스펙트럼처럼 반드시 어느 한 시료에

Table 3. AN peak partial area for NBR/NR calibration curve

Blend ratio (wt/wt-%)	Partial area (%)	$A_{AN}/A_{AN}+A_{DP}$
10 / 90		0.031
60 / 40		0.083
90 / 10		0.267

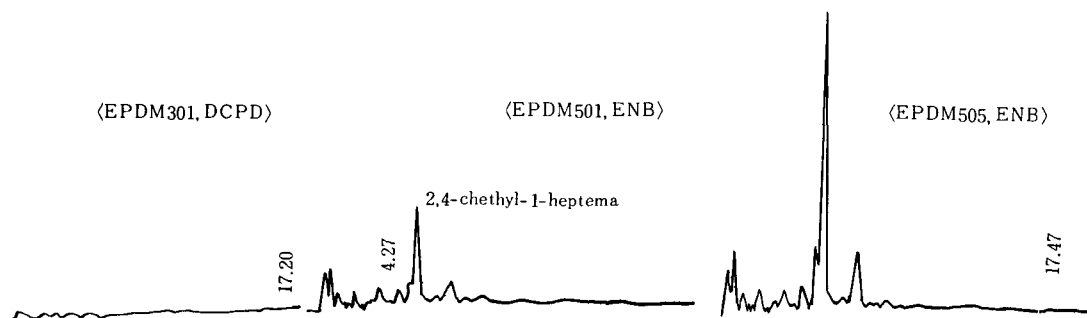


Fig. 3. Pyrograms of EPDM vulcanizates according to polymer type

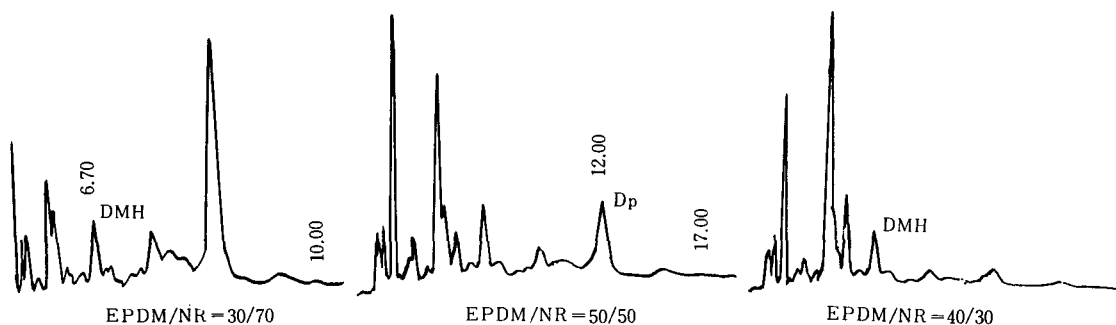


Fig. 4. Pyrograms of NBR/NR blend vulcanizates

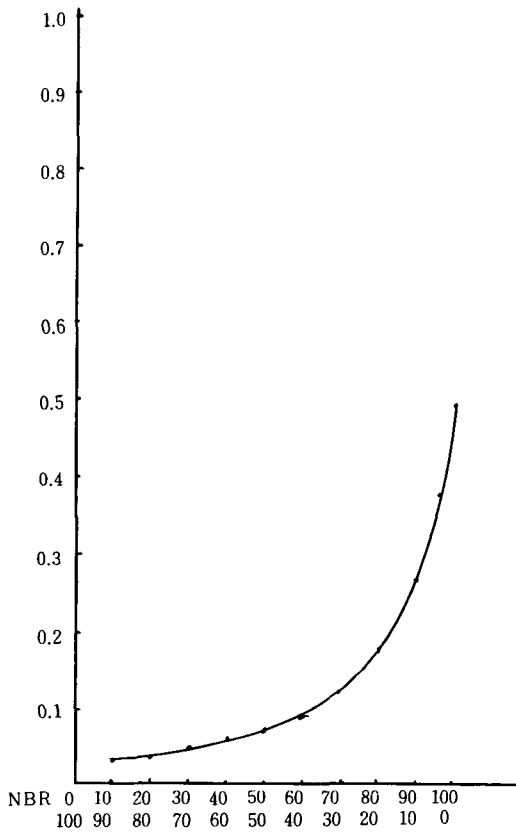


Fig. 5. Calibration curve of NBR/NR vulcanizates

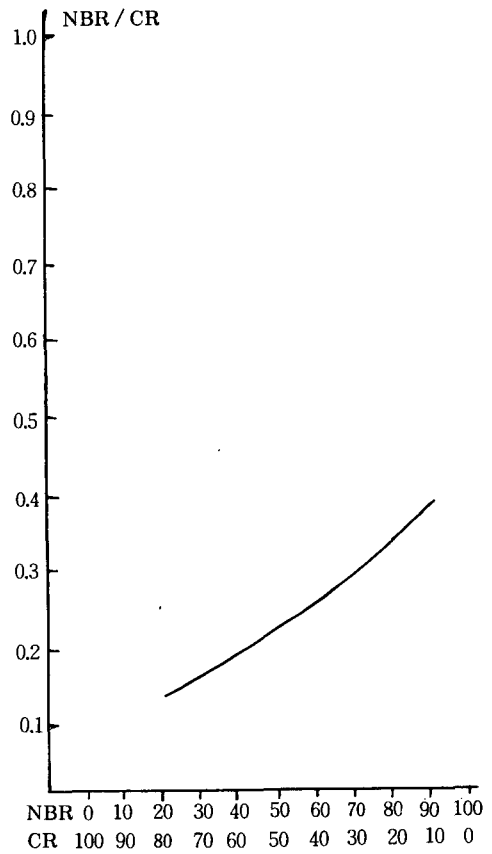


Fig. 7. Calibration curve of NBR/CR vulcanizates

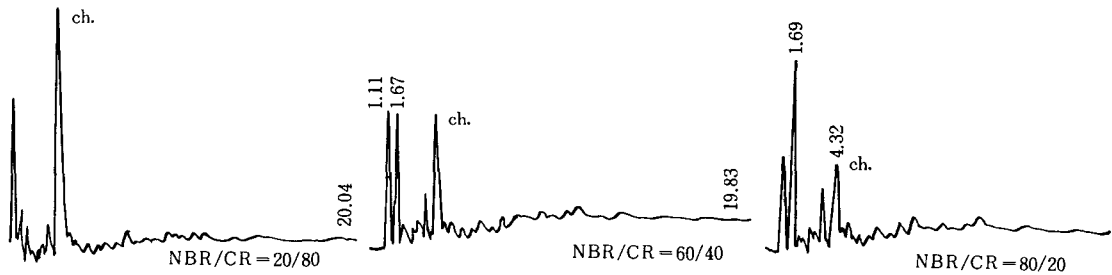


Fig. 6. Pyrograms of NBR/CR blend rubber.

Table 4. AN peak partial area for NBR/CR calibration curve.

Blend ratio	Partial area (%)	$A_{ch}/A_{ch} + A_{DP}$
10 / 90		0.020
60 / 40		0.247
90 / 10		0.491

Table 5. Chloroprene peak partial area for CR/NR calibration curve.

Blend ratio	Partial area (%)	$A_{AN}/A_{AN} + A_{ch}$
20 / 80		0.135
60 / 40		0.251
80 / 20		0.322

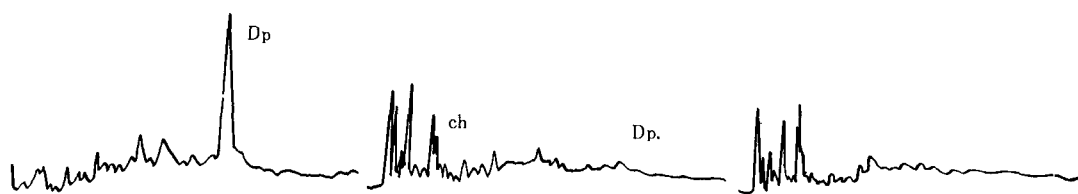


Fig. 8. Pyrograms of CR/NR blend rubber.

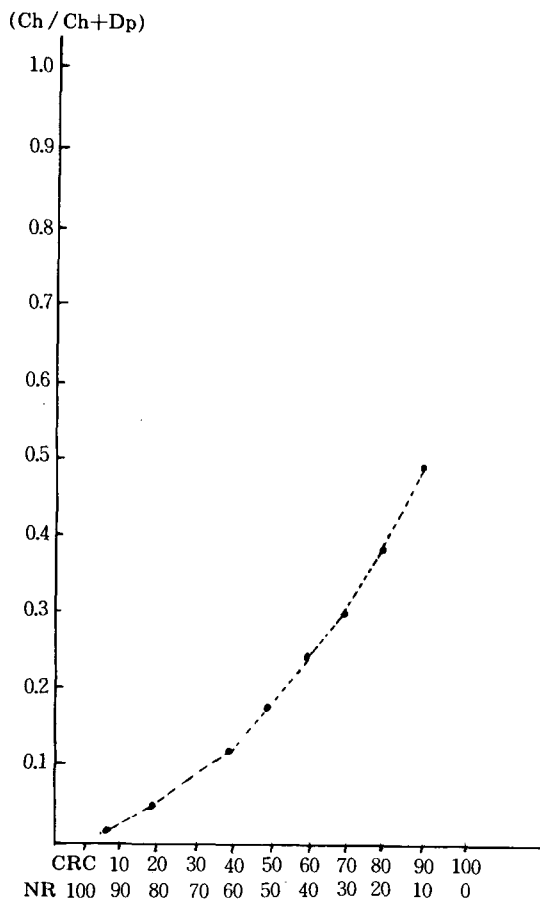


Fig. 9. Calibration curve of CR/NR vulcanizates

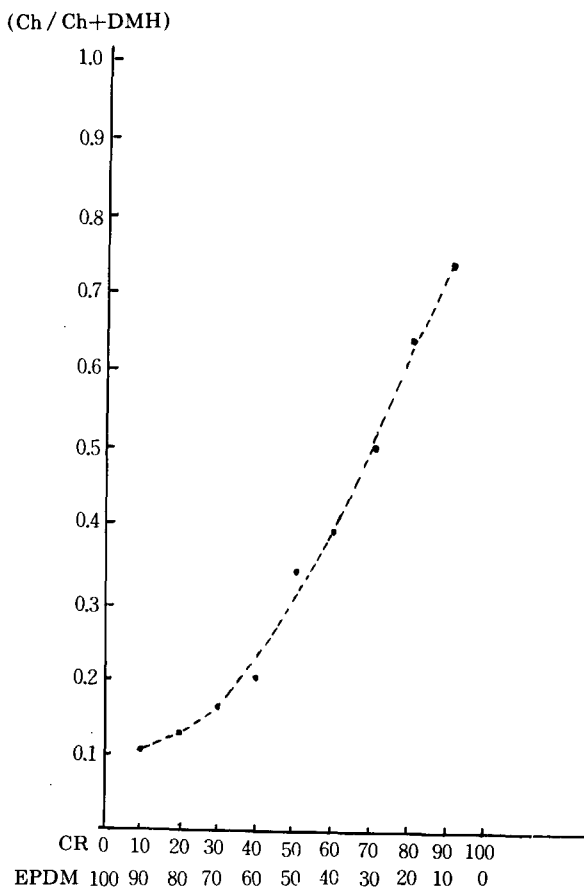


Fig. 11. Calibration curve of CR/EPDM vulcanizates.

Table 6. Chloroprene peak partial area for CR/EPDM calibration curve

Blend ratio	Partial area(%) $A_{ch} / A_{ch} + A_{DMH}$
10/90	0.104
40/60	0.200
80/20	0.638

Table 7. DMH peak partial area for EPDM/NR calibration curve

Blend ratio	Partial area(%) $A_{DMH} / A_{DMH} + A_{DP}$
30/70	0.160
50/50	0.286
40/30	0.468

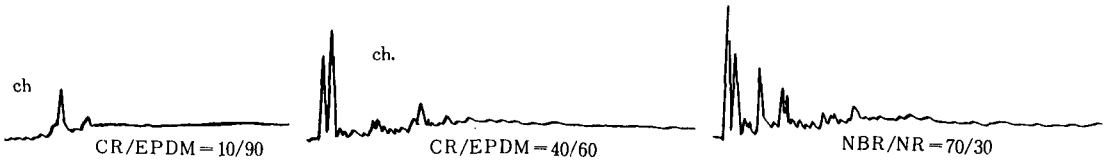


Fig. 10. Pyrograms of CR/EPDM blend rubber.

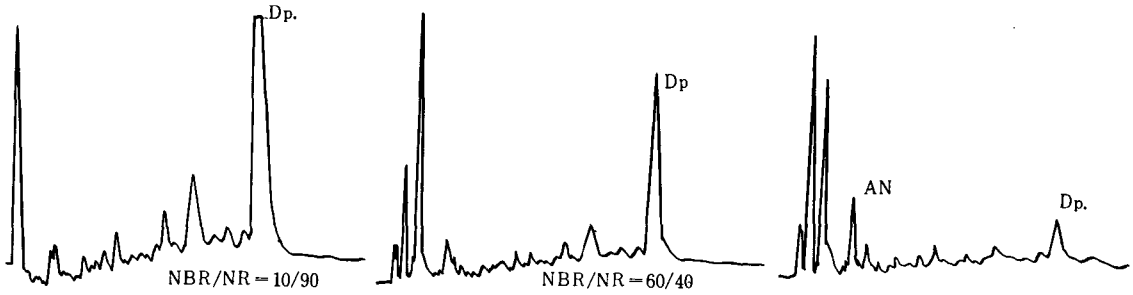


Fig. 12. Pyrograms of EPDM/NR blend rubber

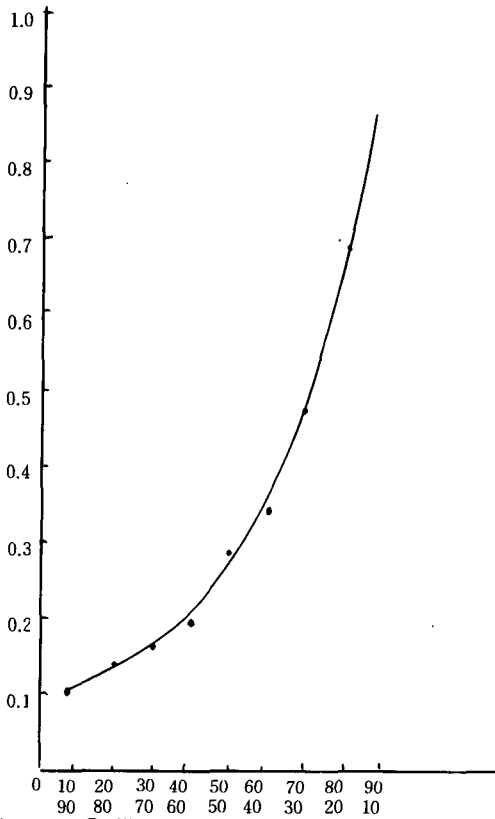


Fig. 13. Calibration curve of EPDM/NR vulcanizates.

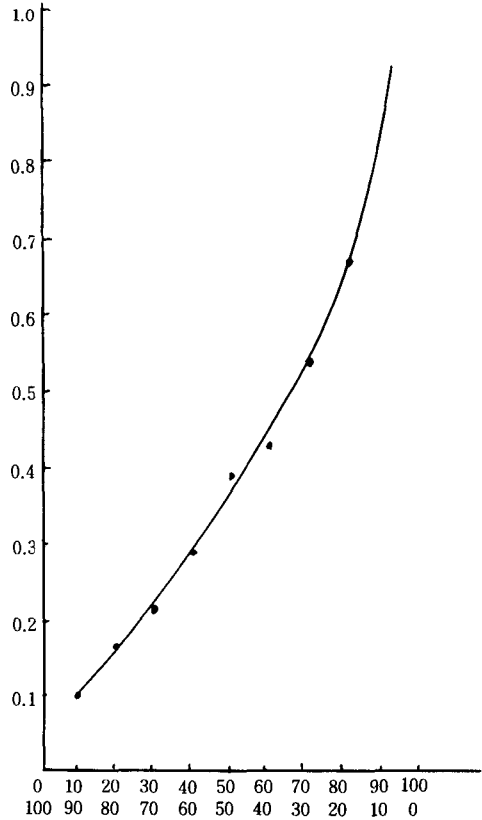


Fig. 15. Calibration curve of EPDM/BR vulcanizates.

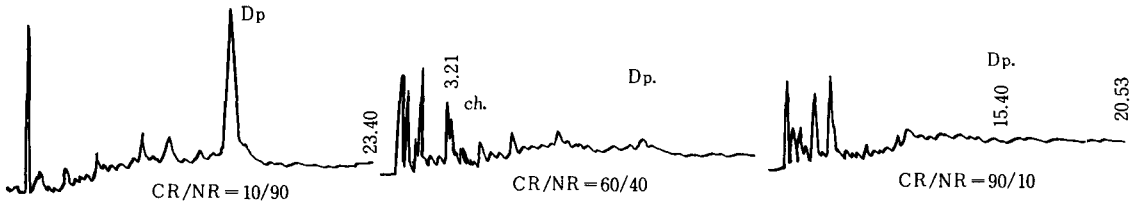


Fig. 14. Pyrograms of EDPM/BR blend rubber.

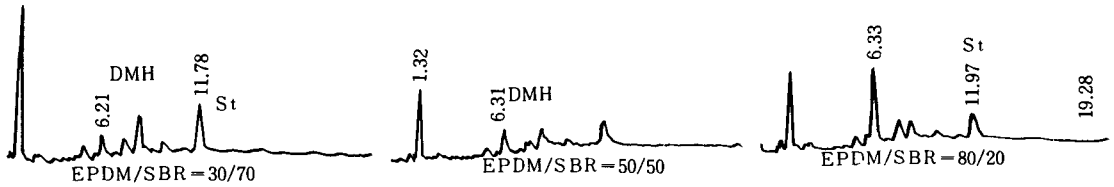


Fig. 16. Pyrograms of EPDM/SBR blend rubber.

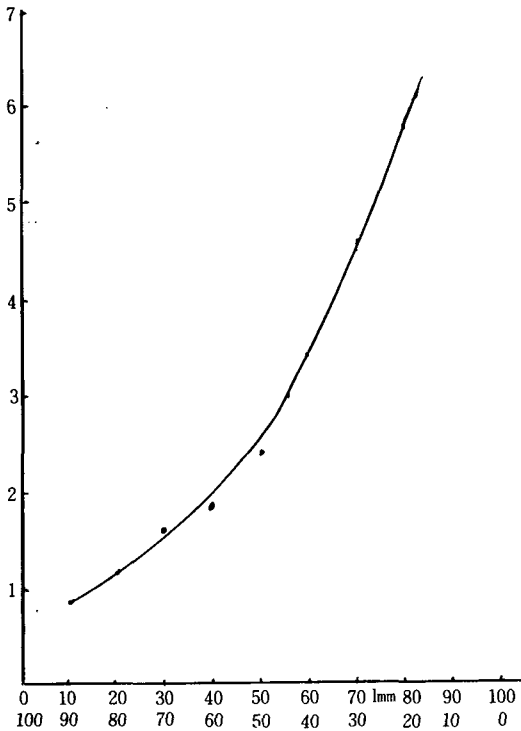


Fig. 17. Calibration curve of EPDM/SBR vulcanizates.

Table 8. DMH peak partial area for EPDM/BR calibration curve.

Blend ratio	Partial area (%) $A_{DMH} / (A_{DMH} + A_{I-VCH})$
10/90	0.103
40/60	0.294
90/10	0.846

Table 9. DMH peak partial area for EPDM/SBR calibration curve.

Blend ratio	Partial area (%) $A_{DMH} / (A_{DMH} + A_{St})$
30/70	0.163
50/50	0.242
80/20	0.581

대해 통일시키지 않아도 각 실험실에서 설정한 임의의 조건으로 시료를 분석하여 나름대로의 표준검량선을 작도할 수 있다.

이러한 점에서 논문발표의 제약이 따르지만 PGC를 다루는 각 실험실에서 보다 나은 수준의 PGC 측정 조건과 실험 방법을 이용할 수 있

도록 PGC관련자간의 교류가 요구된다.

4. 결 론

NBR, CR 및 EPDM고무로 제작된 시료에 대하여 원료 고무분 판별과 블랜드일 경우 조성비를 확인해내고자 하는 본실험에서 NBR, CR, EPDM 단독고무 및 이들 상호간에 블랜드시킨 고무 또는 일반적으로 널리 이용되는 디엔계고무(NR, BR, SBR)와 블랜드시킨 고무 또는 일반적으로 널리 이용되는 디엔계고무(NR, BR, SBR)와 블랜드시킨 가황체를 제작, PGC로 분석하는 방법에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) NBR, CR 및 EPDM단독 배합 가황체에 대한 PGC분석의 파이로그래에서 그들의 피이크 모양으로 각 원료고무의 성분판별이 용이하였다.

2) AN함량이 서로 다른 5종의 NBR을 열분해시킨 결과 AN함량에 따라 피이크 변화가 뚜렷하였다.

3) 분자량 조절제가 달리 사용되어 폴리머 형태가 서로 다른 비황변성과 특수용의 CR은 그들의 열분해 생성물이 달라 파이로그래가 서로 구분되었다.

4) EPDM은 그들의 파이로그래가 에틸렌, 프로필렌 모노머 조성의 양과 제3성분의 종류에

따라 서로 다르게 나타남을 확인하였다.

5) NBR/NR, NBR/CR, CR/NR, CR/EPEM, EPDM/NR, EPDM/BR, EPDM/SBR에 관한 블랜드 시스템의 원료고무 성분비를 파악할 수 있는 표준 검량선이 작도되었다.

참 고 문 헌

1. 鈴木雄一, 要原力, 日本ゴム協會誌. 44, 857 (1971)
2. 武内次夫, 拓植 新 “高分子 熱分解 Gas Chromatography”, (株)化學同人 京都, 日本, 35~77 (1979)
3. 小室經治, 戸谷義弘, “ニトリルゴム”, 7~29(1976)
4. MAURICE MORTON “RUBBER TECHNOLOGY. Second Edition”. 302 ~ 321, 220~246 (1973)
5. HARRY L. FISHER. “Chemistry of natural and synthetic rubbers”, 97~101 (1957)
6. 郷田兼成, “ワロロブレンゴム”, 11~61 (1972)
7. 沖田泰介, “エチレン, プロピンゴム” 7~28 (1972)
8. 許東變 金鍾奭 外 4名: 연구보고, 35, 23 (1985)