

용액중합 SBR의 내림효과에 관한 연구

오 정 훈 · 윤 동 일

금호석유화학주식회사 연구소

A Study on the Effect of Mastication in Solution SBR

Jeong-Hoon Oh and Dong-Il Yoon

Korea Kumho Petrochemical Co., Ltd Research Institute

ABSTRACT

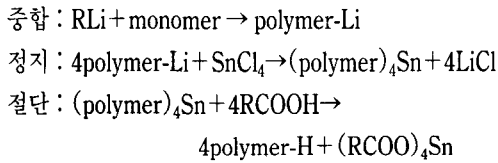
A number of tin-containing elastomers are produced commercially by Korea Kumho Petrochemical Co., Ltd. (KKPC) under the Kosyn Sol tradename. The effect of mastication of commercial and laboratory polymerized S-SBR has, been investigated using chemical mixer(ML-500), NMR, GPC and Mooney viscometer. Mastication of polymers containings coupling bonds is affected by the amount of stearic acid, the temperature of mixing and the time length of mixing.

I. 서 론

내림은 고무에 전단력을 가하거나, 가온하여 탄성 원료고무를 해중합시켜 연화시킨 후 균일한 가소화 상태로 변화시키는 것을 가리킨다. 이 내림작업은 배합제의 혼합을 쉽게하며 가황전의 가공성에 필요한 성질을 부여하는 공정으로 압연, 압출, 몰드 흐름성 등 성형 가공성과 die swell, calender shrinkage 등의 레올로지특성을 우수하게 하여준다. 또한 고무 blending시 큰 점도차의 고무를 균일하게 혼합시켜준다. 그러나 과도한 내림은 고무의 강성을 떨어뜨려 가황 지연이나, 보강제의 보강효과 감소 등에 의한 인장 강도 저하등을 초래하며, 고무의 종류에 따라 내림 효과 현상은 다르게 나타난다.¹⁻³⁾

천연고무는 전단력에 의한 기계적 혼합시 분자 절단이 잘 일어나지만 유화 중합법에 의한 SBR, 용액 중합법에 의한 SBR 경우는 분자절단이 잘 일어나지 않아 전단력에 의한 내림은 효과적이지 못하다.⁴⁻⁷⁾ 최근 용액중합 SBR이 저연비용 타이어, 신발류, 스폰지, 전선피복 등 고급 고무재료로 이용이 확대되고 있다. 이러한 용액중합 SBR은 제조특성상 분자량 분포가 좁아 가공성이 열악하며 이의 개선을 위하여 coupling 반응이라는 process를 갖는다. 국내에서 생산되고있는 용액중합 SBR은 coupling제로 SnCl₄를 사용하며, 이로인해 용액중합 SBR은 분자사슬이 Sn원자를 중심으로하여 십자형으로 배열하는 형태를 갖는다. 탄소와 주석의 결합은 분자사슬에 결가지를 생성시키며 생성된 분자는 넓은 분자량 분포를 가져

배합시 분산등에 좋은 영향을 주며, 배합후에는 이 절단된 분자가 낮은 무니 점도값을 가져 몰드 흐름성이 좋아진다.⁸⁾ 내림이 잘된 고무는 가황후 타이어에서 요구되는 중요한 물성중의 하나인 히스테리시스 특성이 우수하게 나타난다. 또한 용액중합 SBR은 지방산 특히 스테아르산과 반응하여 주석과 탄소의 결합을 절단시키는 반응을 일으킨다. 이 절단되는 정도는 배합시간, 배합개시온도, 지방산의 종류와 양등으로 조절할 수 있다. 중합체의 제조와 분자 절단 메카니즘을 반응식으로 표시하면 다음과 같다.



본 연구에서는 국내에서 생산되고 있는 용액중합 SBR 3종과 실험실에서 중합한 고무 3종을 선정하여 각각의 내림효과 및 내림특성을 비교하였다.

II. 실험

1. 중 합

1) 시 약

Cyclohexane	: 덕산약품공업(주) 일급시약
Butadiene	: 금호석유화학(주) 96% UP
Styrene	: 럭키석유화학(주) 98% UP
Tetrahydrofuran	: Junsei 일급시약
n-BuLi	: Asia Lithium 15% UP(회석후 적정하여 사용)
CCl ₄	: Aldrich 99% UP

중합에 사용한 약품중 cyclohexane, styrene, tetrahydrofuran은 2시간 이상 건조질소 bubbling하여 수분과 용존산소를 충분히 제거한 후 수분함량을 10ppm 이하로 유지 사용하였으며, 수분함량 측정은 Metrohm사의 684KF coulometer로 측정하였다.

2) 중합방법

상업화 되어있는 제품과의 비교를 위한 중합체를 제조하기 위하여 국내에서 제작한 10L 고압 반응기를 사용하였으며, 중합은 Fig. 1과 같은 순서에 의하여 실시하였다.

2. 배 합

1) 배합재료

배합실험은 상업화 되어 있는 제품 3종과 실험실에서 중합한 고무3종을 시험하였으며, 각 제품의 특성은 Table 1에 나타내었다. 스테아르산은 일본 Kao Corp.의 제품을 사용하였다.

2) 배합방법

배합은 chemical mixer(일본 Moriyama MFG Works Ltd : ML-500)에서 mixer chamber의 부피 500 cm³, fill factor 0.8, rotar speed 77rpm, rotar speed ratio 1 : 1.24에서 배합온도 30, 90, 120°C, 스테아르산 0, 1, 2, 3, 4 PHR, 배합시간 2, 4, 6, 8, 10분에서 실시하였으며, 배합 시간은 고무와 스테아

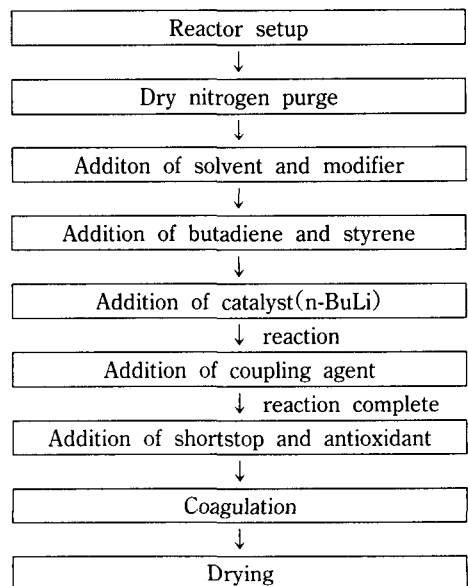


Fig. 1. Polymerization procedure.

Table 1. Physical and chemical properties of rubber

Item	Rubber	SOL-5740	SOL-5990	SOL-5520	SOL-CBT1	SOL-CBT2	SOL-HIMV
Styrene content(%)		15	5	24	24	24	15
Butadiene Microstructure (%)	<i>cis</i>	24	11	35	37	38	16
	<i>trans</i>	19	9	26	41	40	13
	vinyl	57	80	39	22	22	71
Coupling agent		SnCl ₄	SnCl ₄	SnCl ₄	CCl ₄	CCl ₄	-
Mooney viscosity ML ₁₊₄ , 100 _c		64.0	63.0	55.0	46.0	54.5	65.5
Manufacturer		KKPC*	KKPC	KKPC	LAB**	LAB	LAB

*KKPC : Korea Kumho Petrochemical Co., Ltd.

**LAB : Laboratory product

르산을 mixer chamber에 넣는 순간부터 측정하였다.

3. 분석

1) Microstructure 분석

배합에 사용된 원료고무의 microstructure와 styrene 함량을 NMR과 IR을 이용하여 분석하였다. NMR spectrometer는 독일 Bruker사의 model AC80 (80MHz)을 사용하였으며, 용매는 CCl₄와 CDCl₃를 이용하였다. 또한 IR spectrometer는 Japan spectroscopic Co. Ltd의 IR-700을 사용하였으며 용매는 CS₂로 액체 IR cell을 이용하였다.

2) Coupling률 및 분자량측정

상업화 되어 있는 원료고무 및 중합실에서 중합한 중합체의 분자량, 분자량 분포, coupling률은 일본 Tosoh의 HLC-8020 model을 이용하여 측정하였다. 용매는 tetrahydrofuran을 이용하였으며 μ -Styragel 10³, 10⁴, 10⁵ Å column을 사용하여 40°C에서 분석하였다.

3) 무니점도 측정

무니점도는 ASTM D1646-81에 따라 일본 Shimadzu사의 Mooney viscometer SMV-200을 이용하여 100°C에서 1분간 예열후 4분간 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 용액중합 SBR의 내림특성 비교

상업화 되어있는 제품 3종과 실험실에서 중합한 고무 3종을 2PHR의 스테아르산 존재하에서 배합온도 120°C, rotar speed 77rpm으로 배합시간 2, 4, 6, 8, 10분에서 각각 배합하는 일련의 실험을 실시하였다. Coupling 반응이 없는 SOL-HIMV는 배합시 스테아르산에 의한 소련효과가 나타나지 않고 chamber내에서 mixing 온도만 상승하여 gel이 생성되었으며, 이로인해 오히려 무니점도값이 상승하는 현상을 나타내었다. 상업화되어 있는 Sn coupling 제품들은 carbon tetrachloride로 coupling 되어있는 SOL-CBT1, 2보다 내림효과가 우수하게 나타나 무니점도값이 현저히 떨어지는 현상을 나타내었다. 배합시간에 따른 무니점도값의 변화관계는 Fig. 2에 나타내었으며, 또한 분자절단에 의한 분자량 감소에 대한 GPC분석 결과는 Fig. 3에 나타내었다.

2. 스테아르산에 의한 영향

스테아르산의 양이 탄소-주석 결합을 가진 고무의 내림특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 SOL-5740을 선택하여, 배합온도 120°C에서 스테아르산 0, 1,

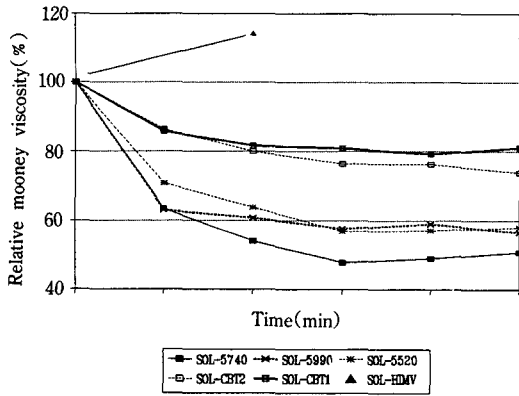


Fig. 2. Effect of mastication of non-coupled, carbon coupled and tin coupled S-SBR in the presence of stearic acid(2 PHR) with ML-500.

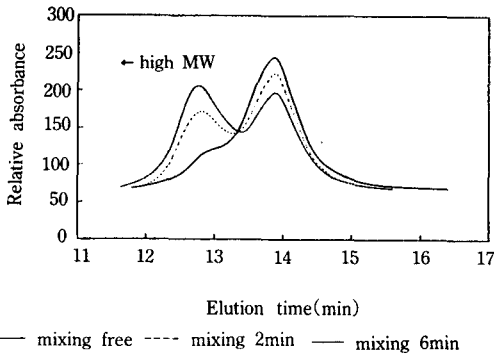


Fig. 3. Molecular weight distribution of SOL-5740 rubber and brokndown SOL-5740 rubber.

2, 3, 4 phr 존재하에서 실험을 실시하였으며, 그 결과 스테아르산의 투입량 증가에 따라 무니 점도가 급격히 감소를 하였으며, Fig. 4에 이를 나타내었다. 그러나 스테아르산이 2phr 이상 투입되면 과잉의 스테아르산이 내립효과 보다는 감소효과를 일으켜 무니점도 저하를 촉진시킨다는 논문도 보고되어 있다.²⁾

3. 배합온도에 의한 영향

배합온도에 따른 내립특성변화를 알아보기 위하여 SOL-5740에 스테아르산 2 phr을 사용하여 30, 90, 120℃에서 배합실험을 실시하였으며, 그 결과를 Fig.

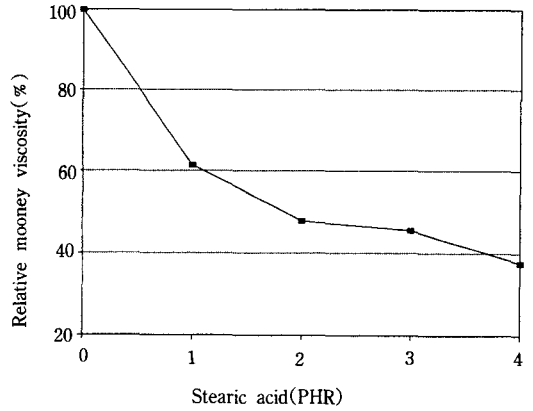


Fig. 4. Breakdown effect with stearic acid level of SOL-5740 rubber.

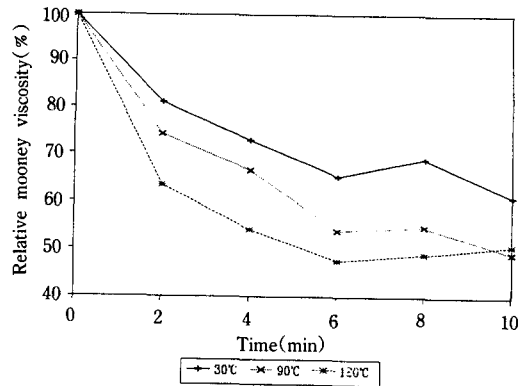


Fig. 5. Breakdown effect of mixing temperature of on SOL-5740 rubber.

5에 나타내었다. 배합온도가 높을수록 내립효과가 우수하게 나타났으며, 이것은 온도가 높을수록 스테아르산과의 반응에 의한 분자 절단 반응이 쉽게 일어나며, 또한 높은 온도는 mixing chamber내에서 흐름성에도 영향을 미쳐 내립효과가 우수하게 나타난다. 그러나 120℃의 경우 배합시간 6분 이후는 무니점도값이 다시 증가하는 경향을 나타내며, 이는 배합실 내의 온도가 높아져 시료중에 gel이 생성되기 때문이다.

IV. 결 론

SOL-5520과 실험에서 중합하여 carbon tetrachloride로 coupling시킨 SOL-CBT1, SOL-CBT2, coupling 반응없는 SOL-HIMV 등을 스테아르산 존재하에서 스테아르산의 양, 배합온도 등을 변화 시키면서 내림효과를 검토한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

1) SnCl₄에 의해 coupling된 고무들은 coupling 반응이 없거나 CCl₄에 의해 coupling된 고무보다 내림효과가 우수하게 나타나 분자량 저하가 쉽게 일어난다.

2) 배합온도의 증가에 따라 내림효과도 비례하여 나타난다.

3) 배합시간의 증가에 따라 내림효과도 비례하여 나타나며 일정한 시간 경과후 배합실 내부의 온도상승에 의한 gel 생성으로 무니점도값이 다시 상승한다.

4) 스테아르산 증가에 따라 내림효과도 우수하게 나타나나 2 PHR 이상에서는 과잉의 스테아르산의

첨가에 의한 가소도 증가의 현상과 내림효과가 동시에 작용하여 무니 점도를 급격히 감소시킨다.

참 고 문 헌

1. 한국고무학회편, 기초고무기술, pp. 256-261 (1983).
2. C. A. Uranek and J. N. Shirt., *J. of Applied Polymer Sci.*, **14**, 1421 (1970).
3. H. Fries and R. R. Pandit, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 309 (1982).
4. 出口幸一, 日本고무協會紙, **62**, 153 (1989).
5. G. M. Brestow, *NR Technol.*, **10**(3), 53 (1979).
6. W. S. E. Fernando, M. C. S. Perera, and Ratmalana, *Kautsch. Gummi, Kunstst.*, **40**, 1149 (1987).
7. A. G. Sears, *NR Technol.*, **19**(4), 68 (1988).
8. F. Tsutsumi, M. Sakakibara, and N. Oshima, *Rubber Chem. Technol.*, **63**, 8 (1987).