



하기 때문에 자동차 부품 재료, 공업용품, 그밖에 PVC와 같은 수지와와의 상용성이 좋아 수지의 개질제로서 널리 사용되고 있다. Table 3은 AN 함량에 따른 특성을 나타냈다.

Fig. 1에는 결합 AN량에 의해 내유성, 취화 온도 (brittleness temperature), 반발 탄성의 변화를 나타내었다. 결합 AN의 양의 증가에 따라 NBR의 반발 탄성은 감소하고 취화온도는 증가하는 것을 알 수 있

Table 3. NBR의 결합 AN량에 따른 특성에의 영향

결합 AN 함량 낮음	물성 항목	결합 AN 함량 높음
소	밀도	대
불량	가공성	양호
소	인장응력, 인장강도	대
느려짐	가류 속도	빨라짐
소	경도	대
불량	내마모성	양호
소	영구 변형률	대
불량	내유성	양호
불량	내열성	양호
소	극성 Polymer상용성	대
대	반발 탄성	소
양호	내한성	불량
대	기체 투과성	소
대	가소제와의 상용성	소

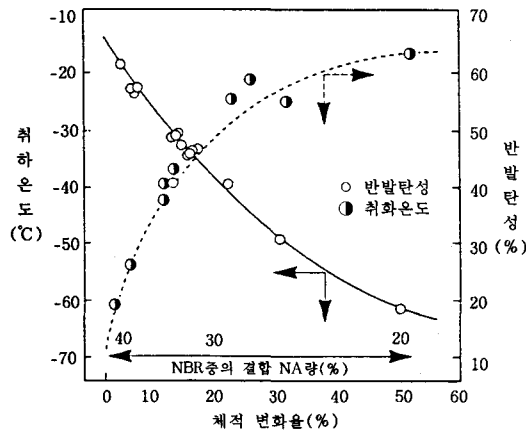


Fig. 1. NBR의 내유성에 따른 취화 온도 및 반발 탄성과의 관계.

다. 그래서 NBR을 이용하는 배합 처방을 결정할 때에는 요구되는 내한성과 내유성에 부합되는 적절한 결합 AN량을 함유하고 있는 NBR을 선택하는 것이 제일 중요하다.

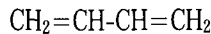
### 3. 유화 고무의 제조 및 각 Chemical의 역할

NBR과 SBR은 유화 중합으로 만들어지는데, NBR의 경우에는 AN과 BD의 2개 단량체가, SBR의 경우에는 styrene과 BD의 2개 단량체가 유화제를 매개체로 중합 반응을 통해 만들어진다. 단량체의 가용화, 유화 분산, 고분자 입자의 유화 분산, 반응 종료 후의 라텍스의 안전성 보존을 위해 제조 과정에서 부원료로 유화제와 중합 개시제, 분자량 조절제, 전해질, 중합 정지제, 안정제 등이 사용된다. 일반적으로 NBR의 경우엔 니트릴 함량에 따라 중합 온도, 중합 시간, 중합 약품에 차이를 보인다.

#### 3.1 재료 및 용도

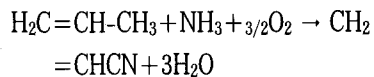
##### 1) BD

일본 및 유럽에서는 에틸렌을 제조하는 과정에서 나프타 크래킹에 의해 BD를 생산한다. 미국에서는 석유 정제시 부텐(butene)이나 천연가스로부터 부탄(butane) 등의 탈수소에 의해 생성된다.



##### 2) AN

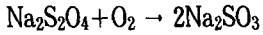
AN은 프로필렌에 암모니아와 산소를 반응시켜 얻어진다.



##### 3) 물

확산의 매개체 즉, 용매로 사용되며 발열 중합 반응

에서의 냉각제로도 작용한다. 물에 포함된 미량의 Ca, Mg 등은 침전을 유발하며 용해되어 있는 산소의 함량이 높을 경우 철 성분은 중합 속도를 떨어뜨리므로 이들이 제거된 연수를 사용하며 용존 산소의 제거를 위해  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 를 투입한다.



#### 4) 유화제

분자 구조내에 한쪽은 극성기를 반대쪽은 비극성기를 갖는 유기물질로 극성기는 친수성이며 비극성기는 친유성기를 갖는다. 이때 친수성기는 용매인 물쪽으로 친유성기는 반대쪽으로 모여 조그만 방울 형성하게 되는데 이것을 micelle이라 부르며 이 방안에서 단량체들이 중합되어 고분자 물질을 생성하게 된다 이러한 유화제는 ① 단량체를 유화시킬 수 있고, ② 성장 라텍스를 안정화시키며, ③ 동시에 최종 라텍스도 안정화시킬 수 있어야 한다.

##### 가. 미셀(Micelle)의 형성

유화제가 수용액상에 용해될 때 처음에는 이것이 해리된 단분자 물질 상태에 있지만 유화제가 CMC(critical micelle concentration)에 다다르면 다량의 유화제 분자들의 결합에 의해 미셀이 형성된다(Fig. 2). 여기에 친수성 단량체를 첨가하면 이들 단량체들이 미셀의 중앙의 친유성 (소수성) 부분으로 들어가게 된다(Fig. 3). 여기서 단량체의 용해가 일어나는데, 그 양

이 용해도 이상으로 되면 과량의 단량체는 유화제의 표면을 덮는 방울(droplet)로서 물에 뜨게 된다(Fig. 4).

Micelle의 형성에 영향을 주는 요소로는 ① 수용상 태에서의 CMC, ② micelle의 크기에 영향을 주는 monomeric surface active ion 등을 들 수 있다. Micelle이 친유성 물질들을 용해시키는 능력은 사용된 유화제의 종류, 유화제의 농도, 친유성 물질의 본질, 전해질의 농도 등에 의해 좌우된다.

##### 나. Fatty Acid Soap(FA)

유화중합에 이용되는 FA로는 caprate, laurate,

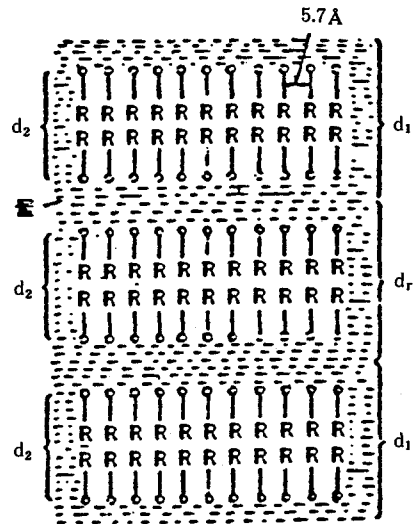
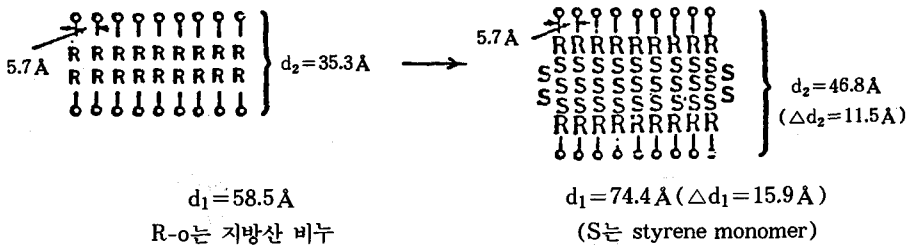


Fig. 2. 비누의 3개 micelle.



$d_1 = 58.5 \text{ \AA}$   
 $d_2 = 35.3 \text{ \AA}$   
 R-o는 지방산 비누  
 (R는 탄화수소기 o는 COOH기, COO-기)

$d_1 = 74.4 \text{ \AA} (\Delta d_1 = 15.9 \text{ \AA})$   
 $d_2 = 46.8 \text{ \AA} (\Delta d_2 = 11.5 \text{ \AA})$   
 (S는 styrene monomer)

Fig. 3. 비누수용액 중의 micelle의 팽윤.

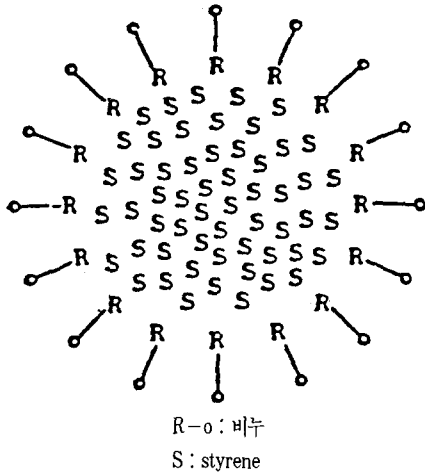


Fig. 4. 물에 떠 있는 단량체 입자.

myristate, palmitate, stearate 혹은 이들의 혼합물등을 들 수 있고 유화제는 Fig. 5에서와 같이 지방산의 사슬길이가 감소함에 따라 초기 중합속도를 낮게 하지만 일정전환율(약 20%) 이상에서는 거의 유사한 중합속도를 보는 것으로 보고되어 있다.<sup>1)</sup> 그 이유는 ① 사슬길이가 감소함에 따라 micelle 속에 존재하는 유화제 비율이 낮아지고, ② 사슬길이가 짧은 유화제에 형성된 micelle일수록 더 작은 수의 단량체 물질을 용해시키기 때문이다.

FA의 종류는 생성된 라텍스의 성질에도 많은 영향을 미치는데 Fig. 6에서와 같이 비누의 사슬 길이가 길어짐에 따라 라텍스의 점도가 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 비누분자가 커짐에 따라 라텍스 입자의 hydrodynamic size가 증가하기 때문이다.

다. Rosin Acid Soap(RA)

Rosin은 90%의 resin acid와 10%의 non-acidic material로 이루어져 있는데 non-acidic material은 rosin과 지방산의 에스테르 화합물 및 여러가지의 탄화수소로 이루어져 있다. RA는 주로 저온 유화 중합에 이용되며 특히 수용액의 온도가 낮을때 젤이 형성되는 것을 억제 할 수 있으며 동시에 반응 속도를 빠르게 가져갈 수 있다.

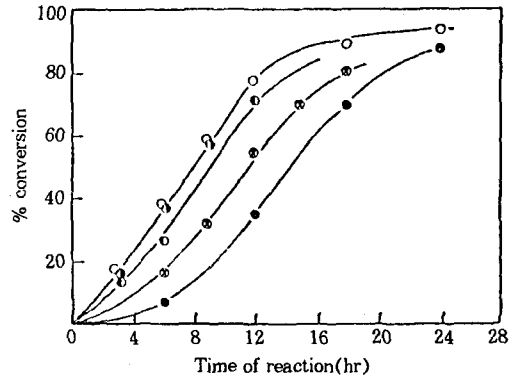


Fig. 5. FA의 사슬 길이가 반응 시간과 전환율에 미치는 영향.

(● : Caprate, ○ : Laurate, ● : Myristate, ● : Palmitate, ⊗ : Stearate)

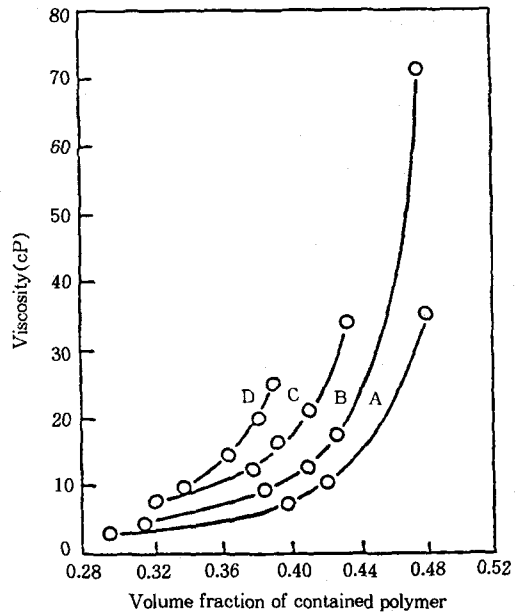


Fig. 6. FA의 사슬 길이가 polymer의 volume fraction과 점도사이의 관계에 미치는 영향<sup>2)</sup>.

(A : Potassium laurate, B : Potassium myristate, C : Postassium palmitate, D : Potassium stearate)

라. 비누 양이 반응 속도에 미치는 영향  
사용된 비누의 종류뿐 아니라 사용된 양도 중합 속

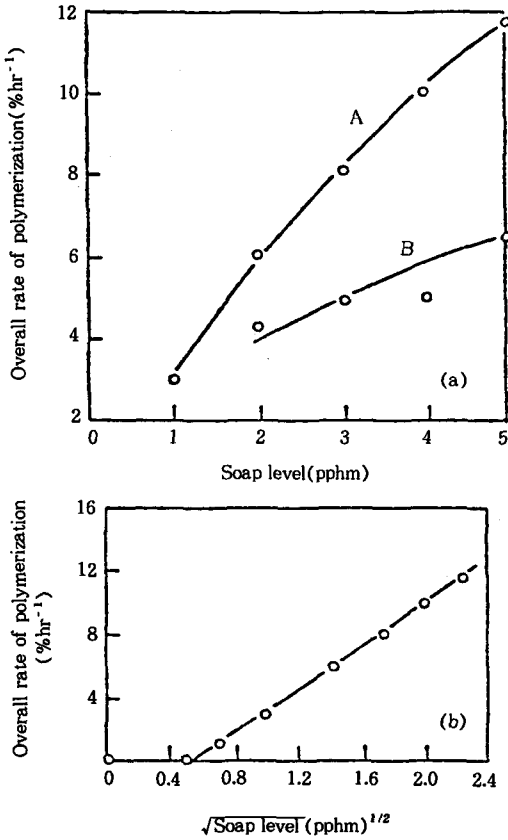


Fig. 7. (a) 저온 중합에서 비누 양이 중합도에 미치는 영향.  
A : C15-C19 합성 비누, B : RA  
(b) 합성 비누의 양과 중합속도와와의 관계.

도에 영향을 미치게 된다. Fig. 7의 (a)는 합성 비누와 rosin soap의 양에 따른 중합속도에 미치는 영향을 보이고 있으며, (b) 이 영향은 사용량의 제곱근에 선형 비례한다는 것을 보여주고 있다.<sup>3)</sup>

마. RA와 FA의 혼용

저온 중합 반응은 대체로 FA나 RA를 섞어 사용하는게 보통이다. 이들의 비율 또한 SBR의 중합 속도에 영향을 미치게 되는데 Table 4에서와 같이 rosin soap만 사용하게 되면 전환율이 낮고 대신 FA만을 사용하게 되면 전환율이 급격히 증가하게 되며 약 RA/FA의 비율이 7/3의 경우가 가장 만족스런 전환

Table 4. -10°C의 반응온도, hydroperoxide-ion redox에 의한 SBR 중합시의 RA/FA의 비에 따른 전환율과 반응시간에 미치는 영향

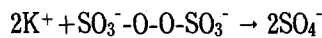
Potassium rosin soap의 양(pphm)	Potassium fatty soap의 양(pphm)	시간경과 후의 전환율(%)		
		4h	7h	24h
5.0	0.0	0	6	16
4.0	1.0	14	25	60
3.5	1.5	21	40	83
2.5	2.5	27	49	86
1.5	3.5	26	49	86
1.0	4.0	37	63	92
0.0	5.0	33	55	92

율을 보이는 것을 볼 수 있다.<sup>4)</sup>

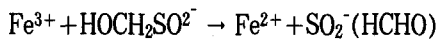
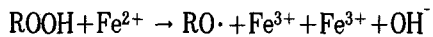
5) 반응 개시제(Initiator)

유화 중합은 중합시 성장 중심체가 되는 라디칼을 생성시키면서 시작되는데 사용되는 개시제들은 dissociative 개시제와 redox 개시제로 크게 분류할 수 있다.

가. 21~93°C 범위에서 일어나는 고온 중합의 경우 반응성이 있는 분자의 열개짐(thermal cleavage)은 불안정한 자유라디칼을 생산해 내는데, 상업적인 개시제의 예로는 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S를 들 수 있다.



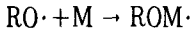
나. -12~10°C에서 일어나는 저온 중합의 경우 열원을 공급받을 수 없어 열개짐 대신 화학적 방법을 사용하는데, 최적 방법은 산화/환원(redox) 반응이다. 유기 Hydroperoxide(ROOH)가 Fe<sup>2+</sup>와 반응하면 Fe<sup>2+</sup>은 Fe<sup>3+</sup>로 산화된다.



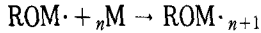
Fe<sup>2+</sup>가 Fe<sup>3+</sup>로 산화되면 라디칼 생성 반응은 정지되며, 이에 따라 중합 반응도 정지된다. 중합에 필요

한 자유 라디칼을 계속 공급하기 위하여 잔존하는 hydroperoxide에 sulfoxylate와 같은 환원제를 사용하여 Fe<sup>3+</sup>을 Fe<sup>2+</sup>로 환원시킨다. 이러한 반응을 되풀이 하여 자유 라디칼을 계속 생성하는데 이런 촉매를 redox(산화/환원) 촉매라 한다.

다. 형성된 라디칼은 유화제에 의해 형성된 작은 미셀 속으로 들어가 초기 반응은 미셀 속에서 일어난다.

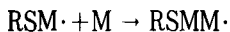
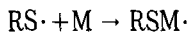
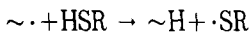


위와같은 반응이 계속 진행 됨으로써 단량체는 수용액 상을 통하여 monomer droplet로부터 계속 확산되어 미셀로 공급되어 거대 분자의 고분자 물질이 형성된다.



### 6) 개질제(Modifier)

자유 라디칼 중합시 단량체는 빠른 반응을 통하여 고분자 물질을 형성하게 되는데 이때 적절한 분자량 조절제를 사용하여 분자량을 조절하지 않으면 생성된 고분자 물질의 가공성이 나빠지고 고분자로서의 유용성이 떨어지게 된다. 그래서 적절한 분자량 조절제(개질제)를 사용하여 일정 수준에서 chain transfer를 통해 성장을 증지시키고 새로운 라디칼을 만들어 분자량을 조절하게 된다. 널리 사용되는 개질제로는 mercaptan을 들 수 있으며 사용된 분자량 조절제의 양과 고분자물질의 분자량은 Table 5에서와 같이 비례함을 알 수 있다. 분자량 조절제에 의한 전이 반응은 다음과 같다.



여기서  $\sim\cdot$ 는 성장 사슬을, M은 단량체를 나타낸다.

Table 5. 저분자량 SBR 중합시의 Mercaptan량에 분자량에 미치는 영향<sup>5)</sup>

Mercaptan량 (pphm)	Intrinsic Vis. (5% 전환율, dl/%)	M <sub>v</sub> × 10 <sup>5</sup>
0.3	1.14	1.31
0.24	1.31	1.35
0.18	1.62	1.87
0.12	2.16	2.90
0.06	3.80	6.80
0.03	4.85	9.80
0.015	4.95	10.0

### 7) 전해질(Electrolyte)

유화제의 용해성과 유화성의 증진을 위해 phosphate와 sulfate 같은 염등이 이러한 전해질로 사용되고 있다. 이들은 micelle에 단량체의 용해성을 증가시킬 뿐 아니라 라텍스의 입자를 크게 하여 동일한 라텍스에 대해 낮은 점도를 갖게 하고 양을 증가시키면 Fig. 8에서와 같이 라텍스의 단위 부피당 입자수의 증가를 가져오게 된다. 또한 열전달을 높게 하여 유화제의 사용량을 감소시킬 수 있고 중합중 혹은 중합후에 갑작스런 pH의 변화를 막아주는 완충작용도 한다.

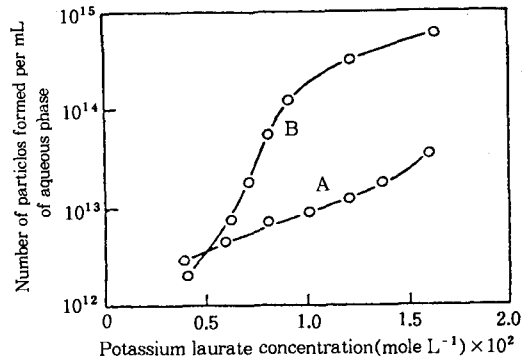
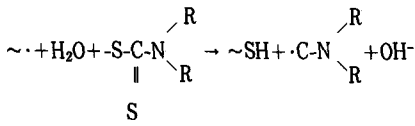


Fig. 8. 전해질의 농도가 50°C, Styrene, 중합시 형성된 입자수와 유화제 농도 관계에 미치는 영향.<sup>6)</sup>

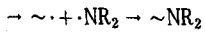
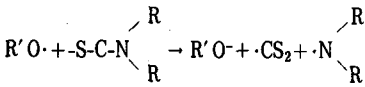
### 8) 반응 정지제(Short Stopper)

단량체의 전환율은 100%가 아닌 최적값이 있는데 저온 유화 중합 SBR의 경우는 약 60%, 정도가 NBR

의 경우는 82~85% 정도가 최적이며 이 값보다 크게 되면 고무는 연쇄상에 분지도가 커지고 겔이 생성되기 때문에 반응 정지제를 투입하여 불안정한 라디칼을 제거시킨다. 대부분의 라디칼은 수용성이기 때문에 반응 정지제도 수용성이어야 한다. 대표적인 반응 정지제로는 dithiocarbamate, alkylamine, nitrite 등을 들 수 있으며 이들 중 carbamate의 반응 정지 메카니즘은 다음과 같다.



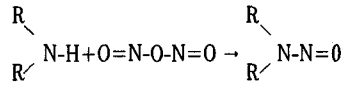
혹은



여러가지 반응제중 sulfur와 dithiocarbamate의 조합이 가장 효과적인 것으로 알려져 있으며 동시에 dithio carbamate는 고무의 황가황을 위한 강력한 촉

진제로 작용하게 되어 초기에는 고무 배합자들이 사용을 꺼려했지만 지나친 양을 사용하지 않으면 응고중 물에 씻겨 나가거나 분해되기 때문에 큰 문제는 되지 않지만 유럽등지에서 문제가 되고 있는 nitrosoamine 발생의 원인이 되는 물질이라는데 불리한 점이 있다.

참고로 nitrosoamine 발생 메카니즘을 살펴보면 다음과 같다.



### 9) 노화방지제

모든 고분자는 열, 산소, 오존 등에 의해 쉽게 노화되는 경향이 있다. 그것은 주로 불포화 결합 부분이나 치환되기 쉬운 위치에 있는 수소 원자 때문이며 이러한 노화를 방지하기 위해 phenol, aromatic amine, phosphite와 같은 화합물을 유화시켜 고무와 혼합시킨다.

### 10) 응고제

Stripping된 라텍스를 그 자체로서도 판매할 수 있지만 대부분은 응고하여 bale 형태로 쓰인다. 유화 중합물의 응고제로는 NaCl과 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 함께 사용되며

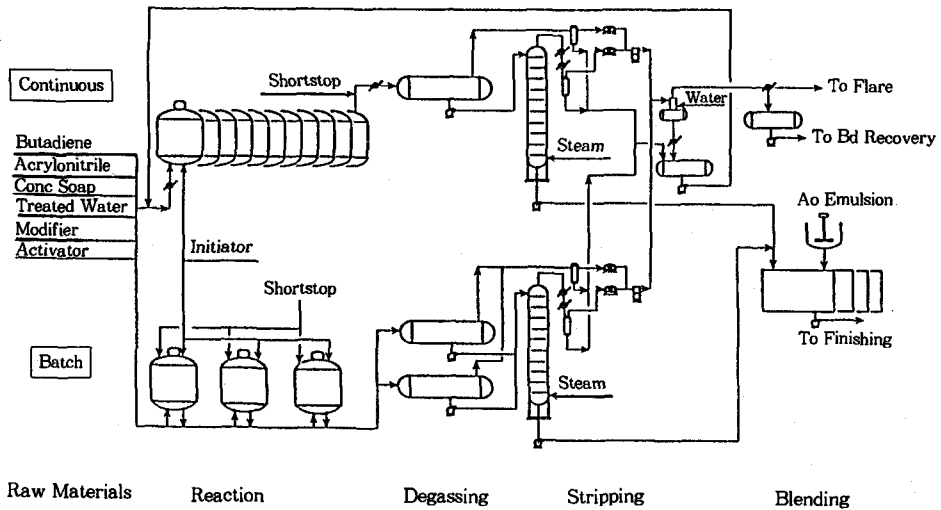
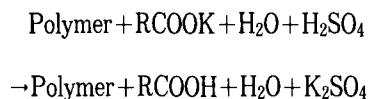


Fig. 9. NBR의 유화 중합 공정 흐름.

1차로 NaCl에 의해 부분 응고가 일어난 후 묽은 황산을 가하여 응고를 완성시킨다. 이때 유화제는 산형태(RCOOH)로 바뀌게 된다. 자유 fatty acid나 rosin acid가 bale에 남아있는 것은 바람직하지만 비누 형태로 남아있는 것은 바람직하지 않다. 최종적으로 polyamine계의 응집 보조제를 사용하여 고분자 응고물의 형태가 유지되도록 해 준다.



이상과 같은 유화 중합 공정의 흐름을 Fig. 9에 나타내었다.

## References

1. C. W. Carr, I. M. Kolthoff, E. J. Meehan and D. E. Williams, *J. Polym. Sci.*, **5**, 201(1955).
2. V. L. Kuznetsov and A. V. Lebedev, *Soviet Rubb. Technol.*, **23**(3), 31(1964).
3. E. W. Duck, J. A. Waterman and C. E. Laheij, *J. Appl. Chem., Lond.*, **12**, 469(1962).
4. C. F. Fryling and A. E. Follett, *J. Polym. Sci.*, **6**, 59(1951).
5. I. M. Kolthoff and W. E. Harris, *J. Polym. Sci.*, **2**, 49(1947).
6. C. P. Roe, *Ind. Engng. Chem.*, **60**(9), 20(1968).