

IR고무의 工業化에 따른 諸條件

崔 俊 鐵*

SBR工場이稼動된지 不過 5년도 안되는 現在, 이의 年間 生産能力은 初期의 25,000톤에서 지금은 55,000톤으로 倍 以上 上昇하게 되었다. 特히 第2의 合成고무인 BR도 1979년에는 年間 25,000톤 生産規模로 建設중에 있다.

우리 나라 石油化學工業은 지금까지 C₂₋₃를 出發物 質로 하였던 것이 全部이었으나, 最近의 特許와 技術 導入의 內容을 보면 보다 向上된 技術을 要하는 C₆의 精溜가 相當數에 達하고 있다. 이는 우리 나라가 곧 C₆ 溜分에서 이소프렌을 抽出하고 이를 重合하는 폴리 이소프렌고무製造를 위한 工業化的 潜在力을 意味하는 것이며, 멀지 않아 이의 企業化가 豫測된다.

다음 表 1은 IR고무의 年度別 輸入現況을 나타낸 것 인 바, 이에 의하면 每年 IR輸入量의 變化는 큰 差異가 없다. 이와 같은 理由는 石油價의 高騰에 의한 單 量體 이소프렌의 코스트價 上昇, C₆精溜技術의 未治등 이 있겠으나 主要原因은 天然고무價格의 小幅引上(對 石油價)이라고 하겠다. 그러나 이것은 成長에 미치는 氣候條件, 產出國의 政勢不安定 및 政策的인 道具에의

應用등에 의하여 天然고무가 枯渴狀態에 이르면 第2의 石油危機가 再現될 수도 있을 것이다.

이에 本稿에서는 우리 나라에서 第3의 合成고무出 現이 可能的인 폴리이소프렌의 工業化에 따른 몇가지 問題에 關하여 紹介하기로 한다.

IR의 概要

1. 歷史的인 背景

IR의 開發은 BR의 開發과 相互 密接한 關係가 있 다는 것을 本 學會誌²⁾에 이미 紹介되었는 바, 1954年 12月 Goodrich-Gulf社(現在 Ameripol社로 改名, 以下 Ameripol社라 함)가 齊이글러觸媒를 利用하여 單 量體 이소프렌을 天然고무와 同一한 立體規則性인 分 子構造, 다시말하면 시스-1,4-polyisoprene의 重合을 發表하였다. 이것이 소위 말하는 合成天然고무라고 일컫는 動機가 되었다.

1955年 Goodyear社도 獨自的으로 齊이글러觸媒에 의한 IR의 重合에 成功하였으나, 이의 基本特許는 英國, 獨逸 佛蘭西, 이터리는 齊이글러가, 美國과 餘他 國에서는 Ameripol社가 所有하게 되었다.

한편 1955年 Shell社와 Firestone社에서는 리튬(Li)系 觸媒로서 시스-1,4 結合量이 다소 낮은(92% 程度) IR重合에 成功하였다. 上記 社들의 技術進歩에 따라 IR의 工業化는 急速度로 進行되었는 바, 이 중 Shell社는 1962년에 工業的인 生産을 始作하게 되었고 이어 서 Goodyear도 Ameripol社의 基本特許를 利用한 工業化를 斷行하였다. 그러나 當時 單量體인 이소프렌의

表 1. 年度別 IR과 BR의 輸入推移¹⁾

年度	IR고무		BR고무	
	톤	千달러	톤	千달러
1973	2,198	1,170	1,928	811
1974	1,874	1,536	3,745	2,985
1975	1,141	722	2,455	1,757
1976	2,079	1,640	2,816	5,113
1977	1,766	1,597	12,152	8,304

* 韓國科學技術研究所

低廉한 합성법이 개발되지 않아 이의 확보와 가격이 주요 장애요소이었다. Ameripol와 Firestone社는 pilot plant段階에서 一時 이의 개발을 斷念하고 BR의 工業化 方向으로 轉換하였었다.

그러나 그 後, 라디얼타이어의 登場³⁾, 天然고무 價格의 不安定, 이어 isoprene合成技術의 進歩 등에 힘입어 Shell社는 美國과 和蘭의 2個所에서 IR를 生産하였고 Goodyear社도 차차 增産體制를 試圖하였다. 뒤이어 1968年 가을에는 Ameripol社가 IR의 工業化에 들어갔고 또 蘇聯에서는 獨自의 技術로 IR을 SKI라 呼稱하여 工業化 生産을 始作하였다⁴⁾.

그러는 사이, 이태리의 SNAM社에서는 새로운 觸媒를 開發하여, 現在 ANIC社에서 IR의 工業化가 이루어졌다.

이 외에도 西獨, 佛蘭西, 베네주엘라에서도 工業化가 進行되고 있다⁵⁾.

日本에서는 石油化學業體가 合成고무를 向한 企業進出 및 1968年初 부터 天然고무價格의 急激한 高騰以來 IR의 企業化計劃을 樹立하였다. 예컨대 日本 Zeon이 Ameripol社의 技術에 의한 企業化에 認可를 받았고, Gularay社도 Ameripol社의 技術에 의한 企業化 申請, 日本合成고무는 Bridgestone와 Goodyear社와 共同으로 Goodyear社의 know-how와 Ameripol社의 基本特許로, 其他 旭化成工業, 住友化學工業, 丸善石油化學, 三菱化成工業 등도 單量體의 合成과 함께 IR까지 一貫生産計劃을 發表하였다.

그러나 現在 企業化에의 最大 問題點은 무엇보다도 isoprene monomer의 低廉한 價格이 關鍵이다.

isoprene monomer의 代表的 合成法은 다음과 같다⁶⁾.

- ① C₅溜分에서의 抽出法: Shell, Esso, BASF, 日本 Zeon法
- ② isoamylen의 脫水素法: Shell法
- ③ propylene의 二量化法: Goodyear-SD法
- ④ ieobutene-formaline法: IFP, Gularay, British Hydrocarbon, 소련法
- ⑤ Acetylene-Acetone法: SNAM法

現在 上記 法들은 各其 長短點들을 가지고 있으나 코스트의으로는 큰 差異가 없다. 이 중에서도 ④項의 isobutene-formalin法이 多少 有利하다고 알려져 있다.

IR이 天然고무와 競爭하여 發展되고 있는以上, IR 價格이 天然고무의 價格과 同一하게 下落하여야 하는데 (SBR과 BR은 이미 天然고무보다 값 싼 實情임), 앞으로 IR의 發展은 當分間 polymer製造 process의 改良·開發보다도 低廉한 isoprene의 合成을 위한 process의 開發이라 하겠다.

2. 性質과 用途

isoprene의 polymer 結合樣式은 그림 2에서와 같이 4가지 結合이 考察되고 있는데 어떠한 結合樣式을 취하고 있는가에 따라 polymer의 性質이 달라지게 된다.

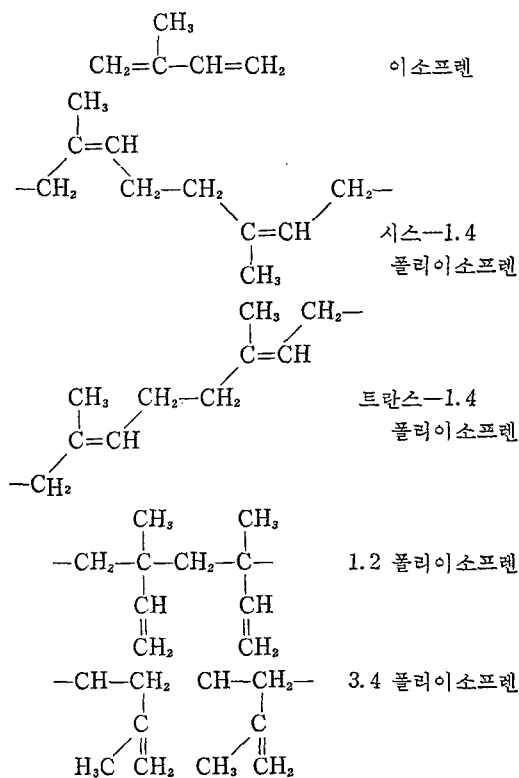


그림 1. 폴리이소프렌의 立體構造

天然고무가 98%以上的의 시스-1.4結合을 가지고 있어서 고무로서의 特性을 나타내는 것은 오래전 부터 알려진 事實이다. 그러나 人工의으로 시스-1.4結合을 選擇의으로 重合하는 것은 在來의 觸媒로는 不可能하였다. 그러나 켈리글러觸媒의 研究開發 結果, 表 2에서와 같이 97%의 시스-1.4結合인 polyisoprene의 合成이 可能하여 「合成天然고무」라는 注目を 받았던 것이다. 앞에서 記述한 바와 같이, 그 後 리튬系의 觸媒, SNAM觸媒에 의해서도 시스-1.4結合을 選擇的으로 重合하게 되었다. 리튬系 觸媒는 다른 觸媒에 以하여 Cis-1.4結合이 多少 낮은 92%이며 表 2는 工業化用 觸媒에 의한 IR의 立體構造등의 特性을 나타내었다.

트란스-1.4構造의 重合體는 天然의 Gutterbatcher에 相應하므로, 室溫에서 結晶性이며 이의 性質은 거의 플라스틱에 가깝다. 이것도 켈리글러系 觸媒로서 合成할 수 있는 바, 켈리글러 觸媒(R₃Al-TiCl₄)에서

表 2. 各種 觸媒에 의한 IR의 特性

	天 然 高 무 (NR)	IR		
		찌이글러觸媒 (Goodyear社)	Li系 觸 媒 (Shell社)	SNAM觸媒 (SNAM社)
立體構造(%)				
시 스-1.4結合	98.2	96.9	92	97
트란스-1.4結合	0	0	3	0
1.2 結 合	0	0	0	0
3.4 結 合	1.8	3.1	5	3
겔 含 量(%)	20~45	5~20	0	<1
무오니粘度(ML ₁₊₄ , 100°C)	90	70~90	55~65	>80
灰 分(%)	0.3~0.4	0.3~0.4	0.05	<0.2
比 重	0.92	0.92	0.92	≈0.92

TiCl₄을 使用함에 反해, α-TiCl₃, VCl₃, VCl₄ 및 VOCl₃ 등을 使用함에 따라, 트란스-1.4結合의 重合體를 얻을 수 있다. 이같은 生産工場은 캐나다의 Polymer社, 英國의 Dunlop社에서 工業化되어 고프공의 表皮, 로올터 등에 利用되고 있으나, 이의 消費量은 아직도 少量에 不過하다.

그런데 IR은 天然고무와 거의 同一한 性質을 가지고 있으므로 이의 用途도 自然히 天然고무의 使用分野에 利用되고 있다. 特히 IR은 天然고무에 比하여 均一성이 있고, 分子鎖의 分枝가 적고, 겔含量도 적다. 또 加工時의 내립作業이 簡單하다는 有利한 點이 있으나 Green強度가 弱하며 또는 含有되는 겔의 性質·量의 關係 등으로 부터 加工性 등에 問題가 있다.

그러나 全體적으로 볼때 物性과 加工性 모두가 天然고무와 同等하게 使用되고 있다. 더우기 在來의 SBR, BR이 利用되던 트럭, 버스등의 荷重을 많이 받는 타이어에도 使用되고 있는 바, 1969年度 基準 美國에서의 用途別 IR使用량은 다음 表 3과 같다. 이 表에 의하면 IR이 타이어部門에서 50%가 使用됨을 알 수 있다.

表 3. 美國에 있어서 IR의 用途(1969年)
(單位: 천톤)

用 途	使 用 量
타이어, 타이어製品	40
機械用品	20
신발類	5
其他(스폰지, 醫療器具, 시이트, 防水用品 등)	15
計	80

重合反應

1. 不純物

Lynn과 이의 研究陣⁵⁾은 IR의 開發 初期 市販用 이소프렌은 찌이글러觸媒에 의한 重合에 있어서 不純物 때문에 反應速度와 重合體의 性質을 調節할 수 없었다. 따라서 精溜에 의한 不純物の 除去와 不純物の 許用範圍를 檢討하였다. 그 結果 시클로펜타디엔, α-아세틸렌, 2부텐, 有機黃化合物 등이 重合妨害物質임이 判明되었다. 重合 가능한 이소프렌의 規格値는 다음 表 4와 같다.

表 4. 찌이글러觸媒로 重合 가능한 이소프렌의 規格

成 分	濃 度
이소프렌	99.4 mole%
시클로펜타디엔	< 50 ppm
α-아세틸렌	< 50 ppm
2-부텐	< 50 ppm
시클로펜탄	<100 ppm
올레핀 } 디올레핀 }	가능한 限 少量
黃	< 5 ppm

또 Winchester⁶⁾은 IR의 파일롯 플랜트에서 合成 중, 原料중의 微量의 酸素나 물, 더우기 不飽和化合物에 의한 反應의 不安定性에 苦心하였다는 報告가 있다. 이와 같이 IR의 重合에 있어서는 微量의 不純物の 除去管理가 BR의 경우와 同一한 主要 問題로 擡頭되고 있다.

그러나 Shell社의 特許에 의하면⁷⁾ C₅溜分の 脫水素에서 얻은 50% 以下의 이소프렌含量(펜탄, 아밀렌

등을 함유)의粗이소프렌을노르말-부틸리튬 촉매를 사용하여 분자량이 크고,시스-1,4결합이 92%인 IR를 얻는다고 한다. 이러한 것을 미루어 볼때,이소프렌이나 용매등原料중의不純物에는 BR의 경우와 마찬가지로反應에影響을 미치는 것과 그렇지 않는 것이 있다고 思料된다.

2. 촉매, 重合反應

現在工業化되고 있는 IR의 촉매는 表 2에서와 같이 ① 짜이글러촉매 ② 리튬系 촉매 ③ SNAM 촉매가 있다. 各 촉매別 重合用 配合와 이들의 結果를 特許의 實施例에서 綜合·整理하면 表 5와 같다.

2.1 짜이글러 촉매

짜이글러촉매는 $R_3Al-TiCl_4$ 의 그成分 촉매로서, 低壓用 폴리에틸렌의 촉매와 同一하다. 2가지 成分을 溶媒중에서 混合시키면, 黑褐色의 沈澱物이 生成되며, 이 沈澱物이 活性촉매로 된다. 反應速度나 分子량은 2가지 成分의 混合比(Al/Ti比) 또는 R_3Al 중의 알킬기의 種類에 따라 다르다.

Al/Ti比와 重合體의 收率, 分子量의 關係를 그림 2에 나타내었는 바, 重合條件은 $(C_2H_5)_3Al-TiCl_4$ 를 사용하여 헥산溶媒중에서 $0^\circ C$, 5時間의 結果이다. Al/Ti=1.2附近에서 收率의 極大點이고 比의 變化에 따라 急激히 反應速度가 變한다고 한다. Al/Ti=1.0以下가 되면 隕分이 增加한다. 分子量은 Al/Ti=1.2以上이 되면 安定하며 $TiCl_4$ 量이 적을 수록 分子量은 크게 된다.

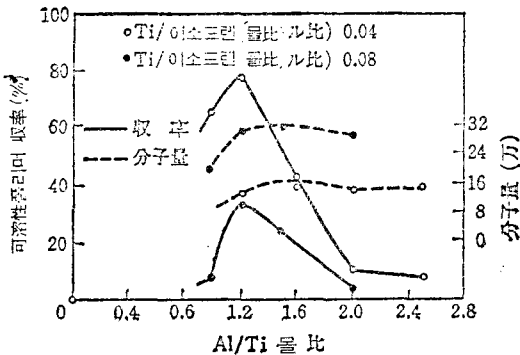


그림 2. 알루미늄/티타늄비와의 收率 및 分子量 關係

分子內의 立體構造도 Al/Ti의 比에 따라 變하는 바, 이들 結果는 그림 3에서 알 수 있다⁹⁾. Al/Ti=1.0以上이 되면 시스-1,4결합이 많아지며 알루미늄과 티타늄의 最適比는 文獻別 若干의 差異가 있다. 例컨대 그림 2에서는 Al/Ti=1.2附近이 最適이라고 하였으나 表 5의 例를 보면 Al/Ti=0.9~1.2附近이 最適이라고 選擇되었는 바, 이와 같은 差異는 重合系의 不純物, 촉매의 純度 등에 左右한다고 思料된다.

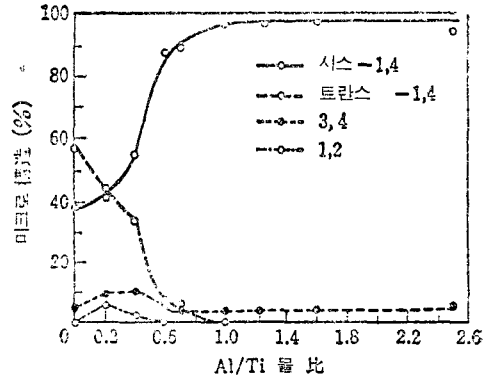
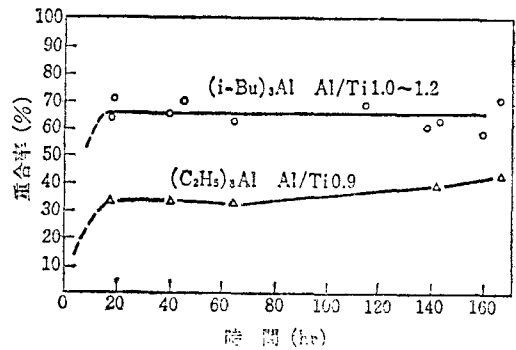


그림 3. Al/Ti比와 mikro 構造關係



註 (溶媒: 헥산 單量體의 濃度: 20%)
 $R_3Al-TiCl_4$: Iphm, $50^\circ C$

그림 4. R_3Al 중 alkyl基의 種類와 反應速度

R_3Al 중 알킬基의 種類에 따라 反應速度도 틀리는바 다음 그림 4는 이에 관한 것이다. $(C_2H_5)_3Al$ 보다도 $(iso-C_4H_9)_3Al$ 가 보다 活性을 띠운다. 또 同 그림에서 反應速度는 어느 重合率以上으로 되면 進行되지 않는다. 이것은 重合進行과 함께 活性인 촉매粒子가 重合物에 被覆된 狀態로 되어 反應이 進行되지 않는 것으로 생각된다.

촉매의 活性을 向上시키기 위하여 第3成分을 使用하는 경우가 있다. 부틸아민등의 아민化合物을 添加하면(表 5 參照) 反應速度는 急激히 上昇하여 約 8倍의 速度로 된다는 例가 있다⁹⁾. 또 아민 添加에 따라 隕分도 적게 된다. 特히 알킬페놀과 에틸렌옥사이드와 같은 高分子量의 에테르 縮合物을 아민과 함께 添加하면, 活性은 크지며 隕分은 적어지며 分子量은 크게 된다는 報告⁹⁾가 있다. 表 5에서와 같이 IR의 촉매量은 상당히 많고, 촉매自體의 코스트 및 촉매除去用 코스트에도 影響을 미친다고 생각되기 때문에 이의 活性을 增大시키는 方法이 重要한 課題이다.

이 촉매系의 特徵중의 하나는 表 2에서와 같이 隕分이 어느 程度 生成된다는 것이다¹⁰⁾. 隕分은 天然고무

表 5. 觸媒別 IR重合의 例

	제이글러系 觸媒		리튬系 觸媒	SNAM觸媒
	Goodyear社의 例 ¹³⁾	Ameripol社의 例 ¹⁴⁾	Shell社의 例 ¹⁵⁾	SNAM의 例 ¹⁸⁾
溶 媒 單量體 濃度(%)	헵탄 20~28	노르말-부탄 16	이소펜탄 16.6	벤젠 20.4
觸 媒	(Bu) ₃ Al } TiCl ₄ } Al/Ti=1.0~1.2	(Bu) ₃ Al, 3.25p _h m TiCl ₄ , 2.80p _h m Al/Ti=0.9 Tri-n-Butyl amine 0.2~0.4p _h m	BuLi, 0.02p _h m	AlHCl ₂ ·N(CH ₃) ₃ , 2.91m mol TiCl ₄ , 1.82m mol Al/Ti=1.6
反應溫度(°C)	50	1~2	55~65	15
反應時間(hr)	10~20	1	5	16
重 合 率(%)	70~80	80	96	90.5
고무濃度(%)	15~20	13	16	18.4
겔 含量(%)	20~40	28~30	0	0
分 子 量	DSV, 3.7~5.4	DSV, 3.5~3.9 ML _n , 67~78	[η], 7.4	分子量 62萬

에도 存在하며 加工性, 物理的 特性에 微妙한 影響을 附與한다. 겔분이 含有하면 반드시 나쁜것은 아니나 겔의 性質(混練加工중 消失되는 것과 남아 있는 것¹⁰⁾ 量에 따라 阻害할 수 있다. 아민, 에테르, 실리콘化合物 등을 觸媒成分으로 添加하여 겔분을 적게 하는 特殊한 方法도 考案되고 있다^{9,11)}.

重合溶媒로서는 부탄, 펜탄, 헵탄, 헥산, 벤젠 등이 利用되고 있으며 單量體의 濃度は 15~20%이고 重合率은 그림 4와 같이 完全히 進行하지 않는 것도 있기 때문에 50~80%程度이다. 反應溫度는 0~50°C, 反應時間은 連續重合의 경우 3~5時間 程度로 推定된다.

2.2 리튬(Li)系 觸媒

리튬系 觸媒로서는 一般的으로 알킬리튬(R-Li)이 利用되는 바, 이 중에서도 BR의 觸媒, 溶液重合 SBR의 觸媒用으로 利用되는 노르말-부틸리튬이 應用된다. 이 觸媒의 一般的인 特性은 BR에 言及하였기 때문에 省略하기로 한다.

Li系 觸媒에는 表 2에서와 같이 제이글러觸媒에 比하여 시스-1.4結合이 적은 約 92%程度이다. 이 差異는 IR로서의 物理的 特性에 影響을 미칠 뿐만 아니라, 고무의 Green強度, 加黃後의 機械的 強度가 低下된다고 한다¹²⁾. 分子量分布는 리튬系가 sharp하며 제이글러觸媒에서와 같은 겔분의 生成이 없고 重合體內의 分枝도 적다.

이와 같은 特性은 物理的 特性, 加工性, Coldflow性 등에 影響을 미친다고 생각된다.

表 5의 한 例와 같이 리튬系 觸媒에 의한 IR의 重合은 이소펜탄, 또는 시클로헥산을 溶媒로 使用할때

單量體의 濃度 15~20%, 重合溫度 50~60°C附近에서는 제이글러觸媒와 均一한 觸媒에서 부터 比較的 高 重合率(90% 以上)까지 反應할 수 있다. 또 反應時間은 3~5時間程度이며, 觸媒濃度, 反應溫度 모두가 反應速度, 立體構造, 分子量에 影響을 미치기 때문에 이의 最適條件을 選擇하는 것이 重要 課題이다.

2.3 SNAM觸媒

이태리의 SNAM社는 제이글러觸媒의 R₃Al 代案에 AlHCl₂·O(C₂H₅)₂ 혹은 H₂Al Cl·N(CH₃)₃ 등의 Aluminium hydride의 誘導體와 TiCl₄의 2成分系 觸媒로 高 시스-1.4의 폴리이소프렌, 폴리부타디엔을 얻을 수 있음을 發見하였다.

이 觸媒系는 제이글러 觸媒와 매우 비슷하다. 그리

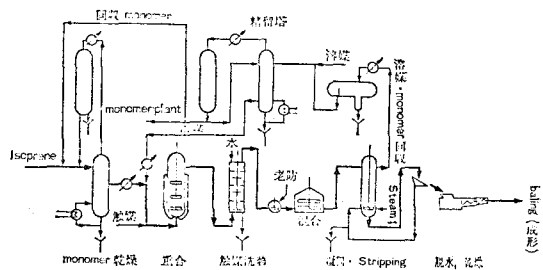


그림 5. IR製造의 flow sheet

나 저이글러系 觸媒의 還元劑인 알킬알루미늄이 C-Al의 結合을 하고 있음에 反해, 이 觸媒에서는 C-Al 結合이 없기 때문에 저이글러系 觸媒 以外로 取扱하고 있다. 表 5에서는 이의 한 例를 보여주고 있다.

最初 SNAM觸媒는 $\text{HAlCl}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 - \text{TiCl}_4$ 등이 利用되었으나, 最近에는 알루미늄할라이드 高分子窒素誘導體인 $(\text{HAI-NR})_n$ (polyimino alanes)와 TiCl_4 의 觸媒를 使用하면 이소프렌重合에 卓越한 效果를 준다고 하며 少量의 觸媒로서 反應速度는 빠르고 高分子量의 IR이 生成됨을 發見하였다¹²⁾.

다음 그림 5의 flow sheet는 SNAM프로세스이며 觸媒는 $(\text{HAI-NR})_n - \text{TiCl}_4$, 溶媒는 헥산, 反應溫度는 $5 \sim 40^\circ\text{C}$, 反應時間은 3~6時間이다¹³⁾.

製造프로세스

1. 프로세스의 概要

IR의 工業的 製造프로세스는 溶液重合法인데 이 프로세스는 溶液重合의 BR과 거의 同一하다. 研究開發 過程을 보아도 最初 IR을 위한 파일롯트 플란트가 BR의 開發에 應用되었고 더구나 BR用 파일롯트 플란트로서 使用되었다. 實際 工業的 플란트도 BR에서 IR로 轉換可能할 수 있도록 計劃·建設을 꾸미고 있다⁹⁾. 한편 Ameripol社에서는 BR플란트를 轉換하여 IR의 工業化 生産을 하고 있다¹⁴⁾.

다음 表 6은 美國에 있어서 IR과 BR의 生産能力¹⁵⁾을 나타낸 것이다.

表 6. IR과 BR의 生産能力(美國)
(單位: 千톤/年)

製 造 會 社	IR		BR	
	1972年	1973年	1973年	1976年
American Rubber & Chem.			75	75
Caribe Isoprene			85	94
Firestone Tire & Rubber				
General Tire & Rubber				
Goodrich-Gulf	50	50	60	60
Goodyear Tire & Rubber	60	60	110	110
Phillips Petroleum			60	65
Shell Chemical	45	45		
計	155	155	390	404

이와 같은 것을 보더라도, IR프로세스는 BR프로세스의 觸媒系, 機器類의 變更, 其他 약간의 構造變更에 의해 製造할 수 있다. 부타디엔의 끓는 點이 -45°C

에 對하여 이소프렌은 34.1°C 이기 때문에 精溜條件 및 設備의 壓力關係는 差異가 있고 使用溶媒도 다르다는 差異點은 없는 것은 아니다.

그림 5는 SNAM觸媒에 의한 IR 프로세스의 flow sheet을 나타낸 것인 바¹²⁾, 重合器, 凝固, Stripping 탱크는 I基밖에 表示를 하지 않았으나 이것은 여러 個로 直列로 利用할 수 있다.

그림 5에는 觸媒除去를 위한 洗滌工程이 있는 바, 이것은 IR 프로세스의 重要한 核心技術이다. SNAM社에서는 BR프로세스중, 洗滌工程이 不必要하다고 하나¹²⁾ 全體적으로 볼때 BR프로세스의 flow sheet로서는 差異가 없다.

그러나 IR은 使用觸媒가 다르며 重合體의 性質도 틀리기 때문에 이의 特徵을 檢討할 必要가 있다.

2. 프로세스의 特徵

2.1 觸媒의 製造

저이글러觸媒는 R_3Al 과 TiCl_4 2 成分을 直接 單量體 存在下 重合器에 添加할 수 없어 溶媒중에서 R_3Al 과 TiCl_4 를 反應시키어 黑褐色의 沈澱物로서 活性인 觸媒를 生成시킨 후에야 重合器에 添加할 수 있다. 觸媒系가 不均一系로 되면 觸媒濃度의 均一性, 移送配管중으로 沈澱, Charge pump의 定量性등에 困難을 미치는 것이 當然하여 프로세스상의 難問題로 惹起한다. 저이글러觸媒를 使用한 重合프로세스는 連續化가 困難한 것도 不均一系로 되기 때문이라고 생각된다. 이것은 同一한 저이글러觸媒를 使用하는 低壓 폴리에틸렌에 關하여서도 同一한 現象이다. SNAM觸媒도 不均一系의 觸媒로 되기 때문에 上記의 同一한 現象을 나타낸다. 또 SNAM觸媒도 저이글러觸媒와 同一하게 -78°C 인 極低溫에서 觸媒를 製造하면 活性이 높아지므로¹²⁾ 調整時의 冷却設備 및 이의 取扱方法도 重要點으로 생각된다.

그러나 리튬系 觸媒에서는 노르말-부틸리튬과 같은 有機 리튬을 使用한 경우에는 溶媒에 可溶되기 때문에 이같은 問題가 發生되지 않는다.

2.2 重 合

重合工程에서의 問題는 BR의 경우와 마찬가지로 反應이 進行됨에 따라 重合系의 溶液粘度가 上昇하며, 反應熱의 除去, 攪拌, 移送 등이 큰 問題로 擡頭되며 重合器, 配管, 移送펌프에의 고무分의 附着問題도 BR과 同一한 解決하여야 할 事項이다.

溶液重合에 의한 溶液粘度는 生成하는 重合體의 分子量과 重合體의 濃도에 따라 決定되나, IR은 BR에 比하여 보다 高 分子量의 重合體가 製品으로서 要求된다. 市販用의 一般 BR의 무으니粘度는 35~50임에 反해, IR은 表 2에서와 같이 80~90程度이다. 뿐만 아

나라 BR이나 IR의 極限粘度로 부터 分子量을 計算하여도 BR은 分子量이 18~22萬에 對하여 IR은 80~100萬이다(IR은 雜分을 含有하는 경우가 있기 때문에 明確하지 않음).

또 리튬系 觸媒를 利用한 IR은 分子量이 250만~270만에 달한다고 하는데 이와 같이 分子量이 크게 되면 同一한 고무濃度라 하여도 重合系중의 溶液粘度는 높아진다. 더우기 實際의 溶液粘度값은 이의 測定條件에 따라 다르기 때문에 簡單히 比較할 수 없으나 Goodyear社의 製品인 Natsyn의 例에서는 노트말-헵탄중에 고무濃度를 7%程度에서 高 粘度로 되며 15%程度면 100,000CP의 粘度로 된다는 報告도 있다⁶⁾.

이를 경우, IR의 무으니粘度는 밝혀지지 않으나 表 2에 나타난 바와 같이 70~90이라고 推定된다. 이에 對해 BR의 경우에는 무으니粘度 100의 경우에도 벤젠 溶媒중에서 고무濃度 15%는 50,000~60,000CP程度로 推定되며¹³⁾ IR은 BR에 比해 이의 重合工程에서 보다 高 粘度로 된다고 豫想된다.

生産性, 回收工程의 스팀原單位 등의 觀點에서 고무濃度를 높게 하면 不利한 바, 實際로는 表 8에서와 같이 10~15% 以上으로 하고 있다. Goodyear社에서는 파일롯트 플란트에 의한 開發目標가 25%까지 向上시키는데 있었다⁶⁾.

이와 같이 高 分子量의 IR를 合成할 수 있을 뿐만 아니라 高 濃度로 얻어지면 當然히 溶液粘度는 높아지는데 IR의 경우에는 BR에 比하여 高 粘度의 問題는 一段落된다.

重合反應熱은 이소프렌이 約 250Kcal/kg, 부타디엔이 約 300Kcal/kg이므로 IR의 경우가 反應熱除去에 多少 有利하지만¹²⁾ 高 粘度의 狀態에서 이의 除去는 重要한 問題이다. 高 粘度用 重合器는 "BR의 工業化"에 이미 言及한 바와 같이 Growford & Russell型이 理想의이다. 反應熱 除去에는 溶媒 또는 單量體의 蒸發에 의한 冷却方法이 있으나 高 粘度溶液에 있어서는 蒸發에 의한 發泡가 問題視된다. 이 같은 것을 防止하기 위하여 考案된 것이 그림 6에서와 같이 蒸發冷却된 溶媒(單量體 包含)를 重合器의 上部에서 Spray하여 發泡를 防止하는 것이다. 이 方法은 IR에 局限하여 使用할 수 있는 것이 아니라 BR 등의 溶液重合에도 適用할 수 있다.

제이클러觸媒에서는 流動性이 없으므로 高 粘度로 重合된 IR溶液에(iso-Bu)₃Al 또는 부틸리튬 등의 有機金屬化合物을 10~30m mol/100g 單量體(觸媒에 利用된(iso-Bu)₃Al의 約 2~3倍 添加) 後添加하면 重合系溶液은 流動性을 띠우며, 重合器에서의배출, 分離工程에의 移送이 容易하여 진다는 phillips社의 特許¹⁰⁾가 있다. 그러나 이 경우에는 比較的 高價인 有機金屬化

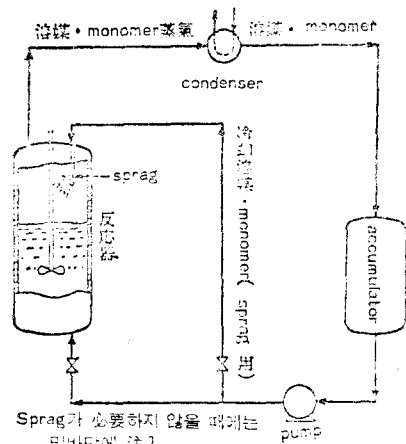


그림 6. 發泡防止法의 一例

合物의 코스트가 問題이다.

2.3 分離, 回收 및 後處理

제이클러觸媒에 의한 IR은 이 觸媒가 黑褐色의 不均一系이므로 이것이 重合體內에 殘存하면 着色이 되며, 티타늄과 같은 遷移金屬이 重合體중에서 分子의 切斷·分解를 일으키며, 製品의 熱老化性 등에 害를 끼치기 때문에 觸媒除去가 重要한 問題이다. 이는 이에 局限된 것이 아니라 제이클러型 觸媒를 利用하는 低壓 폴리에틸렌 폴리프로필렌에서도 마찬가지이며, 그림 5에 나타난 바와 같이, SNAM觸媒에서도 觸媒除去工程이 必要하다.

제이클러 및 SNAM觸媒는 酸素, 암모니아, 아민, 카르본酸, 알코올 등에 의하여 反應이 停止되나, 이 경우에는 알코올 등의 有機化合物의 停止劑를 使用하면은 觸媒가 水溶性으로 變하여 抽出이 容易한 化合物로 되기 때문에 이의 除去가 容易하다. 그러나 이와 같은 停止劑는 溶媒 등의 回收工程에 混入되므로 또다시 이의 除去問題가 惹起된다. 그러나 Ameripol社의 特許¹⁷⁾에 의하면 重合溶液과 等量의 脫酸素素 물과를 遠心펌프로 接觸시키고 數回 水洗·淨化시킨 다음, 反應停止와 觸媒除去를 하는 方法이 提案되어 있다. SNAM法에서도 물에 의한 洗淨方法¹²⁾이 있다. 工業的으로 어떠한 觸媒除去方法을 選擇할 것인가에 따라 그 後의 分離, 回收, 乾燥工程, 製品의 品質을 左右하기 때문에 各社에서는 重要한 know-how로 取扱하고 있다.

重合溶液에서의 고무分離는 一般的으로 그림 5에서와 같이 熱水중에 重合溶液을 吸入하여 未反應 單量體와 溶媒를 蒸發시키고 同時에 高무를 粒狀의 溫水슬러리로 되는 所謂 말하는 凝固乾燥法이 使用되고 있다.

凝固乾燥法은 BR과 마찬가지로 分離와 乾燥를 同時에 行하는 直接乾燥法도 可能하다. Goodyear社는 IR의 파일롯트 플란트 開發에 있어서 drum drier를 應用하려고 하였으나 溶媒의 回收效率을 考慮하여 減壓室이 具備된 押出機型 乾燥機를 採擇하였었다⁶⁾. 工業化할 때 까지 이 方法이 開發되었는지 모르지만 直接乾燥法의 可能性을 나타내고 있다.

따라서 凝固乾燥法의 경우, 고무슬러리에서 脫水, 乾燥하는 方法은 SBR 및 BR의 경우와 마찬가지로 熱風乾燥機, 押出乾燥機 및 expansion乾燥機 등을 利用한 各種 乾燥工程이 使用될 수 있으나, IR은 分子量이 높고 Green強度가 SBR 또는 BR에 比하여 크고(天然고무에 比하여 낮으나 다른 合成고무에 比하여 크다) 고무와의 接着力이 強하기 때문에 乾燥工程은 SBR이나 BR에 比하여 困難하다. 例컨대 Anderson社의 expansion乾燥機는 스쿠루型 Squeezer에서 約 10%까지 脫水시켜 이 고무를 스쿠루押出機를 通하여 고무의 壓力과 溫度를 上昇시켜 小孔의 Nozzle을 通하여 고무를 乾燥하는 方法이 있으나 International Pacific Economy社(Anderson社는 이의 子會社임)의 特許¹⁷⁾에서는 이 乾燥機를 利用한 各種 고무의 乾燥條件이 나와 있다. 이에 의하면 IR은 SBR, BR에 比하여 높은 溫度, 壓力條件이 必要하다. 그림 7은 乳化重合 SBR 1,500(低溫重合), 1,000시리즈(高溫重合) 및 expansion乾燥機內의 溫度條件을 나타내었다. 여기에서 橫軸은 乾燥機內의 入口에서 放出될 때 까지의 滯留

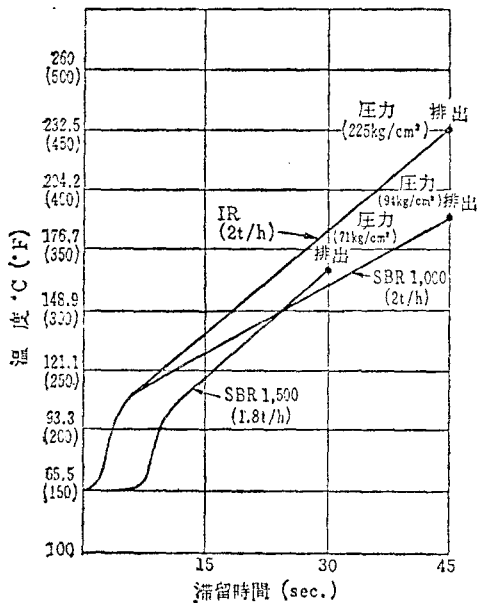


그림 7. IR과 SBR의 Expansion乾燥機에서의 條件比較

時間, 이 때의 乾燥 rate, 노즐部의 內部壓力을 標示하였는 바 IR은 高溫·高壓이 要함을 알 수 있다. 만약 IR이 SBR 1500系와 同一한 條件이라면, 노즐에서 나온 고무가 膨脹하여 內部的 水蒸氣는 계속 凝縮되어 乾燥가 不可能하게 된다. 이와 같이 IR은 고무自體의 性質에 의해 高溫으로 하지않으면 殘留觸媒인 티타늄에 의해 劣化되는 등 乾燥는 매우 힘들게 된다. 때문에 乾燥工程의 種類·選擇·設計는 乾燥能力, 作業上의 問題에 波及效果를 미친다.

2.4 廢水, 廢氣處理

廢水, 廢氣의 問題는 使用되는 溶媒등에 따라 이의 特性에 맞추어 處理施設을 갖추어야 한다. 特히 觸媒除去用 洗滌水는 觸媒成分인 遷移金屬이 BR보다 많기 때문에 特別한 處理를 要한다.

2.5 프로세스의 經濟性

SNAM法에 의한 BR 및 IR의 플란트建設費가 表7에서와 같이 計算되어 있다¹⁸⁾. IR의 建設費가 BR보다 多少 많이 드는데 이와 같은 理由는 觸媒設備, 重合器, 觸媒除去, 乾燥機 등이 高價인 것으로 思料된다.

한편 IR과 BR의 原單位는 다음 표 8¹⁹⁾와 같은 바, SNAM法은 IR의 觸媒原單位가 보다 低廉하다. 그러나 찌이글러觸媒의 경우는 反對로 IR이 BR보다 高價이다. 電力은 서로가 큰 差異가 있는데 아마도 IR은 高粘度이기 때문이라고 推定된다. 結論의으로 말하자면 製造코스트는 單量體의 코스트差, 및 施設費 등의 固定費의 差異에 따라 BR과 IR의 差異가 發生한다고 생각되며 무엇보다도 單量體의 價格如何에 따라 製造코스트가 左右된다.

表 7. BR과 IR의 플란트建設費 比較(SNAM法)

規模(톤/年)	BR(百萬¥)	IR(百萬¥)
15,000	1,620	—
20,000	—	2,016
30,000	2,268	2,484
60,000	3,780	4,176

表 8. IR과 BR의 原單位比較(IR톤當)

原單位	IR	BR
單量體 (100%基準)	이소프렌 1,030kg	부타디엔 1,025kg
觸媒와 藥品	1,010¥	1,360¥
溶媒	50kg	70kg
電力	90kW·hr	1,700kW·hr
스팀	6,600kg	4,900kg
冷却水	500m³	280m³
프로세스用水	20m³	16m³

結 論

溶液重合 프로세스로서 IR의 製造技術의 特徵을 論하였다. 프로세스의 綜合的 結論은 表 5를 參照하면 하나 하나 列學하지 않아도 理解할 것으로 思料된다. 世界的으로 IR의 工業的 生産을 始作한 會社는 아직 몇 個社에 지나지 않는다. 이같은 理由는 ① 天然고무의 價格이 安定勢에 있고, ② 高價인 原理로 부터 이 스프렌을 抽出하려면 比例的으로 높은 코스트가 따르며, ③ 아직도 低廉한 IR고무의 合成方法이 確立되어 있지 않기 때문이다. 그러나 最近의 文獻과 特許에 의하면 이들과 關聯된 內容을 많이 接할 수 있는 바 相當한 改良技術이 蓄積되었을 것으로 생각된다. 또한 將次天然고무의 安定價格이 무너지던 IR고무의 生産은 本格的으로 始作될 것이다.

參 考 文 獻

- 1) 關稅廳, 貿易統計年報(1973~1978年)
- 2) 崔 俊鐵, 고무學會誌, 13 (2) 133 (1978)
- 3) Chem. & Eng. News, May (17) 50 (1969)
- 4) 前田, 工業材料, 15 (4), 43 (1967)
- 5) R. E. Lynn, J.C. Healy, Chem. Eng. Progre-

- ss, 57 (5), 46 (1961)
- 6) C.T. Winchester, Ind. Eng. Chem., 51 (1), 19 (1939)
- 7) Shell, U.S. Patent 3,065,218 (Nov. 20 1962)
- 8) 山崎, 高分子의 合成, 121, 化學同人 (1961)
- 9) Goodrich-Gulf, U.S. Patent, 3,165,503 (Jan. 12, 1965)
- 10) W.M. Saltman, F.S. Farson, E. Schoenberg, Rubber and Plastics Age, 46 (5), 502 (1965)
- 11) Goodrich-Gulf, U.S. Patent 2,977,349 (Mar. 28, 1961)
- 12) M. Bruzzone, W. Marconi, S.Noë, Hydrocarbon Processing, 47 (11), 179 (1968)
- 13) E.F. Engel, J. Shafer, K.M. Kiepert, Rubber Age, 96 (3) 410 (1964)
- 14) Rubber Age, June 114 (1967)
- 15) CMC 發行. Cost and Price, 3, 365 (1977)
- 16) Phillips, U.S. Patent 3,223,693 (Dec. 14, 1965)
- 17) International Pacific Economy Corp., 日本特許 45-5513 (Feb. 24, 1970)

<p. 55에 이어서>

5. 結 論

商品化되고 있는 各種 프로세스用 配合加工劑의 化學的인 系統的 分類와 이들의 化學에 關하여 論하였다. 여기서의 主要因子는 配合劑와 고무와의 相溶性뿐만 아니라 效率性에 對한 것이다.

여러가지 프로세스用 配合加工劑의 흐름特性에 關한 評價資料는 天然고무와 니트릴고무에 添加하여 이들의 效果를 評價하였다. 틀의 性흐름을 行하는 동안 物理的 特性의 低下를 주지 않았다. 이것은 配合物의 過多 흐름 또는 다이스內에 엉겨 붙는 것을 防止할 수 있음은 물론, 作業性和 物理的 特性에 나쁜 影響을 끼치지 않고서도 生産性을 增加시켜 준다.

射出成形的 現場試驗에서는 脂肪酸의 칼슘鹽 配分劑가 含有된 폴리클로로프렌고무配合物을 使用하였다. 試驗結果에 의하면 脂肪酸 誘導體를 添加한 配合物은

射出時間이 짧았고 成形에 따른 問題點을 減少시켰다.

이러한 여러가지 資料들은 고무工業에서 널리 使用되는 複雜한 프로세스用 配合劑의 技術的인 理論을 紹介하였다.

同 資料는 어디까지나 實驗室的인 條件에서 行하였기 때문에 現場條件과는 多少 差異가 있다. 그러므로 各 工場에서는 自體의 條件에 맞도록 配合劑의 添加量을 調整·修正하는 것이 當然하다. 一般的으로, 實驗室에서 彈性體의 흐름 또는 加工性이 조금이라도 改善되어 現場에서 實施하면 이들의 效果는 더욱 增大되는 것이 普遍的이다.

6. 參 考 資 料

- W.H. Klingensmith, D. Brichzin & E. Bottcher, *Elastomerics*, 28 (1978)