UIT Report Vol.12, No.1, pp.117~120, 1981 연구논문집 제12권 제1집pp.117~120, 1981

SBR 제조에서 라텍스의 기계적 안정성에 미치는 전해질의 영향

김 재 성
공 업 화 학 과
(1980. 12. 8 접수)

〈요 약〉

SBR 제조시 라텍스의 응집으로 인한 장해가 많이 발생하기 때문에 라텍스의 기계적 안정성은 실제적으로 대단히 중요하다.

본 연구에서는 가장 좋은 기계적 안정성을 갖는 라텍스를 중합하는 데 필요한 전해질의 최적조건을 찾기 위해 수행된 사항들을 기술하였다.

단위체에 대해 0.35~0.45%의 인산칼륨을 전해질로 사용하는 것이 가장 효과적임을 알았다.

Influence of Electrolyte on the Mechanical Stability of the Letex in Manufacturing SBR

Kim, Jae Seong
Department of Industrial Chemistry
(Received December 8, 1980)

〈Abstract〉

The mechanical stability of a latex is very important from practical standpoint, since the formation of coagulum or floc during manufacture of SBR can prove quite troublesome.

The present study described work carried out in a search for the optimum conditions of electrolyte required for the polymerization of the latex which had the best mechanical stability.

The use of 0.35~0.45phm(parts per handred monomer) potassium phosphate has been satisfied with this purpose well.

I. 서 론

유화중합으로 제조되는 라텍스에 기계적인 外力이 加해지면 에멀젼상태로 있는 라텍스중의 중합체 입자가 응집되어 제조공정에 심각한 장해를 일으킨다.[1,2] 특히 중합반응기의 내부에 열교환장치가 설치되어 있는 경우는 강한 교반력에 의해 응집된 접착성이 큰 겐상태의 물질이 열교환 장치에 부착되어 열교환의 효율을 저하시키므로 공정이 불안정해지고 생산성이 저하되며, 또 제조된 라텍스를 펌프에 의해 다음 공정으로 이송하는 경우에도 강한 회전력 등의 기계적 힘에 의해 응집된 물질이 펌프를 막아버리는 장해가 발생한다. 이와 관련된 라텍스의 안정성을 기계적 안정성이라 하며, 이에 영향을 주는 인자로는 전해질이나 유화제의 종류와 농도, 라텍스 중의 고형분의 농도 등이 있으나 전해질의 영향이 가장 큰 것으로 알려져 있다.[1]

본 연구에서는 저온(5°C)에서 산화 환원 촉매계를 이용한 유화중합으로 SBR을 제조하는 경우에 전술한 장해를 최소로 할 목적으로 라텍스의 기계적 안정성에 미치는 전해질의 영향을 조사하였다.

유화중합 SBR 제조에서 전해질은 단위체가 미셀에 可溶化하는 것을 촉진시켜 중합반응속도를 빠르

게 하는 효과와 또 라텍스의 중합체 입자를 크게하여 표면장력을 약하게 함으로써 라텍스의 점도가 낮아지고 안정성이 좋아져서 라텍스의 응집을 방지시키는 효과를 갖는다.[1,4] 그러나 과량의 전해질은 반응말기에 라텍스 입자들을 응집시켜 반응의 부당한 지연을 초래하는 반면 전해질의 양이 불충분하면 겔化가 촉진되므로, C. F. Fryling 등[3]은 중합반응속도를 빠르게 하면서 라텍스가 응집되지 않는 조건을 만족하는 전해질의 농도를 0.05~0.50phm 이라고 보고하고 있다.

이러한 목적으로 쓰이는 전해질로는 인산칼륨, 염화칼슘 및 인산나트륨 등이 있으나 인산칼륨과 염화칼륨이 가장 일반적으로 사용되므로, 인산칼륨과 염화칼슘의 농도를 각각 0.05~0.55phm의 범위내에서 여러가지로 변화시키면서 라텍스를 중합하여 S. H. Maron 등[5]에 의한 라텍스의 기계적 안정성 측정방법으로 이들 라텍스의 안정성을 측정하고 가장 우수한 기계적 안정성을 갖는 라텍스를 응고하여 만든 SBR의 품질이 IISRP(Intenational Institute of Synthetic Rubber Producers' Inc.)의 규격내에 드는지를 확인하였다.

Ⅱ. 실 험

1. 라텍스의 중합

중합반응에 적용한 기본적인 중합처방(polymerization recipe)은 흔히 채택되고 있는 sulfoxylate 계로 Table. 1에 이를 나타내었다.[1]

Table. 1의 중합처방에서 전해질로서 인산칼륨과 염화칼륨을 각각 0.05, 0.15, 0.25, 0.35, 0.45 및 0.55phm으로 변화시킨 12종류의 라텍스를 5°C에서 중합하였다. 중합반응 개시후 일정시간마다 라텍스의 전고형분을 측정하여 전화율이 60%에 도달했을 때에 0.11phm의 Sodium dithiocarbamate, 0.015phm의 Sodium sulfide 및 0.015phm의 sodium nitrite의 3% 수용액을 가하여 중합반응을 정지시켰다.

중합반응이 끝난 라텍스중에 남아 있는 미반응단위체(부타디엔과 스타이렌)를 진공 수증기증류하여 제거한 후 라텍스의 기계적 안정성을 측정하였다.

2. 라텍스의 기계적 안정성의 측정

기계적 안정성의 측정방법으로는 라텍스를 고속

Table. 1. Standard polymerigation recipe of SBR at 5°C

Ingredient	phm
Butadiene	72
Styrene	28
Potassium soap of disproportionated rosin acids	2.37
Sodium soap of fatty acids	2.25
Electrolyte	Variable
Tamol N*	0.15
Sodium formaldelyde sulfoxylate	0.04
Ferrous sulfate	0.01
Sodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid	0.025
tert-Dodecyl mercaptan	0.16
p-Menthane hydroperoxide	0.06
water	190

* Sodium salt of condensation product of formaldehyde and β-naphthalene sulfonic acid, added as antiflocculating agent; Present trade name, Tamol N(Rohm & Hass Co.).

(10,000rpm 이상)으로 교반시켜 생성되는 응고물의 양을 측정하는 방법과 밀폐된 병에 라텍스를 반쯤 채우고 수일간 Shaking하는 방법 및 S.H. Maron 등에 의한 방법이 알려져 있다.[2,5]

일반적으로 합성고무 라텍스는 천연고무 라텍스보다 안정성이 우수하기 때문에 처음 두가지의 방법은 천연고무 라텍스에 잘 적용되고 마지막의 방법이 라텍스에 보다 강한 外力을 주므로 합성고무 라텍스의 안정성 측정에 적합하다.[5,6]

Maron의 방법은 일정한 속도로 회전하는 금속원판과 플러에틸렌의 판 사이로 라텍스가 흘어가서 금속원판에 걸어준 힘에 의해 전단력을 받아 생성되는 응고물의 양을 라텍스의 전고형물에 대한 백분율로 나타내는 것으로 이 값이 클수록 기계적 안정성이 나쁘다.

본 실험에서는 1,000rpm으로 회전하는 금속원판에 25kg의 하중을 걸고 라텍스를 50g 씩 취하여 5분간 실험하였다. 생성된 응고물은 100메쉬 체로 분리하여 증류수로 세척한 후 강제통풍형 건조기에서 80°C로 40분간 건조시켜 칭량하였다.

S. H. Maron 등은 이 실험결과의 재현성을 5% 이내라고 보고하고 있으므로[5] 본 실험에서도 측정의 정도를 5% 이내로 하였다.

Table. 2. Effect of electrolyte on mechamical stability of SBR latices

Electrolyte, phm	Potassium phosphate						Potassium chloride					
	0.05	0.15	0.25	0.35	0.45	0.55	0.05	0.15	0.25	0.35	0.45	0.55
Time to 60% Conv. (hr)	8.4	7.0	6.8	6.7	6.7	6.7	8.0	6.8	6.7	6.6	6.8	7.2
Total Solid Content (%)	22.4	21.8	22.0	22.7	22.5	23.5	21.7	22.3	23.2	23.7	22.8	23.2
Weight of coagulum (g)	1.06	0.80	0.65	0.59	0.60	0.73	1.22	0.99	0.73	0.71	0.82	0.97
% solid coagulated (%)	9.5	7.3	5.9	5.2	5.3	6.2	11.2	8.9	6.3	6.0	7.2	8.4

3. SBR의 물리적 성질의 측정

앞의 실험을 통해 가장 우수한 전해질과 그 사용량을 찾아낸 후 이러한 중합처방으로 만들어진 SBR 제품이 품질상으로 문제가 없는지를 확인하기 위해 실험하였다. 예열전 상태의 라텍스에 3% 소금수용액과 0.2%의 황산수용액을 넣고 교반시켜 라텍스 중의 고무분을 응고시켜 분리하고 세척, 탈수후 강제통풍형 건조기에서 85°C로 한시간동안 건조하여 수분을 제거하여 얻은 SBR을 물리적 성질의 측정에 사용하였다. 이 실험에서는 SBR 중에서 사용량이 가장 많은 SBR 1502(IISRP No.)를 만들어 이것의 물리적 성질을 한국합성고무공업(주)의 제품분석실에서 측정하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

중합반응시간 및 라텍스의 기계적 안정성 측정결과를 Table.2에 나타내었다.

인산칼륨의 경우나 염화칼륨의 경우 모두 전해질의 농도가 증가함에따라 라텍스의 기계적 안정성이 좋아지다가 다시 나빠졌다. 이것은 전해질이 기계적 안정성에 미치는 영향이 저농도에서는 라텍스의 입자크기를 증대시켜 유동성을 좋게하는 것이 지배적인데 비해, 농도가 증가함에 따라 라텍스 입자간의 반발력을 저하시켜 응집이 일어나게 하는 효과가 점차로 커지기 때문인 것으로 생각된다.

인산칼륨은 염화칼륨보다 기계적 안정성이 우수하고 또 전해질의 농도변화에 대해 안정성의 변화가 적었다. 이는 인산칼륨이 염화칼륨보다 라텍스의 에멀젼계를 안정하게 해주는 pH의 완충용량이 크기 때문인 것으로 사료된다.

전고형분이 라텍스의 기계적 안정성에 영향을 미치지만, 이 실험에 사용된 라텍스 시료들간의 전고형분은 차이가 별로 없으므로 고려하지 않았다.

Table. 2에서 보는 바와같이 라텍스의 기계적 안정이 가장 우수한 경우는 0.35~0.40phm의 인산칼륨을 전해질로 사용했을 때이므로, 0.40phm의 인산칼륨을 포함하는 Table.1의 중합처방에 따라 SBR을 제조하여 물리적 성질을 측정해 본 결과 (Table.3) IISRP의 규격내에 들었으며 품질상의 문제가 없음을 알 수 있었다.

Table. 3. Effect of electrolyte on poperties of SBR 1502

Properties	Measured	Spec. limits*
Volatile matter (%)	0.10	0~0.75
Ash (%)	0.72	0~1.50
Organic acid (%)	5.90	4.75~7.00
Soap (%)	0.15	0~0.50
Bound Styrene (%)	23.6	22.5~24.5
Raw Viscosity (ML_{1+4})	51.5	46.0~58.0
Comp. Viscosity (ML_{1+4})	75.0	84.0 or below
Tensile (kg/cm^2)	285	250 or over
Elougation (%)	420	350 or over
300% modulus (kg/cm^2)		
25′	160	139~179
35′	182	167~207
50′	205	182~222

* Specifications of IISRP

Ⅲ. 결 론

실험결과에 의하면 0.35~0.45phm의 인산칼륨

을 전해질로 사용하는 것이 좋다는 것을 알 수 있다. 이 결과를 SBR의 실제 제조공정에 적용할 수 있다고 생각되나 전해질외에도 라텍스의 기계적 안정에 영향을 주는 유화제 등의 인자에 대해서도 충분한 연구가 이뤄져야 될 것이며, 염화칼륨과 인산칼륨의 선택은 경제적인 측면을 고려하여 결정함이 좋을 것이다.

참 고 문 헌

1. G. S. Whitby, C. C. Davis and R. F. Dunbrook, Synthetic Rubber, John Wiley, New York, 214~217, 279~280, 651(1954)
2. エマルション ラテクス ハンドブック 編集委員會, エマルション ラテクス ハンドブック, 大成社, 15~50(1975)
3. C. F. Fryling and W. M. St. John, Ind. Eng. Chem. **42**, 2164~2170(1950)
4. 貞政忠利, ゴムの合成, 幸書房, 276~277(1969)
5. S. H. Maron and I. N. Ulevitch, Anal. Chem., **25** 1087(1953)
6. Crude Rubber Committee, Division of Rubber Chemistry, Rubber Chem. Technal., **14**, 299(1941)