

Pyrolysis-Gas Chromatography를 이용한 가황 고무의 열분석에 관한연구(I) (NR, BR 및 SBR의 가황체)

허동섭 · 김종석 · 김경자 · 안병국 · 서수교 · 한옥경

國立工業試驗院 高分子化學科
(1987年 1月 20日 接受)

Study on Analysis of Vulcanized Rubber by Pyrolysis-Gas Chromatography(I) (Vulcanizates of NR BR and SBR)

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

Polymer Chem. Div., National Industrial Research Institute

(Received on June 20, 1987)

ABSTRACT

A coil pyrolyzer and processor-controlled gas chromatograph were used for analysis of rubber for compounding ratio of the single and blend rubber vulcanizates.

Variables such as sample size, pyrolysis temperature, time allowed for pyrolysis, the column packing material, its length and programmable temperature for gas chromatography were examined to obtain optimum condition for application to NR, BR and SBR blends.

By application fixed conditions, three kinds of standard curves were finally obtained from thirty samples of blend vulcanizates which were prepared in the pilot plant, NIRI.

It is possible to determine rubber composition and their ratio in NR, BR and SBR products by pyrolysis.

1. 서 론

고분자 물질을 진공 상태나 불활성가스 분위기

기에서 가열하여 분해시키면 여러개의 분자조각 (fragment) 이 생성되는데 이 열분해 생성물을 가스 크로마토그래프(Gas-Chromatograph.GC)

에 의하여 분리 확인하는 분석법을 열분해 가스 크로마토그래프법¹⁾ (Pyrolysis-Gas Chromatography, PGC) 이라 한다.

1952년 James와 Martin²⁾에 의해 처음으로 GC 법의 기초 연구가 이루어진 후 Davison³⁾은 2년 뒤에 고분자 물질의 열분해 생성물을 냉각된 트랩으로 포집하고 GC를 이용하여 최초로 파이로그래를 얻어내는데 성공하였다.

PGC분석 장치는 1960년대부터 활발하게 발달하기 시작하였고 근래에 이용되는 열분해 장치로는 전기로 형, 필라멘트 형, 고주파 유도 가열형(Curie-Point type), 레이저 가열형 등으로 다양해졌으며 GC는 처음 개발될 때 보다 분리관과 검출기가 발달되어 분리 효율이 크게 향상되었다.

최근에 PGC분석법은 고분자 공업 분야에서 고분자 물질의 조성 분석은 물론 가교도와 결정화도, 공중합체의 연쇄 분포도 등을 확인하는 외에 PGC-IR, PGC-MS로 공업적인 분야는 물론 지질학, 범죄 과학, 생화학, 의학에도 응용되고 있다.

실제의 고무제품은 각각의 특성을 지니고 있는 원료고무를 적당히 블랜드시켜 제조하므로써 단독 고무만을 사용했을 때보다 단점이 보완되어 좋은 효과⁵⁾를 기대할 수 있으므로 블랜드 제품이 많이 이용되고 있다.

본 실험에서는 재현성이 우수하다는 필라멘트 형 열분해 장치⁴⁾와 불꽃 이온화 검출기(FID)를 장착한 PGC로 NR, BR, SBR 블랜드 가황체를 분석하여 원료고무의 조성 성분과 그 블랜드비를 정량하는 분석방법의 최적조건을 확립시키고자 한다.

2. 실험

2.1. GC용 표준 시약 및 재료

2.1.1. GC용 분리관 충전물

분리 고정상... 25% Silicone DC-200 (Hewlett. Packard)

고체 지지체... Chromosorb W (80/100 mesh)

2.1.2. GC용 표준 시약

디펜텐(Dp)...(Tokyo Kasei)

4-비닐-1-시클로 헥센(4-VCH)...(Tokyo Kasei)

스티렌(St)...(Tokyo Kasei)

2.1.3. 원료 고무

NR... SMR 20, 말레이시아.산

BR-01 및 SBR-1502... 금호석유화학(주) 제품(BR은 Cis 함량 97%, SBR은 스티렌 함량 23.5%)

2.1.4. 고무 배합제

카아본 블랙 HAF... 럭키소재(주) 제품

스테아르산... 친광유지(주) 제품, 공업용 1호 산화아연...한일화학공업(주) 제품, 공업용1호 황... 신도화학제품, 고무용

CBS (N-Cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfenamide)... 동양화학공업(주) 제품

프로세스 오일... 미창석유공업(주) 제품, 나프텐계.

2.2. 실험 장치 및 시료 제작

2.2.1. 가황도 측정기

레오메타(Rheometer)... Monsanto Co. model 100, 미가황 고무의 최적 가황시간을 측정하는데 사용

2.2.2. 열분해 장치 및 GC

열분해 장치(Pyrolyser)... Chemical Data Systems Inc, Model Pyroprobe 150,

GC... Hewlett Packard Co. Model 5840A

2.2.3. 시료 제작

로울러(지름 203mm, 길이 406mm, 회전비 1:1.25)를 사용하여 Table 1.과 같이 배합하고 KS M 6515, KS M 6517 및 ASTM D 31.84를 참고로 내림 작업과 혼련 작업을 끝낸 후 레오메타(165°C)에서 최적 가황 시간을 측정하여 전기 가열식 프레스에서 시험편(1mm×20mm×20mm)을 가황하였다.

2.3. 열분석 조건

제작된 시험편에서 시료 1.5~2.0mg을 채취

Table 1. Standard recipes of NR, BR and SBR
unit; PHR.

Elastomer Ingredients	NR	BR	SBR
Rubber (*)	100	100	100
Zinc Oxide	5	3	3
Stearic acid	2	2	1
HAF, Carbon black	35	60	35
Sulfur	2.25	1.5	1.75
CBS, Accelerator	0.7	0.9	1
Process oil(N)	-	15	-

(*) Blend ratio of rubber.

NR/BR ;0/100, 10/90, 20/80, 30/70, 40/60,
50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10,
100/0.

SBR/BR;0/100, 10/90, 20/80, 30/70, 40/60,
50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10,
100/0.

NR/SBR;0/100, 10/90, 20/80, 30/70, 40/60,
50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10,
100/0.

하여 석영 튜브에 넣은 후 이를 파이로프로브 중의 백금 필라멘트 부위에 삽입시켜 열분해 하였다.

Table 2.에 명시된 열분석 조건은 그동안 여러 종류의 고분자 물질을 확인하는데에 이용된 바 있는 PGC 분석 조건⁶⁾을 참고한 것으로

2.2.3에서 제작한 표준 시료를 예비 실험한 결과 NR, BR, SBR 블랜드 가황체에 가장 적합한 조건으로 밝혀졌다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열분석 조건

열분석 조건은 시료의 성질과 사용되는 열분해 장치의 특성에 따라 적합하게 선정되어야 하는데, 본 실험에서는 다음과 같은 방법으로 중요한 몇가지의 PGC 조건을 정하였다.

3.1.1. NR, BR, SBR 열분해 생성물 중의 키이피이크 선정 방법

NR, BR, SBR 블랜드 고무 가황체를 열분해하여 정량할 때 각 단독 고무를 대표하는 분해 생성물을 선정해 놓아야 그들의 함량을 비교하여 가황체 중의 블랜드 비를 계산할 수 있다.

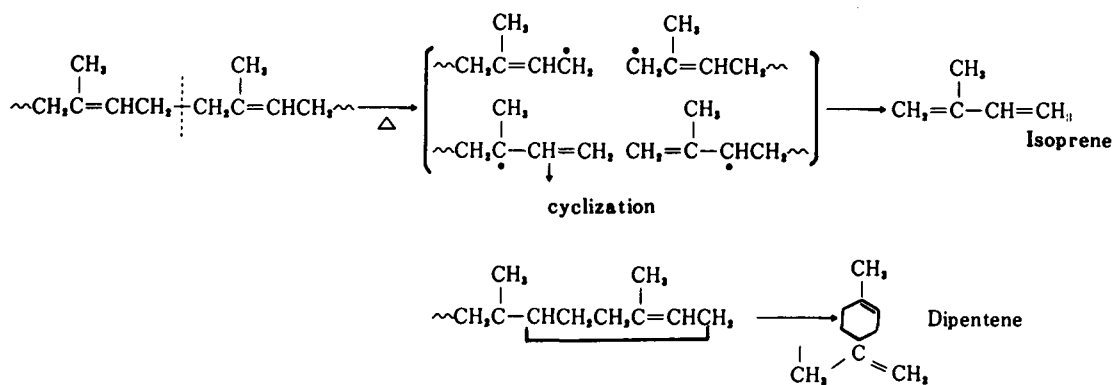
NR, BR, SBR의 열분해 과정⁷⁾은 다음과 같다.

Scheme 1~3을 통하여 NR은 이소프렌(Ip)과 디펜텐(Dp), BR은 부타디엔(BD)과 4-비닐-1-시클로헥센(4-VCH), SBR은 스티렌(St)과 BD, 4-VCH 등으로 분해됨을 알 수 있었으며, 그들은 Fig.1에서 실제로 확인되었다.

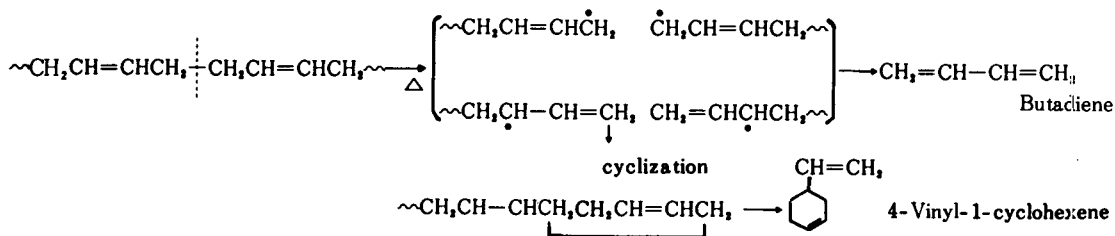
위의 주요 열분해물에 대한 생성물을 서로 비교하기 위하여 Fig.1에서 각 피이크의 면적 백

Table 2. Pyrolysis-gas chromatographic conditions.

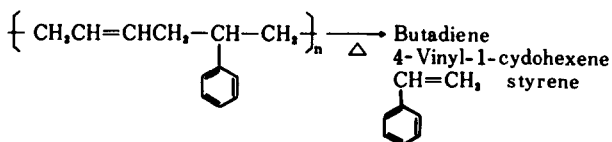
• Column	• Stainless steel column(3.2mmφ × 3m length).
• Packing material	• 25% Silicone DC-200 on Chromosorb W(80/100mesh)
• Column temp. programming	• 100~140°C. (10°C/min.)
• Carrier gas	• 140°C (14min. holding)
• Detector	• Helium (25ml/min.)
• Temp., Injection port	• Flame ionization detector (FID); temp. (220°C), air (30ml/min.), hydrogen (15ml/min.)
• Pyrolyser	• 200°C
• Temp., Interface	• Filament type (coil probe)
• Pyrolysis	• 200°C
• Sample weight	• 600°C (10sec including heating rate, 0.5°C/msec)
	• 1.5~2.0mg



Scheme 1. Pyrolysis of polyisoprene



Scheme 2. Pyrolysis of polybutadiene



Scheme 3. Pyrolysis of butadiene-styrene copolymer

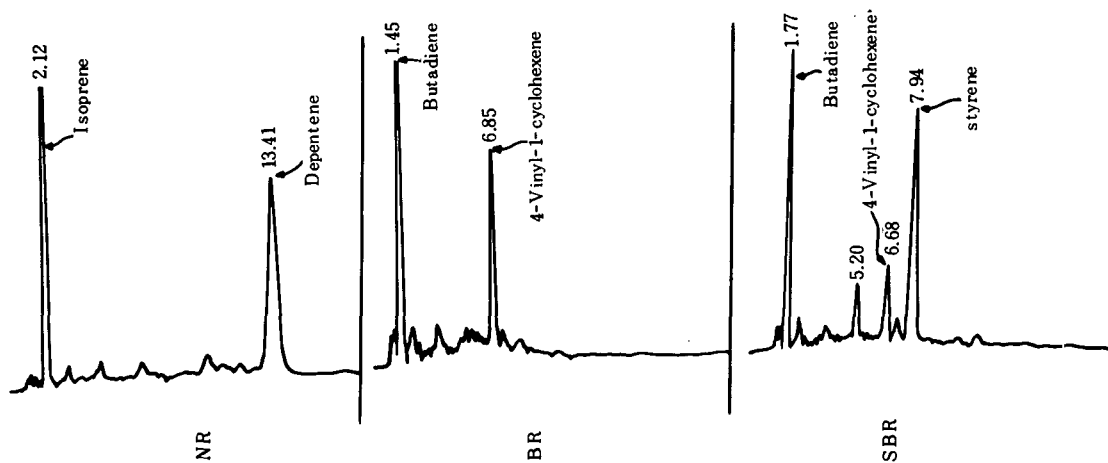


Fig. 1. Pyrograms of NR, BR, and SBR

Table 3. Relative peak area of each characteristic peak in pyrograms (Fig. 1) for NR, BR and SBR

(Unit : %)

Pyrolyzed products	BD.	Ip.	4-VCH.	St.	Dp.
Retention time(min.)	1.45 or 1.77	2.12	6.05 or 6.68	7.94	13.31
NR	0.6	28.2	(0.5)	(1.0)	29.4
BR	30.0	(3.7)	15.7	2.1	(0.2)
SBR	17.3	(3.0)	7.7	21.7	(0.8)

() : The unknown peak having the same retention time.

수량이 많고 다른 고무의 열분해물과 중첩되지 않는 것으로 각 고무를 특징짓기에 적합한 피이크는 NR의 Dp, BR의 4-VCH, SBR의 St임을 알 수 있으며, 이들은 모두 GC용 표준 시약을 확인되었다(Fig. 2).

3.1.2. 열분해 온도 결정

Fig. 3에 고무의 열분해 온도를 550°C에서 750°C까지 변화시키면서 NR, BR, SBR의 분해 생성물을 나타내었다. 600°C에서 Dp과 4-VCH이 최대치를 나타내었고 SBR의 St도 비교적 높은 생성율을 나타냈다.

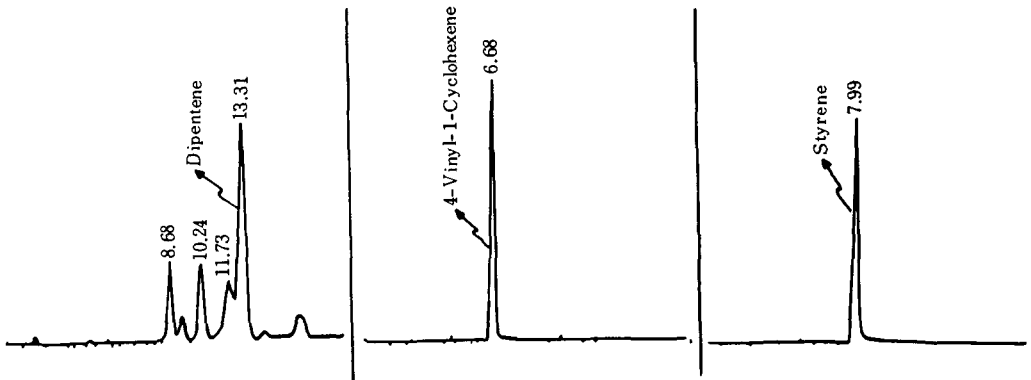


Fig. 2. Chromatograms of each standard reagents

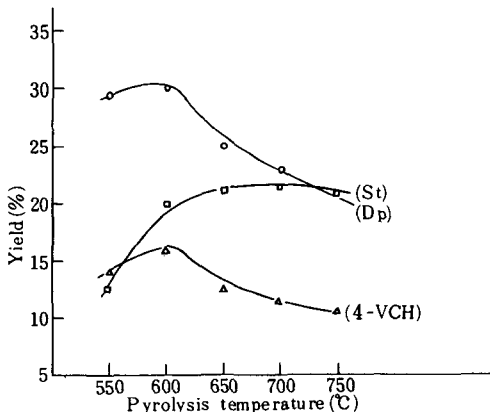


Fig. 3. Pyrolysis products of NR, BR and SBR as a function of pyrolysis temperature

분율을 Table 3.에 나타내었다.

Table 3.의 열분해 생성물 중에서 비교적 생

3.1.3. GC용 분리관의 제작

열분해물의 분리에 적합한 충전물을 선택하기 위하여 Silicone DC 200과 Apiezon grease L, Porapak Q 등을 비교 실험한 결과, Silicone DC 200이 저비점 피이크에서 고비점 피이크까지 고무 분리시켰다. 이는 NR, BR, SBR 열분해물이 탄화수소를 주체로 하는 비극성물질⁸⁾이기 때문에 비극성용 시료에 사용되는 Silicone DC 200이 가장 적합했다고 생각된다.

분리관 충전은 회전 증발기를 이용하여 클로로포름에 녹인 Silicone DC-200과 Chromosorb W (80/100 mesh)를 감압 증발시키고 진공 오븐에 다시 넣어 완전히 건조시킨 후 진동기를 사용하여 관에 충전시켰다. 충전된 분리관은 사용하기 전에 GC 오븐에 걸어 검출기 연결부분을 차단시키고 이동 가스(20ml/min.)만 흘려 주

어 일단 공기를 뽑아 낸 후 오븐 온도를 100℃로 하여 30분 정도 두었다가, 본 실험의 최고 사용 온도인 140℃ 보다 20℃ 높은 160℃에서 24시간 이동 가스(10ml/min.)를 흘려 주어 전처리하였다.

분리관의 길이는 스테인레스 스틸 관(안지름 3.2mm)을 2m, 3m, 4m로 준비하여 각각 충전시킨 후, 비교 실험한 결과, 3m 분리관(분석 소요시간, 18min)이 가장 양호한 파이로그래를 나타내었다.

3.2. NR, BR, SBR 블랜드 가황체의 조성 분석법

이상과 같은 최적 분석 조건하에서 파이로그래를 얻어낸 후, 검량선을 작도하는 방법과, 실제로 그 검량선을 이용하여 블랜드물의 성분과

Table 4. Formula of peak area ratio for the blend systems.

Blend system	Peak area ratio formula	Area ratio
NR/BR	area of D _p /area of D _p +4-VCH	R _{D_p-1}
SBR/BR	area of St/area of St+4-VCH	R _{St}
NR/SBR	area of D _p /area of D _p +St	R _{D_p-2}

비를 알아내는 분석 방법은 다음과 같다.

3.2.1. 표준 검량선 작도

30종의 NR, BR, SBR의 단독 및 블랜드 표준 시료를 2.2.3에 따라 가황 제작후 Table 1.에 명시된 조건대로 각각 열분해시켜 얻은 대표적인 몇 가지의 파이로그래를 Fig.4~6과 같다.

Fig.4~6에서 각 키이 피이크에 대한 면적비를 Table 4.의 식에 대입하여 구한 후 이 값을

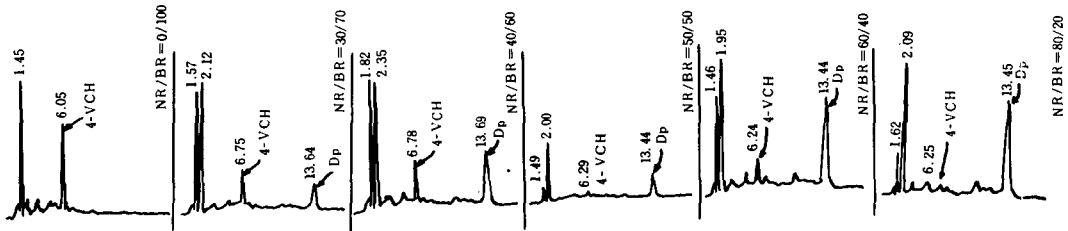


Fig. 4. Pyrograms for the various blends of NR/BR system.

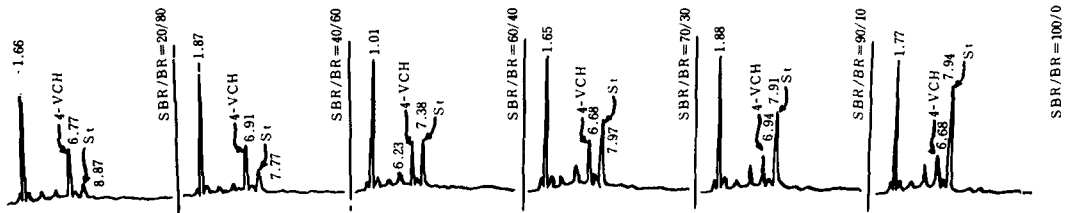


Fig. 5. Pyrograms for the various of SBR/BR system

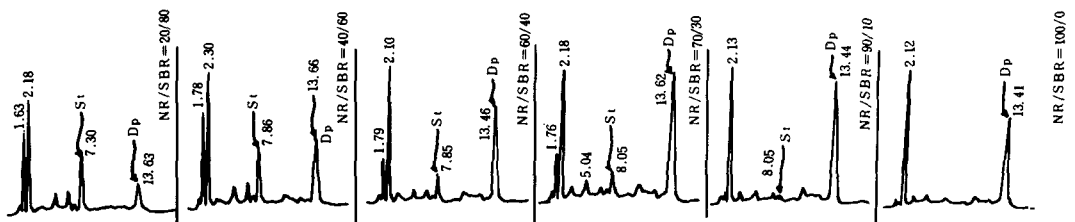


Fig. 6. Pyrograms for the various blends of NR/SBR system

검량선의 종축으로 하고 블랜드 조성 비를 횡축으로 하여 NR/BR, SBR/BR, NR/SBR로 구분된 3종의 표준 검량선은 Fig. 7~9와 같다.

3.2.2. 검량선을 이용한 2성분 및 3성분계 블랜드 가황체의 조성 확인법

조성 미지의 2성분계 블랜드 가황체를 열분해하여 작성된 파이로그래프에서 주요 키이 피이크를 통하여 NR/BR, SBR/BR, NR/SBR 중에서 가장 적합한 블랜드 시스템을 가려 낼 수 있고 사용된 블랜드 고무의 성분이 파악된다. 다음에 그 조성비는 Table 4.에 따라 구한 값을 각 표준 검량선의 종축에 대입한 후 횡축으로 내려 보아 알 수 있다.

또 2성분계 표준검량선을 이용하여 3 성분계

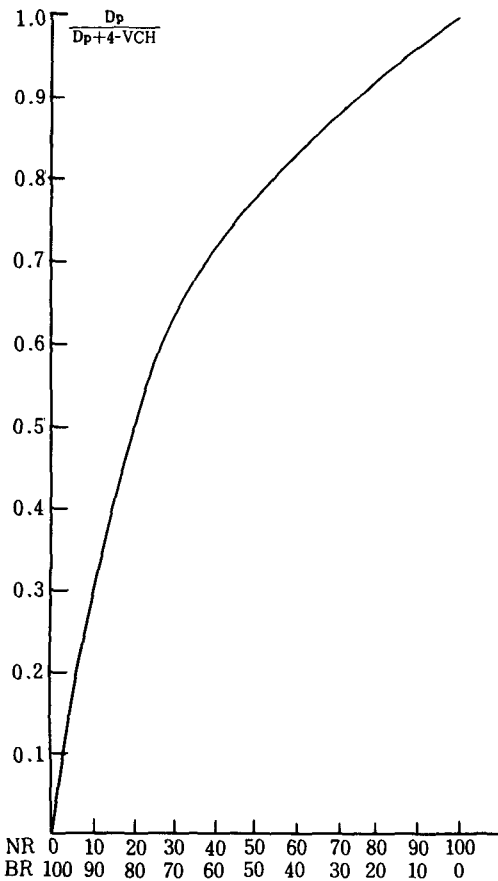


Fig. 7. Calibration curve for the various blends of NR/BR system

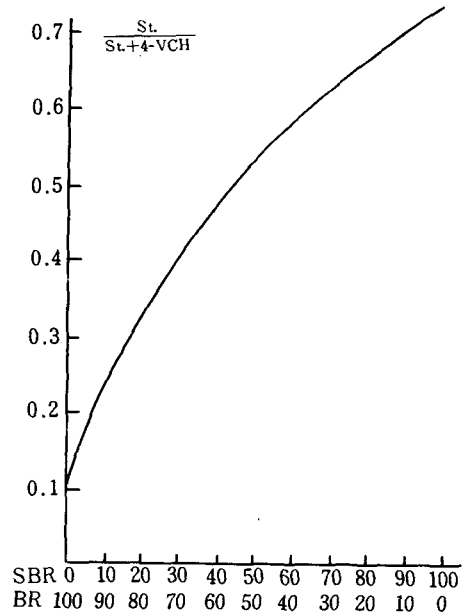


Fig. 8. Calibration curve for the various blends of SBR/BR system

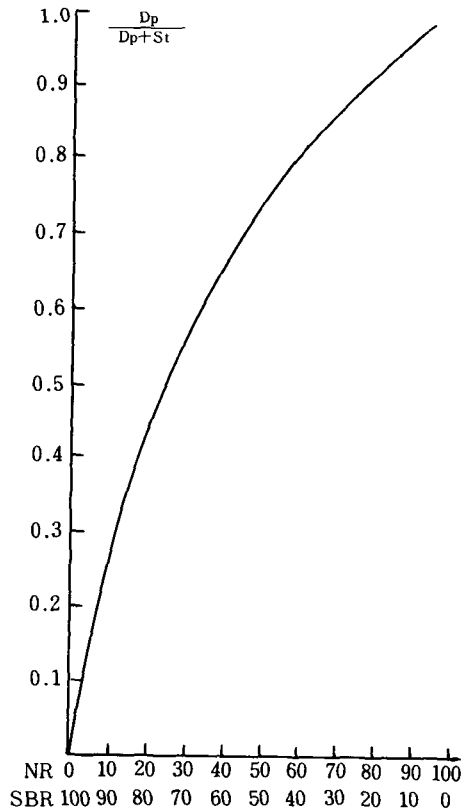


Fig. 9. Calibration curve for the various blends of NR/SBR system

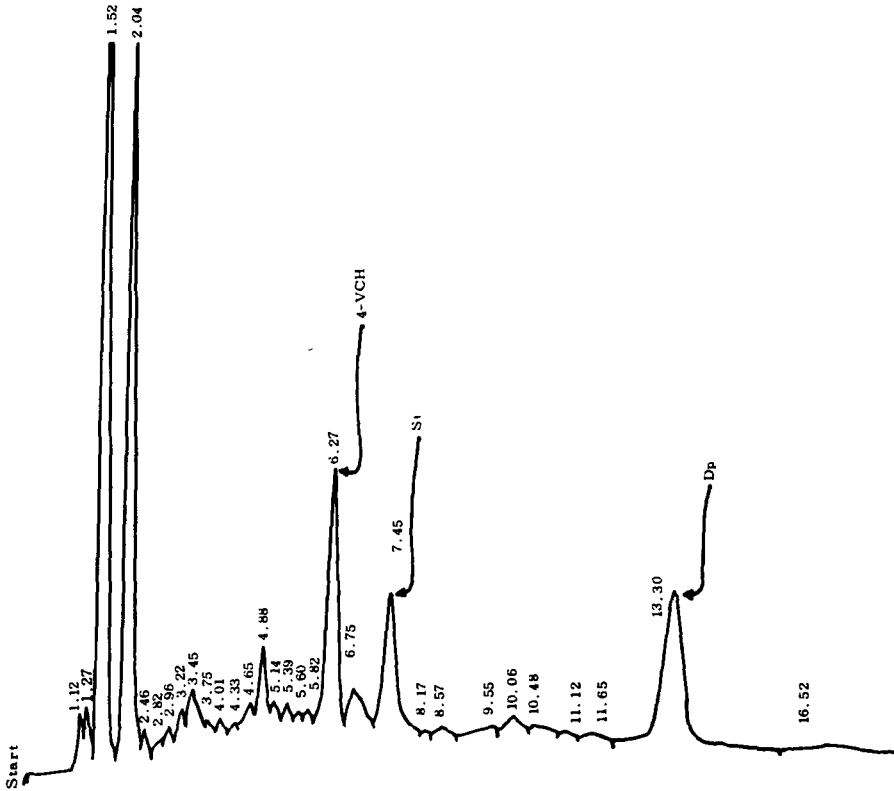


Fig. 10. Pyrogram for ternary blend vulcanizate of NR/SBR/BR (20/30/50) system

블랜드비를 확인할 수도 있다. 실예를 들어 NR/SBR/BR 블랜드 고무를 20/30/50으로 배합한 후 분석하였을 때 3.2.1에서 작성한 표준 검량선으로써 그 배합비가 어느 정도로 확인되는지 조사하였다.

위의 3성분계의 시료를 열분석한 피로그래를 Fig. 10에 나타내었다. 주요 키이피이크(4-VCH, St, Dp)를 확인하고 각각의 면적값을 Table 4.의 식에 대입하여 $R_{st}=0.49$ 와 $R_{Dp-2}=0.64$ 를 SBR/BR와 NR/SBR에 대한 각각의 면적 비로 구하였다. 이 값을 Fig. 8과 Fig. 9의 표준 검량선에서 각각 SBR/BR=40/60, NR/SBR=40/60의 시스템으로 밝혀졌으며 다음과 같은 비례 계산식을 통하여 3성분계에 대한 블랜드비로 나타낼 수 있다.

$$\begin{array}{rcc} \text{NR} & : & \text{SBR} : \text{BR} \\ 40 & : & 60 \\ & & | \\ & & 40 : 60 \end{array}$$

$$\frac{40 \times 40 : 60 \times 40 : 60 \times 60}{21\% : 32\% : 47\%}$$

결국 2성분계 블랜드 비 2개를 조합시켜서 3성분계 블랜드물을 정량하였는데 이와 같은 방법으로 수 차례에 걸쳐 실험한 결과, 최대 $\pm 5\%$ 의 오차 범위내에서 재현성이 좋았다. 오차가 생기는 큰 이유 중의 하나는 계산법에 이용되는 각 단독 고무의 키이 피이크 성분이 다른 종류의 고무에도 조금씩 함유되어 나타나기 때문이라 생각된다⁹⁾.

4. 결 론

PGC를 이용하여 NR, BR, SBR 블랜드 가황체의 분석 방법을 연구한 결과 NR, BR, SBR에 적합한 몇가지 중요한 분석조건은 다음과 같다.

1) NR, BR, SBR의 열분해 온도는 600°C가 가장 적합하다.

2) GC용 분리관 충전물은 NR, BR, SBR과 같은 비극성 디엔계 고무에 Silicone DC-200이 가장 적합하다.

3) 분리관은 3m의 길이가 한 시료당, 분석 소요시간 18분으로 적당하다. 이동 가스의 유속은 25ml/min로 흘려주었다.

4) NR/BR, SBR/BR, NR/SBR의 표준 검량선 작도에 이용한 각 고무의 키이 피이크는 NR의 디펜텐, BR의 4-비닐-1-시클로헥센, SBR의 스티렌으로 하였다.

5) PGC분석법을 이용하여 NR, BR, SBR계 블랜드 고무 가황체에 대한 고무의 성분과 조성비를 확인하고자 할 때 이 표준 검량선들이 이용될 수 있다.

참 고 문 헌

1. 武内次夫 拓植新 “高分子 熱分解 Gas-Ch-

romatography”, (株)化學同人, 京都, 日本 (1979), pp. 1~7

2. A. T. James, and A. J. P. Martin, *Analyst*, 77, 915 (1952)

3. W. H. T. Davison, S. Slanly and A. W. Wragg, *Chem. Ind*, 1356 (1954), C. A, 49, 3736h (1955)

4. J. Q. Walker, *Chromatographia*, 5, 547 (1972)

5. D. C. Blackley, “Synthetic Rubbers Their chemistry and Technology, Applied Science Publisher. (1964), p.93~196

6. 平柳滋敏, 佐藤峰雄, 原川都弘, *日ゴム協誌*, 55, 112 (1982)

7. *Polymer letters*, 10, 41 (1972)

8. S. L. Madorsky, “Thermal Degradation of Organic Polymers” Interscience Publishers, New York, (1964) p. 172~242

9. 杉本正三, 山本慧介, *日ゴム協誌*, 45, 299 (1972)

비고: 본 研究論文은 國立工業試驗院 研究보고 Vol.35(1985)에 既發表된 것임을 알립니다.