

SBR 고무에 대한 석유수지 유변특성 및 기계적 물성 응용실험

성의경·황운성

1. 서 론

석유수지는 제조 기술과 사용 기술이 이미 잘 알려져 있어 관련업체에 종사하시는 분이라면 개괄적인 이해가 어느 정도 되어 있으리라 생각되지만, 다시 한번 전반적인 내용을 정리하고 확인하는 의미에서, 먼저 원료 및 생산 공정, 용도, 특성등 제품의 개요를 기술해 본다.

석유수지는 납사 분해과정에서 생성되는 유분을 이용하여 합성되는 저분자량의 열가소성 탄화수소 수지로서, 원료 및 생산 공정에 따라 C₅, C₉, C₅/C₉, DCPD계 석유수지로 분류된다. 또한 제품의 고급화 내지는 특수용도의 필요 물성을 위해 원료유 중 특정 성분만을 추출 사용하거나, 합성된 각 수지들을 수소첨가 반응을 시켜 색상 또는 사용 폴리머들과의 상용성을 개량시킨 백색의 수지들은 water white 석유수지로 별도 분류하기도 한다.

각 종류별로 그 특성을 살펴보자면 다음과 같다.

C₅계 석유수지는 isoprene, 1,3-pentadiene, cyclopentadiene 등을 포함하는 C₅, C₆ 유분의 paraffines, olefines, diolefines 혼합물을 원료로 사용해서 friedel-crafts 촉매로써 중합시킨다. 수지 제조의 기본 기술은 각사들이 유사하지만, 원료유의 정제기술, 중합시의 공단량체 사용기술 및 중합 후의 modifying 기술이 핵심 기술로서 이에 의해 서로 다른 제품 등급들을 갖는다. 수지의 특징으로는 색상이 밝고 방향족계에서부터 파라핀계 용제까지에도 잘 녹는 우수한

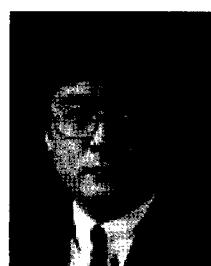
용제 용해성을 들 수 있다. 주요 용도로는 도로용 페인트, 점·접착제 및 타이어/튜브 등이며 수요는 C₉계 수지와 달리 꾸준한 증가세에 있다.

C₉계 석유수지는 styrene, α -methylstyrene, vinyltoluene, indene을 주성분으로 하는 올레핀류와 alkylbenzene류들의 혼합물을 원료로 사용, friedel-crafts 촉매를 사용하여 중합시킨다. 각 공정이 모두 중요하지만 특히 원료 정제 기술에 의해 제품의 품질이 크게 영향을 받는다. 수지의 특징은 원료 조성변화와 중합조건 변화로 C₉계 석유수지와 달리 다양한 연화점의 수지 제조가 가능한 점이다. 주요 용도로는 고무,



성의경

1981 경북대 고분자 공학과 졸
1983 코오롱 유화(주) 입사
1997 인하대 고분자 공학과 (박사)
2003 코오롱유화(주) 기술연구소
현재 수석연구원



황운성

1988 한양대 화학과 졸 (학사)
1988 코오롱 유화(주) 입사
2003 코오롱유화(주) 기술연구소
현재 책임연구원

잉크, 페인트 및 접착제이며 이 중 잉크, 페인트 용도에서는 C₉계 석유수지 사용이 점차 줄어들고 있다.

C₅/C₉ 공중합 석유수지는 C₅원료와 C₉원료를 적정 비율로 혼합하여 원료로 사용하며 촉매는 역시 Friedel-Crafts계이다. C₅와 C₉성분을 공중합 시킴으로써 base polymer들과의 상용폭을 넓힐 수 있는 것이 가장 큰 특징이다. 주요 용도로는 점·접착제이며, 간혹 예열전화 수용성 제품의 접착부여제로 사용되기도 한다.

DCPD계 석유수지는 C₅유분 중에 포함되어 있는 CPD(cyclopentadiene)를 이랑화 분리한 DCPD를 열중합 또는 촉매중합한 것으로서, 작은 분자량으로써 높은 연화점을 갖는 특징은 있으나 열과 빛 등에 쉽게 변하는 단점이 있어 그 상태로는 사용하지 않고 수소 침가 반응을 시키거나 oil 변성을 시켜 점·접착제나 잉크 용도에 중요하게 사용된다.

끝으로 water white 수지는 제품의 고급화 내지는 특수용도의 필요 물성을 위해, 기존의 C₅, C₉, DCPD수지를 수소침가 반응을 시킨 수첨 석유수지와 원료유 중 특정 성분만을 추출 중합한 pure monomer 수지들을 포함한다.

이 중 수첨 석유수지는 열, 자외선에 대한 안정성이 우수하여 내열성과 내후성을 요구하는 핫멜트형의 점·접착제 용도에는 반드시 사용되기도 한다.

위와 같은 석유수지들의 제조 공정은 종류별로 약간의 차이는 있으나 크게 나누면 원료정제(제조), 중합, 탈촉매(증화), 수지분리(탈기), 변성, 제품을 거치는 공정이 일반화된 제조 공정이다.

한편, 배합고무내에서 석유수지의 작용메카니즘은 크게 두 가지로 분류 할 수 있다. 즉, 고무와의 친화도가 높은 형태로써 고무 내부에 침투하여 사슬간 마찰을 낮추어 윤활작용을 하는 것과 고무와의 친화도가 낮은 형태로써 석유수지가 고무표면으로 이동하여 각 구성 재료 간 또는 설비와의 마찰을 낮추어 주는 것이다.

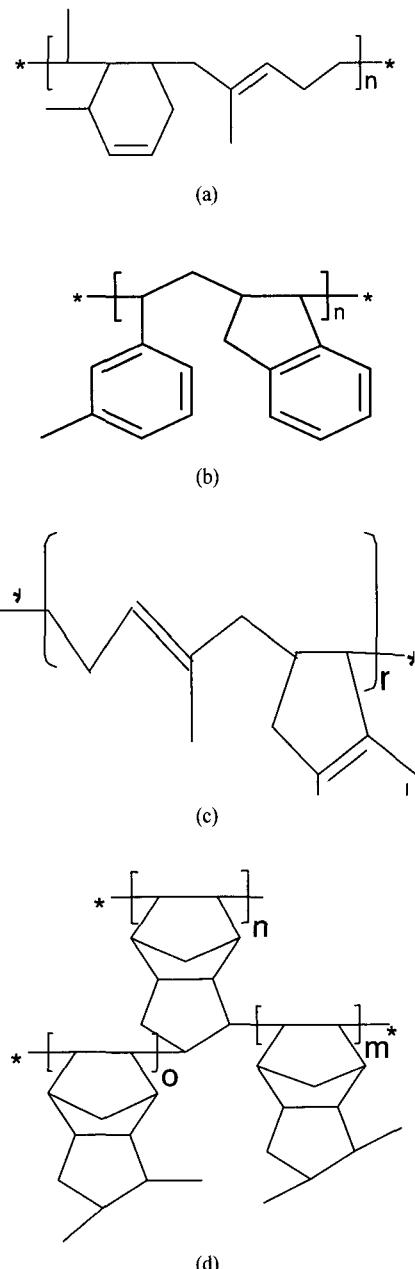


그림 1. Structure of petroleum resins (a) C₅, (b) C₉, (c) C₅/C₉, (d) H₂-DCPD.

일반적으로 혼합특성을 극대화하기 위하여 상기 메카니즘이 동시에 작용할 수 있도록 각 석유수지의 특성을 파악하여 선별한 후 사용하여야 할 것이다.

지금까지 고무배합에서 석유수지에 관련된

연구는 석유수지 역할을 대신하는 방향족 오일 등이 집중되어 왔고 그나마 매우 빈약한 실정이다.

본 실험에서는 일반적인 고무배합에 석유수지 3 종류 6 grade를 3phr 적용한후, 배합고무의 유연학적 거동과 가교특성 및 기계적 물성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 재료 및 시편준비

본 실험에서 사용된 3 종류 6 grade의 석유수지는 표 1에 정리하였다

석유수지의 함량을 3 phr 정하였고, 각 물성 결과를 방향족 오일을 첨가한 SBR 배합물과 비교하였다.

배합고무의 혼합은 내부혼합기(Banbury mixer)의 로터(rotor) 속도를 일정한 속도로 유지하면서 고무와 석유수지 및 가공조제를 동시에 투입하고 온도가 150°C를 넘지 않도록 조절하면서 4분 동안 혼합한 후 롤밀을 이용하여 2 mm 두께로 고무시트를 제조하였다.

내부혼합기를 이용하여 1차 혼합된 고무에 다시 가교제와 촉진제를 첨가하고 로터 속도를 20 rpm, 온도는 100°C가 넘지 않도록 조절하면서 2분 동안 혼합한 후 롤밀에서 2 mm 고무시트로 가공하여 24시간 방치한 후 제반 가공성 및 물성시험에 사용하였다.

2.2 가공성 및 기계적 물성

배합고무의 가공성은 무늬(Mooney) 점도계

표 1. Hydrocarbon Resin

TRADE NAME	TYPE	S.P (°C)	Hydro- genation
HIKOTACK P-90	C9(Aromatic)	98	None
P-110S	C9(Aromatic)	115	None
C-90	Coumarone(Aromatic)	95	None
C-120	Coumarone(Aromatic)	120	None
HIKOREZ C-1100	C5(Aliphatic)	100	None
SUKOREZ SU-100	H2-DCPD	106	Perfect

(Model TOYO SEIKI MY-01)를 이용하여 측정하였고, 100°C에서 1분간의 예열을 거쳐 4분 후에 측정된 무늬점도($ML_{1+4} @100^{\circ}\text{C}$)를 얻었다.

가교특성은 135°C에서 무늬 스코치 시간을 측정하여 결정된 최적 가교시간을 이용하여 기계적 물성측정에 필요한 고무시험편을 가압프레스로 제조하였다. 고무배합물의 인장시험은 ASTM 규격에 따라 실시하였다. 인장시험기를 이용하여 응력-변형 상태를 실험하였고, 이로부터 탄성율, 인장강도 및 파단 신장율을 측정하였다. 경도는 경도계(Shore A Duro-meter)를 사용하였으며 유연학적 특성은 Rheo meter (Model Rheometrics RDS-II)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 기계적 물성

그림 2에는 무늬 점도계를 이용한 점도 측정을 100°C에서 1분간의 예열을 거쳐 4분 후에 측정한 결과를 나타내었다($ML_{1+4} @100^{\circ}\text{C}$).

일반적으로 방향족 오일 보다 석유수지를 배합 했을 때의 점도는 수지의 용융 온도가 오일 보다 높기 때문에 더 높은 점도 값을 나타냈다.

표 2에서는 무늬 스코치 시간 결과로서 135 °C에서 10% 가교에 소요되는 시간(t_{10})과 35% 가교에 소요되는 시간(t_{35})을 석유수지의 종류 및 grades에 따라 측정하였다.

C-90 석유수지가 포함된 배합물은 오일 사용

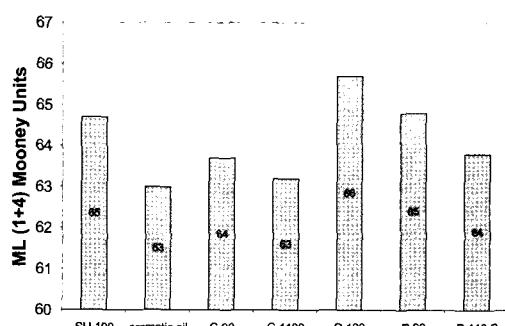


그림 2. Mooney Viscosity($ML_{1+4} @100^{\circ}\text{C}$).

표 2. Mooney Scorch Time

Compound	Oil	C-90	C-120	C-1100	P-90	P-110S	SU-100
t_s [MIN]	17.4	14.1	16.4	17.4	17.3	18.3	18.8
t_{3s} [MIN]	19.5	16.0	18.4	19.6	19.4	20.5	21.0

표 3. Hardness/Elasticity/Abrasion Measurements

Compound	Oil	C-90	C-120	C-1100	P-90	P-110S	SU-100
Hardness [Shore A]	63	64	65	64	64	63	64
2 d 70°C [Shore A]	64	68	67	65	65	67	64
Elasticity [%]	30	28	27	28	28	28	28
2 d 70°C [%]	31	29	28	29	29	27	30
Abrasion [mm ³]	113	124	113	137	115	117	124

배합물보다 가교시간이 짧아졌으며 SU-100은 길어졌고 다른종류의 석유수지가 포함된 고무 배합에서는 큰 영향을 나타내지 않았다.

표 3에는 70°C에서 2일동안 노화후 가교후 배합물의 경도와 탄성 측정값을 나타냈다.

사용 석유수지의 종류를 다르게한 고무 배합에서 물성 차이는 나타나지 않았다. 단, C-1100 수지인 경우 SBR과의 낮은 용해성으로 인하여 마모도가 높게 측정되었다 이와같이 작은 inhomogenities는 마모도가 증가하는 원인이다.

표 4는 가교 배합물의 응력/변형 측정값이며 오일 대비 다른종류의 석유수지가 포함된 고무 배합에서 측정값의 차이는 나타내지 않았다.

3.2 동적 시험

그림 3은 Rheometer를 이용하여 온도 150°C

표 4. Stress/Strain Measurements

Compound	Oil	C-90	C-120	C-1100	P-90	P-110S	SU-100
Tension 100% elong. [MPa]		2,0	1,9	1,8	2,2	1,9	1,9
2 d 70°C [MPa]		2,6	2,6	2,4	2,2	2,3	2,5
Tension 300% elong. [MPa]		9,6	9,0	8,9	9,2	9,0	9,0
2 d 70°C [MPa]		11,3	10,7	10,9	10,6	11,1	11,2
Tension 500% elong. [MPa]		18,6	17,9	17,5	17,5	17,7	17,9
2 d 70°C [MPa]		20,5	19,3	20,2	19,8	20,3	20,5
Tensile st. [MPa]		22,9	22,8	23,2	21,9	23,0	23,4
2 d 70°C [MPa]		22,1	21,8	23,3	22,1	23,7	23,2
Elongation at break [%]		600	611	644	613	629	624
2 d 70°C [%]		532	556	571	544	578	560

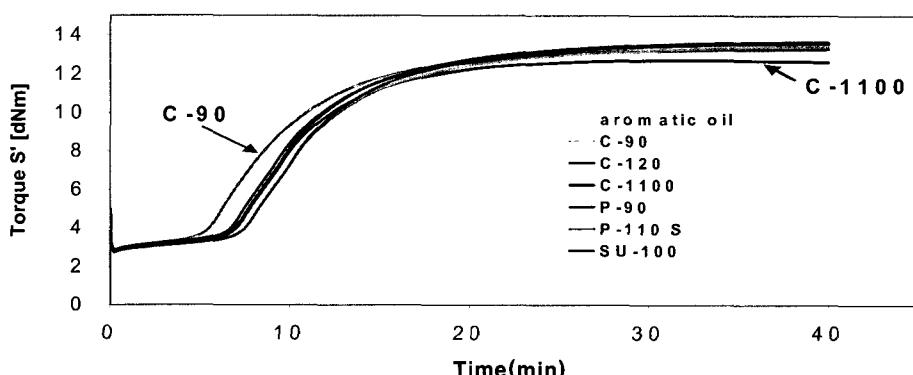


그림 3. Rheometer curves of the compounds at 150°C.

에서 배합물의 시간에 따른 토크 변화이다.

모든 배합물은 유사한 가교형태를 나타냈으며, 이중 C-90을 사용한 배합물은 무늬 스코치 시험에서와 같이 가교가 오일 사용품보다 빨리 일어나는 것을 알 수 있었고, C-1100 사용품은 최대 가교를 나타내는 토크값이 낮아지는 것을 알 수 있었다. 이는 C5 수지인 C-1100의 화학적 구조에 기인된 것으로 판단된다.

Rheometer를 사용하여 유변학적 특성 파악시 test geometries로는 평행 평판(Parallel Plate)을 이용하여 10Hz의 frequency, cyclical deformation하에서 전단모듈러스 G' , 손실 $\tan\delta$ 를 측정하였다.

그림 4~6은 최대 $\tan\delta$ 값으로부터 얻은 가교된 배합물의 T_g 값들을 나타내었다.

그림 7과 8은 가교전 배합물에 대한 변형별 전단모듈러스값을 나타낸 결과들이다. 낮은 변형에서의 전단모듈러스를 비교해 보면 방향족

오일 사용 경우보다, 방향족 수지, 수첨 DCPD 수지, 지방족수지 사용품이 낮은 값을 보인다.

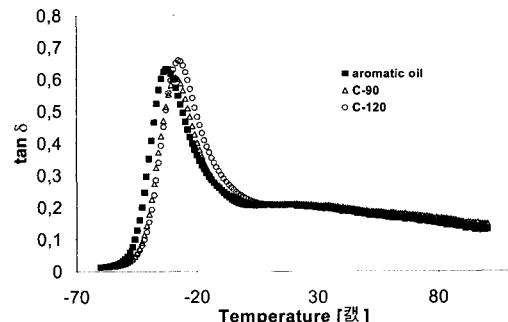


그림 6. $\tan\delta$ of comparison of compound(C-In.).

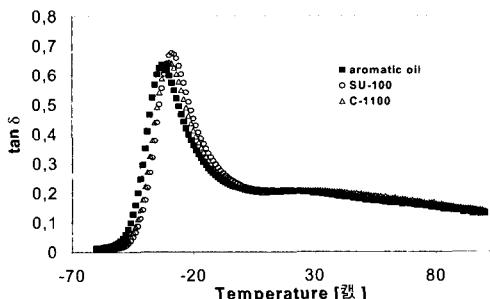


그림 4. $\tan\delta$ of comparison of compound(C₅-H-DCPD).

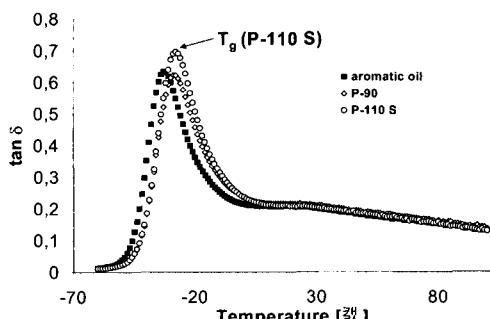


그림 5. $\tan\delta$ of comparison of compound(C₉).

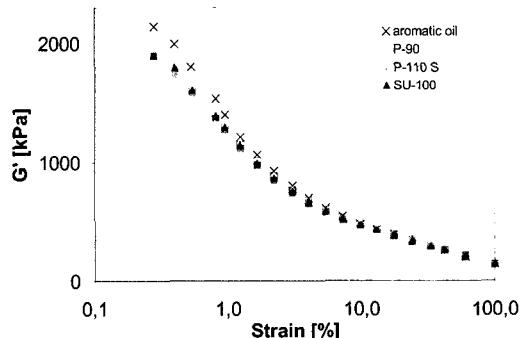


그림 7. Comparison of strain dependent elastic shear modulus of unvulcanized compounds with aromatic oil, aromatic resins and hydrogenated DCPD-resin SU-100.

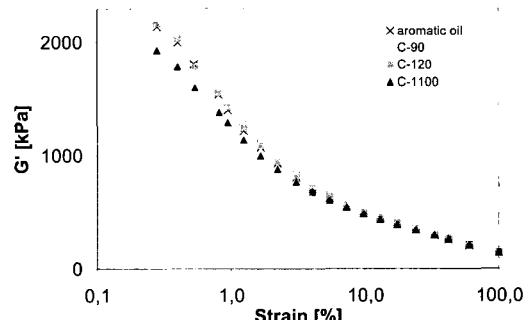


그림 8. Comparison of strain dependent elastic shear modulus of unvulcanized compounds with aromatic oil, indene-coumarone-resins and aliphatic resin C-1100.

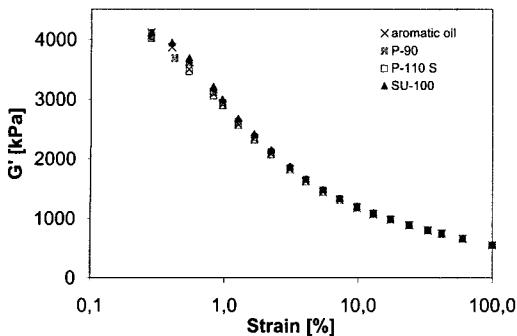


그림 9. Comparison of strain dependent elastic shear modulus of vulcanizates with aromatic oil, aromatic resins and hydrogenized DCPD-resin SU-100.

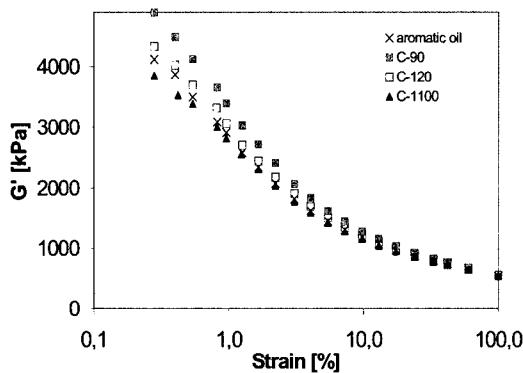


그림 10. Comparison of strain dependent elastic shear modulus of vulcanizates with aromatic oil, indene coumarone resins and aliphatic resin C-1100.

그림 9와 10은 가교후 배합물의 변형별 전단 모듈러스값을 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 방향족 수지와 수첨 DCPD수지 사용품은 방향족 오일 사용 배합물과 전단모듈러스 값이 유사했으나, 지방족 수지인 C-1100을 사용한 경우는 더 낮은 값을, coumaron-indene 수지를 사용한 것은 더 높은 값을 나타내었다.

4. 결 론

3종류 6 grades 석유수지를 방향족 오일 대신에 SBR 배합물에 첨가하여 유연학적 특성과 기계적 물성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 3종류 6 grades의 수지 모두 다 현재 SBR 배합물에 첨가하여 사용되고 있는 방향족 오일의 대체 사용이 가능하다
- C-90은 석유수지는 가교에 다소 영향을 미친다는 것을 알수 있었다. 또 C-90은 가교중 SBR과 주로 상용되었으며 충전제와의 혼용성은 떨어져 충전제 flocculation이 일어났다.
- Aliphatic resin(C-1100)은 가교하는 동안(높은 온도) 고무와는 비상용성을 보였다.
- 특히 Aromatic resins을 사용한 SBR 배합물이 방향족 오일 사용품과 가장 유사한 기계적 물성과 가공 특성을 나타내었다

참 고 문 헌

1. M. J. Wang, Rubber Chem. Technol., 71, 520 (1998).
2. A. R. Payne, J. Polym. Sci., 6, (1962) 57 and A. R. Payne and R. E. Whittaker, Rubber Chem. Technol., 44, 440 (1971).
3. S. Wolff and M. J. Wang, Rubber Chem. Technol., 65, 329 (1992).
4. J.-B. Donnet, Rubber Chem. Technol., 71, 323 (1998).
5. W. Niedermeier, J. Fröhlich and H.-D. Luginsland, Kautschuk Gummi Kunstst., 55, 356 (2002).
6. H. Pawlowski and J. Dick, Rubber World 6, 35 (1992).
7. M. Fujita, M. Kajiyama, A. Takemura, H. Ono, H. Mizumachi and S. Hayashi, J. Appl. Polym. Sci., 64, 2191 (1997) and J. Appl. Polym. Sci., 67, 22 (1998).