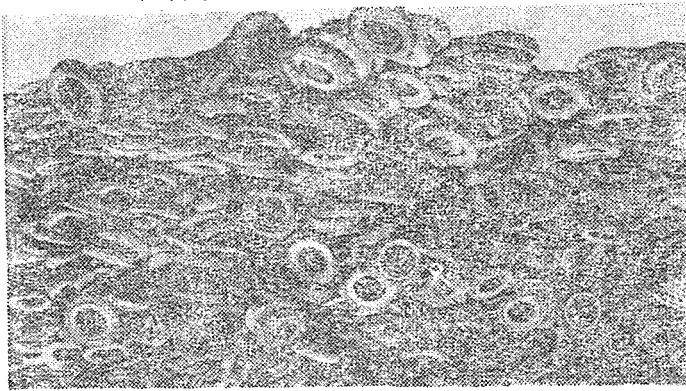


特	殊	고	무	編
合	成	고	무	를

利	用	한

技	術	資	料
工	業	製	品

白 南 哲  
 國立工業研究所  
 고무研究室長



註：化學工業社發行인 化學工業誌 1968年 1月號에 고무에 對한 基本的인 概念과 아울러 現在 가장 多量으로 使用되고 있는 合成고무들에 關한 性質, 用途 및 配合例를 紹介한 일이 있다.

이번에는 特殊한 用途에 使用되는 하이팔론(Hypalon, Chlorosulfonated polyethylene), 티오클(Thiokol, Polysulfide, Polymers), 실리콘고무(Silicone rubbers) 및 弗素고무(Fluorocarbon elastomers)에 對하여 記述하고자 한다.

1. 하이팔론 合成고무  
 (Hypalon Synthetic Rubber)

1) 用 途

Hypalon의 特性으로 耐酸化藥品性, 耐熱性, 耐磨耗性 및 耐候性을 들 수가 있다. 또한 完全한 耐오존性이며 如何한 色調의 製品으로도 配合할 수가 있다. 따라서 타이어의 白色 사이드월(Side wall), 屋外用塗料에 適合하다. 特히 自動車部分品인 고무製品에 이 塗料가 큰 位置를 차지하고 있다. 織物에 對한 接着性이 좋고 耐磨耗色安定性, 屈撓性이 뛰어나게 좋으므로 各種織物에의 塗裝劑로 使用된다. 이 외에도 金屬을 爲始하여 石造物, 콘크리트 및 木材用 코오팅에도 適合하다.

前述한 바 있지만 自動車타이어의 사이드월의 現在의 配合는 Hypalon, Neoprene 및 天然고무의 三元 Blend로 可能하다. 最少限 20%의 Hypalon을 混合하여도 改質이 되며, 40%일 때에는 가장 좋은 配合이 이루어 진다. 이 외에 白色사이드월에 50/50의 Hypalon-天然고무 配合를 하면 耐오존 및 耐龜裂에 適

용한 製品이 된다.

工業製品을 위한 用途도 多様하다. 콘베어 벨트의 경우에 있어서는 GR-S 또는 Neoprene을 입힌 벨트에 비하여 뜨거운 物體(Coke, Slag 등)를 運搬하는데 Hypalon을 입힌 것이 質的으로 越等하게 좋다는 것이다. 예를 들면 135~162°C의 物體를 運搬하는데 Hypalon-covered belt는 2年間 使用하여도 全然 損傷되지 않는데 反하여 餘他の 벨트는 同一條件下에서 不過 5, 6個月에 使用不能케 되었다는 것이다. 實際로 實驗室의 인 試驗에서도 이를 立證하고 있다.

호오스에 있어서는 耐酸用에 가장 適合하다. Hypalon tube로 된 耐酸호오스의 試驗에서 95%의 黃酸, 窒酸, 크롬酸, 弗化水素酸 및 其他의 腐蝕性物質을 2年間 使用하여도 何等의 손상이 없다는 事實이 報告되어 있다. 非但 耐酸用호오스뿐만 아니라 消火用, 送水用 등에도 좋은 結果를 나타내고 있다.

로울(Roll)에 있어서도 Hypalon의 特性인 耐藥品性, 耐熱性, 耐磨耗性 때문에 製鋼, 製紙 및 織物工業용으로 많이 使用되고 있다.

上記한 用途外에도 탱크의 內部塗料用, 各種成型品 特히 熱이 加해지는 自動車用 스파이크-플러그, 부츠, 오오링, 가아스켓 및 팩킹에 適合하다.

## 2) 種類 및 性質

種類를 말하기 前에 簡單히 歷史에 對하여 言及하고 자 한다.

Hypalon 은 可塑性인 하나의 高分子로 부터 誘導시켜서 만든 完全히 飽和된 唯一한 彈性體이며, duPont 社가 이 고무의 製造를 試圖한 것은 1940年初이나 1949 年까지는 이 物質이 고무彈性體에 適合할것인지에 對하여는 아무도 豫見하지 못하였다. 그 後開發이 進展되어 1952年에 合成고무로서 市販하기에 이르렀고 1957 年에 美國 Beaumont, Texas 에 年産 15,000,000 lbs 規模의 工場이 建設되었다.

Hypalon 은 鹽素 및 술포닐 클로라이드(Sulfonyl chloride,  $-SO_2Cl$ )基를 폴리에틸렌(Polyethylene, PE)에 置換導入시켜서 만든 것으로서 可塑性인 PE가 屈撓性이 있는 고무狀 重合體로 變化하였고  $-SO_2Cl$ 基가 活性中心이 되어 架橋結合 또는 加黃이 이루어지게 되는 것이다.

最初에는 Hypalon -20, -30 및 -40 이 市販되었으나 -45가 出現하여 全部 4種이 알려져 있다. 이중 20 및 40은 一般用이고 30은 塗料用 45는 高充填用, 高硬度用으로 되어 있다.

다음 表는 Hypalon의 物理的 및 化學的 性質을 나타낼 것이다.

Hypalon의 種類 및 性質

	鹽素含量 (%)	黃含有量 (%)	比重	Moo-ney 粘度	特 徵
Hypalon -20	29	1.25	1.12	30	一般用, 塗料用
Hypalon -30	43	1	1.28	30	塗料用
Hypalon -40	34.5	0.9	1.28	55	一般用 (加工性良好)
Hypalon -45	25	1.0	1.11	40	高充填用 (高硬度製品)

PE로부터 誘導된 이 Hypalon 은 數平均分子量이 約 20,000이며 大略 主鎖의 每7個의 炭素原子에 鹽素分子가 하나, 每 90個의 炭素原子에 하나의  $-SO_2Cl$ 基가 붙어있는 꼴이며 結晶性 高分子이다.

Hypalon 은 餘他的 有機彈性體에 比하여 두 가지의 主要한 差異點을 가지고 있다.

即, 첫째로 Hypalon의 未加黃體는 熱可塑性이 다른 것 보다 크기 때문에 加工工程에서 손쉽게 軟化되며 따라서 Peptizer 나 미러 分子의 切斷을 하지 않아도 된다는 것이며,

둘째는 化學構造上 完全히 飽和되어 있어 不飽和炭素架橋가 없다는 것이다. 따라서 (1) 오존, 酸素, 熱

및 酸化藥에 견디는 性質이 다른 彈性體보다 強하며, (2) 酸化防止劑가 不必要하며, (3) 2重結合이 없으므로 加黃機構가 다른 彈性體와 다르다는 것이다.

## 3) 加黃系

두 가지의 基本加黃方法이 있다. 하나는 金屬酸化物에 依한 것이며, 다른 하나는 有機化合物에 依한 方法이다.

### (1) 金屬酸化物에 依한 架橋結合

Hypalon의 加黃系에 對하여는 多鹽基性 金屬酸化物 또는 弱酸의 多鹽基性酸鹽素 例를 들면  $MgO$ ,  $PbO$ , Trimal(三鹽基性말레酸鉛), Diphos(二鹽基性亞磷酸鉛), 有機酸 및 有機促進劑를 使用하는 研究가 많이 이루어졌다.

有機酸으로는 로진, 水素添加로진 에스테르, 스테아린酸을 使用하며 有機促進劑로는 MBTS, Tetrone A (Dipentamethylene thiuram tetrasulfide) 등이 適合하다. 또한 ㄱ)  $MgO-Tetrone A$ , ㄴ)  $PbO-MBTS$ , ㄷ)  $PbO-MBTS+Tetrone A$ , ㄹ)  $PbO-MBT$ 의 組合이 最適條件이 된다.

다음 表는 金屬酸化物 加黃系의 한 配合例이다.

Hypalon의 基本配合表

Hypalon-20	100.0	100.0	100.0	100.0
막네시아( $MgO$ )			20.0	10.0
리사아지( $PbO$ )	40.0	25.0		
水素添加로진 에스테르	2.5		2.5	
Tetrorone A	0.75	2.0	1.0	2.0
MBTS		0.5		
充 填 劑	任意量	任意量	任意量	任意量

### (2) 有機加黃劑에 依한 架橋結合

有機加黃系는 오래 前부터 알려져 있으나 加黃體의 耐水性이 弱한 탓으로 用途가 制限되어 있고 質의 改良에 研究가 進行되고 있다. 이 系에서의 有機藥品은 에폭시樹脂, 티우람型 促進劑 및 구아니딘 活性劑이다. 이 系의 簡單한 配合例를 보면 다음과 같다.

Hypalon-20	100
Epoxy resin	10~15
Thiuram	1~2
Guanidine	0.1~0.5

## 2. 실리콘 고무(Silicone Rubber)

### 1) 用 途

실리콘 고무의 特徵은 最高  $300^{\circ}C$ , 最低  $-90^{\circ}C$ 에

서 견딜 수 있는 耐熱 및 耐寒性으로 用途도 여기에 適合한 分野에 利用되고 있다.

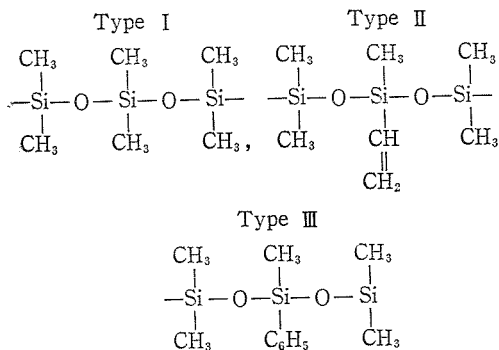
실리콘 고무는 餘他の 고무彈性體의 化學構造가 炭素-炭素結合으로 되어 있는데 比하여 硅素와 酸素結合으로 되어 있어 이 特異성이 耐熱, 耐寒性의 特徵을 가지게 한 것으로 생각되고 있다.

가장 廣範圍하게 利用되는 用途는 와이어 및 케이블 絶緣用, 炊事機具의 가스켓트, 電氣 및 電子機器의 密封劑, 製紙 및 印刷잉크用 材料 등이다. 特히 利用度가 높은 分野는 軍用 航空機의 部分品으로서 가스켓트, 密封材, 緩衝材, 防振材 등으로 이의 價値가 높히 評價되고 있다.

### 2) 種 類

실리콘 고무에는 主되는 세 가지의 型이 있다. 제일 처음에 開發되었고 一般用으로 가장 많이 利用되는 폴리디메틸 실록산이 그 하나요, 둘째 型은 폴리디메틸 실록산의 少量의 메틸(Methyl group)를 비닐(Vinyl group)로 置換한 것이다. 이 비닐 型은 需要가 漸増하는 傾向을 보이고 있다.

다음은 세 가지 型의 化學構造이다.



少量의 二重結合이 導入된 Type II는 Type I에 比하여 加黃性이 改良되었고 따라서 配合이 보다 容易하여 짐으로 用途의 範圍가 커진다. Type III에서와 같이 페닐(Phenyl group)를 導入하면 脆弱點이 低下되어 低溫에서의 使用可能性이 커진다.

現在 市販되고 있는 실리콘고무의 製造者名, 商品名을 紹介하면 다음 表와 같다.

上記한 Gum type 外에도 特別한 用途에 使用할 수 있도록 만들어진 配合실리콘 고무(Compounded silicone rubbers)가 있다. 즉 Dow Corning 社의 Silastic 族, General Electric 社의 系列番號, 300, 400, 500 등 및 Union Carbide and Carbon 社의 K-1040-1030-1020 R 등이다. 弗素化 실리콘고무가 最近에 發表되었고 Cyano- 或은 Nitrile-silicones 彈性體의 開發研究가 進行되고 있다.

### 실리콘 고무

製造社名	Type I Dimethyl- siloxane	Type II Methylvinyl siloxane	Type III Methylphe- nyl siloxane
Dow Corning Corporation	DC-400 DC-401 (加工性容易)	DC-410 DC-430	DC-440 DC-432 (20 倍의 Aero-sol 含有)
General Electric Company	SE-76 (正常收縮) SE-30 (低收縮)	SE-31 (正常收縮) SE-33 (低收縮)	SE-51 (正常收縮) SE-52 (低收縮)
Union Carbide and Carbon Corpotion	W-95	W-96 X-960 (加工性容易)	W-97 (Phenyl 基 外에 Vinyl 도 含有)

### 3) 配合 및 加黃

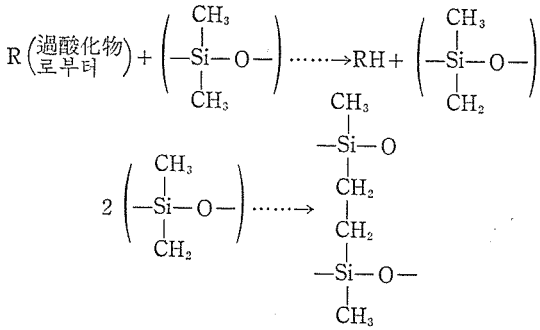
i) 실리콘 고무의 配合는 炭化水素 고무의 경우와 相似하며 로울 或은 벤버리를 使用하여 混合할 수가 있다. 一般的으로 실리콘 配合는 고무, 補強充塡劑 및 加黃劑가 되는 것이기 때문에 SBR 配合보다도 單純하다.

炭化水素고무인 경우에 添加되는 加黃促進劑, 軟化劑 或은 可塑劑, 老化防止劑 또는 其他의 配合藥品이 不必要하다.

그러나 가장 좋은 結果를 얻기 위하여는 加工時 特別한 注意가 要求되며 다른 種類의 고무를 配合하였던 로울을 使用할 때에는 異物의 混入으로 실리콘 配合이 汚損되지 않도록 하여야 한다. 왜냐하면 極少量의 老化防止劑, 潤滑油 또는 로울附着物일지라도 加黃에 失敗하는 例를 招來하기 때문이다. 따라서 로울加工時에는 깨끗이 한 다음에 作業을 始作하여야 한다. 보통의 配合 過程에서는 充塡劑를 고무에 添加한 다음 加黃劑를 加한다. 加黃劑를 加할 때에는 配合物의 스크오치를 防止하기 위하여 水冷으로 로울의 溫度를 43°C 以下로 維持하여야 한다.

加黃機構를 簡單하게 記述한다면, 실리콘 고무의 標準架橋結合劑가 Benzoyl peroxide(BPO)이기 때문에 Free radical의 生成에 依한 過酸化물 加黃이라는 것이 가장 最近의 概念으로 되어 있다. 새로운 型의 실리콘 고무를 위하여 BPO 外의 過酸化물에 대한 研究가 이루어지고 있으나 BPO가 실리콘 고무의 標準이며 이것은 마치 黃이 天然고무 或은 SBR의 標準加黃劑인 것과 같다. BPO를 그의 分解溫度인 約 70°C 以上으로 加熱하면 Free radical을 生成하며 이것이 실리콘의 메틸(-CH<sub>3</sub>)와 反應하여 水素原자를 떼어버리고 反應性인 Methylene radical(-CH<sub>2</sub>)이 되어 이것이 順番으로 다른 Methylene radical과 反應하여 架橋結合이 이

루어 진다.



架橋結合은 2 段階로 進行된다. 于先 126.6°C 에서 5~10 分 加壓하던 成形片의 치수安定이 第 1 段階로 이루어지고 第 2 段階로 換氣가 잘 되는 Oven 에 옮겨지고 249°C 에서 數時間 加熱하면 過酸化物的 分解生成物이 除去된다.

다음에 실리콘 고무의 配合劑를 紹介한다.

쇼아硬度	60	70	80
Methyl vinyl gum	100	100	100
Celite 350(充填劑)	45	68	85
Hi-Sil 303	37	40	50
Dichlorobenzoyl peroxide	1.0	1.0	1.0
加黃條件 : Mold cure 10分/127°C			
Oven cure 4時間/249°C			

### 3. 多黃化物系고무 (Polysulfide polymers, Thiokol)

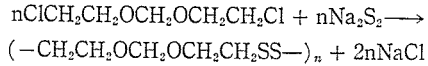
多黃化物系고무는 "Thiokol" 이란 商品名으로 普通化되어 있으며 1930년에 美國의 Thiokol Chemical Corp. (Trenton, N.J.) 에 依하여 紹介되었다. 美國에서 最初로 工業化한 重合體이며 當時에는 Type A 만이 生産可能하였으나 現在까지 여러 種類의 多黃化物系重合體가 研究開發되었다.

이 系의 主要한 種類는 고무彈性體, 水溶液分散體 및 液體重合體들이다.

이 合成고무의 特性은 耐候, 耐酸素, 耐오존 및 기름 또는 溶媒에 대한 耐膨潤성을 들 수가 있다.

이 重合體의 構造는 脂肪族炭化水素鎖가 Di- Tri- 및 Tetrasulfide 結合으로 連結되어 있다. 炭化水素部分은 一般的으로 炭素直鎖 或은 炭素-酸素鎖를 이루고 있다. 反應은 縮合型이며, 보통 鹽素末端基를 가지는 有機 二할로젠化合物(Organic dihalide)이 多黃化物水溶液과 作用하여 이루어진다.

Dichloroethyl formal 과 Sodium disulfide 와의 反應例를 들면 다음과 같다.



이와같은 反應型的 重合體는 二할로젠化合物의 種類를 달리함으로서 異種의 重合體를 얻을 수가 있고 또한 重合體의 黃의 含量은 黃化소오다, Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 등의 種類를 달리 함으로서 變更시킬 수가 있다. 즉, 成分의 種類선택 如何에 따라 生成重合體는 Wax, Plastics 或은 고무와 같은 性質을 가지게 된다.

#### 1) 種 類

##### ㄱ) 水溶液分散體(Water dispersions)

最初로 生産된 모든 多黃化系 重合體는 水溶液分散體였다. 이것은 50% 固體分含有水溶液(라텍스)으로 市販되며, 液狀重合體 或은 粗고무彈性體로도 만들 수가 있다.

##### ㄴ) 粗고무彈性體(Crude rubber)

이 型은 固體狀重合體로서 現在까지 2種이 生産되고 있다. 이 중 하나는 水溶液分散體를 黃酸으로 凝固시킨 後 中和, 洗滌에 의한 鹽類除去를 거쳐 眞空下에서 乾燥시켜 粗고무로 한 것이다. Type A 및 Type FA 는 이와 같이 하여 만들어진 것 들이다.

둘째型은 水溶液分散體가 食醋酸으로 凝固되기 前에 附加處理를 거쳐 乾燥된 것이다. 이렇게 하여 만들어진 粗고무가 Type ST 이다.

##### ㄷ) 液狀重合體(Liquid polymers, LP)

이 液狀重合體는 製法, 化學構造面에서 Type ST 와 同一하며, ST 의 低重合體라고 말할 수가 있다. 즉 이들은 Dichloro-ethyl formal 과 二黃化소오다(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)와 의 反應生成物이다.

LP 의 最大의 特徵은 簡單한 常溫加黃이 可能하며 收縮이 없고 耐候性, 耐오존性, 耐油性, 耐게스透過性 및 耐寒性이 優秀하다는 것이다.

主用途는 建築, 土木關係의 코오징材, 航空機, 船舶, 車輛 등의 密封材로 널리 使用되며 電氣의 特性이 좋음으로 電氣用材料 또는 接着劑 등에도 使用된다.

現在 市販中인 LP는 粘度的 差異에 따라서 LP-2, LP-3, LP-31, LP-32, LP-33 등이 있다.

#### 2) 性 質

##### ㄱ) Thiokol type A 및 FA

이 A 및 FA 型은 高分量의 脂肪族 直鎖 多黃化物

重合體이며, 末端에 OH 基를 가지고 있다. 化學的 可塑化가 必要하며 ZnO 에 依하여 加黃된다. 이 加黃體 들은 室溫 및 高溫에서의 壓縮抵抗이 나쁘다. 그러나 A 型은 黃의 含有量이 크기 때문에 耐溶劑性이 必要한 目的에 使用되는 加工性이 不良함으로 FA 型이 主로 使用된다.

ㄴ) Type ST

ST 型은 主鎖에 가지(枝)가 붙은 高分子量의 多黃化物 重合體이며 Mercaptan 末端基를 가지고 있다. 加工時 化學的 可塑化가 不必要하며 酸化劑에 依하여 加

黃된다. 加黃體의 壓縮抵抗은 A 및 FA 와는 달리 良好한 편이다.

이 粗 고무는 FA 보다 高價이며, -54°C 의 低溫에서도 可撓性이 있다. 이러한 特徵 때문에 ST 型은 制限된 用途에 使用되고 있다.

ㄷ) Liquid Polymer(LP)

液狀 Polymer 는 過去 15 年間에 걸쳐서 發展된 가장 多方面에 應用되는 多黃化物 重合體이다. 市販되는 LP 의 性質을 다음 表에서 볼 수가 있다.

市販 LP 의 物理的 性質

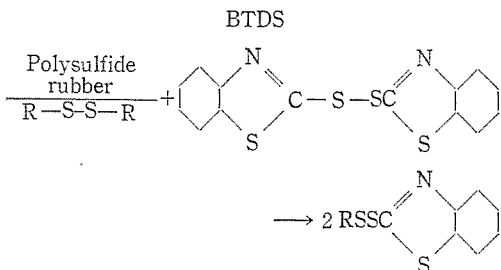
	LP-2	LP-3	LP-8	LP-31	LP-32	LP-33
平均分子量	4,000	1,000	500	7,500	4,000	1,000
粘度(ps at 25°C)	400	10	3	1100	400	15
pH(Water extract)	6~8	5~6	5~6	5~6	6~8	5~6
比重(20/20)	1.27	1.27	1.23	1.31	1.27	1.27
含水量(%)	0.1~0.2	0.1 max	0.1 max	0.2	0.1~0.2	0.1 max
Pour point(°F)	+45	-10	-20	+55	+50	0
Flash point(°F)	450	430	415	455	455	430
Fire point(°F)	475	460	470	480	480	460
Refractive index(N <sub>D</sub> <sup>20</sup> )	1,560	1,560	1,560	1,570	1,560	1,650
Mol % Trifunctional	2	2	2	0.5	0.5	0.5

3) 配合 및 加黃

ㄱ) 可塑化(Plasticization)

A 및 FA 型은 매우 굳은 重合體이기 때문에 加工을 容易하게 하기 위하여 Benzothiazyl disulfide(BTDS)와 같은 고무加黃促進劑를 粗 고무 100 에 대하여 0.3 郞만큼 添加하면 普通條件에서 밀링이 可能한 可塑性을 가진다는 事實을 發見하였다.

可塑化의 理論的 機構는 다음과 같다.



BTDS 는 實質的인 깨기(Cleavage) 役割을 하여 Polymer 의 鎖를 切斷시킴으로서 可塑性을 減少시킨다. 다음 表는 基本配合에 있어서 BTDS 의 量을 달리함으로서 可塑性이 어떻게 變化하는 가를 나타내고 있다.

基本配合

Type A	100 g
Zinc oxide	10 g
Pelletex	60 g
Stearic acid	0.5 g
DPG	0.1 g
BTDS	(다음 表와 같음)

BTOS(g)와 Williams Plasticity(in)와의 關係

BTDS 의 重量(g)	Williams Plasticity(in)
0.15	0.188
0.20	0.164
0.25	0.145
0.30	0.129 (Ideal stock)
0.35	0.115
0.40	0.105
0.50	0.088

作業可能圍

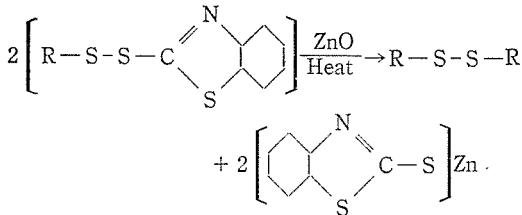
上記한 配合表에서 BTDS 3.0g 와 活性劑로 作用하는 DPG 0.1g 의 配合이 가장 實際的이다. 이 配合處方은 可塑性을 調節하는데 使用되며 標準配合의 可塑性에 따라 모든 FA 型을 S.M. 또는 H. (Soft, Medium 또는 Hard)로 分類할 수가 있다.

A型에는 약간 多量의 BTDS가 必要로 되나 그 效果는 同一하다. 促進效果에 있어서 BTDS 보다는 弱하나 MBT, TMTD 등도 同一한 目的으로 使用된다.

ST型은 加工工程에서 可塑化가 不必要하다. 萬一이것이 必要할 때에는 少量의 LP-3(多黃化物液狀重合體)을 加工初期에 添加하면 된다.

L) 加 黃

A 및 FA型의 加黃은 前述한 바 있는 加塑化에 因한 分子의 切斷이 이루어진 後에 亞鉛華에 의하여 進行된다. 이의 機構는 다음과 같다.



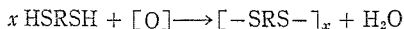
즉, 加黃은 ZnO에 의한 BTDS 또는 軟化劑의 除去로 이루어진다고 볼 수가 있다. A 및 FA型은 末端基가 -OH 이기 때문에 이 OH基가 ZnO 및 BTDS로부터의 極少量의 黃에 의하여 重合이 더 一層進行된다고 한다. 이 機構는 아직 完全하게 解明되지 못하고 있으나, 實例로서 Dithiodiglycol로 粗 고무를 可塑化하여 重合體末端에 OH基를 가지게 한 後에 ZnO 및 少量의 黃으로 完全하게 重合시킨 事實로 보아 이 機構를 豫想할 수가 있다.

補強充填劑는 Carbon black이 가장 效果가 크며 其他의 充填劑에 對하여도 天然고무와 거의 같다고 보던 된다.

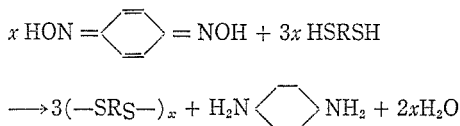
亞鉛華에 依한 加黃은 確定된 것은 아니지만 側鎖 또는 末端基에서의 網狀化에 基因한다고 생각된다.

加黃時 多量의 가스(主로 水分)發生에 依하여 加黃 고무가 多孔質의 것이 되기 쉬우므로 加黃後 加壓下에서 100°C 程度까지 冷却시킨 後에 脫型함이 必要하다.

ST型은 Mercaptan 末端基의 酸化에 依하여 이루어진다. 即,



ST型의 標準配合은 重合體 100에 對하여 GMF (*p*-Quinone dioxime) 1 1/2 및 ZnO 1/2이며 GMF와의 反應은 다음과 같다.



ST型의 加黃劑를 決定하는데 있어서 가장 어려운 問題를, Mercaptan 末端基의 酸化, 即, 加黃이 지나치게 손쉽게 進行되기 때문에 室溫에서 加黃에 敏感하지 않는 加黃劑를 찾아내어야 하는데 있다.

加黃時의 ZnO의 役割은 GMF가 弱酸性이기 때문에 架橋結合過程에서 反應이 逆行하는 것을 防止하는데 있다.

ST型의 一般的인 架橋結合劑는 다음과 같다.

- 金屬酸化物 ZnO, PbO, MgO, FeO, CaO 등
- 金屬過酸化物 ZnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, CaO<sub>2</sub>, MgO<sub>2</sub> 등
- 無機酸化劑 ZnCrO<sub>4</sub>, PbCrO<sub>4</sub>(弱酸 또는 알칼리 촉매와 併用)
- 有機過酸化物 Urea peroxide, Tertiary-butyl hydroperoxide, Lauroyl peroxide, Benzoyl peroxide, Cumene hydroperoxide, Stearoyl peroxide 등
- 有機酸化劑 Dinitrobenzene, Trinitrobenzene
- Quinoid 化合物 *p*-Quinone dioxime(GMF), Quinone, 其他 Dioximes 등

다음 表는 A, FA 및 ST型의 基本配合과 이 加黃體의 物理的 性質을 나타낸 것이다.

標準配合表

	1,620AH	3,000FA	3,000ST
Type A	100	—	—
Type FA	—	100	—
Type ST	—	—	100
Nitrile rubber	20	—	—
Stearic acid	0.5	0.5	3
Zinc oxide	10	10	0.5
GMF	—	—	1.5
BTDS	0.5	0.3	—
DPG	0.15	0.1	—
SRF black	30	60	60

加黃體시이트(Sheet)의 物理的 性質

加黃條件	46'/144°C	50'/147°C	30'/142°C
引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )	76	85	88
伸長率(%)	190	380	310
硬 度	78	78	70
%壓縮變形率 (22 hr/70°C)	100	100	37
低溫可撓性(°C)	-12.2	-44	-53.4

4. 플루오르化合物系고무(弗素고무)  
(Fluorocarbon rubbers)

1929年 美國 duPont 會社 研究室에서 Freon gas 를 發展시키는 途上에  $CFCl_3$ ,  $CF_2Cl_2$ ,  $CF_3Cl$  그리고  $CHClF_2$  等을 만들어 내었고 1937년에  $CHClF_2$  를 加熱하여  $CF_2=CF_2$  를 만드는데 成功하였다. 其後 이 重合體에 對한 研究가 繼續되어 現在 市販中인 것으로, Kel F ( $CClF_3+CH_2F_2$  의 共重合體)

Poly FBA (1,1-Dihydroperfluoro-alklacrylate 의 重合體)

Viton A ( $CH_2F_2+C_3F_6$  의 共重合體)

Viton A-HV (Viton A 보다 高温에 견디며 高粘性)

Viton B (Fluoroelustomer) 등이 있다.

이 외에도 舍弗素硅素고무 또는 舍弗素 Polyester 고무 또는 舍弗素 Diene 共重合體가 있다.

弗素고무의 特性은 耐熱性和 燃料油에 對한 耐油性이 크다는데 있다. 따라서 主用途는 軍用航空機 特別 噴射機用 各種 部品製造이며 民需用으로는 가스켓, 오링, 耐藥品用호오스 등에 使用되고 있다.

이 彈性體의 缺點은 高價이며, 低温特性이 나쁘고 또한 加工성이 좋지 못하다는데 있다.

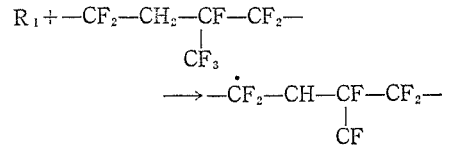
1) 配合 및 加黃

各種 弗素고무의 配合 및 加黃에 對하여 紙面關係로 詳細하게 記述할 수는 없으나 加黃劑를 中心으로 간단하게 言及하고자 한다.

Trifluorochloroethylene-vinylidene fluoride 共重合體인 Kel F 彈性體, Vinylidene fluoride-hexafluoropropylene 共重合體인 Viton A 또는 Fluorel 彈性體 (Viton A 와 成分은 同一하나 組成이 다름)의 配合은 加黃劑, 充填劑, 受酸劑 및 加工助劑를 使用하여 된다.

이 3種類의 弗素고무는 不飽和基가 全然없는 重合體이기 때문에 普通方法인 黃에 依한 加黃은 不可能하며 有機過酸化物에 依한 加黃, 아민加黃, 이소시아네이트加黃에 依한 새로운 架橋結合方法이 要求된다. 이 외에도 放射線照射에 依한 架橋結合方法이 알려져 있으나 工業的인 面에서는 實用되지 못하고 있다.

有機過酸化物加黃: 이 系列의 合成고무는 B.P.O.(過酸化벤조일), Dicumyl peroxide 에 依하여 Free radical 이 生成되어 架橋結合함으로써 安定된 構造를 가지게 된다.

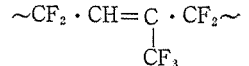
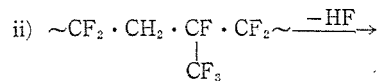
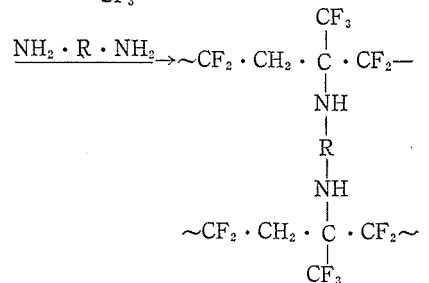
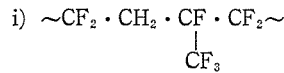


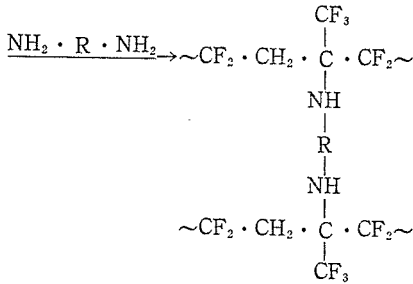
Kel-F 彈性體에는 B.P.O. 1.5~3.0 phr 이 適合하며 이 경우에 促進劑로서 Zn, Ca 및 Pb 등의 酸化物과 二鹽基性亞磷酸鉛, 三鹽基性 말레酸鉛, 三鹽基性黃酸鉛 5.0~10.0 phr 를 併用한다.

Viton 및 Fluorel 彈性體는 過酸化物만으로는 스크 오치가 손쉽게 發生됨으로 加黃速度를 調節하기 爲하여 Copper inhibitor 65 (有效成分은 Disalicylal propylenediamine) 0.5 phr 를 配合에 添加하면 安全하게 加工할 수가 있다.

加黃은 2회로 나누어서 施行되며 一次加黃은 110°C 에서 30分前後, 二次加黃은 Oven 中에서 93~148°C 의 沿度로 數時間 또는 10餘時間 實施한다. 過酸化物 加黃으로 얻은 加黃體는 物理的 性質이나 耐老化性이 좋다.

아민加黃: Triethylene tetramine (TETA), Tetraethylene pentamine (TEPA), Hexamethylene diamine (HMDA) 등과 같은 脂肪族폴리아민은 플루오르化合物系 合成고무의 加黃에 顯著한 效果를 가진다. 아민에 依한 架橋機構는 다음 式에서 보는 바와 같이  $-CF_3$  基가 붙어 있는 炭素의 弗素原子가 離脫하는 方式과 脫弗化水素反應이 일어나고 여기서 附加反應이 일어나는 두 個의 反應機構를 생각할 수가 있다.





아민에 의한 가황체는 기계적 강도가 크고壓縮殘留 Strain 이 적으며 高温에서의 長期老化後에도 좋은 物理的 性質을 갖는다. Fluoro rubber 1F4(主成分은 Poly 1, 1-dihydroperfluoro butyl acrylate)의 加黃配合例는 다음과 같다.

重合體	100
Stearic acid	1
Carbon black	35
Sulfur	1
TETA	1

加黃은 127°C에서 約 1時間, 149°C에서 約 1時間程度 加熱하면 된다. 아민加黃은 一般的으로 加黃速度가 늦고 高温에서는 스크오치의 危險性이 있다.

이소시아네이트加黃: Di-(4- Phenyl isocyanate) methane(MDI), Toluene-24 diisocyanate(TDI), Tri-(4-Phenyl isocyanate)-methane(MTI) 등으로 加黃하는 方法으로서 이들 5~10倍와 金屬酸化物 5~10部를 併用한다. 127°C에서 1時間前後 100°C에서 22~72時間 2次加黃한다.

이 方法은 一般的으로 剛性이 높은 製品이 되나 耐酸性이 떨어진다. 纖維 및 金屬에 對한 接着性이 良好하다.

— 文 獻 —

- 1) M.A. Smook et al.: *Ind. Eng. Chem.* **45**, 2731 (1953)
- 2) F. Asinger et al.: *J. Polymer Sci.* **14**, 287(1954)
- 3) W.H. Crandell: *Rubber World*, **133**, 236(1955)
- 4) W.J. Bobear: *Rubber Age*, **95**, 71(1964)
- 5) D.C. Young, G.M. Monk: *Rubber Age*, **95**, 736, 894(1964)
- 6) K.B. Yerrick, H.N. Beck: *Rub. Chem. Tech.*, **37**, 261(1964)
- 7) F.S. Rostler, R.M. White: *Rubber Age* **70**, 733 (1952)
- 8) S. Adamek, B.B.J. Wood, R.T. Woodhams: *Rubber Age*, **96**, 581(1965)
- 9) M.E. Conroy, et al.: *Rubber Age*, **76**, 543(1955)
- 10) C.B. Griffis, J.C. Montermoso: *Rubber Age*, **77**, 559(1955)
- 11) S. Dixon, D.R. Rexford, J.S. Rugg: *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1687(1957).
- 12) M. Morton, Introduction to Rubber Technology, Reinhold Publishing Corp., Six Printing, 1966
- 13) 合成고무헨드북, 日本朝倉書店發行
- 14) 合成고무, 建林賢司著, 日本日刊工業新聞社發行

個人이나 國家가 그들의 自立能力이 不足할 때 남의 도움을 받는다는 것은 必要한 일이다. 그러나 남의 도움을 받는 者는 남의 도움을 받아서 하루 바빠 스스로 自立하겠다는 精神이 強烈해야만 남이 도와준 것이 참다운 도움이 되는 것이고 도와준 보람도 있는 것이지 그러한 精神이 缺乏되어 있을 때에는 그들 스스로의 自立은 커녕 오히려 남에게 依支만 하겠다는 依他心만을 助長해서 自立能力을 減退시키는 結果를 招來하지 않을까 혼자서 곰곰히 생각도 해 봤다.