

Ethylene Propylene 고무의 低温加黃

東信化學工業(株) 技術課長

宋 河 亨 譯

1. 序 言

Ethylene Propylene 고무(EPR)는 硫黃加黃, Peroxide加黃, 樹脂加黃 등을 할 수 있으나 이제 까지 사용한 이들의 一般的인 加黃方法은 140°C 以上の 高温에서 加黃하는 高温加黃方法이다. 이러한 高温加黃에 대해서 最近에는 EPR의 加黃을 室温인 低温에서 하는 低温加黃方法이 開發되어 注目되고 있다.

低温加黃은 高温加黃에 비해 대단히 낮은 温度에서 加黃할 수 있는 加黃方法으로서, 高温加黃에서 必要한 加熱 press, 加黃罐, 連續加黃裝置(HA, LCM, PCM, UHF) 등의 加黃用加熱裝置가 必要하지 않다. 一般的으로 被加黃物은 室温인 低温에 自然放置하여 加黃을 할 수 있으므로 室温加黃(RTV)이라고도 한다. 이 低温加黃은 sealant, 接着劑 등 加黃(架橋反應)할 때에 加熱하기 困難한 製品을 中心으로 이용되며 silicone 고무, polysulfide 고무 등에서는 이미 널리 實用化되고 있다.

最近 EPR에 대해서도 低温加黃方法이 開發되어 低温加黃이 對象되는 고무 用途에 있어서 要求되는 우수한 耐候性, 耐 ozone性, 耐熱性 등의 特性을 EPR이 갖고 있으므로 그 實用화가 크게 期待되며 實用化的 檢討가 推進되고 있다.

2. Silicone 고무 등의 低温加黃

EPR 低温加黃에 대해서 說明하기 전에 silicone 고무나 polysulfide 고무 등, 이미 實用化되어 있

는 低温加黃方法에 대해서 簡單히 論해 보기로 한다.

2.1 Silicone 고무

Silicone 고무는 RTV silicone 고무로서 많은 grade가 市販되고 있다. 이들 RTV silicone 고무를 分類하면 表 1 과 같다.

<表 1> RTV silicone 고무의 分類

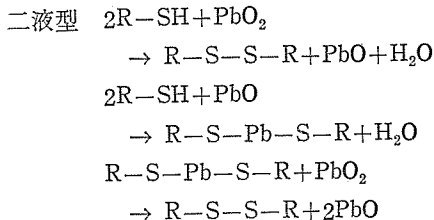
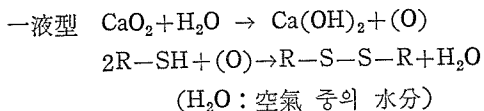
—液性—	—脫錯酸縮合型
	—脫알코올縮合型
	—脫 Oxime縮合型
	—脫 Amine縮合型
—二液性—	—縮合型—
	—脫 알코올 縮合型
	—脫水縮合型
	—脫水素縮合型
	—附加型

—液型 silicone 고무는 tube나 cartridge 등의 密閉容器에서 押出되면 空氣 중의 水分에 依해 室温硬化되어 고무狀彈性體로 된다. 이에 대해서 二液型 RTV silicone 고무는 本體(base)와 硬化劑의 二液으로 된 것이며, 兩者를 混合함으로써 室温硬化하는 것이다. 이들 RTV silicone 고무의 反應機構, 用途, 特性 등에 대해서는 既刊 文獻¹⁾을 參照하기 바란다.

2.2 Polysulfide 고무

Polysulfide 고무는 末端에 -SH基를 가지며 金屬過酸化物 등으로 酸化함으로써 室温에서 架橋시킬 수 있다.²⁾ 代表的인 硬化劑로서는 PbO₂, CaO₂, ZnO₂, BaO₂ 등이 있으며 —液型和 二液型으로 나누어진다. 이 反應은 다음과 같이 생

각할 수 있다.



2.3 其他

液狀 Butyl 고무도 二液型 室温加黄으로 알려져 있다.²⁾ PbO_2 등의 酸化劑에 의해 *p*-Quinone dioxime은 酸化되어 *p*-Nitroso benzene으로 되며 加黄反應이 일어난다. 代表的인 配合例를 들면 다음 表 2와 같다.

<表 2> 低温加黄用 二液型液狀 Butyl 고무

	第1液	第2液	特性
Esso LM butyl	50	50	混合比 1:1
Univolt-33 (oil)	37.5	37.5	Gel化時間
Mistron Vapor	8	8	230分
Whitetex	4	4	(室温)
GMF	4	—	
DMF (Dimethyl formaldehyde amide)	1	—	
PbO_2	—	7.5	

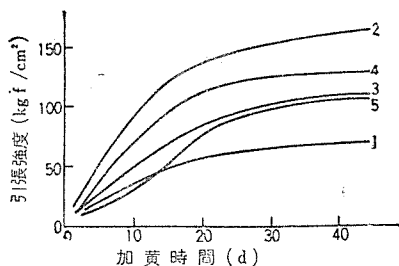
또 天然고무⁴⁾ Chloroprene latex⁵⁾도 硫黄과 有機加黄促進劑의 併用に 의한 低温加黄을 할 수 있는 것으로 알려져 있다. 其他 Polymer 末端에 反應性官能基를 갖는 Polymer는 각 官能基의 反應性에 맞는 低温加黄方法이 알려져 있다.⁶⁾⁷⁾

3. EPR의 低温加黄

EPR의 低温加黄은 Hydroperoxide라는 限定된 peroxide를 加黄劑로 使用하고 다시 各種 加黄促進劑를 併用하고 있다. 물론 加黄劑만으로 加黄할 수 있으나 제한된 時間內에 加黄을 하고자 하면 加黄促進劑가 必要한 것이다.

3.1 加黄劑

加黄劑인 hydroperoxide로는 cumene hydroperoxide가 가장 物性的으로 良好하며 일반적으로 使用되는 加黄劑이다. (그림 1).

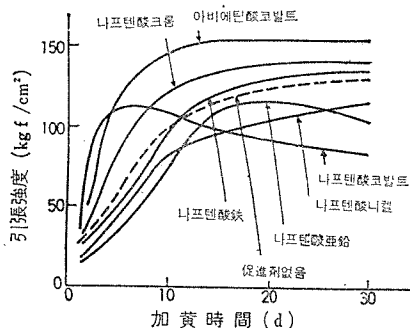


[그림 1] hydroperoxide種의 效果

1. *tert*-Butyl hydroperoxide
 2. Cumene hydroperoxide
 3. *di*-*iso*-propylbenzene hydroperoxide
 4. *p*-menthane hydroperoxide
 5. 2,5-dimethylhexane, 2,5 dihydroperoxide
- 加黄溫度: 室温
 加黄促進劑: abietic acid cobalt 0.5 phr

3.2 金屬系加黄促進劑

EPR의 低温加黄用加黄促進劑로서 처음으로 檢討된 것은 高級 carboxylic acid의 金屬鹽이다. 그림 2는 이들 金屬鹽의 加黄促進效果를 나타낸 것이다. 金屬으로서 Co, Cr의 加黄促進效果가 크다. 같은 Co鹽이라도 Naphthene酸鹽⁹⁾은 加黄

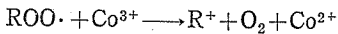
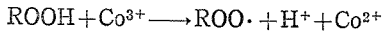
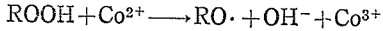


[그림 2] 高級 carboxylic acid 金屬鹽의 加黄促進效果

- 配合: E501A 50 重量部
 Carbon black 100
 Cumene hydroperoxide 7
 加黄促進劑 0.5
 加黄溫度: 室温

후의 物性保持性이 不良하여 심각한 경우에는 引張強度의 保持率이 50%로 크게 低下되나, Abietic acid鹽¹⁰⁾에는 이러한 現象이 나타나지 않는다.

이들 高級 carboxylic acid의 金屬鹽에 의한 低溫加黃은 金屬에 의한 peroxide의 redox 分解에 依한 것이라고 한다. Co鹽을 例로 들면,



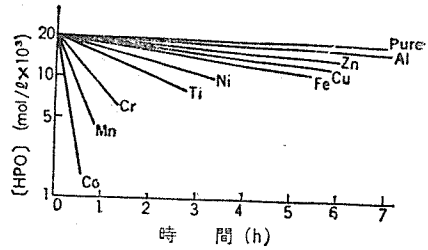
全體로서는 $2ROOH \rightarrow 2ROH + O_2$ 로 되며 Co는 $Co^{2+} \rightleftharpoons Co^{3+} + e^-$ 와 recycle되어 있다. 여기서 發生한 peroxide radical에 의한 脫水素反應에서 polymer radical이 生成하며 架橋가 이루어지는 것으로 생각된다. stearic acid의 金屬鹽에 의한 tert-Butyl hydroperoxide의 接觸分解作用은 Co의 效果가 크며 다음이 Mn, Cr의 順이다. 또 Ni, Fe Zn의 效果는 작다(表 3, 그림 3).¹¹⁾ 그림 2의 結果는 이와 잘 對應되어 있으며 EPR의 低溫加黃에 있어서의 이들 金屬鹽의 加黃促進效果는 peroxide의 分解促進效果에 依한 것이라고 할 수 있다.

따라서 一般的으로 架橋反應은 加黃溫度의 上

<表 3> Stearic acid 金屬鹽에 의한 tert-hydroperoxide의 分解速度定數(k)와 半減期(τ)

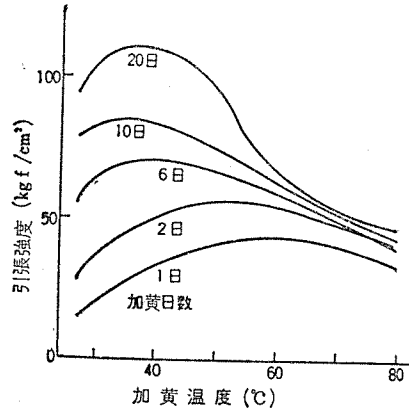
金屬의 種類	k	τ
코발트	$7.14 \times 10^{-2} (\text{min}^{-1})$	9.7(min)
망간	2.82×10^{-1}	24.7(η)
크롬	1.42×10^{-2}	49.0(η)
티탄	5.16×10^{-3}	2.2(h)
니켈	3.40×10^{-3}	3.4(η)
·鐵	1.61×10^{-3}	7.1(η)
銅	1.48×10^{-3}	7.8(η)
亞鉛	1.01×10^{-3}	11.7(η)
알루미늄	5.07×10^{-4}	22.8(x)
無添加	2.76×10^{-4}	53.7(η)

昇에 의해 促進되는 것이다. 그러나 hydroperoxide를 加黃劑로 사용한 EPR의 低溫加黃은 40°C 附近이 最適加黃溫度이며 그 以上の 溫度에서는 加黃劑가 分解되어 있는 데도 不拘하고 有效架橋가 되지 않는다(그림 4).

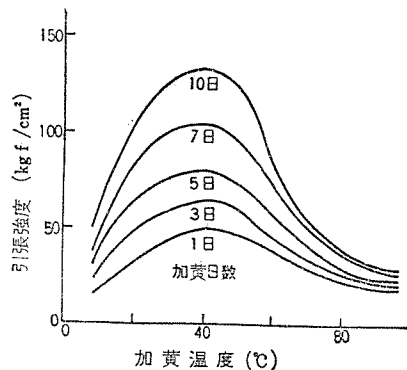


[그림 3] Stearic acid 金屬鹽에 의한 tert-Butyl hydroperoxide의 接觸分解
反應溫度 100°C Stearic acid; 金屬鹽濃度 $2 \times 10 \text{ mol/l}$, 단, 코발트鹽은 $0.5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ [HPO] $2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

그러므로 이들 金屬鹽에 의한 加黃促進劑의 加黃促進效果는 이 最適加黃溫度以下의 溫度領域에 限定되어, 예컨대, 60°C라는 溫度에서는 有效架橋가 잘 이루어지지 않는다(그림 5).



加黃促進劑: 없음
[그림 4] 低溫加黃에 있어서의 加黃溫度의 影響



加黃促進劑: abietic acid cobalt
[그림 5] 低溫加黃에 있어서의 加黃溫度의 影響

低温加黄의 경우는 일반적으로 被加黄物을 自然放置하여 加黄한다. 여기서 金屬系加黄促進劑에 의한 低温加黄은 直射日光 등에 의해서 40°C 이상의 온도에 放置될 危險性이 있는 用途에서는 目的한 바의 特性을 얻지 못하든가 아니면 特

性的 變化가 많은 것을 얻을 염려가 있으므로 어느 정도 用途가 限定된다.

3.3 非金屬系加黄促進劑

40°C 이상의 온도에 放置했을 경우에는 좋은

<表 4>

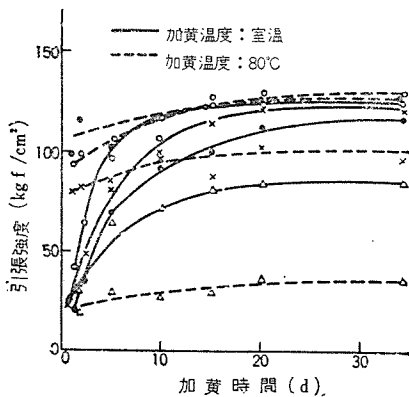
非金屬系加黄促進劑의 效果

單位：重量部

加黄溫度	加黄時間	abietic acid cobalt*		p-quinone dioxime		N,N'-m-phenylene bis maleimide		ethylenedimetaacrylate	
		T _B	E _B	T _B	E _B	T _B	E _B	T _B	E _B
室溫	1(日)	25	290	41	280	20	350	23	270
	2	30	260	67	240	34	300	41	270
	6	64	260	105	240	68	260	84	260
	10	70	240	115	250	90	270	97	250
	15	78	190	121	240	100	240	112	240
	20	83	170	124	260	111	250	119	250
	34	80	170	114	220	114	220	117	220
80° C	1	25	310	90	230	100	280	79	280
	2	19	260	97	220	114	260	81	280
	6	29	240	97	200	102	250	87	270
	10	27	250	106	210	115	250	92	270
	15	30	250	125	200	121	240	85	230
	20	38	230	128	180	124	260	102	260
	34	35	190	124	170	121	210	93	230

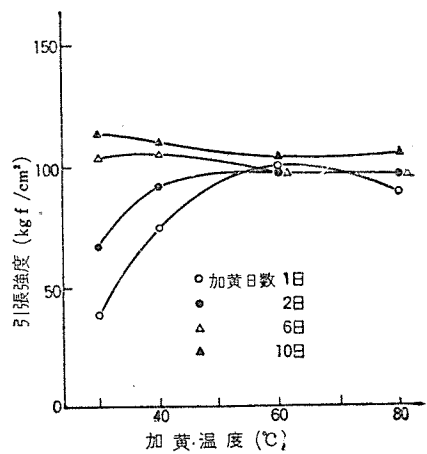
配 合：E501A 100, 카본블랙50, 亞鉛華 5, stearin 1, cumene hydroperoxide 7, 加黄促進劑：金屬系 0.5, 非金屬系 2

*1 比較用, *2 T_B(kgf/cm²), E_B(%)



- : p-Quinone dioxime
- : N,N'-m-Phenylenebismaleimide
- × : Ethylenedimetaacrylate
- △ : Abietic acid cobalt(比較用)

[그림 6] 非金屬系加黄促進劑의 效果

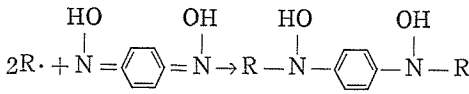


加黄促進劑：p-Quinone dioxime

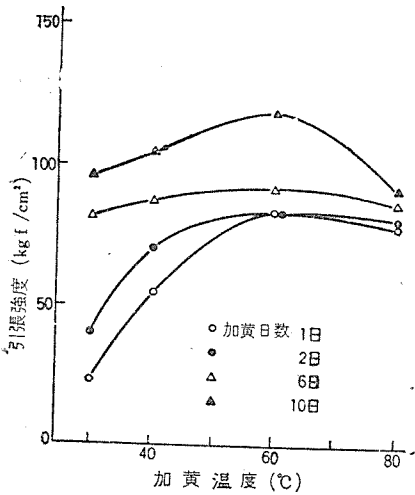
[그림 7] 加黄溫度의 影響

특성을 얻을 수 없다는 金屬系加黃促進劑에 의한 低溫加黃의 문제점은 oxime, maleimide, methacryl酸 ester라는 非金屬系加黃促進劑¹²⁾를 使用함으로써 解決할 수 있다. 이들 非金屬系加黃促進劑를 사용한 경우, 60°C 以上の 比較的 높은 溫度에 있어서도 有效架橋를 達成할 수 있다. 勿論 室溫~40°C의 溫度領域에서도 좋은 加黃促進效果를 얻을 수 있다. 특히 *p*-Quinone dioxime은 좋은 加黃促進劑이다. (表 4, 그림 6~8)

이들 加黃促進劑는 EPR의 高溫 peroxide加黃에 있어서 加黃助劑로서 쓰이나, 그 效果는 polymer-radical과 反應하여 架橋構造에 들어가 polymer radical의 有效加橋效率를 높인다. *p*-Quinone dioxime을 例로 들면



EPR의 低溫加黃에 있어서의 이들 加黃促進劑의 反應도 類似한 것으로 생각된다. 이들 加黃促進劑는 低溫加黃인 경우에 있어서도 polymer radical과 反應함으로써 副反應을 抑制하고 有效架橋效率를 높이는 效果를 가지므로 60°C 以上の 加黃溫度에서도 우수한 特性을 얻을 수가 있다고 생각된다.



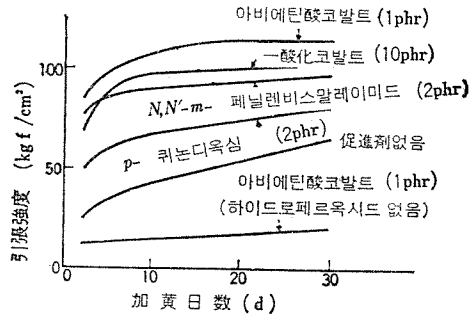
加黃促進劑: Ethylenedimetaacrylate
[그림 8] 加黃溫도의 影響

4. 其他 고무에도 應用

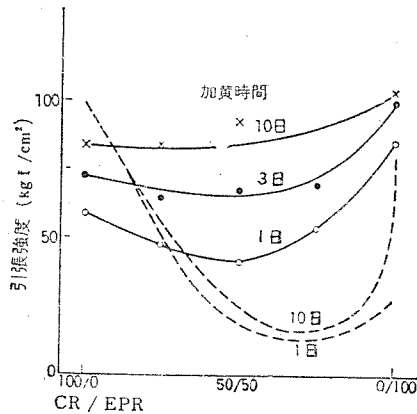
只今까지 記述한 EPR의 低溫加黃의 技術은

SBR, CR, MBR 등에도 應用할 수 있다. ^{12~14)} 加黃促進劑의 加黃促進效果는 고무의 種類에 따라서 다르나 CR의 경우에는 金屬化合物의 效果가 크다. 이때의 金屬化合物은 有機 Carboxylic acid鹽이나 無機酸化물이 좋다. (그림 9)

두 種類以上の 고무를 併用한 경우의 低溫加黃의 例로서 CR/EPR Blend系의 低溫加黃은 그림 10 과 같다. 加黃促進劑로 abietic acid cobalt만을 사용한 境偶에는 共加黃性이 나쁘다. CR에서 加黃促進效果가 큰 abietic acid cobalt와 EPR에서 加黃促進效果가 큰 *p*-Quinone dioxime을 併用함으로써 共加黃性이 많이 改良된다. 이와 같이 Blend系의 경우에는 각각의 고무에 있어서



[그림 9] CR의 低溫加黃
配合: CR 100, 카본블랙 50, 오일 10, 酸化亞鉛 5, Stearic acid 1, Cumene hydroperoxide 7 (重量部)
加黃溫度: 40°C



Abietic acid cobalt/*p*-Quinone dioxime=0.5phr /2phr 破線은 abietic acid cobalt란 1.0 phr 使用
[그림 10] CR/esprene® EPR Blend系의 低溫加黃

加黃促進效果가 큰 加黃促進劑를 併用하는 것이 共加黃性으로 보아 바람직하다.

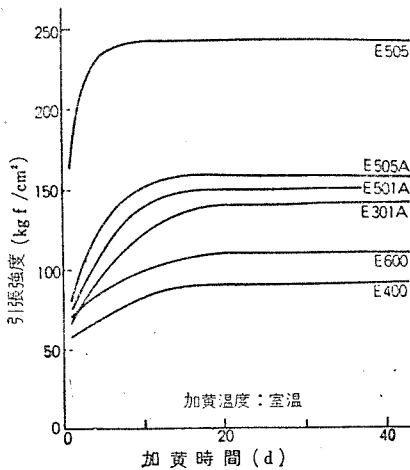
5. EPR 低温加黃의 實用化에 대하여

EPR의 低温加黃은 EPR의 grade에 의해 약간씩 다르다. 다음 表 5에 表示된 代表的인 grade를 사용하여 低温加黃을 檢討한 結果는 그림 11과 같다. DCPD型에 비해 ENB型은 약간 加黃이 빠르다. ENB型 중에서도 沃素價가 높고 Mooney

〈表 5〉 低温加黃에 제공된 Esprene® ERP

品 種	Mooney粘度 ($ML_{1+4}^{100^{\circ}C}$)	沃素價	오일含量 (phr)	第 3 成分
E301A	40	10	—	DCPD
E501A	39	10	—	ENB
E505A	46	24	—	ENB
E505	76	24	—	ENB
E400	57	10*	100	DCPD
E600	45	12*	100	ENB

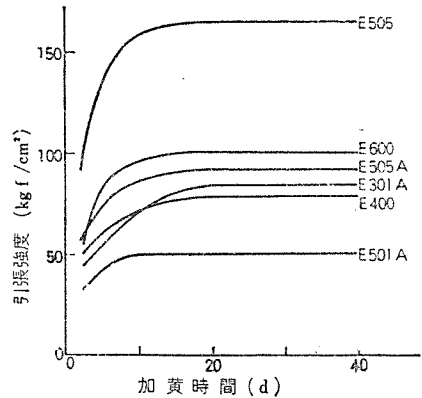
* Base polymer值



〔그림 11〕 Esprene® EPR의 低温加黃

配合 : esprene® EPR 100重量部
 카본블랙 50
 cumene hydroperoxide 7
 abietic acid cobalt 0.5

粘度도 높은 Esprene E-505는 物性이 良好하다. Esprene E-400 및 E-600의 强度는 낮으나 이것은 油展 grade이기 때문이다. 오일量은 같은 水準으로 한 配合系에 있어서 油展 grade의 强度는 非油展 grade의 强度以上이며 伸張도 크다. EPR



〔그림 12〕 水中에서의 低温加黃

加黃溫度 : 室溫
 配 合 : 그림 11과 같음

의 低温加黃은 水中에서도 할 수 있으나 이 경우에는 伸張油가 水의 浸透를 막으므로 油展 grade의 强度는 空氣中에서 加黃한 경우의 强度와 거의 같으며 非油展低 mooney 粘度 grade와 같거나 또는 좋은 强度를 나타낸다. (그림 12) 이러한 點에 加工性 등의 特性을 考慮하여 grade를 決定하는 것이 중요한 일이다.

低温加黃은 加黃劑나 加黃促進劑의 量을 增加시키므로써 加黃速度를 빠르게 할 수 있으나 加黃促進劑의 變量으로 加黃速度를 調整하는 것이 보통이다. 또 加黃促進劑는 그 種類에 따라서 加黃促進效果 외에도 몇가지 特徵·特性을 갖게 할 수 있다. 이들 加黃促進劑는 形狀이 달라, 液狀은 被加黃物을 dipping하여 加黃시키는 dipping 加黃¹²⁾을 할 수 있다. 또 高級 Carboxylic acid의 金屬鹽은 一般的으로 Tackifier, 接着劑로서의 效果도 있다. 따라서 이러한 特徵을 살린 加黃促進劑의 選擇이 중요하다. 더구나 金屬系 加黃促進劑를 사용하는 경우에는 加黃促進劑와 加黃劑인 Hydroperoxide가 直接 닿으면 加黃劑가 急激히 分解되므로 注意하지 않으면 안 된다. 어느 한쪽을 充分히 分散시킨 후 다른 한 쪽을 서서히 添加하여 混合하여야 한다.

EPR 低温加黃에 있어서의 配合設計는 EPR 高溫 peroxide加黃의 配合設計와 거의 같다고 생각할 수 있다. process oil은 加黃阻害가 적은 Paraffine系, Naphthene系에서 擇하여 加급적 少

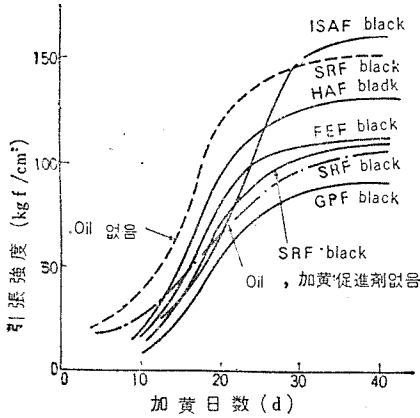
량을 사용하도록 한다. 充填劑는 白色充填劑보다 Carbon black이 좋으며 그 중에서도 補強性이 강한 종류가 強度가 良好하다. 酸性이 강한 Clay나 Silica 등의 充填劑는 加黃劑가 ion分解를 일으켜 架橋에 必要한 radical 分解를 阻害하기 쉬우므로 使用量을 적게 하는 것이 좋다.

EPR의 低溫加黃은 그 實用化의 第一歩를 내딛게 되었으며, 今後は 個個의 用途 및 加工條件에 맞는 자세한 檢討가 필요하나, Roofing sheet, 引布, 接着劑¹⁵⁾, 塗料, sealant 등으로

開될 것이 期待된다. 또한 이 方法의 보다 廣範圍한 用途開發中에서 低分子量 EPR¹⁶⁾이나 Halogen化 EPR(그림 13)¹³⁾의 低溫加黃도 크게 注目되는 바이다.

參 考 文 獻

- 1) 和田 正, 今井 聖: 日ゴム協誌, 46, 314 (1973)
- 2) 東レチオコール: 技術資料 LP-J-1
- 3) ESSO化學: 技術資料
- 4) 大內新興化學: NOC技術 Note集, 技術Note, No. 19~No. 22 (1971)
- 5) 沖倉元治, 新島邦雄: 日ゴム協誌, 40, 864 (1967)
- 6) 小西功三: 工業材料, 22, No. 9, 58 (1973)
- 7) 日本曹達: 技術資料, NISSO-PB (1971)
- 8) 特公昭 42-19930
- 9) 特公昭 45-16584
- 10) 特公昭 49-27656
- 11) 大澤善次郎, 芝宮鐵昭, 松崎 啓: 工化誌, 71, 552 (1968)
- 12) 特公昭 51-39667
- 13) 特開昭 49-98885
- 14) 特開昭 49-66734
- 15) 特公昭 50-36856
- 16) 特開昭 49-34939 (1978.5 日本 고무協會誌)



〔그림 13〕 鹽素化 EPR의 低溫加黃
 配合: 鹽素化 EPR 100重量部
 carbon black 50
 酸化亞鉛 5
 stearic acid 1
 오일 5
 cumene hydroperoxide 7
 p-quinone dioxime 2



우리는 앞으로도 官民이 한마음 한뜻이 되어 우리 經濟의 國際競爭力을 強化하는 데 集中的이고도 持續的인 努力을 기울여 나갈 것이며, 重化學工業을 더욱 알차게 키우고, 技術開發과 高級頭腦 및 技術, 技能人力養成에 拍車를 더해 나가야 합니다.

또한 技術集約的이고 知識集約的인 產業에 과감히 投資하여 끊임없이 새로운 分野를 開拓하는 한편 우리 製品을 고급화하는 데 加一層 奮發해야 합니다.

이와 함께 政府는 互惠平等原則下에 交易擴大와 經濟·技術協力 增進으로 世界 많은 나라들과 더불어 平和와 繁榮에 積極寄與하는 데 外交의 力點을 기울여 나갈 것입니다.

—第 15 回 「輸出의 날」 大統領 致辭에서 78. 11. 30—