

새로운 고무彈性體的 加黃

許 東 燮*

緒 言

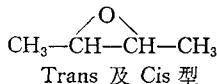
現 우리나라 工業은 數年前에 比하여 急進的인 發展으로 年間 約 15,000 ton 에 達하는 고무消費量(1965年 韓國銀行 發行 經濟統計年報) 中에서 合成고무가 28% 에 不過하나 美國은 約 75%에 達하는 實情으로 世界的으로 合成고무의 消費量은 漸次로 增加一路에 있는 것이다. 天然고무에서는 얻을 수 없는 여러가지 特殊한 性質을 얻을 수 있는 合成고무는 使用上 相當한 諸技術의 開發을 要하는 것으로 其中에서도 加黃의 研究가 더욱 急先務이기에 다소라도 도움이 될까 하고 새로운 고무彈性體의 要約된 合成法과 아울러 加黃에 關하여 抄錄하고자 한다.

I Polyether

Aldehyde, Ketone, Ketene, 環狀 Ether, Lactone 等의 C=O 基의 重合 또는 開環重合으로 生成되는 Polymer 中에서 고무性物質이 많지만 그 中 몇 가지만 說明하고자 한다.

I-1 Polyepichlorohydrin(PECH)

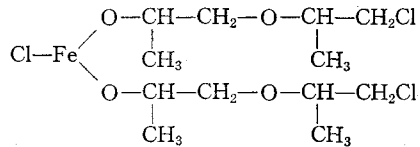
Vandenberg¹⁾는 Mg, Zn 및 Al 의 Alkyl 化合物과 共觸媒(여기서 물은 順次的으로 1 mol, 1 mol 및 0.5 mol 比)로 물을 使用하여 高分子量의 良好한 結晶性인 PECH 를 合成하였다. Butene-2-oxide 를 Al(Alkyl)₃ 와 물의 共觸媒로 重合시킨것 中에서 Trans 型은 結晶性이 良好하고 分子量이 比較的 적었지만 Cis 또는 Cis-trans 混合物은 分子量이 크고 非結晶性이었다. 그러나 Al-Alkyl-물-Acetylacetone 을 共觸媒로하면 Cis 型의 良好한 結晶性物質을 얻을 수 있다.



石田氏²⁾는 FeCl₃-Propylene oxide(PO) 또는 FeCl₃-Epichlorohydrin(ECH)의 錯合體를 觸媒로서 PO 또는 ECH 를 重合시켜 結晶性 PECH 를 얻었다.

* 國立工業研究所 고무研究室

Bakalo 등은 SnCl₄ 또는 TiCl₄ 를 觸媒로 分子量이 1500~1700 程度인 PECH 를 合成하였으나 FeCl₃·4PO 를 使用하여 分子量이 8 萬程度의 立體特異性인 重合物(M. P. 100~110°C)을 얻었는데 여기서 複合觸媒의 組成은 아래와 같다.



또 PO 와의 複合觸媒인 FeCl₃, AlCl₃, TiCl₄ 등은 모두 MeX₄PO 의 組成으로 한 예를 들면 CCl₄ 中에서 PO 와 FeCl₃ 를 反應시켜 과잉의 PO 와 溶媒를 減壓 蒸發시켜 恒量으로 한 것을 1 mol% 의 比率로 ECH 와 混合하여 80°C, 70 시간 重合시키면 重合率 83% 中 35%는 固狀結晶性이 된다.

PECH 의 加黃은 A.E.Robinson 의 U.S.P 3,026,270 (1962)에 依하여 Hexamethylenediamine·Carbamate (HMDA)를 使用한 結果는 아래 표와 같다(Table 1).

Table 1. PECH 의 加黃(HMDA 를 使用함).

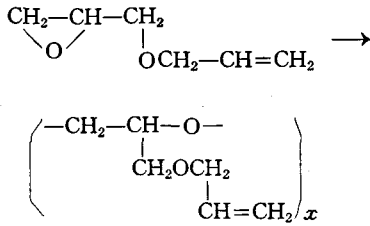
PECH 의 η_{sp}/c	0.75	0.75	0.75	3.4	0.27
配合 Polymer	100	100	100	100	100
Carbon black O	2.5	12.5	—	50	—
Carbon black A	—	12.5	12.5	—	12.5
中性 Silica	—	—	12.5	—	12.5
HMDA	—	3	3	5	3
149°C, 40分 加黃	—	—	—	—	—
引張強度 (kg/cm ²)	83	123	110	98	32
100% Modulus(kg/cm ²)	36	28	28	84	11
伸張率(%)	315	295	420	110	245
硬度(Shore A)	—	—	63	60	31

또 Dimercaptan 으로 加黃한 研究도 있다³⁾. 이것은 HS-(CH₂)₆-SH 에 依한 것인데 FeCl₃-ECH Complex (Dow-觸媒)를 使用하여 重合한 ECH를 Ethanol·THF 混合液에 溶解시켜 KOH-Dimercaptan 을 加하여 加

熱하면 不溶性 고무質이 沈澱된다. 2 個의 SH 基를 가진 Disiloxane 化合物도 使用될 수 있다.

I-2. Alkyl glycidyl ether(AGE)의 重合物

Monomer 100 部를 Al(i-Bu)₃ 4.6 部, 물 0.4 部(1 : 0.6 mol 比)의 共觸媒로서 Heptane 中에서 30°C, 19 時間 重合시킨 Polymer(E. J. Vandenberg의 實驗例로 보면 全收率 74%, Ether 不溶分 0.06%, Ether 可溶分 47%인 고무性物質($\eta_{sp}/C=0.86$)⁴⁾의 構造式은 아래와 같다.



加黃의 한 例를 보면

Poly AGE	100部
Carbon black	50部
Sulfur	2部
MBT	1.5 部를 149°C, 45分 加黃하면
引張強度 (kg/cm ²)	35
100% Modulus (kg/cm ²)	28
伸張率 (%)	120
硬度(Shore A)	50

以上の 結果는 良好하지 못하지만 ECH 와의 Copolymer 是 아래와 같다.

Epiclorohydrin	9.8部
AGE	0.2部
n-Heptane-Ether 混合 (12 : 88) 溶液	35部
Al(i-Bu) ₃	0.79部
물	0.04 部를 30°C, 2 時間 重合
시켜 收率 31%의 AGE-ECH 的 Copolymer ⁴⁾ 를 얻고	
아래와 같이 加黃하였다.	

AGE-ECH	100 部
Carbon black	12.5 "
Silica	12.5 "
Sulfur	2 "
Zinc oxide	5 "
Stearic acid	2 "

Tetramethyl thiuram disulfide 2.5 部를 154°C, 40 分 加黃하여

引張強度 (kg/cm ²)	33
伸張率 (%)	640
100% Modulus (kg/cm ²)	22

200% Modulus(kg/cm ²)	41
300% Modulus(kg/cm ²)	66
400% Modulus(kg/cm ²)	94 的 性質을 얻었다.

I-3. Butadiene monoxide의 重合物

Al(alkyl)₃-H₂O 를 觸媒로 Butadiene monoxide (CH₂=CH-CH-CH₂)를 重合⁵⁾하여 다음과 같은 性質을 얻었다(Table 2).

Table 2

	Ether	引張強度 (kg/cm ²)	伸張率 (%)	Modulus (kg/cm ²)
結晶性	不溶	162	68	46.40
非晶性	可溶	42	290	61

또 加黃의 한 例를 보면

非結晶性 Polymer	100 部
Carbon black	50 "
Sulfur	2 "
MBZ	1.5 部를 " 149°C, 45分 加黃하면
引張強度 (kg/cm ²)	119
100% Modulus(kg/cm ²)	53
200% Modulus(kg/cm ²)	88 的 性質을 얻을 수 있다.

I-4. Propylene Oxide의 共重合物

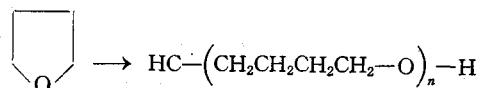
Vandenberg(Hercules)는 Ethylene oxide(EO)와 Propylene oxide(PO)의 共重合을 AlR₃-H₂O(Acetyl acetone) 觸媒로서 合成하였고⁴⁾ 加黃配合의 한 例로는 다음과 같다(Table 3).

Table 3

	I	II	III
Copolymer	100	100	100
Furnace black	30	30	—
Sulfur	2	—	5
Zinc oxide	3	—	5
Stearic acid	2	—	2
TMTD	—	—	2.5
MBT	1.5	—	—
Triethylene diamine	—	4	—

I-5. Polytetrahydrofuran(PTHF)

最近 Promotor 를 使用하여 極히 容易한 重合을 하고 있다.



E. J. Goldberg 는 N, N'-*m*-phenylene-bis-maleini-
 mide 로서 加黃한 例를 들면⁷⁾

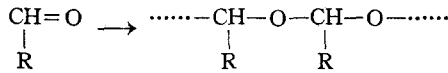
分子量 35萬의 PTHF	100
Carbon black	30
Dicumyl peroxide	1
N, N'- <i>m</i> -phenylene-bis-maleinimide	4

를 35~45°C 의 Roller 에서 混練하고 150°C, 1 시간 加
 壓下에서 加黃한 性質은 아래와 같다.

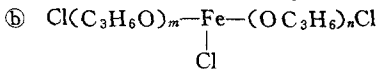
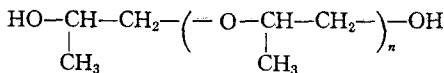
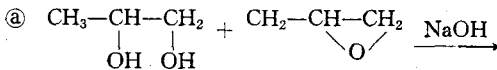
引張強度 (kg/cm ²)	323
100% Modulus(kg/cm ²)	176
伸張率 (%)	400
Resilience (%)	76

以上에서 列擧한 外에도 고무性物質이 많이 있으나
 大略 種類만 적어보면,

1. Polyacetaldehyde



2. Polypropyleneoxide



3. Polyether 와 Vinyl polymer 와의 Graft 共重合
 物 등이 있다.

II Ethylene 의 共重合物

Polyethylene 또는 他 Monomer 와의 共重合은 最
 近 相當한 研究가 進行되고 있는 것으로 特히 방사성
 架橋를 하여 宇宙 Rocket 에 까지 利用되고 있는 實情이
 나 Ideal rubber($\frac{f}{A} = VRT(\alpha - \alpha^{-2})$)로서 日常生活에
 사용되는 것은 드문것 같다.

1. Ethylene 과 Vinyl acetate
2. " Vinyl chloride
3. " Vinyl fluoride
4. " n-Bu-acrylate
5. " Acrylate 또는 Methacrylate
6. " Styrene
7. " Butadiene
8. " CO
9. " Aldehyde 類

10. " Maleic anhydride 또는 Fumaric acid
11. " Vinyl ether
12. Propylene 과 Acrylonitrile
13. Polyethylene 을 Main chain 으로 하는 Graft 重
 合 등 많은 種類가 있으나 略하고 다음의 몇 種만 說明
 하기로 한다.

II-1. Ethylene 과 α -Olefin 의 共重合物

이 共重合物은 곧 EPR 로서 널리 알려져 있는
 Ethylene 과 Propylene 의 共重合物이 代表的이다. EPR
 은 E 와 P 의 組成變化로 性質이 多種으로 달라 지지만
 고무로서는 E/P 의 比가 60/40~40/60이 適合하며 고
 무中の P 의 mol % 에 依한 Glass transition(Tg)의 變
 化(Fig. 1) 또는 組成變化에 따른 EPR 의 反撥彈性(Fig.
 2)은 아래와 같다. 또 EPR 의 一般의 性質은 Table 4,
 5, 6 에 나타내었다.

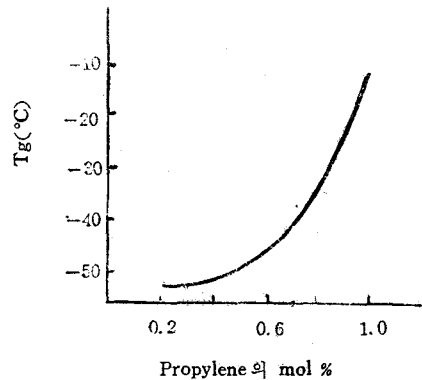


Fig. 1 EPR 의 P 含量과 Tg 의 關係

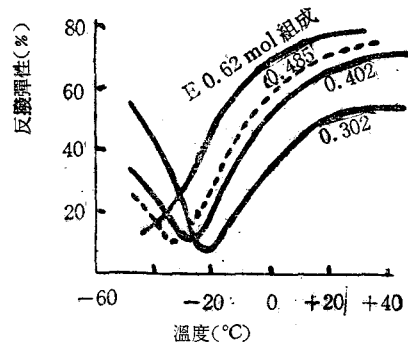


Fig. 2 EPR 의 組成變化에 따른 反撥彈性的 溫度特性

Table 4. C₂₃ 과 몇가지 合成고무의 抵抗性 比較

性 質	C ₂₃	NR	SBR	Neoprene	NBR	IIIR	Hypalon	Silicone rubber
室外曝露	5	3	3	5	5	3	5	5
日光	5	2	2	5	2	5	5	5
Ozone	5	0	1	4	1	4	5	5
熱	4	1	2	3	3	3	4	5
炎	0	0	0	5	0	0	5	2
酸	5	3	3	4	3	4	5	3
Alkali	5	4	4	4	3	5	5	5
脂肪族溶劑	1	1	1	4	5	2	4	1
芳香族溶劑	0	0	0	1	3	2	1	0
鹽化物溶劑	0	0	0	0	1	1	1	0
Locked hydraulic fluid	5	5	5	3	5	5	3	3

0: 極弱, 1: 弱, 2: 普通, 3: 良, 4: 優, 5: 最優.

Table 5 EPR(商品名 Dutral)의 性質

性 質	Dutral	NR	SBR	A. S. T. M. Test.
比重 (g/cm ³)	0.86	0.92	0.94	
熱容量 (cal/g·°C)	0.52	0.45	0.47	
熱傳導定數 (cal/cm·sec·°C)	8.5×10 ⁻⁴	4.5×10 ⁻⁴	5.3×10 ⁻⁴	
熱擴散係數 (cm ² /sec)	1.9×10 ⁻³	1.1×10 ⁻³	1.1×10 ⁻⁴	
線膨脹係數	1.8×10 ⁻⁴	1.7×10 ⁻⁴	1.8×10 ⁻⁴	
反撥彈性, 20°C, Lüpke 振子 (%)	75	80	70	
最小反撥溫度, Lüpke 振子 (°C)	-33	-42	-30	
脆化溫度, (°C)	-94	-58	-60	D 746
固有抵抗, 20°C (ohm, cm)	5×10 ¹⁶	5×10 ¹⁵	5×10 ¹⁵	D 257
絕緣耐力, 20°C (V/mm)	28×10 ³	20×10 ³	24×10 ³	D 149
誘電率, 20°C, 1,000~	2.2	2.6	2.9	D 150
損失係數 20°C, 1,000~	1.5×10 ⁻³	2.3×10 ⁻³	3.2×10 ⁻³	D 150

Table 6. EPR(Enjay)의 性質

Ethylene (mol 分率)	0.58±0.05
比重 (20°/20°)	0.87
灰分 (%)	<0.3
揮發分 (%)	<0.1
安定劑含量 (%)	0.2
Mooney viscosity (100°C)	34~49
色 調	暗琥珀色

II-2. EPR의 加黃, 特히 第三物質을 共重合시킨 EPR.

A) Polyethylene(PE)의 Sulfur 加黃

Dogadkin 은 PE 100, Sulfur 4, MBT 4.4 (또는 TMTD 2.5)로 加黃하여 아래(Fig 3)의 結果를 얻었다.

曲線 1. 2. 3 은 MBT 와 Sulfur.

曲線 4. 는 TMTD 와 Sulfur.

曲線 5. 는 Sulfur 만으로 219°C 에서

曲線 6은 Sulfur 만으로 230°C 에서

曲線 7은 Sulfur 없이 TMTD 만으로 加黃한 것이다.

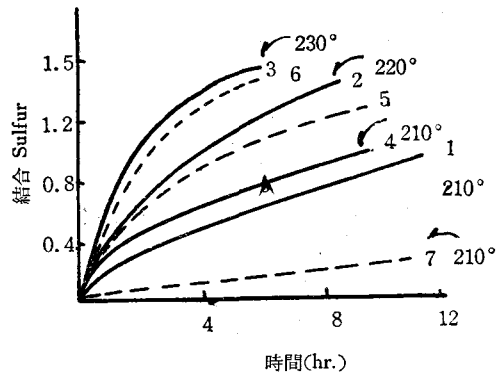


Fig 3. PE의 가황

B) EPR Sulfur 加黃

EPR 加黃은 처음에는 過酸化물에 의한 Radical 加黃

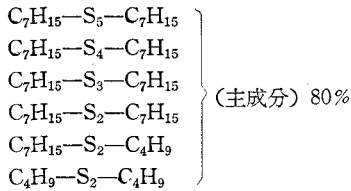
이였으나 架橋와 同時에 Polymer 分子의 切斷이 일어 남으로 Sulfur 와의 併用이 利用되고 있다. Wanless⁸⁾ 의 加黃例를 보면 아래와 같다(Table 7).

Table 7. EPR 의 加黃
EPR 100, Phil black 50, 160°C/30分

DCP(Dicumyl peroxide)	0	4	4	4	0
Sulfur	2	0	2	0	0
t-C ₁₂ -SS-C ₁₂ -t	0	0	0	8	8
引張強度(kg/cm ²)	31	151	204	110	20
伸張率(%)	630	300	550	380	650

같은 條件(DCP 5, Sulfur 2)에서 結合 Sulfur 는 1.11% 이나 Sulfur 만 으로서는 0.13%에 不過함도 分析 結果로 알수 있었고 다음의 實驗으로 Sulfur 가 어떻게 結合되고 있는가를 알았다.

2,4-Dimethylpentane (C₇H₁₆) 6.7 mol
Sulfur 0.39 g 原子
Me₃C—OO—CMe₃ 0.2 mol 을 160~180°C 에서 90 分 加熱하여 얻은 16.2g 의 反應物을 分析한 結果는 아 래와 같다.



二, 三量體의 炭化水素……7%

R—S—R……………極微量이였다.

加黃의 다른 例로서는 아래와 같다(Fig. 4).

配合

EPR MD460 100
HAF black 50
Calcium stearate 1
DCP 2.7(0.01 mol)
Sulfur 變量

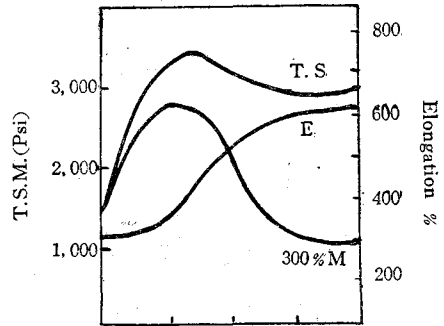


Fig. 4 DCP 1 mol에 對한 Sulfur의 mol數

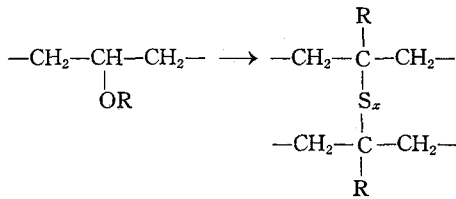
아래 (Table 8)의 物理的 性質에서와 같이 EPR 은 耐老化性이 좋고 熱安定性도 좋다. Peroxide 만으로서 의 加黃에 있어서 老防, Carbon black 不飽和結合을 하 고 있는 軟化劑 등을 使用할 때는 Peroxide 의 量을 若干 過量으로 使用함이 좋다.

Table 8. 高溫에서의 熱老化特性

	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	50	50	50	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
	引張強度(kg/cm ²)	伸張率(%)	300% M 引張強度(kg/cm ²)	伸張率(%)	300% M 引張強度(kg/cm ²)	伸張率(%)	300% M 引張強度(kg/cm ²)	伸張率(%)	300% M 引張強度(kg/cm ²)
165°C, 20分 加黃 老化後의 特性	180	390	122	185	520	90	192	450	108
125°C×4日	182	370	125	165	460	116	187	420	121
125°C×8日	174	370	128	185	460	114	180	410	118
125°C×16日	65	300	—	155	440	104	148	380	96
150°C×1日	176	360	110	178	460	96	172	400	100
150°C×2日	142	360	80	153	430	79	149	360	92
150°C×4日	38	240	—	80	400	55	65	310	62

C) Vinly alky ether 重合體의 Sulfur 加黃
DCP와 小量의 Sulfur 를 使用한 加黃은 Polyvinly-

ether 에도 利用되고 있다⁹⁾. Vinylethyl ether 重合體 100, ISAF 55, DCP(Dicup 40, 活性度 40%) 10 Sulfur



0.1~1.0의 配合物을 154°C, 30分 加黃했을때의 性質은 아래 (Fig. 5, 6)와 같으며 고무로서 使用이 可能한 것이다.

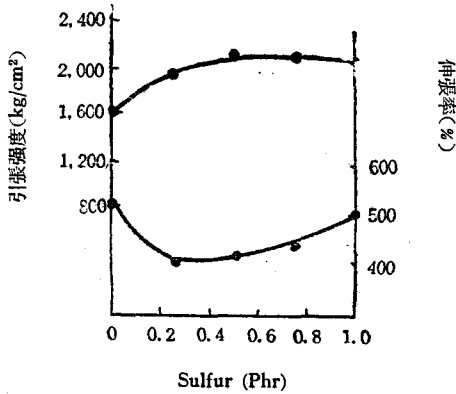


Fig. 5

D) EPR의 Halogen 物質에 依한 加黃 DCP와 같은 Radical 發生劑와 Sulfur와의 共用에 依한 加黃은 惡臭가 生기는 缺點이 있다. 2,5-Dimethyl-2,5-bis(t-butyl peroxide)-hexane 이나 1-Hexyne의 後處理로 다소는 効果的이지만 根本的인 改良은 안

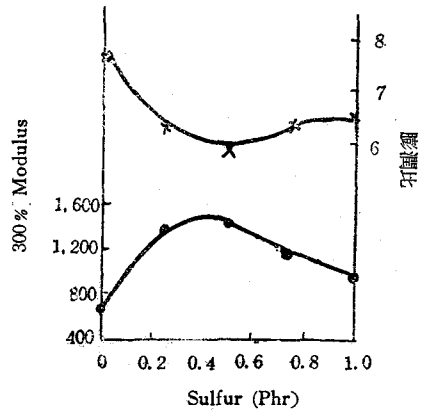
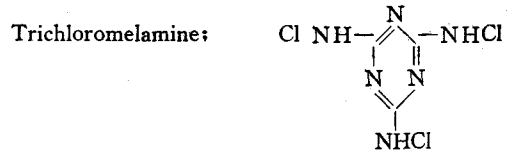
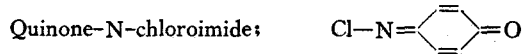
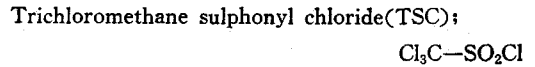


Fig. 6

된다.

이것은 Halogen 原子를 放出시키는 加黃劑를 使用하면 于先은 可할 수 있다. Wei¹⁰⁾ 등은 Sulfur와의 共用劑로서 다음의 物質들을 記述했다.



加黃의 한 例로서는 다음과 같다 (Table 9),

Table 9. EPR의 加黃

	DCP (2.6)	Dichloroquinone-N-chloroimide (10)	Trichloro melamine (10)	TSC (5)	TSC (10)
EPR	100	100	100	100	100
HAF black	50	50	50	50	60
Sulfur	0.3	2	2	2	2
Zinc Oxide	0	5	5	5	5
Ca-Stearate	1	0	0	0	1
油* ₁	0	0	0	0	20
160°C에서	20分	30分	30分	30分	30分
引張強度 (kg/cm ²)	130	108	98	150	134
300%M(kg/cm ²)	109	83	95	136	46
伸張率 (%)	350	500	380	350	650
引裂強度 (실온)(kg/cm)** ₂	3.6	4.8	5.2	5.5	5.3
" (100°C)(kg/cm)	2.7	3.4	5.0	4.8	3.9

*₁: Flexon 845 (Humble oil & Refining Co.) **₂: A. S. T. M. D 624-54

또 TSC 單獨으로는 좋은 加黃物을 얻을 수 없고 그 한 例로서는 아래와 같다 (Table 10). ZnO와 같은 金屬酸化物을 使用하면 좋다.

Table 10. TSC 加黃에 金屬酸化物의 影響

金屬酸化物	引張強度 (kg/cm ²)	伸張率 (%)	配 合 比
ZnO	251	550	EPR 100
BaO	198	530	HAF black 50
CdO	224	630	Sulfur 2
PbO	192	650	TSC 5
SiO ₂	174	650	金屬酸化物 5
TiO ₂	211	600	160°C 에서
V ₂ O ₅	197	600	30分 加黃
Al ₂ O ₃	179	650	
Fe ₂ O ₃	186	550	
Sb ₂ O ₃	214	600	

위에서 알 수 있는 바와 같이 ZnO, CdO, Sb₂O₃의 順으로 좋은 性質을 나타내고 있는데 TSC는 6 phr가 適當하다(Table 11).

Table 11. TSC의 變量에 따른 性質

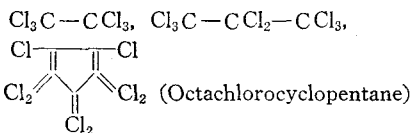
TSC의 量	引張強度 (kg/cm ²)	伸張率 (%)	配 合 比
0	45	700	EPR 100
2.5	90	450	HAF 50
4	174	450	Sulfur 2
6	215	400	Zinc oxide 5
10	214	500	160°C 에서 30分 加黃

加黃時 溫度의 變化에 따른 性質은 아래와 같다(Table 12.)

Table 12. 引張強度에 미치는 加黃溫度의 영향

加黃溫度(°C)	引張強度 (kg/cm ²)	伸張率 (%)	配 合 比
138	176	430	EPR 100
160	174	450	HAF black 50 Sulfur 2
168	193	430	Zinc oxide 5 TSC 4

Wei 등은 다시 數種의 Halogen 化合物이 有效함을 알고,



Cl 化合物과 Br 化合物을 比較해 보면 아래와 같다 (Table 13).

또 DCP와 Sulfur 대신에 DCP와 助劑를 使用하는 方法도 있는데 그 助劑로서는 Quinonedioxim, Dinitrobenzene 등이 있으나 Quinonedioxim은 특히 有效하다고 한다.

Table 13. Dihalo substituted *p*-benzoquinone-N-halide에 의한 加黃

EPR	100	100	100	100	100	100	100
HAF black	0	0	50	50	0	50	50
Sulfur	0	2	2	2	2	2	2
Zinc oxide	0	5	5	5	5	5	5
2,6 Dichloro-QC	0	0	0	0	5	5	10
2,6 Dibromo-QC	0	5	5	10	0	0	0
160°C, 30分 加黃	—	—	—	—	—	—	—
引張強度(kg/cm ²)	29	112	116	130	128	157	185
伸張率(%)	680	700	700	580	600	520	400

그러나 EPR의 加黃에 가장 適合하다고 生覺되어 결정적으로 EPR의 發展을 約束한 것은 E.P外에 第3物質의 二重結合을 EPR中에 導入시킬 수 있는 Monomer를 共重合시키는 것이다.

E) 非共役 Diene 化合物을 三元重合시킨 EPR.

EPR分子中에 少量의 二重結合을 붙이고 이것을 SBR처럼 Sulfur 加黃하면 二重結合이 적은 點으로 耐候性 耐藥品性を 向上시킬 수 있는데 이러한 點으로서 Diene 化合物 特히 非共役性 Diene 化合物이 잘 適用되며 많은 特計¹¹⁾⁻¹³⁾가 있다. 이와 같은 새로운 Terpolymer (三元重合物)로서의 EPR는 普通 EPR 1 kg當 0.1~1 mol의 非共役 Diene을 含有하고 있으며 EBR (Ethylene/Butene-1)도 거의 같은 性質을 갖고 있다 (Table 14).

Table 14. EPR와 EBR의 加黃

	EP/A* ₁	EB/A	EP/C* ₂	EP/C
Olefin 重量 % * ₃	45	43	55	55
Diene 重量 %	← 5~8 →			
HAF black	50	50	50	40
加 黃 促進 Sulfur 160°C				
引張強度 (kg/cm ²)	162	176	155	169
300% Modulus(kg/cm ²)	106	98	141	197
伸張率 (%)	410	480	330	400
硬度(Shore A)	70	69	70	75
Resilience (%)	57	56	53	53
Compression set(%)	14	17	24	37

*₁: A는 脂肪族 Diene

*₂: C는 Norbornene型 Diene

*₃: Propylene 또는 Butylene의 %

위에서 密度는 EP diene이 0.85~0.86, EB diene이 0.87이며 結晶度는 모두 Zero이며 Tg는 -50~-60°C고, Cl₂C=CCl₂, CCl₄, Benzene chloride에 可溶, Acetone, Butanol, Methanol에 不溶이며 Ethylene 含量은 30~60%이다.

또 三元 EPR 의 實用的인 加黃은 Verbance 에 依하면 아래와 같다(Table 15).

Table 15. 三元 EPR 의 加黃例

EPR	100	Sulfur	0.75
HAF black	50	Stearic acid	1
Metallic oxide	5	Ethyl lactam	1.5
TMTMS	0.75	160°C에서 30分 加黃	

위와 같은 配合은 金屬酸化物的 첨가에 따라 物理的性質에 差異가 오는 것으로 Table 16 와 같다.

Table 16. 金屬酸化物的 첨가에 依한 差異

	ZnO	CdO	MgO	PbO
引張強度 (kg/cm ²)	281	253	127	120
伸張率 (%)	550	900	450	420
300% Modulus(kg/cm ²)	70	42	21	21

Nordel 이라고 부르는 三元 EPR 에 充填劑나 可塑劑를 加할 때의 性質을 Schoenbeck에¹⁵⁾ 依하면 基本配合으로 고무 100에 대하여 ZnO 5, Sulfur 5.1, TMTMS 1.5, MBT 0.5(Phr)에 Circosol 2 XH(石油製品)를 加하고 Carbon black 의 種類에 따라 달라지는 性質을 Fig 7 에 나타내었다.

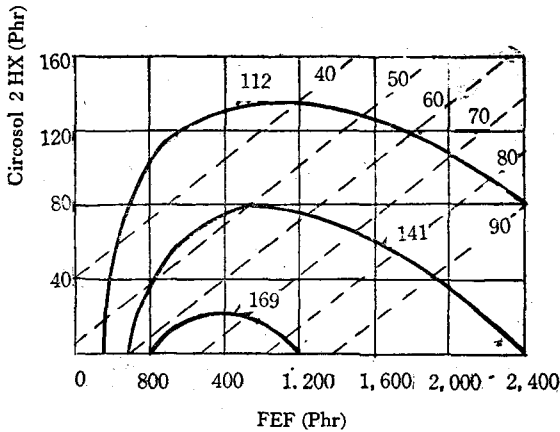


Fig. 7 引張強度와 伸張率과의 等高線

— : 引張強度

..... : 硬度(Shore A)

F) EP-COD 三元共重合物

Ethylene-Propylene-cis-cis-cyclo-octadiene 1,5의 三元共重合物도 配位 Anion 重合으로서 얻을수 있으며 優秀한 고무性 物質이다¹⁶⁾. 觸媒로서는 Al 化合物이나 遷移金屬化合物中 어느것이나 적어도 1個의 Halogen 을 가져야 良好한 것으로 例로서는 AlEt₂Cl-VCl₄ 系 觸媒로 1氣壓, -20°C, Heptane 溶媒中에서 重合된 Polymer 는 完全히 非結晶性이며 또 Polymer 全體에 分散되어야 할 COD 單位는 Table 17 에서 보는 바와 같이 그

러하지 못하다.

Table 17. EP-COD Polymer 의 分別沈澱法에 依한 分別

	全 Terpolymer 에 대한 %	COD 의 重量 %
1	4.2	2.4
2	3.3	2.8
3	2.5	2.8
4	6.2	2.9
5	4.6	2.8
6	5.8	2.9
7	7.8	2.9
8	8.1	2.7
9	5.5	2.8
10	10.0	2.8
11	5.5	2.6
12	9.1	2.6
13	9.6	2.6
14	7.2	2.6
15	8.7	2.4
	98.1	

加黃에 對하여서는 다음의 促進劑가 主로 利用되고 있으며 (Table 18) 配合의 한 例로서는 아래와 같다 (Table 19).

Table 18. 促進劑의 種類

Primary	Secondary
Tetramethyl thiuram disulfide (TMTD)	2-Mercapto benzothiazole(MBT)
Tetramethyl thiuram monosulfide(MS)	2-Benzothiazyl disulfide(MBTS)
Dipentamethylene thiuram tetrasulfide	Diphenyl guanidine
Zinc diethyl dithiocarbamate (ZnDMDC)	
Selenium diethyl thiocarbamate	
Tellurium diethyl dithiocarbamate	

Table 19. 三元 Polymer 의 加黃

	I	II	III
三元 Polymer	100	100	100
Stearic acid	1	1	1
Zinc oxide	5	5	5
HAF black	50	50	50
Sulfur	2	1.5	1.5
TMTD	1	—	—
MS	—	1.5	—
ZnDMDC	—	—	1.5
MBT	0.5	0.5	—

또三元 Polymer의 組成에 依한 性質은 아래와 같다 (Table 20).

Table 20. 組成에 依한 加黃物의 性質 變化
配合 I 을 150°C, 60分 加黃

三元 Polymer 의 組成		性 質		
COD 重量 %	E의 mol %	引張強度 (kg/cm ²)	伸張率 (%)	300% Modulus (kg/cm ²)
3.15	46	200	300	200
3.0	57	208	280	—
3.14	67	220	260	—
2.54	46	211	380	160
2.5	55	190	380	140
2.56	57	220	400	160
2.49	60	220	360	175

위의 結果를 보면, COD 含量이 이와 같은 경우는 二元 EP 共重合物의 경우와 별 차이가 없으며 또 充填劑와 Oil 이 加黃에 미치는 영향도 아래와 같이 비교된다 (Table 21).

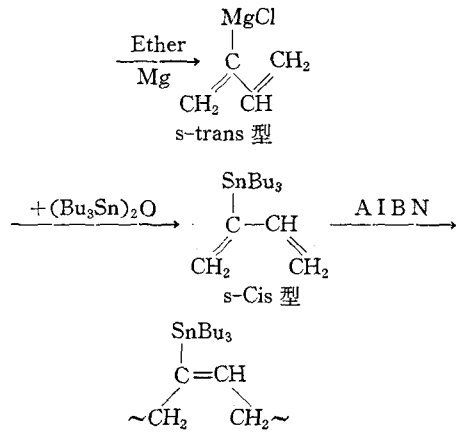
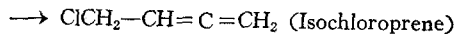
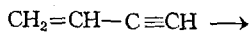
Table 21. Carbon black 에 대한 영향

充填劑	Carbon black 量	引張強度 (kg/cm ²)	伸張率 (%)	300% M (kg/cm ²)	I. H. R. D	Res ilience (%)
HAF	50	197	440	132	75	54
ISAF	50	236	460	136	75	52
MPC	50	240	640	80	73	53
SRF	80	117	320	112	78	57
FEF	70	180	300	180	82	48
MT	100	69	360	62	75	63

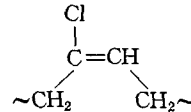
配合: 三元 Polymer 100(ML 1+4(100°C)=53, COD 3.1 wt %) Circosol 2XH 5, Sulfur 2, MBT 0.5, TMTD 1.

III. 새로운 Neoprene 고무

通常되고 있는 Neoprene 고무는 71~94%가 Trans-1, 4-Polymer 이고 나머지가 Cis-1, 4型, 1, 2 及 3, 4-polymer 인데 Du Pont 社에서는 C. Aufdermash, R. C. Ferguson 兩氏에 依해 Cis-1, 4-P. C의 合成이 처음으로 成功하였다.¹⁷⁾ 이것은 Chloroprene 의 直接合成이 아니고 Vinyl acetylene 으로부터 Chloroprene 의 Grignard 化合物을 만들어 Bis(tri-n-butyl tin) oxide 와 反應시키면 Bis(tri-n-butyl tin)-1, 3-butadiene 이 된다. 이것은 AIBN 로서 塊狀重合(Radical)이 容易하여 可溶性의 線狀高分子로 無色 透明한 Syrup 또는 Gum 狀($[\eta]=0.7$)이 된다.



또 Polymer의 稀薄溶液에 Cl₂를 若干 溶解시킨 CCl₄를 0°C에서 作用시켜 鹽素 化する 方法도 있는데 여기서는 ClSnBu₃가 떨어져 Cis-1, 4-PC가 된다. 分析結果 97%가 PC이고 나머지는 Sn基의 殘留, 二重結合에 Cl₂가 附加한 것 들로서 IR 나 NMR 측정 에 依한 構造는 아래와 같다.



이렇게 얻어진 PC는 軟한 非結晶性, 可溶性인 고무 狀高分子로 分子量은 約 15萬이며 Trans-1, 4-PC(通常 品)보다 密度가 크고 第二次 轉移點은 -20°C며 (Trans 型은 -45°C) 加黃이 된다.

IV. 弗素化合物의 重合物

Du Pont 에서는 Deflon FEP 와 Tedler 라는 弗素系 Polymer를 製造하였으며 또 Anion 또는 Radical 重合 으로 Thiocarbonyl fluoride(CSF₂)의 彈性體를 重合하였으나 結晶化 T上限點이 35°C, 第二次 轉移點이 -118°C(脆弱性은 생기지 않는다)로서 기대할 것은 못되나 CF₂S와 다음에 열거한 化合物들과의 共重合으로 結晶化를 防止할 수 있다.

① 數種의 二重結合을 가진 弗素化合物.

② Ethylene, Propylene, 또는 末端에 二重結合을 가진 高級 Olefin.

③ VAc, VC 등의 Vinyl 化合物.

④ CH₂CHCH₂-R. (R는 Cl, OCOCH₃, -OCOCl.)

以上の 化合物과 共重合된 것은 모두 -50°C에서 도 可撓性이 良好한데 그 중에서도 Allyl chlorocarbonate (CH₂=CH-CH₂-OCOCl, (ACF))는 특히 加黃이 容易하다. CF₂와 ACF는 共重合이 빨리 일어나며 ACF가 25mol% 含有된다. 보통 ACF가 1~5 mol% 含有된 彈性體에 對한 試驗을 보면, 融點 < -15°, 分子量 30~

50萬, 彈性은 높고 4~5%의 ZnO로서 간단히 硬化되어(210kg/cm² 壓力下, 135°C, 數時間 程度) 引張強度 141kg/cm², 伸張率 >750%, Resilince >88% 가 된다. 다만 ZnO를 均一하게 混合하기가 어려움으로 共重물을 CHCl₃에 溶解하고 ZnO를 加하여 石油 Ether 中에서 沈澱시키는 方法을 取하면 均一하게 混入시킬 수 있다. 또는 最初 共重合反應에서 처음부터 ZnO를 섞어 놓아도 된다.

또 弗素고무의 加黃에 Difluorodiamine(N₂F₂)를 使用하는 例도 있다¹⁸⁾. 即 Viton A, $\left[\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_3\text{---} \\ \text{---}(\text{CF}_2\text{---})\text{---} \end{array} \right]_n$ 100部, MgO 15部, MT black 20部, Cis 型 N₂F₂ 0.75部로서 200°C, 18 hrs 의 硬化로 引張強度 147kg/cm², 伸張率 230%, 200% Modulus 120kg/cm² 가 되며 290°C에서 48 hrs 老化시켜도 引張強度 127 kg/cm², 伸張率 180%가 된다.

文 獻

1) E. J. Vandenberg, *J. Polymer Sci.*, **47**, 486, 489, (1960), 日本特許 15,797 (1960).
 2) S. Ishida, 獸文日化 **33**, 726, (1960)
 3) D. W. West, C. S. Marvel : *J. Polymer Sci.*, **60**, 149 (1962).
 4) 日本特許 15,797 (1960).

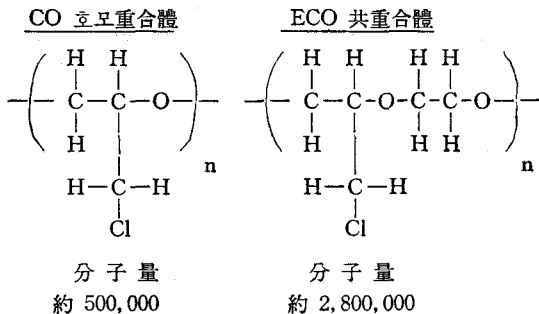
5) 日本特許 15,797 (1960), B. P 898306 (1962).
 6) H. Meerwein, D. Delfs, H. Morschel : *Angew. Chem.*, **72**, 927 (1960).
 7) U. S. P. 2,906,738 (1959).
 8) G. G. Wanless, P. E. Wei, J. Rehner, Jr, *Rub. Chem. Tech.*, **35**, 118 (1962).
 9) J. Lal, J. E. McGrath, *Rub. Chem. Tech.*, **35** 133 (1962), **35**, 1091 (1962)
 10) H. Fujii, T. Fujii, T. Saegusa, J. Furukawa, *Makromol, Chem.*, **63**, 147 (1963).
 11) *Chem. Abst.*, **54**, 2183 (1960). U.S.P. 2,933,480 (Du Pont)
 12) B. P 546,150 (Montecatini)
 13) E. P 1,207,844 (Dunlop)
 14) J. J. Verbance, M. S. Fawcett, E. J. Goldberg, *IEC. Prod. Res, and Development*, **1**, 65 (1962)
 15) M. A. Schoenbenk, *Rub. Chem. Tech.*, **35**, 1142 (1962).
 16) G. Natta, G. Crespi, *J. Polymer Sci.*, **61**, 83, (1962).
 17) *Chem. Eng. News*, Dec. 16, 42 (1963).
 18) C. B. Colburn et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6397 (1959).

【海外 短信】

새로운 彈性體

Goodrich Chemical Co.에 依하여 開拓된 “Hydrin” 이라고 불리우는 새로운 폴리에틸 彈性體가 出現하였다. 現段階에서 이 特殊한 고무는 두 個의 重合體로 되어있다. 即 하나는 “CO” 라고 불리우는 epichlorohydrin의 호모 重合體인 “Hydrin 100”이며, 또 하나는 “ECO”라고 불리우는 共重合體인 “Hydrin 200”이다.

이 새로운 彈性體의 特性은 耐溶媒 耐오존, 耐熱, 耐炎性들 이다. 이들의 化學構造는 다음과 같다.



構造上으로 볼때에 飽和폴리에틸이며 加黃時에는 클로로메틸基(Cl-CH₂-)를 통하여 架橋結合이 이루어진다. Hydrin 彈性體는 油類 및 燃料들에 對한 耐膨潤性이 極히 좋으며 또한 耐酸, 耐알칼리 및 耐水性이 좋다. 耐老化性이 좋다.

用途로서는 valve stem seals, O-rings, 및 各種耐油性호오스에 使用된다.

基本配合表를 例示하면 다음과 같다.

Polymer	CO	ECO
	100	100
Zinc Stearate	1.0	0.75
FEF Black	50	50
Red Lead	5.0	5.0
NBC ¹⁾	2.0	2.0
NA-22 ²⁾	1.5	1.5

註 1) Nickel Dibutyl Dithiocarbamate

2) 2-Mercaptoimidazoline

(Rubber Age, Vol. 98. No.8 p.71~72 (1966) 에서)