

Propylene Oxide Rubber 에 關하여

許 東 變^{*}

1. 머릿 말

最近 合成고무의 發展은 날로 繼續되어 SBR, NBR, CR, BR 等等에 이어 stereo rubber 가 登場하게 되었고 다시 ethylene-propylene rubber (EPR 또는 EPT) 가 出現하였으며 또 새로운 polyether rubber 가 近間의 話題를 모으고 있다.

POR 는 從來의 C—C 結合을 가진 一般고무와는 달리 主鎖에 C—O 의 結合인 ether 結合을 가진 고무로서 C—C 結合고무에 比하여 彈性이 높고 主鎖의 自由回轉이 容易하며 酸素의 極性으로 말미암아 耐油性, 耐寒性, 低溫特性, 耐引裂性, 耐熱性, 耐 ozone 性 등 많은 特性을 지닌 고무로서 1962年頃에 General Tire and Rubber Co. 에서 最初로 商業을 目的으로한 pilot 生産品으로써 市場開發이 開始되어 Dynagen XP-139라는 商品名으로 一時 出品되어 많은 耳目을 集中시켰지만 그 開發이 잠깐 停止되고 있는 듯한 點이 없지 않다.

最近에는 이와 類似한 epichlorohydrine rubber가 Hercules Powder Co. 와 Goodrich Chemical Co. 에서 開發되어 市場開發이 行하여 지고 있다는 것이다. 이와 같이 構造의 類似한 2個의 特殊고무는 앞으로 有望한 고무로서 發展할 餘地가 큰 것이다.

POR 에 關한 觸媒 및 重合에 關하여서는 基礎的 的

은 工業的으로 開發되어 많은 特許가 있으나 其他 다른 物性에 關하여서는 General Tire and Rubber Co. 의 具體的인 catalog 와 開發을 目的으로 研究된 報告等을 中心으로 要略하고자 한다.

2. POR 의 製法

Propylene oxide 를 KOH 等으로 重合시킨 低重合物은 urethane foam 의 原料로 使用되며 普通 有機金屬 觸媒를 利用하여 重合된 高重合度의 重合物이 고무狀 物質로서 POR 라고 하는 것이다.

Propylene oxide 의 重合은 開環重合(aldehyde, ketone, tetrahydrofurane 등의 重合도 包含)의 하나로 特別 alkylene oxide 의 重合이며 觸媒는 開環重合時의 觸媒와 共通되는 點이 많은 것으로서 Ziegler-Natta 觸媒의 開發에 依하여 發展된 것이다.

Alkylene oxide 의 高重合 觸媒에 對하여서는 많은 特許와 文獻이 있으나 大別하면 aluminium 또는 zinc 의 金屬 alkoxide 의 共觸媒와 其他 添加物을 加하여 만든 것이 있고 alkali 土金屬化合物이 있는 것으로 다음 表 1 에 그 monomer 와 觸媒를 나타내었다.

最近에 이와같은 觸媒로서 trialkyl aluminum chelate 劑—水系(chelate 劑로서는 acetylacetone, diethylmalonate 등)의 高活性觸媒가 發展되고 있다.

古川²⁾은 diethyl-Zn(Et₂Zn)—水系 觸媒에 依하여 pro-

表 1. 觸媒 開發 狀況 ①

會 社	monomer	觸 媒
Dow Chemical	Propylene oxide(+不飽和 epoxide)	FeCl ₃ -propylene oxide-水(또는 其他金屬鹽)
Union Carbide	"	alkali土金屬(Mg, Zn, Ni, Sr 등)의 炭酸鹽
General Tire	"	Zn(C ₂ H ₅) ₂ -水, Al-alkoxide-ZnCl ₂
Hercules	Epichlorhydrin(+不飽和 epoxide)	AlR ₃ -水-chelate 劑
Goodyear	Propylene oxide(+不飽和 epoxide)	—
Dunlop Tire	"	—

pylene oxide 가 高重合物로 될 수 있음을 發見하였으며 그 重合의 一例를 들면 試驗管에 hexane 3.5 ml 를

넣고 窒素置換한 다음 물 monomer 3.5 ml, Et₂Zn 0.31 g 을 順次的으로 加하여 重合한 것으로 그 結果는 다음

* 國立工業研究所 고무研究室長

表 2와 같으며 添加한 물의 量이 同 mol일 때가 가장 活性으로써 生成된 重合體는 非粘着性인 彈性體로 된다.

表 2. Et₂Zn-水에 의한 propylene oxide의 重合

H ₂ O/Et ₂ Zn (mol)	重 合 物 (%)	[η] benzene 中 30°C
0	0	—
0.25	0	—
0.50	10.7	2.3
1.00	78.3	5.4
2.00	0	—
3.00	0	—

Propylene Oxide 0.05 mol,
Et₂Zn 5 mol%,
Hexane 3.5 mol,
室溫靜置 24 時間

以外에도 數種의 類似한 觸媒가 開發되어 있는데 이러한 觸媒는 Et-Zn-O-Zn 또는 Et-O-Zn-O-Zn 등의 金屬-酸素의 結合이 活性中心이 되고 있는 것이다.

또 Dow Chemical의 重合例^③로서는 無水鹽化鐵(FeCl₃)과 propylene oxide를 四鹽化炭素(CCl₄)中에서 加溫하면서 反應시켜 물로 部分 加水分解를 시키고 溶媒 處理하여 紛末觸媒로 만들어 使用하는 것으로 다음 表 3과 같다.

表 3. FeCl₃-propylene oxide-H₂O 觸媒에 의한 重合 (80°C)

	觸媒 (%)	反應時間 (hr)	反應率 (%)	結 晶 部 分	
				(%)	分子量
Propylene oxide	4	48	100	40~45	200,000
Allyl glycidyl ether	8	137	87	<10	
6% A. G. E. 와 P. O 와의 共重合	4	48	100	<10	
Epichlorohydrin	4	72	100	60~65	200,000

Propylene oxide의 單獨 重合體는 加黃이 困難함으로 加黃이 可能하도록 하기 爲하여 不飽和結合을 가진 epoxide 와의 共重合을 行하는 것으로 ethylene-propylene-terpolymer인 EPT와 같은 方法이다. 不飽和 epoxide로서는 butadiene monoxide, allyl glycidyl ether (A. G. E.), glycidyl metacrylate, vinyl cyclohexane monoxide 등이 알려져 있으나 이와같은 monomer의 選擇은 觸媒나 POR의 加工物性에 따라 判斷되는 것이다.

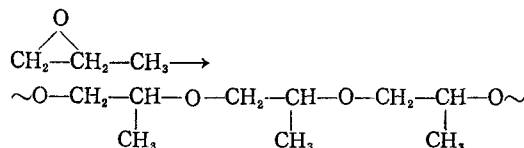
最近에 研究된 두 세가지 觸媒는 U. S. Rubber Co. (B. P. 663, 526)의 [(n-butyl)₂P]₂NiCl₂에 의한 propyl-

ene oxide의 butadiene과의 共重合, General Tire and Rubber Co. (U. S. P. 3, 242, 103)에 의한 Zn(CN)₂와 金屬halogen化物(AlCl₃, FeCl₃, TiCl₃), Goodyear Tire and Rubber Co. (J. Polymer Sci., 4, A-1, 1163(1966))에 의한 zinc diethyl-sulfur, 古川 등의 diethyl-Zn-dimethyl sulfoxide, diethyl-Zn-polyol, 鶴田 등의 diethyl-Zn-acetone 등의 새로운 觸媒가 續續 開發되고 있으며 重合方法이나 重合機器等도 계속 研究가 旺盛하고 있는 것이다.

3. POR의 性質

Polyether 고무에는 polyepichlorohydrin 고무, polybutadiene monoxide, polytetrahydrofurane 등^④이 있으나 여기서는 省略하기로 한다.

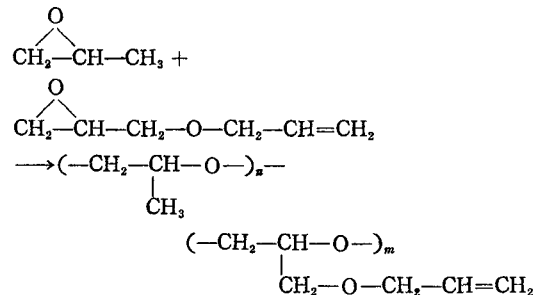
Propylene oxide 고무의 基幹은 propylene oxide의 重合體로서



n=1일 경우는 特別히 polyacetal이라고 稱하는 Detrin (formaldehyde가 主體) 등으로 알려진 樹脂이며 n=2의 경우는 ethylene oxide의 重合體로서 이미 超重合體인 Polyox(U. C. C.社)로서 市販되고 있다.

Propylene oxide 고무도 n=2에 相當하나 고무狀 彈性體로서 炭素-炭素結合을 가진 一般고무와는 달리 炭素-酸素의 結合인 ether型의 主鎖가 되는고로 여러가지 特性이 附與되고 있는 것이다.

Propylene oxide의 單獨 重合體는 分子內에 不飽和結合이 없으므로 加黃이 困難하여 不飽和基를 가진 epoxide의 共重合體가 實際로 開發되고있으며 普通 第二成分으로는 allyl glycidyl ether(A. G. E)가 主로 利用되는데 이 때의 構造式은 다음과 같다.



A. G. E.와 共重合된 POR는 다음 Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이 1647cm⁻¹과 3080cm⁻¹에 A. G. E.의 二重結合의 吸收를 볼 수 있으며 X線廻折圖의 한 예는 Fig. 2와 같다.

이와같이 主鎖에 不飽和基를 갖지 않은 點으로서는 低不飽和고구로 알려진 EPT 와 거의 같으며 그 特性도 共通되는 點이 많다.

表 5. 共重合體의 最適配合

品名	配合量 (PHR)
Copolymer (PO-A. G. E)*1	100.0
Phenyl-β-naphthyl amine	2.0
Stearic acid	2.0
Zinc oxide	10.0
Supper process furnace black (United. 65-U. C. C)	35.0
Sulfur-30-1 (Stauffer Chem. Co.)	5.0
Tetramethyl thiuram disulfide (Methyl Tuads-R. T.)	2.0
2-mercapto benzothiazol(Captax-R. T.)	2.0

*1 PO, 94%, A. G. E; 6%, Cat.; FeCl₃-PO,

表 6. 市販고무와의 物性 比較

	Copolymer*1	Philprene 1703 (SBR)	Hycar 1042 (SBR)
引張强度 (psi)	1980	2480	2490
伸張率 (%)	560	960	535
引裂强度 (lb/in.)	244	124	149
反撥彈性 (%)	65	74	59
永久伸張率 (%)	52	24	13
熱老化後 引張强度變化 (46 hr. /70°C) (%)	+3.7	-7.8	-6.9
油容積變化(A. S. T. M. No. 2, 22 hr. /70°C) (%)	+21	+56	+3
脆化溫度 (°C)	-56	-55	-32

* 1. PO ; 94%, A. G. E ; 6%, Cat. ; FeCl₃-PO.

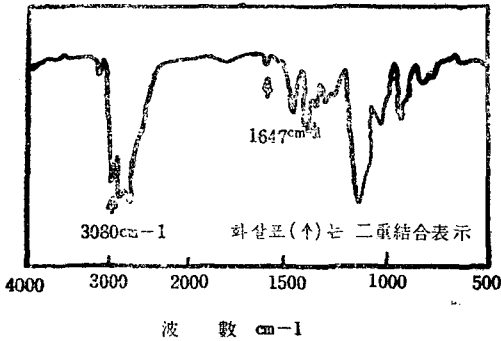


Fig. 1. POR의 IR Spectrum.

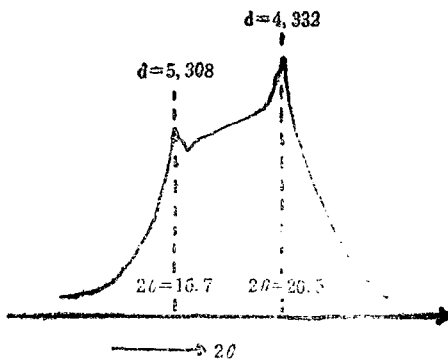


Fig. 2. POR의 X-線 回折圖

그리고 Price[®]의 粘度式을 利用하여 測定된 分子量은 約 50萬에서 100萬 程度이다.

Dow Chemical Co.의 propylene oxide-A. G. E. 共重合體의 組成과 物性과의 關係는 다음 表 4 에서와 같이 A. G. E. 가 6%일 때 가장 좋다.

表 4. 共重合體의 組成과 物性

A. G. E (%)	引張强度 (psi)	伸張率 (%)	硬 度
3	1,150	465	79
6	1,980	560	70
8	1,270	360	72

重合觸媒 : FeCl₃-propylene oxide-H₂O

또 共重合體의 最適加黃 配合 및 다른 高구와의 物性を 比較하면 다음의 表 5 및 表 6 과 같다.

POR 自體는 空氣中에서 安定性이 不足함으로 適當한 老化防止劑를 添加하여 安定性を 向上시켜야하며 實際 加黃物은 豫想하는 것 보다는 매우 좋은 安定性を 갖고 있다.

作業性도 極히 良好하여 mooney 粘度가 40 程度의 것은 roll 의 溫度 70~80°C 에서 配合劑의 混合이 容易하며 mooney 粘度 30 以下의 것은 特히 低溫 roll 에 粘着하는 경향이 있으며 50 以上の 것은 若干 素練할 必要가 있고 bunbury mixer 混合에는 問題視되지 않는다.

最近 General Tire 에서 開發된 Dynagen XP-139 와 日本의 德曹에서 試供品으로 開發된 T-POR 의 物性は 다음 表 7 과 같은 것으로 結晶性의 有無에 差異가 있다고 報告되고 있다.

또 Dynagen XP-139의 低溫特性이나 다른 高구와의 物性比較를 보면 Fig 3 表 8 및 表 9 와 같다.

表 7. POR 의 一般物性

	Dynagen XP-139	T-POR
色 相	白色~燈琥珀色	白 色
比 重	1.02	約 1.02
mooney 粘度 (ML 1+4, 100°C)	50~70	40~50
[η]	—	5~10(35°C benzene 溶液)
結 晶 性	없음(X線)	極少(X線)
不飽和度	—	約 3 mol%
分子量分布	넓 음	넓 음
老 化 防 止	非汚染性 및 非褐色性	2,2'-methylene- bis(4-methyl-6- tert-butyl)phenol

表 9. 特殊고무와의 物性比較

	CR	NBR	EPT	IIR
引 張 强 度	同	優	秀	秀
引 裂 强 度	秀	秀	優	秀
永 久 伸 張 率	"	劣	"	同
耐 ozone 性	優	秀	同	優
耐 老 化 性	同	優	"	同
耐 油 性	優	劣	劣	秀
低 溫 特 性	秀	秀	秀	秀

註 ; 秀=Dynagen XP-139 가 極히 優秀함
 優= " 優秀함
 同= " 와 거의 同一함
 劣= " 가 他고무보다 나쁜것

4. 純고무 配合 加黃

Propylene oxide 의 homopolymer 는 sulfur 加黃이 困難하고 propylene oxide 와 allyl glycidyl ether(A. G. E) 의 copolymer 는 加黃이 可能하다는 것은 既述한바로서 A. G. E 가 3.3 mol% 含有되고 粘度가 ML₁₊₄=48 (100°C)이며 老化防止劑로 phenyl-β-naphthyl anime 이 0.5部가 重合時에 添加된 POR 와 NR(palecreep No. 1) 와의 物性을 比較하면 다음의 表 10과 같은 配合으로 70±5°C 의 roll 에서 素練하여 加黃한 物性은 다음 表 11과 같다.

表 10. POR 와 NR 의 純고무 配合

	POR	NR
고 무	100	100
ZnO	10	10
Stearic acid	1	1
Sulfur	1.2	2.5
Acc. TS (tetra methyl thiuram mono sulfide)	0.9	—
" DM(dibenzothiazol disulfide)	—	1
N. N'-di-2-naphthyl-p-phenylene diamine	—	0.5
引裂防止劑	—	1

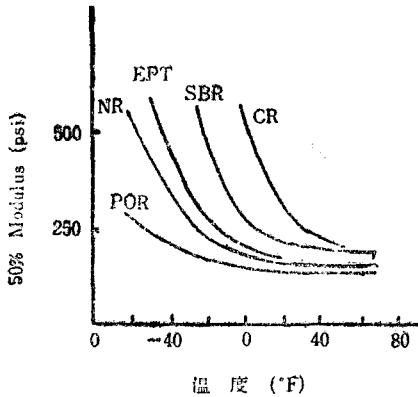


Fig. 3. 溫度變化에 對한 50% Modulus 의 變化

表 8. POR 加黃物의 物性

	Dynagen XP-139	SBR	NR	EPT	CR
引張强度 (kg/cm ²)	187	287	290	196	196
伸張率 (%)	580	560	530	430	390
硬度, Shore A	62	67	64	70	68
300% modulus (kg/cm ²)	86	117	126	101	146
引裂强度 (kg/cm)	63	30	89	20	38
反撥彈性, 24°C(%)	64	68	55	60	54
發熱, 32°C(°C)	56	47	81	83	102

配合 ; Dynagen XP-139 100, ISAF black 45, ZnO 3, stearic acid 1, nikel-dibutyl-dithiocarbamate 1, sulfur 0.8, tetramethyl thiuram disulfide 0.5, 加黃條件 149°C/30分. 其他 고무는 種類와 量을 變化시킨 것임.

表 11. 純고무 配合 加黃物의 物性

	600% Modulus (kg/cm ²)	引張强度 (kg/cm ²)	伸張率 (%)	引裂强度 (kg/cm)	硬 度 Shore A
POR	69	260	870	18	48
NR	68	225	850	51	43

加黃條件 ; POR, 30 min/160°C
 NR, 40 min/143°C

一般的으로 表 11 의 加黃適正時間 前後의 物性은 加黃時間이 길어짐에 따라 POR 는 耐熱性이 優秀함에도

不拘하고 引張強度는 最高值를 넘어서 急降下하는 경향이 있다. 卽 20分 加黃에 105, 30分에 260, 40分에 225, 60分에 182 kg/cm² 으로 變하는 것이다. 硬度는 POR가 거의 一定한데 比하여 NR는 若干 上昇하는 경향이 며 引裂強度는 NR에 比하여 極히 적지만 2-mercaptobenzothiazol인 促進劑를 併用하면 若干 커지는 경향이 있다.

伸張과 引張應力과의 關係는 다음 Fig. 4와 같이 600%를 中心으로 轉到됨을 알 수 있다.

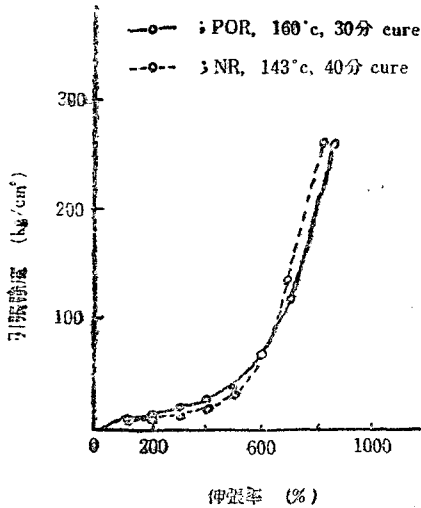


Fig. 4. POR와 NR 加黃物의 Stress-strain 曲線

表 11의 加黃物의 老化特性으로서 150°C의 Gear oven method로 試驗한 結果를 引用하면 NR는 1時間 後에 引張強度와 伸張率이 各各 約 57%, 27%로 크게 低下되어 3時間 後에는 測定이 不可能하지만 POR는 1時間 後에는 33%, 1%로 低下되고 5時間 後에는 48%, 8% 程度로 低下될 뿐이다.

600% modulus에서 卽 NR는 1時間 後에 30% 程度로 增加를 보이다가 그 以上의 老化에는 測定이 不可能하며 POR는 1~3時間에서 46% 程度로 低下되다가 5時間에서는 上昇되어 28% 程度의 低下率을 나타낸다. 이러한 事實은 앞에서 述한바와 같이 NR는 主鎖에 二重結合을 갖고 있기 때문에 熱空氣中에서 酸化되어 主鎖의 崩壞가 일어나지만 POR는 主鎖에 二重結合이 없으므로 主鎖의 切斷이 없어 耐熱性이 NR보다 優秀한 것이다.

Ozone 濃度를 25 ppm로 하고 40°C에서 20% 伸張시킨 耐 ozone 性에서도 原料 고무主鎖의 構造上으로 POR는 16時間, NR는 3時間 程度에서 龜裂이 생기며 적은 龜裂이 試料 全面에 나타나는 時間은 20時間 및 5時間으로서 NR의 龜裂成長速度가 POR보다 훨씬 빠

르다는 것이다.

耐油性에 있어서 (ASTM. No. 2. oil) 膨潤度는 두 고무가 거의 같으나 引張強度는 沈積時間에 따라 그 低下率이 POR가 NR보다 적으며 600% modulus는 POR는 계속 低下되나 NR는 反對로 上昇되는 경향이 며 伸張率의 低下는 POR가 若干 적은 것이다. 5 N-HCl 및 NaOH 水溶液에 對한 耐藥品性으로 NR보다 POR의 膨潤度가 크지만 modulus는 NR는 低下하나 POR는 反對로 增加되고 伸張率의 低下는 NR나 POR가 거의 같으나 耐酸보다 耐알카리 쪽의 低下가 若干 크다.

溶劑에 對한 膨潤度와 硬度의 低下率은 다음 Fig. 5와 같다.

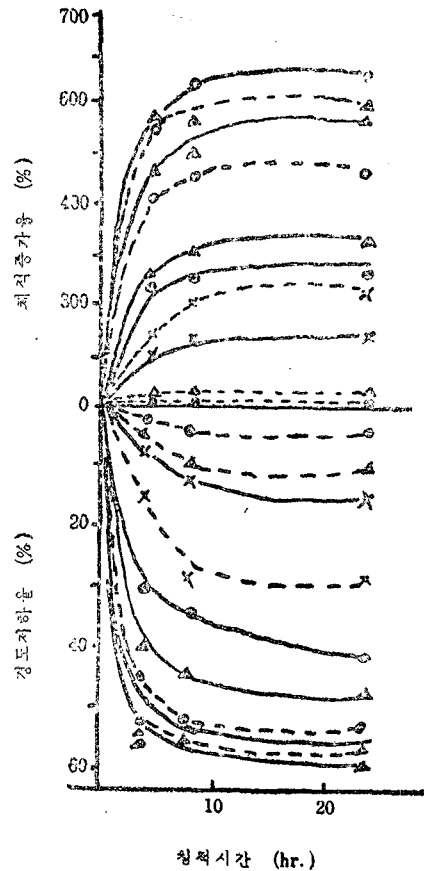


Fig. 5. 各 溶劑에 對한 膨潤 및 硬度變化 曲線(室溫)
 POR ; —, 初期硬度 48
 NR ; , " 43
 Methanol ; ●, Acetone ; △
 Petroleum ether ; ×
 Benzene ; ○
 Tetrachloroethylene ; ▲

耐候性도 耐 ozone 性과 같이 NR에 比하여 POR가 훨씬 優秀한 것이다.

5. POR의 Sulfur 加黃

不飽和基를 가진 第二成分을 共重合한 POR는 sulfur 加黃이 可能한 것이나 NR나 SBR에 比하면 不飽和度가 낮으므로 NR나 EPT와 같이 超促進劑의 添加가 不可缺한 것이다.

一般的으로 scoth time은 dithiocarbamate系促進劑가 빠르고 thiazol系, thiuram系는 17分/150°C 이상이나 thiazol系인 mercapto-benzothiazole(M)은 例外로 빠른 것이다.

加黃物의 引張強度를 比較하여 보면 tetramethyl thiuram monosulfide(TS), tetramethyl-thiuram disulfide(TT) 및 zinc dimethyl dithio-carbamate(PZ)에서는 20分/150°C에서 200 Kg/cm² 이상을 나타내지만 zinc-di-n-butyl dithiocarbamate(TL) 및 copper-dimethyl dithio carbamate(CU)에서는 40分/150°C 加黃에서 200 kg/cm² 이상의 引張強度를 나타내고 있는 것으로서 thiuram系와 dithiocarbamate系가 適當한 것으로 그 活性도는 PZ, TT, TS ≥ SL, BZ, TL, piperidine pentamethylene dithiocarbamate(PP) > Cu, M와 hexamethylene tetramine(HMTA)의 混合品, HMTA와 dibenzothiazol disulfide(DM), M와 DM의 混合品, cyclohexyl benzothiazyl sulfenamide(CZ), M > DM, 2-mercapto imidazoline (ZZ)의 順으로 低下되어 活性가 강한 TT, TS 및 PZ를 1部 程度로 使用하는 것이 좋은 것이다.

Sulfur의 量을 1部 混用하였을 때는 TT 및 TS의 量이 增加될수록 scoth time은 길어지는데 이와같은 現狀은 EPR에서도 볼 수 있는 것으로 TS, TT 및 PZ는 그 量을 1部 程度 使用하였을 때가 最大의 引張強度를 나타내지만 BZ는 增量할수록 引張強度는 增大되나 伸張率은 反對로 減少하는 경향이다.

300% modulus에서도 BZ를 除한 TS, TT 및 PZ는 1部 以上에서도 顯著한 增大가 없는 것으로서 1部 程度의 添加量이 가장 適當한 것이다.

다시 TS, TT 및 PZ를 1部 使用하고 sulfur의 量이 적을 때는 sulfur의 增量과 함께 引張強度는 增大되어 1~2部에서는 거의 一定하나 BZ의 경우는 引張強度가 300% modulus가 他 促進劑보다는 떨어진다. 또 sulfur의 量을 1部 以上으로 使用하면 blooming 現狀이 나타나는 故로 sulfur亦是 1部 前後로 使用하는 것이 좋다.

Sulfur를 使用하지 않을 경우에는 加黃이 困難하나 TT의 경우에는 그 量을 5部 程度로 增量하면 無黃 加黃이 可能하여 40分/150°C 加黃으로 引張強度가 106 kg/cm², 伸張率이 680%, 300% modulus가 52 kg/cm²로 될 수 있으며 促進劑의 併用은 各 各의 경우에 따

라 多少 差異가 있는 것이지만 單獨 使用時와 큰 效果의 物性은 볼 수 없으며 PZ-DM系의 併用은 D 및 M의 併用보다 scoth time이 若干 긴 效果는 있다.

ZnO의 使用量도 2~3部 以上에서 引張強度나 modulus가 거의 一定한 것으로 3部 程度가 適當하며 scoth time에는 無關한 것이다.

Stearic acid의 量도 3部까지는 scoth time에 無關하지만 그 以上으로 增量하면 scoth time이 길어지며 引張強度와 300% modulus는 增量될수록 低下되어 使用의 必要性이 認定되지 않지만 Mooney 粘度가 50未滿으로 낮은 原料고무는 roll 作業의 容易性을 爲하여 1部 程度로 添加하면 效果的인 것으로 黃을 使用하는 基本配合比는 다음 表 12와 같다.

表 12. 基本配合比

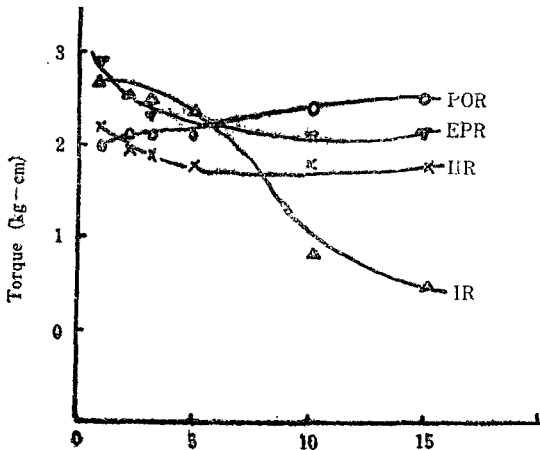
品 名	配合量(部)
POR*1	100
HAF black	45
Stearic acid	1
ZnO	3
Sulfur	1
Accelerator	1

* 1 POR; 不飽和度 3mol%, Mooney 粘度 ML₁₊₄ = 30~40(100°C)

6. 充填劑 配合 加黃

于先 POR의 素練效果와 粘着效果는 NR(RSS #3)나 IR(Califlex #305)보다는 顯著하게 좋지 못하나 冷 roll 素練 初期에서는 SBR(J.S.R #1500)나 EPR(Royalen 301)와 거의 같은 可塑化를 보이며 長時間의 素練으로 인한 mooney 粘度는 SBR나 EPR보다 低下된다 Blabenda plasto graph^㉔를 使用한 高溫素練의 影響은 다음의 Fig. 6와 같이 POR의 torque는 EPR나 IIR와 거의 같이 低下되나 IR만큼 크게 可塑化되지 않는 다. 이것은 低溫素練에서는 機械的 剪斷力으로 分子間의 剝離나 主鎖의 切斷이 일어날 수 있지만 高溫素練에서는 POR의 主鎖에 二重結合이 없으므로 IR처럼 酸化切斷이 없고 化學적으로도 安定하여 torque值가 低下되지 않기 때문이다.

또 各種 고무와의 粘着力을 比較하여 보면 表 13에서와 같이 室溫에서는 IIR보다 다소 적은 경향을 나타내나 粘着力의 測定溫度가 70°C일 때는 다른 고무의 粘着性도 增加하지만 素練한 POR는 IR와 거의 같은 값을 나타내는데 이러한 性質로 加工上 組合作業은 溫度를 높여서 解決할 수 있다는 點으로 實用面에서도 興味있는 것이다.



▲연시간 (min.)

Fig. 6 Blabenda에 의한各 polymer의 高温素練 효과(120°C)

表 13. 各 고무의 粘着力 (g)

고무	*1	*2	EPDM	IIR	IR
	POR	素練한 POR			
Mooney粘度 ML ₁₊₄ (100°C)					
實測溫度	50	25	40	35	45
室溫	35	128	19	196	700 (고무 파괴)
70°C	365	546 (一部 고무 파괴)	98	246	576 (고무 파괴)

註 粘着力은 Tackometer 를 使用(接地面積 1.4mmX 接着時間 15抄)

*1 ; 不飽和도가 3.2~4.3 mol%인 POR

*2 ; roll 간격 0.45 mm 로 室溫에서 200回 素練

또 HAF carbon black 配合(50 PHR)에 있어서는 促進劑 TT 量의 增加와 POR의 不飽和含有量의 增加는 加黃速度를 빠르게 하지만 加黃物의 物性에는 Mooney 粘度和 같이 큰 影響을 미치지 않는다. POR에 carbon black의 量을 增加시키면 고무分子와 carbon black 粒子表面과의 相互作用이 增大되어 配合고무의 Mooney 粘度가 增加하며 carbon gel 量도 比例의으로 增加되는데 反하여 scoth time은 比例의으로 減少되어 初期 加黃速度는 빠르게 된다. 특히 요오드 吸着量이 큰 다시 달하면 粒子徑이 적은 SAF carbon black 같은 것일 수록 比表面積이 커서 活性이 크다는 것은 周知의 사실이다.

一般的으로 加黃物의 特性에 있어서 carbon black의 量이 많아질수록 硬度, modulus, benzene 膨潤度, 發熱 및 永久伸張率은 增大되나 伸張率은 反對로 減少되는데 引張強度 및 引裂強度는 carbon black의 量이 約 40~60 PHR (약 30~40%)일 때가 最大值를 나타내게 되고 屈曲龜裂抵抗은 40 PHR 程度에서 最大值를 나타낸다.

Carbon black의 補強效果는 carbon black의 粒子徑

외에 構造나 表面活性度等 그 性質에 따라 左右되는 것이지만 POR도 汎用 고무와 마찬가지로 carbon black에 依한 補強性이 있는 것은 사실이며 粒子徑이 적을 수록 引張強度, 硬度, 300% modulus, 引裂強度, 耐磨耗性이 增大되고 伸張率 및 反撥彈性은 減少되는 경향이 있다.

補強劑에 對한 特異한 選擇性을 갖고 있다는 것은 POR의 特性의 하나이지만 carbon black 配合에 依한 補強效果 보다도 白色 充填劑인 無水珪酸이나 含水珪酸 配合에 依한 補強效果가 크다는 것은 다음 表 14에서 도 알 수 있는 것이다.

表 14. 各種 補強劑에 依한 加黃物性

	基本 配合	HAF	White carbon	Aerosil 1-30 (無水珪酸)	Dixie-200 (Clay)
300% Modulus (kg/cm ²)	600% 70	97	39	38	45
引張強度(kg/cm ²)	260	196	257	304	92
伸張率(%)	870	600	910	910	600
硬度, Shore A	—	65	73	64	74
引裂強度(kg/cm)	18	43	48	47	30
反撥彈性(%)	—	—	52	54	24

基本配合 : POR 100, ZnO 10, st-a. 1, TS 0.9, sulfur 1.2.

HAF 配合 ; POR 100, ZnO 3, st-a. 1, PZ 0.5, DM 0.5, sulfur 1.0, HAF 45

其他配合 ; POR 100, Zn6 3, st-a. 1, PZ 1.0, TS 1.0, sulfur 1.0, filler 45,

無水珪酸, 含水珪酸, 表面處理炭酸칼슘, 輕質炭酸칼슘, clay 등과 같은 白色 充填劑는 carbon black 과 같이 充填劑의 量을 增加시킬 수록 誘導時間이 短縮되어 加黃速度가 빨라진다.

白色 充填劑中 珪酸類가 가장 큰 補強性을 나타내는 것으로 硬度, modulus, 引張強度, 伸張率, 耐磨耗性의 向上을 認定받는 同時 反撥彈性, 壓縮줄음율이 良好하며 輕質炭酸칼슘은 補強性은 全然 認定되지 않으나 反撥彈性, 壓縮줄음율, 耐熱老化性等은 良好하여 表面處理炭酸칼슘과 clay 兩者의 中間의인 性質을 나타낸다.

引裂強度는 珪酸 >clay, 活性炭酸칼슘 > 輕質炭酸칼슘의 順序로 低下되는데 輕質炭酸칼슘은 純. 고무配合보다 더 적은 수치를 나타낸다.

珪酸系 充填劑를 使用할 때는 反撥彈性은 充填劑의 增量에 따라 거의 直線的으로 低下되어 다른 充填劑보다도 顯著的한 경향을 일으키며 壓縮줄음율도 珪酸이 顯著 하게 커지나 輕質炭酸칼슘은 거의 無變狀態이며 耐磨耗性도 珪酸系가 優秀하고 clay 와 活性炭酸칼슘은

거의 無變狀態이나 輕質炭酸칼슘은 그 低下가 顯著하다.

老化性으로는 珪酸이 modulus 增加와 伸張率의 低下가 크고 clay 나 炭酸칼슘類는 거의 無變狀態이지만 引張特性的 保存率은 모두 높다.

이와같은 白色 充填劑의 最大 引張強度를 나타내는 充填劑의 量은 珪酸이 約 30 PHR이고 clay 와 炭酸칼슘系는 40~60 PHR 程度이다.

POR 는 伸張時에 結晶化가 容易한 것으로 炭酸칼슘 配酸合의 경우 反復伸張으로 modulus 가 增加되나 珪酸 配合時는 그와 反對로 modulus 低下가 일어나는데 이러한 現狀은 結晶化에 依한 應力의 增加로 充填劑와 고무 分子間의 2次結合의 切斷에 依한 軟化效果가 크기 때문이라고 생각된다.

Fig. 7 에서 珪酸 配合時의 stress-strain 曲線에서도 알 수 있는 바와같이 高伸張時의 應力의 增加는 極히 큰 것이 特徵의 하나로 이는 POR 主鎖의 炭素-酸素結合中의 酸素分子와 珪酸表面의 silanol 基 (Si-OH) 사이에 水素結合이 形成되기 때문이라고 들 말하고있으나 아직 確實히 究明된 바는 없으며 一般 合成고무와는 달라 앞으로 究明할 餘地가 있는 것이다.

白色 充填劑間의 混合效果에 있어서는 含水珪酸 適正 充填劑의 40%까지 輕質炭酸칼슘으로 代置하여도 引張強度의 低下는 別로 없으며 兩者의 blend 比를 變化시킴으로써 硬度和 modulus 를 廣範하게 調節할 수 있는 것이다.

Sulfur 와 促進劑의 變量에 對해서는 앞에서 記述한 바와같이 그 量을 어느 程度로 增量하면 物理的性質이 低下되고 blooming이 나타나게 되어 品質의 低下를 招來하게 되는데 引張強度의 最大値는 sulfur 量이 1.0 ~2.0 PHR 일 때다.

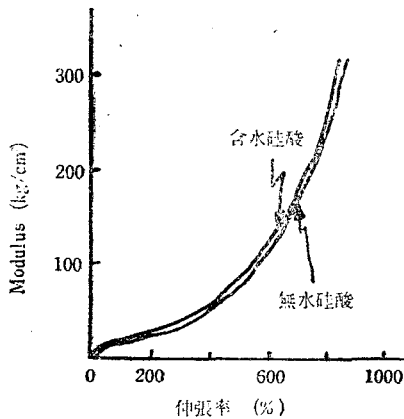


Fig. 7. SiO₂ 配合 POR 의 Stress-strain 曲線

POR 의 補強劑配合 加黃物의 諸性質은 加黃條件에 第4卷 第1號

따라 多少의 變化가 있는 것이지만 그 한 例로서 表 15 와 같다.

表 15. POR 加黃物의 物性比較

	POR	EPT	SBR	NR
引張強度 (kg/cm ²)	170	185	220	245
伸張率 %	465	425	435	495
300% modulus(kg/cm ²)	108	114	132	126
硬度, Shore A	66	64	61	56
引裂強度 (kg/cm)	96	69	86	136
反撥彈性 (%)	74	67	70	76
發熱 (°C)	28.7	46.3	32.7	25.0
屈曲抵抗 (cycle)	7.3	8.5	19.5	23.0
摩耗抵抗 (cc/3, 361回)	1.79	1.47	0.76	1.27
壓縮永久伸張率 (%)	48	22	13	50

POR 와 EPT 의 配合 ; polymer 100, carbon black 50, ZnO 5, St-a. 2, aromatic oil 5, 老化防止劑 1.5, sulfur 2, M 0.5, TT 1.5, 加黃條件 160°C 30分, 50 kg/cm² press cure.

NR 와 SBR 의 配合 ; 配合藥品의 種類와 量을 變化시킴

反撥彈性은 NR 와 거의 같지만 引裂強度는 NR 다음으로 良好하고 發熱性은 NR 와 SBR 의 中間程度이나 耐摩耗性 耐屈曲性 및 壓縮永久줄음은 좋지 못하다.

이외에도 methanol 및 ethanol 에 對한 膨潤도가 큰 것이 缺點이지만 膨潤前後의 物性變化는 거의 볼 수 없음이 또한 特徵이라고 하겠다.

參考로 carbon gel 의 測定方法은 加黃劑를 混合하기 前인 未加黃 配合고무를 24時間 放置하였다가 約 1g 을 正確히 秤量하여 300 mesh 의 표준체에 넣고 室溫의 benzen 中에 96時間 浸漬(24時間 마다 새로운 benzen 中에 浸漬)시켰다가 표준체와 不溶分을 乾燥시켜 重量을 秤量하여 carbon gel 量으로 하고 다음과 같이 計算한다.

$$\text{carbon gel, \%} = \frac{\text{carbon gel 重量}}{\text{原試料의 重量}} \times 100$$

7. Peroxide 의 加黃

Poly propylene oxide(PPO)는 peroxide 만으로는 加黃이 困難하지만 propylene oxide 와 allyl glycidil ether 와의 copolymer 인 POR 는 加黃이 容易한 것으로서 peroxide 와 sulfur 와 같은 加黃劑의 併用으로 더욱 優秀한 加黃體를 얻을 수 있는 것이다.

C-O 의 結合을 가진 POR 의 結合 energy 는 20.0 kcal/mol. 로서 飽和炭化水素인 C-C 의 結合 energy 58.6 kcal/mol 에 比하여 不安定함으로 主鎖의 分解가 보다 쉽게 일어날 수 있어 peroxide 에 依한 加黃은 困難하다고 생각되어 왔지만 이와같은 特性을 逆으로 利用하면 可能한 것이다.

普通原料고무를 55~65°C의 mixing roll에서 2~3 분間 素練하고 stearic acid, carbon black, 加黃助劑, 其他 添加劑等を 混練配合한 다음 最終으로 peroxide 를 加하여 均一히 混練하면 140°C에서 30分 程度로 加黃이 되는데 EPR는 peroxide의 半減期와 關聯하여 160°C에서 20~30分으로 加黃하는 것이 標準加黃이라고 말하고 있다.

PPO의 경우는 dicumyl peroxide(DCP)를 使用하여 130°C, 10分에서는 未加黃狀態로 存在하고 보다 높은 溫度에서는 grease 모양으로 分解되나 半減期가 DCP 보다 긴 di-t-butyl peroxide(D-t-BPO)나 또는 보다 짧은 benzoyl peroxide(BPO)로서는 고무狀 彈性體로 만들 수 있지만 peroxide에 依하여 分解되기 쉽고 EPR보다 scoth time이 아주 짧다는 것은 特性中의 하나인 것이다.

POR는 側鎖에 結合된 allyl基의 立體效果와 allyl位置에 있는 水素의 反應성이 큰 點等으로 主鎖의 切斷이 防止된다는 點을 생각하면 PPO에 있어서는 主鎖의 切斷을 防止할 수 있는 化合物이나 radical에 對한 反應성이 큰 monomer를 共存시키면 加黃이 더욱 可能하다.

EPR에서는 助劑로서 sulfur(S), quinone dioxime(QDO), styrene(ST), divinyl benzene(DVB), triallyl cyanurate(TAC), N, N'(m-phenylene) bismaleinimide(BMI), 2,4-toluenediisocyanate(TDI), polymethylene polyphenylisocyanate(PAPI)등이 主로 使用되고 있으나 PPO에서는 S, ST, DVB, BMI가 有用한 것이며 POR에서는 EPR에 有用한 助劑中에서 QDO를 除外한 나머지는 고무狀 彈性體를 만들 수 있다는 것이다.

이와같이 peroxide와 助劑등의 경향으로 DCP-S系에서는 S/DCP가 1.0~1.5 mol比일 때 引張強度는 最高點에 達하나 硬度, 伸張率, modulus는 別다른 영향이 없으며 EPR에서는 S/DCP의 mol比가 약 1.5以上에서 300% modulus, 引張強度, 膨潤度等은 減少하고 伸張率은 增大된다. ⑨⑩

DCP-S系에서 DCP가 增加하면 綱目濃度は 增大되며 EPR의 引張強度는 0.01 mol 附近이 가장 높다⑩.

DCP-ST系에서는 DCP-S계와 大同小異하나 scoth time이 S助劑系보다 길고 膨潤도가 적은 것으로 보아 架橋效果가 적다는 것을 알 수 있으며 DCP-DVB系에서는 S 및 ST의 경우와는 달리 DVB의 增量에 따라 膨潤도는 增大되고 伸張率은 減少됨으로 架橋效果가 큰 것이며 DCP-BMI系는 DVB의 경우와 비슷하나 scoth time이 짧고 加黃速度가 比較的 빠르다.

DCP-S-polyisocyanate의 混合系에서 polyisocyanate

로서 TDI, PAPI, diphenyl methaneisocyanate(DPM DI)가 主로 使用되는데 이들의 量이 增加되면 300% modulus, 引張強度, 硬度, 膨潤도가 增大되고 伸張率은 減少되는 경향이 있으며 같은 添加量으로서는 TDM, DPMDI보다 PAPI가 添加效果가 큰 것으로서 官能基數의 差에 依한 것으로 생각할 수 있다.

이와같이 peroxide 加黃에 있어서 peroxide 單獨을 使用하는 것보다 助劑를 使用하는 것이 좋으며 助劑로서는 S가 가장 좋은 加黃劑를 만들 수 있고 S助劑에 다시 polyisocyanate類의 添加로 機械的 強度를 顯著하게 改良할 수 있다.

DCP에 S, ST를 助劑로하고 polyisocyanate를 添加劑로한 PPO의 物性を 보면 다음 表 16과 같이 PAPI의 添加로 300% modulus와 引張強度가 顯著하게 向上되고 耐摩耗性의 改良 및 耐溶劑性의 向上도 볼 수 있다.

表 16. PPO 加黃體의 物性⑫

PPO*1	100	100	100	100
Cadmium-Stearate	1	1	1	1
HAF black	45	45	45	45
DCP	6.25	6.25	2.7	2.7
S	0.63	0.63	—	—
ST	—	—	10.4	10.4
ZnO	3	3	—	5
PAPI	—	5	—	5
加黃條件(°C/min)	150/15	150/15	140/30	140/30
引張強度(kg/cm ²)	112	153	82	120
伸張率(%)	800	490	620	350
300% Modulus(kg/cm ²)	35	106	43	96
硬度, Shore A	55	74	64	82
屈曲性(萬回)	8	8	8	8
摩耗量(cc/1000回)	0.50	0.35	0.56	0.40
體積膨潤率(%)methanol	203	122	429	297
(25°C, 70hr) n-heptane	113	82	222	187
toluene	440	271	807	599

*1 不飽和度 0%, Mooney 점도(ML1+4, 100°C) 38~40

老化防止劑 2,2'-methylene bis(4-methyl-6-tert-butyl Phenol) 0.5%인 日本 德山曹達 Co. 製品인 DCP-助劑系에 依한 POR 加黃體의 物性は 表 17과 같다.

表 17. DCP-助劑系에 依한 POR 加黃 物性⑬

POR*1	100	100	100	100	100	100
Cadmium stearate	1	1	1	1	1	1
HAF	45	45	45	45	45	45
DCP	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
S, (S/DCP의 mol比)	1	2				

ST(ST/DCP 의 mol 比)			2	10		
PAPI(PAPI/DCP, mol 比)					0.4	
QDO(QDO/DCP, mol 比)						10
加黃條件(°C/min)	150/20	150/20	150/20	150/20	150/20	150/20
引張強度(kg/cm ²)	87	118	73	91	77	미가량
伸張率(%)	982	883	433	503	293	"
硬度, Shore A	49	56	45	48	68	"
膨潤比(benzene, 25°C, 70hr)	0.12	0.12	0.13	0.15	—	"
300% modulus (kg/cm ²)	20	31	61	63	—	"

* 1. 不飽和度 1.3mol%, Mooney 粘度 (MLi+4, 100°C) 59
 老化防止劑(2,2' methylene bis(4-methyl-6-tert butyl phenol) 0.5%

8. POR 에 관한 특허④⑤

Propylene oxide rubber 의開發研究는 주로美國에서盛行되어 Dow Chemical Co., Union-Carbide Co., Hercules Powder Co. 에서 다수의 특허를 갖고 있으며 General Tire Co. 와 日本에서도 數件 볼 수 있는 것으로 propylene oxide 또는 ethylene oxide, epichlorohydrin 등과 같은 低級 alkylene oxide 의 重合物 또는 共重合物에 관한 특허와 촉매에 관한 특허는 많으나 加黃 또는 安定化에 관한 配合處理에 對하여서는 몇件程度에 不過하다.

$n=0.5\sim 3$ 인 $FeX_3(C_6H_5O)_n$ 의 分子式을 가진 化合物을 觸媒로하여 4%, 80°C, 48hr 의 反應으로 分子量이 10~20 萬인 polymer 45%와 液狀低分子의 混合物를 製造하는 Dow Chemical Co. 의 특허인(U.S.P. 2,706,181~2(1955)에는 他 觸媒로서 鐵化合物도 使用한다고 한다. 또 propylene oxide 彈性體의 基本특허라고도 할 수 있는 U.S.P. 2,706,189(1955)에는 적어도 50%의 propylene oxide 를 含有하는 epoxide 重合物로 分子量이 약 10 萬, 融點이 50°C 以上으로 酸化防止劑로 phenol 또는 aromatic amine 을 0.5~2% 添加한다. 以外 觸媒로서 $FeX_3(C_6H_5O)_n$ 0.3~5 [U.S.P. 2,811,491(1957)], $Fe(OC_2H_5)_3$, $Fe(OCH_2CH_2Cl)$ 또는 $Fe(OR)$ (R 는 炭素原子가 1~4 인 脂肪族 또는 6~10 인 芳香族化合物 임)을 使用하는 U.S.P. 2,844,545(1958)이 있으며 日本特許公報(J.P.)에는 위의 특허에 해당하는 것으로 昭 33-7842 이 있다. 또 一部 加水分解된 Fe-alcoholate(U.S.P. 2,861,962, 2,873,258 J.P. 36-13,941) mono 또는 poly carbon 산의 Co 또는 Mg 鹽, (U.S.P. 2,911,377) butylene 이나 isobutylene 등의

Sn 鹽(U.S.P. 2,933,459, J.P. 35-16,249) 식초산, 修酸, 蟻酸 및 stearin 산의 Co 鹽, stearin 산의 Zn 鹽, 修酸의 Mg 鹽(U.S.P. 2,934,505) 알카리 土金屬類의 黃酸鹽(J.P. 36-13,091)을 觸媒로 使用하는 特許等을 Dow Chemical Co. 에서 갖고 있다.

Union Carbide Co. 의 특허를 보면 U.S.P. 3,031,439 (1962)에 加黃이 可能한 copolymer 의 明示列로서 alkene oxide 와 glycidylether 와 같은 vinylic epoxy 와의 copolymer 製造와 反應촉진제로서 물에 對한 一定濃度の $SrCO_3$, $CdCO_3$, $ZnCO_3$, $CaCO_3$, Ba-butylate 등을 使用하는 것으로 日本에서도 이와 비슷한 內容의 특허인 J.P. 34-8840, J.P. 35-5,997 를 所有하고 있는 外에 촉매로서 알카리 土金屬의 amide 化合物(J.P. 35-4236), amidealcoholate(J.P. 35-10,148), 산화물(J.P. 35-11,795)을 使用하는것 알카리土金屬의 hexamoniato 와 alkylene oxide 로 重合用 촉매의 製造法(J.P. 36-18,311) 稀土類金屬의 炭酸鹽을 觸媒로 使用하는 특허(J.P. 35-9,646)며 以上の 촉매를 使用하여 不活性 유기 Vehicle 中에서 중합하는 方法(J.P. 38-15,094), 얻어진 中합체中의 촉매殘留物을 除去하는 方法(J.P. 35-15,395), halogene 을 處理하여 分子量을 감소시키는 方法(J.P. 35-7,595), J.P. 36-7,647 의 촉매로 共重合體를 製造하는 方法의 특허(J.P. 35-5,997)등은 Union Carbide Co. 가 소유하고 있는 것들이다.

General Tire Co. 는 B.P. 893,274(1962)에 halogen 化金屬과 1~3 價 金屬의 alcoxide 存在下에 epoxide 를 中합하는 것이고 B.P. 893,275(1962)에는 zinc chloride 와 aluminum isopropylate 를 觸媒로 propylene oxide, butylene oxide 등과 같은 alkylene oxide 와 butadienemoxide(2~20 중량%)와의 copolymer 에 0.5%의 N-phenyl-β-naphthylamine 을 산화방지제로 첨가한다는 것이며 이들 특허에 해당하는 J.P. 35-10,047 도 있는 것이다.

Hercules Powder Co. 는 1962 年 現在로 4 個의 특허를 갖고 있는데 epoxide 를 0.5~10%의 polyamine, polyamine-caramate, amine-halohydrate 를 촉매로 170°C 에서 5 分 또는 120°C 에서 60 分의 反應으로 中합시키는 方法(U.S.P. 3,026,270)과 amine 과 sulfur, dithiocarbamate, thiuram sulfide, 및 thiazol sulfide 中의 一種 또는 그 以上の 化合物을 촉매로 epichlorohydrin 이나 epichlorohydrin 과 alkylene oxide 와의 共重合을 行하는 특허(U.S.P. 3,026,305)外에 chelate 劑와 유기 aluminun 化合物을 촉매로 使用하는 특허(J.P. 35-15,797), 물, polyol, 多價phenol 및 有機亞鉛化合物과의 反應물을 觸媒로 alkylene oxide 와 不

飽和 epoxy 化合物을 共重合시키는 特許(J.P. 38-6, 646) 등이 있다.

Petro Chemical Co. 가 所有하고 있는 일본 特許는 觸媒에 關한 특허로서 週期律表의 1~3 族 金屬의 alkoxide 錯化合物 또는 유기금속化合物(J.P. 32-2, 146, 2, 646, 35-1, 841)과 糊素化合物(J.P. 35-15, 394)을 촉매로 사용한다는 것이다.

그리고 日本에서는 Carbite Co. 가 가장 많은 특허를 갖고 있는데 全部가 촉매에 關한 것으로 유기亞鉛化合物과 알루미늄化合物의 併用(J.P. 37-4, 646), 週期律表의 4~8 族 金屬 halogen 化合物의 併用(J.P. 37-13, 346), titane alcoxide 의 併用(J.P. 38-4, 693), 有機알루미늄化合物과 2~3 族 金屬水酸化合物(J.P. 38-5, 444), 및 alminum alcoxide 와 磷酸化合物의 併用 또는 單獨(J.P. 38-9, 445) 등이 있으며 유기아연화합물 또는 유기알루미늄화합물과 산소, 물, 및 고체산을 接觸시켜 觸媒로 하는 일본 化學纖維研究所의 특허(J.P. 36-291, 3, 394, 13, 446, 21, 044)며 주기율표의 2~3 族 金屬의 alcoh oxide 또는 alkyl 化合物과 alcohol 과의 反應生成物과 3~4 族 金屬의 固體酸化合物을 各各 觸媒로 사용하는 특허(J.P. 37-18, 394~5)와 알루미늄계 촉매를 사용하는 특허(J.P. 38-14, 840)는 日本 武田藥品會社가 가지고 있다.

이외에도 日本 昭和電工의 제 4 族과 8 族의 alcoh oxide 와 鹽化亞鉛을 觸媒로 하는 J.P. 36-12, 596 과 活性 silica 를 사용하는 J.P. 9, 38-9147 의 特許가 있으며 日本東洋曹達의 diethyl-Zn, 및 diethyl cadmium 과 金屬弗化合物이나 산화물을 촉매로 하는 특허(J.P. 36-13, 093), 제 4~8 족의 chelate 錯鹽과 유기금속화합물을 촉매로 하는 특허(J.P. 37-18, 897), J.P. 38-2, 747 J.P. 38-13, 796(日本住友化學)의 금속인산염계, J.P. 36-18, 691(日本旭化成)의 epifluorohydrin 을 鹽化第 2 鉛系 촉매로서 중합하는 방법, J.P. 37-9, 685 의 alkali 금속 또는 alkali 土金屬系의 化合物과 alkylene oxide 의 반응으로 촉매를 製造하는 방법의 특허, J.P. 36-20, 392(日本放射線)이나 J.P. 36-20, 599(Du pont)에는 放射線을 이용하여 alkylene oxide 를 vinyl monomer 와 공중합시키는 方法과 hexa fluoropropylene oxide 를 중합하는 方法, 그 중합물을 精製하는 방법인 J.P. 37-559 도 있다. 이상에서 美國特許와 日本特許를 綜合해 볼 때 Dow Chemical Co. 는 主로 鐵觸媒系를 特許로 들 수 있으며 가장 광범위한 특허를 소유하고 있고 U. C. C 社는 alkali 土金屬系의 촉매에 關한 특허가 많고 일본특허에서 가장 많은 소유권을 갖고 있는 Hercules Powder Co. 는 epichlorohydrin 또는 epibromohydrin 의 중합 또는 propylene oxide 와 A. G.

E. 의 共重合에 關한 특허가 중심이 되고 있다. 그리고 일본특허는 거의가 알루미늄계촉매에 關한 것인데 全體的으로 보아 溫度, 압력등의 諸條件을 明記한 특허는 極히 小數이고 대부분이 촉매에 關한 특허들이다.

Propylene oxide 의 중합물이나 共重合物은 日光이나 자외선에 의하여 劣化되는 경향이 있어 酸化防止劑같은 安定劑의 첨가가 必要하고 POR 의 實用化에 가장 중요한 加黃 또는 交差結合別로 各 特許를 보면 Dow Chemical Co. 의 U. S. P. 2, 706, 189 에 phenol 系 및 芳香族 amine 系 U. C. C 社의 J. P. 33-9, 486 에 N, N, N', N'- tetra bis(2-hydroxy alkyl) ethylene diamine, J. P. 34-10, 783 에 沒食子酸 propyl, J. P. 34-1, 834 에 phenyl-β-naphthyl amine, 중합된 trimethyl dihydroquinoline, N-nitroso phenyl amine, J. P. 36-14, 635 에 poly alkyleneoxide 93~3 部와 acrylic acid 등의 不飽和 carbanic acid 重合體 7~97 部를 배합한 組成物.

General Tire Co 의 B. P. 893, 275 에 N-phenyl-β-naphthyl amine.

京都大學 化纖研究所의 J. P. 37-8, 937 에 水酸基와 amino 基를 가진 芳香族化合物, J. P. 37-15, 471 에 benzydine 또는 그 유도체, J. P. 38-11, 271 에 thiazine ring 을 가진 芳香族化合物.

武田藥品の J. P. 37-9, 327 에 hydroquinoline 또는 hydroxyisoquinoline 化合物. J. P. 37-14, 488 에 iodine, 無機 또는 有機 iodine 化合物. 明成化學의 J. P. 37-14, 489 에 thioglycohol, thio glycolic acid 또는 thiophenol 등을 酸化防止劑로 사용하는 것 등이 있다.

加黃 또는 交差結合에 關한 특허는 극히 적은 것으로 U. C. C 社의 특허 外에 J. P. 37-9, 324 에 유기 peroxide 化合物과 sulfur 를 加熱시켜 交差結合을 形成시키는 方法으로 POR 은 勿論 他 고무와의 blend 에도 적용될 수 있는 것이다.

9. POR 의 經濟性

Propylene oxide rubber 의 경제성에 對하여 美國의 경우를 살펴보면 다음과 같다⑥.

POR 에서 가장 問題視되는 點을 指摘한다면 汎用 고무와 경쟁할 수 있는 價格的인 면과 加黃性에 關한 것 이라고 할 수 있다.

Propylene oxide 는 14 $\frac{1}{2}$ cent/1b 로서 butadiene(12 $\frac{3}{4}$ cent/1b), ethylene (5 cent/1b), propylene (5 cent/1b)에 비교하면 高價이며 propylene oxide 만의 중합체는 加黃이 困難함으로 EPT 와 같이 第二成分으로 보통 allyl glycidyl ether(A. G. E)등으로 copolymer 를 만들어야 加黃이 容易한바 A. G. E 는 Dow Chemical

Co. 와 Shell Chemical Co. 에서 少量 生産하여 市販되고 있는 것으로 그 價格은 2 dollar/1b 로서 비록 少量을 使用한다하여도 原價에 미치는 영향은 큰 것이다. 앞에서 설명한 表 4 에서 보는바 같이 propylene oxide 가 94%, A. G. E. 가 6% 일때의 copolymer 가 最適品이라고 보면 1 lb 의 原料고무에 對한 cost 는 propylene oxide 13 cent 와 A. G. E. 12 cent 로 合計 25 cent 가 된다는 셈인데 美國內에서 25~30 cent 로 판매되고 있는 汎用고무인 SBR 와 비교한다면 高價로서 경쟁하기는 무척 어려운 일이다.

그러나 A. G. E. 의 生産規模가 확대되어 그 價格이 1 dollar/1b 이하로 되고 propylene oxide 도 直接산화법을 實現하여 9 cent/1b 程度로 저렴하게 된다면 原料比는 15 cent 程度가 될 것으로 이러한 合理化에 期待하지 않을 수 없을 것이다.

참고로 ethylene 과 propylene 이 主原料가 되는 EPR 도 중합방법은 비슷하나 다만 propylene 을 한 단계 더 反應시킨 propylene oxide 의 價格 差異가 甚한 것이지만 EPT 와는 거의 경쟁할 수 있는 것으로 볼 수 있다.

10. POR 의 將來性과 問題點

現在 開發段階에 있는 새로운 고무로서 장차 工業化가 可能한 POR 의 實用化에 있어서 다소의 問題點을 살펴보면 第二成分의 問題, 觸媒의 問題, POR 의 特性을 要求하는 應用面에 對한 商品으로서의 수요개척 등이 있는 것으로 現在 加工物性과 商品化의 開拓, 觸媒의 개발등이 重點의 研究되고 있는 실정이다. 特殊고무로서 登場되고 있는 chloroprene 고무, nitrile 고무, butyl 고무, EPT 와 最近 開發中인 epichlorohydrin 고무와의 競爭도 생각하지 않을 수 없는 것이다.

原料로 보면 propylene oxide 는 石油化學工業의 발전에 따라 장차는 비교적 廉價의 monomer 로서 얻을 수 있을 것이며 comonomer 인 A. G. E 도 充分히 廉價로 될 수 있어 安심할 수 있게 될 것이다.

POR 의 物性面으로 보면 고무로서 충분한 자격이 있는 것으로 耐摩耗性, 耐藥品性에 다소의 改良이 要求되며 또 近間 많은 研究를 集中케 하는 他고무와의 blending 도 비교적 可能한 것으로서 需要面으로 볼 때 必要因子의 하나가 될 것이다.

이상과 같이 점차적으로 發展되고 있는 POR 는 chloroprene, nitril 고무, EPT 등의 特殊고무의 長點을 겸비한 고무로서 만드시 수요가의 期待에 이바지 할 수 있을 것이다.

參考文獻

- ① Chemical Week, May, 18. 39 (1963)
- ② 古川, 三枝 et al. 工化, 62, 1269 (1959) 工化, 63 1817 (1960)
- ③ J.G. Hendrick Son, A.E. Gurgiolo, W.E. Prescott, Ind. Eng. Chem. (Product Research and Development), 2, No. 3, 199 (1963)
- ④ 許東燮, 고무技術協會誌, Vol. 1. No. 1, 31 (1966)
- ⑤ C. C. Price, et. al, J. Polymer Sci., 34, 157 (1958)
- ⑥ I. D. Roche, Rubber Age, 93, No. 6, 921 (1963)
- ⑦ Meder. A., Mag. W., Rubber J., 146, No. 6, 39 (1964)
- ⑧ 東敬一, 高分子, Vol. 17, No. 191, 117 (1968)
- ⑨ Dutral Catalog
- ⑩ Natta, G., Crespi, G., Diguilis, E. D. and Ballini, G., Rubber and Plastic Age, Jan., 53(1961)
- ⑪ Lenas. L. P., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 3(4) 277 (1963)
- ⑫ 東敬一 外 4 名, ゴム協會誌, Vol. 41. 187 (1968)
- ⑬ " " " 186 (1968)
- ⑭ 日本 特許 公報
- ⑮ Chemical abstract
- ⑯ Chem. Eng. News, 42, No. 19, May, 11(1964)

<Topics No. 2>

CNR 란?

CNR 란 Thiokol Chemical Corp. 의 Reaction Mortors Division 에서 開發한 새로운 fluoro-carbon 彈性體로서 耐強酸化劑, 耐溶劑性 이며 저온에서도 flexibility 가 좋고 火災에도 타지않는(加壓酸素) 특히 航空機用으로 適合한 고무인 Carboxy Nitroso Rubber (CNR) 이다. CNR Gum 의 一般의인 性質은 다음과 같으며 加黃體, dipping 및 splay 品, 發泡品, 接着劑, coating 등 널리 利用된다.

色相: 琥珀色の 투명 無色

結晶構造: 無晶形

分子量: 약 300,000

含酸: 0.5~1.5 mol%

比重: 1.9

溶解性: fluoro carbon

Mooney 粘度: 10~25 (分子量과 含酸에 따라 다름)

引張強度: 1,000~2,000 psi

伸張率: 250~800 %

硬度, Shore A: 35~80

Comp. set: 15~30 %

Rubber Age Vol. 101. No. 5 p. 45 (1969)