

## 弗素化物系 合成 고무에 對하여

金 駿 洙※

### I. 緒 言

弗素化物系 合成고무는 最近 20年 사이에 急激히 발달한 材料로서 總래의 炭化水素系의 分子構造에 對하여 炭素弗素로된 超耐熱性 고무로서 이 弗化物系 合成고무에는 아래에 記述하는 바와 같이 여러가지가 있으나 어느것이든지 共通의인 性質로서 耐熱性이 크고 各種 油類 및 燃料等에 對해서 強한 抵抗力을 가지고 있다는 點에서 其他 合成고무와 다른 特徵을 가지고 있다. 이는 이들 弗化物系 合成고무에 相當히 많은 比率의 弗素가 含有되어 있기 때문이지만 이들 弗化物系 合成고무는 高溫 gasterbin engine의 實用化에 따라 高溫에 견디고 engine oil 및 燃料에 對해서 安定한 彈性體가 必要하게 되어 이 要求를 充足시키기 위한 彈性體 探求의 研究計劃에 따라 차츰 實用化되게 된 것이다.

即 tetrafluoro ethylene의 重合體, 例컨대 Teflon, trifluoro chloroethylene의 重合體, 例컨대 Kel-F에서도 보는바와같이 水素를 弗素로 置換하므로써 현저한 耐熱性, 耐藥品性, 耐酸化性이 重合體에 부여되는 것이라고 생각되는 것으로서 宇宙時代에 對處하여 耐熱性이고 高溫의 油類나 燃料에 견디는 彈性體의 必要性을 痛感한 美國 空軍의 要請에 따라 弗素化學의 技術

을 가진 Minnesota Mining and Manufacturing Co. 나 E. I. dupont de Nemours & Co. Inc. 등의 會社가 空軍과 大學들의 研究所와 連結하여 實用化시킨 것이다.

이와같이 弗化物系 合成고무는 그 歷史도 다른 合成고무에 比하면 比較的 짧고 또 現在의 用途는 主로 軍用이 많기 때문에 이들에 關한 報告 特히 製造法에 關한 報告는 極히 드물며 不明한 點이 아주 많은 實情이다. 筆者는 아래에 이들 重合體와 그 性質에 對하여 略述하고자한다.

### II. 弗素化物系 合成고무의 種類

弗素化物系 合成고무의 重要한것을 化合物의 種類에 따라 分類하면 다음과 같다.

- ① 含弗素 acrylate의 重合體
- ② 弗化 vinylidene의 共重合體
- ③ 含弗素 silicone 고무
- ④ 含弗素 polyester 고무
- ⑤ 含弗素 diene의 共重合體

現在 工業의으로 製造, 販賣의 規模에 達해있다고 보는것은 主로 ①~④이고 ⑤는 아직 研究段階이다.

①~④中 主要 製品의 組成 및 一般의 性狀을 보면 表 1 및 表 2와 같다.

表 1. 弗化物系 合成고무의 種類

分 類	商 品 名	製 造 會 社	組 成
①	Fluoro rubber 1F4 (poly FBA)	3 M社	1. 1-dihydroperfluoro butyl acrylate의 重合體
①	Fluoro rubber 2F4	3 M社	3-trifluoromethoxy-1, 1-dihydroperfluoro propyl acrylate의 重合體
②	Kel-F elastomer	3 M社	Trifluoro chloroethylene과 fluorovinylidene의 共重合體
②	Viton A	Du Pont 社	fluorovinylidene과 perfluoropropene의 共重合體
②	Fluorel(Kel-F214)	3 M社	同 上
③	Silastic LS-53	Dow Corning Corp.	Fluoroalkylsilane을 主體로한 重合體
④	Fluoro polyester	Hooker Elect. Chem. Co.	Adipylchloride와 hexafluoropentandiol과의 polyester

※ 國防科學研究所

表 2. 原料고무의 一般性狀

	Kel-F Elastomer		Viton		Fluorel Elastomer	Silastic LS-53
	3700	5500	A	A-HV		
比重	1.85	1.85	1.82	1.82	1.85	1.4
外觀	白色	白色	白色半透明	白色半透明	白色	赤色
弗素含有量, %	>50	>50	>60	>60	>60	—
Mooney Viscosity (ML-4/100°C)	—	—	67	180	135	—
溶劑	ketone ester	ketone ester	ketone ester	ketone ester	ketone ester	ketone ester
貯藏性	良好	良好	良好	良好	良好	加素劑配合物은 不良

1. 含弗素 Acrylate 의 重合體

美國空軍의 委託을 받은 3M社가 처음으로 손을댄 弗化物系 合成고무는 그 alcohol 部分의 弗素含有率이 높은 acrylate 의 重合體였다. 弗素化 alcohol 과 acrylate 의 ester 에 對해서 重合體 및 共重合體에 걸쳐 徹底한 研究를 한결과 結局 1, 1-dihydroperfluorobutyl acrylate  $CH_2=CH \cdot COO \cdot CH_2C_3H_7$  의 重合體가 所期의 目的에 一致한 彈性體로서 實用化 되었다. 이것은 當初 poly FBA 라는 이름으로 命名하였으나 後 Fluoro rubber 1F4 라는 商品名으로 販賣하게 되었다.

이 Fluoro rubber 1F4 는 여러가지 뛰어난 성질을 가지고 있지만 低溫特性이 나쁜 缺點이 있기 때문에 이의 改良을 위하여 다시 여러가지 研究를 한결과 얻어진 것이 perfluoro alkoxy alkylate 의 重合體로서 其中 實用化 되고 있는 것이 Fluoro rubber 2F4 라고 불리우는 重合體이며 이는 3-trifluoro methoxy-1, 1-dihydroperfluoro propyl acrylate  $CH_2=CH \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CF_2 \cdot CF_2 \cdot O \cdot CF_3$  의 重合體이다.

2. 弗素 Vinylidene 의 共重合體

含弗素 acrylate 에 關한 研究計劃보다 약간 늦게 美國陸軍과 M. W. Kellogg Co. 사이에 燃料에 對한 抵抗力이 강한 極寒用 合成고무의 開發 研究가 시작되어 여러가지 含弗素 olefin 및 diene 의 重合體, 共重合體에 對해서 研究한 結果 trifluorochloroethylene 과 fluoro vinylidene 과의 共重合體가 實用化 되었고 그뒤 이 配合에 對해서 美國陸軍, Kellogg社 및 Wright Air Development Center 의 사이에 共同研究가 이루어졌으며 그 結果 引張強度, 強韌度, 引裂抵抗, 耐熱性, 燃料 및 油類, 窒酸에 對한 抵抗力 등의 點에서 卓越한 特性을 가진 Kel-F elastomer 가 實用화된 것으로서 Kel-F elastomer 는 50%以上の 弗素를 含有한 完全

飽和의 polymer 로서 現在 #3700 과 #5500 의 二種이 市販되고 있으며 構造는  $CF_2$ ,  $CFCl$  基로 되고, 少量의 methylene 基의 導入으로 適當한 彈性이 附與되며 X 線의으로는  $-40^\circ C$  以下에서도 無定形, 300%로 延伸하면 典型的인 纖維圖形을 나타낸다.

그後 含弗素 silicone 고무나, 含弗素 polyester 등이 實用化 되었어도 역시 構造가 Teflon 과 近似한 彈性體를 만들면 耐熱性이나 燃料 및 油類에 對한 抵抗力도 가장 우수한 것을 얻을 수 있을 것이라고 생각되어 架橋結合을 일으키는데 必要한 만큼의 最少의 水素를 가진것만으로 C-F 結合을 가장 많이 갖는 重合體를 만들면 그것은 Teflon 의 구조에 근사할뿐 아니라 또 彈性體로서의 性質을 가지고 있을 것이라는 推定下에 이와 같은 type 의 彈性體 研究가 進행되어 Kellogg社 (Kellogg社의 化學部門은 後 3M社에 合併되었으므로 現在는 3M社)와 Du Pont社에서 거의 同時에 實用化 되었다.

卽 3M社는 美國陸軍 및 W. A. D. C. 와의 共同研究計劃에 의거 Fluorel 을 만드는 데 成功하고 또 Du Pont社는 自己會社의 研究計劃에 따라 Viton A 의 實用化에 成功하였다. 어느것이나 마찬가지로 弗化 vinylidene 과 6弗化 proylene 의 共重合體이지만 이는 現在 有機彈性體로서 期待되는 最高의 特性을 가지고 있다고 여겨지는 것으로서 現在 Viton A, Viton A-HV, Viton B Fluorel 등으로 市販되고 있다.

3. 含弗素 Silicone 고무

美國空軍은 1951年부터 耐熱彈性體로서 silicone 고무分野의 研究를 始作했으나 이는 silicone 고무의 卓越한 高溫特性을 살리면서 燃料 및 油類에 對한 抵抗力을 현저하게 改善하기 위하여 silicone 고무의 methyl 基 대신에 弗化 alkyl 基를 바꾸어 넣기 위한 것이었다.

이 계획에 따라서 Perdue大學이나 Peninsular Chem.

Research Inc. 등에서 各種 含弗素 silicone 고무의 合成 研究가 이루어 졌으나 結局 W. A. D. C 와 Dow Croning 社와의 共同研究에 依해서 Silastic LS-53 이라는 含弗素 silicone 고무가 實用化 되었다. 이는 當初의 目標대로 silicone 고무의 卓越한 高溫 및 低溫特性을 가지고 있을뿐 아니라 燃料 및 油類에 對해서도 極히 강한 特徵을 가지고 있다.

Silastic LS-53의 組成 및 製法에 對해서는 Fluoro alkyl polysiloxane 을 主成分으로 한것 以外에는 不明한 點이 많지만 다음과 같은 *p*-perfluoro alkyl propyl silicone(I)과 dimethylsilicone(II)과의 共重 合體가 아닌가 생각되고 있다.

#### 4. 含弗素 Polyester 고무

美國 空軍은 1954 年부터 Hooker Electro Chemical Co. 와 含弗素 polyester 系의 耐熱彈性體에 關한 研究를 시작하여 低溫特性이 좋고 또 物性이 다른 어떤 弗化物系 合成고무 보다도 天然고무와 近似한 性質을 가진 含弗素 polyester 고무의 實用化에 成功한 것이다.

#### 5. 含弗素 Diene 의 共重 合體

含弗素 Diene 은 perfluorobutadiene 을 시초로하여 1, 1, 2-trifluorobutadiene 등 各種 含弗素 diene 類가 合

成되고 그들의 重合體나 共重合體에 對한 研究가 이루어 졌으나 뛰어난 特性을 가진 彈性體는 現在까지 얻지 못하고 있는듯 하다. 例컨대 perfluoroalkyl prophe-nyl ketone 과 1, 1, 2-trifluoro-3-chlorobutadiene 등과의 共重合體는 GR-S 에 比해서 耐熱性에 있어서는 약간 우수하지만 溶劑 및 油類에 對한 抵抗力은 거의 큰차가 없는 結果 밖에 얻을 수 없다.

perfluorobutadiene 을 重合시켜도 高分子量의 重合體는 얻어지지 않으나 dihydroperefluorobutadiene  $CF_2=CF-CF=CH_2$  는 쉽게 重合 또는 共重合하여 高分子量의 重合體나 共重合體를 얻을 수 있다는 것을 最近 發見하였다. 末端의 methylene 基 때문에 重合을 일으키기 쉽게 되었지만 또 低溫特性도 그것 때문에 좋아졌다고 여겨진다. 그러나 methylene 基 以外는 거의 perfluoro carbon 이기 때문에 熱 및 酸化反應에 對해서 強하고 또 溶劑나 油類에 對한 抵抗性도 크게 되기를 期待하는 實情이므로 將來性이 있는 化合物일런지도 알 수 없다고 생각된다.

### III. 弗素化物系 合成고무의 特性

各種 弗化物系 合成고무의 種類와 그 代表的 加黃物의 物理的性質을 보면 다음 表 3 과 같다.

表 3. 各種 弗化物系 合成고무의 物理的 性質

	Fluoro rubber		Kel-F elastomer		Fluoro polyester rubber	Silastic LS-53	Fluorel elastomer	Viton		
	1F4	2F4	3700	5500				A	A-HV	B
引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )	91	67	221	246	148	56	161	189	217	158
伸張率(%)	400	300	360	385	420	250	320	220	230	390
硬 度(shore A)	60	65	60	60	65	50	65	70	75	74
脆化溫度(°C)	-11	-38	-51	約 -51	-72	-68	-34	-34	-42	-45
壓縮殘留歪*(%)	30	55	45	65	극히 کم	22	17	14	11	27

\* B 法, 70hrs @ 121°C 但 Silastic LS-53 은 22hrs. @ 149°C 의 값

以上の 弗化物系 合成고무는 製品의 特性, 加工性등으로 分類한 것이고 實用的으로 供給되고 있는 것은 Silastic LS-53, Viton, Fluorel elastomer 및 Kel-F elastomer 이다.

#### 1. 引張特性

위의 表 3 에서 보는바와 같이 Kel-F elastomer, Viton, 및 Fluorel elastomer 는 引張強度 100~200kg/cm<sup>2</sup>, 伸張率 100~400%의 加黃物이 얻어지지만 引張強度는 高溫에서는 相當히 急激히 低下한다. 例를 들면 表 1 의 室溫에서의 Viton A, A-HV 및 B 의 引張強度와 伸張率은 149°C 에서는 各各 45kg/cm<sup>2</sup>, 80%; 59kg/

cm<sup>2</sup>, 80% 및 35kg/cm<sup>2</sup>, 130%까지 低下한다. 또 그림 1 은 各種 고무의 室溫과 204°C에서의 引張強度를 比較한 것으로서 204°C 에서는 天然고무, Hypalon, IIR, Viton A 및 Acryl 고무는 伸張率이 100% 以下이고 silicone 고무는 가장 큰 240%를 나타내며, Urethane 고무 및 Kel-F elastomer 는 각각 130% 및 180% 이다. 弗化物系 合成고무를 高溫에서 使用할때는 注意를 要한다.

Silastic LS-53 의 加黃은 보통의 silicone 고무와 마찬가지로 생각되지만 125°C에서 5분간 press 加黃하고, 148°C에서 24시간 Oven 加黃한 LS-53 의 性質을 보면 表 4 와 같다.

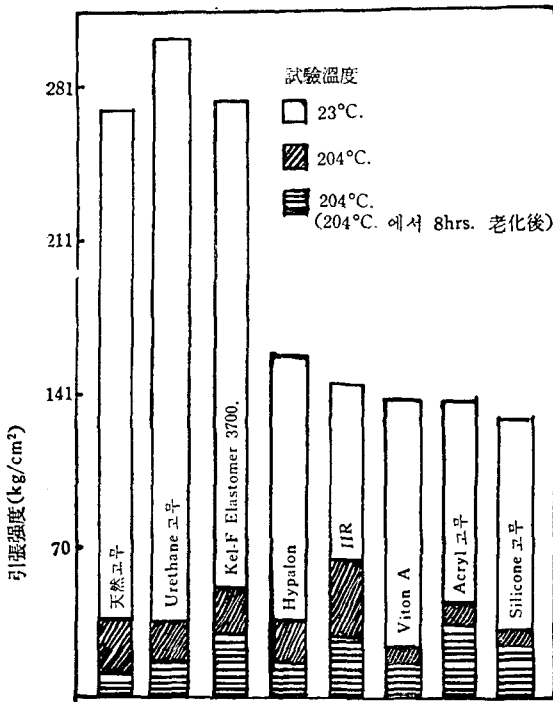


그림 1. 各種 加黃고무의 引張強度의 溫度變化

表 4. Silastic LS-53 加黃物의 性質

比重	1.4
硬度 (shore A)	55
引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	70
伸張率 (%)	170
148°C 22hrs 後의 壓縮殘留歪 (%)	20
脆化點 (°C)	-68
線收縮率 (%)	3

## 2. 耐熱性

弗素化物系 合成고무의 耐熱性이 優秀하다는 것은 最大 特徵의 하나로서 分子內의 C-F 結合의 結合 energy 가 큰것에 基因한 것이다. 各種 弗素化物系 合成고무의 耐熱性은 從來 고무中에서도 가장 耐熱性이 좋은 silicone 고무에 거의 따르고, 200°C 附近에서 長時間의 使用에 견딘다. 그림 2 및 그림 3은 Viton A 加黃物의 204°C 및 232°C에서의 熱老化에 依한 引張強度와 伸張率의 變化를 圖示한것으로서 200°C에서는 오랜시간 使用 可能하다. 弗素化物系 合成고무의 熱老化에 對해서는 引張強度에 比하여 伸張率의 低下가 눈에 띄지만 伸張率이 100% 以上을 나타내는 時間에 따라 여러 가지 溫度에서 Viton의 壽命을 表示하면

204°C > 2,400hrs

232°C 1,000hrs

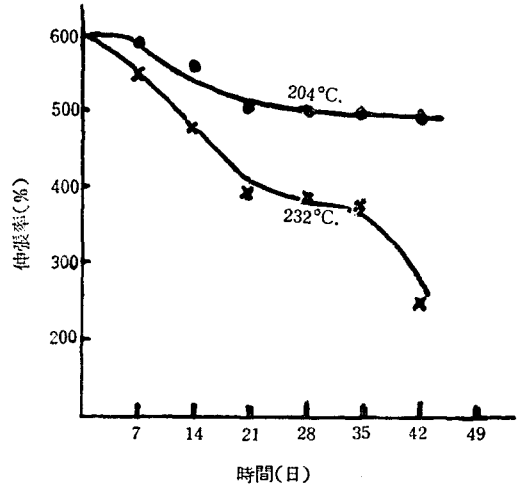


그림 2. Viton A 加黃物의 耐熱性(伸張率의 變化)

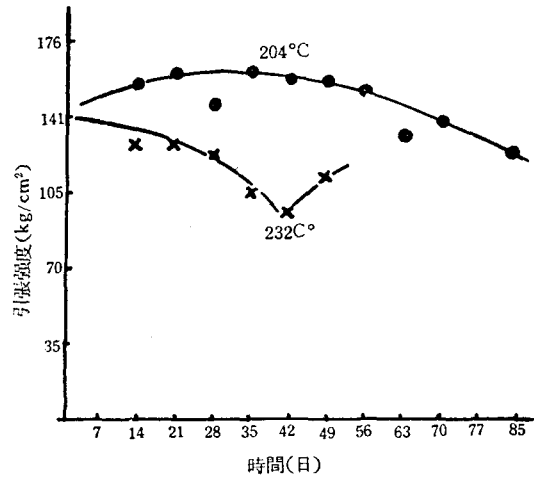


그림 3. Viton A 加黃物의 耐熱性(引張強度變化)

260°C 250hrs

288°C 72hrs

315°C 24hrs

가된다. Fluorel elastomer 와 Kel-F elastomer 의 熱安全性을 보면 각각 그림 4 및 그림 5와 같다.

Silastic LS-53의 使用範圍는 대개 -62~260°C 로서 다른 弗素化物系 合成고무에 比해서 脆化點이 낮고 低溫特性이 좋은點이 하나의 特徵이다. 高溫側의 耐熱性도 比較的 良好하여 249°C로 1,000時間 加熱後 0.95cm의 mandrel에 180度 굽혀도 굽혀지지 않으며 硬度의 上昇도 극히 적다.

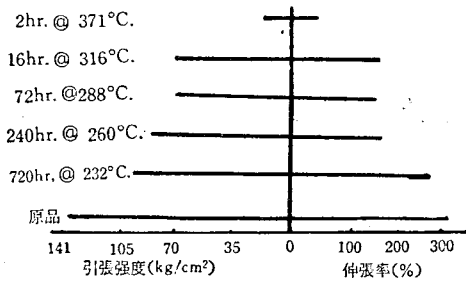


그림 4. Fluorel Elastomer 의 熱安定性

燃料, 油類等에 對한 抵抗力은 보통의 silicone 고무에 比하면 많이 改善되었지만 高溫에서 各種 油類에 浸漬했을 때의 物理的性質 變化의 狀況은 表 5 와 같으며 다른 弗素化合物系 合成고무와 比較하면 많이 떨어지고 있다.

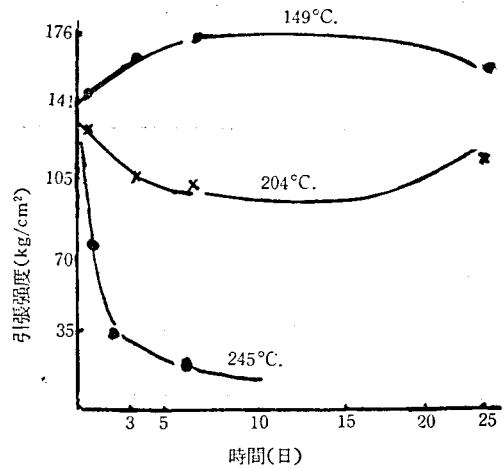


그림 5. Kel-F Elastomer 의 熱安定性

表 5. Silastic LS-53 의 高溫液體浸漬에 依한 性質의 變化(70hrs 浸漬法)

	溫 度 (°C)	引張強度의 變化 (%)	伸 張 率의 變化 (%)	硬度의 變化 (%)	容積의 變化 (%)
空 氣	260	-40	+18	-5	-2
Hydraulic fluid G-E 81406	204	-28	+14	-27	+14
同 上	260	-85	+30	-54	+2
OS 45	204	-85	+18	-54	+12
85/15	204	-87	+32	-68	+11
Diester形 潤滑油(Anderol L 774)	204	-50	+20	-40	+10

### 3. 耐藥品性

耐熱性和 더불어 弗素化合物系 合成고무의 最大 特徵의 하나인 耐藥品性은 表 6 의 發煙黃酸 및 各種 液體 浸漬結果에서도 쉽게 알수 있다. 表 6 은 Viton A-HV

와 Fluorel elastomer 의 潤滑油, 燃料油, 溶劑, 酸等에 對한 抵抗力을 나타낸 것이다. 또 Viton A 를 高溫의 油類에 浸漬했을 때의 性質의 變化는 表 7 및 表 8 과 같다.

表 6. 弗化合物系 合成고무의 耐藥品性 (1 週間 浸漬 容積增加率%)

	溫 度 (°C)	Viton	Fluorel Elastomer
Oil 및 燃料	芳香族 般空燃料(JP-4)	24	0.8
	Type A Transmission Oil (ESSO)	100	1.5
	珪酸 Ester 作動油 (MLO-8200)	149	1.8
	70/30 isooctane/toluene	24	2.5
	ASTM No. 3 Oil	149	4.3
	珪酸 Ester 作動油 (OS-45)	204	11.1
	Diester 潤滑油 (Turbo Oil 15)	204	19.6
	磷酸 Tricresyl	149	24.0
	磷酸 ester 作動油 (skydrol 500)	149	270.0
二黃化炭素	24	1.2	3
四鹽化炭素	24	1.3	2

溶劑	Ethyl alcohol	24	1.7	2
	Aniline	24	3.0	5
	Benzene	24	19.6	22
	Acetone	24	221.0	374
	Ethyl acetate	24	425(1日)	375
酸, 其他	發煙黃酸	24	4.8	12
	水酢酸	24	61.6	180
	赤色發煙黃酸	24	74.0	64
	水蒸氣	100	2.7	3

表 7. Viton A 加黃生成物の 耐油性 (浸漬時間 7日間)

	試驗溫度 (°C)	容積增加 (%)
Turbo Oil-15	205	20
OS-45, silicate ester	177	9
Aerojet engine oil No. 7	177	16
ASTM No. 3 Oil	149	5
對照燃料 B	24	5

表 8. Viton A 加黃生成物の 高溫液體浸漬에 依한 性質의 變化

	浸漬溫度 (°C)	浸漬時間 (hr)	引張強度變化 (%)	伸張率變化 (%)	硬度變化 (%)	容積變化 (%)
空 氣	288	70	-38	-57	+30	-15
70/30 isooctane/toluene	204	70	-38	0	-30	+31
JP-5	204	70	-17	0	-12	+4
Hydraulic Fluid OS-45	288	5	-17	-19	-10	+1.5
MIL-0-8200	288	5	-55	-62	+10	+0.5

보통 #3700은 常用으로서 過酸化物 加黃을 하며 #5500은 特別히 強力한 酸化劑를 接觸시킬 때 適合하며 대개 amine 加黃을 한다.

#3700이나 #5500의 加黃生成物은 모두 引張強度가 크고 摩耗抵抗도 아주 뛰어나며 또 200°C에서 60~80日間 加熱老成시킨 後에도 그 引張強度나 伸張率의 低下가 25% 以下이고 硬度의 增加도 거의 없으며 熱安定性이 극히 우수한 고무이다.

耐化學藥品性도 극히 우수하여 대개의 強力酸化劑에

對해서도 거의 상하지 않는다. 發煙窒酸, 發煙黃酸, 90%過酸化水素, 液體酸素, 磷酸등에 接觸하는 경우 長期間에 걸쳐 使用할 수 있다. 이들 酸化劑에 對해서 가장 安全하게 使用하기 위해서는 Kel-F elastomer 에 Kel-F resin 800을 混合한 blend物이 좋다. 般空機用 燃料, 變壓器油, silicone oil 등과 같이 高溫油에 對한 安定性은 #3700, #5500 모두 卓越하지만 #3700 쪽이 약간 膨潤도가 적다. 이와같은 燃料, 油類, 藥品들 가운데 高溫下에서 使用된다고 하는 것은 다른 合成 고무

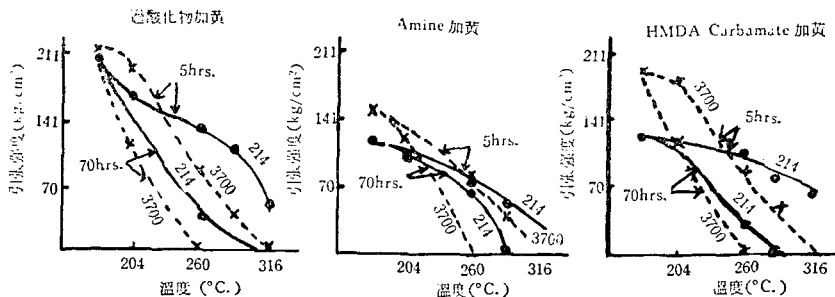


그림 6. 高溫 MLO-8200 浸漬에 依한 引張強度 變化에 對한 加黃系의 效果 (Fluorocarbon Elastomer 214 및 3700)

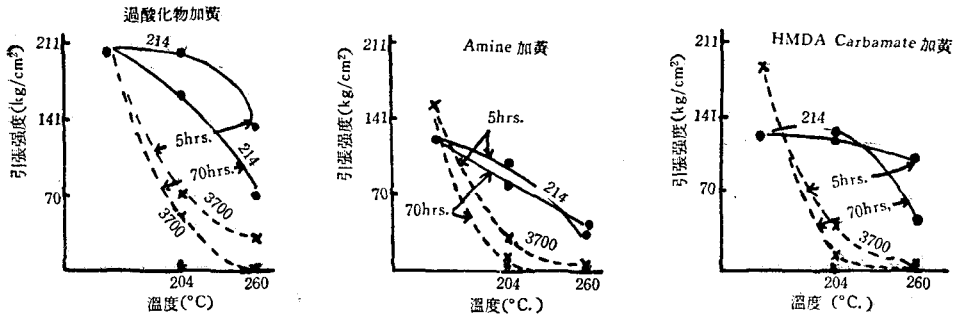


그림 7. 高温 Turbo oil 15 浸漬에 의한 引張強度 變化에 對한 加黃系의 效果

에서는 볼수 없는 큰 特徵이라 하겠다.

그림 6 과 그림 7 은 Fluor elastomer (214)와 Kel-F elastomer (#3700)를 高温의 珪酸ester 作動油(MLO 8200) 및 Turbo oil 15 에 浸漬했을 때의 引張強度의 變化를 나타낸 것이다.

Silastic LS-53 도 silicone 고무의 缺點인 耐油, 耐溶劑性이 현저하게 改良되어 silicone 고무가 150% 内外의 膨潤을 나타내는 芳香族, 脂肪族 및 Halogen 化 炭化水素 溶劑에 對해서도 거의 膨潤하지 않지만 反對로 ketone 에는 silicone 고무 보다 膨潤도가 크다. 그림 8 은 室溫~204°C 에서 Silastic LS-53 의 70/30 iso-octane · toluene 混合物에 對한 抵抗性を 보인 것이고, 그림 9 는 各種 液體에 對한 高温耐油性を 나타낸 것이다.

舍弗素 polyester 고무는 204°C 의 高温에도 견디는데 이를 高温으로 加熱했을 때의 高温에서 diester oil 에 浸漬했을 때의 物性的 變化를 보던 表9와 같다.

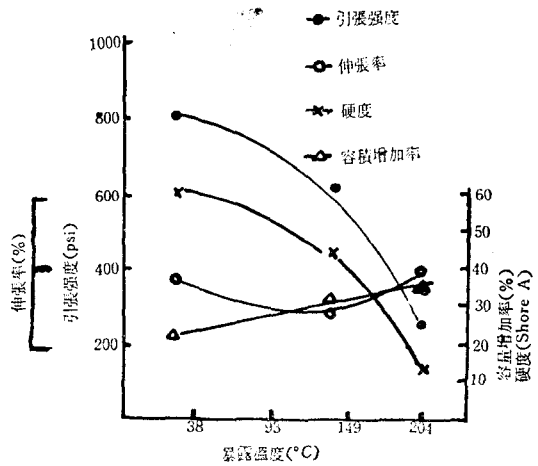


그림 8. Silastic LS-53 의 70/30 iso-octane/toluene 에 對한 抵抗性(暴露時間 70hrs)

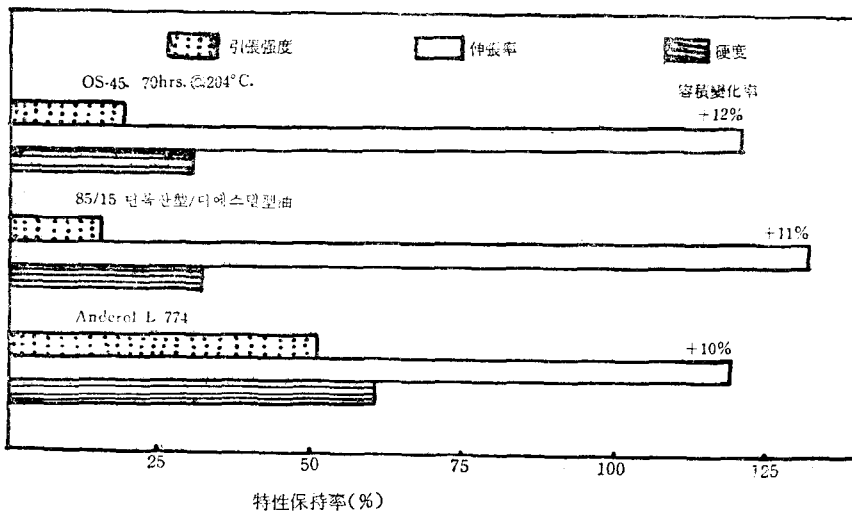


그림 9. Silastic LS-53 의 高温耐油性

表 9. 含弗素 polyester 고무의 物理的性質에 미치는 溫度 및 高溫液體의 影響

	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	伸張率 (%)	永久伸張率 (%)	硬 度 (shore A)	容積變化 (%)
空氣中 204°C, 168hrs 加熱後	98~112	130~115	5~8	72~80	—
Flexol 201 diester oil에 176°C, 70hrs. 浸漬後	105~112	150~200	5~8	68~75	1.3

#### 4. 壓縮殘留歪

表 3에서 보인바와 같이 Viton, Fluorel elastomer 및 Silastic LS-53은 高溫에서 壓縮殘留歪가 적어서 一般 고무 보다 比較的 좋다. Kel-F elastmer는 上記 3種의 弗素化合物系 合成고무보다 壓縮殘留歪가 약간 크다. 壓縮殘留歪는 加黃條件에 따라 현저하게 變化하며 좋은 값을 얻기 위해서는 적당한 oven 加黃을 할 必要가 있다. 그림 10은 Viton의 壓縮殘留歪에 對한 壓縮時間과 溫度의 影響을 나타낸 것이다.

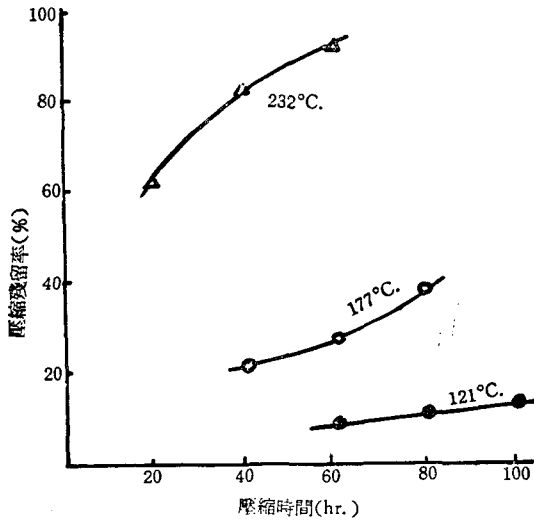


그림 10. 高溫에서의 弗素化合物系 合成고무의 壓縮殘留率

#### 5. 低溫特性

上記 表 3의 脆化溫度에서 Silastic LS-53은 耐寒性이 극히 큰것을 볼수 있지만 Viton 및 Fluorel elastomer는 耐寒性이 약간 떨어진다. 그림 11은 各種 弗素化合物系 合成고무의 低溫特性을 나타낸 것이다.

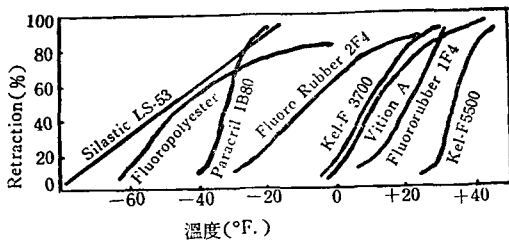


그림 11. 弗化고무의 低溫特性(ASTM-D1329-54T)

含弗素 polyester 고무의 加黃고무로서는 充填劑로서 carbon black 또는 炭酸칼슘을 使用해서 過酸化물 加黃을 하는것이 좋다. 加黃生成物의 性質을 보면 表 10과 같다.

表 10. 含弗素 polyester 고무의 性質

引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	159~169
伸張率 (%)	125~225
硬 度 (Shore A)	70~80
永久伸張率 (%)	0~1

또 含弗素 polyester의 큰 特徵은 含弗素 silicone 고무와 더불어 低溫特性이 좋은 點으로서 그 低溫特性을 보면 表 11과 같다.

表 11. 含弗素 polyester 고무의 低溫特性

脆化點	-72°C
凝固點	-57°C
T <sub>2</sub> * (Gehman Torsional Test)	-41°C
T <sub>5</sub> *	-49°C
T <sub>10</sub> *	-52°C
T <sub>100</sub> *	-58°C

#### 6. 耐 Ozone 性과 電氣的性質

現在 實用되고있는 弗素化合物系 合成고무는 어느것이나 完全 飽和形의 分子構造를 가지며 耐 ozone 性이 극히 우수하다. 例컨대 25%로 延伸하여 100ppm의 ozone 氣流中에 露出해도 500시간 以上 龜裂을 生成치 않는다. 또 耐候性도 우수하여 12個月間 直射日光에 露出해도 物理的性質의 變化는 거의 일어나지 않는다.

한편 弗素化合物系 合成고무는 一般的으로 電氣絶緣性이 別로 좋지 못하며 그 電氣的性質은 polyvinyl chloride와 같은 程度로서 各種 弗素化合物系 合成고무의 電氣的性質을 보면 表 12와 같다.

表 12에서 보는 電氣的性質로서 低壓 低周波에 있어서 耐熱性 絶緣材料로서 弗素化合物系 合成고무의 應用이 考慮된다.



表 12. 弗化物系 合成고무의 電氣的性質

	Kel-F Elastomer	Viton A	Fluorel Elastomer	Silastic LS-53
體積固有低抗 (ohm-cm)	$1 \times 10^{14}$	$2 \times 10^{13}$	$2 \times 10^{13}$	
破壞電壓(短時間) (KV/mm)	24	16	25	16
誘電率 (100 cps*)	6.3	16.7	11.4	6.8
( $10^6$ cps)	3.9	—	—	6.2
力率, % (100 cps)	5.3	4.5	0.0125	3.0
( $10^6$ cps)	11.3	—	—	3.5

\* cps 는 cycle per sec.

7. 耐摩耗性, 耐燃性 및 耐放射線性

Viton 및 Fluorel elastomer 는 耐摩耗性이 良好하며 Taber 摩耗試驗의 一例에서 1000g, 1000 回轉後의 摩耗 減量은

Viton 0.196g (Wheel H-2)  
 Fluorel elastomer 0.031g (Wheel H-22)

이다.

그리고 多量의 弗素를 含有하고 있는 弗素化物系 合成고무는 難燃性이며 火災中에서는 燃燒하지만 自己消 焰性을 가지고 있다.

한편 弗素化物系 合成고무의 放射線에 對한 抵抗性 은 天然고무, SBR 들에 比해서 약간 떨어지며 實用 可 能한 範圍는  $10^7\gamma$  까지라고 생각된다. 그림 12 는 hexa-

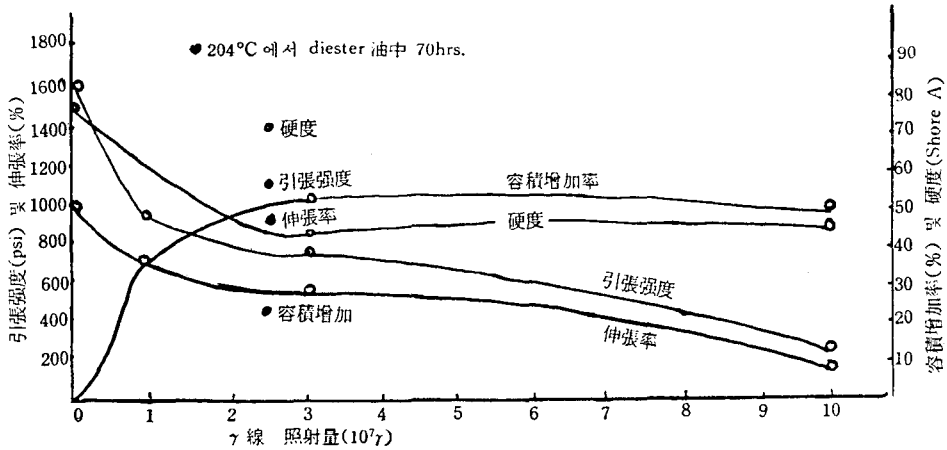


그림 12. Hexafluor propylene-fluorovinylidene

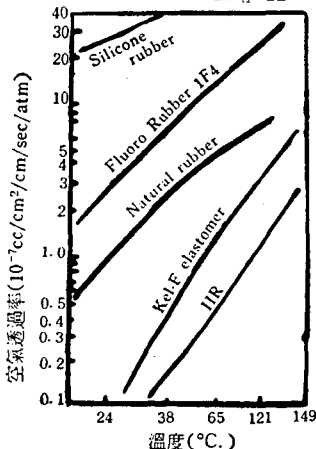


그림 13 各種고무의 空氣透過率

fluoropropylene · fluorovinylidene 共重合體고무의  $\gamma$ 線 照射에 依한 物理的性質의 變化를 나타낸 것이다.

8. 其他 性質

그림 13 은 弗素化合物系 合成고무와 一般的인 고무의 空氣透過率을 나타낸 것이다.

弗素化合物系 合成고무를  $300^\circ\text{C}$  以上으로 加熱하면 分解生成物의 量이 상당히 增加하며 이는 弗化水素와 近 似한 毒性을 가지므로 注意를 要한다.

IV. 弗素化合物系 合性고무의 用途

高溫耐油性이 뛰어난 弗素化合物系 合成고무는 近代化 된 航空機나 自動車의 O-ring, softseal, packing 및

gasket類들이 主用途이었으나 外 工業分野에의 利用도 점점 擴大되어 고무引布, 電線被覆, 高溫高壓用 hose, 化學藥品用 hose, roll, tanklining, 塗料, 密封劑等 今後 興味있는 일들이다. 다음에 Hexafluoro proplene-hexafluoro vinylidene 共重合體 고무를 使用한 製品의 加工例를 두 세가지 記述한다.

### 1. 一般 形物製品

弗素化物系 合成고무를 航空機用 部品에 應用하는 研究는 美國에서 Wright Air Development Center를 中心으로 進行되었으며 O-ring을 始初로하는 形物 製品이 그 代表的인 것이다. 代表的인 規格으로서 MIL-R-25897 (高溫耐油性고무)를 滿足할수 있는 混和物의 一例를 들면 다음과 같다.

Viton A	100
MT black	25
Magnesia	15
HMDA carbonate	1.5
Press 加黃 : 30min. @ 149°C	
Oven 加黃 : 24hrs. @ 204°C	

### 2. Lining

混和物을 Calender에서 0.25~0.4mm 두께의 sheet로 하여 여기에 tetra ethylene glycol dimethyl ether을 붓으로 칠하면 sheet는 1~2分 뒤에는 軟化하여 粘着性을 나타내며 sandblast한 鋼에 쉽게 接着된다. 같은 모양으로 sheet를 쌓고 全體를 70°C에서 3日間 加黃한다. 이 方法에서는 接着力이 약간 낮으므로 primer로서 Neoprene을 使用하면 接着力이 改善된다. ether이 存在하던 混和物의 貯藏壽命이 짧아지므로 ether을 썼을 때는 될수있는데로 빨리 加工 하여야 한다.

### 3. Roll

配合된 混和高무를 Calender에서 0.5~0.6mm의 sheet로하여 Chemlock 607을 塗布한 鐵心에 붙인다. Chemlock 607은 한번 칠했을때 적어도 15分 程度는 乾燥시켜야 한다. 混和物 sheet의 表面에 溶劑가 닿게 되면 加黃中에 부풀기 쉬우므로 溶劑나 可塑劑와의 接觸을 피하지 않으면 안된다. sheet 各層은 加壓하여

얇고 4.2kg/cm<sup>2</sup>의 水蒸氣中에서 加黃한다. 前項의 形物에서 보인 混合物의 例에서는 두께 25mm까지는 2시간, 그 以上 두께가 6mm 增加함에 따라 30분씩 加黃時間을 追加한다. 이어서 Oven中에서 100°C×2시간, 121°C×2시간 및 148°C×24시간의 加黃을 한다.

### 4. Latex의 應用

弗素化物系 合成고무의 latex狀 材料의 例로는 LD 242가 알려져 있다. 이는 Viton A의 latex로서 PH<sub>3</sub>, 固形分 60%, 平均粒子徑 0.4μ이다. 配合이나 加黃系의 選擇에는 問題點이 있으나 보편적인 加工法으로 浸漬 film이 만들어진다. asbest sheet의 binder로서 使用하면 引張強度 및 耐老化性이 많이 改良된다.

### 5. 弗素化物系 合成고무의 問題點

弗素化物系 合成고무의 特徵은 그 最初의 目標에서도 알 수있는 바와 같이 耐熱性이 좋은 것과 燃料나 油類등에 對한 化學的 安定性이 큰 點에 있다. 따라서 現在 主로 使用되고 있는것은 軍用 特別 航空機나 jet機用의 各種 部品, 材料로서 쓰이고 있으나 其他 一般 民需로도 oil seal, packing 材料, 化學工場用 O-ring, 耐藥品用 hose, 電線被覆材料등으로도 使用하도록 廣範하게 開拓되고 있다.

다만 弗素化物系 合成고무의 共通的인 缺點은 첫째 高價라는것, 둘째 低溫特性이 나쁘다는것, 셋째 加工性이 나쁘다는것 등이다. 價格面은 現在 用途가 特殊한것에 限定되어 있기 때문이며 앞으로 民需의 開拓에 따라 점차 價格도 내릴 것으로 여겨진다.

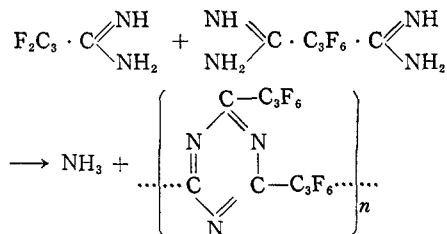
弗素化物系 合成고무의 各各의 脆化點을 보면 表 13과 같으며 耐熱性이 좋은것과 耐油性이 좋은것은 低溫特性이 나쁘다는 結果이며 反對로 低溫特性이 比較的 좋은것은 耐熱성이나 耐油性이 떨어지는 感이 있는 實情으로서 加工性의 改善과 더불어 今後 더욱 研究가 要望되는 點이라고 하겠다.

또 現在 弗素化物系 合成고무 보다도 耐熱性이 좋은 彈性體가 要望되어 여러가지 合成고무 研究가 進行되고 있는 實情이나 最近 Florida大學의 Brown等에 의하여 다음과 같은 Per fluoromon amidine 과 perfluoro diamidine 과의 共熱分解에 依해서 만들어진 重合體는

表 13. 弗化物系 合成고무의 脆化點

	Fluoro Rubber 2F4	Kel-F Elastomer	Viton A	Silastic LS-53	Fluoro Polyester
脆 化 點 (°C)	-37	-50	-54	-68	-72

470°C에서 30분간加熱했을 때의重量減少가 31%라는 극히耐熱성이 큰彈性體라고 한다.



이의加黃等에對해서도研究가進行되고있다고하는데 이것이成功하게되면全然水素原子를 갖지 않은唯一한弗素化物系合成 고무가 되게 된다. 어떻게하든지 jet機나 Rocket 등의進歩에 따라 보다耐熱성이 좋은弗素化物系合成 고무의要求가 점점 더해가는實情이라고 하겠다.

## V. 結 言

以上에서記述한바와 같이 主로 現在 市販되고 있는各種弗素化物系合成 고무의重合體와性質 그리고 그用途에對하여 簡單히 略述하였으나 너무短篇의이고 또 未備한點이 많으므로 讀者 여러분들의 많은諒解있기를 바란다.

앞으로 宇宙에의 關心이 높아지고 科學이 進歩됨에

따라 보다耐熱성이 우수하고 또 高溫의 燃料나 油類에 견딜수 있는合成 고무에對한 要求가 점차 強하게 되어, 無機 有機를 包含한 各種 彈性體의 研究 開發이 활발하게 進行되고 있는 것으로 여겨지고 있으나 그럴 경우 主役을 맡는것은 적어도 當分間은 역시 弗素를 含有한 化合物일 것으로 여겨진다.

中進中の 先頭를 向하여 精進하고 있는 우리나라의 工業도 차츰 重工業의 活潑한 進展에 따라 耐熱, 耐油, 耐摩耗 등의 特殊部品の 開發이 切實히 要求되고 있는 實情에서 本稿가 多少라도 讀者의 도움이 될수 있다면 榮光으로 생각하는 바이며 다음 機會에 弗素化物系 合成 고무의 加工技術에對하여 紹介하고자 한다.

## 參 考 文 獻

- 1) 建林賢司 著, 合成ゴム, p. 124 (1967)
- 2) 神原周外, 合成ゴムハンドブック, p. 282 (1967)
- 3) E. Jufts, *Rubber Age*, 84, 963 (1959)
- 4) J. F. Smih, *Rubber World*, 140, 243 (1959)
- 5) A. F. Wilson et al, *Rubber Age*, 83, 647 (1958)
- 6) W. R. Griffin, *Rubber World*, 136, 687 (1957)
- 7) A. L. Moran, *Rubber World*, 137, 250 (1957)

## <Topics>

### Polyolefin의 押出成形方法

Polyolefin의 成形加工은 經濟的인 面에서 長時間 連續作業을 하는것이 要求되는바 filament, film, pipe 등을 長時間 連續하여 押出할때 차츰 dice出口 周緣部에 樹脂가 쌓여서 dice內部的 壓力를 變動시키기 때 문에 成形品の 두께, 굵기가 不均一하게 되고 또 filament일때는 실이 끊어지는 일이 생기며 film일때는 구멍이 뚫리는 일이 생길뿐 아니라 쌓였든 물건이 離脫하여 成形物表面에 附着하여 外觀을 해치는 일등으로 長時間 連續作業이 곤란하였다. 이 문제를 解決하기 위해서 特殊한 設備를 붙여 쌓인 物件을 除去하는 方法

이 提案되었으나 그와 같은 方法은 實用성이 희박한 것이었다. 이 發明은 polyolefin에 融點이 polyolefin보다 높은 微粒狀 結晶性 弗化炭化水素 重合體를 少量 添加하고 이 添加物의 融點보다 낮은 溫度에서 押出成形하는것을 特徵으로 하고있다. 結晶性 弗化炭化水素 重合體로서는 粒徑 100μ 以下の polytetrafluoroethylene, polytrifluoroethylene chloride, polyfluorovinylidene 등이 使用되며 그 使用量은 polyolefin에對하여 1%以下, 좋기는 0.5% 以下이다.

(高分子, 3, 1971)