

最近의 特殊合成고무인 Epichlorohydrin Rubber 에 關하여

李 賢 五 ※

目 次

1. 緒 言
2. Epichlorohydrin Rubber 의 製造
 - 2-1 Polyether Rubber (POR)
 - 2-2 Epichlorohydrin homopolymer 와 epichlorohydrin copolymer
3. Epichlorohydrin Rubber 의 特質
 - 3-1 Epichlorohydrin homopolymer
 - 3-2 Epichlorohydrin copolymer
4. Epichlorohydrin Rubber 의 應用과 將來
 - 4-1 Epichlorohydrin homopolymer
 - 4-2 Epichlorohydrin copolymer

1. 緒 言

이 고무는 現在까지 開發되어 있는 polyether rubber 中の 1 種이다.

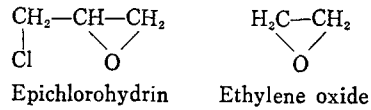
그의 特性으로서는 彈性, 耐酸性 以外에 特히 低溫特性이 우수하며 耐油性도 우수하여 注目의 對象物로서 CR, Nitril rubber 와의 競爭品으로서 認定되어 가고 있는 것이다.

Polyether 고무는 이제까지 炭素結合을 主鎖로한것이 많은데 比하여 ether 結合을 가지는 것이다.

이 polyether 도 이제까지의 것은 一般의으로 分子量이 낮고 溶解나 urethane 고무의 preblend 따위에 利用되는데 지나지 않았다. 그러나 이 分野에도 缺세없이 重合觸媒의 研究로 부터 高分子量의 重合體가 얻어지게 되어 非結晶性 polyether 의 彈性體로서 曙光을 보게 된 것이다.

그리고 이러한 elastomer 는 1965 年 Chemical Week 紙上에 發表된 後 急激히 關心을 불러 일으킨 最近의 特殊合成고무이다. 이러한 monomer 는 下記와 같이 酸素를 가지는 ring 을 가지는 環狀 ether 이며 從來의

diene 系 고무와는 그의 形態를 달리하고 epoxy 基의 開環重合의 結果 主鎖에 ether 結合을 가지는 unique 한 elastomer 이다.



Epichlorohydrin Ethylene oxide

Ziegler 型 觸媒에 의한 olefin 의 重合物을 發見한 以來 alkyleneoxide 의 開環重合에 있어서도 有機金屬化合物을 觸媒로하는 研究가 進前되어 相當한 發展을 보게 된 것은 最近 10 年 程度이다.

이 고무는 America 의 Hercules Power Co. 에 의하여 開發된것으로 現在 2 種類의 다른 型이 있다. 그中 하나가 CHR-epichlorohydrin homopolymer 이고 다른 하나가 CHC-epichlorohydrin copolymer 로서 前者는 勿論 高分子量의 非結晶性 epichlorohydrin homopolymer(Co) 이며 後者는 epichlorohydrin 과 ethylene oxide 와의 等 mol(重合比로서는 거의 2 : 1)의 共重合體(ECO)이다.

그리고 商品名으로서는 Herculer H, Herculer C 로서 市販되며 Goodrich Co. 에서는 Hydrin 100 (CO), Hydrin 200 (ECO)로서 市販되고 있다.

日本에서는 Zeclon 1000 (CO), Zeclon 200 (ECO)을 最近 發表하고 있다.

그리고 CHR 와 CHC 의 共通된 特性은 그의 우수한 耐油性和 耐熱性, 耐 ozon 性이며 耐油性은 高 nitril NBR 에 匹敵된다. 그리고 耐熱성은 acryl rubber 에 匹敵된다.

CHR 은 이 以外에 IIR 以上の 低 gas 透過率을 가지고 용제 溶解性에 우수한 特性을 가지고 있다. CHC 는 低溫特性이 우수하며 -40°C 에서도 고무彈性을 상실치않고 또 彈性的性質은 NR와 同等하며 높은 反撥彈性, 低壓縮永久歪率을 가지고 있다.

加工성은 CHR 나 CHC 모두 그렇게 좋은 便은 아니나 今後의 改良이 期待되는 것이다.

끝으로 筆者가 이러한 題目을 취하여 여러분에게 紹介하고자 하는 動機를 말씀드리지 않으면 아니되리라

※ 仁荷工科大学 教授

고 생각되는 바가 있어 여러분의 貴重한 時間을 割愛코저 하는 바입니다.

偶然한 機會로 某會社 社長님으로부터 渡日所感을 들을 때 이러한 句節을 想起치 않을 수가 없었던 것이다. 日本의 某工場을 見學하여 보니 그 工場에서 使用하는 原料 生고무를 自己 스스로가 製造하여 使用 하드라는 것이다. 勿論 그 工場의 規模가 크다든지 또는 그 原料를 大量 製造하여 大量 消費되는 製品을 만든다면 그 다지 놀랄바도 없겠지만 이 工場에 主生産品은 고무 roll 製品工場이며 그 會社製品은 다른 會社製品이 追從하지 못하는 實情이라 한다.

이러한 事實은 무엇을 意味하는 것일까? 그리고 이러한 點은 우리 現場技術人이 恒常 經營主와 相衝하게 되는 點이라고도 생각되며 그 反面에 우리 現場技術人이 各種 原料 고무의 知識이 博識하여야 될 것이며 흔히 생각하는 配合技術로 解決하려는 安逸한 思考方式은 警戒하여야 되지 않을까 思料되는바이다.

勿論 配合技術로 解決할 수 있는 範圍도 存在하리라고 생각되나 그의 根本問題는 이 範圍를 벗어나고 있다고 생각하는 것이 妥當성이 있다고 생각된다. 그 다음 이제까지의 合成고무는 여러가지 特性을 가지는 것이 通常이나 이곳에서 이야기하고자하는 것은 즉 CHR, CHC 와 같은 것은 合成 고무로서의 特性이 서로 相衝되는 여러가지 特性을 兼備하고 있다는 點이 汎用고무와 다른 點이라 하겠다. 例로서 cable jacket 에 있어서 低溫柔軟性, 耐 ozone 性, 耐油性, 押出加工性, 引裂強度, 耐摩摩性 및 難燃性의 點에서 有用하게되는 것이다.

그리고 또 한가지 우리나라도 數次에 걸쳐 經濟開發 五個年計劃이 成功裡에 幕이 내리게되어 工業立國으로서 發展되어가는 오늘날, 날로 激增하는 工業用品 즉 自動車部分品, 高壓 seal 및 機戒部分品 뒤에 未解決 點問題가 續出하는 이때에 있어서 이 課題가 열쇠를 쥐고 있는 것이 아닐까 思料되오며 우리 고무科學人이나 現場技術者들은 原料 生고무面에 視野를 넓혀 무엇보다도 必要不可缺한 科學技術의 水準을 하루바삐 높이어 第三次 五個年計劃에 完全無缺한 成功을 이룩하여 1976 年에는 반드시 “上位의 中進國”으로 邁進하여야 할 것은 勿論 잘 살 수 있는 새로운 樂天地를 이룩하도록 서로 協調를 아끼지 않아야 되리라고 생각된다.

2. Epichlorohydrin Rubber 의 製造 및 種類

2-1 Polyether Rubber (POR)

Ethylene oxide, propylene oxide 따위의 alkylene oxide 가 쉽게 重合 된다는 事實은 옛부터 알려진 것

로 系統的인 研究도 많다. propylene oxide 의 高分子量의 polymer 가 Dow Chemical Co. 의 Pruitt, Bagett 氏等이 1955 年에 發見한 $FeCl_3 + C_3H_6O$ 觸媒에 의하여 얻었던 것이다.

이것은 propylene oxide 에는 우수한 重合觸媒이나, epichlorohydrin 에 있어서는 얻어진 polymer 는 거의 結晶性이며 이 觸媒系는 $FeCl_3$ 와 monomer(propylene oxide)를 反應시켜 얻어진 不溶 complex (monochloro dialcoides)을 含有함)이다.

Propylene oxide 의 重合의 경우에 얻어지는 polymer 는 結晶分을 含有하나 그의 比率은 添加되는 물 量에 의하여 變化되고 13% 로부터 86%($H_2O/Fe=1.8$ mol)까지 變化되고 Hendrickson 氏등의 研究에 의하여 표 1 과 같은 結果가 얻어졌다.

표 1. $FeCl_3$ 系 觸媒와 polymer 의 結晶分과 의 關係

monomer	觸媒 濃度 %	反應 時間 (hr)	轉化 率 %	結晶性 部分 %	分子量
Propylene oxide	4	48	100	40~45	200,000
AGE	8	137	87	<10	—
PO(6%AGE含有)	4	48	100	<40	—
Epichlorohydrin	4	72	100	60~65	200,000

AGE: Allylglyciyl ether

Polyether rubber 로서 開發되어 있는 고무로서는 propylene oxide 와 不飽和 epoxide 와의 重合體(POR)가 있다. 不飽和 epoxide 로서는 普通 AGE 의 例가 第一 많다. AGE를 約 6% 重合시키므로써 polyether 側鎖에 不飽和性基를 導入시키어 黃化가 可能하게되나 主鎖에 不飽和基를 가지는 elastomer 보다 耐熱性, 耐酸性이 우수한 것이된다. 其後 有機亞鉛化合物을 主體로 하는 觸媒系로 부터 다시 우수한 polymer 가 얻어지는 것을 發見하였고 특히 이 polymer 가 우수한 物性을 가지고 polyether rubber 라는 새로운 種類의 고무가 認定되어 注目되게 되었다.

二重結合을 가지지 않았기 때문에 本質의으로는 耐熱性이 갖추어지고 ether 結合을 가지고 있기 때문에 低溫特性이 우수하며 天然고무에 匹敵할만한 反撥彈性과 低發熱性을 가지고 또한 輕한 程度의 耐油性도 가지고 naphtha 分解의 大型化에 의하여 얻어지는 安價의 propylene oxide 을 原料로 하기 때문에 廉價이며 汎用 고무가 될 可能性을 가지고 있는 것이다.

General Tire Co. 는 이 種類의 고무에 한걸음 빨리 注目하여 Dynagene XP-139 로서 開發하고 商品을 市場에 搬出하고 있다. 比重 1.02, Mooney viscosity

(ML1+4 100°C)은 60210, 無定形 polymer 로서 carbon black 에 의하여 補強되어 있다.

ZnR₂+H₂O 系의 觸媒는 propyleneoxide 에는 有効하나 epichlorohydrin 에는 有効하다고 말할 수 없다. 또한 disky magnesium 에 의한 觸媒는 ethylene oxide 에 活性이라는 報告가 있다. 이 以外에 Union Carbide Co. 의 特許로 되어있는 alkali 土金屬類化合物 觸媒系에서 ethyleneoxide 의 水溶性 polymer 를 生成하고 Polyox 의 商品으로서 工業化되고 있다.

2-2 Epichlorohydrin homopolymer 와 Epichlorohydrin copolymer (CHR or CO)(CHC or ECO)

Alkylene oxide 의 重合觸媒는 같은 epoxi 基를 가지고 있는 일지라도 種類에 따라 다른 活性을 나타낸다.

Propylene oxide 에 有効한 觸媒가 반드시 epichlorohydrin 에 有効하다고는 할수 없다는 것은 前術한바와 같다. 또한 epichlorohydrin 에 對하여 有効한 觸媒이라도 結晶性 polymer 를 만드는것과 非結晶性 polymer 를 重合시키는 것과의 差가 있다.

Elastomer 로서는 特殊한 경우를 除外하고서는 非結晶性 polymer 가 適當하다고 말들을 하고 있으므로 epichlorohydrin 에 對하여 좋은 觸媒는 높은 重合性을 가지고 充分한 分子量의 非結晶性 polymer 를 얻을 수 있는 觸媒系이어야 한다.

各種 alkylene oxide 重合에 活性을 가지는 것이며 epichlorohydrin 에 대하여도 높은 活性을 나타내는 觸媒系는 有機 aluminium 化合物 즉 Ziegler 型觸媒이다.

또한 有機 aluminium 과 遷移金屬킬레이트 化合物에 의한 觸媒로서 各種 alkyleneoxide 을 重合시킬 수 있는 事實을 發見하였으나 이것도 epichlorohydrin 에 對하여 有効하다고 한다.

표 2. (triethyl aluminium+H₂O) 觸媒系에 의한 Epichlorohydrin 의 重合

H ₂ O/Al(C ₂ H ₅) ₃ 의 mol. 比	收率(%)	不溶分(%)
0	12	67
0.1	37	88
0.3	62	—
0.5	82	95
0.7	89	95
1.0	37	—

표 2 는 H₂O/Al(C₂H₅)₃ 觸媒系에 의한 重合例을 整理한 것으로 물을 共觸媒로 反應시키므로써 重合收

率을 增大시킬 수 있음을 알수 있다. 이에 關한 特許는 Hercules Power Co. 의 Vandenberg 에 의한 것으로 이것에 의하여 高分子量의 無定形重合體 또는 共重合體가 얻어진다.

위의 例에서 重合條件으로서는 Al(C₂H₅)₃ 0.46部에 所要量의 물을 加해주고 30°C 에서 18時間 反應시킨뒤 ethyl Etha 94%, N-heptane 6% 의 混合溶媒를 35% Epichlorohydrin 10部를 加해주고 30°C 에서 19時間 重合시킨다.

現在 CHR, CHC 는 特殊고무 分野라는 것을 생각하여 Pilot plant 까지 進行되고 있으나 市場開發을 행하고 있는 것은 Hercules Power Co. 와 Goodrich Chemical Co., 日本의 Zeon 社 뿐이다.

3. Epichlorohydrin Rubber 의 性質

3-1 Epichlorohydrin homopolymer 의 性質

CHR 의 構造 및 原料 polymer 의 性質을 표 3에 나타낸다.

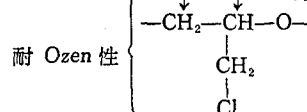
CHR		
		$-(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O})_n-$
構 造		$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$
Epichlorohydrin (Wt. %)		100
鹽 素 (%)		38
酸 素 (%)		17
比 重 (g/ml)		1.36
色 相*		琥珀色
香 氣		快 具
Moonay viscosity(ML1+4 100°C)		35~49
η 0.1% α -chloronaphthalene 100°C**		1.4~1.6
分 子 量		500,000
溶 劑		toluene, acetone, 鹽化 methylene
黃 酸 鹽 灰 分 (%)		0.2
gel (%)		0
加 工 性		우수

* 色相은 使用되는 老化防止劑에 左右된다.

** α -chloro-naphthalene 은 acetyl acetone 3% 含有

耐老化性→

二重結合不在 ↓ 主鎖內 ether → 可撓性 彈性的性質



耐熱性→極性基의 存在 ↓ 側鎖架橋→耐劣化安定性

耐油性, 耐 gas 透過性

CHR의 諸特性和 polymer 構造를 說明하는 圖解는 위와 같다.

CHR의 構造式과 같이 側鎖에 chloromethyl 基를 가지는 飽和된 脂肪族 polyether 이다.

鹽素의 含有量은 38%인 事實로부터 本質의으로 難燃性을 가지고 酸素含有量이 17%이라는 事實과 발맞추어 比重을 크게 하고 있다.

CHR은 芳香族炭化水素, 鹽素化炭化水素, ketone 系 溶劑에 溶解된다.

i) 耐熱性 及 耐候性

普通의 diene 系 고무는 主鎖에 不飽和結合을 가지기 때문에 酸素의 介在로서 高溫에 있어서는 酸化되고 主鎖의 切斷 樹脂化가 이룬다.

前圖의 構造圖解에 나타난바와 같이 CHR은 主鎖에 不飽和基를 가지지 않은 飽和 polyether 이기 때문에 酸素, ozone에 對한 抵抗性이 強하고 우수한 耐熱性, 耐候性, 耐 ozone性을 發揮한다. 例로서 最高使用溫度는 NBR가 130°C, CHR가 150°C, AR가 180°C이다.

ii) 耐油性

CHR은 側鎖의 chloromethyl 基 때문에 分子間 凝集 energy가 크기 때문에 또 主鎖에 ether 結合을 가지기 때문에 酸素의 極性이 耐油性向上에 役割을하여 우수한 耐油性을 發揮한다. 表 4는 各種 溶劑에 대한

표 4 CHR의 各種 溶劑에 대한 耐潤性(容積膨潤率%)

浸漬溶劑名	浸漬條件	CHR
Perchloroethylene	RT×24hr	23
燃料油 A	"	0
" B	"	9
蒸溜水	"	0
Methanol	RT×30day	6
Diocetyl phthalate	"	11
Hexane	"	+1
Toluene	"	109
二鹽化 ethylene	"	169
Methyl ethyl ketone	"	122
ASTM No. 3 油	100°C×24hr	7~8
Wagner blake 油	"	77
ASTM No. 3 油	166°C×24hr	11
Texamatic 燃料	"	5

CHR의 耐油膨潤性이다.

例로서 Small 氏等の 方法에 의하여 求한 solubility parameter는 CHR이 9.35이다.

iii) gas 不透過性

Chloromethyl 基, ether 基 中の 酸素原子와 같이 큰

原子의 存在와 凝集力때문에 우수한 gas 不透過性을 나타낸다.

例로서 酸素透過率(cc/cm²)sec/atm/cm은 CHR가 3.9×10⁻⁹이며 IIR은 9.0×10⁻⁹이다.

iv) 耐寒性, 彈性

CHR의 分子間 凝集 energy가 크기 때문에 한쪽에서는 彈性, 低溫性에 問題를 일으키고 있다 事實 CHR은 그 點이 若干의 問題로 되어 있는 것이다.

(v) 黃化고무의 物性

표 5에 標準配合에 의한 CHR의 物性を 나타낸다. 標準配合表

Polymer	100
Stearic 酸亞鉛	1
旭 Carbon No. 50	50
22	1.5
NBC	2.0
鉛 丹	5

표 6에 CHR, CHC, CR, NBR 과의 比較表을 나타낸다.

표 5. CHR의 黃化고무의 物性

	黃化時間(分)	CHR
引張強度(kg/cm ²)	30	152
伸長率(%)	"	340
100% Modulus(kg/cm ²)	"	73
300% Modulus(kg/cm ²)	"	151
硬 度(JIS)	"	74~72
引裂強度(kg/cm)	"	56
Lüpke 反撥彈性(%)	45	19.5
壓縮永久 줄음율	45	48.3
150°C×6day 老化後		
引張強度(kg/cm ²)	30	169
伸長率(%)	"	170
100% Modulus(kg/cm ²)	"	113
硬 度(JIS)	"	80~79
燃料油 B 中, 室溫×70hr 後		
引張強度(kg/cm ²)	30	113
伸長率(%)	"	290
100% Modulus(kg/cm ²)	"	50
硬 度(JIS)	"	66~65
容積變化率(%)	"	22.3

ASTM 3號 油中 100°C×70hr後

引張強度(kg/cm ²)	30	167
伸長率(%)	"	280

100% Modulus(kg/cm ²)	"	74
硬 度(JIS)	"	74~71
容積變化率(%)	"	72

표 6. CR, NBR 과 CHR, CHC 와의 比較

	CHR	CHC	CR	NBR
脆化點 °C ASTM-D-746	-26	-46	-42	-29
耐熱性, 121°C 空氣 中에 있어서	優	優~良	良~可	良~可
耐 ozone 性, 135pphm, 38°C	優	優	良	不可
耐溶劑性, 100°C×70 hr, 容積變化 %				
ASTM No. 3 oil	8	9	73	8
물	10	10	12	11
引裂抵抗	良	良	良	良
耐燃性	우~량	량	우~량	不可
電氣絕緣性	不可	不可	可	不可
酸素透過率cc/cm ² /sec/atm/cm	3.9×10 ⁻⁹	21×10 ⁻⁹	30×10 ⁻⁹	30×10 ⁻⁹

그림 1 은 各種合成 고무의 反撥彈性的 比較表이다.

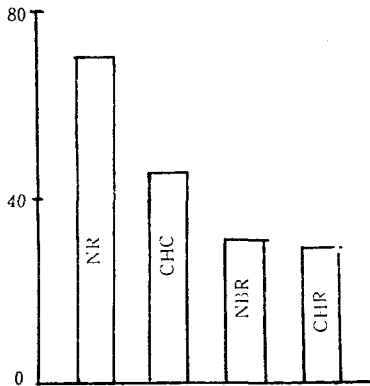


그림 1. 反撥彈性的 比較

3-2 Epichlorohydrin copolymer 의 性質

CHC의 構造, 原料 polymer 의 性質은 표 7 과 같다. CHC는 鹽素含有量이 적으므로 CHR 보다比重이적고 難燃성이 劣等한 原因이되어 있으나 polymer 의 2次轉移點은 CHR 에 比較하여 低下된다. CHC도 芳秀炭酸化水化, 鹽素炭酸化水素, Ketone 系 溶劑에 溶解된다.

이미 既述한바와 같이 CHC는 耐油性, 耐候性(耐 ozone 性)이며 耐熱성이 우수하다. 그러던 CHC의 各種 溶劑에 對한 耐油膨潤性을 표 8에 表示하고 Small 氏方法에 의한 solubility parameter는 CHC가 9.05이다.

또한 油膨潤度(耐油性)와 低溫脆化點(耐寒性)과의 關係를 特殊고무와 CHC를 比較한 경우 CHC는 耐油性과 脆化點과의 Balance가 大端히 우수하여 NBR나 polyac-

표 7 CHC의 構造와 性質(原料고무)

		CHC	
構 造		$\begin{array}{c} \text{---}(\text{---CH}_2\text{---CH---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{---O---})_n\text{---} \end{array}$	
Epichlorohydrin(wt%)		68	
鹽 素 (%)		26	
酸 素 (%)		23	
比 重 (g/ml)		1.27	
色 相*		白	色
香 氣		快	香
Mooney viscosity			
ML1+4, 100°C		95~105	
η-0.1% α-chloro naphthalene**100°C		4.4~5.7	
分 子 量		2,800,000	
溶 劑	tolnene, 鹽化 methylene, acetone		
黃酸鹽灰分(%)		0.02~0.09	
Gel (%)		無	
加工性		良	好
色相은 使用되는 老化防止劑에 左右된다.			
**α-chloro naphthalene 은 acetyl acetone 30% 含有			

표 8 CHC의 各種 溶劑에 對한 耐膨潤性, 容積膨潤率 (%)

浸漬溶劑名	浸漬條件	CHC
Perchloroethylene	RT×24hr	23
燃料油 A	"	5
" B	"	17
蒸溜水	"	5
Methanol	RT×30day	16
Diocetylphthalate	"	8
Hexane	"	3
Toluene	"	128
二鹽化 ethylene	"	204
Methyl ethyl keton	"	124
ASTM No. 3 油	100°C×24hr	6~9
Wagner Blake 油	100°C×24hr	28
ASTM No. 3 油	166°C×24hr	13
Texamatic 燃料	"	5

配合은 前述의 recipe에 依한 試料 155°C×45分 press 黃化시킨것

ryl 보다도 좋고 polychloroprene 보다 低價인 弗素化物 elastomer 에는 相當히 가까운 것이다. 그리고 CHC는 우수한 彈性, 低溫特性을 가진것으로 -40°C에 있어서도 使用可能한 것이다.

이것은 主鎖中の ether 結合때문에 分子可撓性이 良好하며 低溫特性, 反撥強性도 良好한 것이다.

다음 CHC의 黃化고무의 物性を 표 9에 表示하면,

표 9. CHC의 黃化고무의 物性(黃化溫度 155°C)

	黃化時間 (分)	CHC
引張強度(kg/cm ²)	30分	132
伸長率(%)	"	360
100% Modulus (kg/cm ²)	"	57
300 " (kg/cm ²)	"	128
硬 度 (JIS)	"	76~73
引裂強度 (kg/cm)	"	52
Lüpke 反撥彈性 (%)	45	35.0
壓縮永久 減縮率 (%)	45	66.6
150°C×6day 老化後		
引張強度(kg/cm ²)	30	52
伸長率(%)	30	230
100% Modulus (kg/cm ²)	"	34
硬 度 (JIS)	"	75~71
燃料油中 室溫×70hr 後		
引張強度 (kg/cm ²)	30	99
伸長率(%)	"	250
100% Modulus (kg/cm ²)	"	43
硬 度 (JIS)	"	64~62
容積變化率 (%)	"	23.5

표 10. 特殊 고무의 特性比較

特 性	反撥彈性	耐熱性	耐油性	耐低溫性	耐壓縮性	耐가스 透過性	耐候性	耐오존性	耐摩耗性	電氣 絕緣性	耐燃性	備 考
優	CR	AR CHR IIR	CHR AR CHC			CHR IIR	CHR CHC AR IIR	CHR CHC AR IIR	CR	IIR		
良	CHC NBR	CHC NBR CR	NBR CR	CR IIR CHC	NBR CR	AR CR NBR CHC	CR NBR	CR	NBR CHC		CR CHR	
可	CHR AR			CHR CHC NBR	CHR CHC IIR AR			NBR	IIR CHR AR	AR	CHC	
不可	IIR		IIR							NBR CHR CHC	NBR IIR, AR	

AR=Acryl Rubber

ASTM 3號油中 100°C×70hr 後

引張強度 (kg/cm ²)	30	129
伸長率 (%)	"	260
100% Modulus (kg/cm ²)	"	59
硬 度 (JIS)	"	72~70
容積變化率 (%)	"	6.3

以上과 같이 CHR, CHC의 特性을 다른 特殊고무와 比較하면 표 10과 같다. 이 표에서 CHR, CHC는 모든 特徵이 最高의 것은 아니나 다른 特殊고무에 比較 보다 많은 特性이 높은 位置에서 balance 되어 있기 때문에 높은 位置의 組合을 必要로하는 用途에 最適이라고 생각된다.

4. Epichlorohydrin Rubber의 應用과 將來

4-1 Epichlorohydrin homopolymer

i) CHR은 CHC 共重合體에 比하여 氣體透過性이 大端히 적고 火焰 및 ozone에 對하여 不活性이나 CHR은 CHC보다 脆弱點이 높고 低溫에서 使用하지 않는 限 油壓 seal이나 水壓 seal에 有用한 材料이다.

다시 氣體의 透過性은 低기 때문에 IIR와 競爭하여 新分野를 開拓할 수 있을 것이다. 不透過性과 耐燃料性的 點에서 IIR보다 優秀하며 좋은 耐 ozone性도 兼備하고있다.

IIR에 代替할 수 있을 興味있는 應用例는 特히 酸素에 敏感한 乳兒食品을 包裝하는 “자-”의 두경에 使用

할 gas ket 이다. CHR 은 FDA 에서 認定하는 配合劑를 使用하여 配合를 할 수 있는 것이다.

그러나 이 不透過를 살리는 代表的인 用途로서는 gas meter 及 燃料 pump 用的 diafram 이나 tanklining 을 들 수 있다.

“윌파카”나 piston 을 高壓으로 使用하는 경우 예전부터 問題가 되어있던 은 고무가 용해된 氣體를 放出하므로써 일어난다. 實驗室內的 試驗에 의하면 CHR 은 이러한 高壓에 견디는 것은 明白히 되어있다. 그리고 溶解度는 透過성과 相關關係가 있기 때문에 CHR 에 의한 部分品은 使用中 극히 적은 氣體만이 吸收되지 않으므로 膨潤이 된다든지 꾸부러진다든지 하는 일이 없다. 또한 冷凍劑에 대한 透過성이 적기 때문에 CHR 은 冷凍用 hose 에 使用될 수 있으나 CHR 을 使用한 規格值以上の 配合物도 開發되어 있다.

다시 CHR 의 反撥彈性이 낮기 때문에 消音 及 防振材料로서도 應用이 期待되는 것이다.

ii) CHR 은 淸 粘着性和 溶解性을 가지고 있으므로 接着劑로서 有望視되고 있는 것이다.

低粘度에서 高固形分含有의 溶液을 얻기위하여 高溶解度를 가지고 있을 必要가 있다. 거의 無限으로 相溶性을 가지고 一方 hot-melt 時에 있어서 變性劑로서 使用하기 爲하여 熱可塑性을 가지고 있다. 고무—金屬 接着劑, tape 接着劑, 減壓接着劑, 構造接着劑의 主要性分으로서 滿足한 利用分野가 擴大되어가고 있다.

이 分野는 너무 開拓되지 않은 分野이기도 하며 將來性도 期待되는 바가 큰 것이다.

CHR, CHC 의 elastomer 는 從來의 2, 3의 特殊 고무의 우수한 特徵을 함께 가지므로써 비로서 特殊고무라고 생각된다. 加工성이 쉽다든지, 成型粘着性, 耐 ozone 性, 耐焰性, 耐溶劑성이 우수한 것이다. 現在 耐油 고무로서는 NBR 가 廣範圍하게 利用되나 耐 ozone 性은 勿論 耐熱性的 點에서도 不充分한 것이다.

一部 特히 自動車部分品 關係에서는 acryl rubber 가 使用되나 acryl rubber 는 高價이며 그 위에 고무로서의 物性도 좋지 않은 것이다. 한편 自動車는 今後 더욱 더 高速化되고 長期間保證의 傾向이기 때문에 耐熱老化, 耐 ozone, 耐油性도 兼備된 고무의 出現이 期待되고 있는 것이다.

따라서 價格이라는 點에서도 acryl 고무와 NBR 과의 사이에 位置할 수 있으면 CHR 은 먼저 이와 같은 種類的 境界領域에서 使用範圍을 넓혀 갈 수 있으리라고 생각된다. 또한 이와같은 境界領域은 CR, Hypalon 따위에 關한 分野에도 속하고 있으므로 이 領域全體로서 年間 數百 ton 의 需要가 想像되는 것이다.

다음 段階로서 特殊 고무 中 比較的 使用量이 많은 NBR, CR 와 찾아하는 分野에 있어서도 競合이 問題가 될 것이다. 이 分野에서 現在 兩者 모두 거의 各各의 市場이 確保되고 있어 NBR 은 耐油性部分品에 CR 은 耐候性 部分品에 使用되고 있으나 自動車の 輸出이 盛況해지며 추운地方으로 輸出이 增大되거나 般空機關係에서도 成層圈으로 나르는 SST 가 出現되면 耐 ozone 性, 耐寒성이 다시 要求되어 질 것으로 생각된다.

價格에 따라서는 이 分野의 進出도 생각할 수 있다. 그러나 이 때문에 價格이 NBR 에 가가워질 때를 前提로 생각할 수 있다. 萬一 價格이 더 低下되는 경우에는 gas 遮斷성이 IIR 의 3倍라고 하는 CHR 은 良好한 接着性和 함께 tubeless tyre 의 innerliner 에 好適이다. 要是 將來 妥當한 價格으로서 供給이되면 그의 興味있는 모든 特性이 淸 큰 潛在需要의 顯在化을 可能케 할 것으로 생각된다.

4-2 Epichlorohydrin Copolymer

CHC 共重合體는 使用溫度範圍가 넓고 耐燃料性, 耐熱, 耐油, 耐 ozone 性이 우수하기 때문에 自動車部分品 中 長期的 保證이 要求되는 製品 例로서 shaftseal, ralvestem 따위에 利用된다. 또한 CHC 는 低溫柔軟性, 耐 ozone 性, 耐燃料性을 가지고 押出加工이 우수하므로 blake, radiator, power steering, 燃料配管 따위의 hose 類에 有用하다.

CHC 는 單只 脆化點이 낮기 때문에 低溫에 있어서도 淸으로 柔軟하다는 點이 그의 特徵이다. CHC 는 可塑劑를 加해 주지 않아도 低溫에 있어서 淸하고 其他의 特殊고무보다도 우수한 것이다.

따라서 CHC 의 diafram 用 seat 生地는 排氣 gas 에 의한 脆弱化에 견디며 可塑劑를 配合치 않고도 -40~135°C 의 範圍內에 걸쳐 一定한 柔軟性을 維持한다. 또 CHC 의 suspension, ball joint seal 은 淸게 結晶化 淸 硬化되지않고 새는 原因이 되는 crack 을 生成치도 않고 寒冷時에 start 하는 데도 支障을 이르지 않는다. 다시 低溫柔軟性, 耐 ozone 性, 耐候性的 長點을 兼備한 CHC 의 部分品은 普通的 고무에서는 不滿足한 惡路用裝置에 利用할 수 없다. 例로서 農耕用 機械의 dustcover 와 seal 에 有用하다.

柔軟한 溫度範圍가 넓은 것은 自動車部分品 以外的 製品에도 有用한 것이다. gas meter 特히 補償用 meter 의 diafram 은 gas 透過성이 없고, -34.5~65.5°C 의 溫度範圍에 걸쳐서 一定한 柔軟性을 가지는 것을 必要로 한다.

CHC 는 이와 같은 特性을 가지고 있어 보다 經濟的으로 gas 의 計量이 可能하게 되었다. CHC 는 成型粘

着성과 反撥彈性을 가지고 있으며 이 두가지의 特徵은 一般의 特殊用途 elastomer 에서 發見되지 못하는 性質이다. CHC 의 높은 彈性은 天然고무에 가깝고 그리고 다른 것으로 같은 耐油性 elastomer 에 比하여 그의 高彈性은 唯一한 性質이라 seal 及 고무 roll 의 性能을 改善하게 되는 것이다.

成形粘着性, 耐溶劑性 및 反撥彈性을 兼備하므로써 印刷用 roll 의 用途에 適用된다. 이 roll 은 steam cure 가 可能하며 使用에 있어서 roll 은 빨리 원 狀態에 돌아오는 것이 ink 나 洗淨用耐劑에 의한 膨潤이 이리나지 않는다.

Aniline 印刷用 mat 는 이것을 利用한 應用分野라고 생각된다. 商業적으로 興味が 많은 應用例로서 寒冷地 用의 漆는 燃料容器가 그것이다. 기존의 材料로서는 CHC 와 같이 柔軟성이 不足할 뿐만 아니라 引張強度도 不足한 것이다. 이 材料로서 만든 燃料容器는 그의 脆化點까지의 低溫이면 迅速히 꾸부리어서 輸送할 수가 있다.

이와 같은 性質은 寒冷地에서 gasoline 이나 기름과 接觸되는 製品에서는 重要한 事實이라는 것은 再言할 必要가 없다. CHC 는 低溫柔軟성과 耐變壓油性에 加해 지어 耐 ozone 성이 우수하므로 變壓器 gascate 의 分野에 있어서도 重要한 材料이다.

다시 cable Jacket 에 있어서도 低溫柔軟성, 耐 ozone 성, 耐油性, 押出加工性, 引裂強度, 耐摩耗성 및 難燃성의 點에서 有用하게 쓰여지는 것이다.

工業機械用의 oil seal 로서도 CHC 가 有用한 것이다. 流動성과 接合성이 좋으므로 쉽게 成形되고 加熱時의

引裂強度가 높기 때문에 不合格品の 수가 적다는 利點도 있다. CHC 의 rheology 는 우수한 成形성 及 押出성의 原因이 되어 있으므로 높은 Mooney 값의 polymer 가 滿足한 加工이 可能하다는 것을 大書特筆 할 수 있는 것이다.

文 獻

- 1). 化學市場研究所, 合成樹脂とゴムの海外最新動向, 4, 7(1969)
- 2). 化學市場研究所, 新技術 新製品 Report 3, 78 (1969)
- 3). 補原外, "合成ゴムハンドブック" 朝倉書店, 365 ~437, (1967)
- 4). 右谷, 小室, 스테레오合成ゴムの現狀と將來(上), 70~89 (1964)
- 5). 長富 外, 化學工業, クロロヒドリンゴム, 18, 10 (1967)
- 6). 日本ゼオン(株), ゼクロンの加工と配合法
- 7). BAWN, C.H. *Rubber and Plastics* 3, 267(1961)
- 8). HANSLEY, V.L外, *Control of Alfin Rubber Molecular Weight RTC.*, 38, 103 (1965)
- 9). Natta, G外, *Polyolefin Elastomers RCT*, 36, 1596 (1963).
- 10). 化學市場研究所—Report, EPT 開發と將來性, 3, 14 (1968).

<Topic>

Epoxy 고무의 活用

日本の Tohto Kasei 社는 epoxy 樹脂로 부터 eporubber 를 開發하였다고 하며 또한 이 epoxy 의 特性은 플라스틱과 反應을 하여 훌륭한 彈性을 나타낸다고 한다. 그래서 epoxy 의 長點이기도한 sealent 나 coating 劑와 防水劑로 널리 利用된다고 하며 日本뿐 아니라 國外에서도 特許를 讓渡하고 서둘러고 있다.

한편 Hitachi Chemical 社에서도 solvent 에 강한 고

무를 開發하였는데 이것도 마찬가지로 epoxy 와 不飽和 polyester 를 利用하여 電氣部品에 使用되며 이것의 特性은 耐電氣성 및 耐熱, 耐水性을 나타낼뿐만 아니라 耐龜裂에도 優秀하여 마치 silicone 고무와 類似하다고 하며 商品化는 올해 중순쯤 되리라 한다.

(Rubber World, 4, 1971)