

## Acryl 고무에 대하여 [其二]

金 駿 洙\*

### V. ACryl 고무의 加工技術

Acryl 고무는 不飽和結合을 갖지 않고 있으므로 일반적으로 사용되고 있는 黃等으로는 加黃되지 않고 脂肪族 amine 이나 過酸化물이 架橋劑로 使用된다. 架橋機構로서는 alkali 性 化合物의 存在下에서  $\alpha$ -methylene 基의 水素原子와 alcoxy 基와의 反應에 依한 脫 alcohol 架橋나 amine 類와 carboxyl 基와의 反應에 依한 thiamine 이나 imidazoline 或은 diamide 의 生成에 依한 架橋等을 생각할 수 있으나 어느 쪽이든 二重結合이 있는 것처럼 架橋가 容易하지 않고 比較的 高溫度에서 長時間을 必要로 한다. 반대로 二重結合이 없지만 生 고무貯藏中의 變色이나 硬化 其他의 化學變化는 잘 일어나지 않고 安定하다.

Acryl 고무의 加工에는 混練할때의 粘着, sheeting, 平滑度, mill 收縮, die swell, 成形 할 때의 架橋速度 press cure 와 post cure 와의 關聯, 金型의 腐蝕, 그리고 強度, 熱安定性의 對策, 保存에 對한 考慮等 다른 diene 系 고무에서는 加工上으로 문제되지 않는點이 많 이 內包되고 있다. 아래에 이들 加工上의 여러가지 問題에 對해서 acryl 酸 ethyl 과 2-chloroethyl vinyl ether 의 共重合體를 中心으로 하여 實用的인 面에서 記述코자 한다.

#### 1. 重合體의 分子量과 分子量 分布

Acryl 고무 뿐만 아니라 重合體의 分子量과 分子量 分布는 加工上의 근본적인 問題에 關係가 깊고 物性이나 熱安定性에도 큰 影響을 미친다. 最近 特히 分子量 分布에 對해서는 그 重要性이 높아져서 각 方面에서의 檢討가 이루어지고 있으나 acryl 고무에 對해서는 아직 거의 이루어지지 않고 있는 실정이다.

Noxite A-1095 의 性狀은 Mooney 粘度  $ML_{1+4}$  55, 極限粘度  $[\eta]$  3.0, 鹽素含有量 1.4, 水分 約 0.5% 以下 灰分 0.27% 以下, 比重 1.11g/cm<sup>3</sup> 이나 acryl 酸 ethyl

의 反應性이 높기 때문에 分子量은 그림 13 에서도 보는 바와 같이 20萬~300萬의 범위에 分布한다.

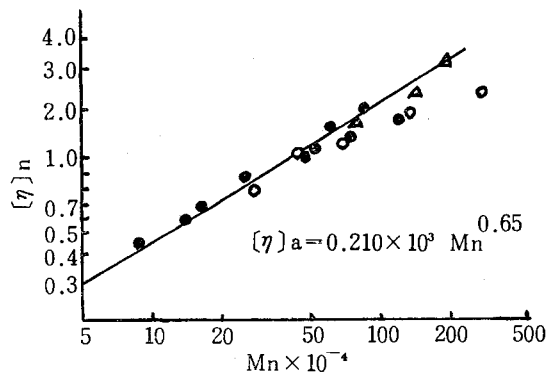


그림 13.  $[\eta]$ 와 分子量의 關係

이는 acetone 에 용해하여 沈澱劑로 hexane 을 사용하여 각 分子量別로 17 區分하고 다시 toluene 을 溶媒로 하여 浸透壓法에 依해서 各 區分別로 數平均分子量으로 求한것으로서 엄밀하게는 20萬 以下の 低分子나 300萬 以上の 高分子量의 것도 含有되어 있다. 이 數平均分子量  $M_n$  과 極限粘度  $[\eta]$  와의 사이에는 粘度式  $[\eta] = K \cdot M_n^a$  인 關係가 있고 그림 13 과 같이 된다. 分子量, 分子量 分布의 測定은 여러가지가 있으나 아직 확정적인 것은 없고 本方法으로 일반적인 傾向을 알 수는 있다. 이와 같이 廣範圍하게 分子量이 分布하는 것은 加工性 即 粘着, mill 收縮, die swell, 平滑性등에 크게 影響을 미침과 同時에 架橋速度나 熱安定性에도 影響을 미친다. 말할것도 없이 적당한 分子量(200~300萬)이고 또 좁은 分布을 가진 重合體가 要望된다. 極限粘度  $[\eta]$  는 上記한 바와 같이 分子量과의 對應이 보이며 동시에 Mooney 粘度  $ML_{1+4}$  (100°C) 와의 사이에도 相關關係가 있으나 分子量의 범위의 大小에 따라 多少의 차이는 나타난다. 加工上의 여러가지 問題로 볼때  $[\eta]$  는 2.8~3.2,  $ML_{1+4}$  (100°C) 는 50~60 이 roll 作業性, sheeting, 押出할때의 收縮, 平滑性, die swell 등

\* 國防科學 研究所

가장 좋은 결과를 나타낸다.

## 2. Mastication 효과와 혼練

Acryl 고무의 mastication 효과는 천연고무 其他 diene系 고무와는 커다란 差異가 있다. 이들 diene系의 고무는 mastication 하므로써 compound의 流動特性을 改善하기가 비교적 쉬우나 acryl 고무는 mastication에 의한 compound特性的 調整은 期待할 수 없다. 따라서 重合體 自體의 重合時에 適當한 粘度로 할 必要가 있다. compound의 流動特性 即 roll, calender 또는 押出性を 좋게 하기 위해서는 粘度를 낮게하고 물로 分岐를 없게 할 必要가 있으나 粘着性이 熱安定性에 對해서 逆효과가 되므로 前記한 바와 같이 分子量 分布를 均一하게 하고 roll이나 押出作業성을 손상치 않을 程度로 分子量을 높게하면 効果의이다. 그 結果 重合體는 rigid가 되어 roll作業성이 좋아지고 mastication 效果도 얻어진다. acryl 고무는 원래 熱可塑의 性質을 가지고 있으며 roll作業中の 發熱에 의한 粘度 低下가 크고 分子間의 間격이 현저하기 때문에 有效한 剪斷應力이 作用하지 않는다. 따라서 重合時의 低分子의 生成은 극력 避할 必要가 있으며 重合溫度의 調整, 重合度 調整劑인 mercaptan의 量, 添加方法등이 問題가 된다. acryl 고무는 mastication 操作에 의해서 그림

14에서 보는 바와 같이 高分子領域의 切斷이 일어나며 多少의 粘度 低下가 나타난다.

open roll에 의한 mastication은 發熱에 의해서 粘度가 떨어지고 粘着이 甚하며 roll兩側으로 갈라져서 作業이 곤란하다. 스테아르酸과 같은 滑材를 少量 添加하면서 roll의 冷却을 充分히 할 必要가 있다. banbury mixer에 의한 高溫 mastication도 마찬가지로 效果가 나타나는데 長時間의 mastication은 130°C以上이 되므로 劣化의 위험이 수반하며 後工程의 架橋反應 그리고 熱安定性에 影響이 미치므로 5~10分 程度로 끝내야 한다.

이와 같이 mastication을 한 acryl 고무는 mastication을 하지않은 同一粘度의 重合體와 比較해서 roll表面의 粘着性, 그 後의 混練作業과 compound의 mill收縮, die swell sheet의 平滑度등의 性質은 多少 改善되지만 acryl 고무의 mastication은 diene系에 比較해서 效果가 적으므로 省略하고 充填劑를 바로 投入하는 方法이 취해지고 있다.

### 1. Open roll에 의한 混練方法

混練을 시작하기전에 먼저 粘着을 방지하기 위하여 roll表面에 스테아르酸을 充分히 칠한다. roll間隔은 처음에는 2~3mm 정도로 하고 重合體를 1~2回 통과시켜 均一한 溫度로 한다. 보통 重合體는 高速쪽에 말려 붙거나 溫度가 높은쪽에 말려 붙는데 이렇게 되면 front側을 多少 높게하면 좋아진다.

roll溫度가 높거나 時間이 경과함에 따라서 重合體의 溫度가 높아지면 양쪽 roll에 나누어져서 作業이 곤란하게 되므로 注意할 必要가 있다. front roll에 말려 붙어서 roll間격을 適當히 조정하고 바로 carbon의 半量을 加한다. back roll에는 表面에 스테아르酸을 발라서 compound가 나누어 지지않도록 한다. 그後 남은 半量의 carbon과 다른 配合劑를 加한다. 重合體 自體는 roll에 粘着하기 쉬우나 carbon이 添加됨에 따라서 그 傾向은 적어지고 compound의 表面은 平滑하게 되며 절단도 잘 된다. 粘着防止를 위해서는 스테아르酸이나 라노린 같은 高級脂肪酸이 效果가 있으며 添加部數는 스테아르酸일때 1部가 보통이다. 特히 粘着性이 현저할 때는 2部까지도 架橋速度에 큰 影響은 없다(表 11).

配合劑의 分散은 좋은 편이며 cutting回數는 적어도 좋고 薄通하는 것은 반드시 必要하지는 않다. 또 薄通에 의한 compound의 粘度變化도 적다.

架橋劑의 添加는 反應性이 높으며 揮發性이 있는 것도 있으므로 일단 roll에서 꺼내서 compound를 充分히 冷却시킨 다음에 하면 安全하고 또 粘着性이 強한

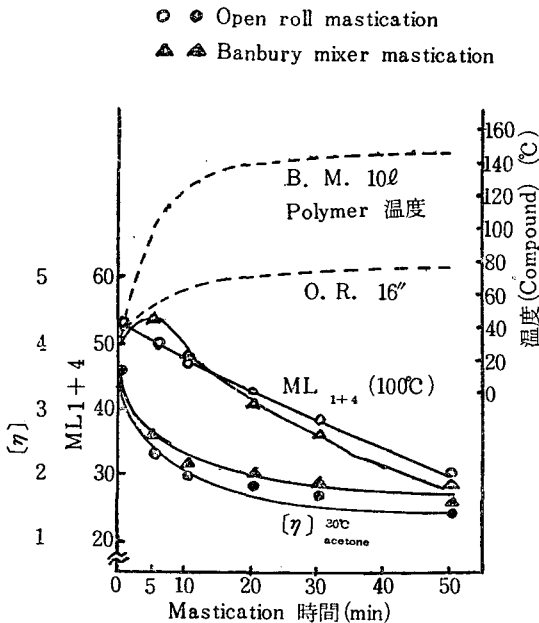


그림 14. Mastication에 의한 粘度變化

表 11. 스테아르산 添加量의 影響

| 項 目                                       | 스테아르산 部數 |      |      |      |      |
|---|----------|------|------|------|------|
|   | 0        | 0.5  | 1.0  | 2.0  | 3.0  |
| Rheometer 架橋速度<br>190°C RT-1.5kg/cm (min) | 3.5      | 3.5  | 4.5  | 4.8  | 5.1  |
| Press cure 190°C×<br>9min 硬度              | 56       | 58   | 63   | 60   | 57   |
| 100% modulus(kg/<br>cm <sup>2</sup> )     | 35.8     | 37.5 | 39.5 | 29.1 | 27.1 |
| 引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )                 | 137      | 137  | 127  | 131  | 132  |
| 伸張率 (%)                                   | 280      | 292  | 343  | 343  | 419  |

配合: 녹크스타이트 A-1095 100  
 니테론 #10 40  
 老化防止劑 D 2  
 다이호스 3  
 스테아르산 變量  
 HMDAC 1

(註) RT-1.5kg/cm(min): Rheometer 曲線의 torque 가 1.5kg/cm<sup>2</sup> 일때의 時間

polyamine 을 使用하는 경우 作業이 잘 된다.

2. Banbury mixer 에 依한 混練方法

Acryl 고무의 混練은 banbury mixer 를 使用하면 粘

着性的 罣러가 없으며 混練時間도 단축되어 매우 좋다 rotor 의 回轉數는 發熱을 막기 위하여 될 수 있는데로 低速이 좋다. 混練順序는 重合體를 投入하여 1分정도 milling 한다음 1/2 量의 carbon black 과 스테아르산, 다이호스를 加하여 數分間 milling 하고 나머지의 carbon black 과 其他 配合劑를 加한다. 標準配合일 때는 表 12 에서 보는 보와 같이 5~8分에 milling 을 마친다.

Carbon black 은 한꺼번에 全量을 加해도 좋다. 架橋劑의 添加는 open roll 에서 하는 것이 원칙이나 粘着性이 현저한 即 triethylenetetramine 은 위에서 混練한 compound 를 잘 冷却시켜서 banbury mixer 에서 添加 하는 방법이 作業性을 改善할 수 있다.

投入方法은 TETA 添加後 1分以下에서 떨어트리고 banbury 의 溫度는 80°C 以下로 하는것이 좋다. 이러한 狀態에서는 架橋劑가 完全히 分散되어 있지 않으나 마무리하는 roll 에서 粘着도 없으며 作業이 容易하게 된다. 이 方法은 粘着性이 있는 架橋劑를 한꺼번에 完全히 分散시키는 것을 避하고 banbury 에서 먼저 粗分散시켜서 熟成한 다음 sheeting 이나 押出作業을 통해서 充分히 分散시키는 것으로서 添加를 두번으로 나누어 compound 의 發熱을 最少限으로 하여 粘着을 防止하

表 12. Open roll 과 banbury mixer 의 比較

| 項 目                                      | 12in Open roll   | 10' Banbury mixer  |
|--|--|--|
| Mooney Viscosity ML <sub>1+4</sub> 100°C | 59   | 64   |
| Rheometer 190°C, RT-1.5kg/cm (min)       | 7.5  | 7.5  |
| Press cure, 190°C×9 min                  |  |  |
| 硬度(JIS)                                  | 59   | 59   |
| 100% 引張應力 (kg/cm <sup>2</sup> )          | 26.5   | 31.0   |
| 引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )               | 140  | 132  |
| 伸張率 (%)                                  | 415  | 327  |
| 混練條件, rotor 回轉數, 回轉比<br>混練順序             | r <sub>1</sub> =15, r <sub>2</sub> =18. 1.2<br>重合體 1/2 C·B 1/2 C·B<br>다이호스 스테아르산 老防D | r <sub>1</sub> =30.2, r <sub>2</sub> =36.2, 1.2<br>重合體 1/2 C·B 1/2 C·B<br>다이호스 스테아르산 老防D |
| 混 練                                      | ↓ 5' ↓ 5' ↓ 6' ↓   | ↓ 1' ↓ 2' ↓ 2' ↓   |
| 架橋劑添加                                    | Compound HMDAC<br>↓ 2' ↓ 6' ↓  | 12in roll 機添加  |
| 配合量, 녹크스타이트 A-1095 100                   | 2,000  | 8,000  |
| Dia black H 40                           | 800  | 3,200  |
| 다이호스 3                                   | 60   | 240  |
| 스테아르산 1                                  | 20   | 80   |
| 老防D 2                                    | 40   | 160  |
| HMDAC 0.75                               | 15   | 60   |
| 計  | 146.75   | 11,740   |

는데 있다.

上記 open roll 과 banbury mixer 에 의한 混練의 比較를 表 12 에 보였으나 milling 效果에 의한 兩者의 差가 Mooney 粘度, 100% 引張應力, 伸張率에 多少 나타나고 있으나 架橋速度 物性 모두 거의 같은 값을 나타내고 있다.

### 3. 架橋劑와 架橋速度

#### 1). 架橋劑의 種類

Acryl 고무에 對한 架橋劑의 選定은 다른 合成고무와 마찬가지로 架橋速度나 熱安定性を 考慮하지 않

으면 안되지만 roll 作業性이나 貯藏安定性에 對해서도 생각할 필요가 있다. acryl 고무의 架橋劑는 polyamine 系가 主體로서 잘 알려져 있는 것으로는 hexamethylene diamine carbamate (HMDAC), Triethyl trimethylenetriamine (Trimen base), Triethylenetetramine (TETA) Mercaptoimidazoline (NA-22)와 酸化鉛의 混合物 등을 들수 있다. 이들은 각각 一長一短이 있으나 그중에서 HMDAC는 架橋速度 熱老化, roll 作業性 및 貯藏安定性등이 우수한 架橋劑이다. Trimen base와 黃의 混合物는 熱老化에는 效果의이지만 roll 作業性이나 貯藏性에는 難點이 있다. triethylene

表 13. 配 合 例

| 配 合 劑                                 | No. 1 | No. 2 | No. 3 | No. 4 | No. 5 |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 녹스 타이트 A-1095                         | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   |
| dia black H                           | 40    | 40    | 40    | 40    | 40    |
| 二鹽基性 亞磷酸鉛(다이호스)                       | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     |
| phenyl-β-naphthyl amine (D)           | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     |
| 스테아르酸                                 | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     |
| HMDAC                                 | 0.75  |       |       |       |       |
| Trimen base                           |       | 3     |       |       |       |
| TETA                                  |       |       | 1     | 1.5   |       |
| Accel-22                              |       |       |       |       | 3     |
| 黃                                     |       | 0.5   |       |       |       |
| Dibenzothiazyl disulfide (Soxinol DM) |       |       |       | 2     |       |
| 酸化鉛(Pb <sub>3</sub> O <sub>5</sub> )  |       |       |       |       | 5     |

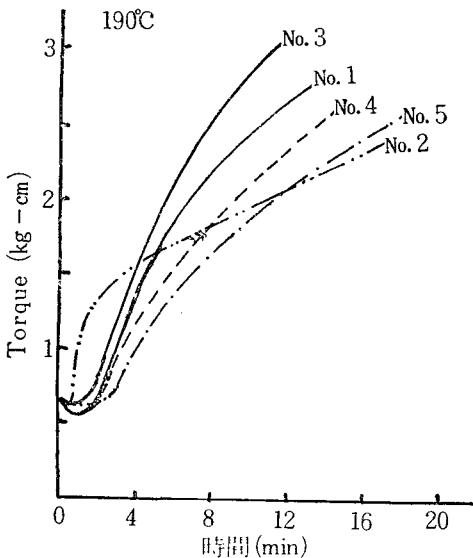


그림 15. Rheometer 架橋曲線

tetramine 은 특히 粘着性이 현저하고 揮發性이며 또溫度가 높은 분위기에서의 効力の 消失이 빠르고 時間에 따른 變化가 크다. NA-22와 酸化鉛의 混合物는 粘着時間에 따른 變化등 加工性은 좋으나 熱老化, gear 油 中에서의 硬化등의 문제점이 있다.

Acryl 고무의 架橋反應은 2-chloroethyl vinyl ether의 鹽素와 polyamine의 脫鹽酸에 依해서 行하여지며 다른 含 halogen 重合體와 polyamine의 架橋機構와 거의 마찬가지로이다. 架橋點이 되는 2-chloroethylether 基의 反應性이 낮으며 polyamine의 活性은 큰 에도 不拘하고 架橋溫度는 높다. 일반적인 amine 架橋에서 보는바와 같이 架橋反應의 始作은 빠르고 架橋의 進行은 느리며 소위 tight cure type 이 아니고 長時間의 pressure 를 必要로 한다. 代表的인 架橋劑를 使用한 配合例를 들면 表 13 과 같다. 또 이 配合例에 對한 190°C 에서의 rheometer 架橋曲線은 그림 15 와 같다. 이 그림에서 보는 바와 같이 polyamine 架橋 特有의 形態를 나타내고 있다. acryl 고무는 diene 系의 고무에 比해서 rheometer 架橋曲線의 torque 가 낮아서 1/2~1/3 程

表 14. 架橋時間에 依한 物性

| 項 目   | 硬 度   | 100% 引張應力<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | 引 張 強 度<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | 伸 張 率<br>(%) |           |
|---|-------|------------------------------------|----------------------------------|--------------|-----------|
| Press cure: 170°C×5min<br>(Post cure: 150°C×15h)  | No. 1 | 51 (62)                            | 15.0 (24.4)                      | 90 (140)     | 880 (324) |
|   | No. 2 | 44 (66)                            | 14.6 (57.1)                      | 98 (125)     | 626 (176) |
|   | No. 3 | 50 (65)                            | 13.2 (61)                        | 93 (94)      | 878 (153) |
|   | No. 4 | 發 泡                                | 發 泡                              | 發 泡          | 發 泡       |
|   | No. 5 | 發 泡                                | 發 泡                              | 發 泡          | 發 泡       |
| Press cure: 170°C×10min<br>(Post cure: 150°C×15h) | No. 1 | 54 (62)                            | 15.7 (28.3)                      | 125 (151)    | 683 (322) |
|   | No. 2 | 50 (67)                            | 15.7 (57.1)                      | 124 (131)    | 590 (191) |
|   | No. 3 | 52 (67)                            | 14.7 (65.8)                      | 129 (99)     | 711 (147) |
|   | No. 4 | 54 (70)                            | 13.7 (54.6)                      | 110 (109)    | 793 (172) |
|   | No. 5 | 56 (74)                            | 23.3 (71.8)                      | 111 (116)    | 425 (126) |
| Press cure: 170°C×15min<br>(Post cure: 150°C×15h) | No. 1 | 56 (64)                            | 17.2 (27.3)                      | 145 (150)    | 605 (310) |
|   | No. 2 | 50 (66)                            | 19.1 (61.6)                      | 139 (131)    | 530 (188) |
|   | No. 3 | 55 (68)                            | 19.0 (70.8)                      | 138 (98.4)   | 555 (137) |
|   | No. 4 | 56 (71)                            | 14.9 (57.1)                      | 122 (103)    | 649 (164) |
|   | No. 5 | 59 (74)                            | 25.4 (96.4)                      | 118 (114)    | 388 (116) |
| Press cure: 170°C×20min<br>(Post cure: 150°C×15h) | No. 1 | 57 (64)                            | 19.6 (35.6)                      | 144 (165)    | 517 (303) |
|   | No. 2 | 52 (66)                            | 19.8 (65)                        | 139 (134)    | 530 (179) |
|   | No. 3 | 57 (69)                            | 20.3 (66.7)                      | 149 (96.4)   | 518 (133) |
|   | No. 4 | 57 (71)                            | 16.6 (59.8)                      | 128 (108)    | 618 (166) |
|   | No. 5 | 60 (75)                            | 26.1 (100.5)                     | 121 (125)    | 387 (121) |
| Press cure: 170°C×40min<br>(Post cure: 150°C×15h) | No. 1 | 58 (65)                            | 25.8 (39.3)                      | 150 (156)    | 379 (255) |
|   | No. 2 | 54 (67)                            | 23.1 (58.7)                      | 144 (127)    | 445 (181) |
|   | No. 3 | 58 (70)                            | 27.6 (73)                        | 148 (102)    | 381 (136) |
|   | No. 4 | 59 (72)                            | 22.2 (65)                        | 130 (108)    | 436 (162) |
|   | No. 5 | 59 (77)                            | 31.0 (110.8)                     | 120 (121)    | 308 (109) |
| Press cure: 170°C×60min<br>(Post cure: 150°C×15h) | No. 1 | 測                                  | 定 치                              | 않            | 음         |
|   | No. 2 | 54 (68)                            | 25.8 (65.7)                      | 138 (133)    | 370 (170) |
|   | No. 3 | 60 (70)                            | 30.6 (82.5)                      | 134 (107)    | 311 (130) |
|   | No. 4 | 60 (72)                            | 28.9 (72)                        | 133 (113)    | 365 (157) |
|   | No. 5 | 61 (77)                            | 35.0 (111.5)                     | 110 (121.7)  | 280 (115) |

度이다.

이는 acryl 고무의 熱軟化에 依한 彈性率의 低下가 현저하다는 것도 크지만 架橋密度가 적은 것도 하나의 원인이다. 이 때문에 型製品의 成形時에 問題點으로서 型中에 큰 背壓이 걸리지 않고 공기가 잘 안빠지기 쉽다. 또 收縮率이 커서 離形時의 變形이 일어나기 쉽다 이와같은 事態를 피하기 위하여 press cure 만으로 가장 적합한 架橋도를 얻을 必要가 있다.

2). 架橋速度

架橋速度는 HMDAC 를 例로 들면 150°C에서 80分間, 170°C에서 40分間, 190°C에서는 20分間 前後가

된다. 다른 架橋劑도 거의 같은 程度이지만 170°C의 架橋溫度로 나타내면 表 14 와 같다.

위의 最適架橋도는 常態值 特性에서 設定한 架橋條件이며 實用的으로는 常態值만이 아니고 熱老化, 油類 浸漬 및 壓縮永久歪, 永久伸張率등의 變形을 주었을 때의 促進試驗을 기준으로 가장 적합한 架橋條件을 결정할 수 있으나 acryl 고무는 press cure 만으로는 이들 試驗을 만족할 수 없으므로 보통 高溫 空氣中에서 架橋도를 증가시키는 工程을 취한다. 이 二次處理 即 post cure 를 採用하므로써 press cure 의 條件은 最少限으로 멈출 수 있다. press cure 의 목표로서는 oscillating disk

rheometer 에 의한 架橋曲線의 最低點으로 부터 torque 1.5kg/cm 로 上昇하는 時間을 선정하여 2mm test piece 의 press cure 條件으로 했을때 거의 最適 架橋度에 가까운 結果가 얻어진다. 이 設定基準에 따라서 表 13의 配合例에 따른 架橋溫度—時間의 關係를 보면 그림 16과 같이 된다.

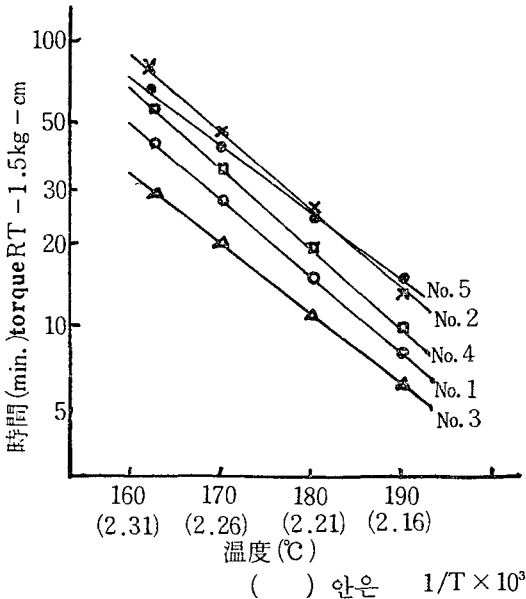


그림 16. Acryl 고무의 架橋溫度—時間

이 그림에서 一般的으로 架橋速度의 比率를 나타내 는 溫度係數  $\alpha$ 와 Arrhenius式에 依한 架橋反應의 活性 energy  $E$ 를 다음 式에 따라 求하면 表 15와 같다.

表 15. Acryl 고무의 溫度係數와 活性化 Energy  
架橋溫度範圍: 160~190°C

| 配合 No | 溫度係數 $\alpha$ | 活性化 Energy $E$<br>(Kcal/mol) |
|-------|---------------|------------------------------|
| No. 1 | 1.84          | 22.2                         |
| No. 2 | 1.82          | 23.0                         |
| No. 3 | 1.73          | 19.6                         |
| No. 4 | 1.88          | 22.9                         |
| No. 5 | 1.87          | 20.8                         |

※ 溫度係數  $\alpha$

架橋溫度  $t_a, t_b$ °C에 있어서의 架橋時間을  $Z_a, Z_b$ 라고 하면

$$Z_a = Z_b \cdot \alpha^{(t_b - t_a)/10} \text{의 關係가 있다.}$$

$t_b - t_a = 10^\circ\text{C}$  일때 대개의 경우는  $\alpha$ 에 2.0에 가깝다.

※ 活性化 Energy  $E$

絶對溫度  $T_a, T_b$ 에 있어서의 架橋反應速度를  $K_a, K_b$ 로 하고 架橋時間을  $Z_a, Z_b$ 라 하면 同一 架橋狀態일때

$$K_a \cdot Z_a = K_b \cdot Z_b$$

$$K_a / K_b = Z_b / Z_a$$

$K_a, K_b$ 는 Arrhenius의 式에서

$$K_a = A \cdot \exp(-E/R \cdot T_a)$$

$$K_b = A \cdot \exp(-E/R \cdot T_b)$$

이로부터  $K_b/K_a = \exp E/R (1/T_a - 1/T_b)$

이 式을 常用對數로 풀면

$$\log K_b/K_a = \log Z_b/Z_a = E/R (1/T_a - 1/T_b)$$

인 關係式이 얻어진다. 이 式에 依하여 그림 16의 直線을 勾配에서  $E$ 를 求한다.

여기에서 얻어진 acryl 고무의 溫度係數  $\alpha$ , 活性化 energy  $E$   $\alpha \approx 1.8, E \approx 22$  Kcal/mol의 값을 나타내고 天然고무( $E=20.2$  Kcal/mol,  $\alpha=1.38$ )에 比해서 活性化 energy는 크다.

以上과 같이 acryl 고무의 架橋溫度에 對한 架橋速度의 比率 即 溫度係數  $\alpha$ 는 比較的 커서 1.8을 나타내지만 架橋時間 그 自體는 天然고무와 其他 合成고무에 比해서 느린 type에 屬한다. acryl 고무의 架橋速度를 높이기 위해서는 아래 項目을 들수 있다.

重合體 自體로서는

- (1) 分子量을 높이고 分布를 均一하게 한다.
- (2) 組成分布를 均一하게 하고 活性單量體의 重合體 中에서의 몰分率을 높게 한다.
- (3) 活性單量體의 重合比率를 相對的으로 增加시킨다.
- (4) 鹽析劑의 除去를 完全히하고 乾燥時의 劣化를 防止하고 水分含有率을 極少로 줄인다.

配合技術에서는

- (5) 配合은 鹽基性으로하고 黃이나 黃系 化合物의 混入을 피하여 含水量 1% 以下의 配合劑를 選定한다.
- (6) 架橋劑의 量을 증가시킨다.
- (7) ZnO, MgO 등 金屬酸化物을 少量 增加한다.

其他 混練方法, 保管中等 架橋速度를 低下시키지 않는 事項도 있으나 여기서는 省略한다. 위에서 列舉한 項目의 (3), (6) 및 (7)項 以外는 積極的인 架橋速度의 增大를 기대하기 어렵다. 오히려 重合이나 配合 設計上의 주의사항에 속한다. (7)의 金屬酸化物의 添加는 硬度가 높게되고 熱老化도 크기 때문에 좋지 않다.

(3)의 活性單量體 2-chloroethyl vinyl ether의 比率를 높게하는 方法은 架橋速度를 높이는데 有効하다.

表 16. 架橋劑의 量과 架橋速度, 物性

| 項 目                    |                                 | HMDAC<br>0.75 | HMDAC<br>1.0 | HMDAC<br>1.25 | HMDAC<br>1.5 | TETA<br>1.5 |
|------------------------|---------------------------------|---------------|--------------|---------------|--------------|-------------|
| Rheometer<br>170°C     | RT-1.5kg-cm (min)               | 11.5'         | 7'           | 5'            | 4.2'         | 3.8'        |
| Press cure             | RT-3kg-cm (min)                 | 21'           | 11'          | 7.5'          | 6.5'         | 5.5'        |
|                        | 硬 度                             | 58            | 60           | 60            | 59           | 59          |
|                        | 100% 引張應力 (kg/cm <sup>2</sup> ) | 29            | 29           | 29            | 30           | 29          |
|                        | 引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )      | 57            | 62           | 62            | 62           | 62          |
|                        | 伸 張 率 (%)                       | 588           | 594          | 649           | 620          | 638         |
| Post cure<br>150°C×15h | 硬 度                             | 59            | 64           | 66            | 68           | 67          |
|                        | 100% 引張應力 (kg/cm <sup>2</sup> ) | 36            | 49           | 57            | 65           | —           |
|                        | 引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )      | 63            | 68           | 70            | 73           | 61          |
|                        | 伸 張 率 (%)                       | 466           | 293          | 237           | 169          | 193         |

| 項 目                    |                                 | TETA<br>1.75 | TETA<br>2.0 | TETA 1.5<br>DM 2.0 | NA-22 3.0<br>Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 5.0 |
|------------------------|---------------------------------|--------------|-------------|--------------------|---|
| Rheometer<br>170°C     | RT-1.5kg-cm (min)               | 3.5'         | 2.8'        | 8.8'               | 12.5'   |
| Press cure             | RT-3kg-cm (min)                 | 4.5'         | 4'          | 14'                | 18.5'   |
|                        | 硬 度                             | 59           | 60          | 64                 | 64  |
|                        | 100% 引張應力 (kg/cm <sup>2</sup> ) | 27           | 31          | 24                 | 33  |
|                        | 引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )      | 63           | 68          | 60                 | 67  |
|                        | 伸 張 率 (%)                       | 627          | 580         | 857                | 664   |
| Post cure<br>150°C×15h | 硬 度                             | 70           | 72          | 65                 | 70  |
|                        | 100% 引張應力 (kg/cm <sup>2</sup> ) | —            | —           | 44                 | 65  |
|                        | 引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )      | 76           | 78          | 67                 | 78  |
|                        | 伸 張 率 (%)                       | 135          | 115         | 436                | 208   |

acryl 酸 ethyl 과의 95 : 5 의 polymer 는 4.0% 前後의 混入量 되지만 3% 增加하므로써 3割, 5% 增加하던 2倍의 架橋速度가 얻어진다. 마찬가지로 (6)의 架橋劑의 添加量을 증가하면 마땅히 架橋는 빨라진다.

이 方法은 가장 實用的이며 表 16은 架橋劑의 添加量과 rheometer torque RT-1.5kg-cm RT-3.0kg-cm, 일 때의 時間 press cure를 RT-3.0kg-cm 에서의 時間에서 했을때의 物性質 및 post cure 後의 값을 나타낸 것이다. 여기서 使用한 重合體는 acryl 酸 ethyl 77.5, acryl butyl 15, 2-chloroethyl vinyl ether 7.5의 三元重合한 것이다. 活性單量體의 增量에 따라서 架橋時間은 단축되고 또 架橋劑를 變量시키면 短時間 成形이 可能하여 진다. 그러나 架橋劑를 증가시키면 post cure 後의 硬度가 높게 되고 伸張率은 減少하므로 그 量에는 限度가 있다.

3). 架橋條件

Acryl 고무는 press cure 만으로 最終의인 特性을 얻는 데는 長時間을 필요로 할 뿐 아니라 또 遊離鹽酸이나

그 外의 것들을 氣化시키키 위해서도 post cure 가 必要하다. 따라서 press cure 는 最少限으로 끝이고 post cure 로서 최종적인 물성을 얻는 것이 要望된다. 表 14에 각각의 架橋劑에 對해서 170°C에서의 press cure의 物性値와 그것을 150°C, 15 時間의 post cure 한 것의 값을 나타냈으나 短時間 成形한 것과 長時間 充分히 架橋한 것과의 사이에는 post cure 後에는 큰 差는 보이지 않는다. 그러나 架橋劑의 種類에 따라서는 post cure 에 依한 物性的 低下가 나타나며 特히 TETA 는 그 傾向이 크게 나타난다. 한便 HMDAC 를 架橋劑로 使用한 配合例 No. 1에 對해서 press cure 의 條件을 變更했을 때의 物性的 差異 및 各 架橋溫度에서의 加黃不足, 最適加黃의 것에 對해서 post cure 했을 때의 物性的 變化를 보면 그림 17 과 같다. press cure 가 不足한 150°C 20분과 架橋度가 가장 進行된 190°C 20분과의 post cure 後의 物性値의 差는 硬度가 2 point 100% 引張應力은 2倍로서 가장 크며 引張強度(10kg), 伸張率(100%)의 差는 적다.(表 17)

表 17. Press cure의 影響 (Post cure 150°C×15h)

| 項 目                                   | 加 黃 不 足 일 때 |           |          | 最 適 加 黃 일 때 |           |           |
|---------------------------------------|-------------|-----------|----------|-------------|-----------|-----------|
|                                       | 150°×20'    | 170°C×10' | 190°C×6' | 150°C×60'   | 170°C×40' | 190°C×20' |
| 硬 度 (JIS)                             | 64          | 62        | 63       | 65          | 65        | 65        |
| 100% 引張應力 (kg/cm <sup>2</sup> )       | 26.2        | 28.3      | 35.7     | 31.4        | 39.3      | 52.5      |
| 引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )            | 146         | 151       | 150      | 154         | 156       | 156       |
| 伸 張 率 (%)                             | 349         | 322       | 280      | 298         | 255       | 231       |
| 永久伸張率 25°C, 100%                      | 2.3         | 2.0       | 2.7      | 2.5         | 2.5       | 2.0       |
| Benzene 膨潤度 (%)                       | 2.062       | 1.977     | 1.878    | 1.805       | 1.691     | 1.608     |
| 空 氣 中 老 化 175°C×70h                   |             |           |          |             |           |           |
| 硬 度 變 化                               | 0           | +1        | +2       | 0           | +1        | +1        |
| 引張強度變化率 (%)                           | -20         | -15       | -13      | -26         | -19       | -20       |
| 伸張率의 變化率                              | -9          | 0         | +10      | -5          | -13       | +24       |
| 壓 縮 永 久 歪 150°C×70h (但 2mm sheet 檢 査) |             |           |          |             |           |           |
| 壓 縮 永 久 歪 (%)                         | 43.6        | 40.7      | 35.6     | 34.2        | 32.3      | 31.1      |

이와 같이 press cure가 부족한 것은 post cure로 충분히 보충할 수 있으므로 press에 의한 成形을 高溫短時間에 하는것은 實用上의 長點이 많다. 表 17의 Benzene에서의 膨潤度(室溫, 48時間浸漬), 175°C에서 70時間의 空氣中에서의 變化率에서도 press cure의 架橋度의 差異가 post cure後의 特性에 對한 影響은 적은 것을 알수 있다. post cure의 溫度條件은 一般적으로 150°C가 適當하지만 보다 높은 溫度에서 시간을 단축할수도 있다. 이때는 160°C에서 10~11時間, 170°C에서 6~7時間, 180°C에서 4~5時間으로 하는데 高溫에서의 post cure는 物性의 低下가 크므로 調節이 어렵고 測定值의 變動이 크므로 170°C 정도에서 멈추는 것이 좋다. acryl 고무를 post cure 할때에는 약간의 gas가 發生하며 특히 두꺼운 것일때는 內部構造의 破壞를 일으킨다. 이 現象은 post cure를 必要로 하는 弗素고무나 silicon 고무와 마찬가지로 단계적으로 post cure할 必要가 있다. 두께에 따라서 그 方法이 달라지지만 一般적으로 100°C에서 1時間동안 豫熱處理를 한다음 150°C로 올려서 15時間 post cure 하면 安全하다.

4. 補強劑의 効果

Acryl 고무는 非結晶性 重合體로서 天然고무 처럼 伸張에 의한 結晶化 때문에 強度가 커지는 일이 없을 뿐 아니라 carbon black이나 white carbon 등의 補強劑에 의해서 自由로히 強度를 增減할 수가 없다. 이와 같은 性質은 非結晶性이고 또 飽和結合을 가진 다른 合成고무와 마찬가지로, acryl 고무는 補強劑를 含有치

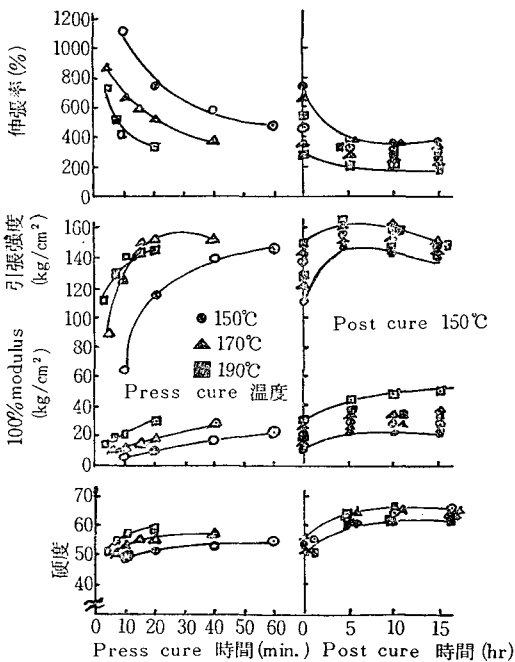


그림 17. Press cure-post 條件과 物性



表 18. 補 强 効 果

|  |            |             |         |              |       |      |         |          |          |
|--|------------|-------------|---------|--------------|-------|------|---------|----------|----------|
| 1. 配合內容                                  |            |             |         |              |       |      |         |          |          |
| 녹스타이트 A-1095                             |            | 100         | 100     | 100          | 100   | 100  | 100     | 100      | 100      |
| 다이호스                                     | 3          | 3           | 3       | 3            | 3     | 3    | 3       | 3        | 3        |
| 老防劑D                                     | 2          | 2           | 2       | 2            | 2     | 2    | 2       | 2        | 2        |
| 스테아르산                                    | 1          | 1           | 1       | 1            | 1     | 1    | 1       | 1        | 1        |
| HMDAC                                    | 0.75       | 0.75        | 0.75    | 0.75         | 0.75  | 0.75 | 0.75    | 0.75     | 0.75     |
| 補强劑添加量                                   | Diablack I | Dia black H | 니테론 #10 | Dia black FF | 시스트 S | CK-3 | 스테어링 MT | 시-갈 #300 | 어로질 #200 |
|  | 40         | 40          | 40      | 45           | 60    | 40   | 90      | 40       | 25       |
| 2. Press cure 190°C<br>RT-1.5kg-cm (min) |            |             |         |              |       |      |         |          |          |
| 100% 引張應力 (kg/cm <sup>2</sup> )          | 23.8       | 22.3        | 30.5    | 22.7         | 27.6  | 19.5 | 23.1    | 21.1     | 15.2     |
| 引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )               | 159        | 144         | 127     | 139          | 118   | 138  | 78      | 144      | 111      |
| 伸張率 (%)                                  | 550        | 476         | 386     | 431          | 361   | 561  | 409     | 514      | 786      |
| 硬 度 (JIS)                                | 61         | 59          | 60      | 58           | 58    | 58   | 55      | 58       | 59       |
| 3. Post cure 150°C×15h                   |            |             |         |              |       |      |         |          |          |
| 硬 度 (JIS)                                | 68         | 65          | 69      | 67           | 65    | 66   | 65      | 67       | 65       |
| 100% 引張應力 (kg/cm <sup>2</sup> )          | 36.9       | 48.5        | 60.0    | 41.2         | 56.1  | 30.5 | 55.0    | 38.9     | 21.9     |
| 引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )               | 168        | 151         | 134     | 142          | 133   | 159  | 106     | 147      | 151      |
| 伸張率 (%)                                  | 365        | 251         | 207     | 257          | 196   | 418  | 188     | 289      | 616      |

많은 原料고무의 強度는 硬度 30, 引張強度 15kg/cm<sup>2</sup>, 伸張率 200%, 程度이나 補强劑에 依해서 引張強度를 最高 170~180kg/cm<sup>2</sup> 까지 向上시킬수 있다. 補强効果는 acryl 고무에 對해서도 活性도가 높은 ISAF, HAF 가 가장 크며 MPC (CK-3) 및 無水珪酸(어로질 #200)도 補强性이 있는 充填劑이다. 表 18 은 post cure 後의 硬度를 65~70 point 로 맞추기 위하여 各 補强劑의 添加量을 調整했을 때의 物性值를 나타낸것이다. pre scure 는 그림 18 의 190°C 에서의 rheometer 架橋 曲線에서 torque RT-1.5kg-cm 에 達하는 時間을 조건으로 선정했다.

pH 가 작은 CK-3 에로질 #200 은 架橋速度는 느리고 伸張率은 크게 나타나고 있다. 이들 補强劑를 使用 할때는 架橋劑의 添加量을 增加할 必要가 있다. 이 傾向은 低引張應力 type HAF 인 시-갈 #300 도 마찬가지지만 特히 無水珪酸은 架橋劑의 消費가 현저하고 gel 生成도 많으며 粘度의 上昇이 크다.

Acryl 고무의 mill 收縮, die swell 은 補强劑의 種類나 量에 따라 다르나 特히 添加量의 効果는 현저하다. 補强劑의 종류로서는 重合體와의 凝集 또는 結合력이 크고 表面活性인 carbon 이 效果的이며 添加量을 增加시키면 mill 收縮이나 die swell 이 적어진다. 表 19 는 補强劑의 종류와 變量했을때의 Garvey 試驗에 依한 die

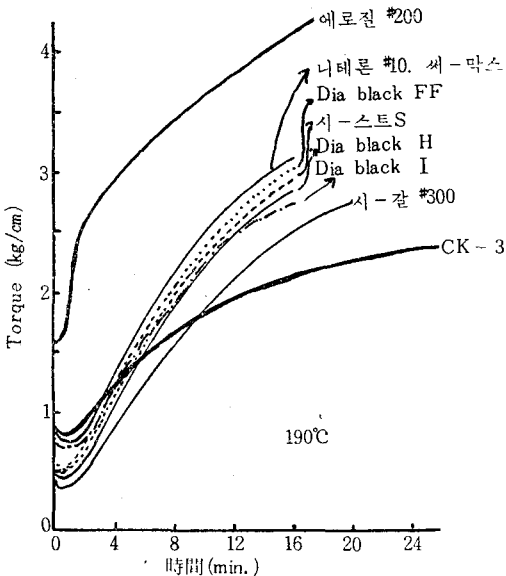


그림 18. 補强劑別 Rheometer 曲線

表19. 補強劑의 種類, 量과 Die Swell

Garvey die 試驗機

Screw: L=228.6mm, D=1in, 壓縮比=1.22.

pitch 幅=1in, 9pitch

回轉數=26rpm, die 斷面積=0.47cm<sup>2</sup>

| 項 目          | 添加量 | mm/min | g/min | die swell (%) | 溫度 (°C) |
|--------------|-----|--------|-------|---------------|---------|
| Dia black I  | 40  | 410    | 54    | 117           | 69      |
| Dia black H  | 40  | 340    | 47    | 128           | 68      |
| 니테론 #10      | 40  | 294    | 45    | 120           | 72      |
| 시스트 S        | 40  | 366    | 53    | 138           | 66      |
| Dia black FF | 40  | 367    | 53    | 136           | 73      |
| CK-3         | 40  | 384    | 56    | 159           | 69      |
| 에로길 #200     | 40  | 468    | 52    | 78            | 72      |
| Talc         | 80  | 564    | 67    | 78            | 81      |
| 白艶華 CC       | 80  | 457    | 63    | 94            | 70      |
| 니테론 #10      | 0   | 213    | 43    | 269           | 85      |
| 〃            | 20  | 291    | 49    | 189           | 76      |
| 〃            | 60  | 483    | 41    | 34            | 90      |
| 〃            | 80  | 548    | 36    | 2             | 94      |

※ 配合은 表 18에 準함

swell 을 나타낸 것이다. 같은 量을 加했을때의 die swell 은 swell ISAF, HAF, FEF, GPF, SRF 의 順으로 커진다. 그래서 添加量이 60部가 되면 swell 은 적어지고 表面은 平滑하며 corner 도 sharp 하게 된다. 여기에 기 인하여 押出特性이 좋은 compound 로 하는데는 carbon black 을 60部 以上으로하여 加塑劑로 硬度를 調整하거나 粒子가 큰 FT, 탄산칼슘, HAF ISAF carbon 등 을 併用하는 등 充填量을 많게하면 효과적이다.

5. 安定劑, 老化防止劑의 效果

Halogen 을 含有하는 重合體는 일반적으로 安定劑를 加하는데 acryl 고무도 마찬가지로 二鹽基性亞磷酸鉛과 같은 安定劑를 添加하므로써 熱安定性이 改善된다. 鹽析劑인 鹽酸이 남어 있을때 保存中에 있어서의 重合體의 劣化를 防止하는 效果가 있으며 架橋反應에 依한 遊離鹽酸, 其他의 反應物에 對한 安定劑로서의 역할을 한다. acryl 고무에는 二鹽基性亞磷酸鉛이 有效하며 鹽化 vinyl 등에 使用되는 스테아르酸鉛, 스테아르酸카 드미움, 바리움등은 效果가 없다. 添加量은 3~5部가 적합하며 많이 넣어도 效果는 작다.

Acryl 고무는 熱安定性에 對한 特性을 가지고 있으며 다른 diene 系 고무처럼 老化防止劑가 不必要하지만 高溫에서 長時間동안 安定한 狀態를 유지하기 위해서는 老化防止劑의 添加가 必要하다.

老化防止劑의 種類로서는 amine 系가 좋으며 phenyl-β-naphthylamine (Antigene D), N-N'-di-β-naphthyl-p-phenylene diamine (Antigene F), N-phenyl-N'-isopropyl-p-phenylene diamine(Antigene 3C)등의 aryl amine 類, diphenyl amine 과 acetone 의 反應生成物(Antigene AM)등이 老化防止劑로서 效果가 있다. 表 20 은 175 °C의 空氣中에서 老化防止劑의 效果를 나타낸 것인데 重合體로는 acryl 酸 ethyl 77.5, acryl 酸 butyl 15, 2-chloroethyl vinyl ether 7.5 의 懸濁重合物을 使用한 것으로서 架橋劑는 HMDAC 이다. 懸濁重合에 依한 重合體는 乳化重合에 依한 것에 比하여 重合率이 낮고 低分子의 比率도 많기 때문에 熱安定性은 어느 程度 떨어지므로 老化防止劑의 效果가 크다. 特히 伸張率의

表 20. 老化防止劑의 效果

녹스타이트 A-1677 使用

press cure: 180°C×10min post cure: 150°C×15h

| 物 性               |              | 老 化 防 止 劑 |                   |                   |  |                    |
|-------------------|--------------|-----------|-------------------|-------------------|--|--------------------|
|                   |              | 無         | Antigene F<br>1.5 | Antigene D<br>1.5 | Antigene 3C<br>1<br>Antigene HP<br>1.5 | Antigene MB<br>1.5 |
| 空氣中<br>175°C×70h  | 硬 度 變 化      | + 7       | + 5               | + 6               | + 7                                    | —                  |
|                   | 引張強度 變化率 (%) | -24       | + 1               | -11               | 0                                      | —                  |
|                   | 伸張率의 變化率 (%) | 0         | - 1               | +17               | + 1                                    | —                  |
| 空氣中<br>175°C×120h | 硬 度 變 化      | +10       | + 7               | + 8               | + 9                                    | +10                |
|                   | 引張強度 變化率 (%) | -16       | - 4               | -16               | 0                                      | +42                |
|                   | 伸張率의 變化率 (%) | -48       | - 6               | + 6               | + 8                                    | -63                |
| 空氣中<br>175°C×200h | 硬 度 變 化      | +11       | + 9               | + 9               | +10                                    | —                  |
|                   | 引張強度 變化率 (%) | - 8       | - 5               | - 4               | - 2                                    | —                  |
|                   | 伸張率의 變化率 (%) | -78       | -26               | - 9               | -11                                    | —                  |

變化에 크게 나타나고 있다. 油類에서의變化에 대해서는 생략하였으나 老化防止劑가 油類에 抽出되어 그 효과가 적은 것 油類中에서는 酸素가 遮斷되기 때문에 極壓劑와 같은 特殊한 添加劑가 加해지지 않은 경우 또는 加水分解를 받기 쉬운 重合體가 아닌限 보통 空氣中에 比해서 安定하다.

### 6. 可塑劑의 影響

可塑劑는 compound의 粘度調整, 粘着性的 賦與, 油類에 對한 膨潤度の 調節 및 低溫特性을 改善할 目的으로 添加되는데 耐熱性이나 耐油性이 있는 合性 고무나 或은 이들의 特性을 고려한 材料로서는 可塑劑의 添加가 逆效果를 낼때가 많다. 即 氣化消費되는 可塑劑의 熱劣化가 影響을 미친다. 또 油類에 浸漬되었을 때 抽出되어 收縮이나 硬化가 일어나기도 한다. 그러기 때문에 acryl 고무에 適合한 可塑劑는 沸點이 높고 熱安定性이 좋으며 油類에 잘 抽出되지 않는 것이어야 되는데 高分子量의 可塑劑라서 可塑化 效果나 低溫性의 改善에는 큰 기대를 할수는 없다. 表 21에는 高分子 ester의 paraplex G-25, ADK cizer P-200, 石油系의 sundex 790, 非 ion界面活性劑인 이계팔 CO-730 및 脂肪酸의 lanoline을 선택하여 常態物性, 脆化點, 標準油에 의한 膨潤度を 나타냈는데 이들 可塑劑中에

서 paraplex G-25, 이계팔 CO-730이 比較的 效果가 있음을 알수있다. 可塑劑를 添加했을때의 問題로서는 架橋速度가 현저하게 低下하므로 添加量을 증가시키는 것은 좋은 方法이 못된다. 따라서 可塑劑는 加工助劑로서 3~5部 程度添加하면 좋다.

### 7. 貯藏性

架橋劑에 polyamine을 使用하고 있기 때문에 acryl 고무의 貯藏性은 좋지 않다. 空氣中 特히 高濕度の 분위기에 保管했을때나 配合劑의 含水量이 많다면 가하는 條件에서는 時間에 따른 變化가 크고 또 triethylene tetramine과 같은 揮發性인 것은 氣化消費에 依하여 時間에 따른 變化가 나타난다.

架橋劑中에서도 HMDAC나 NA-22, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 등은 安定하지만 다른 架橋劑에 對해서도 保管方法 即 低溫低濕한 屋內나 sheet 狀으로 하여 아래 위를 polyethylene film으로 sandwich 狀으로 하여 保管한다든지 하므로서 長期間의 貯藏이 可能하다. 表 22는 後者の polyethylene film으로 sandwich 狀으로 하여 쌓아서 25~30°C의 室溫에서 保管했을때 時間에 따른 變化를 나타낸 것인데 20日後에도 伸張率이 약간 커지고 架橋劑의 消費를 볼 수 있으나 使用하는데는 支障이 없을 程度이다. 時間에 따른 變化는 架橋劑의 消費로서 scorch를 이르

表 21. 可塑劑의 效果

|              |     |
|--------------|-----|
| 녹스타이트 A-1095 | 100 |
| 니테론 #10      | 50  |
| 다이호스         | 5   |
| 스테아르산        | 1   |
| Antigene D   | 1.5 |
| 可塑劑          | 10  |
| HMDAC        | 1.5 |

Press cure: 180°C×10min, Post cure: 150°C×15h

| 可塑劑의 種類                        | 無     | Paraflex G-25 | ADK cizer P-200 | Sundex 790 | 이계팔 CO-730 | Lanoline |
|--------------------------------|-------|---------------|-----------------|------------|------------|----------|
| 物性                             |       |               |                 |            |            |          |
| ML <sub>1+4</sub> (100°C)      | 52    | 39            | 33              | 28         | 32         | 31       |
| Scorch time (min)              | 19    | 40            | 60<             | 60<        | 45         | 60<      |
| 硬 度                            | 86    | 74            | 74              | 80         | 77         | 77       |
| 25% 引張應力 (kg/cm <sup>2</sup> ) | 27.3  | 11.6          | 13.3            | 18.9       | 16.8       | 14.0     |
| 引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )     | 134   | 120           | 123             | 114        | 113        | 121      |
| 伸 張 率 (%)                      | 124   | 223           | 252             | 141        | 138        | 162      |
| 引裂強度 (kg/cm)                   | 15    | 22            | 22              | 16         | 14         | 15       |
| 反撥彈性 (%)                       | 26    | 22            | 21              | 25         | 25         | 24       |
| 脆 化 點 (°C)                     | -17.5 | -21.5         | -22.0           | -17.5      | -20.5      | -15.0    |
| 膨潤度 ASTM No. 1 oil             | + 0.1 | - 2.2         | - 3.1           | - 5.3      | - 4.0      | - 3.3    |
| " ASTM No. 3 oil               | +16.4 | +12.9         | +12.1           | +10.3      | +10.7      | +13.7    |

※ 膨潤試驗 170°×70h

表 22. 時間의 經過에 따른 變化

Press cure: 190°C×9min (post cure: 無)

| 架 橋 劑                                   |          | 測 定 項 目                         | 1 日  | 3 日  | 5 日  | 10 日 | 15 日 | 20 日 |
|---|----------|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| HMDAC                                   | 0.75     | 硬 度 (JIS)                       | 59   | 58   | 58   | 56   | 58   | 57   |
|   |          | 100% 引張應力 (kg/cm <sup>2</sup> ) | 31.5 | 32.7 | 29.3 | 28.7 | 28.3 | 28.0 |
|   |          | 引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )      | 135  | 134  | 133  | 133  | 133  | 136  |
|   |          | 伸 張 率 (%)                       | 354  | 360  | 341  | 384  | 379  | 380  |
| Trimen base<br>Sulfur                   | 3<br>0.5 | 硬 度 (JIS)                       | 64   | 60   | 61   | 59   | 58   | 57   |
|   |          | 100% 引張應力 (kg/cm <sup>2</sup> ) | 52.2 | 51.7 | 53.3 | 49.4 | 47.4 | 50.8 |
|   |          | 引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )      | 130  | 124  | 126  | 123  | 128  | 134  |
|   |          | 伸 張 率 (%)                       | 286  | 286  | 284  | 274  | 312  | 314  |
| TETA                                    | 1.5      | 硬 度 (JIS)                       | 62   | 61   | 62   | 59   | 60   | 60   |
|   |          | 100% 引張應力 (kg/cm <sup>2</sup> ) | 45.8 | 46.9 | 45.6 | 43.9 | 45.0 | 43.1 |
|   |          | 引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )      | 128  | 129  | 136  | 132  | 137  | 140  |
|   |          | 伸 張 率 (%)                       | 269  | 255  | 280  | 268  | 264  | 292  |
| TETA<br>DM                              | 1.5<br>2 | 硬 度 (JIS)                       | 60   | 59   | 59   | 57   | 55   | 59   |
|   |          | 100% 引張應力 (kg/cm <sup>2</sup> ) | 25.5 | 25.9 | 25.9 | 23.5 | 23.0 | 23.3 |
|   |          | 引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )      | 115  | 113  | 113  | 106  | 108  | 112  |
|   |          | 伸 張 率 (%)                       | 500  | 503  | 487  | 570  | 512  | 537  |
| NA-22<br>Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 3<br>5   | 硬 度 (JIS)                       | 63   | 62   | 62   | 62   | 62   | 59   |
|   |          | 100% 引張應力 (kg/cm <sup>2</sup> ) | 57.4 | 56.8 | 55.1 | 53.4 | 50.1 | 46.6 |
|   |          | 引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )      | 126  | 123  | 121  | 121  | 126  | 128  |
|   |          | 伸 張 率 (%)                       | 242  | 230  | 220  | 245  | 279  | 309  |

配合 : Thermotite A-1095: 100, 니테론 #10: 40

다이호스 : 3, 老防D : 2

스테아르산 : 1, 架橋劑 : 別記

켜서 使用할수 없게 되는일은 acryl 고무에서는 적고 架橋劑의 不足量을 다시 添加하므로써 다시 使用할 수 있다. 이들 保管方法 或은 時間에 따른 變化를 이르킨 compound 의 再生은 實際生産에서는 귀찮은 일이며 充分한 安全을 감안하여 4~5 日 사이에 使用할수 있는 量을 준비하는 것이 實用的이다.

### 8. 接着劑의 種類

Acryl 고무는 成形할때에 金屬과 接着시키는 것은 材較의 쉬우며 適合한 接着劑도 많이 있다. 아래의 接着劑들은 좋은 接着狀態를 나타낸다.

Thixon XO-1099 (Dayton chem. Co.)

Thixon XO-1526 ( " )

Thixon XO-1620 ( " )

Thixon XO-811 ( " )

Chemlock 607 (Hughson Chem. Co.)

Ty ply BN (Marbon Chem. Co.)

架橋劑의 種類(即 TETA 에 比해서 HMDAC 는 接

着的 安定性이 있다)나 充填劑의 種類에 따라서 多少의 差異는 나타나지만 위의 接着劑들의 어느것을 選定하므로써 해결될수 있다.

## VII. 結 言

위에서 記述한 바와 같이 acryl 고무에 대하여 극히 概括적인 것을 설명하였으나 acryl 고무는 아직 완전히 軌道에 오른 材料라고 할수 있는 단계라고는 할수 없고 특수한 條件에 사용되는 材料로 공급되고 있는데 불과한 실정이라 하겠다.

다만 acryl 고무가 가진 耐熱性이나 耐油性 그리고 耐候性等の 特徵을 유지한채 加工性을 收善할수 있게 된다면 가혹한 조건하에서 사용되는 각종 고무부품 개발에 크게 寄與할수 있을 것으로 期待되는 바이다.

끝으로 本稿의 內容이 여러가지로 不充分하게 된 點이 많으나 독자들에게 다소나마 도움이 될 수 있다면 영광으로 생각하는 바이다.

## 參 考 文 獻

- 1) 久保田威夫 等 : 日本ゴム協會誌 29, 786 (1956)
- 2) 大橋九萬雄 等 : 工業化學雜誌 61, 33 (1958)
- 3) J. C. Monthermoso et al: J. Polymer Sci. 32,

523 (1958)

- 4) A. Morris et al: Rubber Age., June, 403(1963)
- 5) JIM Steusse: Rubber World., May, 78 (1964)
- 6) J. Lawler et al: Rubber Age., June, 47 (1968)
- 7) 日本ゴム協會編 : 特殊合成ゴム 10 講 (1970)
- 8) 伊奈 勉等 : 工業化學雜誌 73, 213 (1970)

### 〈TOPICS〉

#### Caster oil 을 基材로한 새로운 Urethane elastomer

Caster oil 이나 그 유도체는 urethane elastomer(C. E. Gast, W. J. Schneider, J. C. Cowan, J. Amer. Oil. Chem. Soc. 43, 418(1966). C. K. Lyon, V. H. Garrett, ibid. 47, 145 (1970))제조 중간체로서의 사용에 성공.

Urethane elastomer 는 hydroxy Compd.와 Polyisocyanate 와의 반응으로 합성되는데 caster oil 을 base 로한 elastomer 는 耐濕性, 震動吸收性, 電氣絶緣性 등이 우수하다.

Lyon(C. K. Lyon, V. H. Garrett, ibid. 50, 112 (1973))등은 diisocyanate 와 caster oil 유도체와의組成變化에 의한 elastomer 의 特性變化를 검토하였다.

使用原料는 toluene diisocyanate (TDI), diphenylmethane diisocyanate (MDI), caster oil 과 mono 또는 dialkanol amine 과의 反應生成物인 caster oil 의 amide, licinoic amide, butane diol-dilicinoic ester, caster oil, propylene glycohol-monicinoic ester, pentaerythritol 등이다. 이들로 합성된 urethane elastomer 의 特性(硬度, 彈性, 引裂強度, 應力歪, 壓縮歪, 耐水性, 耐油性)을 검토하였다.

一般的으로 caster oil 에 비교하여 licinoic acid 와 polyalcohol 과의 ester 에 의하여 水酸基가 증가할 수록 硬度, 引張強度, young 率, 引裂強度가 증가하나 伸張率은 감소된다. licinoic amide elastomer 는 硬度, 強度, 高引裂強度, 比較的 높은 反發彈性을 나타낸다.

또 amide-elastomer 는 높은 引張 및 引裂強度를 가지며 propyleneglycohol-mono licinoic ester, caster oil 과 amide 의 混合物 또는 amide 와 dilicinoic ester 混合物로 된 것은 柔軟하고 좋은 特性의 elastomer 가 됨을 알 수 있다.

amide 로 제조된 elastomer 는 caster oil 을 base 로한 elastomer 보다 3배의 吸油性이 있다. 吸濕性은 caster oil 을 base 로한 elastomer 는 적으나 水酸基를 많이 함

유한 licinol 酸 ester 을 사용하면 다소 크게 된다.

脂肪族 DMI 로 합성된 elastomer 는 芳香族으로 된 것보다 色相이 좋고 日光褪色도 적고 TDI 代身에 MDI 를 사용하면 引張強度와 引裂強度는 3배가 된다.

化學と工業 26 (12), 810 (1972)

#### NBR, SBR, BR 및 合成 NR 에 對한 Telomer 의 添加效果

Styrene 과 carbon tetra chloride 의 radical telomerization 으로 重合度가 다른 telomer

(CCl<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>-CH)-nCl, 重合度 3.9~21.1)를



합성하여 NBR, Carboxylated NBR, SBR, BR 에 2~2.5phr 配合하고 그 效果를 검토하였다.

Telomer 를 이들 고무에 첨가하면 Mooney 점도가 다소 低下되어 加工性이 向上되고 加黃物의 特性에 對해서는 SBR 은 전혀 telomer 의 效果를 인정할 수 없으나 그 이외의 고무에서는 物性이 大幅 改良된다. 特히 carboxylated NBR 는 telomer 의 配合이 카아본블랙에 匹敵되는 강도를 나타내고 있다.

합성 NR 에 있어서는 telomer 의 重合度가 5~10位, 添加量은 5phr 정도가 最適이라고 하며 效果는 고무의 二重結合과 telomer 의 反應에 의한 것이라고 생각한다.

Telomer 의 合成은 교반기, 온도계, Condenser, N<sub>2</sub> 가스도입관을 장치한 4口 플라스크에 所量의 styrene 과 CCl<sub>4</sub> 촉매로 α,α'-Azobis isobutyronitrile (AIBN) 을 1.6×10<sup>-2</sup>mol/l 첨가하고 80°C 에서 10시간 반응시킨 다음 1/3로 농축시키고 8~10배 容量의 methanol 中에 침전시켜 glass filter 로 여과하여 40~50°C 에서 48시간 진공건조시킨다. 중합도는 halogen 을 분석, 함유량으로 계산한다.

Nippon Gomu Kyokaishi,

46(10), 886 (1972)

47(2), 116 (1973)