

弗素 고무에 對하여

崔 俊 鐵*

I. 序 言

1938¹⁾年 poly(tetrafluoroethylene)이 發見된 이후 高分子化學에서 불소의 重要性을 認識하게 되었다. 불소화한 重合體는 매우 安定하기 때문에 耐酸化性, 耐불꽃성, 耐化學性 및 耐溶劑性에 대단히 優秀하다. 그 理由는 탄소-탄소 結合에 비해 탄소-불소 結合이 強하여 steric hindrance 및 van der Waals force가 크기 때문이다.

이의 安定度에 對해서는 1950年 中半期까지도 別 研究가 없었으나 vinylidene fluoride 重合體와 fluorosilicone 重合體가 重要的 役割을 할것이라 期待하였다. 그러나 近來에 와서 perfluoro(alkylvinylether)과 tetrafluoroethylene을 基本으로하는 perfluoro elastomer가 fluoro elastomer 보다 높은 溫度에서도 더욱 安定함을 알게 되었으며 이것이 化學藥品 및 溶劑에도 安定함을 알았다. perfluoro(alkylvinylether)과 部分的으로 불소화한 重合體는 特히 低溫에서 伸縮性이 우수하다는 것을 알았다. 現在 그리고 앞으로 더욱더 開發할 단계에 있지만 이와 같은 불소 고무들은 새時代의 先驅者的 役割을 할 것이다.

II. 單量體와 重合方法

A. 商品화된 고무

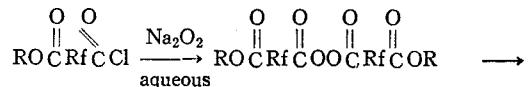
1. Vinylidene fluoride 와의 共重合體

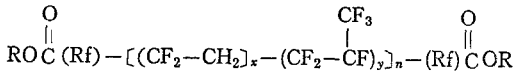
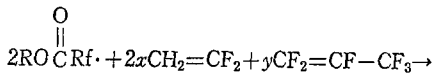
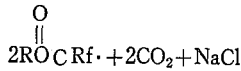
Vinylidene-fluoride, chlorotrifluoroethylene의 共重

合體는 美 陸軍에서 開發하였으며 이의 論文은 1955 (2-5)年 發刊되었다. vinylidene fluoride와 hexafluoropropylene과의 共重合體는 1956年 9月 Dixon, Reaford 그리고 Rugg에 의해 開發되었으며 곧 이어 細部的인 重合方法과 加黃方法 및 加黃物의 性質에 對해서도 發表되었다. 그 後 約 2年後 vinylidene fluoride와 hexafluoropropylene 및 hexafluoroethylene의 三共重合體가 登場하였다.

1960년에는 vinylidene fluoride와 1-hydropentafluoropropylene의 共重合體 및 여기에 tetrafluoroethylene을 添加한 三共重合體가 開發되었다.

Vinylidene fluoride을 基本으로하는 重合體는 대개 ammonium persulfate를 開始劑로 한 無機 혹은 有機 peroxy 化合物을 使用하여 乳化 radical 重合으로 만들어지고 있다. 이때의 溫度와 壓力은 80~125°C, 300~1500 psi이다. 分子量은 monomer와 initiator의 調整으로써 調節할 수 있으며 사염화 탄소, 클로로포름, alkyl-SH 및 alkyl-COOR과 같은 chain transfer agent를 利用해서 調節할 수도 있다. vinylidene fluoride와 hexafluoropropylene의 重合은 aliphatic 알코올, 케톤류 및 ester와 같은 chain transfer agent存在下에서 만들 수 있는데 이것은 점성을 띄는 液體이거나 半固體이며 diamine으로 加黃할 수 있다. carboxyl 또는 Carbalkoxyl을 末端基로 하는 vinylidene fluoride와 hexafluoropropylene의 共重合體는 特殊한 開始劑를 使用하여 만들 수도 있다.





이와 같은 고무는 金屬酸化物, epoxide, 또는 azirane 유도체로부터 加黃할 수 있다. vinylidene fluoride 와의 共重合體는 商品名으로 다음과 같은 것들이 있다.

商 品 名	製 造 會 社 名
Viton	du Pont Co. U.S.A
Fluorel	Minnesota Mining Co. U.S.A
Kel-F	"
Tecnoflon	Montecatini Edison, Italy
SKF-26 & SKF-32	USSR
Daiei-501	Daikin, 日本

이와같은 고무는 다음 表 1에서와 같이 여러 mono-mer 로 부터 重合되고 있다.

表 1

商 品 名	單 量 體
VitonA. AHV. A-35, E-60, E-60C	Vinylidene fluoride 와 hexafluoropropylene
Viton B, B-50	Vinylidene fluoride, hexafluoropropylene 및 tetrafluoroethylene
Daiei G-501	
Kel-F 3700, 5500	Vinylidene fluoride 와 chlorotrifluoroethylene
SKF-32	
Tecnoflon SL	Vinylidene fluoride 와 1-hydropentafluoropropylene
Tecnoflon T	Vinylidene fluoride, tetrafluoroethylene 및 1-hydropentafluoropropylene

Monomer의 化學構造

Vinylidene fluoride(VF₂): CH₂=CF₂

Hexafluoropropylene(HEP): CF₃-CF=CF₂

Tetrafluoroethylene(TFE); CF₂=CF₂

Chlorotrifluoroethylene(CITFE): CF=CF₂

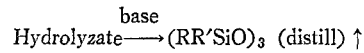
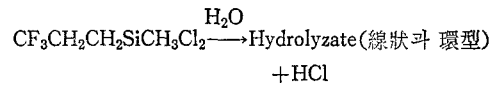
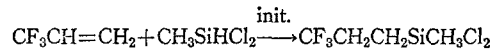
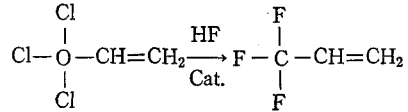


1-hydropentafluoropropylene(HFPE): CF₃-CF=CHF

2. Fluorosilicone 고무類

이 고무는 silicone 고무가 높은 온도나 낮은 온도에서도 伸縮성을 나타내는 것과 같은 類似한 性質을 가지고 있다. fluorosilicone는 ionic polymerization⁶⁻⁷⁾에 의해 만들어 지며 一般的인 monomer 와 elastomer 는 다

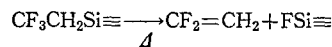
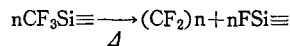
음과 같다.



여기서 R; -CH₃

R'; -CH₂CH₂CF₃ 이다.

環型 三共重合體는 蒸溜로서 精製되며 螢기성 觸媒下에 溫度를 높이면 彈性體로 되는데 重合條件은 平衡에 途達하기 前에 中止하여야 한다. 勿論 이때 反應溫度와 時間도 調節하여야 한다. 普通 彈性體의 重合度는 約 6000 程度이며 peroxide 로 加黃하기 爲하여 comonomer 로서 소량의 vinyl 化合物로 전환하는 것도 있다. fluorosilicone 고무중 어떤 불소는 加水分解나 혹은 熱에 의해 파괴되기 때문에 α- 또는 β- 위치의 불소가 영향을 많이 받는데 γ- 위치의 것이 더 좋다. 이럼에도 불구하고 지방족 및 방향족 탄화수소계의 기름에 對한 耐油性이 매우 좋으며 다른 불소고무와 마찬가지로 methyl, 3, 3, 3-trifluoropropylsilicone 고무의 solubility parameter 는 9.6 이며 dimethylsilicone 고무는 7.5 이다.



methyl, 3, 3, 3-trifluoropropylsilicone 고무는 非結晶性이며 밀도는 25°C 일때 1.25g cm⁻³ 이며 Tg 는 -65°C 이다. 種類別로 보면 Silastic LS-420(Dow Corning Co)은 trifluoropropylmethypolysiloxane⁸⁾으로 되어 있으며 Silastic LS-422는 fluorosilicone 과 補強性 Silica 와 84:16의 비율로 되어 있으며, 常溫加黃(RTV)용 fluorosilicone 고무도 製備되다 나오고 있다. 이것은 mold, 押出 및 calendering에서 peroxide 로 加黃하기 때문에 加黃 mechanism 이 다르다.

B. 새로운 고무의 開發

1. Perfluoro(alkylvinylether) 共重合體

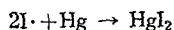
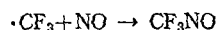
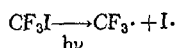
ECD-006 이라는 Perfluoro elastomer 는 duPont 에서 처음으로 開發되었다. 이것은 perfluoro(methylvinylether)와 tetrafluoroethylene 의 mole 비가 40:60 인 共重合體로 되어 있으며 重合方法은 乳重合으로 free radical 로부터 만들어 지며 Tg 는 약 -12°C 이다. 未加黃物을 300°C 에서 한달동안 加熱하여도 外觀에 異狀이 없으

며 이 期間中 重量變化도 極少量에 達하며 有機溶媒, 無機酸, 염기, 酸化劑 및 還元劑에 거의 膨潤되지 않고 溶解되지도 않는다. 이것은 press로 加黃하여 전기로에서 二次加黃한다. 또한 고무 單獨으로 配合된 것이나 carbon black으로 補強된 것이라도 288°C 以上에서 인장강도, 신장을 그리고 압축영구줄음율이 우수하며 耐寒性 試驗에서도 취화온도가 -35°C이며 耐藥品性도 優秀하다.

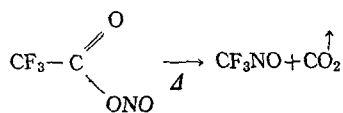
加黃 mechanism은 確定되지 못했지만 du Pont社의 特許⁹⁾¹⁰⁾에 依하면 perfluoro 化한 vinyl ether 單量體에 perfluorophenoxy 基와 nitrile 基가 있다.

2. Tetrafluoroethylene/Perfluoronitrosomethane 共重合體

이것은 매우 興味있는 것으로 nitroso 고무와 carboxy-nitroso 고무에 對한 文獻¹¹⁻¹⁴⁾은 이미 많이 報告되고 있다. 靑色氣體인 perfluoronitrosomethane monomer는 N₂O와 trifluoromethyl iodide와 水銀과의 光學反應에 依해 만들어지며 여기서 요오드가 受容體 役割을 한다.



한편 Thiokol社¹⁵⁾에서도 trifluoroacetyl nitrite의 pyrolysis에 依해 開發하였다.



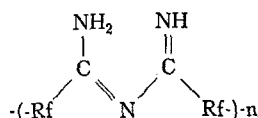
이것은 어떤 特別한 開始劑도 必要없으며 perfluoro (2-methyloxazetidine)의 codimerization으로부터 perfluoronitrosomethane과 tetrafluoroethylene을 만들 수 있다. 이 彈性體의 特性에 關해 살펴보면 耐寒性(Tg ≈ -50°C)이 優秀하고 強酸 및 強酸化劑에도 견디며 大氣壓보다 약간 높은 壓力에서 發火시켜도 難燃性이나 이의 缺點은 175°C 以上에서 pyrolysis하여 carbonyl fluoride와 perfluoro-2-aza-propene이 되어 有機염기에 依해 分解한다. 이러한 것으로 보아 이의 用途는 特殊한 곳에 쓰인다. 即 宇宙開發計劃이나 酸素가 豊富한 大氣圈에서 利用되고 있다. 그 理由는 自體가 難燃性 物質일 뿐만 아니라 酸 및 強酸化劑에서도 影響을 받지 않기 때문이다.

3. Perfluoroalkylene triazine elastomer.

H.C. Brown¹⁵⁻¹⁷⁾이 처음으로 perfluorocarbon nitrile과 암모니아를 反應시켜 室溫에서 安定한 amidine을 合成하였다. 이것을 加熱하면 對稱인 2,4,6-tris(perfluoroalkyl)-1,3,5-triazine으로 되며, 同種類인 bisnitrile과의 反應에서 加黃될 수 있는 triazine으로 되며 nitrile

基와 perfluoroalkylene와의 사슬이 짧으면 가스성이 되지만 사슬이 길면 彈性體가 된다.

이 彈性體는 耐熱, 耐酸 및 耐酸化劑에도 優秀하지만 poly(perfluoroalkylenetriazine)의 構造는 加水分解에 依해 amide로 變한다. 特히 알카리存在下에서 甚하다. 또 다른 方法으로는 imidoamidine 구조로 하고있는 bisamidine과 bisnitrile과의 縮合反應으로부터 合成되고 있다.



이것은 溶解性 및 融解性이며 fluorocarbon nitrile이나 fluorocarbon carboxyl 酸, 또는 할로젠化合物에 依해 triazine 構造로 變할 수 있다. imidoamidine 重合體는 monofunctional, 또는 difunctional 酸 誘導體와의 混合도되는데 이의 調節은 triazine 網中 架橋密度調節과 Tg 調整으로 이루어지며 加黃할 수도 있다.

poly(fluoroalkylenetriazine)고무의 加黃性質과 配合에 對한 技術은 Graham¹⁸⁾의 것을 參考하기로 한다.

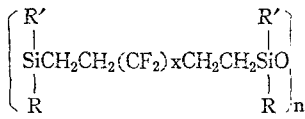
c. 研究段階인 고무

지난 몇년동안 많은 불소화한 olefin을 만들어 이것을 polymer로 만들었다. 이들중 몇 種類는 結晶性이며 Tg가 낮은 彈性體로 만들었다. 單量體가운데는 部分的으로 불소화된 vinyl ether와 allyl ether을 主軸으로 여러가지의 非環型 및 環型 fluoroolefin, oxetane, vinylidioxolane 등이 있다. 이 가운데 興味있는 것은 tetrafluoroethylene과 hydrocarbon vinyl ether과 α-olefin의 共重合體이다.

最近 여러가지 perfluorothioacyl halide와 thiocarbonyl fluoride, CF₂S 등에 대한 製法研究가 進行되고 있다. 이 monomer의 合成에 對하여 紹介하면 CF₂와 유황과의 pyrolysis에 依해 HCF₂Cl¹⁹⁾ 및 perfluoro-1,3-dithiane 등이 만들어진다. 이와같은 여러가지 monomer는 낮은 溫度에서 anionic process에 依해 重合한다. 그러나 perfluorothioacetone과 불소화한 acyl halide의 共重合體는 使用上 몇가지 注意를 要한다. 왜냐하면 이러한 polymer는 염기성촉매하에서 만들어 지지만 熱 및 耐酸化性에도 좋지 못하며 耐溶劑性도 나쁘기 때문이다.

彈性的 불소화고무는 Wall의 "Fluoropolymers"²⁰⁾에서 볼 수 있다. 即 fluorinated polyepoxide, hexafluoroacetone/propylene oxide 共重合體, polyfluoral, polyfluorothioacetate 및 polythiocarbonyl fluoride 등으로 매우 不安定하다. vinylidene fluoride, trifluorochloroethylene 및 perfluoro methyl-1,1-dihydroperfluoro propyl acrylate

의 三重合體는 耐寒性에는 優秀하지만 耐熱性에는 좋지 못하다. fluorocarbon의 構造를 보던 다음과 같다.



여기서 R; CH₃-

R'; CF₃CH₂CH₂-

위에서 말한것과 같이 이런 重合體를 만드는데 가장 많이 사용되는 單量體는 perfluoro(alkylvinylether)이다.

Teflon으로 標示되는 perfluoro(methylvinylether)와 tetrafluoroethylene의 共重合體는 熱 및 耐藥品性이 優秀할 뿐 만 아니라 低溫性에도 좋다.

한가지 例로 perfluoro(methylvinylether)인 homopolymer는 T_g가 -25°C이지만 perfluorinated monomer인 hexafluoropropylene의 T_g는 165°C이다. 이와 같은 事實로 보아 불소화가 多量인 重合體는 저온성에는 좋지 못하다.

III. 配合 및 作業工程

A. 加 黃

1. Vinylidene fluoride 고무

vinylidene fluoride 고무는 表 1에서 보는바와 같이

- 1) diamine 과 이의 誘導體
- 2) dithiol
- 3) peroxide
- 4) radiation

5) 芳香族 polyhydroxy 化合物과 강염기성 有機藥品과의 混合物로부터 加黃할 수 있으며 염기성 金屬 酸化合物과 함께 利用한다.

vinylidene fluoride 고무의 加黃理論에 對한 研究^{21) 22)}는 擴範圍하게 試驗하고 있지만 아직 完全치 못하다.

初期에 있어서 ionizing radiation, peroxide, diisocyanate, polyamine 이 加黃劑 役割을 하였다. 그 중 aliphatic polyamine 이 加黃效果가 좋았으나 實際 使用中 反應性이 너무 빨라 스크오치 경향이 있었다. Hexamethylenediamine carbamate는 스크오치가 적게 일어나기 때문에 數年동안 使用되고 있지만 이에 對한 研究가 계속되고 있다. diamine 유도체 중 가장 잘 알려진 加黃劑는 hexamethylenediamine의 dicinnamylidene 誘導體이다. p-benzoquinone과 hydroquinone을 diamine carbamate와 함께 사용하면 配合中 安定성을 띄며 동시에 지연제 役割을 하며 diamine carbamate와 三次 amine인 dimethyl-dodecylamine과의 混用도 괜찮다. 이와같은 理由는 diamine 量이 감소하기 때문에 固

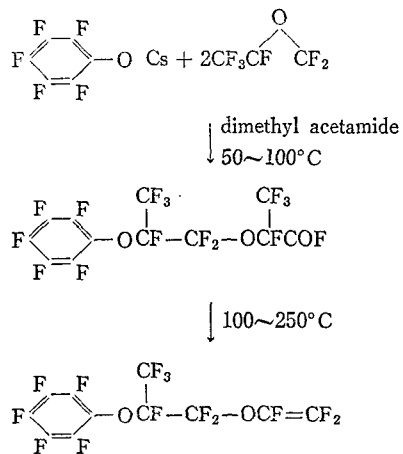
合安定과 壓縮늘음을 向上된다. 4,4'-methylene-bis-(cyclohexylamine) carbamate는 立體的 特異性 때문에 몇 가지 장점이 있다. 即 trans-trans型과 vinylidene fluoride/hexafluoropropylene 고무와 120°C에서 스크오치가 거의 일어나지 않으며 160°C 및 그 이상에서도 좋은 加黃性質을 가지고 있다. aromatic diamine類는 aliphatic보다 달리 環型構造이기 때문에 加黃하는동안 고무와 架橋되어 高溫에서 酸化作用에 安定하다.

radiation curing²³⁾은 이의 co-agent로 maleimides, bis-maleimides, poly(acrylamide) 및 allyl alcohol의 polyacrylic acid ester 등이 가장 效果의이다. 初期에 peroxide와 radiation curing이 炭素-炭素架橋에 依하여 포화된 polymer network로 生成된다고 가정하였지만 creep 抵抗과 compression set 性이 좋치 않았다. 이와 같은 短點을 補充하기 爲하여 減壓下에서 長期間 加熱하거나 점차적으로 溫度를 100~280°C로 加熱하므로써 이의 短點을 解決할 수 있지만 加黃時間이 約 10日間 걸리기 때문에 工業적으로 非能率的이다.

Fluorinated copolymer는 0~125°C에서 爆發性 物質인 N₂F₂로도 加黃되며 加黃된 試片은 耐 creep과 熱老化性이 優秀하다. aliphatic이나 aromatic dithiol류는 3° aliphatic amine과 金屬酸化合物의 存在下에서 架橋를 하며 物理的 性質(인장강도 및 compression set)이 좋지만 diamine류를 사용하였을때 보다 열노화성은 좋지 못하다.

방향족 polyhydroxy 化合物과 強염기성 유기보조제로는 pentaalkyl guanidine과 hydroquinone 등이 있다. 自己自身 加黃되는 重合體는 fluorocarbon elastomer와 maleimide의 금속염과의 處理로 만들 수 있다. maleimide 염은 사슬로 부터 불소로 전환되면서 反應性을 갖는다.

다음 한 例는 이 化合物이 完全히 불소화하며 熱과 化學作用에 매우 安定하다.



이 monomer 少量으로 架橋役割을 한다. 簡單히 말해 vinylidene fluoride copolymer 의 加黃劑는 主로

1) aliphatic diamine 유도체와 金屬酸化物的 堊과의 適當量 配合으로 加黃하던가.

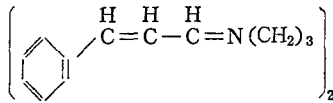
2) 芳香族 dihydroxy 化合物과 强 alkyl 또는 aryl 堊기, 그리고 堊기성 金屬酸化物和 수 산화물 [MgO 또는 Ca(OH)₂]이다.

工業적으로 使用되고 있는 amine 誘導體는 普通 다음과 같다.

Diak No.1: Hexamethylenediamine + H₂N-(CH₂)₆
Carbamate



Diak No.3: N,N'-Dicinnylamidene-1,6-hexanediamine



Diak No.4: alicyclic amine 堊

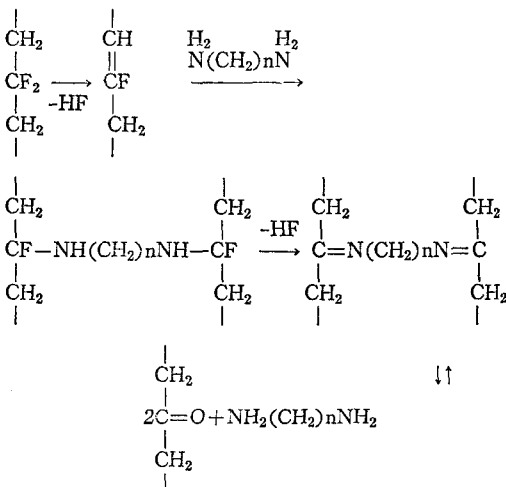
過去 一般적으로 가장 많이 使用된 加黃劑는 magnesia 와 hexamethylenediamine carbamate (Diak No.1) 와의 混用으로 많이 使用되었다.

Smith 와 Perkins²⁴⁾ 는 Viton 이 다음과 같은 反應 메카니즘으로 amine 에 依해 架橋된다고 推測하였다.

即

1) 堊기들이 polymer chain 과 反應을 하여 HF 가 發生되고 二重結合이 생기며 (이때 反應速度는 매우 빠르다).

2) Diak No.1 의 分解로 부터 얻어지는 親核性 difunctional amino group 이 二重結合과 反應하여 아래와 같은 imine 이 生成한다.



Magnesia 에 依해 HF 가 中和作用을 하며 물은 爐에 依한 後加黃으로 인하여 除去되어 安定하게 된다.

Compression Set 性を 좋게하기 爲해서 bisphenol 과 같은 加黃劑도 쓰인다.

Fig.1 은 Viton A 와 Diak No.1, Viton-E60C 를 121°C 에서 Mooney scorch 값과 oscillating disk rheometer 를 利用한 加黃曲線을 나타내었다.

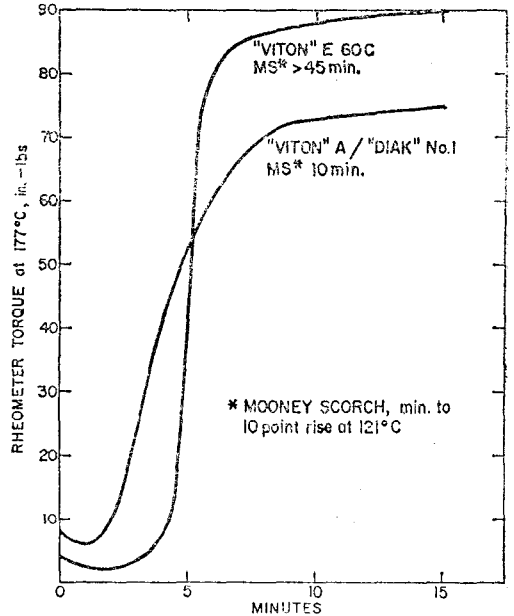


그림 1. Viton A 와 Viton E-60C 의 가황 및 스크오치 속도

2. Fluorosilicone elastomers.

이 고무는 peroxide 를 加黃劑로 加黃되며 主로 金型用, 押出成型品, calender 製品等에 使用된다.

表 2 는 peroxide 의 種類와 이의 使用量에 對하여 나타내었다.

炭素-炭素 結合에서 架橋가 始作되는 peroxide 는 free radical 의 dimerization 에 依해 생긴다. free radical 은 peroxide 의 free radical 을 거쳐 彈性體에서 일어난다. 即 methyl 基로부터 methyl free radical 을 일으키던지 또는 vinyl 基에서 vinyl free radical 을 만들어 free radical 이 生成된다.

B. 불소고무의 加黃條件

Vinylidene fluoride 共重合體와 fluorosilicone 고무는 프레스로 molding 하고 oven 에서 後加黃하는것이 일반적이다. 다른고무와 마찬가지로 이 고무는 製品의 크기, 重合體의 構造, 加黃劑 및 使用目的에 따라 加黃時間 및 加黃溫度를 달리 프레스 加黃한다. 한 예로 얇은 製品일때는 約 200°C 에서 4 분, 두꺼운 製品일때는 150~170°C 에서 約 30分間 加黃하며 加黃性質을 좋게하기 爲하여 Oven 에서 後加黃을 하는데 一般적으로 200~260°C 에서 24時間 加黃을 한다.

典型的인 段階의 加黃은 다음과 같다.

時間(hr)	溫度(°C)
1	100
1	120
1	150
1	175
24	200

現場에서의 溫度調節은 100~200°C에서 4-6 hr 靜置하고난뒤 200°C에서 24hr 維持한다. 이와같은 後加黃過程에서는 더운 空氣의 순환이 잘 되어야 하며 水分 및 揮發分의 환기도 잘 되어야 함은 勿論이다. 이렇게 長時間을 要하는 後加黃도 耐油 및 耐溶劑性を 좋게는 하지 못한다.

fluorosilicone 고무에 對한 프레스 加黃條件도 配合 및 加黃狀態에 달려 있지만 一般的으로 116°C에서 5分, 171°C에서 10分 그리고 oven 加黃은 150°C에서 1hr, 200°C에서 24hr 加黃한다.

C. 配 合

1. fluorocarbon 고무

vinylidene fluoride 와 hexafluoropropylene 의 2個 共重合體와 tetrafluoroethylene 을 포함하는 3個 共重合體가 가장 많이 利用되고 있다. 結果的으로 다른 불소고무보다 이들에 對한 配合紹介가 많은것이 當然하다.

다음은 Viton 불소고무에 對하여 基本的으로 論하였으며 配合藥品은 다른 고무와는 달리 10餘種으로서 配合例는 다음과 같다.

配 合 劑	phr
불 소 고 무	100
금속산화物	3~15
充 填 劑	10~30
加 黃 劑	0.5~3.0
processing aid	0.5~2.0

大體的으로 위와같은 組成으로 配合함이 原則이며 다만 充填劑와 金屬산화物, 加黃劑는 다를 수도 있고 process aid 도 使用되지만 配合條件에 따라 다르다.

a. 金屬산화物

加黃反應에서 加黃劑가 酸受容體라는 것은 이미 알려진 事實이다.

Vinylidene fluoride/hexafluoropropylene 共重合體에 使用되는 酸受容體 即 加黃劑는 ZnO 와 2염기성 lead phosphite 의 混合物이다. 이와같은 理由는 加黃狀態와 加黃速度는 다른 酸受容體보다 늦지만 架橋劑로서 安全하기 때문이다.

PbO 는 耐熱 및 compression set 은 좋지 않지만 耐酸 및 耐水性을 爲하여 사용되며 MgO 는 現在 一般的으로 가장 많이 使用되는데 적당한 加黃劑와 MgO 의 混

합으로 配合安定性, 加黃速度, 耐熱 및 stress-strain 을 나타내며 이 MgO 는 요오드의 吸水量에 따라 여러가지 等級으로 나누어 진다.

Maglite Y(Merch Co)와 같은 낮은 等級品은 diamine 과 함께 使用하면 좋은 性能을 얻을 수 있으며 보다 等級이 높은 Maglite D 는 自己自身 加黃되는 Viton- E 60C 나 Fluorel-2170 에 適合하다.

特級 CaO 는 MgO 를 代身해서 두꺼운 製品用으로 使用된다. 두꺼운 製品에 MgO 를 使用하면 加黃途中 製品이 갈라지거나 空間에 空氣집이 생길 수 있지만 CaO 를 使用하면 이와같은 短點을 矯正할 수 있다. 또한 CaO 는 MgO 보다 Compression set 이 좋으며 特히 Viton A 나 Fluorel 보다 Viton B 에서의 이와같은 效果가 크다.

加黃途中 收縮率도 CaO 가 MgO 보다 증지만 大氣中 水分을 吸水하는 경향이 있다. 要約해서 말하자면 一般的 配合目的일때 MgO 는 耐熱성이 좋으며 PbO 는 耐酸性이 優秀하며 마지막 CaO 는 두꺼운 製品을 加黃할 때 使用함이 適合하다고 生覺된다.

b. 充填劑

불소고무를 配合할때는 一般的으로 充填劑를 그렇게 많이 使用하지 않는다.

萬若 充填劑의 量을 30phr 以上 使用하면 粘度가 너무나 커서 配合途中 安定性이 좋지 않을 뿐만 아니라 製品이 딱딱해진다. Viton A-35 및 B-50 과 같은 粘度가 낮은 彈性體는 보다 많은 量의 充填劑를 配合할 수 있으며 硬度가 높아지지만 크게 염려할 필요도 없다.

카아본블랙 및 礦物性 充填劑는 모듈러스나 硬度를 調節하며 또한 未加黃體의 nerve 를 低下시킨다던지 配合作業의 容易성을 주는 役割을 한다.

表3은 Viton B 를 基準으로 여러가지 充填劑에 對한 效果와 MT, CB 의 量에 따른 物理的 수리를 나타내었다. MT CB 는 불소고무에서 가장 널리 使用되는 充填劑인데 그 理由는 配合過程이 좋아지며 加黃體의 特性이 좋기 때문이다.

補強性, 準補強性 CB 또는 微粒子의 규산염은 高溫에서 引張強度, 引裂強度 및 摩耗성이 좋아 널리 使用되고 있지만 粘度, 硬度 및 伸張率 등이 低下되는 傾向이 있다. 그러나 Wallastonite P-4(Interpace Co), 纖維狀 Ca-Silicate, 纖維狀 Mg-Silicate 와 같은 纖維狀 礦物性 充填劑를 使用하면 配合作業에 있어 安定性を 向上시키며 伸張率도 높힐 수 있다.

c. 가소제 및 프로세스 oil

一般的인 고무에서 石油炭化水素와 有機 ester 가 가소제로 많이 使用되고 있지만 불소고무에서는 그렇게 많이 使用되고 있지 않다. 왜냐하면 後加黃 및 heat a

ging 하는 동안揮發을 하여 收縮을 일으키며 oven 에 汚染도 되며 두꺼운 製品일때는 湯이 생기거나 Sponge 처럼 多孔性 物質로 變하기도 하며 加黃反應에 障礙를 주기도 한다.

高粘性의 fluorosilicone oil, 混合가소제인 FS-126₅ (Dow Corning Co)와 phenol樹脂인 Durez 12686(Hooker Chemical Co)을 使用하면 硬度가 10 以下로 떨어 뜨릴 수 있지만 引張強度는 약간 低下된다.

低分子量인 vinylidene fluoride/hexafluoropropylene 共重合體인 Viton LM 은 配合作業을 向上시키며 押出作業에도 부드러운 役割을 하며 AC-1702(Allied Chem. Co)와 같은 低分子量, poly(ethylene)을 少量(0.5~2.0 phr)使用하면 物理的 性質이나 耐熱性에 影響을 미치지 않고 配合作業을 容易하게 하지만은 여러 溶劑에 對하여 膨潤한다. Viton A-35와 같은 低粘性 彈性體에서도 process aid 를 避하는것이 좋다.

表 3. Viton B와 充填劑를 配合했을 때의 效果

		配合條件 : Viton B		100		MgO(MagliteY)		15		
		充填劑		Diak No.4		下記와 같은 適當量		"		
		加黃條件 : press cure: 150°C/30 min, oven step cure: 205°C, and 200°C/240r.								
		MT carbon black			FEF	Precip. ^a whitening	Blanc Fixe	Silica with Silicone oil ^b		
充填劑量	0	10	20	40	60	20	30	45	25	
Diak No.4	3	3	3	3	3	3	4	4	4	
Mooney Scorch MS-121°C	58	63	71	79	88	85	60	64	77	
室 溫										
100% Modulus	200	325	550	825	1150	1000	1050	650	800	
경 도(도)	62	66	74	84	91	82	79	74	82	
인장강도(kg/cm ²)	156	155	158	151	148	149	169	179	158	
신 장 율(%)	460	420	390	340	220	180	200	320	400	
150°C										
100% Modulus	190	260	360	450	—	—	—	400	400	
인장강도(kg/cm ²)	20	28	35	40.4	47.5	31.6	38.7	33.4	35.1	
신 장 율(%)	140	140	130	120	90	100	100	120	140	
260°C										
100% Modulus	160	—	—	—	—	—	—	—	—	
인장강도(kg/cm ²)	14.1	17.6	22.9	24.6	35.1	21.1	24.6	22.9	22.9	
신 장 율(%)	120	100	100	100	80	60	60	80	90	
노화시험 260°C/10,										
경도변화(도)	4	4	3	4	3	7	6	7	3	
인장강도 변화율(%)	36	35	35	38	41	43	50	38	33	
신장율 변화율(%)	156	143	121	118	118	133	140	506	70	

^a Super Multiflex (Diamond Alkali Co.)

^b 100 Parts Silica (HiSil 233)과 20部 Silicone oil (LM-3)

2. Fluorosilicone 고무

이 고무도 fluorocarbon 고무처럼 配合時 많은 量의 充填劑를 使用못한다. 理由는 加黃後 引張強度의 低下를 이르기기 때문이다. 그러나 實際 應用面에서 볼 때 補強性 充填劑를 使用하면 引張強度와 引裂強度를 向上시킨다. 많이 利用되는 充填劑는 微細粉末인 Silica

인데 Cab-O-Sil MSt-7 (Cabo Co)와 같은 fume process 로 製造된 것이 補強效果가 第一종다고 하며 이 보다 조금 값이 싼 wet process 로 만들어진 quso(Philadelphia quartzCo), Santocel(Monsanto Co), Hi-Sil(PPG Ind.)등 도 많이 使用되고 있지만 補強性은 前者보다 떨어지는 便이다.

Red iron oxide (Mapico; 商品名)가 Silica 와 함께 사용되는데 이의 目的은 熱安定性を 주기 때문이다.

表 4는 Silica 補強劑로 master batch 한 Silastic LS-422 를 사용한 加黃物의 物理的 特性에 對하여 나타내었다. CB 이 補強劑로서 fluorosilicone 고무에 사용되지만 加黃途中 peroxide 가 防害를 하기 때문에 特別한 경우에 만 사용되는데 부득이 사용할려면 furnace type 인 中性 및 염기성을 띄우는 CB 이 적당하다.

非補強性 充填劑로는 규조토, 석면, Clay 및 탄산칼

슘과 같은 것이 利用되고 있지만 이의 目的은 다만 增量劑 및 價校低下의 目的으로 사용된다.

fluorosilicone 고무는 원래 부드럽기 때문에 연화제는 별도로 要求되지 않지만 多量의 充填劑를 配合할때는 사용한다. 연화제의 種類를 살펴보면 다른 고무와는 달리 탄화수소나 ester 류는 사용하지 않지만 poly(dimethylsiloxane) 및 微細 silica 로 masterbatch 한 Silastic S-2229 가 권장되고 있다. 가소효과 이외에도 이것이 Crepe-hardening 을 지연시키거나 없애 주기도 한다.

表4. Silastic LS-422 고무의 特性

충전제	비 중	경 도 (도)	인장강도 (kg/cm ²)	신장율 (%)	압축영구 줄음율(%)	수축율 (%)	내유시험 : No.3 oil, 550°C/77hr	
							경도변화 (도)	체적변화율 (%)
none	1.38	40	65	300	15	3.05	-9	3
Quso F-20(7部)	1.40	60	70.3	200	20	3.40	-9	5
Quso F-20(17部)	1.43	68	80.9	190	20	2.90	-6	4
Cab-O-Sil MS-7(7部)	1.41	56	80.9	300	20	2.80	-5	4
Cab-O-Sil MS-7(20部)	1.46	80	84.4	190	30	3.00	-9	4

配合條件 : 고무 : 100

충전제 : 上記의 量

Cadox TS-50 ; 1.

加黃條件 : 556°C/5min press,

150°C/24hr: oven cure

Crepe-hardening 이란 未加黃 fluorosilicone 配合고무가 저강중 딱딱해지는 현상을 말하는 것인데 이 이유는 重合體와 補強性 充填劑와의 相互 反應으로 인한 結果이다.

D. 配合工程

1. Fluorocarbon 고무

a. 貯藏安定性

온도와 습도가 粘度 및 加黃速度를 增加시키는 原因이 된다. 그러나 이와같은 原因을 감소시키는 方案으로 diamine 으로 加黃하는것 보다 aromatic polyphenol 류로 加黃하면 이 短點을 解決할 수 있다.

b. 로울러作業

Neoprene 과 같은 方法으로 冷 roll 에서 配合하며 raw Polymer 와 配合藥品은 함께 넣어 配合하는바 그 典型的인 配合順序는 다음과 같다.

1. 冷 roll 上에서 고무를 넣고 빠른 시간안에 作業한다.

2. 미리 配合된 配合藥品 全部를 빠른 時間에 加한다(scorch 를 이끄는 加黃劑는 나중에 넣는다).

3. 모든 配合藥品이 均一하게 配合되면 오른쪽에서 왼쪽으로 왼쪽에서 오른쪽으로 6회 칼질한다.

4. 配合 Sheet 를 뽑아내고 急히 冷却시킨다.

roll 上에서 딱딱하게 되는것을 避하기 爲하여 配合時 batch 온도를 될 수 있는한 낮추는 것이 좋은바 일반적

으로 105°C 以下로 하는것이 적당하다. Scorch 를 피하기 爲하여 配合도중 가끔 roll 에서 batch 를 옮겨놓는 것도 좋은 方法이며 이때에 Diak No.1 과 같은 加黃劑를 첨가하는것이 권장할만 하며 24hr. 후 다시 roll 作業을 하면 分散과 物理性質의을 높힐 수 있다.

c. Banbury 作業

다른 고무와 마찬가지로 이것도 Banbury mixer 로 配合할 수 있다. 다만 差異點은 配合時間은 짧게 mixer 의 溫度가 150~175°C 일때 batch 를 넣는다. 그 典型的인 配合作業 順序는 다음과 같다.

0 min 일때 polymer 를 loading 하고 1/2 min. 일때 미리 混合한 MgO 와 CB 를 加하며 2~2½ min 지난후 끄집어 낸다. 끄집어 낸 batch 를 roll 에서 sheet 로 만드는때 이때 amine 류 加黃劑를 加하는 것이 좋다.

Banbury 에서 加할때의 溫度는 70°C 以下일 때 加하는 것이 좋다.

d. 押出

大部分의 fluorocarbon 고무가 押出이 잘 된다(65°C 以下). Viton A-35 와 B-50 과 같은 低粘度性 고무가 高粘度類보다 押出이 잘 되며 Diak No.3 가 押出用 加黃劑로 利用되고 있는데 이와같은 理由는 Scorch 가 적고 配合途中 配合物에 가소성을 부여하기 때문이다.

e. 칼렌드 作業

冷 roll 을 使用하여 calender 作業을 할 수 있는데 一般的인 條件은 top roll 의 溫度가 50°C, 中央 roll 이

45°C 그리고 밀바닥 roll 은 차가웁게 해서 作業을 한다.

그러나 Viton E 60C 와 같은것을 Calendring 할때는 위의 온도보다 더 높히 할 수도 있는데 이것은 이 고무가 이 온도에서도 加黃作用이 잘 되며 安定하기 때문이다.

CB 으로 配合한 고무는 정상적으로 두께가 30~40 mil(1mil=1/1000 inch) 以上에서는 calender 作業을 못하는데 이것은 공기의 하단 때문이다.

f. molding 作業

이것도 compression, transfer 및 injection molding 등을 하지만 특히 注意하여야 할 事項은 收縮과 mold cavity 의 더러움이다. 收縮에 對해서는 아래와 같은 2가지 要因으로부터 기인한다.

1. mold 에서의 收縮은 고무와 金屬 mold 의 熱膨脹系數의 差異때문에 이리난다. 불소고무는 다른고무보다 收縮이 더 심하게 이리나는데 이와같은 이유는 配合時 充填劑를 많이 넣지 않기 때문이다. (충전제가 수축을 감소시키는 역할을 하는 이유는 고무보다 충전제의 熱膨脹系數가 적기 때문이다).

2. Oven 에서 後加黃時 습기의 분출로 인한 감소이다.

대략 말하자면 mold 上에서의 수축은 約 2% 정도이기 때문에 mold 를 만들 때 이의 차이를 감안하여 만드는 것은 당연하다.

불소고무는 mold cavity 로 부터 잘 떨어지지도 않는다. 특히 Diak No.3 와 같은 加黃劑를 사용한 製品에는 더욱 심하다.

transfer molding pressure 는 다음과 같은 여러가지 점도에서 사용되고 있다.

Mooney 점도	Transfer mold 의
MS at 121°C	壓力(kg/cm ²)
<35	70.3~105.4
35-65	140.6~210.9

injection molding 에서의 mold 온도는 175°C, injection 온도는 150°C 그리고 injection 壓力은 150kg/cm², 加黃 時間은 2½ min 으로 함이 正常的이다.

2. Fluorosilicone 고무

이것도 다른 불소와 같이 로울러에서나 Banbury mixer 로 配合한다. 로울러를 사용할때 scorch 를 避하기 爲 하여 peroxide 의 分解溫度 以下에서 配合하여야 하며 分散을 좋게 하기 爲하여 充填劑를 使用時 特別 注意를 要한다.

이것도 加黃하기 前 貯藏하면 徐徐히 굳어지는데 이와같은 理由는 polymer 와 Silica 의 相互反應 때문이지만 이것을 다시 milling 하면 부드러워지기 때문에 留意

할 필요는 없다.

VI. 加黃物의 物理的 特徵

A. Viton 고무와 Fluorel 고무

Viton 및 Fluorel 고무는 耐熱性, 耐藥品性, 耐오존성 및 耐불꽃성에 優秀하며 其他特性에 對해서는 다음과 같다.

1. 硬 度

Viton 및 Fluorel 加黃物의 경도는 一般的으로 70 程度이다. 그러나 配合調節으로써 50~95 까지 만들 수 있다 diamine 으로 加黃된 配合物은 높은 溫度에서는 떨어지지만 새로히 開發된 芳香族 polyphenol 로 加黃된것은 室溫에서나 200°C 에서도 그렇게 큰 變化가 없다.

2. Stress-Strain

Viton 과 Fluorel 의 引張強度는 141kg/cm² 以上이지만 온도에 따라 감소된다.

即 100°C 에서는 70.3kg/cm², 250°C 에서도 28kg/cm² 로 감소되며 伸張率은 그렇게 높지 않다. 어떤 加黃劑를 使用하면 400% 以上 될 수 있지만 一般的으로 200~250% 程度이다. 그러나 모듈러스로 다른 一般合成 고무와 比較해서 높은 경향이다.

3. Compression set

압축영구줄음율은 다른 고무보다 우수한 것이 特徵이며 다음과 같이 1967년부터 1971년까지 實驗中 優秀함을 알 수 있다.

年	고무種類	加黃劑	압축영구줄음율(%)
			ASTM D-395 Method B 200°C/70hr
1967	Viton A,B or Fluorel 2141	amine	50
1968	Viton D-80, Fluorel 2160	Dihydroxy	30
1969	Viton Z-60	Dihydroxy	25
1970	Viton E-60C	~	12
1971	Fluorel 2170	—	12

4. 耐熱性

불소고무는 200°C 에서 계속 사용하여도 別지장이 없으며 各 溫度範圍에서의 使用時間을 나타내면 다음과 같다.

許容時間(hr)	온도(°C)
>3000	230
1000	260
240	290
48	315

5. 耐溶劑性

불소고무는 aliphatic, aromatic 탄화수소, 염소화한 용제, 石油系 및 mineral acid 에 強하지만 ketone 류, ester 류 및 ether 류에는 swelling 이 잘 된다.

6. 耐寒性

Vinylidene fluoride/hexafluoropropylene 2 重合體인 Viton A, 및 Fluorel 의 유리전이온도(Tg)는 -20°C 程度이며 加黃物의 취화온도는 -40°C 이며 tetrafluoroethylene 을 함유하는 3 重共重合體의 Tg 는 約 0°C, 그리고 加黃體의 취화온도는 -44°C 이다.

7. 其他 性質

여러가지 性質을 나타내지만 다음과 같이 簡單히 기술하고자 한다.

耐오존성: 매우 優秀함

耐候性: 매우 優秀함. 12 年동안 미국 플로리다 屋外에 놓아두어도 아무런 變化가 없다고 함.

耐摩耗性: 優秀함

引裂強度: 優秀함

空氣透過性: Butyl 고무와 同一함.

電氣의 特性:

DC 抵抗: 1×10^{13} ohm-Cm

SIC: 15

Dielectric strength: 500 volts/mil

B. Kel-F 고무

50/50 mole% 인 vinylidene fluoride 와 chlorotrifluoroethylene 共重合體가 처음에는 불소고무의 役割을 많이 했다. 그 後 70 mole% 인 vinylidene fluoride, 即 Kel-F 3700 이 高 引張強度와 보다 낮은 溫度에서도 引張力이 좋고 보다 耐溶劑性이 좋은 것으로 開發되었다.

Kel-F 3700 의 物理的 特性을 表 5 에 나타냈으며 引張強度와 伸張率은 다른 불소고무보다 약간 높은 경향이 있고 硬度는 다른 vinylidene fluoride 共重合體보다 낮은 것이 特徵이다.

다시 말하면 Kel-F 고무는 Viton 또는 Fluorel 보다 耐熱性耐, 溶劑性 및 壓縮永久줄음率等에는 弱하지만 發煙질산과 같은 強酸化劑에서는 優秀함을 알 수 있다.

表 5. 불소고무의 特性

시험 항목	Viton A, Fluorel 2140	Viton B	E-60C, Fluorel 2170	Kel-F, Type 3700	Tecnoflon SL, SH	Silastic LS	ECD-006 perfluoroelastomer	Carboxy nitroso elastomer	Triazine lastomer
100% Modulus	49.2	38.7	56.2		70.3		49.2		
인장강도(kg/cm ²)	176	162	176	190	176	84.4	176	113	106
신장율(%)	200	240	190	400	160	300	230	350	500
경도(도)	75	75	77	65	75	55	75	70	70
인장강도(kg/cm ²) 200°C	28.1	28.1	28.1			35.1	26.4		
취화온도(°C)	-40	-44	-40	-64	-40	-66	-39	-40	
압축영구줄음율(%)									
온도(°C)	200	200	200	150	200	200	200	70	260
시간(hr)	70	70	70	70	70	70	70	22	72
% Set	48	45	12	35	22	60	34	28	20
내유시험: 체적변화율(%) (상온/158hr)									
ASTM Ref. fuel A	0	0	0	2	3	15			
" B	1	1	1	16		28	<1	2	
" C	4	3	4						
Benzene	22	12	22	55	32	23	3		
Toluene	8	6	8	50	25	22	<1		
Ethylacetate	280	250	280				3		
Butylacetate	200	190	200			160			
CCl ₄	1	1	1	30	8	20	4		
acetone	200	175	200			180	2		
THF	200	190	200				<1		
Methanol	40	40	40				<1		

C. Tecnoflon

Tecnolon 은 vinylidene fluoride/1-hydropentafluoropro-

pylene, 共重合體 또는 이 共重合體에 tetrafluoroethylene 이 含有한 3 共重合體로 되어있는 商品名으로 表

5에서 볼 수 있는 것과 같이 vinylidene fluoride/hexafluoropropylene 共重合體와는 다른 特性을 나타내며 불소함량이 적은 關係로 耐熱性, 耐溶劑性等に 弱하다.

D. Silastic-LS

Poly(dimethylsiloxane)을 主軸으로하는 fluorosilicone 고무는 다른고무에 비해 溫度의 影響을 그렇게 받지 않는다.

室溫에서 fluorocarbon 고무와 比較하면 fluorocarbon 고무보다 硬度, modulus 그리고 引張強度가 낮지만 100~150°C와 같은 높은 溫度에서의 fluorosilicone 고무는 引張強度가 優秀할뿐만 아니라 低溫에서도 優秀하여 취화온도가 -60°C 以下이다.

熱安定성은 230°C 以上이며 壓縮永久줄음률과 耐溶劑性도 다른 고무보다 優秀하다.

E. ECD-006 Perfluoro elastomer

ECD-006 Perfluoroelastomer 는 다른 고무로써 使用할 수 없는 高溫 및 化學藥品裝置等に 使用한다. 이와같은 熱安定性 耐化學의 特性 即 藥品, 溶劑 및 耐酸化性等이 좋은 原因은 다른 고무와는 달리 perfluorination 되어있기 때문이다.

다시 말하면 elastomer 의 構造面에서 考察하면 Viton 과 類似하게 (Viton 은 完全히 代置되어있지 않음) C-H 結合 代身 C-F 로 代置되어 있어 Viton 보다 더욱 優秀하여 使用溫度는 260°C 以上이다.

ECD-006 Perfluoro elastomer 를 Viton 과 比較해보면 Viton 보다 引張強度, 伸張率, 硬度 및 모듈러스 등이 좋다. 特히 260°C 에서 200 日 使用해도 異狀이 없으며 235°C 에서 6000hr. 以上 露出시켜도 物理的 特性에는 別 影響을 미치지 않는다.

耐空氣透過性, 耐化學藥品의 gas 透過성은 Teflon(tetrafluoroethylene)과 같은 役割을 하며 未加黃物이라도 極性溶媒 即 ketone 類, ether 類 그리고 ester 類, 強酸염기 및 強酸化還元劑에서도 別 影響을 미치지 않는다.

壓縮永久줄음률은 260°C 에서 70hr 후 40% 이며 더욱더 興味있는것은 200~260°C 에서 時間을 조금 더 延長시킨 條件에서도 다른것은 100% 이지만 이것은 60% 以下이다.

F. Carboxynitroso 고무

이 고무는 4-nitrosotetrafluorbutyric acid 로 加黃하며 chromium triacetate 가 加黃促進劑로 使用되며 補強劑는 silica 類를 使用한다. 이 고무의 特性은 耐오존성과 耐寒性이며 -40°C 以下에서도 使用할 수 있으며 耐侯

性도 매우 優秀하며 難燃性도 매우 優秀하여 多量의 酸素存在下에도 차지 않는다.

G. Triazine 고무

熱安定성은 加黃體보다 未加黃物이 좋다. 한 報告¹⁸⁾에 依하면 470°C 에서 8 時間, 315°C 에서 72 時間, 그리고 260°C 에서 22 日 지속한다고 한다. 引張強度를 좋게 하기 爲하여 充填劑는 必要하지만 耐熱성이 低下된다.

微粉末 silica 類는 이와같은 短點을 補安하지만 引張強度는 約 113kg/cm², 伸張率은 65% 이자. 그리고 溫度를 올려 引張強度를 檢討하면 다른 fluorocarbon 고무보다 좋다.

壓縮永久줄음률은 매우 좋아 260°C 에서 70 時間後의 結果는 20% 이다. 그러나 補強性 充填劑를 넣으면 이의 값은 低下된다.

V. 産業的인 應用

Viton, Fluorel, Tecnoflon 그리고 Silastic-LS 와 같은 fluorocarbon 및 fluorosilicone 고무는 다른 고무類와 마찬가지로 使用할 수 있다. 即 mold, 押出, Calender, 그리고 coating 劑 또는 sponge 等に 使用되며 latex 에도 應用된다.

불소고무가 第一 많이 消費되는 部分은 mold 製品에 利用되는데 주로 O-ring, gasket, shaft seal 에 利用된다. 外國에서는 航空機産業에 消耗가 多量이며 自動車工業은 이의 뒤를 쫓고 있다. 航空機中 消費部分은 O-ring, 燃料, 엔진 등의 lubricating system 에 사용되며 自動車에서는 crank shaft, pinion seal, carburetor 의 check valve 및 valve tip, diaphragm 및 shock absorber seal 等に 쓰인다.

一般工場에서는 送油用 및 耐化學藥品用 호오스 그리고 roll 等 多樣하게 쓰이며 化學工場에서는 autoclave, oven 用, seal 및 O-ring 等 擴範圍하게 利用되고 있다.

특히 요즘 크게 臺頭되고있는 空室問題를 解決하기 爲하여 이의 使用頻도가 增加되고 있는데 이와같은 理由는 上記와 같은 長點을 想起하면 理解될 줄 믿는다.

參考文獻

1. R.J. Plunkett, (to E.I. du Pont de Nemours and Co), U.S. 2,230,654(1941)
2. M.E. Conroy and Coworkers, *Rubber age*, 76, 543 (1955).
3. C.B. Griffis and J. C. Montermoso, *Rubber age*,

- 77, 559(1955)
4. W.W. Jackson and D. Hale, *Rubber age*, 77, 865 (1955)
 5. R.E. Headrick, WADC Tech. Report, p.55(1955)
 6. O.R. Pierce and Y.K. Kim, *Rubber Chem. Technol.*, 44, 1350(1971)
 7. O.R. Pierce and Y.K. Kim, *J. Elastoplast.*, 3, 82(1971)
 8. Dow Corning Corp. Bulletin 09-242(1968)
 9. D.B. Pattison, (to E.I. du Pont de Nemours and Co.), U.S., 3, 467, 638(1969)
 10. E.K. Gladding and R. Sullivan, (to E.I. du Pont de Nemours and Co.), U.S., 3, 580, 889(1971)
 11. Joseph Green, "Nitroso polymers" Kirk-Othmer, *Encycl. Polymer Sci. Technol.*, 9, Wiley-Interscience (1968)
 12. C.B. Griffis and M.C. Henry, *Rubber Chem. Technol.*, 39, 481(1966)
 13. M.C. Henry, C.B. Griffic, and E.C. Stump, *Fluorine Chem. Rev.* 1, 1(1967)
 14. L.J. Fetters, "Fluoropolymers", High polymers, vol. XXV, L.A. Wall, Ed., Wiley-Interscience (1972)
 15. H.C. Brown, *J. Polymer Sci.*, 44, 9(1960)
 16. W.L. Reilly and H.C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 6032(1956)
 17. W.L. Reilly and H.C. Brown, *J. Org. Chem.*, 22, 698(1957)
 18. T.L. Graham, *Rubber age*, 101, 43(1969)
 19. D.M. Marquis, (to E.I. du Pont de Nemours and Co.), U.S., 3, 097, 326 (1963)
 20. "Fluoropolymers", High polymers. Vol. XXV, L. A. Wall, Ed., Wiley-Interscience (1972)
 21. K.L. Paciorek, B.A. Merkl, and C.T. Lenk, *J. Org. Chem.*, 27, 266(1962)
 22. D.C. Thompson and A.L. Barney, *Kirk-Othmer Encycl. Polymer Sci. Technol.* 14, 611, Wiley-Interscience, (1971)
 23. E.L. Yuan, (to E.I. du Pont de Nemours and Co.), U.S., 3, 025, 183(1962)
 24. J.F. Smith and G.T. Perkins, *Proc. Int. Rubber Conf. Preprints Pap.*, 575(1959)