

에틸렌-아크릴고무의 특성

Ethylene-acrylic elastomers

崔 俊 鐵*

紹 介

本 技 術 資 料 은 1975 年 10 月 美 國 New Orleans 에 서 108 次 Meeting of the A.C.S. Rubber Division 에 서 duPont 에 勤 務 하 는 J. F. Hagman, R.E. Fuller, W.K' Witsiepe 그 리 고 K.N. Greene 諸 氏 가 發 表 한 "Ethylene-Acrylic elastomers" 를 간 추 러 紹 介 한 것 이 다.

이 에 依 하 면 에틸렌과 메틸 아크릴레이트 그 리 고 架 橋 에 直 接 參 與 하 는 카복실기로 共 重 合 된 이 彈 性 體 는 Chlorosulfonated Polyethylene 고 무 의 使 用 限 界 以 上 인 高 溫 에 서 와 실리콘고무사이에서 耐 熱 및 耐 油 性 이 優 秀 하 며 低 溫 特 性 도 優 秀 한 彈 性 體 이 다.

自 動 車 用 部 品 에 利 用 되 는 彈 性 體 로 서 이 의 活 用 度 는 이 고 무 의 固 有 한 特 性 다 시 말 하면 耐 熱 그 리 고 耐 油 性 을 基 本 으 로 하 는 ASTM D-2000 規 格 에 基 礎 를 두 고 있 다. (Table 1 參 考)

그 러 나 지 금 까 지 도 Chlorosulfonated Polyethylene 과 실리콘고무 中 間 層 의 고 무 로 서 耐 油 性 을 維 持 하 면 서 耐 熱 性 에 滿 足 을 주 는 彈 性 體 는 制 限 되 어 왔 다.

그 러 므 로 ASTM 規 格 內 에 "E" 形 彈 性 體 (175°C/347°F) 는 本 規 格 에 空 白 狀 態 였 으 므 로 이 새 로 운 ethylene-Acrylic 고 무 가 이 規 格 에 適 合 한 彈 性 體 이 며 이 것 을 다 시 區 分 할 것 같 으 면 다 음 과 같 은 EE, EF 그 리 고 EG 型 으 로 分 離 할 수 있 다.

이 와 같 은 彈 性 體 가 ASTM 規 格 中 "E" 型 에 應 用 될 수 있 는 理 由 중 의 하 나 는 175°C 에 서 耐 熱 效 果 를 줄 뿐 단 아 니 라 充 填 量 에 따 라 ASTM #3 기 림 으 로 耐 油 試

驗 結 果 體 積 變 化 가 40~80% 範 圍 이 기 때 문 이 다.

ethylene-acrylic 고 무 의 또 다 른 長 點 은 耐 老 性 도 卓 越 할 뿐 단 아 니 라 機 械 的 또는 低 溫 에 서 도 強 한 彈 性 體 이 기 때 문 이 다.

처 음 으 로 商 品 化 된 ethylene-acrylic 고 무 의 組 成 을 볼 것 같 으 면 초 로 ethylene 과 methylacrylate 와 架 橋 에 參 與 하 는 carboxylic 기 가 含 유 한 共 重 合 體 이 며 (Fig.1 參 考) 이 彈 性 體 는 raw polymer 로 써 가 아 니 라 Table II 에 서 와 같 이 適 當 量 의 充 填 劑 로 masterbatch 되 여 있 다

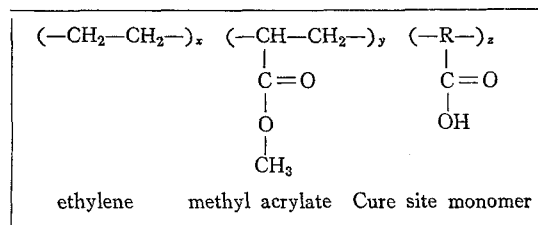


Fig. 1 Ethylene-Acrylic elastomer

한 가 지 例 로 B-124 masterbatch 고 무 는 카아본블랙 으 로 充 填 된 것 으 로 이 중 20 部 가 SRF, 4 部 가 安 定 劑 및 配 合 助 劑 로 配 合 되 여 있 으 며 이 의 比 重 은 1.12 이 다.

그 리 고 N-123 masterbatch 고 무 는 非 黑 色 으 로 藥 物 性 充 填 劑 로 充 填 된 것 으 로 이 의 組 成 은 고 무 100 에 對 하 여 23 部 의 配 合 劑 로 構 成 되 여 있 으 며 比 重 은 1.08 이 다.

上 記 와 같 은 彈 性 體 의 무 우 니 粘 度 는 相 對 的 으 로 낮 아 ML₁₊₄, 100°C 에 서 B-124 는 20 그 리 고 N-123 는

* 韓 國 科 學 技 術 研 究 所

Table 1. ASTM D-2000 material designation

Temperature		Type and Class	Examples
°C	°F		
70	158	AA-AK	SBR-Polysulfide
100	212	BA-BC-BE-BF-BG-BK	
125	257	CA-CE-CH	Chlorosulfonated Polyethylene
150	302	DF-DH	silicone
175	347		
200	392	FC-FE-FK	
225	437	GE	Fluoroelastomers
250	482	HK	

30이라는 낮은 값을 나타낸다.

이와같은點으로 보아 무우나 粘度가 높은 고무와 配合할 時라도 別支障없이 混合할 수 있다.

加黃物의 物理的 特性

ethylene-acrylic 고무의 加黃物은 다음과 같은 여러가지 長點을 가지고 있다.

첫째 이 고무는 一般고무와는 달리 固有한 耐熱性뿐만 아니라 耐溶液性 耐寒性에도 優秀하며 이의 構造로 보아 豫測할 수 있는것과 같이 耐오존性에도 卓越한 效果를 나타내는 것이 特徵이다.

다시 말하면 高價인 불소고무와 실리콘고무 이 外의 彈性體말고는 이 고무가 耐熱性에 相當히 강한 것이다

Table III은 高溫에서 연속적으로 老化시켰을 때 ethylene acrylic 고무의 物性變化 即 使用限界에 關하여 나타내었다.

一般적으로 耐熱性 고무가 나타내는 性質과 마찬가지로 이 ethylene-acrylic 고무도 高溫에서 別다른 影響을 미치지 않지만 硬度和 모듈러스는 增加하며 伸張率

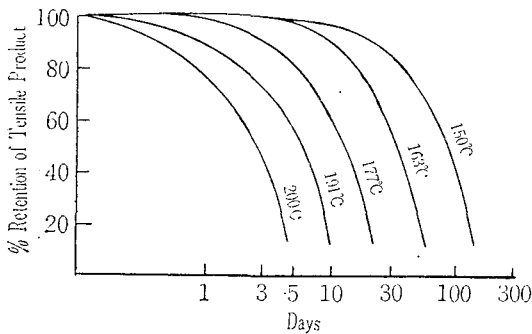


Fig. 2 Ethylene-acrylic elastomer strength retention after heat aging

Table II Ethylene-acrylic elastomer masterbatch

use	B-124	N-123
Polymer	Black Compounds 100parts	non-black Compounds 100parts
additives(reinforcing agents, stabilyer and processing aids)	24 parts	23parts
Filler, type	N-774 black	fumed colloidal silica
specific grauity	1.12	1.08
Mooney viscosity		
ML ₁₊₄ at 100°C	20	30

Table III. Heat resistance of Ethylene-acrylic elastomers

Continuous dry air onen exposure	
Approximate useful life (Functional elastomeric properties)	121°C에서 15個月 以內 149°C에서 6個月 177°C에서 4週 191°C에서 10日 204°C에서 5日

은 減少되어 結局 절손이 된다.

Fig. 2에서는 150°C와 200°C 사이에서 連續 老化시킨 後 引張特性(tensile & Elongation at break)의 變化率에 對하여 나타내었다.

Fig.3에서는 이 ethylene-acrylic 고무가 NBR은 勿論 Chlorosulfonated Polyethylene 보다 耐熱性이 優秀함을 나타내었으며 引張特性이 10%로 維持될 때까지 150°C에서 約 6個月 老化시켰어도 物理的 特性을 保持할 수 있음을 알 수 있다.

그러나 이와같은 條件下에서 Chlorosulfonated Polyethylene은 約 2週後에 절손이 일어나며 nitrile 고무는 단지 3日동안만 高溫에서 견딜 수 있음을 보여준다.

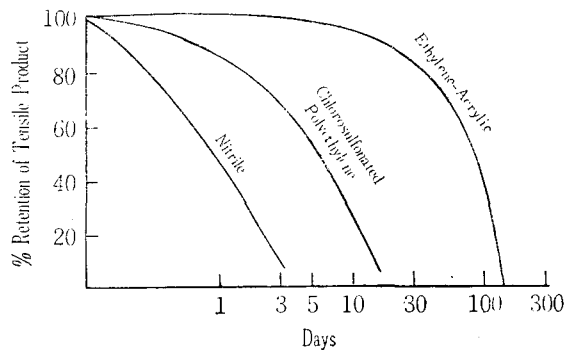


Fig. 3 Strength retention after aging at 150°C

Table IV는 ethylene-acrylic 彈性體 중 카아본 블랙으로 充填되어 있는 B-124 masterbatch에 對한 諸般性質에 關하여 나타낸 것으로 B-124에 다시 35부의 SRF를 添加하여 配合하고 加黃은 MDA(methylene dianiline)와 DPE(diphenyl guanidine)를 混合하여 加黃하였다.

이 結果에 依하면 stress/strain 과 引裂強度는 매우 단단하며 177°C에서 7日間 또는 200°C에서 3日間 連續促進老化하더라도 加黃物의 物理的 特性과 彈性體의 性質은 保持하고 있다.

耐油試驗中 體積變化率は 다른 耐油性 고무 例로 polychloroprene, 저 acrylonitrile NBR 그리고 Chlorosulfonated Polyethylene 과 類似하게, ASTM #3 기름으로 150°C에서 70時間 連續 浸漬시키면 55%의 體積增加를 가져오며 프레스로 加黃한 試料의 耐壓縮줄음을 매우 좋았다.龜裂과 Cut growth에 對한 性質은 促進劑에 따라 左右되며 動的 性質에 對하여서는 뒤에 나오는 "加黃系"에서 論하기로 한다.

ethylene-acrylic 고무의 低溫特性은 Clash-Berg 수치로 -27°C이며 脆化溫度도 -48°C이다. 다음 事項에서 알겠지만 低溫特性은 可塑劑의 添加로써 이의 特性을 向上시킬 수 있다.

ethylene-acrylic 彈性體는 構造로 보아 完全히 飽和炭化水素로 되어있기 때문에 耐오존試驗中 오존濃度を 100 ppm 下에 維持시켜도 어떠한 龜裂이 생기지 않는다 이 밖에도 다른 特性 即 耐侯性, 햇빛, 耐水 그리고 耐酸化劑에서 強하며 미국 Florida에서 2年동안 屋外 暴露試驗에서도 加黃特性 및 外型에 別損傷을 주지 않았다.

Table IV에 수록되어 있는 性質 이외에도 B-124配合物은 金屬, fiber 그리고 다른 고무와의 接着에서도 매우 좋았다. 그러나 耐불꽃성은 그렇게 좋지 않으므로 耐불꽃성이 要求되는 製品에는 flame retardant 를 加하여 使用하면 效果를 얻을 수 있다.

Table V에서는 ethylene-acrylic 고무를 여러가지 기름에 浸漬시킨 후 이에 따른 體積變化에 關하여 나타낸 것이다.

이 表에 依하면 ASTM 기름과 芳香族 기름에 對한 膨潤은 polychloroprene 과 거의 類似하며 여기서의 사용온도는 보다 높은 狀態下에서 浸지하였다.

耐水性과 弱酸 및 弱鹽基性에서도 滿足한 結果를 나타내었지만 ester 류, ketone 類 그리고 高度의 芳香族 溶液에서의 試驗結果는 좋지 않는 것으로 나타났다.

Table V에서는 ASTM #1 기름과 ASTM #3 기름을 使用하여 150°C에서 70時間 浸漬한 다음 이들의 物理的 特性에 關하여 나타낸 것이다.

上記 溶液에 침지한 결과 모듈러스와 引張強度의 變化는 극히 좋은 加黃體임을 알 수 있다.

Table IV. Basic physical properties-Black Compound

Basic compound	
B-124 mosterbatch	124
N-774(SRF)C.B.	35
Methylene dianiline	1.25
Diphenylguanidine	4
physical properties	
加黃條件	老化前 老化試驗
177°C, 20분	177°C, 168hr, 200°C, 72hr
100% 모듈러스(kg/cm ²)	30 54 44
引張強度(kg/cm ²)	142 169 130
伸張率(%)	440 240 220
硬度(쇼아A)	63 66 70
引裂強度, DieC(kg/cm)	36
耐油試驗, 體積變化率(%)55	
ASTM #3 oil, 150°C, 70hr	
壓縮줄음을(B형), 150°C, 70hr(%)	
press cure; 177°C, 30 35	
post cure; 177°C, 4hr 14	
DeMattia Flex Cut growth	
Flexes to 0.5" growth 160,000	
耐寒試驗	
Clash-Berg Stiffness, -27°C	
T-10,000	
취화온도 -48°C	
耐오존試驗 -1/2" strips at 20% strain	
오존濃度: 100ppm	
7days at 38°C 겉손없음	

Table V Resistance to oils, solvents, and Chemicals

Basic Compound			
B-124 mesterbatch			124
N-774(SRF) Carbon black			35
Methylene dianiline			1.25
Diphenylguanidine			4
浸漬溶液	溫度(°C)	時間(hr)	體積變化率(%)
ASTM #1 oil	177	72	3.5
ASTM #2 oil	177	72	23
ASTM #3 oil	177	72	53
ASTM Ref. Fuel B	24	168	73
Water	100	168	3.3
Ethylene glycol	100	168	3.5
50/50 water/ethylene glycol	100	168	4.0

Sodium hydroxide(20%)	24	168	4.5
Sulfuric acid(20%)	24	168	0.3
sulfuric acid(Conc.)	24	168	300
Dibutyl phthalate	24	168	189
methyl isobutyl ketone	24	168	244
Wagner Brake flind	121	168	166
EP Axle Lube	150	168	16
automatic transmission fluid	150	168	16
Power Steering fluid	163	72	21
加黃條件: 177°C, 20분 프레스 加黃			

Table VI Effects of fluid immersion on vulcanizates properties

Basic Compound			
B-124 masterbatch	124		
N-774(SRF) Carbon black	35		
methylene dianiline	1.25		
Diphenylguanidine	4		
物理的 特性			
200% 모듈러스(kg/cm ²)	56		
引張強度(kg/cm ²)	137		
伸張率(%)	450		
硬度(쇼아 A)	64		
耐油試驗(150°C에서 70時間)			
	ASTM #1	ASTM #3	automatic transmission fluid
200% 모듈러스(kg/cm ²)	83	67	58
引張強度(kg/cm ²)	137	93	139
伸張率(%)	330	280	465
硬度(쇼아 A)	62	40	52
體積變化率(%)	3.0	48	17
加黃條件, 7°C에서 20분			

配合上的 條件

ethylene-acrylic 고무의 配合上的 問題는 까다롭지 않아 흔히 사용하고 있는 로울러나 Banbury 混合機로 사용할 수 있으며 N-123 나 B-124 masterbatch 두가지 다 break down 할 必要가 없다.

配合時間도 NBR 配合과 같이 長時間 要하지 않고 짧은 時間에 할 수 있는데 이와같은 理由도 粘度가 낮을 뿐 아니라 分散이 잘 되기 때문이며 nerve 가 적어 配合作業中 安定性을 주며 스크오치가 생기지 않아 저장중 安定하게 保管할 수 있다.

open mill에서 配合할 경우 로울러는 polychloroprene 配合과 같이 冷로울러에서 配合하여야 하며 配合藥品은 band가 始作되자마자 곧 넣어야 한다.

內容物의 溫度는 methylene dianiline(mp 92°C) 加黃劑가 녹아서 分散이 充分히 잘 되게 注意를 要한다.

Banbury 로 配合할 경우 連續的으로 配合藥品을 넣거나 upside-down 方法으로 混合할 수 있다.

Barbury 混合機의 條件은 로오터와 配合室內에 찬물로 充分히 순환시키면서 느린 速度로 行하여야 하며 可能한 dump 溫度는 100°C 以下로 維持하여야 한다. 그렇지 않고 dump 溫度가 높으면 로오터에 붙게 되며 可塑劑가 含有된 製品에는 더욱 甚하다. 이럴 경우에는 주저없이 곧 쓸어 내버려야 한다.

Barbury 로 長時間 攪拌하면 分散에는 影響이 없지만 配合物을 相當히 부드럽게 해 준다.

配合기름의 添加

고무가 金型이나 칼렌더 로울러에서 離型되게 하기 爲하여 可塑劑와 함께 기름을 加할 경우에는 Table VII (시료 B)에서와 같이 사슬이 긴 一次 아민類를 使用하면 이의 效果는 좋다. 그러나 過量의 아민류를 使用하면 MDA/DPG 加黃系에 對한 加黃作用에 지연역활을 하기도 하지만 지연작용을 하는 hexamethylene diamine carbamate 와 같은 加黃劑와 함께 使用하면 別 問題가 아니다.

시료 C에서와 같이 가황이 늦은 경우에는 少量의 amine 과 多量의 스테아르 酸과 混合하여 使用하면 金型에서부터 離型이 잘 될 뿐만 아니라 모듈러스와 壓縮률도 變함없이 作業할 수 있다.

配合作業時 留意事項은 配合途中 아연, 마그네슘, 또는 칼슘과의 酸化物들과의 混合됨을 避하는 것이 매우 重要하다. 왜냐하면 萬若 上記와 같은 金屬酸化物이 存在하면 고무중의 加黃即架橋役割을 하는 Carboxyl 基와 이온성 架橋結合(ionic cross-link)이 發生되어 製品에 nerve 를 주며 스크오치 現象도 나타난다.

Table VIII에서는 上記 金屬酸化物이 加黃에 미치는 影響을 나타낸 것이다.

이 表에 依하면 金屬酸化物은 加黃作用에 지연효과를 줄 뿐만 아니라 耐熱效果도 減少시키는 것을 알 수 있으며 특히 diamine으로 加黃한 고무에서는 이의 影響이 더욱더 크다.

그러므로 ethylene-acrylic 고무와, 金屬酸化物로 配合된 고무, 또는 酸을 잡아당기는(acid acceptor) 고무와의 混合은 마땅히 避하는 것이 當然하다.

壓出, 칼렌더 그리고 金型作業

壓出作業에 있어 카아본블랙으로 充填된 B-124 고무나 鐵物性 充填劑로 充填된 N-123 고무 두가지다 빠른 速度에서 壓出作業이 容易하며 die 膨脹도 적은 것이 特

色이다.

고무 호오스의 바깥고무 作業時나 wire jacket 으로 壓出할 경우에도 고무의 흐름이 좋아 壓出作業의 滿足한 效果를 준다.

고무를 feed bag 에 넣기前 製品을 加熱하지 않고 攪拌狀態에서 넣어야 하며 die 의 溫度는 約 65°C 로 維持하며 barrel 을 차게 하면 安정한 作業을 할 수 있다. 粘度가 낮거나 可塑劑가 多量들어 있는 製品을 壓出할 경우에는 離型劑를 加하여 離型이 잘되게 하며 壓出機의 內部를 清潔히 하여야만 金屬 表面에 붙지 않는다

칼렌더作業時 로올러 溫度를 차게 하거나 약간 따뜻하게 하면 어떠한 障害도 없이 作業을 할 수 있으며 nerve가 적기 때문에 시이트作業이 順調로우며 fatty amine/stearic acid와 같은 離型劑를 使用하면 칼렌더 表面에 달라붙는 것을 防止할 수 있다.

金型作業에 있어서 壓縮, 離型, 그리고 射出作業 모두 다 作業할 수 있으며 金型的 溫度는 177~200°C 로 維持하여야 한다.

加黃速度와 配合上의 安全問題는 適當한 加黃系로 調節할 수 있으며 이 問題는 다음 項에서 論하기로 하자.

金型에서 製品이 잘 離型되게 하기 爲하여는 金型表面을 깨끗히 하며 실리콘기름과 같은 離型劑로 金型表面에 霧霧하여야 한다.

2次 아민으로 加黃한 製品은 金型에서 쉽게 離型되지만 peroxide 로 加黃된 것이나 鑛物性 充填劑로 充填된 配合物은 離型되기가 容易하지 못하다.

그러나 特殊한 離型劑 即 Frekate 33(Frektoe Corp.) 과 non-Stickenstoffe(Contour Chem. Co)와 같은 離型劑를 使用하면 上記와 같은 難點을 解決할 수 있다.

Table VII Effects of mill release agents on processing and properties

Basic compound			
B-124 masterbatch	124		
N-550(FEF) Carbon black	50		
Polyester plasticjer	10		
Diocetyl sebacate	10		
methylene dianidine	1.25		
Diphenylguanidine	4		
	A	B	C
Fatty primary amine	—	2	0.5
stearic acid	—	—	2
Maximum mill temperature			
for good release	45°C	70°C	90°C
ODR Cure at 177°C			
cure state(maximum value, in/lbs)	33	19	31

physical properties

200% 모듈러스(kg/cm ²)	70	42	67
引張強度(kg/cm ²)	130	109	121
伸張率(%)	420	540	390
硬度(쇼아 A)(도)	58	54	57
加黃條件: 177°C, 20			
Compression set(B형) 150°C, 70hr(%)			
press cure; 177°C, 30분	49	70	56
Post cure; 177°C, 4hr	21	32	24

Table VIII Effects of metal oxides

Basic Compound				
B-124 masterbatch	124			
N-774(SRF) Carbon black	35			
methylene dianiline	1.25			
Diphenyl guanidine	4			
Zinc oxide none	0.1	0.5	1.0	
ODR Cure at 177°C				
2point rise(min)	4	4	4.5	7.5
Tc-90(min)	19	19	20	26
10 min. value(In/lbs)	27	26	14	4
30min. value(In/lbs)	48	45	26	6
physical properties				
CompuSSION set(B형)(%)				
150°C, 70hr	31	35	66	100
even aged, (177°C, 168hr)				
引張強度(kg/cm ²)	142	135	162	162
伸張率(%)	220	205	155	125
硬度(쇼아A)	71	71	77	81
加黃條件, 177°C, 30분				

加黃系의 選擇

ethylene-acrylic 고무의 加黃系는 主로 1次 아민類와 peroxide 를 使用하여 加黃한다. 2次 아민類는 카아본 블랙으로 充填되어 있는 B-124 나 鑛物性 充填劑로 充填되어 있는 N-123 두가지 다 使用할 수 있지만 peroxide로 加黃할 경우 N-123 고무에만 使用하는 것이 좋다.

Table IX는 4,4'-methylene dianiline(MDA)을 基本으로 3종류의 加黃系에 對한 物理的 特性을 나타낸 것이다.

이 表에 依하면 壓縮줄임율, 모듈러스, 引裂強度 그리고 屈曲性 등과 같은 物理的 特性들이 適當한 加黃系의 選擇으로 最大의 效果를 나타낼 수 있음을 볼 수 있다.

MDA 自身은 고무중 carboxylic cure 쪽과 친척히 反應하기 때문에 現場에서 實際的으로 加黃할려면 guanidine 系 促進劑와 함께 使用하여야 加黃速度가 빨라지며 또한 diphenyl guanidine, diorthotoluene guanidine 그리고 tetramethyl guanidine 과 같은 促進劑를 MDA와 병행해서 使用하여도 좋은 結果를 얻는다. 또한 上記 3 가지 促進劑 모두 作業上의 安定性 그리고 貯藏中의 어떠한 障害도 미치지 않고 長期間 使用할 수 있다.

Table K methylene dianiline acceleration systems

Basic compound				
B-124 masterbatch		124		
N-774(SRF) Carbon black		35		
Cure system	A	B	C	
	(low set)	(high flex)	(high modulus)	
methylene dianiline	1.25	0.75	1.5	
Diphenylguanidine	4	2.5	—	
Tetramethyl guanidine	—	—	0.5	
Solicylic acid	—	—	0.75	
Mooney Scorch at 120°C, Small roter				
minimum value	14	12	13	
10 point rise(분)	26	28	30	
Stock aged 2 weeks at 38°C				
minimum value	18	15	17	
10 point rise	22	25	30	
物理的 特性				
Original				
100%모듈러스(kg/cm ²)	28	25	47	
引張強度(kg/cm ²)	144	140	176	
伸張率(%)	450	550	270	
硬度(쇼아A)(도)	63	62	71	
Oven aged 168hr at 177°C				
100%모듈러스(kg/cm ²)	46	30	53	
引張強度(kg/cm ²)	163	127	141	
伸張率(%)	250	350	210	
硬度(쇼아A)	68	66	75	
引裂強度(kg/cm)	36	41	27	
Demattia flex cut growth				
Flexes to 0.5" growth 160,000 1,000,000+ 100,000				
Compression set (B형)(150°C, 70hr)(%)				
press cure	34	40	64	
post cure; 177°C 4hr	14	19	28	
加黃條件: 177°C, 20분				

Table K 가운데 Curing system A의 값은 一般的인 目的으로 使用되는 一般고무에 屬하는 것으로 特別 壓縮줄음율이 優秀하며

system B는 動的 目的用으로 引裂強度와 耐屈曲에 最大의 效果를 發揮한다. 또한 加黃劑를 減少시켜도 높은 伸張率과 낮은 모듈러스를 維持한다.

그러나 System C에서는 높은 모듈러스와 硬度가 높으며 引裂強度, 壓縮줄음율 그리고 耐屈曲性等이 低下된다.

앞에서와 같이 살리실 酸을 使用하면 配合作業도 安定하지만 177°C에서 單時間 加黃되면서 壓縮줄음율이 다른 두가지(System A와 B)보다 越等히 優秀하다.

加黃速度에 미치는 加黃劑

Table X에서와 같이 hexamethylene diamine carbamate 와 DPG를 適當量 調節하여 加黃시키면 빠른 時間에 加黃이 되므로 可塑劑가 많이 含有된 配合物 다시말하면 加黃時間이 느린 配合物에 이것을 使用하면 보다 빠르게 加黃시킬 수 있다.

MDA를 加黃劑로 한 配合物은 非現實的으로 加黃時間이 길지만 hexamethylene diamine carbamate를 加黃劑로한 配合物은 매우 빨라 射出機에서 190°C에서 2분만에 加黃이 되며 物理的 特性도 매우 좋다.

이 表에서 알 수 있는 다른 한가지는 카아본 블랙 및 鑛物性 充填劑 두가지 다 빠르게 加黃할 수 있음을 보여주고 있다.

어떤 特殊한 用途로 peroxide 加黃劑를 카아본 블랙으로 充填된 ethylene-acrylic 고무에 使用할 수 있지만 diamine으로 加黃된 製品보다 物理的 特性이 보다 낮으며 또한 150°C 이상에서의 耐熱性 性質은 떨어진다. 그러므로 peroxide系 加黃劑는 鑛物性 充填劑로 配合된 고무에 適合하므로 wire jacket과 같은 빠른 CV 加黃條件에 알맞다.

Table XI N-123 고무를 利用하여 높은 溫度에서 wire jacket 配合物의 特性에 對하여 나타낸 것으로 이에 依하면 壓出作業이 安定하며 壓出速度도 빠르며 連속 加黃作業을 225 psi에서 60초 以內에 加黃할 수 있음을 보여 주고 있다.

鑛物性 充填劑로 充填된 고무는 耐熱性 效果를 低下시키지않고 peroxide로 加黃하며 電氣的 特性도 優秀하므로 低壓用 insulation이나 高壓用 jacket 모두다 應用될 수 있다.

Table X Fast curing system for plasticized compounds

	A	B	C	D
B-124 masterbatch	124	124		
N-123 masterbatch	—	—	123	123
Hindered phenolic antioxd.	—	—	2	2

Fumed Colloidal Silica	—	—	10	10
Ppted. Calcium Carbonate	—	—	15	15
V. Fine part Ground whiting	—	—	75	75
N-774(SRF) Carbon black	45	45	—	—
Diocetyl sebacate	10	10	5	5
polyester plasticizer	10	10	10	10
Fatty primary amine	0.5	0.5	0.5	0.5
Stearic acid	1.0	1.0	1.0	1.0
Hexamethylene diamine	1.25	—	1.25	—
carbomate methyleve dianiline	—	1.25	—	1.25
Diphenyl guanidine	4	4	4	4
ODR Cure at 177°C				
2 point rise(분)	2.5	6	3.5	11
TC-90(분)	14	23	19.5	26
10 분후의 값(in/lbs)	20	12	14	2
30 분후의 값(in/lbs)	23	29	20	10
Mooney scorch at 121°C (Small rator)				
10 point rise(분)	13	30+	23	30+
Cure: 177°C, 20min				
200% 모듈러스(kg/cm ²)	40	46	23	18
引張強度(kg/cm ²)	118	120	76	65
伸張率(%)	530	530	580	720
硬度(쇼아A)(도)	47	52	50	47
Cure; 204°C, 2min				
200% 모듈러스(kg/cm ²)	37		23	
引張強度(kg/cm ²)	116	poor	72	poor
伸張率(%)	600		660	
硬度(쇼아A)(도)	48		51	

Table XI Peroxide cured wire jacket compound

Basic compound			
N-123 masterbatch	123		
Hindered phenolic antioxd.	2		
Fumed Colloidal Silica	5		
Hydrated alumina	15		
Fine part Ground whiting	50		
N, N'-m-phenylenedimaleimide	2		
Dicumyl peroxide(40%)	7		
Mooney Scorch at 121°C(Small rator)			
最少 값	13		
10 point rise, (분)	30+		
Cure: 65sec. at 225psi steam			
	Original	Oven aged (177°C, 168hr)	Oven aged (200°C, 72hr)
200% 모듈러스(kg/cm ²)	37	74	71

引張強度(kg/cm ²)	88	84	79
伸張率(%)	580	280	210
引裂強度(kg/cm)	263		
Electrical Properties(16hr in 16°C water)			
IR-MΩ/1000feet	13		
SIC(1000Hz)	7.2		
Power factor(1,000Hz)	5.4		
Dielectric strength in 23°C, water			
volts/mil	825		

補強效果

ethylene-acrylic 彈性體에 對한 充填劑의 選擇은 이의 補強效果와 고무에 많이 充填할 수 있는 能力도 重要 하지만 耐熱性에 견딜 수 있는 充填劑를 擇하는 것이 보다 더 重要하다.

카아본 블랙은 다른 고무에서의 마찬가지로 上記 條件에 充足시켜 주며 經驗으로 보아 SRF, FEF 그리고 HAF 블랙이 耐熱性에 適當하다.

鑛物性 充填劑는 一般的으로 耐熱效果가 좋으며 具備條件은 粒子의 크기가 적거나 침강성 탄산칼슘 또는 황산바륨들이며 例로 atomite, whiting 또는 blanc fixe 가 이에 屬한다.

이와같은 充填劑들은 Table XII 에서와 같이 相對的으로 低 모듈러스 그리고 引張強度가 낮아 補強效果는 떨어지지만 一定時間後의 耐熱性 效果는 매우 좋다.

基本 主 充填劑로 clay 와 hydrated 실리카 充填劑를 사용하면 좋지 못하다.

왜냐하면 上記 充填劑를 多量 使用하면 耐熱性 效果가 떨어진다.

그러나 少量 다시 말하면 20 部 以下로 fumed colloidal silica 또는 hydrated alumina 를 Table XIII 에서와 같이 使用하면 耐熱性 效果는 勿論 補強效果를 준다.

Table XII Mineral fillers for N-123 Masterbatch

	Basic compound		
	A	B	C
N-123 masterbatch	123	123	123
Hindered phenolic antioxd.	2	2	2
V. Fine part. Ground whiting	100	—	—
Ppted, Barium sulfate	—	165	—
treated clay	—	—	100
N, N'-m-phenylenedimaleimide	2	2	2
Dicumyl peroxide(40%)	5	5	5
physical properties			
original			
200% 모듈러스(kg/cm ²)	46	47	91

引張強度(kg/cm ²)	76	74	104
伸張率(%)	570	540	300
硬度(쇼아A)(도)	58	62	66
老化試驗(177°C, 168hr)			
200% 모듈러스(kg/cm ²)	74	77	
引張強度(kg/cm ²)	79	90	굴절
伸張率(%)	260	280	
硬度(쇼아A)(도)	65	68	
加黃條件: 177°C, 20min			

Table XIII. Limited use of reinforcing mineral fillers

Basic Compound	A B C		
	N-123 masterbatch	123	123
Hindered phenolic antioxd.	2	2	2
Fumed colloidal Silica	—	18	—
Hydrated alumina	—	—	18
Ppted Barium sulfate	60	60	60
N,N'-m-phenylen edimaleimide	2	2	2
Dicumyl peroxide(40%)	5	5	5
物理的 特性			
Original			
200% 모듈러스(kg/cm ²)	23	33	35
引張強度(k g/cm ²)	88	114	98
伸張率(%)	670	630	600
硬度(쇼아A)(도)	56	87	69
老化試驗(177°C, 163hr)			
200% 모듈러스(kg/cm ²)	54	107	91
引張強度(k g/cm ²)	93	128	105
伸張率(%)	370	280	250
硬度(쇼아A)(도)	56	87	69
加黃條件: 177°C, 20min.			

non-black masterbatch 인 N-123 고무도 경우에 따라 카아본 블랙으로着色도 하며 다른 一般고무에서와 같이 耐熱性 안료로着色할 수 있다.

着色된 加黃體를 햇빛에 照射하거나 高溫에서 褪色이 되지 않지만 150°C 以上인 혹심한 溫度에서는 N-123 고무에 包含되어 있는 安定劑의 影響때문에 점차적으로 검게 着色을 한다.

可塑劑의 選擇

粘度가 낮은 ethylenene-acrylic 고무는 可塑劑가 없는 狀態에서도 多量의 充填劑로 配合할 수 있으며 單獨으로 加黃할 수 있다.

그러나 어떤 경우에 있어서 配合를 쉽게 하거나 低溫特性을 살리기 爲하여는 몇몇 可塑劑를 加할 必要가 있다. 파라핀系와 나프텐系 可塑劑는 고무와 서로 相溶하지 않기 때문에 使用制限을 받으며 芳香族系 기름은 고무와의 相溶性이 좋지만 높은 溫度에서의 揮發性이 높으며 低溫에서도 期待되는 效果를 얻지 못하는 결점이 있다.

그러나 에스트類와 polyester類로 ethylene-acrylic 고무와의 相溶性이 매우 좋아 單獨 또는 서로 混合하여 使用하면 加黃物의 脆化溫度와 低溫에서의 屈曲性이 優秀하므로 芳香族系 可塑劑보다 揮發性이 적은 것이 當然하다.

Table XIV 에서는 低揮發性 monoester(dioctyl sebacate) 可塑劑와 典型的으로 많이 利用되는 polyester 可塑劑(例: paraplex G-25, Santicifer 409 또는 Uniflex 330) 와의 比較試驗한 값을 나타낸 것이다.

카아본 블랙은 可塑劑를 含有한 配合物과 含有되지 않는 配合物과의 硬度를 比較하기 爲하여 調節하였다 이 結果에 依하면 低揮發性 polyester 可塑劑는 200°C에서 72시간 老化시킨 後 硬度變化의 差異는 別로 없으며 重量變化도 相當히 낮다.

그러나 이와같은 條件下에서 Dioctyl sebacate 를 可塑劑로 한 配合物은 polyester 可塑劑를 使用한 것 보다 相當한 差異를 나타내는 것을 알 수 있다.

또한 polyester 를 使用한 製品에는 뜨거운 기름에서도 抽出되지 않았다.

이와 反對로 polyester 可塑劑를 使用한 配合物은 低溫에서의 屈曲성과 脆化溫度는 매우 向上되었지만 Dioctyl sebacate 가 低溫에서 나타낸 性能까지에는 到達하지 못하였다.

5 내지 10 部の Dioctyl sebacate 에 많은 量의 polyester 를 混合하여 使用하며는 低溫에서도 期待되는 效果를 發揮할 뿐 아니라 高溫에서도 좋은 效果를 가져다 준다.

老化防止劑의 選擇

B-124 masterbatch 고무는 自體가 매우 安定하기 때문에 耐熱, 耐候 그리고 耐오존性을 爲하여 이에 對한 添加物을 加할 必要가 없지만 N-123 masterbatch 고무는 B-124 보다 安定하지않아 高溫에서의 特性을 維持하기 爲하여 適當한 老化防止劑 2部를 넣어야 한다

老化防止劑의 選擇은 汚染, 着色 그리고 加黃劑인 peroxide 의 加黃作用에 妨害를 일으키는 것도 있으니 選擇을 잘 하여야 한다.

非汚染性 老化防止劑로써 hindered bisphenol 系統이 이 고무에 廣範圍하게 應用되며 物理的 性質도 低下시키지 않는다.

ethylene-acrylic 고무의 應用

ethylene-acrylic 고무는 低溫, 耐熱, 耐油 그리고 耐
候性等이 優秀하므로 多方面으로 應用할 수 있다.

예로써 自動車用, 重裝備用의 고무製品 그리고 工業
用 部品, 冷凍用 고무 호오스, 高壓고무호오스 모터
用 마운팅, 타임잉 고무벨트 등과 같은 새로운 分野에
應用할 수 있다.

**Table XIV Plasticizers for ethylene-acrylic elasto
mer**

Basic Compound	A B C		
	B-124 masterbatch	124	124
N-774(SRF) Carbon black	50	65	65
Polyester plasticizer	—	20	—
Diocetyl sebacate	—	—	20
methylene dianiline	1.5	1.5	1.5
Tetramethyl guanidine	0.5	0.5	0.5
Salicylic acid	0.75	0.75	0.75
物理的 特性			
Original			
100% 모듈러스(kg/cm ²)	35	39	39
引張強度(kg/cm ²)	186	155	130
伸張率(%)	390	290	240
硬度(쇼아A)(도)	65	63	63

Appendix 1: Compounding ingredients

Chemical Composition	Ingredient used	Supplier
Chlorosulfonated Polyethylene	Hypalon 40	du Pont
4,4'-methylene dianiline	LD-2729	du Pont
Diphenyl guanidine	DPG	American Cyanamid
Tetramethyl guanidine	TMG	American Cyanamid
Salicylic acid	Retarder W	du Pont
Hexamethylene diamine Carbamate	Diak No.1	du Pont
N,N'-m-phenylenedimaleimide	HVA-2	du Pont
Dicumyl peroxide(40% active)	Dicup 40C	Hercules
Fatty primary amine	armeen 18D	Armak
Hindered phenolic antioxidant	Santowhite pauder	Monsanto
Fumed Colloidal Silica	Cab-O-Sil M7	Cabot
Precipitated Calcium Carbonate		Diamond
V.Fine Particle Ground whiting	Multiflex IDX atomite whiting	Shamrock Thompson Weinman

老化試驗(200°C, 72hr)

100% 모듈러스(kg/cm ²)	33	33	51
引張強度(kg/cm ²)	93	83	95
伸張率(%)	290	205	180
硬度(쇼아A)(도)	68	72	82
重量變化率(%)	3.6	3.4	12.7
體積變化率(150°C, 70hr)			
ASTM #1 oil(%)	9.4	0.6	-4.1
ASTM #3 oil(%)	64	47	43
低溫特性			
Clash-Berg stiffness(T-10,000)			
	-28°C	-33°C	-44°C
Brittle point	-53°C	-56°C	-60°C
加黃條件: 177°C, 30min.			

要 約

ethylene과 methylacrylate 그리고 架橋에 影響을 미
치는 Carboxyl基로 構成되어 있는 이 共重合體는 耐熱
그리고 耐油性인 새로운 等級의 彈性體로 商品化 되었
다.

이 彈性體의 加黃物은 Chlorosulfonated Polyethylene
과 실리콘고무 中間인 高溫에서 物理的 特性을 滿足시
켜주는 고무로써 特히 耐油, 耐오존性 그리고 耐候性
에 우수하며 同時에 低溫에서도 훌륭한 性質을 維持하
는 彈性體이다.

Precipitated Barium sulfate
Hydrated alumina
treated clay
polyester plasticizer

Blanc fixe
Hydral 710
Translink 37
paraplex G-25
Santicizer 409
Uniflex 330

Smith Chemical and color
Aluminum Co. of America
Freeport Kaolin
Rohm and Haas
Monsanto
Harchem Div.

<p. 93에 이어서>

고무의 地位가 크게 向上되었다. 이에 合成고무를 生産하고 있는 多國籍 타이어 「메이커」는 이러한 點을 勘案하여, 이들 「메이커」는 天然고무의 備蓄을 圖謀함은 勿論, 고무나무園의 所有와 同時에 이의 擴張에 心血을 기울이고 있다.

消費者側面으로 볼 때, 天然고무 生産國은 「에너지 危機」前부터 合成고무와 對應하겠끔, 天然고무의 生産體制나 供給體制에 關係 研究하였다. 特히 1960年代 말레지어 當局의 積極적이고 꾸준한 努力의 結實로 上級品の 天然고무 需要가 急伸張되었다. 따라서 1980年

代後半에는 더욱 더 品質이 優秀하고 均一한 天然고무가 誕生될 것이다.

끝으로 大部分의 고무關係 專門家들은 1980年代의 天然고무의 生産量이 需要에 充足할 수 없을 것이라는 것이 一般的인 見解이나 이의 幅을 좁히기 爲해 天然고무 生産國들은 多收穫用 新改良 고무나무의 再植化 세로운 革新 技術에 의한 生産工程, 生産作業 및 供給條件의 改善 및 開發로 앞으로의 天然고무 展望은 매우 밝다고 한다.

<토막 소식>

美國의 Phillips Chemical社, 熱可塑性 고무開發

「필립스」社에 의하면 同社 製品인 Solprene고무가 含有된 熱可塑性 고무, 다시 말하면 LR (Lieu Rubber)를 開發하였다 한다.

이와같은 고무를 開發하게된 直接的인 動機는 고무나 플라스틱工場에서, 고무와 플라스틱의 混合物을 願했기 때문이다.

LR고무는 用途에 따라 4가지로 分類할 수 있는 바, LR 600은 신발用에, LR 700은 壓出用에, 그리고 LR 800과 900은 「틀」製品 및 其他用途에 適合하다.