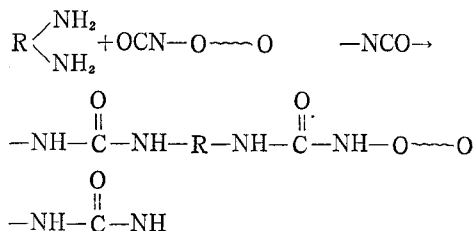


MOCA 代替用 新 加黃劑 Methylene dianthranillic diester類의 性能

崔 俊 鐵*

1. 紹 介

Diamine類는 지금까지 「우레탄—우레아」共重合體의 加黃劑로 널리 利用되고 있는 바, 이의 原理는 아래와 같이 「우레탄」末端에 位置한 NCO-(Isocyanate)基와 反應하기 때문이다.¹⁻⁹⁾



Urethane urea copolymer

Diamine 類중에서 脂芳族 diamine類는 反應이 매우 빨라 순간적으로 일어나지만 芳香族 diamine類는 pat life가 1~2分程度로 느린것이 特徵이다.

Hindered aromatic diamine, 다시 말하면 芳香族 diamine중 amine基를 基準하여 ortho-位置에 어떤 置換基가 附加되어 있을 경우에는 NCO-와의 反應이 매우 느려 pat life가 15分以上인 때가 大部分이다.

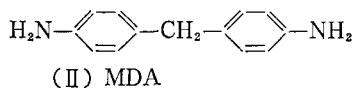
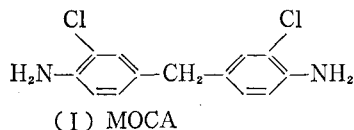
Hindered diamine중에서도 가장 많이 使用되고 있는 것은 商品名으로 MOCA라 불리워지는 4,4'-methylene bis(0-Chloroaniline) (I)인 바, 이의 性狀은 녹는 점이 110°C인 粉末狀態이거나 이의 異性體와 混合되어 있는 液相(商品名 LD-813)等 2가지로 紹介되고 있다.

2가지 共に 「우레탄」고무, 微細構造用 「포움」라버等

고무用 加黃劑로 널리 愛用되어 왔다.

그러나 近年에 이르러 公害問題와 함께 發癌性 物質에 對한 關心이 점차 高潮되고 있던 次, 美國의 OSHA는 이 加黃劑가 發癌性 物質이라 判斷하여 이의 使用을 極히 制限하였는 바, 예컨대 衛生用 고무는 勿論 自動車用 「포움」라버等에 制限使用을 規定하고 있으며, 「유유럽」各國도 美國과 비슷한 方向을 取하고 있다.

이러한 點을 着眼한 여러 研究陣들은 發癌性 物質인 MOCA代身 새로운 加黃劑의 研究開發에 沒頭하게 되었는데 各種 芳香族 Amine類, 즉 methylene bis(aniline)(MDA)(II), 他 複合 아민類等이 使用되었다. 그러나 이들은 共히 配合上의 短點(反應이 너무 빨라 配合物의 惡化等) 때문에 期待되는 成果를 얻지 못하였다.



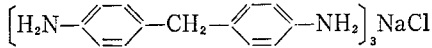
그러나 最近에 이르러 Van Gulick와 그의 研究陣¹⁰⁾은 MOCA와 匹敵할 만한 새로운 化合物의 合成에 成功하였다고 發表하였는데, 이 新 化合物은 MDA와 열화 나트륨(III)의 配位 借化合物이라 한다.

이 借化合物의 特性을 보면 Prepolymer 末端에 NCO-基가 導入된 것, 即 「우레탄」고무와 混合할 때에는 反應성이 없으나 일단 熱을 加하여 주면 分子格子로부터 아민이 放出되어 「우레탄」고무와 急히 反應

* 韓國科學技術研究所

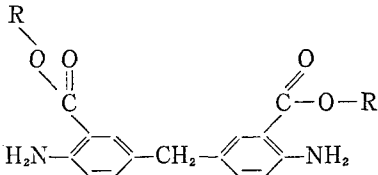
(架橋)을 한다.

이 借化合物의 使用形態는 DOP에 借化合物을 分散시킨 것으로 用途는 勿論 MOCA와 同一하다고 한다.



(III)

또 이의 誘導體로서 4,4'-methylene dianthranilic acid ester(IV)가 Sherwin-Williams Chem.社에서 開發되었는 바, 이의 構造는 다음과 같다.



(IV)

이 같은 에스텔化合物의 合成은 isatoic anhydride와 포름알데히드를 알코올類에서 縮合反應으로 얻어진다.

특히 여기서는 (IV)의 R이 dimethyl基, diisopropyl基, diisophenyl基 그리고 diethyl hexyl基로 置換된 「에스텔」加黃劑와 MOCA를 比較하면서 이들의 加黃效果, 諸般 物理的 特性, pat life 등을 檢討하였으며 이 외에 微細構造用 「포음」라버에 關해서도 論하였다¹⁴⁾.

2. 實 驗

(1) Prepolymer의 合成

Prepolymer의 末端에 NCO-基가 導入된 重合體는 다음과 같이 合成하였다.

다시 말하면 Polyhydroxyl化合物과 TDI를 窒素下에서 加熱하면서 約 1時間동안 저어준 후 脫가스化(條件, 80°C, 5mmHg, 12hr)하면 Prepolymer가 生成되는데, NCO-基가 導入되었는지 안되었는지를 確認하려면 n-dibutylamine法에 의해 遊離 NCO-含量을 測定하면 判別할 수 있다.

한편 Prepolymer의 貯藏方法은 乾燥 窒素下에서 空氣와의 接觸을 피하여야 한다.

(2) 「우레탄」고무의 製造

(1)에서 合成한 Prepolymer를 反應器에서 80~100°C의 溫度를 유지시킨다. 한편 加黃劑를 서서히 加熱하면서 녹인 후, 방울이 發生치 않을때 까지 脫가스화 한다. 이때의 용액온도는 녹는 점보다 約 10°C以上으로 한다.

다음 80~100°C로 維持된 Prepolymer에 加黃劑를

混合한다. 混合時間은 Pot life에 따라 左右되지만 一般적으로 30초내지 2분이 所要된다. 混合된 液狀 「우레탄」고무를 減壓式 메시케이더에 옮긴 후 1~3분동안 再脫가스화한 후 메시케이더에서 끄집어 내어 加熱된 「틀」(金型)에 붙는다. 粘度가 높아지면 「틀」의 두경을 減고 「틀」作業에 들어 간다.

끝으로 「우레탄」고무의 加黃이 끝나면 다시 100°C의 爐에서 2次 加黃을 한다.

(3) 微細構造用 「포음」라버의 製造

「포음」라버는 實驗室에서 小規模로 製造하였다. 即 Prepolymer adiprene L-100에 加黃劑를 加하는 동안 脫가스化하고 溫度條件은 減壓下에서 80°C로 維持한다.

「포음」이 發生되어 發泡가 終了되면 脫가스化는 完決된다.

한편 prepolymer의 NCO-含量 可否亦是 n-dibutylamine法으로 測定할 수 있다. 또 Prepolymer의 結晶化를 막기 위해 Adiprene L-100과 함께 界面活性劑(DC-200)로 60°C에서 前處理하고 MBMA(140°C에서 溶解한 것)를 加한 후 50%의 DABCO 觸媒를 加하여 60°C의 온도를 유지하면 結晶化를 막는다.

配合된 混合物를 30초동안 저어 주면서 밀봉된 「틀」에 넣는다. 加黃作業은 100°C에서 1時間동안 加熱하면 팽창고무가 얻어진다.

(4) 物理的 特性的 測定

物理試驗을 하기 前, 于先 試驗片을 50%의 溫度下 室溫에서 一週日동안 放置하였으며, 試驗項目은 다음과 같은 規格에 따라 試驗하였다.

比重의 測定은 ASTM D 1564에 의해, 100%, 300% 모듈러스와 引張強度 그리고 伸張率의 測定은 ASTM D 412-64T에 의해 시험하였다. 다만 引張速度는 1分間에 20''이었음.

한편 硬度의 測定은 ASTM D-2240-68의 Duro-meter A와 D로 시험하였고, 壓縮줄음을試驗은 ASTM D-1621에 의해, 耐水試驗은 ASTM D-1056에 의해, Stress-strain의 測定은 ASTM D-1564에 의해, 引裂強度는 ASTM D-624-54의 C型에 의해 測定하였다.

끝으로 耐熱性試驗의 測定은 du Pont 950인 Thermogravimetric analyzer(TGA)를 使用하였다.

3. 結果 및 考察

加黃에 使用된 Prepolymer의 種類는 다음과 같은

表 1 彈性體의 配合條件

Hydroxyl Components Used for NCO Prepolymer	Prepol- ymer 중 NCO의 量	NCO/ OH	Diamine加黃劑		Pot Life, Min.	Demolding:		加黃條件	
			種 類	g/100g Prepol- ymer		Temp. °C.	Time Min.	Temp. °C.	Time Hr.
Poly(oxytetramethylene) glycols:									
Polymeg 1000	5.89	2/1	MOCA	18.7	4	100	15	100	10
Polymeg 1000	6.23	2/1	MBMA	21.0	7	112	30	100	20
Polymeg 1000	5.86	2/1	MBIA	22.6	11	104	45	100	20
Polymeg 1000	6.41	2/1	MBEHA	27.2	20	106	75	100	20
Polymeg 1000	6.77	2/1	MBCHA	20.5	60	106	20hrs.	100	5days
Polymeg 1000	11.04	3/1	MBIA	43.0	5	104	20	100	20
Polymeg 1000	11.04	3/1	MBEHA	46.5	8	107	45	100	20
Poly(oxypropylene) glycols:									
Pluracol P1010	5.99	2/1	MOCA	16.5	4	100	15	100	10
Pluracol P1010	6.61	2/1	MBMA	23.3	6	100	25	100	20
Polyester glycol:									
BDA	4.34	2/1	MBMA	15.5	6	120	30	100	20
Poly(caprolactone) glycol:									
Niax D540	5.42	2/1	MBMA	17.7	8	105	40	100	20

表 2. Polymeg 1000, NCO Prepolymer(NCO/OH=2/1), MBMA를 基礎로 한 彈性體의 物理的 特性

NCO Con- tent in Prepolymer %	NCO/NH ₂	Modulus 100% psi	Modulus 300% psi	Tensile Strength psi	Ultimate Elongation %	Shore A	Hardness D	Graves Tear Resista- nce pi
6.18	0.90	1770	3390	4195	389	93	52	564
6.66	0.91	1616	3632	4858	357	96	54	548
6.23	1.05	2022	—	4043	231	94	50	364
6.00	1.09	1457	—	4633	280	92	49	277
5.99	1.13	1617	—	4208	263	96	52	271
6.65	1.17	1517	—	3126	220	92	42	230
6.65	1.34	1079	—	2584	200	87	40	222

備考 ; NCO와 NH₂의 比를 變化시켰을 때임.

2가지 켤이다.

(1) Polyether와 Polyester의 diol과 TDI로 構成
된 Prepolymer로서 NCO와 OH의 比率이 2:1인 것

(2) 表 1과 같이 NCO와 OH의 比率이 3:1인 假
Prepolymer

한편 加黃時 加黃溫度는 100°C로 維持하였으며 加黃
時間은 表 1과 같다.

여기서 알 수 있는 事實은 NCO와 OH의 比가 2:1
인 Prepolymer와 各種 diamine類 加黃劑를 使用한
彈性體의 Pot life는 diamine의 種類에 따라 差異가
있는 바, Pot life의 增加는 다음과 같은 順序로 增加
한다.

MOCA < MBMA < MBIA < MBEHA < MBCHA

여기서 MBPA는 上記 順序에서 除外시켰는데 이같은
理由는 NCO가 末端에 位置한 Prepolymer와 反
應이 매우 느리기 때문이다.

한편 NCO와 OH가 3:1인 假 Prepolymer 彈性體
의 경우, diester사슬이 긴 diamine과 加黃하는 彈性
體의 Pot life는 表 1과 같이 사슬이 길수록 점차 빨
라지는 바, 예컨대 MBIA는 11분에서 5분으로 MBE
HA는 20분에서 8분으로, MBMA는 反應(加黃)이 느
무나 빨라 測定이 不可能하다.

그러나 이와 反對로 Hydroxyl 化合物을 Prepol-
ymer로 使用한 配合物은 Pot life에 아무런 影響을 미
치지 못하였다.

一般的으로 말 하자면 「틀」에 넣어 加黃할 때 이의
加黃時間은 彈性體의 Pot life와 比例한다. 또 2次 加
黃時, 加黃溫度를 100°C로 維持하는 것이 通常이며 最
適 加黃時間은 dianthranilic diester類의 경우 20時
間이 理想的인 바, 이 以上の 加黃時間을 維持하여도
物性에 좋은 影響을 끼치지 않는다.

한편 表 2는 MBMA를 加黃劑로 할 경우, 加黃體의

表 3 Polymeg 1000, NCO Prepolymer(NCO/OH=2/1), MOCA를 基礎로 한 彈性體의 物理的 特性

NCO Content in Prepolymer %	NCO/NH ₂	Modulus 100% psi	Modulus 300% psi	Tensile Strength psi	Ultimate Elongation %	Shore A	Hardness C	Graves Tear Resistance pi
5.89	1.00	1748	2667	4422	450	95	52	550
6.31	1.02	1650	2400	3773	450	95	52	515
6.21	1.04	1885	3496	4524	365	94	49	500
6.50	1.06	1987	3465	4871	383	96	55	489
6.21	1.08	1725	3159	4350	137	94	49	411
6.50	1.18	2030	3640	4135	330	96	55	439

備考 ; NCO와 NH₂의 比를 變化시켰을 때 임.

表 4. Polymeg 1000, NCO Prepolymer(NCO/OH=2/1)와 各種 diamine 加黃劑를 配合한 彈性體의 物理的 特性

Chain Extender	NCO Content in Prepolymer,	NCO/ NH ₂	Modulus 100% psi	Modulus 300% psi	Tensile Strength psi	Ultimate Elongation %	Shore Hardness		Graves Tear Resistance pi	Thermal Stability Wt. Loss°C	
							A	D		2%	10%
MOCA	6.50	1.06	1987	3465	4871	383	96	55	550	250	295
MBMA	6.66	0.91	1616	3632	4858	357	96	54	548	280	326
MBIA	5.86	1.01	907	3911	5778	350	89	39	186	273	317
MBEHA	6.41	1.01	414	—	1827	233	65	23	67	250	312
MBCHA	6.77	1.31	1150	—	1927	141	84	30	100	250	306

* The quantity of diamine chain extender added resulted in optimum overall physical properties.

表 5. MBMA 彈性體에 있어서 Hydroxyl 化合物의 影響

Hydroxyl Component	NCO in Prepolymer %	NCO/ NH ₂	Modulus 100% psi	Modulus 300% psi	Tensile Strength psi	Ultimate Elongation %	Shore Hardness		Graves Tear Resistance pi	Thermal Stability Wt. Loss°C	
							A	D		2%	10%
Polymeg 1000	6.66	0.90	1560	3771	4644	357	96	53	428	280	326
Pluracol P1010	6.61	0.99	1241	2499	3444	422	93	44	316	285	324
Niax D-540	5.42	0.97	650	1753	4766	421	84	34	282	290	344
BDA	4.34	0.99	476	1201	6186	479	80	27	251	250	295

物理的 特性 即 NCO와 NH₂의 比에 따른 效果에 關한 것이다.

이에 의하면 NCO와 NH₂의 比가 0.90~0.91배의 加黃體가 引張強度, 伸張率, 引裂強度 등이 優秀하였다 다음 表 3은 表 2와 同一한 方法이지만 다만 加黃劑를 MOCA로 한 加黃體의 物理的 特性을 나타낸 것인 바, 이의 目的은 MBMA와 MOCA를 比較하기 위한 것이다.

표 3에 의하면 NCO와 NH₂ 比가 1.06일때 高引張強度임을 알 수 있다. 또 MOCA의 濃도가 增加할 수록 引張強度는 低下됨에 비해 伸張率과 引裂強度는 增加하는 것이 特徵이다.

또 表 4에서는 Polymeg 1000과 TDI Prepolymer (NCO : OH=2 : 1), 各種 diamine을 使用한 配合物에 關해 나타낸 것이다.

여기서 物理的 特性을 向上시키기 위하여 各種 加黃劑중 NCO와 NH₂의 比를 各各 固定시켰는데 이들의 特性은 다음과 같다.

即 MBMA의 경우, MOCA를 加黃劑로 하였을 때와 거의 비슷한 物理的 特性을 보였고, MBIA의 경우는 MBMA를 使用하였을 때 보다 고무가 부드러웠다 이 외에 MBIA를 加黃劑로 할 경우 MOCA를 使用하였을 때 보다 加黃物의 引張強度가 월등히 높았다.

끝으로 MBEHA와 MBCHA를 加黃劑로 使用하였을 때는 MBMA의 경우보다 고무가 부드러웠음에 비해 引裂強度는 낮았다.

이와 同時에 TGA 測定器로 加黃物의 耐熱性을 測定한 結果 dianthranilic diester類의 加黃劑가 MOC A보다 加黃物의 物性이 약간 優勢하거나 同一하였다.

한편 表 5에서는 MBMA加黃劑와 NCO가 末端에

表 6. NCO와 OH비에 따른 彈性體의 物理的 特性

Chain Extender NCO/OH	MBIA		MBEHA	
	3/1	2/1	3/1	2/1
NCO in Prepolymer, %	11.04	5.86	11.04	6.41
NCO/NH ₂	1.00	1.01	1.04	1.01
100% Modulus, psi	2738	907	2035	414
300% Modulus, psi	—	3911	—	—
Tensile Strength, psi	5691	5778	3041	1827
Ultimate Elongation, %	264	350	143	233
Shore Hardness: A	95	89	95	65
D	65	39	46	23
Graves Tear Resistance, pi	625	186	257	100
Thermal Stability, °C.				
TGA Weight Loss: 2%	250	273	230	250
10%	283	317	270	312

備考 ; Prepolymer는 Polymeg 1000과 TDI임.

位置한 Prepolymer를 加黃하여 Polyol種類別의 效果에 關係 나타낸 것으로 이들 彈性體에 있어서 Prepolymer의 NCO와 OH의 비는 모두 2 : 1로 하였다.

이 表에 의하면 glycol의 量이 많을 수록 引張強度와 伸張率이 優秀함을 알 수 있는 바, 引張強度의 減少 順序는 다음과 같다.

Poly(1, 4-butandiol adipate) BDA > Poly(caprolactone) Niax D-540 > Polymeg 100 > Pluracol P1010

한편 伸張率의 減少順序는 다음과 같다.

BDA > Niax D-540 > Pluracol P 1010 > Polymeg 1000

또 引裂強度의 減少 順序는,

Polymeg 1000 > Pluracol P1010 > Niax D-540 > BDA

이다. 그러나 硬度的 變化는 diamine의 濃도에 左右되지 않으나 伸張率과 引裂強度는 敏感한 바, 濃도가 增加할 수록 2가지 共히 增加한다.

한편 引裂強度에 있어서 Polymeg 1000과 TDI Prepolymer에 10%의 MBMA加黃劑를 混合한 加黃體는 MOCA의 경우와 서로 비슷하였다.

또 硬度的 範圍가 77~96일 때 硬度的 減少順序는 다음과 같다.

Polymeg 1000 > Pluracol P1010 > Niax D-540 > BDA

한편 熱安定性에 있어서 各種 Polyol과 MBMA를 利用한 加黃體가 Polymeg 1000과 MOCA의 것 보다 훨씬 優秀하였다.

한편 表 6에 의하면 Pot life에 關係하여 나타낸 것인데, 만약 NCO와 OH의 비를 2 : 1에서 3 : 1로 增加시

키면 비가 增加한 쪽의 Pot life가 빠르다. 또 加黃體에 있어서도 이의 비가 많은 쪽이 低伸張率과 함께 고무表面에 딱딱하고 굳어진 狀態였다. 그러나 引裂強度는 이의 비가 낮은 쪽보다 約 3倍 以上の 값을 나타내었다.

引裂強度는 MBIA加黃劑의 경우 NCO와 OH의 비에 關係치 않고 一定하였으나 MBEHA의 경우 高比率의 것이 優秀하였다. 그러나 加黃體의 熱安定性에 있어서는 上記와 反比例되었는 바, 이와 같은 理由는 高濃度の 우레아基가 窒素下에서 劣化가 促進되기 때문이라고 說明할 수 있다.

Polymeg 1000과 MBMA, Polymeg 1000과 MBIA의 2 加黃體의 壓縮축음을 試驗結果 前者가 16.3%, 後者가 20.7%였으므로 서로 相衝되는 값이라 하겠다.

다음 表 7은 NCO와 OH의 비를 달리하면서 MBMA를 混合한 加黃體와 MBIA를 混合한 加黃體와의 反撥 彈性에 關係 나타낸 것인 바, 2가지 모두 MOCA를 加黃劑로 한 것과 같은 範圍에 屬하였다.

한편 微細構造用 포움라버를 만들기 위해 3次 아민 觸媒(DABCO)를 加했는데, 이와 같은 觸媒를 加하는 理由는 反應중 NCO와 물과의 反應을 加速化하기 때문이다.

또 포움라버에 使用된 加黃劑는 MBMA와 MOCA를 各各 使用하였는 바, 發泡後 포움의 構造는 모두 微細할 뿐만 아니라 一定한 「셀」構造로 되어 있으며 收縮도 일어나지 않았다. 예컨대 室溫에서 2個月동안 老化시킨 후에도 上記와 同一한 條件을 維持할 수 있었다.

또 이의 比重은 表 9와 같이 23.8~26.8pcf 이었으며 比重이 클 수록 引張強度, 硬度 그리고 壓縮荷重

表 7. 加黃體의 反撥彈性(Bashore型)

PrePolymer	NCO/OH	NCO %	Curing Agent	Bashore Rebound %
Polymeg 1000+TDI	2/1	6.41	MBMA	37
	3/1	11.04	MBMA	46
Polymeg 1000+TDI	2/1	6.41	MBIA	25
	3/1	11.04	MBIA	38
Polymeg 1000+TDI	2/1	6.41	MOCA	38

表 8. 微細構造用 폼라버의 代表的인 配合表

Number of Formulation:	1	2	3	4
Adiprene L-100, g	100	100	100	100
Silicone surfactant DC-200	2	4.1	2	4.0
4,4'-Methylene bis(methyl anthranilate), MBMA	12.0	11.4	—	—
4,4'-Methylene bis(o-chloroaniline), MOCA	—	—	10.2	10.0
50% aq. DABCO	0.52	0.45	0.45	0.48
Cured in molds hrs/°C	1.5/100	1.5/100	1.5/120	1.5/110

表 9. 微細構造用 폼라버의 物理的 特性

Composition		1	2	3	4
Adiprene L-100	g	100	100	100	100
MBMA	g	12	11.4	—	—
MOCA	g	—	—	10.2	10.6
Surfactant, DC-200		2	4.1	2.0	4.0
50% Aqueous DABCO		0.52	0.45	0.45	0.48
Properties of the Foam:					
Density	pcf	23.8	25.0	26.8	24.9
% Water pick-up(immersion)		1.2	0.7	0.6	0.6
Tensile Strength	psi	300	365	421	350
Elongation	%	808	720	508	604
Hardness, Shore A		30	36	39	37
Tear Resistance	psi	41.4	42.4	38.1	39.0
Compression load deflection	psi				
10%		18	31	19	24
25%		40	51	60	62
50%		60	86	103	104
Thermal stability, TGA °C.					
2% degradation		265	263	260	258
10% degradation		330	340	313	306
Difference		65	77	53	48
Slope, % degradation per 1°C.		0.123	0.104	0.151	0.167

變形等の 物性이 向上되었다.

그러나 MBMA를 加黃劑로 한 폼라버는 MOCA의 경우보다 引張強度, 硬度 그리고 압축하중 변형等이 다소 낮았음에 비해 引裂強度와 伸張率은 오히려 높았다.

한편 界面活性劑의 濃度가 增加할 수록 물의 浸漬量은 減少되나, 硬度 引裂強度 그리고 壓縮荷重變形等은 增加되었다.

耐熱性에 限해서는 上記 모든 製品이 좋은 結果로 나타났다. 그러나 MOCA를 加黃劑로 한 것은 MBMA

表 10. 研究用으로 使用된 試藥類의 性狀

Materials: The materials used in this investigation are listed below:					
Designation	Hydroxyl Components: Chemical Identification	Hydroxyl No.	Equivalent Wt.	Melting Pt. °C	Supplier
Polymeg 1000	Poly(oxytetramethylene) glycol	111.9	501.3	30°	Quaker Oats Co.
Pluracol P1010	Poly(oxypropylene) glycol	110	510	liquid	BASF-Wyandotte
PBA 1693-124R	Poly(1, 4-butanediol adipate)	55.5	1010.8	70°	Emery Ind.
Niax D540	Poly(caprolactone)glycol	88.2	636	70°	Union Carbide
TDI	Diisocyanate: Tolylene Diisocyanate(80% 2,4-and 20% 2,6-isomer blend)	—	87	liquid	Mobay Chem. Co.
Adiprene L-100	Isocyanate-terminated prepolymer based on poly (oxytetramethylene) glycol and TDI	—	1024	viscous liquid	E. I. duPont de Nemours & Co.
MBMA	Diamines: 4,4'-Methylene bis(methyl anthranilate)	314	Physical State	Melting Pt. °C.	Sherwin-Williams Chemicals Co.
MBIA	4,4'-Methylene bis(isopropyl anthranilate)	327	solid	140°	Sherwin-Williams Chemicals Co.
MBCHA	4,4'-Methylene bis(cyclohexyl anthranilate)	367	solid	70°	Sherwin-Williams Chemicals Co.
Designation	Chemical Identification	Molecular Weight	Physical state	Melting Pt. °C.	Supplier
MBEHA	4,4'-Methylene bis(ethylhexyl anthranilate)	369	paste	140°	Sherwin-Williams Chem. Co.
MBPA	4,4'-Methylene bis(phenyl anthranilate)	361	paste	70°	Sherwin-Williams Chem. Co.
MOCA	4,4'-Methylene bis(o-chloroaniline)	267	paste	80°	E.I. duPont de Nemours & Co.
DC-200	Surfactant: Poly(dimethyl-siloxane) of 50 csts.		solid	110°	Dow Corning Corp.
DABCO	Catalyst: Triethylene-diamine				Air Products & Chemicals, Inc.
AC4-4368	Mold Release Hysol				Hysol Div., The Dexter Corp.

보다 劣化(劣化 對 溫度)가 急激히 일어 났다.

4. 要 約

(1) 彈性體

MBMA를 加黃劑로 사용한 加黃體는 MOCA를 加黃劑로 한 것 보다 Pot life가 긴 것이 特徵이다. 物理的 特性에 있어서는 2가지 共히 비슷하였으나, 耐熱性은 MOCA의 경우가 더 優秀하였다.

引張強度, 伸張率, 反撥彈性에 있어서는 MBMA를 使用한 加黃體와 MOCA를 使用한 加黃體가 同一하였

으나 壓縮줄음율은 前者가 높았다. 引裂強度에 있어서는 10부의 MBMA를 加黃했을 때 後者와 同一하였다.

또 MBIA 加黃劑를 使用하였을 경우 引張強度, 伸張率 그리고 反撥彈性等이 MBMA 또는 MOCA의 경우와 거의 同一하였으나 고무가 부드러운 것이 特徵이었다. 다만 100% 모듈러스의 경우 前者가 後者들보다 낮은 값이었다.

NCO와 OH의 比가 2:1인 Prepolymer를 使用한 MBIA加黃體(MBIA를 加黃劑로 한 加黃體)는 MBMA加黃體 또는 MOCA加黃體에 比해 引裂強度는 낮았다. 그러므로 引裂強度를 向上시키기 위하여 NCO와 OH의 比를 2:1보다 높은 比率로 取하면 된다.

耐熱성에 있어서 MBIA加黃體가 MOCA加黃體보다 優秀하였고 또 配合作業에 있어서도 MOCA나 MBMA加黃體보다 作業성이 容易하였는 바 이같은 理由는 前者의 녹는 點(70°C)이 後者들보다 낮기 때문이다.

MBIA의 其他 特性으로서는 Pot life가 MOCA加黃體보다 2.5倍 長었다.

끝으로 MBEHA와 MBCHA加黃體의 特徵은 加黃速度가 MBIA加黃體보다 느림과 同時에 고무自體가 부드러웠을 뿐만 아니라 物理的 特性도 좋지 않았다.

(2) 微細構造用 포움라버

微細構造用 포움라버를 製造할 경우 이제까지 使用해온 MOCA加黃劑 代身 MBMA를 加黃劑로 代替使用이 可能한 바, 이를 使用하였을 때의 物理的 特性은 MOCA를 使用하였을 때 보다 引裂強度, 伸張率 그리고 熱安定性等은 越等히 優秀하였다.

5. 實驗材料

本 實驗에 使用한 고무, 加黃劑, 加黃促進劑 등의 性狀은 다음 表 10과 같다.

6. 參考文獻

1. Muller, E., German Patent 838, 826, May

- 12, 1952
2. Muller E and et al, *Angew Chem*, 64 523 (1952)
3. Athey, R.J., *Rubber age*, 85, 77 (1959)
4. Athey, R.J., *Rubber age* 85, 77 (1959)
5. Axelrood, S.L. and Frisch, K.C. *Rubber age* 88, 465 (1960)
6. Axelroad, S.L., Hamilton, C.W., and Frisch, K.C., *Ind. Eng. Chem.*, 53, 889(1961)
7. Blach, C. F. Jr. *Rubber World*, 147, #6, 34 (1963)
8. Wright, P and Cumming, A.P.C. "Solid Polyurethane Elastomers," Chap. 6, Maclarn and Sons, London, (1969)
9. Saunders, J.H. and Frisch, K.C., "Polyurethanes," Part II, Technology, Chap IX, Interscience, Wiley, New York (1964)
10. Van Gulick, N.M., Verbanc, J.J., Caruso, P.P., and Athey, R.J., Paper presented at the Division of Coatings and Plastics, ACS meeting, Atlantic City, N. J., Sept., 1974.
11. S.W. Wong, A. Damusis, K.C. Frisch and J. W. Long, *Elastomerics*, March, 37 (1977)

原稿 隨時 募集

周知하실줄 압니다만 1978年度부터 우리 學會誌를 "고무學會誌"라 改題하고 1년에 4회 發行하기로 하였습니다. 即 第13卷 第1號를 3月 30日에, 第13卷 第2號를 6月 30日에, 第13卷 第3號를 9月 30日에, 第13卷 第4號를 12月 30日에 發行합니다. 第12卷(1977年度分)까지는 年 2회 發行하였는데 그나마 原稿의 蒐集이 如意하지 못하여 豫定된 時日보다 遲延되곤 하였습니다. 創立以來 10數年の 年輪을 쌓으면서 會誌發行을 年 2회로 滿足한다는 姑息의인 思考에서 하루 빨리 脫皮하여야 겠다는 立場에서 모든 隘路를 무릅쓰고 年 4회 發刊을 斷行키로 決定한 것입니다. 勿論 編輯關係를 擔當한 저희들도 倍前의 努力을 傾注하겠습시다만, 會員여러분께서도 積極的인 姿勢로 投稿에 參與하여 주시기 바랍니다.

報文, 總說, 資料, 技術見學記, 現場管理에 있어서의 問題點 等에 關한 原稿를 年中 接受하고 있으며 採擇된 原稿에 對하여는 所定의 稿料를 支拂하고 있아오니 諒知하시와 積極 投稿하여 주시기 를 바랍니다.