

液狀 클로로프렌고무 및 多黃化 고무

金 駿 洙*

I. 序 言

지난號에 液狀 부타디엔고무에 對하여 略述한 바 있거니와 여기에서는 液狀 클로로프렌고무와 多黃化고무에 對하여 略述하고자 한다.

從來의 固體 클로로프렌고무는 歷史的으로도 오래 되었거니와 加黃製品의 性能도 다음 表 1에서 보는 바와 같이 다른 종류의 고무와 比較해서 가장 均衡이 잡

힌 고무라고 할수 있다. 한편 液狀 클로로프렌고무에 있어서는 世上에 나와서 그 時間도 짧고 그 硬化物의 機械的 強度 역시 다른 종류의 고무와 마찬가지로 固體고무의 水準에는 到達하지 못하고 있다. 그러나 그 主鎖構造에 由來한 優秀한 物理的 特性 즉 耐候性, 難燃性, 接着性등을 維持하고 있는것과 그 流動特性 때문에 CR로서는 達成할수 없는 여러가지의 用途, 예컨대 無溶劑形의 接着劑, 塗膜防水材, Sealant, 高分子材料에 對한 改質劑나 혹은 binder등의 分野에 應用되는 利點을 가지고 있다. 그러나 더욱 polymer와 配合

表 1. CR과 다른 고무와의 性質의 比較

特 性		고무種類	CR	天然고무	SBR	IIR	NBR	EPDM
機械的性質	彈 性		○○○○	○○○○○	○○○	○○	○○○	○○○
	耐 摩 耗 性		○○○○	○○○○	○○○○○	○○○	○○○○	○○○
	屈曲龜裂抵抗		○○○○	○○○○○	○○○	○○○○	○○	○○
	低溫 特性		○○○○	○○○○○	○○○○	○○○○	○○○○	○○○○
耐老化性	屋外曝露		○○○○○	○○○	○○○	○○○○○	○○○	○○○○○
	오 존		○○○○	○	○	○○○○	○	○○○○○
	日 光		○○○○	○○	○○	○○○○○	○○	○○○○○
	熱 炎		○○○○	○	○○	○○○○○	○○○	○○○○○
耐藥品性	물		○○○○	○○○	○○○○	○○○○	○○○○	○○○
	酸		○○○○	○○○	○○○	○○○○	○○○	○○○○○
	알 카 리		○○○○	○○○○	○○○○	○○○○○	○○○	○○○○○
耐溶劑性	脂肪族溶劑		○○○○	○	○	○○	○○○○○	○
	芳香族溶劑		○			○○	○○○	
	鹽化溶劑					○	○○	

註: ○의 數에 따라 6段階로 優劣區分. ○의 數가 많은 것일수록 良好.

* 洪陵機械工業會社

表 2.

液狀 CR의 一般特性 比較結果

特 性		液狀 CR	Denka LCR		Neoprene		
			X-100	X-050	FB	FC	FM
物理的 性 質	外 觀	淡 黃 褐	←	초코렛 色	黃 褐	淡 褐	
	臭 氣	거의 없음	←	비오프렌 냄새	거의 없음	mercaptan모양	
	結 晶 化 速 度	極 遲	←	中 程 度	速	極 遲	
	粘 度 (CPS)	10 ⁵ (25°C)	5×10 ⁴ (25°C)	10 ⁴ (50°C)	5.5×10 ⁵ (50°C)	10 ⁵ (20°C)	
	比 重 (d ₄ ²⁰)	1.24	1.24	1.23	1.23	1.25	
	分子量 (M _n by VPO)	3,500	2,500	—	—	—	
	T _g (°C)	-39	-39	—	—	—	
揮發分(%, 110°C×3hr)	<1	<1	—	—	—		
溶 解 性	CR에 類似	←	←	←	←		
相 容 性	CR에 類似	←	←	←	←		
貯 藏 安 定 性	優	優	良	良	良		
難 燃 性	CR에 類似	←	←	←	←		
化學的性質	末端官能性	有	有	—	—	—	

表 3.

液狀 CR 硬化物の 基本特性

特 性		配合 No.	1	2	3	4*	備 考
配 合	Denka LCRX-100		100	100	—	100	混練 : paintmill
	" X-050		—	—	100	—	
	ZnO		10	10	10	10	
	SRF		30	30	30	—	
	FEF		—	—	—	50	
	Tetraethylene Pentamine		—	8	—	—	
	Aminoethyl piperazine		8	—	8	8	
硬	Sheet 物性, M ₁₀₀ (kg/cm ²)		11	18	10	(50)	加黃 : 50°C×96hr *150°C×30min
	T _B (")		80	55	55	(130)	
	E _B (%)		520	410	400	(260)	
	H _S (JIS)		51	63	55	(81)	
	P _S (%)		1	11	4	(4)	
化 物	耐候性, T _B (kg/cm ²)		65	55	50	—	Weather-Ometer, 50°C×200hr
	E _B (∞)		300	210	280	—	
	H _S (JIS)		67	80	66	—	
	耐熱性, T _B (kg/cm ²)		80	85	65	—	Gear Oven, 100°C×96hr
	E _B (%)		170	120	200	—	
	H _S (JIS)		72	86	73	—	
	耐水性 ΔW (%)		11	36	12	—	70°C×70hr
	耐油性 ΔW (%)		68	64	56	—	ASTM No.3 oil, 100°C×70hr
	耐藥品性 ΔW(%), 50% H ₂ SO ₄		4	3	4	—	70°C×70hr
	50% NaOH		-1	-1	-1	—	
耐 ozone 性		no crack	←	←	—	138pphm, 50%延伸, 30°C×72hr	
體積固有抵抗(Ω·cm)		10 ⁸ ~10 ⁹	←	←	—		
耐 炎 性						自己 消 火 性	

(註) : ΔW : 重量變化率

技術의 兩面으로 改善努力을 하므로써 앞으로 液狀 CR의 物性이 CR에 가까와지면 그 應用分野는 더욱 擴大할 것으로 기대된다.

이와 같은 背景을 근본으로하여 이미 많은 研究가 行되였으며 市販되고 있는 CR도 數種이 있다. 이들의 性狀과 加黃製品의 基本特性을 보면 다음 表 2 및 表 3과 같다.

여기에서는 CR의 改質劑로서의 應用 및 接着劑로서의 應用에 도움이 될 것으로 여겨지는 試驗結果들을 소개하고자 한다.

한편 液狀多黃化고무가 開發되기 까지의 經過를 보면 Patrick, Mookin 등은 有機 dihalogen化合物과 多黃化無機物의 重縮合에 의하여 多黃化重合물을 얻고 1927年 多黃化重合물에 關한 特許를 取得한 바 있다. 1929年 미국 Thiokol Chemical Corp.에 依해서 polyethylene tetrasulfide polymer의 商業的規模의 生産이 開始되였고, 그후 同社는 10種類의 多黃化고무를 開發하여 왔다. 開發당초에는 天然고무와 대체할수 있는 合成고무를 製造하는것이 目的이었으나 多黃化고무의 物性은 天然고무에는 미치지 못하였다. 그러나 多黃化고무는 耐油性, 耐溶劑性, 耐燃料油性, 耐오존性, 低溫特性등이 우수하기 때문에 耐油性고무로서 使用되게 되었다. 1940年 latex狀 多黃化고무가 개발되어 당시 航空개소린용 콘크리트탱크의 內面코오팅材로 사용되었다. 그러나 라텍스의 分散粒子가 高重合度였기 때문에 均一한 塗膜을 얻기가 곤란하였다. 또 塗布回數를 증가시키지 않으면 두께가 두텁지않게 되고 라이닝 作業의 번잡함을 想像할수 있다. 라텍스의 putty狀 compound가 航空機燃料탱크의 Sealing材로도 使用되었으나 長時間의 乾燥가 必要했던 것으로 여겨진다. 1943年 初期 dichloro diethyl formal과 多黃화나트륨의 縮重合(末端 SH化)에 依한 液狀 多黃化고무가 Thiokol Chemical Corp.에 依하여 開發되어 商業的規模의 生産이 開始되었다. 그 最初의 液狀多黃化고무는 平均分子量 4,000, 架橋率 2.0%의 LP-2이다.

LP-2는 二酸化鉛으로 常溫硬化가 可能하며 硬化物은 多黃化고무(固形)와 마찬가지로 耐油性, 耐오존性, 低溫特性이 우수하고 그 配合物이 좋은 作業성과 우수한 接着性을 가지고 있으므로 당시 必要로 했던 航空機의 燃料탱크用 Sealing材로 採用되어 현재까지도 使用되고 있다. 그후 LP-3(1943年), LP-32(1949年), LP-33(1950年); LP-8(1951年), LP-31(1956年), LP-2C5(1957年), LP-12(1963年)가 각각 生産開始 되었다 이들 일련의 LP는 각각 平均分子量 혹은 架橋率이 다르나 어느것이나 構造式은 $HS(C_2H_4-O-CH_2-O-C_2H_4-S-S)_n C_2H_4-O-C_2H_4-SH$ 로 표시할수 있으며 用途에 따라 나누어진다. 1950年代 이후는 用途開

發로 바뀌어졌다. 그러한 결과 液狀 多黃化고무의 現在의 用途는 建築, 土木用 sealing材 및 接着劑, 自動車 front glass 接着 seal材, 齒科用印象材, 電氣用 potting·接着劑, 複層 glass用 接着seal材, 皮革含浸材, rocket用 固體燃料結合劑, 航空機燃料탱크 sealing材, 其他 工業用 接着劑등 廣範한 分野에 걸쳐 있다

II. 液狀 클로로프렌 고무

1. 液狀의 應用

(1) 改質劑 用途

高分子加工에 있어 改質劑다 하는 것은 일반적으로 고무나 플라스틱의 加工性 및 物性을 改良하기 위하여 使用되는 物質이라고 定義할 수 있다. 液狀 CR을 사용한 플라스틱의 改質에 對한 例는 거의 없으므로 여기에서는 elastomer의 改質에 對하여 記述하고자 한다.

다른 elastomer blend의 경우와 마찬가지로 보다 좋은 改質效果를 達成하기 위하여는 混用成分의 分散狀態와 各異相單一成分의 加黃速度와 더불어 異相界面에 있어서의 共加黃性등의 要因에 對하여 配慮할 必要가 있다. 특히 液狀 polymer를 blend의 一成分으로 할 때에는 加黃劑의 選擇分散 即 液狀 polymer相에의 加黃劑移行의 有無가 blend成分의 相對加黃速度 및 共加黃性에 비교적 影響을 미치는 것으로 여겨지나 이와 같은 視點에서의 液狀 polymer/elastomer blend에 關한 基礎的 知見이 아직 적고 充分한 데이터解釋이 되지 않고 있는 실정이다.

아래에 여러가지 고무에 對한 液狀 CR의 添加效果에 對하여 記述코자 한다.

i) CR의 改質

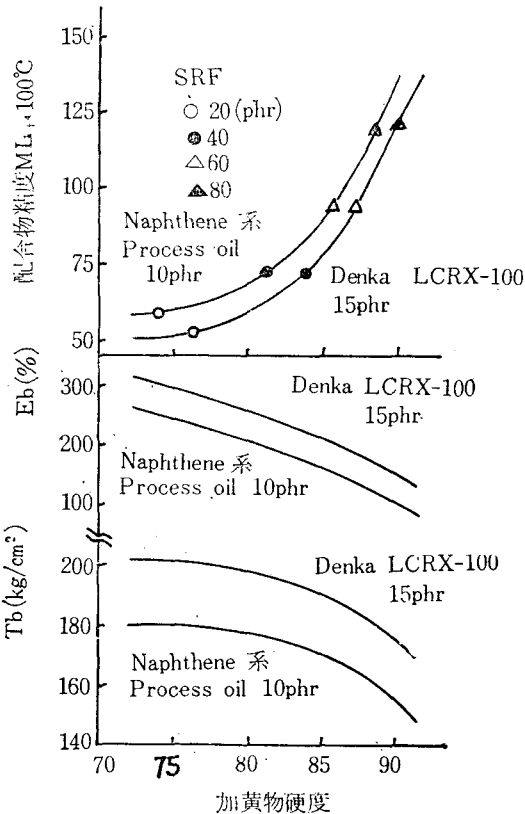
먼저 naphthene系 process oil과 液狀 CR의 比較 데이터를 보면 表 4와 같다. tackness, 接着性 및 加黃고무의 機械的強度등의 特性은 naphthene系 process oil 보다 우수하다. 또한 이 表에는 나타나 있지 않으나 液狀 CR의 應用은 bloom의 點에서도 有利할 것이다.

具體的으로 推獎할수 있는 應用例의 하나로서 高硬度 고무製品의 製造를 들 수 있다. 일반적으로 CR을 使用한 85°C 以上의 高硬度 配合은 大量的 充填劑와 少量의 可塑劑를 使用하지 않으면 達成되지 않으므로 이 compound의 發熱 때문에 가끔 加工할 수 없게 되는 때가 있다. 그러나 液狀 CR을 사용하므로써 加工安全性을 增加시키고 또 機械的 強度가 큰 加黃고무製品이 얻어진다. CR高硬度 配合으로 carbon black의 變量에 依한 液狀 CR과 naphthene系 process oil을 比較하면 다음 그림 1과 같다.

表 4.

CR에 對한 液狀 CR의 可塑劑 效果

特 性		配合 No.	1	2	3	4	5	6	7
配 合	Denka chloroprene M-40		100	100	100	100	100	100	100
	Phenyl- α -naphthylamine		1	1	1	1	1	1	1
	MgO		4	4	4	4	4	4	4
	SRF		60	60	60	60	60	60	60
	ZnO		5	5	5	5	5	5	5
	Ethylene thiourea		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	naphthene系 process oil		—	10	15	20	—	—	—
	Denka LCRX-100		—	—	—	—	10	15	20
未加黃物	ML ₁₊₄ 100°C		82	56	44	35	66	57	49
	Scorch time MS, 121°C, t ₅ (min)		7	10	11	12	10	11	12
	tackness(g) Compound/Aluminum		280	250	290	330	520	530	750
接 着 性	compound/compound(kg/cm)		4.5	3.8	3.9	4.4	5.1	6.0	6.8
	Compound/加黃物(kg/cm)			5.4	5.4			6.8	8.0
加 黃 物 (加黃 : 150°C× 30min)	M ₂₀₀ (kg/cm ²)		188	118	91	85	129	102	82
	T _B (kg/cm ²)		270	205	190	180	255	240	220
	E _B (%)		290	300	320	370	350	380	410
	H _S (JIS)		76	70	66	62	72	70	68
	P _S (%)		1	1	1	1	2	3	4
	C _S (100°C×72hr)		32	35	36	38	42	46	54



配 合

Denka chloroprene	100
Stearic acid	0.5
Phenyl- α -naphthyl amine	2
MgO	4
FT	100
SRF	20~80
ZnO	5
Di-O-tolyl guanidine	1
Tetramethyl thiuram monosulfide	1
Sulfur	0.5
Softner	그림 1 참조

加 黃

155°C×30min

表 4에서도 보는 바와 같이 液狀 CR의 可塑化效果는 naphthene系 process oil의 約 2/3이므로 naphthene系 process oil 10phr과 液狀 CR 15phr에 對하여 整理되어 있다. 高硬度 配合例를 들면 다음 表 5와 같다.

液狀 CR은 그것을 構成하는 monomer 單位중에 1 個의 chlor基를 含有하므로 燃燒反應에 必要한 HO· radical의 捕足劑로 作用하여 하로게系 難燃劑로서의 機能도 기대된다. 液狀 CR의 難燃效果를 들면 表 6과 같다. tricresyl phosphate와 同等한 可塑化 및 難燃

그림 1. 高硬度 配合에 있어서 Naphthene系 process oil과의 比較

表 5.

高 硬 度 配 合 例

特 性		配合 No.	1	2	3	4
Neoprene WRT			100	100	—	—
" W			—	—	80	50
" FB			—	20	20	50
Phenyl- α -naphthyl amine			2	2	2	2
스테아르 酸			0.5	0.5	1	0.5
MgO			4	4	4	4
SRF			100	90	—	3
沈降性 시리카			—	—	45	60
나프텐系 프로세스 오일			8	—	—	—
ZnO			5	5	5	5
diorthotolyl guanidine			—	—	1	1
ethylene thiourea			0.5	0.5	—	—
未加黃物	最低粘度		51	41	64	58
	scorch time, MS, 121°C, t_{10} (min)		10	11	37	21
加 黃 物 (加黃: 153°C× 20min)	M_{100} (kg/cm ²)		109	134	39	25
	T_B (kg/cm ²)		170	200	255	170
	E_B (%)		200	170	740	620
	H_s (shore A)		85	89	70	89

表 6.

CR配合物에 對한 液狀CR의 難燃效果

特 性		配合 No.	1	2	3
Denka chloroprene M-40			100	100	100
phenyl- α -naphthylamine			1	1	1
스테아르 酸			0.5	0.5	0.5
MgO			4	4	4
SRF			30	30	30
ZnO			5	5	5
Ethylene thiourea			0.5	0.5	0.5
쿠마론 樹脂			5	5	5
三酸化 안치공			5	5	5
naphthene系 process oil			20	—	—
TCP			—	20	—
Denka LCRX-100			—	—	20
未加黃物	ML_{1+4} , 100°C		23	27	30
	scorch time, MS 121°C, t_5 (min)		16	14	16
加 黃 物 (加黃: 150°C× 30min)	M_{200} (kg/cm ²)		30	28	29
	T_B (kg/cm ²)		180	195	225
	E_B (%)		590	660	690
	H_s (JIS)		50	51	55
	P_s (%)		2	4	8
難 燃 性*	2.5mm sheet		○	◎	◎
	5mm sheet		×△	◎	◎

* UL 規格—94(垂直法)에 따름 다만 2.5mm sheet는 10秒間, 5mm sheet는 40秒間 着火後.

◎ : 바로 消火 ○ : 2~3秒後에 消火

×△ : 5~10秒後에 消火

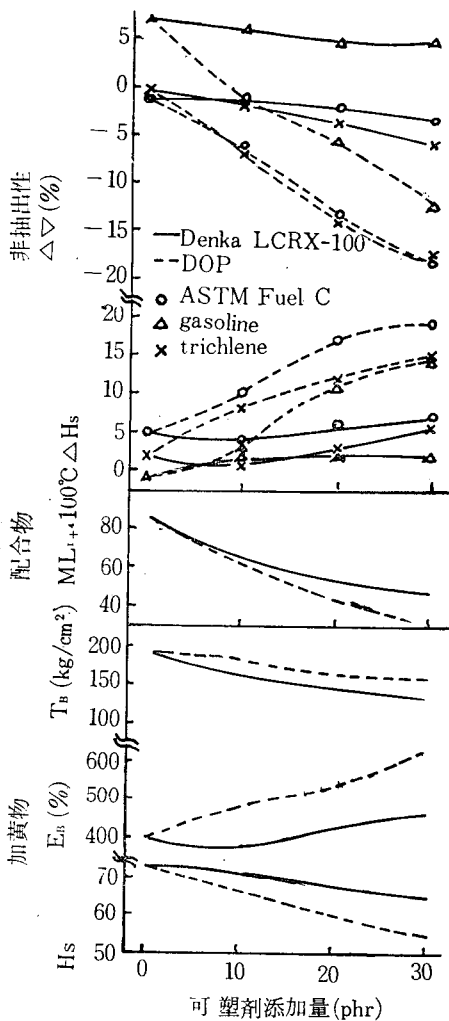


그림 2 NBR에 대한 液狀 CR의 可塑劑 效果

配合

NBR(Hycar 1042)	100
Stearic acid	1
SRF	65
Zinc oxide	5
Sulfur	1.5
Tetramethyl thiuram monosulfide	0.5
DOP	그림 참조
Denka LCR X-100	

加黃

155°C×45min

非抽出性

25°C×70hr 浸漬後, 恒量이 될 때까지 乾燥하여 測定

效果가 있으며 또 機械의 強度가 큰 加黃物을 얻을 수 있다.

其他 friction 配合物의 粘着性附與, sponge 配合物에 있어서 可塑劑로서의 應用例가 報告되어 있다.

ii) NBR의 改質

NBR의 配合物에서 일반적인 可塑劑를 사용하였을 때 有機溶劑中에 可塑劑가 抽出되어 두께를 얇게 하거나 硬度上昇을 일으키게 된다. 그러나 液狀 CR을 可塑劑로 사용하므로써 이 문제를 해결할 수 있다. 여러 가지 有機溶劑에 대하여 DOP와 比較하면 그림 2와 같다.

iii) EPDM의 改質

EPDM 配合物의 粘着性 및 接着性的 改良이 要求되고 있다. 表 7에서 보는 바와 같이 液狀 CR의 添加

表 7. EPDM에 대한 液狀 CR의 可塑劑 效果

特 性	No. 可塑劑(phr)	1	2	3	4
		0	LCRX-100 10	LCRX-100 20	LPO 20
未加黃物 ML ₁₊₄ (100°C)		52	46	27	27
Scorch time (MS, 121°C) t _s (min)		6	5	6	7
tackness(g) Compound/Aluminum		240	380	510	440
加黃物	M ₂₀₀ (kg/cm ²)	49	40	34	35
	T _B (")	105	100	95	70
	E _B (%)	400	470	500	400
	H _s (JIS)	64	64	61	56
	P _s (%)	4	5	5	4
加黃接着性(kg/cm)		1.2	2.9	2.8	2.8

註: 1. 配合 EPT4045 100 Denka LCRX-100 表참조 나프렌系프로세스스오일 表참조
 SRF 30 ZnO 5 축진제 BZ 2.5
 축진제 TRA 1 축진제 M 0.5 黃 1.5
 2. 加黃 150°C×15min

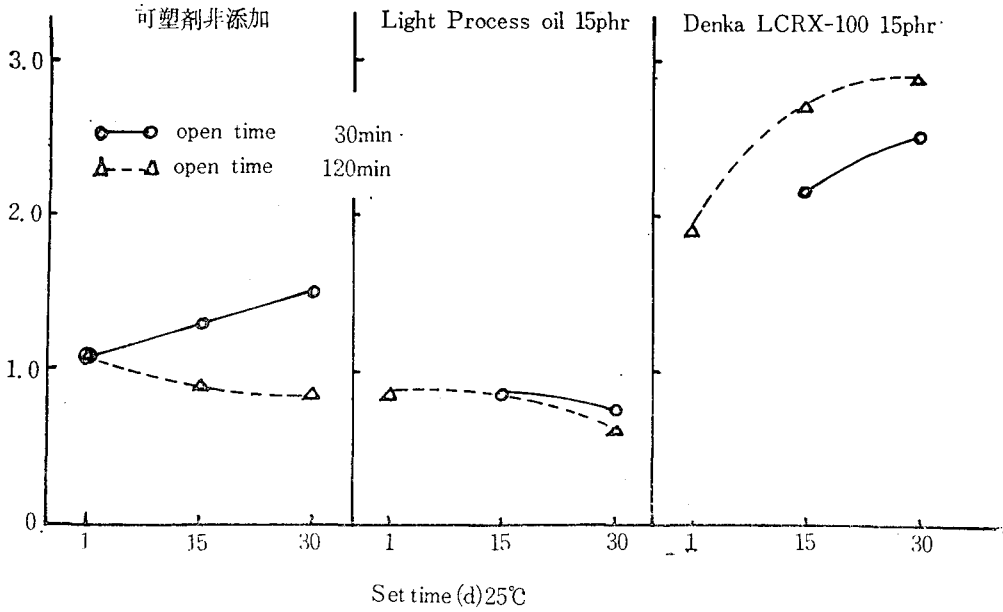


그림 3. EPDM 加黃 sheet의 接着에 있어서 液狀 CR의 添加效果

1. EPDM 加黃 Sheet의 配合

Mitsui EPDM 4045	100
Stearic acid	1
SRF	30
Plasticizer	그림참조
ZnO	5
Tetramethyl thiuram monosulfide	1.5
2-mercapto benzothiazole	3.5
Sulfur	1

2. 接着劑 配合

Denka chloroprene A-90	100
Styrene st phenol	2
MgO	4+4*
ZnO	2
Phenolic resin(熱硬化形)	50
toluene	590

* 1/2 MgO는 resin과의 前反應에 使用

Cures: 160°C×15min

에 依해서도 이들의 性質에 대한 改善이 可能하다. 表 7의 데이터에서는 配合이 반드시 適切하지 않으므로 液狀 CR 添加에 依한 加黃物의 機械的 強度의 低下가 현저하지 않으나 일반적으로는 EPDM과의 均一分散 혹은 共加黃이 어려우므로 強度低下가 認定된다. 또 可塑劑로서 process oil 대신에 液狀 CR을 配合한 EPDM 加黃物을 CR系 接着劑로 接着할 때에 接着性이 현저하게 改善되는 것을 그림 3에서 볼 수 있다.

iv) BR의 改質

BR配合物에 있어서도 EPDM 配合物과 거의 마찬가지라 할 수 있다. 즉 液狀 CR을 添加하므로써 적당한 粘着性을 주어 加工性을 改良할 수 있다. 다음 表 8에서 보는 바와 같이 動的疲勞特性的 改善은 주목할 만하다.

(2) 接着劑 用途

有機溶劑의 燃燒性 및 毒性問題 때문에 塗料業界는 물론이러니와 接着劑業界에 있어서도 脫有機溶劑화가 要望되고 있다. 고무系 接着劑에 對하여는 溶劑形에서

emulsion形, 혹은 hot melt形, prepolymer形으로 移行하고 있다고 생각할 수 있으나 어느 것이나 一長一短이 있으며 現在 많이 사용되고 있는 CR을 基材로 한 溶劑形 接着劑가 cover하고 있는 分野의 一部를 옮겨 받고 있는 것이리라.

CR은 凝集력이 크고 또 여러가지 被着體와 親和性이 있는데 液狀 CR도 이와 같은 性能이 기대되므로 兩末端官能性的 液狀 CR은 prepolymer形 接着劑의 素材라 할 수 있다. 液狀 CR을 사용한 接着劑의 配合例를 들면 다음 表 9와 같다. 한편 脫溶劑의 次善策으로서 現在 使用되고 있는 溶劑形 接着劑로서 性能을 손상시키는 일이 없이 使用하는 有機溶劑量을 減少시킬 수 있는 즉 接着劑中의 고무濃度를 上昇시키는 檢討도 重要한 일이다. 液狀 CR을 使用한 CR系 溶劑形의 高固形分 接着劑의 配合例를 들면 表 10과 같다.

(3) Sealing材, 其他

室溫硬化形의 液狀 CR은 前記한 바와 같이 接着性, 耐候性과 더불어 難燃性이므로 建材나 車輛등의 分野

表 8.

BR에 對한 液狀 CR의 添加效果

特 性		配合種類	A	B	C
BR			84	100	60
NR			—	—	40
Neoprene FC			16	—	—
Pentachlorothio phenol의 亞鉛鹽			—	2	2
phenyl-β-naphthylamine		}	1	1	1
4,4'-dimethoxy diphenylamine					
N,N'-diphenyl-p-phenylene diamine					
phenyl-α-naphthyl amine			2	2	2
ISAF			60	60	60
Light process oil			18	18	18
ZnO			4	4	4
stearic acid			3	3	3
N-cyclohexyl-2-benzothiazol sulfenamide			0.6	0.6	0.55
sulfur			1.75	1.75	2.6
未 加 黃	ML, 100°C 0(min)		104	120	108
	2 1/2(min)		76	87	72
	MS, 132°C 最低值		32	38	30
	t ₁₀ (min)		27	23	21
加 黃 (153°C× 60min)	M ₃₀₀ (kg/cm ²)		81	56	98
	T _B (kg/cm ²)		160	185	210
	E _B (%)		490	640	530
	H _S (Duro. A)		67	62	64
	C _S (ASTM B法) 70°C×22hr(%)		23	26	20
	100°C×70hr(%)		55	50	52
	Resilience ASTM D-945(%)		54	54	58
Flexometer test ASTM D-623A法(3/14" stroke, 20min)	Permanent set (%)	7	67	65	
	Max. temp. Rise(°C)	52	117	54	

表 9.

接着劑 配合例

Denka LCRX-100			100
MgO			4
ZnO			10
表面處理 clay			10
phenolic resin(熱可塑性)			30
coumarone resin (solid)			60
glycidyl meta acrylate			10
tetra ethylene pentamine			13
接着劑 粘度 CPS, No.7 rotor, 1rpm		25°C	272×10 ⁴
		40°C	49×10 ⁴
豫備加熱斗 初期剝離 強度(kg/in)	0.5hr	set time 25°C×10min	0.6
	1hr		2.0
	1.5		3.0
	2hr		4.0
	2.5hr		5.2

室溫剝離強度(kg/in)	set time	25°C×10min	—(5.2)
		25°C×1d	1.5(7.9)
		3d	3.5(8.0)
		7d	5.9(8.2)
		14d	9.0(—)
		90°C×1d	13.4(—)
室溫剪斷強度(kg/in ²)	set time	90°C×1d	材料破壞
高溫剝離強度(kg/in)	set time	60°C	3.8
	90°C×4d	80°C	2.0
高溫剪斷強度(kg/in ²)	set time	60°C	48
	90°C×4d	80°C	37

* ()內的數值是 70°C×2.5hr 豫備加熱한 것.

粘度: Tetraethylenepentamine 未添加 系에서 測定.

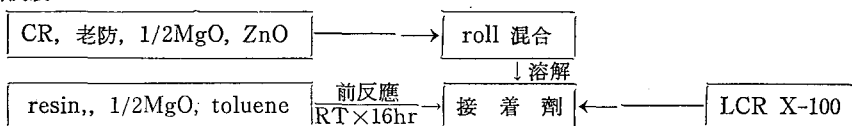
豫備加熱: 接着劑 塗布後의 被着體를 加熱한다.

被着體 { 剝離……綿帆布地
剪斷……페니아板

表 10. 高固形分形 接着劑 配合例

特 性		配合 No.	1	2	Ref
Denkachloroprene A-90			75	50	100
Denka LCR X-100			25	50	—
Styrene phenol			2	2	2
MgO			4+4	4+4	4+4
ZnO			5	5	5
phenolic resin(熱硬化形)			90	90	50
toluene			必要量	必要量	必要量
溶液粘度 CPS, 25°C			5,000	4,400	4,700
固形分濃度(%)			43.0	52.1	29.2
室溫剝離凝集力(kg/cm)	1hr		5.5	4.5	5.8
除晶後 70°C×20min	24		6.8	5.5	6.7
set time 25°C×6d	96		7.9	6.5	11.6
室溫剝離強度(kg/cm)	set time	25°C×7d	7.1	5.7	10.6
		15	8.9	7.7	11.1
		30	10.7	7.8	11.9
室溫剪斷強度(kg/cm ²)	set time	25°C×1d	1.7	0.6	1.9
		7	8.5	8.0	22.0
		15	24.6	15.4	43.2
		30	32.2	22.7	材料破壞
高溫剝離強度(kg/cm), set time 25°C×30d, 80°C			1.8	1.0	1.2
高溫剪斷強度(kg/cm ²), set time 25°C×10d, 80°C			1.8	1.1	—

試料調製



被着體 { 剝離……綿帆布地
剪斷……페니아板

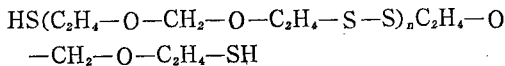
에는 가장 적합한 素材이고 sealing 材나 塗膜防材 分野等에의 應用研究가 進行되고 있는 실정이다.

앞으로의 應用技術開發은 期待되고 있으나 現在는 별로 널리 이용되지 못하고 있다.

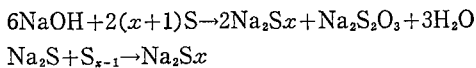
III. 液狀 多黃化고무

1. 液狀 多黃化고무의 製造方法

일반적으로는 有機 dihalogene化合物과 多黃化 alkali의 重縮合反應에 依해서 얻어지는데 여기에서는 液狀 多黃化고무

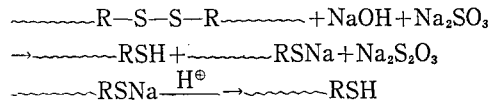


의 製造方法에 대하여 간단히 설명하고자 한다. 多黃化나트륨의 제조방법에는 黃과 苛性소다 水溶液을 加熱하는 方法 혹은 黃과 黃化나트륨水溶液을 加熱하는 方法이 있다.



前者의 具體的인 예를 들면 50% 苛性소다와 黃을 90°C로 加熱하면 反應時間 約 1時間에 NaS_x 의 黃騰 크 $x=4.0$ 이 되고 6時間에 $x=2.0$ 이 된다. 後者의 경

우에는 反應이 매우 빨리 進行되어 50°C에서 約 1時間이면 完了된다. 液狀多黃化고무의 製造방법에는 黃騰 크 $x=2.0$ 의 多黃化나트륨이 대체로 2mol 濃度로 사용된다. 먼저 重縮合工程에서는 dichlorodiethyl formal, 1, 2, 3-trichloro propane(0.5~2.0mol%) 및 各種 界面活性劑와 水酸化마그네슘등의 分散劑를 함유하는 多黃化나트륨 水溶液으로부터 高重合度의 固形 多黃化縮重合물이 合成되고 이어서 亞黃酸나트륨과 水酸化나트륨에 依해서 S-S 結合의 開裂 및 末端 SH기가 導入된다.



亞黃酸나트륨과 黃化水素나트륨의 混合比를 調節하므로써 液狀 多黃化고무의 分子量을 調節할수 있다.

2. 液狀 多黃化고무의 一般特性

Thiokol LP는 平均分子量 또는 架橋率에 따라서 分類되는데 그 一般特性을 들면 表 11과 같다. 現在 市販되고 있는 LP는 架橋率이 0.5~2.0으로 되어 있으나 架橋率 즉 1, 2, 3-trichloro propane의 mol%에 依해서 硬化物 物性は 比較的 다르다. 參考로 架橋率의 硬化物 物性に 미치는 영향을 보면 表 12와 같다.

表 11 液狀 多黃化고무의 一般特性

	LP-31	LP-2	LP-32	LP-3	LP-33	LP-8	LP-205	LP-12
粘度(25°C) poise	950~1,550	410~525	410~525	9.4~14.4	14~16.5	2.5~3.5	12~17	410~525
平均分子量	7,500	4,000	4,000	1,000	1,000	600	1,200	4,000
比重	1.31	1.27	1.27	1.27	1.27	1.27	1.13	—
屈折率	1.57	—	1.5689	—	1.5689	1.557	—	—
引火點(°C) 오픈캡	235	232	235	215	204	—	182	235
架橋率(%)	0.5	2	0.5	2	0.5	2	—	0.2

表 12. 架橋率의 物性に 미치는 영향

Trichloropropane mol%	4.0	2.0	1.5	1.0	0.5	0.1	
SRF black	30	30	30	30	30	30	
stearic acid	1	1	1	1	1	1	
C-5 paste	15	15	15	15	15	15	
set time(hr)	2	4	5	5	6	6	
硬化 sheet의 物性 (160°C-10min 硬化)	引張強度(kg/cm ²)	38.6	35.1	38.6	43.9	40.4	35.1
	300% 引張應力(kg/cm ²)	35.1	26.3	24.6	19.3	17.5	14.0
	伸張率(%)	310	420	700	850	930	1,000
	硬度(shore A)	55	53	53	53	45	40
100°C-70hr 熱老化後의 物性	引張強度(kg/cm ²)	38.6	36.9	47.5	45.7	45.7	38.6
	300% 引張應力(kg/cm ²)	—	29.8	31.6	26.3	26.3	21.0
	伸張率(%)	250	370	500	600	600	650
	硬度(shore A)	62	58	54	53	53	50

3. 液狀 多黃化고무의 硬化劑와 硬化反應

(1) 硬化劑

아래의 化合物은 液狀 多黃化고무에 대하여 硬化性能을 가지고 있으나 彈性 sealing材 用途에는 일반적으로 二酸化鉛, 二酸化칼슘, 二酸化亞鉛, 二酸化망간이 사용된다. 航空機의 燃料탱크用 sealing材에는 보통 重크롬酸鹽이 使用된다.

i) 無機酸化物

ZnO, PbO, MnO, CaO, BaO, FeO, Fe₂O₃, CoO, CuO

ii) 無機過酸化物

ZnO₂, PbO₂, MgO₂, CaO₂, MnO₂, FeO₂, SeO₂, BaO₂, As₂O₃, Sb₂O₃, Sb₂O₅, SnO₂, Pb₃O₄

iii) 無機酸化劑

Na₂CrO₄, K₂CrO₄, Na₂Cr₂O₇, NaClO₄, (NH₄)₂Cr₂O₇, KClO₄, Ba(ClO₄)₂, Na₂ B₄O₇, NH₄NO₃

iv) 有機 peroxide

Benzoylperoxide, dicumyl peroxide, Cumene hydroperoxide, t-butyl hydroperoxide. Methyl ethyl ketone peroxide 등.

v) 有機酸化劑

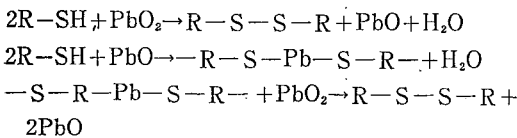
Nitrobenzene, Dinitrobenzene, trinitrobenzene, p-quinone dioxime, 其他 dioxime 類.

vi) 其他

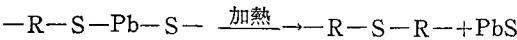
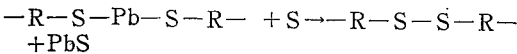
Quinone, Furfural, Diisocyanate 類, Polyisocyanate 類, epoxy樹脂, 有機 titanate, Dibutyl 酸化錫 등.

(2) 硬化反應

Panack에 따르면 無機過酸化物에 의한 硬化反應機構는 다음과 같다.



分子鎖中에 金屬原子가 結合한 mercapted의 生成은 바람직 하지 못하며 少量의 黃을 添加하거나 또는 加熱하므로써 除去할수 있다.



黃을 添加하면 硬化가 빨라지며 添加量에 따라서 表 13과 같이 硬化物의 物性이 變化한다.

水分에 따라서도 硬化가 빨라지며 水分의 反應速度에 주는 영향을 보면 다음 表 14 및 表 15와 같다. 또 pH가 높아지며 反應이 빨라진다. 反應遲延劑로는 일반적으로 스테아르酸, 스테아르 酸鉛이 使用되지만 其

表 13 LP-32 base compound의 黃添加量에 依한 物性變化

SRF black	30	30	30	30
Stearic acid	1	1	1	1
Sulfur	—	0.1	0.25	0.5
C-5 paste	15	15	15	15
加黃時間(min)	70	60	40	32
引張強度(kg/cm ²)	24.6	28.1	35.1	35.1
伸張率(%)	750	720	700	650
300% modulus(kg/cm ²)	10.5	12.0	12.5	14.0
硬度(shore A)	32	36	37	38

表 14 硬化速度에 미치는 水分의 영향

Time (min)	0% (水分) (sec)	0.5% (水分) (sec)	2.0% (水分) (sec)
0	5	5	5
10	5	5	5
20	5	5	5
30	5	5	15
40	5	5	35
50	5	5	120
60	5	5	
70	5	5	
80	10	30	
90	25	120	
100	35		
110	120		

(硬化劑를 含有한 LP-2中の 일정거리를 金屬 rod가 이동하는데 所要되는 시간)

表 15 硬化速度에 미치는 相對濕度의 영향

Time (min)	34% (RH) (sec)	95% (RH) (sec)
0	5	5
10	5	5
20	5	5
30	5	5
40	5	25
50	5	35
60	5	55
70	5	120
80	5	
90	10	
100	15	
110	30	
120	50	
125	120	

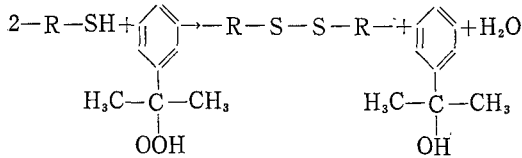
他 高級脂肪酸도 遲延效果가 있다.

有機 peroxide를 LP-3, LP-33의 硬化劑로 使用하

면 部分的인 硬化를 일으킨다. 다른 LP는 알칼리성 硬化促進劑를 添加함에 따라서 完全히 硬化된다.

例. LP-2	100
titanium dioxide	30
Cumene hydroperoxide	8
DMP-30	0.5

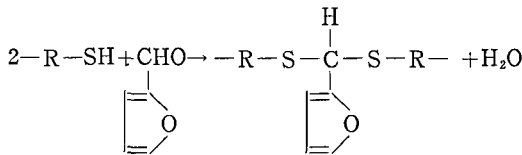
硬化機構는 다음과 같다.



反應生成物의 3級알코올은 可塑劑로서 作用하지만 弱酸性이기 때문에 硬化物은 耐熱性이 떨어진다.

p-quinone oxime LP-2 100部에 對하여 4部, 黃 0.5部가 適量이기는 하지만 副生成物의 phenylene diamine에 依해서 着色 또는 變色하기 때문에 硬化劑로서는 一般의이 못된다.

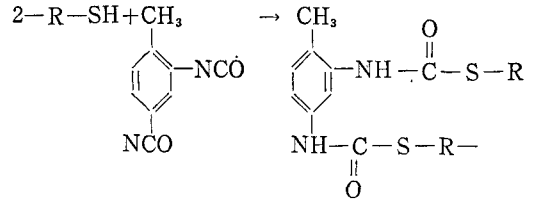
Furfural은 酸成硬化促進劑에 依해서 末端 SH基와 反應하여 thioacetal 結合을 形成한다.



그러나 硬化物은 未反應 또는 過剩 furfural에 依해서 可塑化되어 耐熱性이 떨어지는 경우가 있다. 硬化促進劑로서 磷酸 또는 살리지루酸을 사용하면 皮革含浸 用途에 應用된다.

Epoxy 樹脂에 對하여 液狀 多黃化고무는 共重合하지만 일반적으로는 LP-3에 amine類의 硬化促進劑와

더불어 사용되고 있다. tolylene diisocyanate, 其他 diisocyanate와는 附加反應을 일으키는데 反應을 빠르게 하기 위하여는 알칼리성 硬化促進劑가 必要하다.



不飽和 polyester의 不飽和位에 附加하여 硬化物의 耐衝擊性을 向上시키고 硬化時의 收縮率을 低下시킬수 있다.

아릴化合物에 對하여도 루이스酸觸媒, 酸觸媒에 依해서 附加된다.

4. 配合劑

(1) 充填劑

彈性 sealing材의 充填劑로서 一般적으로 沈降性 炭酸칼슘, 重質炭酸칼슘, 二酸化티탄, 카아본블랙, 有機 및 無機顏料, 無水실리카등이 사용되고 있으나 重質炭酸칼슘은 補強效果는 기대할수 없다.

無機過酸化物을 硬化시킬 때에 pH가 높은 充填劑는 硬化를 促進시키기 때문에 脂肪酸이나 樹脂酸으로 表面處理된 炭酸칼슘은 反應速度調整이 容易하다. pH가 낮은 channel black이나 clay는 硬化를 遲延시키거나 硬化不良을 일으키는 일이 있으므로 사용하지 않는 것이 좋다. 無機顏料는 液狀 多黃化고무에 對하여 硬化作用이 있는 때도 있으므로 compound의 貯藏安定性에 注意하지 않으면 안된다. 各種 補強充填劑의 效果를 들면 表 16과 같다.

表 16. 各種 補強 充填劑의 效果

液狀 polymer 物 性	LP-31			LP-32			LP-2		
	引張強度 (kg/cm ²)	伸張率 (%)	硬 度 (shore A)	引張強度 (kg/cm ²)	伸張率 (%)	硬 度 (shore A)	引張強度 (kg/cm ²)	伸張率 (%)	硬 度 (shore A)
無	8.4	400	33	7.0	350	30	7.7	240	37
SRF black	30	42.8	630	48	42.1	800	52	47.8	620
MT black	20	24.6	680	40	19.6	730	39	18.2	380
"	40	38.5	610	48	37.2	800	49	36.5	630
沈降性炭酸칼슘 (Calcene TM)	30	28.1	780	43	22.4	720	47	26.7	680
"	50	35.1	820	48	35.8	650	51	36.5	740
沈降性炭酸칼슘 (表面處理) (Multiflex)	30	33.2	780	43	22.4	610	43	18.9	6.0
"	50	39.0	870	48	36.5	770	45	30.2	730
補強劑 (Hi-Sil 233)	15	42.8	820	46	25.3	850	45	29.5	650
二酸化티탄 (Titanox)	40	28.1	870	42	25.3	860	44	21.7	640
알루미 후레이크	30	24.6	220	57	15.4	170	45	26.7	230
燒成크레이 (Icecup K)	30	15.4	460	45	20.3	570	43	20.3	370
"	50	26.0	750	48	22.4	550	49	25.3	410

(2) 可塑劑, 接着附與劑

建築用 Sealing材와 같은 低引張應力 Compound가 要求될 때에 可塑劑는 매우 重要한 것으로서 物性뿐 아니라 作業性, 接着性, 耐候性, 硬化速度등 Sealing材의 거의 全部의 特性에 영향을 미친다. 市販되고 있는 可塑劑에 依한 Sealing材의 加熱減量, 加熱後의 引張強度, 加熱後의 伸張率의 영향을 들면 그림 4, 그림 5 및 그림 6과 같다.

評價用 配合(試驗中 두께 2mm)
 (主劑) (硬化劑)
 LP₂ : 100 PbO₂ : 7.5
 SRF black : 30 可塑劑 : 6.75
 可塑劑 : 13.3 스테아르산 : 0.75

硬化條件
 溫度 : 23±1°C
 濕度 : 65±5%
 日數 : 7日

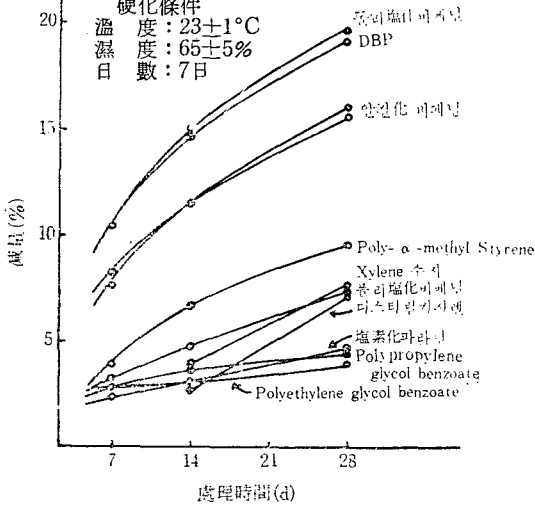
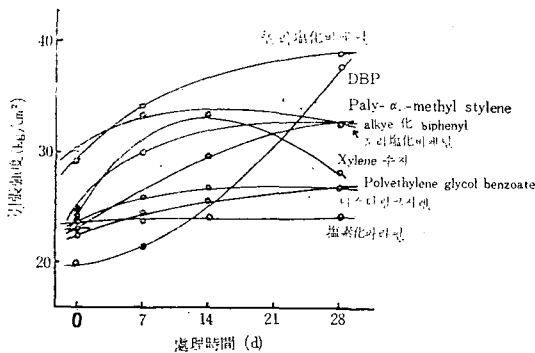


그림 4. 加塑劑에 依한 Sealing材의 加熱減量(70°C)



評價用 配合은 그림 4와 같음.

그림 5. 可塑劑에 依한 Sealing材의 加熱後의 引張強度(70°C)

開發初期에는 dibutylphthalate, dioctylphthalate가 사용되어 왔으나 加熱減量이 크고 耐久性이 떨어졌다. 이어서 poly鹽化 diphenyl이 可塑劑로서 오랜 동안 主流를 占하여 왔으나 使用禁止 措置가 取하여졌기 때문에 現在로는 distyryl xylene, 50% 鹽素化 paraffin, triallyldimethane, TCP, alkyl化 diphenyl,

評價用 配合은 그림 4와 같음.

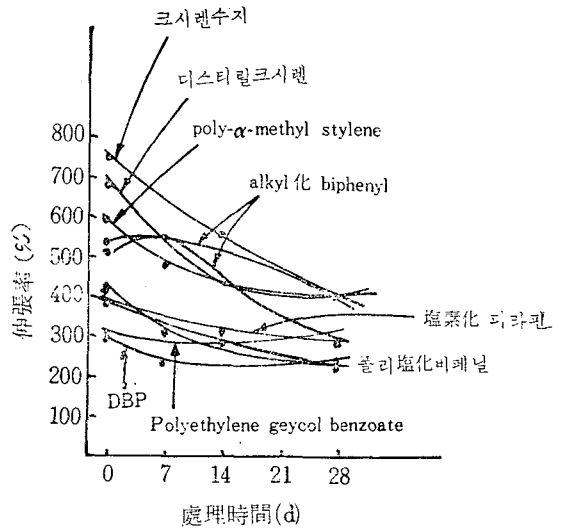


그림 6. 可塑劑에 依한 Sealing材의 加熱後의 伸張率(70°C)

Xylene樹脂, BBP 등이 사용되고 있다.

液狀 多黃化고무의 構造上 polymer 自體의 接着性은 별로 期待되지 않기 때문에 resol形 phenol樹脂 또는 메치론수지가 사용되고 있다. 前者는 콘크리트, 몰타르, 大理石등에 對하여 汚染性이 있기 때문에 建築用 실링材에는 일반적으로 메치론 수지가 사용되고 있다. 에폭시 當量 450~525의 에폭시 樹脂가 接着附與劑로서 사용되는 경우도 있으나 經時變化에 따라 硬度가 높아지는 경우가 있다.

5. 硬化物의 特性

(1) 耐溶劑性

LP-2를 base로 한 compound의 耐溶劑性을 보면 다음 表 17과 같다. benzene, trichloroethylene, monochlorobenzene에 對하여는 膨脹率이 높아서 使用할수 없다.

表 17. LP-2를 base로 하는 Compound의 耐溶劑性

溶劑	溶積增加%	試料狀態
mineral oil	-5	良
benzene	195	팽윤하여 약해짐
toluene	95	팽윤하나 良
xylene	39	良
4鹽化炭素	55	"
ethylene dichloride	440	매우 약함
trichloroethylene	275	"
perchloroethylene	28	良
manochlorobenzene	270	"
SR-6	8	"
SR-10	-5	"
73 octane gasoline	4	"

ASTM No.1 oil	-5	"	butyl acetate	30	"
ASTM No.3 oil	-5	"	ethyl alcohol	-5	"
terpentine	5	"	butyl alcohol	-4	"
motor oil	-5	"	isopropyl alcohol	-5	"
Sarcelite process oil	-2	"	(硬化된 T-13-A Compound를 27°C에서 30日間 浸漬). ASTM D 471-54T Method B에 따름.		
tetrahydro furan	-	分解			
JP-3	-2	良	(2) 接着性		
JP-5	-5	"	유리, 알루미늄판, FRP 및 TCS-5-2 配合의 몰타르 등 4個종류의 被着體에 對한 接着性을 보면 다음 表 18, 表 19, 表 20 및 表 21과 같으며 primer의 使用에 따라서 좋은 結果를 얻을수 있다.		
10% 酢酸	12	"			
50% 酢酸	25	"			
無水酢酸	27	"			
ethylacetate	40	"			

表 18 Glass 에 의 接着性 (剝離)

主 硬 化 劑	劑 劑	1806-5-1 NGC-2	1806-5-5 NGC-2	1806-5-6 NGC-2
硬 化 性 (23±1°C, 65±5%RH)	可 使 時 間 (min) 硬 化 時 間 (min)	5~10 30~40	5~10 30~40	5~10 30~40
初 期 物 性 (peel test kg/2.5cm)	室 溫 硬 化 1日 7日 28日	25CF 26CF 27CF	14CF 14CF 14CF	12CF 12CF 12CF
耐 濕 水 性 (peel test kg/2.5cm)	RT 1日→40°C 溫水 3日→70°C oven 4日 RT 1日→40°C 100% RH 7日	18CF 26CF	— —	— —
耐 熱 性 (peel test kg/2.5cm)	RT 1日→40°C oven 28日 RT 1日→70°C oven 14日 RT 1日→80°C oven 7日	26CF 16CF 12CF	14CF 15CF 15CF	12CF 14CF 15CF
耐 侵 性 (peel test kg/2.5cm)	W.O.M. { 180hr 350hr 500hr	20CF 16CF 14CF	14CF 14CF 16CF	12CF 13CF 16CF

表 19. 알루미늄板에의 接着性—引張接着(黃酸 알마이트 處理)

主 硬 化 劑	劑 劑	TCS-5-1 C-15-1	TCS-5-2 C-15-1	
硬化性(23±1°C, 65±5% RH) 可使時間(hr)		4.7	3.5	
Tackfree (hr)		7.0	7.0	
硬度 14日 硬化		33	33	
14日 硬化→70°C 4日		33	33	
接着性(引張接着) 初期(14日 硬化)	primer無	primer有*	primer無	primer有*
150% 引張應力(kg/cm ²)	3.3	3.3	3.1	3.0
引張強度(kg/cm ²)	5.6	5.8	4.9	5.8
伸 張 率(%)	550MF	540CF	530CF	780CF
晝浸漬後(RT4日浸漬) 150% 引張應力(kg/cm ²)	3.2	3.1	3.1	2.6
引張強度(kg/cm ²)	4.6	5.3	5.3	4.9
伸 張 率(%)	570MF	590CF	630MF	720CF
加熱後(70°C4日後→150% 24hr放置)伸張率(%)	700CF	460CF	750CF	680CF
引張強度(kg/cm ²)	3.1	2.8	2.6	2.1
150 引張應力(kg/cm ²)	1.0	1.0	1.0	1.0

* primer HR-100

表 20.

FRP 에 의 接 着 性 - 引 張 接 着

主 劑 (可塑劑 無)	SNF-4	
硬 化 劑	SNC-2	
硬化性 (23±1°C, 65± 5% RH) 可使時間(hr)	3.5	
硬化時間(hr)	8.0	
接着性 (引張接着)	primer無	primer有*
初期(7日 硬化) 150% 引張應力(kg/cm ²)	4.7	4.9
引張強度(kg/cm ²)	6.0	7.0
伸 張 率(%)	360 A F	510 C F
溫水浸漬(1日 硬化→50°C 溫水 7日) 伸張率(%)	430 C F	430 C F
引張強度(kg/cm ²)	8.0	8.0
150% 引張應力(kg/cm ²)	5.6	5.6

* primer HR-100

表 21.

TCS-5-2 配合의 몰탈에 對한 接着性

primer	試驗項目	150% 引張應力 (kg/cm ²)	引 張 強 度 (kg/cm ²)	伸 張 率 (%)	破 壞 狀 態
標準狀態 7 日後	TPR-409	2.2	4.2	700	C F
	434	2.4	3.3	440	C F
浸 水 7 日 後	TPR-409	2.4	2.8	290	C F
	434	2.7	4.1	480	C F
浸 水 28 日 後	TPR-409	2.5	3.0	280	C F
	434	2.9	4.4	480	C F

表 22.

液 狀 多 黃 化 高 무 의 應 用 例

項 目	LP-2	LP-12	LP-31	LP-32	LP-3	LP-33	LP-205	LP-370
航 空 機 工 業	×		×	×				
船 舶 工 業	×		×	×				
Bld用 Sealant	×	×	×	×				
流 動 性 Sealant	×	×		×				
軟 質 接 着 劑	×	×	×	×				
硬 質 接 着 劑					×	×		
epoxy 變 性 用					×	×		
potting用	×			×	×	×		
軟 質 注 形 品	×				×			
皮 革 含 浸 用	×				×			
耐 塞 性 Sealant	×	×	×	×				
Rocket propellant					×	×	×	×
" (低溫)							×	×
Concrete 接 着 劑					×	×		
Concrete coating					×	×		
自 動 車 用	×			×				
土 木 建 設 用	×		×	×				

定되어 있지는 않다.

6. 液 狀 多 黃 化 高 무 의 用 途

(1) 建築用 sealing材

最終用途에 대한 여러가지의 應用例를 들면 表 22와 같으나 要求性能에 따라서는 반드시 表 22와 같이 限

液狀 多黃化高무를 base로 한 sealing材에는 一成分形과 二成分形의 2種類가 있으나 일본에서는 거의 二

成形成의 sealing材가 사용되고 있으며 미국에서는 一成分形의 sealing材는 液狀 多黃化고무를 base로 하는 sealing材의 約 40%強을 占有하고 있고 地域的으로는 南部가 거의 一成分形이고 西部는 大體로 50% 程度가 一成分形이 사용되고 있으며 東部는 거의 모두가 二成分形이 사용되고 있는 形편이라 한다. 일본에서도 個人住宅이나 unit house의 現場施工에 있어서 施工管理面에서 一成分形이 요구되고 있다. 約 10年前에 液狀 多黃化고무를 base로 하는 一成分形 sealing材의 技術이 일본에 소개되었으나 당시의 성능은 硬度가 높고 低伸張率이며 硬化速度가 매우 느려서 建築用으로

서는 받아 들일수가 없었다. 一成分形이나 二成分形 어느쪽이든 cost 및 특히 性能面이 重要視 된다고 생각된다. 1974年과 1975年度의 液狀 多黃化고무系 sealing材의 販賣실적을 보면 表 23과 같다. 1976年의 販賣實績은 발표되지 않았으나 오일쇼크 이후의 景氣後退 때문에 판매량이 다소 低下되었을 것으로 생각된다

表 23. 液狀多黃化고무系 Sealing材의 販賣實績

用 途	1972年		1973年	
	數量(톤)	構成比 (%)	數量(톤)	構成比 (%)
建 築	2,090	67	2,552	57.4
土 木	12	0.4	23	0.5
航 空 機	29	0.9	26	0.6
車 輛	1	—	4	—
自. 動 車	902	28.9	1,727	38.7
造 船	1	—	2	—
電 氣	25	0.8	20	0.4
一般機械工業	60	1.9	96	2.2
輸 出	4	0.1	8	0.2
合 計	3,124	100	4,458	100

i) 配合劑 및 物性

가) 二成分形 sealing材

LP-32, LP-12, LP-31들이 주로 사용되며 硬化劑는 一般工業用 微粒子の 二酸化鉛이 사용되고 있으나 二酸化鉛은 着色力이 強하고 二酸化티탄이 그 음폐안료로서 配合되기 때문에 最終製品의 着色에는 어느정도 制限된다. 基礎配合 및 그 물성을 보면 表 24와 같으며 Aroclor는 Monsanto社製 poly 鹽化 biphenyl 이고 현재 市販되고 있는 sealing材에는 配合되어 있지 않다. 製造方法은 主劑와 硬化劑가 別個로 kneader 나 포니믹서에서 豫備混練시킨 다음 케인트롤에 2회 정도 돌린다.

나) 一成分形 sealing材

一成分形의 基礎配合와 物性 및 硬化速度를 들면 表 25와 같으며 이는 開發初期의 配合으로서 硬化速度가 비교적 느리며 그後에 硬化速度는 改善되었다. 硬化機構는 다음과 같으나 過酸化亞鉛도 一成分形의 硬化劑로서 使用할 수 있다.

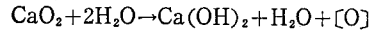


表 24. 二成分形 配合例 및 物性

主 劑	LP-32	100
	poly 鹽化 biphenyl(Aroclor 1254)	35
	沈降性炭酸칼슘(Multiflex MM)	25
	燒成 clay(Icecup K)	30
	二酸化티탄(Titanox DA-50)	10
	接着附與劑(Methylon 75108)	5.0
	無水硅酸(Cab-o-sil M5)	2.0
	黃 스테아르酸	0.1 1.0
硬 化 劑	二酸化鉛	7.5
	poly 鹽化 biphenyl (Aroclor 1248)	6.75
	스테아르酸	0.75
特 性	初期硬度(shore A, 24°C 7日後)	29
	加熱老化後硬度(shore A, 100°C 7日後)	34
	加熱減量(100°C, 7日)	12.3W%
	引張接着強度(24°C 硬化後, 70°C 4日 浸水)	54 psi
	剝離接着強度 (24°C 硬化後, 70°C 7日 浸水)	被着體: aluminum glass concrete

* C : 凝集破壞

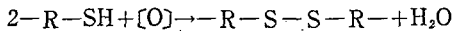
表 25.

一成分形配合例 및 物性

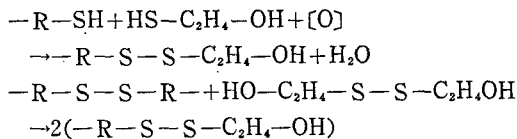
配 合	LP-32	100
	二酸化티탄	18
	炭酸칼슘	45
	可塑劑 ^{a)}	15
	接着附與劑 ^{b)}	5
	過酸化칼슘	10
	酸化바리움	10
特 性	48.8°C에 있어서의 安定性	30日
	23.8°C에 있어서의 安定性	6個月
	Tack free time	24時間
	硬化時間(23.8°C, 50% RH)	30日(1/4in 두께)
	(48.8°C, 100% RH)	2日(1/4in 두께)
	剝離接着強度 (浸水 5日後)	aluminum glass stainless

* a) poly 鹽化 biphenyl Aroclor 1254/可塑劑 HB-40=47部/10部の 混合可塑劑

b) Epoxy 樹脂(epoxy當量 450-525) Epon 1001, 80% 溶液(溶液은 MEK)



製造方法은 過酸化칼슘/可塑劑, 酸化바리움/可塑劑 및 其他 配合劑의 3種類의 masterbatch가 각각 水分을 차단한 系內에서 만들어지고 마찬가지로 水分을 차단한 系內에서 各 masterbatch가 混合되어 密封容器에 채워진다. 過酸化칼슘 혹은 過酸化亞鉛에 依해서 硬化한 sealing材의 物性은 일반적으로 硬度 및 引張應力이 높고 伸張率은 낮다. 이를 改良하기 위하여 chain stopper로서 2-mercapto ethanol, dithiodiglycol등이 添加되는 경우가 있다.



그러나 chain stopper의 添加量에 따라서 物性 특히 伸張率과 引張應力이 크게 變化하므로 무게를 정확히 달아서 사용할 필요가 있다.

(2) Epoxy樹脂 可撓性 附與劑

末端 SH基가 epoxy基에 附加反應하여 共重合물이 얻어지고 Epoxy樹脂 硬化物의 內部應力을 緩화시키므로서 耐衝擊性과 耐熱衝擊性등을 向上시킬수 있으며 또 硬化物에 柔軟性を 부여할 수도 있다. 드롭햄머와 같은 工具類에 사용될 인도 있으나 현재의 用途는 Epoxy樹脂 接着劑, 注形材, FRP의 改質配合劑로서 사용되고 있다. 다른 長點으로서는 몰탈, 콘크리트의 濕潤面에 대하여 接着性이 良好하기 때문에 新舊콘크리트面의 接着劑로도 사용되고 있다.

i) 配合劑 및 物性

이 用途에는 LP-3이 일반적으로 사용된다. LP-2, LP-32를 사용하여 常溫硬化 시켰을 때에는 硬化物 表面에 長時間 粘性이 남는다. 또 Epoxy樹脂에 對하여 LP-3을 單獨으로 사용하였을 때에는 反應速度가 매우 느리고 아민系 硬化促進劑가 併用된다. 그러나 低級脂肪族 아민類는 LP-3과의 相溶性이 나쁘고 貯藏安定性이 떨어지기 때문에 三成分形으로 하지 않으면 안된다. 一般적으로 tri(NN-dimethyl amino) phenol과 같은 芳香族 3級 아민類가 사용되나 硬化速度나 貯藏安定性面에서 amine adduct가 사용될 때도 있다.

(3) 其他 用途

自動車에의 用途로서 front glass와 車體의 接着에 사용되고 있으나, 이는 衝突事故때의 衝突에너지를 接着劑層으로 緩化하고 glass의 破損을 防止하여 運轉者나 同業者가 路上으로 튀어나오는 것을 防止하기 위한 것으로서 定形 gasket 보다도 安定性인 面에서 有利하기 때문에 이 接着方式이 採用되고 있다. GM, 크라이슬러, 아메리칸모터스에 의해서 採用되고 있었으나 일본에서는 1970年頃 부터 일부 自動車 메이커에서 이 接着方式이 採用되고 있다. 配合은 本質의으로는 建築用 sealing材와 큰 차이는 없으나 組立라인의 스피드와 맞는 硬化速度가 要求되므로 2種類의 硬化劑에 依해서 硬化速度가 調整되고 있다. 土木用 sealing材로서 現在 水路, 空港의 滑走路, 誘導路등의 施工되고 있으나 一般적으로 콜탈이 配合되고 있다. 航空機用 sealing材로서 民間機나 軍用機의 캐빈시일, 연료탱크 시일등의 용도에 사용되고 있으나 수요는 별로 없는 편이다. 한편 複層유리의 接着시일용으로 사용되어 기

表 26.

LP-3/Epoxy 硬化物の 諸特性(epoxy樹脂 : epoxy當量 180~200)

配 合	thiokol LP-3	—	50	100	
	Epoxy 樹脂	100	100	100	
	Tri(N,N-dipnethyl aminomethyl) phenol DMP-30	10	10	10	
物性, 配合物 粘度(27°C, poise)		24	20	18.5	
作業性 (27°C)	pot life(min)	25	17	20	
	set time(min)	35	19	20	
	發熱溫度(°C)	110	129	116	
硬化物 特 性	27°C 7日後	引張強度(kg/cm ²)	246	485	193
		伸張率(%)	0	10	30
		硬度(shore D)	80	78	69
		衝擊強度(ft-Lb) 27°C	0.5	2.8	71.5
	27°C 7日 +100°C 70時間後	引張強度(kg/cm ²)	239	422	60
		伸張率(%)	0	12	65
		硬度(shore D)	80	76	35
電 氣 特 性 (25°C, 50%RH 1kHz)	導電率	3.8	4.2	5.1	
	誘電體損	0.004	0.011	0.016	
	體積固有抵抗(ohm-cm)	8×10 ¹⁴	1.5×10 ¹⁴	2.7×10 ¹³	
	表面固有抵抗(ohm)	5×10 ¹⁴	2.3×10 ¹³	1.5×10 ¹³	
耐 藥 品 性 (膨潤度 % 27°C, 30日浸漬),	10% HCl	0	0	1	
	20% H ₂ SO ₄	2	2	2	
	Conc. NH ₄ OH	3	3	1	
	10% NaOH	0	0	0	
	50% NaOH	0	0	0	
	飽和食鹽水	0	0	0	
	SR-6 航空機燃料	0	0	1	
	Benzol	16	18	35	
	4鹽化炭素	0	-1	13	
	MEK	30	33	35	
酢酸메틸	13	17	15		

차나 건축용으로 채용되고 있으나 현재는 수요가 적고 앞으로 에너지 문제의 動向에 따라서는 전혀 다른 양상을 나타낼 것으로 여겨지고 있다.

的 規模로 생산되고 있는것은 thiokol LP 밖에 없는 실정이다.

끝으로 여러가지로 不充分한 資料이지만 讀者 여러 분께 多少나마 參考가 되시기를 期待하는 바이다.

IV. 結 言

以上에서 液狀 chloroprene고무와 多黃化고무에 對하여 記述하였으나 液狀 클로로프렌고무에 對하여는 주로 液狀 CR의 改質劑的 用途 및 接着劑로서의 應用에 對하여 記述하였으며 液狀 CR 應用의 최종 목표는 casting에 의한 成形品의 製造技術 即 人力의 節減과 에너지의 節減化를 위한 技術開發일 것이다. 그러기 위하여는 polymer 및 加工技術의 兩面에서 더욱 노력하여야 할 것이다. 한편 液狀 多黃化고무는 현재 商業

參 考 文 獻

- 1) 中山岩治 : 日本ゴム協會誌, 48, 278(1975)
- 2) 松浦弘道 : 日本ゴム協會誌, 48, 286(1975)
- 3) 門脇 考 : 日本ゴム協會誌, 44, 423(1971)
- 4) 山口正夫 : 日本ゴム協會誌, 47, 803(1974)
- 5) 日本ゴム協會編 : 特殊合成ゴム10講 p.325
- 6) "Neoprene FC": Du Pont Report BL-374
- 7) "Denka LCR": Tech. Report. No.2