

## 特殊고무의 常溫加黃에 대하여

金 駿 洙\*

### I. 序 言

최근 선진 각국에서는 현재까지 채택되어 오던 高溫에 의한 加黃方法이 아닌 소위 常溫加黃方法이 활발하게 研究進行되고 있으며 特定製品에 있어서는 이미 相當數 實用化되고 있다. 이와 같은 常溫加黃은 SBR, CR, NBR, 실리콘고무, 폴리설파이드고무, EPDM 등 각종 고무에 適用可能하나 여기에서는 주로 EPDM의 常溫加黃에 대하여 記述하기로 하고 이 常溫加黃은 低溫加黃 또는 室溫加黃이라고도 한다.

EPDM은 黃에 의한 加黃이나 peroxide 加黃, 樹脂에 의한 加黃등을 할 수 있으나 이와 같은 現在까지 일반적으로 實施되어온 加黃方法은 140°C 이상의 高溫에서 加黃하는 高溫加黃方法이었다. 이와 같은 高溫加黃에 반하여 최근 EPDM의 加黃을 室溫인 低溫에서 加黃하는 常溫加黃方法이 開發되어 매우 注目を 끌고 있다.

常溫加黃은 高溫加黃에 比해서 현저하게 낮은 溫度에서 加黃이 되는 加黃方法이고 또 高溫加黃方法에서 必要로 하는 加熱프레스, 加黃솔, 連續加黃裝置 등의 加黃用 加熱裝置를 필요로 하지 않는다. 일반적으로 被加黃物을 室溫인 低溫으로 自然放置하여 加黃시키는 方法으로서 이 常溫加黃은 sealant나 接着劑와 같이 加黃(架橋反應)할 때에 加熱하기에 困難한 用途를 中心으로 이용되고 있으며 실리콘고무나 폴리설파이드고무에서는 이미 널리 實用化되고 있다.

최근 EPDM에 대해서도 常溫加黃方法이 開發되어

常溫加黃이 대상이 되는 고무用途에서 要求되는 우수한 耐候性, 耐오존性, 耐熱性등의 特性을 EPDM이 가지고 있기 때문에 그 實用化가 매우 기대되고 있으며 實用化의 檢討가 進行되고 있는 實情이라고 하겠다.

### II. EPDM의 常溫加黃

EPDM의 常溫加黃은 hydroperoxide로 限定된 peroxide를 加黃劑로 사용하고 여기에 여러가지 加黃促進劑를 사용하여 이루어진다. 물론 加黃劑만으로도 加黃할 수 있으나 限定된 時間內에 加黃을 하기 위하여는 加黃促進劑가 必要하게 된다.

#### 1. 加黃劑

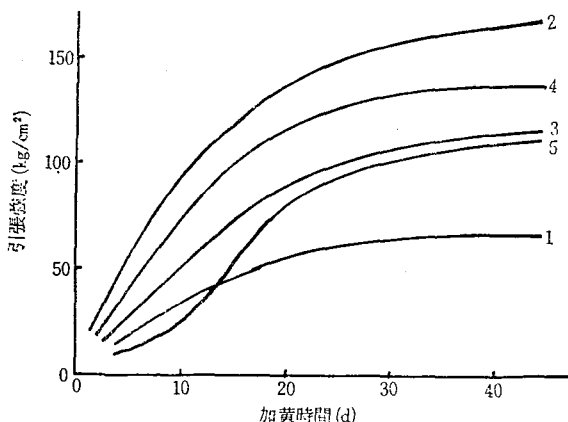
加黃劑인 hydroperoxide로서는 cumene hydroperoxide가 그림 1에서 보는 바와 같이 物性面에서 가장 우수하고 일반적으로 사용되고 있는 加黃劑이다.

#### 2. 金屬系 加黃促進劑

EPDM의 常溫加黃用 加黃促進劑로서 최초로 檢討된 것은 高級카보닐酸의 金屬鹽이다. 이들 金屬鹽의 加黃促進效果를 보면 그림 2와 같다. 金屬으로써는 Co, Cr, 등이 加黃促進效果가 크다. 같은 Co鹽에서도 나프렌酸鹽은 加黃後에 物性이 떨어지고 실험때는 引張強度의 保有率이 50%로 크게 低下되나 아비에텐酸鹽은 이런 現象이 일어나지 않는다.

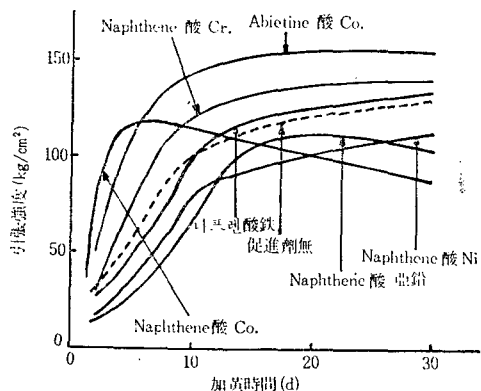
이들 高級 carbonyl酸의 金屬鹽에 의한 常溫加黃은 金屬에 의한 peroxide의 redox 分解에 의해서 進行하

\* 洪陵機械工業會社



1. tert-butylhydroperoxide  
 2. cumenhydroperoxide  
 3. diisopropyl benzene hydroperoxide  
 4. p-menthane hydroperoxide  
 5. 2,5-dimethylhexane 2,5-dihydroperoxide  
 hydroperoxide 사용량: EPDM 100phr 당 1/30mol.  
 加黃溫度: 室溫  
 加黃促進劑: abietine acid cobalt 0.5phr.

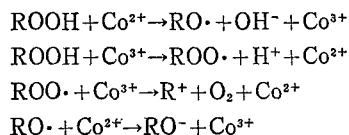
그림 1. Hydroperoxide 類의 效果



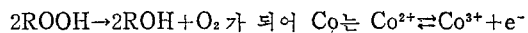
配合: E501A 50phr  
 carbon black 100  
 cumene hydroperoxide 7  
 加黃促進劑 0.5  
 加黃溫度: 室溫

그림 2. 高級카보닐酸 金屬鹽의 加黃促進效果

는 것으로 여겨진다. Co鹽을 例로 들면



全體로서는

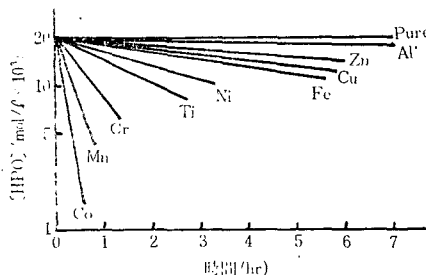


로 된다. 이렇게 하여 發生한 peroxide radical에 의한 脫水素反應으로 polymer radical이 生成하여 架橋가 이루어 진다고 여겨지고 있다. 스테아르酸的 金屬鹽에 의한 tert-butylhydroperoxide의 接觸分解作用은 表 1 및 그림 3에서 보는 바와 같이 Co의 效果가 크

고 다음에 Mn, Cr의 順으로 나타나며 Ni, Fe, Zn의 效果는 작은 편이다. EPDM의 常溫加黃에 있어서 이들 金屬鹽의 加黃促進效果가 peroxide의 分解促進效果에 의한 것이라고 할 수 있다.

表 1. 스테아르酸 金屬鹽에 의한 tert-hydroperoxide의 分解速度定數와 半減期

金屬의 種類	分解速度定數(k)	半減期(τ)
Co	$7.14 \times 10^{-2} (\text{min}^{-1})$	9.7(min)
Mn	$2.82 \times 10^{-2}$	24.7(min)
Cr	$1.42 \times 10^{-2}$	49.0(min)
Ti	$5.16 \times 10^{-3}$	2.2(hr)
Ni	$3.40 \times 10^{-3}$	3.4(hr)
Fe	$1.61 \times 10^{-3}$	7.1(hr)
Cu	$1.48 \times 10^{-3}$	7.8(hr)
Zn	$1.01 \times 10^{-3}$	11.7(hr)
Al	$5.07 \times 10^{-4}$	22.8(hr)
無 添加	$2.76 \times 10^{-4}$	53.7(hr)



反應溫度 100°C

스테아르酸 金屬鹽濃度  $2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$  단 Co鹽은  $0.5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$  [HPO]  $2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

그림 3. 스테아르酸 金屬鹽에 의한 tert-butyl hydroperoxide의 接觸分解

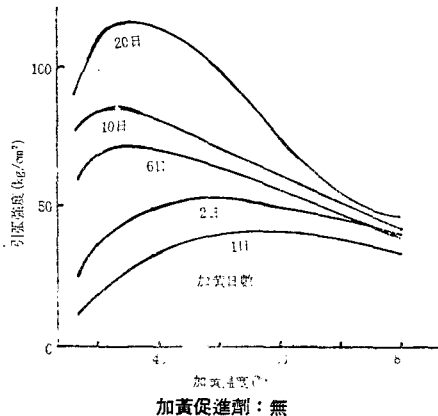


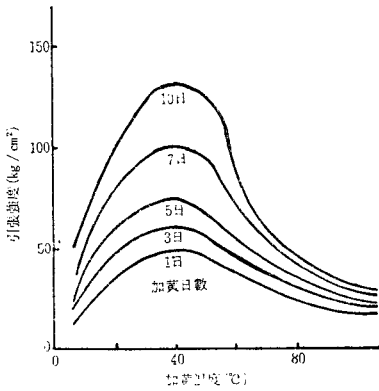
그림 4. 低溫加黃에서 加黃溫度的 影響

그런데 일반적으로 架橋反應은 加黃溫度的 上昇에 따라 促進되는 것이다. 그러나 hydroperoxide를 加黃劑로 사용한 EPDM의 常溫加黃은 그림 4에서 보는 바와 같이 40°C 부근이 最適加黃溫度이고 그 以上の溫

表 2. 非金屬系 加黃促進劑의 效果

加黃溫度	加黃時間	abietine 酸 cobalt*		p-quinone dioxime		N.N'-m-phenylenebis-maleimide		ethylene dimethacrylate	
		T <sub>B</sub>	E <sub>B</sub>	T <sub>B</sub>	E <sub>B</sub>	T <sub>B</sub>	E <sub>B</sub>	T <sub>B</sub>	E <sub>B</sub>
室 溫	1(日)	25	290	41	280	20	350	23	270
	2	30	260	67	240	34	300	41	270
	6	64	260	105	240	68	260	84	260
	10	70	240	115	250	90	270	97	250
	15	78	190	121	240	100	240	112	240
	20	83	170	124	260	111	250	119	250
	34	80	170	114	220	114	220	117	220
80°C	1	25	310	90	230	100	280	79	280
	2	19	260	97	220	114	260	81	280
	6	29	240	97	200	102	250	87	270
	10	27	250	106	210	115	250	92	270
	15	30	250	125	200	121	240	85	230
	20	38	230	128	180	124	260	102	260
	34	35	190	124	170	121	210	93	230

\* 比較用



加黃促進劑: abietine酸 cobalt

그림 5. 低溫加黃에서 加黃溫도의 影響

度에서는 加黃劑가 分解되어 있음에도 불구하고 有效架橋는 達成되지 않는다. 그리하여 이들 金屬鹽에 의한 加黃促進劑의 加黃促進效果는 그림 5에서 보는 바와 같이 最適加黃溫度 以下의 溫度域에 限한다. 예를 들면 60°C의 溫度에서는 有效架橋가 잘 일어나지 않는다. 低溫加黃의 경우 일반적으로 被加黃物을 自然放置하여 加黃시킨다. 그리고 金屬系 加黃促進劑에 의한 低溫加黃은 直射日光등에 依해서 40°C 以上の 溫度로 放置될 위험성이 있는 用途에서는 目的하는 特性이 나타나지 않거나 特性에 커다란 不均衡을 나타낼 수 있으므로 어느 程度 用途가 限定되어 있다고 하겠다.

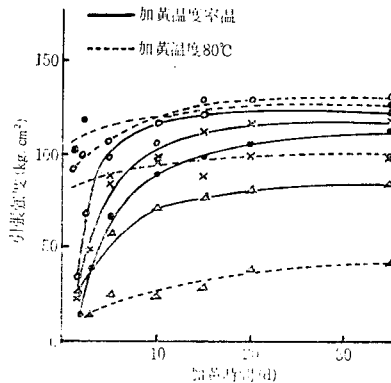
### 3. 非金屬系 加黃促進劑

40°C 以上の 溫度에 放置하였을 때에는 좋은 特性을 얻기 어렵다고 하는 金屬系 加黃促進劑에 의한 低溫加

黃의 問題點은 oxime, maleimide, methacrylate ester와 같은 非金屬系 加黃促進劑를 使用하므로써 해결할 수가 있다. 이들 非金屬系 加黃促進劑를 使用하였을 때 表 2 및 그림 6에서 그림 8까지에서 보는 바와 같이 60°C 以上の 比較의 높은 溫度에서도 有效架橋를 이룰 수가 있다. 물론 室溫 ~40°C의 溫度 領域

配合:

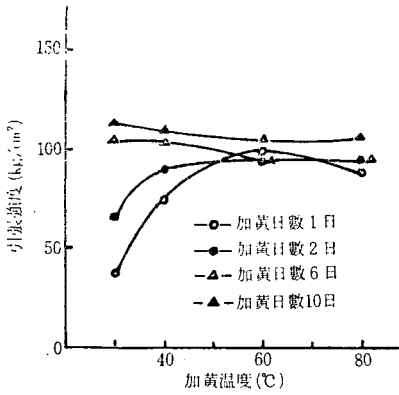
E501A	100
carbon black	50
zinc oxide	5
stearic acid	1
cumen hydroperoxide	7
加黃促進劑	
金屬系	0.5
非金屬系	2



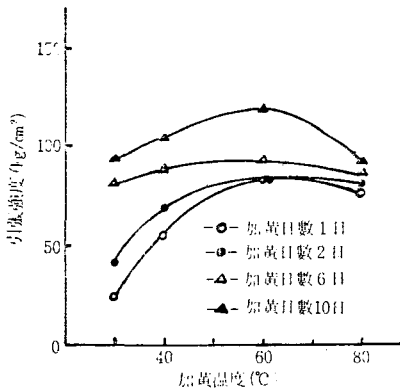
- : p-quinone dioxime
- : N.N'-m-phenylenebismaleimide
- ×: ethylene dimethacrylate
- △: abietine酸 cobalt(比較用)

그림 6. 非金屬系 加黃促進劑의 效果

에서도 우수한 加黃促進效果를 얻을 수 있는 것을 볼 수 있다. 특히 p-quinone dioxime은 우수한 加黃促進劑이다.

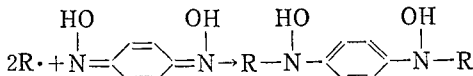


加黃促進劑: p-quinonedioxime  
그림 7. 加黃溫도의影響



加黃促進劑: ethylene dimethacrylate  
그림 8. 加黃溫도의影響

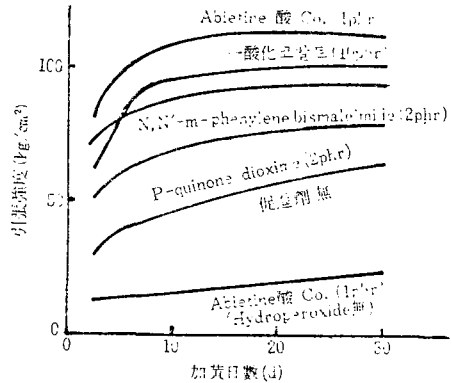
이들 加黃促進劑는 EPDM의 高溫 peroxide加黃에서 加黃助劑로 사용되고 있으나 그 효과는 polymer radical과 反應하여 架橋構造에 스며들어 polymer radical의 有效架橋效率을 높이는 데 있다. p-quinone dioxime을 例로 들면



EPDM의 低溫加黃에 있어서의 이들 加黃促進劑의 反應도 유사한 것으로 여겨진다. 이들의 加黃促進劑는 低溫加黃을 할때에도 polymer radical과 反應하므로서 副反應을 抑制하여 有效架橋效率을 높이는 效果를 갖게 되고 따라서 60°C 以上の 加黃溫度에서도 우수한 特性을 얻을 수 있다고 생각된다.

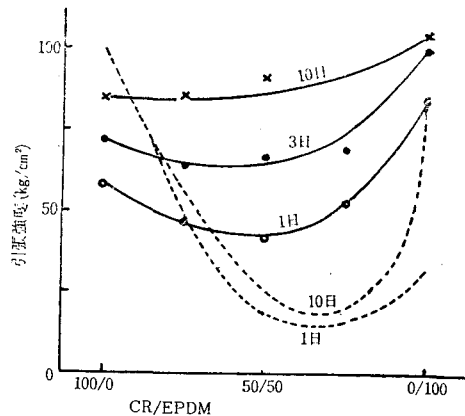
### III. 다른 고무에의 應用

以上에서 記述한 EPDM의 低溫加黃의 技術은 SBR, CR, NBR 등에도 應用할 수가 있다. 加黃促進劑의 加黃促進效果는 고무의 種類에 따라서 다른데 CR의 경우에는 그림 9에서 보는 바와 같이 金屬化合物의 效果가 크다. 이때의 金屬化合物은 有機카보닐 酸鹽이거나 無機酸化物이라도 좋다.



配合: CR 100phr  
carbonblack 50  
oil 10  
ZnO 5  
stearic acid 1  
cumene hydroperoxide 7  
加黃溫度: 40°C

그림 9. CR의 低溫加黃



abietine acid Co/p-quinonedioxime = 0.5phr/2phr  
點線은 abietine acid Co만 1.0phr 사용

그림 10. CR/EPDM blend系의 低溫加黃

2種類 以上の 고무를 併用하였을 때의 低溫加黃의 例로서 CR/EPDM blend系의 低溫加黃을 들면 그림 10과 같다. 加黃促進劑로서 abietine acid cobalt를 사용하였을 때에는 共加黃性이 나쁘다.

CR에서 加黃促進效果가 큰 abietine acid cobalt와

EPDM에서 加黃促進 효과가 큰 p-quinone dioxime의 兩者를 併用하므로써 共加黃性은 현저하게 改良된다. 이와 같이 blend系의 경우에는 各各의 高무에 對하여 加黃促進 효과가 큰 加黃促進劑를 併用하는 것이 共加黃性의 點에서 바람직한 일이라 할 수 있겠다.

#### IV. EPDM 低溫加黃의 實用化에 對하여

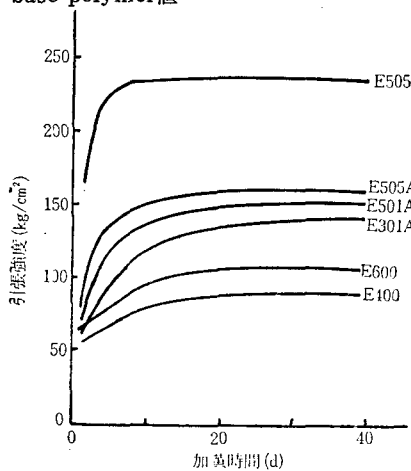
여기에서는 EPDM의 低溫加黃의 實用化에 對하여 略述하고자 한다.

EPDM의 低溫加黃은 EPDM의 grade에 따라서 약간 舉動이 다르다. 表 3에서 보는 바와 같은 代表的인 grade를 사용하여 低溫加黃을 檢討한 結果를 보면 다음 그림 11과 같다.

表 3. 低溫加黃에 供한 EPDM

品 種	무우니粘度 (ML <sub>1+10</sub> , 100°C)	요오드價	oil含量 (phr)	第3成分
E301 A	40	10	—	DCPD
E501 A	39	10	—	ENB
E505 A	46	24	—	ENB
E505	76	24	—	ENB
E400	57	10*	100	DCPD
E600	45	12*	100	ENB

\* base polymer值

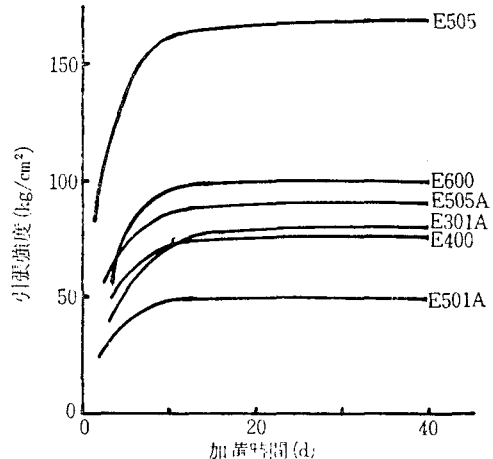


配合 : EPDM 100phr  
 carbon black 50  
 cumene hydroperoxide 7  
 abietine酸 cobalt 0.5

그림 11. EPDM의 低溫加黃

DCPD type에 比하여 ENB type이 加黃이 약간 빠르다. ENB type가운데에서도 요오드價가 높고 mooney 粘度도 높은 esprene E-505는 特性이 좋은 便이다. esprene E-400 및 E-600은 強度가 낮은 便이나 이는 油展 grade이기 때문이다.

oil量을 같은 레벨로한 配合系의 油展 grade의 強度는 非油展 grade 以上이고 伸張率도 큰 便이다. EPDM의 低溫加黃은 水中에서도 이룩할 수가 있는데 이 때에는 伸張油가 물의 浸透를 妨害하기 때문에 油展 grade의 強度는 空氣中에서 加黃하였을 때의 強度와 거의 같으며 그림 12에서 보는 바와 같이 非油展 低무우니 粘度 grade와 同等 또는 약간 좋은 強度를 나타낸다. 이와 같은 點과 加工性등의 特性을 고려하여 grade를 決定하는 일이 중요하다.



加黃溫度 : 室溫  
 配合 : 그림 11과 同一

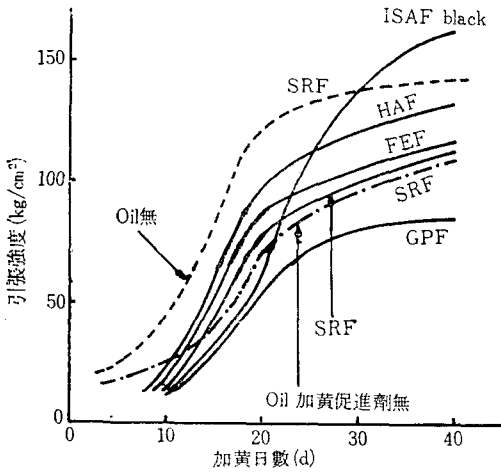
그림 12. 水中에서의 低溫加黃

低溫加黃은 加黃劑나 加黃促進劑의 增量에 依해서 加黃速度를 빨리 할 수가 있으나 加黃促進劑의 變量으로 加黃速度를 調整하는 것이 보통이다. 또 加黃促進劑는 어떤 種類를 選定하느냐에 따라서 加黃促進效果以外에 몇가지의 特徵이나 特性을 얻을 수가 있다. 이들 加黃促進劑는 形狀이 다르고 液狀인 것은 被加黃物을 dipping하여 加黃시키는 dipping 加黃을 할 수 있다. 또 高級 carboxyl酸의 金屬鹽은 일반적으로 tackifier, 練込形 接着劑로서의 效果도 가지고 있다. 이들 特徵을 살린 加黃促進劑의 選擇이 重要한 일이다. 한편 金屬系 加黃促進劑를 使用할 때에는 加黃促進劑와 加黃劑인 hydroperoxide가 直接 接觸하게 되면 急激한 加黃劑의 分解가 일어나게 되므로 注意할 必要가 있다. 어느 한쪽을 充分히 均一하게 分散시킨 다음 남은 한쪽을 徐徐히 添加하여 混合하는 일이 매우 重要하다.

EPDM 低溫加黃에 있어서의 配合은 高溫 peroxide 加黃의 配合과 거의 같다고 생각할 수 있다. process oil은 加黃阻害가 적은 paraffin系나 naphthene系의 것을 選定하고 될 수 있는대로 少量을 使用하도록 한다. 充填劑는 白色充填劑 보다 carbon black이 그것도 補強性이 강한 種類가 強度는 良好하다. 酸性이 强

한 clay나 silica 등의 充填劑는 加黃劑가 ion 分解를 일으켜 架橋에 必要로 하는 radical 分解가 阻害되기 쉬우므로 使用量이 적을수록 좋다.

EPDM의 低溫加黃은 이제 그 實用化의 첫발을 내딛고 있는 실정으로서 앞으로 個個의 用途나 加工條件에 적합한 細密한 檢討가 必要하며 roofing sheet, 塗布物, 接着劑, 塗料, sealant 등의 用途에 많이 기대되고 있는 바이다. 方便이 方法의 보다 廣範한 用途開發을 위하여 低分子量 EPR이나 그림 13과 같은 halogene化 EPR의 低溫加黃도 크게 注目되고 있는 실정이다.



配合 : 鹽素化 EPDM	100 phr
carbon black	50
ZnO	5
stearic acid	1
oil	5
cumene hydroperoxide	7
p-quinone dioxime	2

그림 13. 鹽素化 EPDM의 低溫加黃

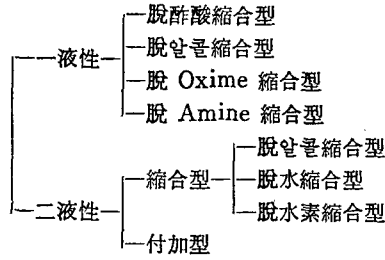
### V. 特殊고무의 常溫加黃

EPDM의 常溫加黃 以外에 실리콘고무나 폴리실라이드 고무등 이미 實用化 되고 있는 低溫加黃에 對하여 몇가지 紹介하고자 한다.

#### 1. Silicone 고무

실리콘고무는 이미 room temperature vulcanization silicone rubber로써 많은 grade가 市販되고 있다. 이들 RTV 실리콘고무를 分類하면 대개 다음과 같다.

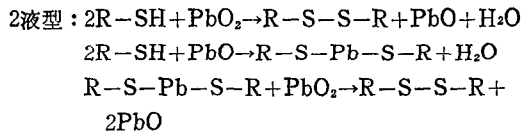
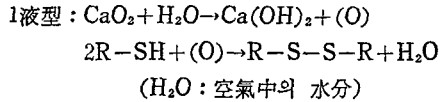
1液型 실리콘고무는 tube나 cartridge와 같은 密閉容器에서 押出되면 空氣中の 水分에 依해서 室溫硬化



하여 고무狀 彈性體가 된다. 여기에 比하여 2液型 실리콘고무는 base와 硬化劑의 2液으로 되어 있어 이들을 兩者를 混合하므로써 室溫硬化하는 것이다.

### 2. Polysulfide 고무

폴리실라이드고무는 末端에 -SH基를 가지고 있어 金屬過酸化물등으로 酸化시키므로써 室溫에서 架橋시킬 수 있다. 代表的인 硬化劑로서는 PbO<sub>2</sub>, CaO<sub>2</sub>, ZnO<sub>2</sub>, BaO<sub>2</sub> 등이 있으며 1液型和 2液型으로 나뉘어진다. 그 反應은 다음과 같이 여겨진다.



### 3. 其他

液狀부틸고무의 2液型 室溫加黃은 이미 알려져 있다. PbO<sub>2</sub> 등의 酸化劑에 依하여 p-quinone dioxime은 酸化되어 p-nitrosobenzene이 되어 加黃反應이 進行된다. 代表的 配合例를 들면 다음 表 4와 같다. 또 天然고무나 클로로프렌 라텍스는 黃과 有機加黃促進劑와의 併用에 依한 低溫加黃이 알려져 있다. 其他 polymer末端에 反應性官能基를 가진 polymer는 각각의 官能基의 反應性에 맞춘 低溫加黃方法이 알려져 있다.

表 4. 低溫加黃用 二液型 液狀부틸 고무

	第1液	第2液	特 性
Esso LM butyl	50	50	混合比=1:1
Univolt-33 (oil)	37.5	37.5	gel化時間
Mistron Vapor	8	8	230分(室溫)
Whitetex	4	4	
GMF	4	—	
DMF (dimethyl formamide)	1	—	
PbO <sub>2</sub>	—	7.5	

### 1-9 押出加工의 結論

押出加工은 加工機械의 構造에 依해 크게 左右된다. 그러나 내림생지는 表面抵抗 또는 摩擦에 影響을 준다. 다이에서 押出되려면 流動性의 良否가 問題된다. 이는 고무의 種類, 配合內容에 따라 큰 變化가 있으므로 注意해서 配合해야 한다. 또한 스크오치가 다른 加工에 比해 問題된다. 低溫高速 加黃用에는 押出加工은 안된다. 押出加工性의 試驗으로는 畫餅다이라는 特殊한 다이에서 押出形狀에 依해 評價되는 것도 있다. flange型의 高化式 flow-tester에 依한 定溫度에서 내림생지의 流出速度를 測定한다. 또는 小形押出機에 一定口徑의 다이를 使用, 一定時間에 押出되는 내림생지의 量을 測定하는 現場에서의 實際試驗도 生覺할 수 있다.

### 1-10 假成形

어떤 形狀의 加黃고무製品을 製作할 때 最終적으로 金型에서 加黃할 때, 製品形狀에 가까운 치수로 假成形하는 것이다. 이 假成形的 良否에 따라 不良品이 나온 다든가 加黃後 製品使用上에 缺點等이 생긴다. 一般의 板, 棒, 튜브 等の 내림생지를 使用한다. 假成形的 重要한 點은 치수, 重量, 接合, 또는 接合時 接着이 잘 되어야 한다.

### 1-11 假成形時 注意點

- 1) 시이트인 경우는 收縮을 注意해야 함(충분 熟成

再加溫 使用 할 것).

- 2) 길이 方向을 맞추어 使用할 것.
- 3) 칼렌더 分出시이트는 表面에 스크오치가 있다.
- 4) 3)의 시이트表面은 rubber cement를 발라 空氣가 들어가지 않도록 接合해야 한다.
- 5) 溶劑가 充分히 揮發後, 接合해야 함(長時間 放置한 후 加黃치 않으면 多孔性이 됨).
- 6) 空氣가 들어간 경우는 針으로 空氣를 빼줄 것.
- 7) 布 등이 들어있는 경우 내림생지의 流動에 依해 布가 움직이므로 部分的으로 밀리거나 주름이 생겨 變形된다.
- 8) 링狀 製品인 경우도 板狀 또는 棒狀의 것을 링狀으로 해서 兩端面을 接合함으로 이 부분의 強度가 弱해진다.
- 9) 肉厚가 두꺼운 것은 層間에 空氣가 남아 있지 않도록 注意할 것.
- 10) 充分히 熟成한 것을 使用할 것.

이상과 같이 押出加工은 多樣한 用途에 使用할 수 있으나 上述한 모든 點에 有意하여 加工技術을 익혀 숙련되지 않으면 좋은 押出을 할 수 없으며 押出能率도 低下된다.

故로 모든 製品을 押出할 때 最適條件을 記錄하고 表를 만들어 押出前에 確認하고 每回 押出할 때 作業記錄을 남겨놓는 習慣을 길러 作業하면 좋은 作業方法이 될 것으로 生覺하며 加黃後 製品을 確認하는 習性を 같이 부탁하고 끝맺는다.

(p. 218에서 계속)

## VI. 結言

以上에서 EPDM의 低溫加黃을 비롯하여 特殊고무의 常溫加黃에 對하여 略述하였거니와 低溫加黃은 一般의 特殊한 用途에 使用되는 것으로 알려지고 있으나 産業이 高度로 發達하여 감에 따라서 特殊한 sealant나 接着劑의 用途가 擴大되고 있으며 이러한 用途일 수록 特性을 가진 特殊고무가 要求되고 있어 우리나라에서도 各種 고무의 常溫加黃 方法의 導入이 要望되고 있다.

물론 常溫加黃은 加熱하는데 必要로 하는 高價의 裝備나 設備가 使用되지 않는다 하여도 一般의인 고무製

品에 適用하기에는 非經濟의이기도 하고 또 아직 實用化되어 널리 補給되고 있지는 못하나 特殊加工에 있어서는 필수 加工方法이라 할 수 있으며 前述한 바와 같이 실리콘고무는 오래전 부터 常溫加黃用 여러가지 고무가 市販되고 있는 實情이므로 다음에 機會가 있으면 比較의 仔細히 紹介하고자 한다.

## 參 考 文 獻

- 1) 青嶋正志 : 日ゴム協會誌. 51, 273 (1978)
- 2) 和田正等 : 日ゴム協會誌. 46, 314 (1973)
- 3) 冲倉元治等 : 日ゴム協會誌. 40, 864 (1967)