

總 說

새로운 弗素고무에 對하여

金 駿 淚*

I. 序 言

弗素고무의 특수성에 대하여는 이미 널리 알려진事實로서 含弗素重合體의 開發에 관한 발단은 1938年の polytetrafluoroethylene (Teflon®)의 發見이라고 할수 있다. 이 Teflon은 다른 合成樹脂에 비하여 우수한 耐熱性과 耐油性 그리고 耐藥品性을 가지고 있다. 이 特性은 C-C 結合에 比하여 C-F 結合에너지가 큰것과 弗素의 原子容이 큰것 그리고 分子間의 힘이 強한 것에 起因한다고 한다. Teflon은 分枝鎖가 없는 鎖狀나선構造를 가진 高結晶性的 含弗素플라스틱·폴리머이다. 한편 含弗素 elastic·polymer는 1956年 美國 空軍등에 의하여 처음으로 開發되었다. 현재의 基本 polymer는 1959年 까지에 du Pont社와 3M社에 의하여 商品化된 것이다. 이 elastomer는 Teflon과 마찬가지로 含有弗素量이 높기 때문에 뛰어난 耐熱性, 耐油性, 耐藥品性 및 耐壓縮永久 츄음性을 가지고 있다. 弗素고무는 다른 diene系 炭化水素고무와 달라 그 主鎖는 不飽和結合을 含有하지 않은 弗化炭化水素이고 일반적인 黃加黃系에 의한 架橋는 곤란하다. 한편 良好한 加黃物性을 얻기 위하여는 diene系 고무와 같이 press 加黃(一次加黃)만으로는 不完全 하므로 oven加黃(二次加黃)法에 의한 高

溫, 長時間의 後加黃을 必要로 한다.

弗素고무의 需要에 대한 伸張은 그 價格이 一般用 고무의 20倍 以上임에도 불구하고 近年에 이르러 順調로 운 상태이다. 이는 弗素고무가 최근의 보다 가혹한 환경에서 보다 長期間의 고무彈性을 發揮해야 하는 等의 要望에 適合함을 나타내고 있는 것이라 하겠다. 1956年 以後 현재 까지 40種 以上의 弗素고무가 市販 되었다. 이 大部分은 分子構造, 分子量, 加黃系 및 微量의 curesite monomer의 共重合 등에 대하여 研究開發된 polymer이다. 여기에서는 개발과정에 따른 polymer를 分類하여 物性을 소개하고 다음에 최근의 새로운 polymer의 物性 등을 소개하고자 한다.

II. 弗素고무의 種類와 物性

1. 開發의 過程

現在 世界에 있는 弗素고무의 生產會社는 du Pont社 (商品名: Viton), 3M社 (商品名: Fluorel 및 Kel F), Monte-Edison (商品名: Technoflon), ダイキン工業株式會社 (商品名: Dael), 旭硝子株式會社 (商品名: Aflas), Soviet (商品名: SKF)의 5社 및 소련이다. 個個의 商品에 대하여는 各社로 부터 仔細한 技術資料가 發行되어 있으므로 여기에서는 說明을 省略한다. 이들은 基本骨

表 1. 弗化 Vinylidene系의 開發過程

商品開發年度	商 品 名	共重合 monomer의 種類	開 發 會 社 名
1956	Kel F 5500	$CF_2=CFCl$	Minnesota Minning & Manufacturing (3M)
1957	Fluorel FC 2140 Viton A	CF_3 $CF=CF_2$	同 上 E.I. du Pont de Nemours and Company

* 洪陵機械工業會社

1959	Viton B	$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ \text{CF}=\text{CF}_2 \quad \text{ 및} \\ \\ \text{CF}_2=\text{CF}_2 \end{array}$	同上
1967~69	Technoflon SL	$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ \text{CF}=\text{CFH} \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$	Montecatini Edison
	Technoflon T	$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ \text{CF}=\text{CFH} \quad \text{ 및} \\ \\ \text{CF}_2=\text{CF}_2 \end{array}$	

格의 分子構造로 6種으로 分類할 수 있다. 이를 가운데 5種은 弗化 Vinylidene 系이고 1種은 4弗化 ethylene 과 propylene의 共重合體이다. 組成이 다른 弗化 Vinylidene 系고무를 開發年度順으로 보면 다음 表 1과 같다. 表 1의 Kel F 고무는 加工性에 難點이 있기 때문에 用途가 限定되어 있다. 따라서 實用的으로는 4種이 되는 셈이다. 또 弗素고무의 開發過程을 du Pont社의 例를 들면 表 2와 같다. 表 2에서 보는 바와 같이 基本 type의 開發 → 加工性의 改良 → 壓縮永久卷曲 및 加工安定性의 改良 → 有機過酸化物架橋에 의한 耐蒸氣性, 耐油性, 耐藥品性의 改良 및 耐寒性의大幅改良 등의 開發過程을 거쳐 보다 우수한 物性의 弗素고무가

E-60	1970	
E-60C	1970	新加黃系의 開發
B-910	1971	1) 加工安定性의 開發
L-31	1971	2) 耐壓縮永久卷曲性의 開發
E-621	1972	
E-430	1973	
GLT	1976	
VTR	1976	過酸化物 加黃方法의 開發
4590		1) 加工安定性의 改良
GH	1976	2) 耐斯性의 改良
B-70	1976	3) 耐藥品性, 耐油性의 改良
		4) 耐寒性의 改良
		5) 加工速度의 改善

表 2. Viton®의 開發過程

type	年度	備考
A	1957	
AHV	1958	基本 type의 開發
B	1959	
LM	1959	
A-35	1967	
C-10	1968	加工性改良
B-50	1968	

市販되고 있다. 다음으로 現在의 主力製品인 弗化 Vinylidene 系에 對하여 記述한다.

2. 共重合 monomer와 物性

弗化 Vinylidene(以下 VF₂로 表示)을 主 monomer로 하였을 때 共重合 monomer의 特性과 加黃物性의 相關性을 들면 表 3과 같으며 5種의 polymer의 加黃物性을 들면 表 4와 같다.

表 3. 共重合 Monomer의 特性과 加黃物性의 相關性

共重合 monomer	弗素量 Wt%/mol	共重合比率의 增加가 物性에 미치는 영향	其他 特性的 관계
CF ₂ =CH ₂ (VF ₂)	60	耐寒性 向上 耐油性 低下 高引張應力 低伸張	-CH ₂ -의 易動性 含有弗素量 減少 Cure site의 增加 同上
CF ₂ =CF ₂ (TFE)	76	耐結晶性 低下 耐熱老化性 向上	低溫柔軟性 低下 含有弗素 低下
CF ₃ CF ₂ =CF (HFP)	76	耐結晶性 向上 耐熱老化性 向上	-CF ₃ 의 分子容大 含有弗素量 增加

$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{CF}_2=\text{CF} \\ (\text{CLTFE}) \end{array}$	50	耐熱老化性 低下 耐油性 低下	含有弗素量 減少 同 上
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CF}_3 \\ \qquad \quad \\ \text{CF}=\text{CF} \\ (\text{HPFE}) \end{array}$	71	耐結晶性 向上 耐熱, 耐油性 低下 耐壓縮永久彎曲性 向上	-CF ₃ 의 分子容大 含有弗素量 76→71로 減少 Cure site의 增加

表 4. 弗素고무 加黃物의 物性

共重合 monomer 의 種類	VF ₂ HFP TFE CLTFE HFPE	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○
type(例)	Viton A Viton B Kel F Technoflon SL Technoflon T	Viton A Viton B Kel F Technoflon SL Technoflon T	Viton A Viton B Kel F Technoflon SL Technoflon T	Viton A Viton B Kel F Technoflon SL Technoflon T	Viton A Viton B Kel F Technoflon SL Technoflon T	Viton A Viton B Kel F Technoflon SL Technoflon T
物 性	100% 引張應力(kg/cm ²) 引張強度 (kg/cm ²) 伸 張 率 (%) 硬 度 (shore A)	49 175 200 75	39 160 240 75	— 190 400 65	70 175 160 75	46 175 200 70
耐 熱 性	1週間에 伸張率이 50%에 달하는 溫度(°C) 連續使用溫度(°C)	285 200	295 210	200 175	260 180	280 185
低 溫 特 性	脆化溫度(°C) T-10000(Clash-Berg) T-10000(Gehman)	-40 -18 —	-44 -15 —	-64 — -16	-40 -15 —	-49 -9 —
壓縮永久彎曲B法	溫度 時間 永久彎曲(%)	200 70 48	200 70 45	150 70 35	200 70 22	200 70 25
耐油, 耐藥品性 (4Vol%)	室溫×7日 燃料油B 室溫×7日 燃料油C Hexane Cyclohexane Benzene Toluene 醋酸에 틸 酢酸부틸 4鹽化炭素 Trichloroethylene Methylethyl keton Methanol Ethanol 물	1 4 1 4 22 8 280 200 1 5 240 40 6 2	1 3 1 4 12 6 250 190 1 4 48 — 210 — — 15	16 — — — 55 50 — — 30 — — — — — 6 14	— — 1 — 32 25 — — 8 12 — — — —	4 8 1 5 23 20 — — 4 10 — — — — 5 2

表 3 및 表 4에서 보는 바와 같이 chlorotrifluoroethylene(以下 CLTFE라 한다)을 含有하는 고무는 다른 4種에 比하여 耐熱性과 耐油性이 현저하게 떨어진다.

다음에 1-hydropentafluoropropylene(以下 HPFP라 한다)을 含有한 고무는 다른 2種의 hexafluoropropylene(以下 HFP라 한다)을 含有한 고무에 比하여 一般 物

性等은 비슷하나 弗素含有量이 적기 때문에 耐熱性과 耐油性이 떨어진다. 한편 HFP와의 共重合物(即 Viton A系)은 開發된지는 오래 되었으나 物性이 뛰어나기 때문에 現在도 重要한 位置를 占하고 있다. VF₂-HFP系에 다시 tetrafluoro ethylene(以下 TFE라 한다)을 共重合시킨 polymer(즉 Viton B系)는 TFE의 영향 때문에 VF₂-HFP系에 比하여 引張應力이 낮고 伸張率이 큰 加黃物을 얻을 수 있으며 耐熱性과 耐油性 그리고 耐藥品性은 매우 좋다. 그러나 耐寒性은 一長一短이 있다.

III. 一般用 弗素고무의 特性과 加黃系

現在 實用되고 있는 弗素고무는 VF₂-HFP 및 VF₂-

表 5. VF₂-HFP-TFE系 Polymer의 種類

共重合 monomer		VF ₂ -HFP	VF ₂ -HFP-TFE
共重合 monomer의 組成 (Wt%)	VF ₂ HFP TFE	30~70 70~30 --	VF ₂ HFP } 97~65 TFE 3~35
弗素含有量(%)		66	68.5
Tg	(a) Polymer (b) 配合物	-20°C -5°C	0°C +1°C
加黃系	(a) diamine系 (1957年以後)	Viton A, AHV, A-35 Fluorel 2140, 2141	Viton B, B-50 Daiel G 501
	(b) dihydro系 (1968年以後)	Viton E60C, E430, E621 Fluorel 2160 2170 2171 Daiel G 701	Viton B910, B70 Daiel G 601
	(c) 過酸化物系 (共架橋劑併用) (1976年以後)	Viton GLT (組成未詳)	Viton GH VTR #4590 (組成未詳)

表 6. 弗化 Vinylidene 및 hexafluoro propylene의 共重合組成과 유리轉移點

hexafluoro propylene (mol%)	密度 (g/ml at 25°C)	Tg (°C)	MP (°C)
0	1.766	-42	162
2	1.773	-38	150
5	1.784	-30	101
10	1.795	-25	—
23	1.806	-21	—
25	1.823	-18	—
30.5	1.872	-12	—
32.5	1.889	-10	—

HFP-TFE의 두 가지가 거의라고 생각할 수 있으며 이들에 대하여 설명하고자 한다.

1. Polymer의 type과 monomer의 組成

市販 polymer의 組成特性과 加黃系등을 보면 다음 表 5와 같으며 表 가운데의 유리轉移點(Tg)은 HFP의 共重合比率의 增加와 더불어 高溫쪽으로 移動하고 그 結果 低溫柔軟性이 떨어진다. 한편 HFP의 共重合比率과 Tg의 關係를 보면 다음 表 6과 같다.

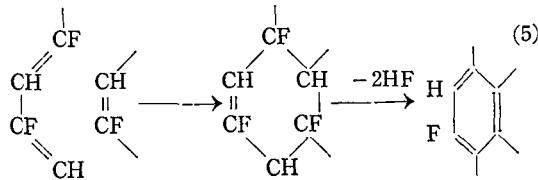
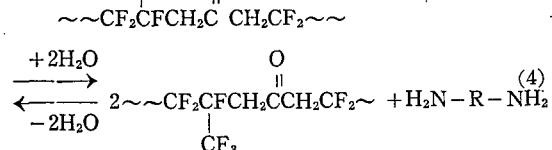
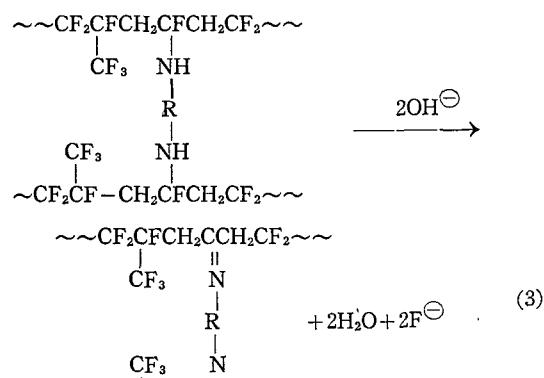
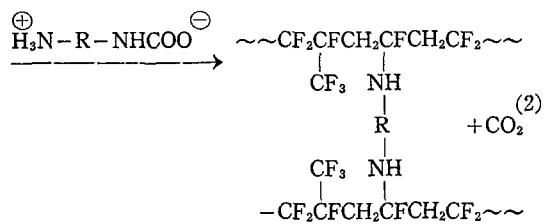
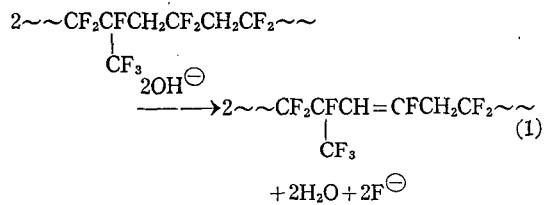
2. 加黃系와 加黃機構

前記한 바와 같이 弗素고무는 一般用 diene系 고무와 달라서 그 主鎖가 完全히 飽和되어 있기 때문에 일 반적으로 黃에 의한 加黃은 곤란하다. 1956年 처음으로 소개된 Kel-F는 主로 有機過酸化物에 依하여 加黃되는데 그 이외에도 polyisocyanate, polyamine, isocyanate amine 併用系로도 加黃된다고 한다. 그러나 現在의 弗素고무는 金屬酸化物, 에컨네 酸化마그네슘의 存在下에서 diamine系, polyol系에 의한 加黃이一般的이다. 그러나 最近 有機過酸化物에 의한 實用의 加黃이 가능하게 되었다. 다음에 前記한 金屬酸化物의 역

할에 대하여는 Smith 등은 이들이 단지 受酸體이기 때
문만은 아니고 加黃의 反應開始에도 필수적인 것이라
고 하고 있다. 아래에 어느것이나 金屬酸化物의 存在
下에서의 加黃反應에 대하여 記述코자 한다.

(1) diamine系

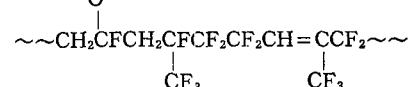
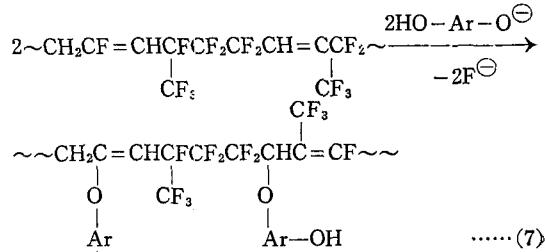
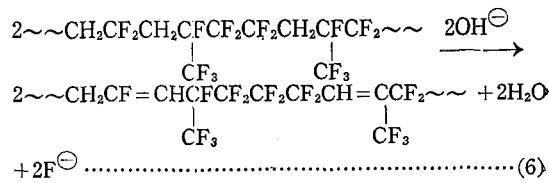
이미 1956年 당시 호파가 있는 加黃劑로 인정된 바
있다. polyamine으로서는 triethylene tetramine, tetrae-
thylene pentamine, hexamethylene diamine 및 그 盐
등이 檢討되고 있다. 이 diamine系는 free amino基인
경우 스크오치가 매우 빠르고 加工安定性이 떨어진다.
현재 實用化 되고 있는 脂肪族系 및 脂環族 diamine은
carbamate 혹은 cinnamylidene의 盐의 形태로서 活性
基를 block하여 加工安定性을 높이고 있다. 芳香族
diamine은 芳香環의 加黃結合이豫測되므로 耐熱性의
改良를 期待하여 檢討되었으나 實用되지 못하였다.
diamine系의 加黃機構를 보면 다음 式과 같다.



위의 反應式에서 (1)式은 隣接한 水素와 弗素原子의 脱
弗化水素에 의하여 curesite(二重結合, 以下 加黃點이
라 한다)가生成되는 것을 나타낸다. (2)式은 生成한
不飽和結合에 대한 diamine의 加黃反應을 나타낸 것이다.
(1)式 및 (2)式은 一次加黃反應을 나타낸 것이다.
(3)式은 amine結合으로 부터 热安定性이 좋은 imine
結合으로 變化하는過程을 나타낸 것이다. 즉 二次加
黃反應을 나타낸 것이다. (4)式은 (3)式의 二次加黃後
加黃고무中에 残留水分이 存在하면 加水分解反應이 일
어날 可能性이 있는 것을 나타낸다. 즉 耐蒸氣性이 떨
어지는 것과 不充分한 二次加黃條件에서는 耐熱性이 떨
어질 것이 예측된다. (5)式은 二次加黃時에 加黃反應
에 關係없는 加黃點間의 環化反應이 있음을 나타낸다.
즉 二次加黃에 의하여 引張應力이 增加하고 伸張率이
低下한다. 反面 耐熱性은 좋아질 것으로 예측된다.

(2) Polyol系

이 계열은 amine系와 마찬가지로 求核試藥이지만 反
應性은 낫다. 따라서 단독으로는 弗素고무를 加黃하지
못한다. 그러나 이 계열은 加黃結合이 芳香環인 점에
서 耐熱性의 改善이 기대된다. 1970年에 이 加黃系는
1). $R_4P^+X^-$ 2). $R_4N^+X^-$ 로 表示되는 有機磷系 및 4級胺
모니옹鹽을 polyol加黃劑와 併用하므로서 實用化 되었
다. Polyol系의 加黃機構를 보면 다음 式과 같다.



위 式에서 (6)式은 加黃點의 生成機構이고 (7)式은 polyol에 依한 加黃反應으로서 一次加黃反應을 나타낸다. 二次加黃反應은 (5)式의 反應機構로 여겨진다. 이와 같은 加黃系의 物性을 들면 그림 1과 같다. Polyol은 加黃剤로, 鹽類를 促進剤로 생각하면 polyol은 物性에 鹽類는 加工安定性에 關係가 있다.

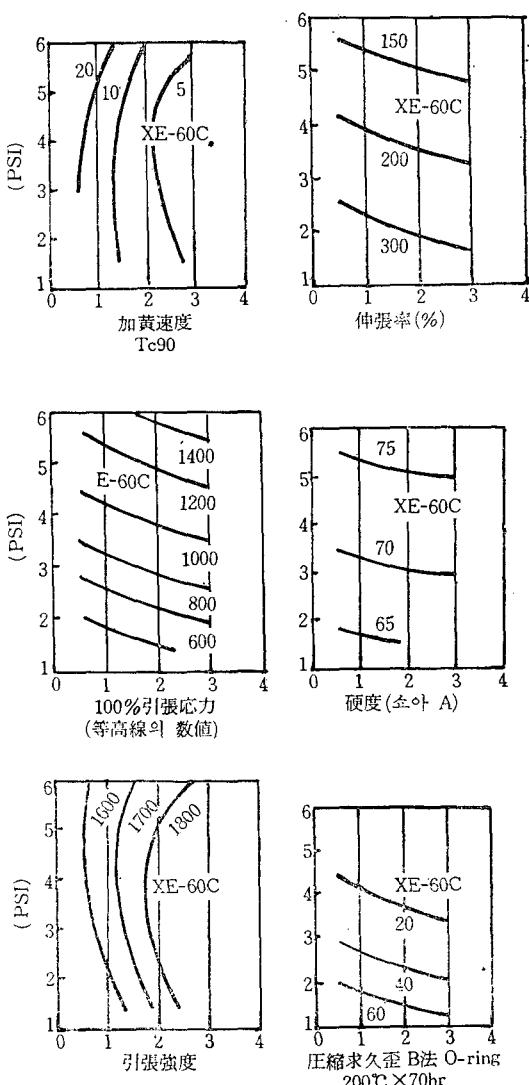
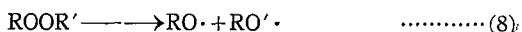


그림 1. Polyol系의 加黃物性

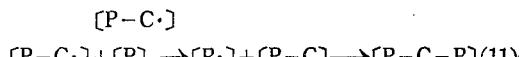
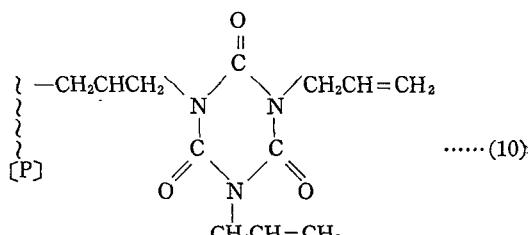
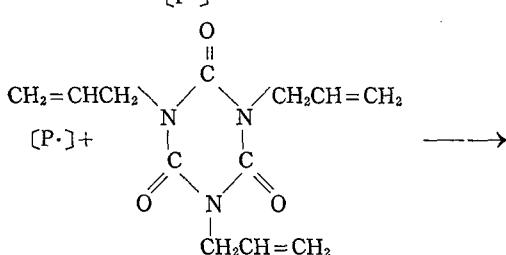
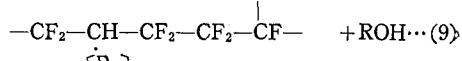
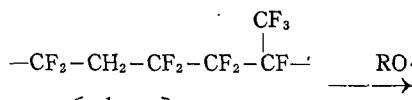
(3) 有機過酸化物系

初期의 Kel F 弗素고무는 主로 過酸化物로 加黃되고 있다. 現在의 弗素고무에 比하여 熱安定性이 떨어지고 鹽素原子를 含有하므로 比較的 低溫(110~120°C)

에서 加黃된다. 그러나 現在의 鹽素를 含有하지 않은 弗素고무의 過酸化物만의 加黃에서는 보다 高溫加黃을 하거나 보다 強力한 過酸化物로 加黃하게 된다. 두 가지 다 스크오치가 빠르고 加工安定性이 떨어지는 反面 過酸化物의 急激한 分解로 發生하는 挥發ガス等에 의한 發泡때문에 實用加黃上 不滿足스럽다. 物性面에 있어서는 polyol加黃에 比해서 壓縮永久歪性등이 떨어진다. 최근 이 加工上의 문제와 物性面의 문제를 解決할 수 있는 triarylisocyanurate라는 共加黃剤가 나타났다. 有機過酸化物로서 2,5-dimethyl, 2,5-ditertiary butyl peroxyhexane 및 3-hexyne의 兩者가 바람직하다. 이를 加黃機構를 보면 다음 式과 같다.



[radical]



그리고 過酸化物과 共加黃剤의 併用이 物性에 미치는 영향은 그림 2와 같다.

(4) 加黃系와 耐水蒸氣性

既存의 加黃系(diamine 및 polyol)로 加黃하였을 때에는 耐水蒸氣性이 다른 炭化水素고무에 比하여 多少 떨어지는 것은 否認할 수 없는 일이다. 反應式에서도 알수 있는 바와 같이 加黃結合部位가 加水分解를 받기

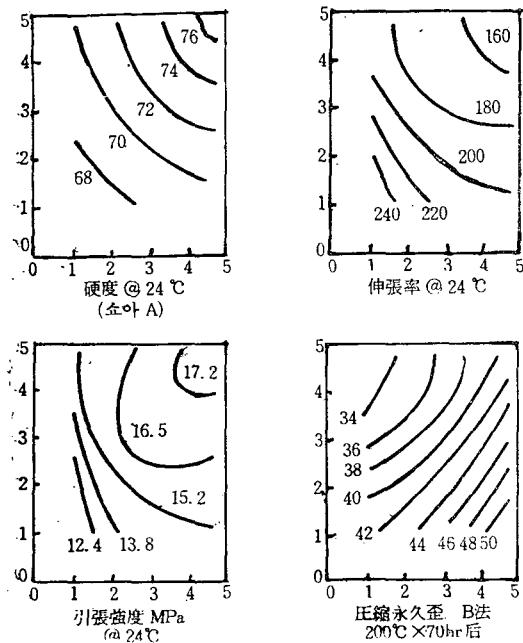
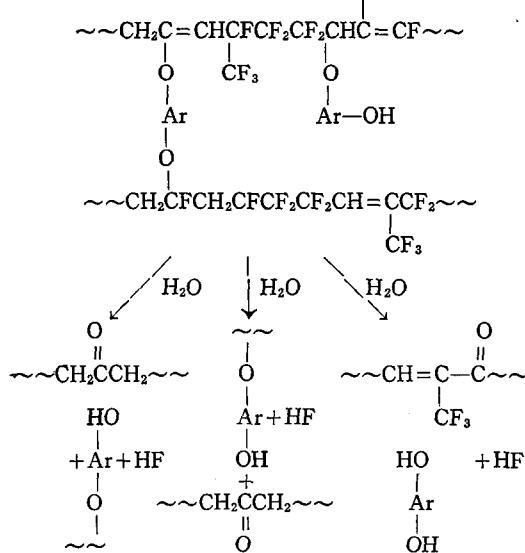
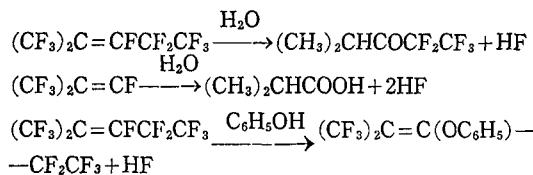


그림 2. 有機過酸化物系의 加黃物性



加水分解機構의 例 1.



加水分解機構의 例 2.

쉽고 또 加黃物中에 殘存하는 加黃點을 水酸基가 공격하기 때문에이라고도 생각할 수 있다. 이를 加水分解反應機構의 一例를 들면 다음 式과 같다. 反面 過酸化物加黃을 할 때에 그 結合部位는 炭素-炭素 結合으로 상상되며 加水分解를 잘 받지 않게 된다. 따라서 耐水蒸氣性도 改善된다.

이 過酸化物加黃과 polyol加黃의 耐水蒸氣性을 比較하면 그림 3과 같다.

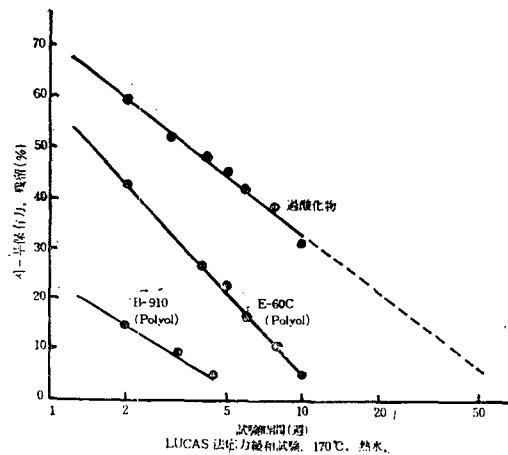


그림 3. 耐水蒸氣性

그림 3 가운데 같은 polyol 加黃에서도 B910은 E60C 보다 떨어진다. 그 理由로서는 B910의 弗素含有量이 E60C에 비하여 보다 많기 때문에 求核性的 水酸基에 의하여 공격을 받기 쉽다고 說明되고 있다. 이 그림 3 보다 過酸化物에 의한 加黃物의 耐蒸氣性이 우수함을 알 수 있다.

끝으로 지금까지 記述한 polymer⁹ 加黃剤 및 物性을 종합하면 表 7과 같다.

表 7. 加黃系와 物性

Polymer 例	A	B	E60C/E430	B910	GH	VTR #4590	GLT
基本骨格	VF ₂ -HFP	VF ₂ -HF P-TFE	A系	B系	B系	B系	A系
弗素量	66%	68.5%	66%	68.5%	—	71%	not disclosed
curesite comonomer	×	×	not disclosed	not disclosed	○	○	○
diamine 架橋	○	○	○	○	○	○	○
polyol 架橋	—	—	—	—	—	—	—
過酸化物架橋	—	—	—	—	—	—	—

	耐熱性	G	B	B	B	E	E	B
	耐油性	G	B	G	B	B	E	G
物性*	壓縮永久変形	—	—	—	—	G	G	G
	二次加黃物	G	G	E	B	B~G	B~G	B~G
低溫性	G	B	G	B	—	—	E	
	G	G	G	G	B	B	B	
加工安定性*	G	G	B	B	E	E	E	

* 物性 및 加工安定性을 三段階로 比較하여 G : good, B : best, E : excellent로 표시하였다.

3. 加黃反應과 反應生成物

前述한 바와 같이 弗素고무는 既存의 diene系 고무

와 달라서 그 加黃操作이 一次 및 二次加黃이 필요하다. 위의 加黃機構에서 記述한 加黃反應時에 發生하는 分解가스의 一例를 들면 다음 表 8 및 表 9와 같다.

表 8. 弗素고무의 加黃中에 發生하는 挥發ガス量과 種類

Viton E60C		100	—	—	—
Viton A		—	100	—	—
Viton B		—	—	100	100
MTcarbon		30	20	20	20
水酸化칼슘		6	—	—	—
酸化마그네슘		3	15	15	15
hexamethylene diamine carbamate		—	1.25	—	—
N,N'-cinnamylidene-1,6-hexamethylene diamine		—	—	3	—
脂環아민鹽		—	—	—	1.8
가스發生量, 重量% (數值는 累積值)	一次加黃 193°C × 10min	0.32	0.28	0.26	0.27
	二次加黃 (232°C oven)	12hrs 加黃 24hrs 加黃 36hrs 加黃	1.38 1.54 1.64	1.51 1.83 2.06	2.16 2.48 2.67
	一次加黃 193°C × 10min	0.69	0.78	0.81	0.68
	二次加黃 (232°C oven)	12hrs 加黃 24hrs 加黃 36hrs 加黃	1.28 1.42 1.50	1.47 1.75 1.94	1.85 2.15 2.33
가스發生量과 種類 加黃條件: press 193°C × 10min oven 232°C × 24hrs	總揮發ガス量, 重量%	1.5	1.8	2.5	1.6
	물 %	93	80	67	76
	弗化水素 %	1	1	2	2
	炭酸ガス %	3	17	18	14
	加黃劑副生成物 %	3	2	13	8

表 9. 加黃反應時의 分解生成物

揮發成分	架橋法	過酸化物	polyol
a. acetone	0.4phr	—	
b. 3級 butanol	0.03〃	—	
c. triarylisocyanate	0.2 〃	—	
d. 물	0.2 〃	1.8phr	
e. 其他	0.2 〃	0.2 〃	
合計	1.03〃	2.0 〃	

表 8에서 ①發生ガス의 主成分은 물이라는 것. ② 극히微量이기는 하지만 弗化水素가 發生하는 것. ③一次加黃이 プレス法이면 一次加黃物中에水分이 残留하는 것. 그리고 ④二次加黃(12時間)에서 대개 가스는揮散하는 것 등을 알 수 있다.

表 9에서는 polyol系와 過酸化物에 의한 加黃反應中的揮發分의 比較例를 나타내고 있다. 이 表에서 보는 바

와 같이 過酸化物加黃에서는 發生하는 물의 量이 매우 적다. 이 現象이 diamine系 및 polyol系에서는 實用的 으로 곤란했던 連續押出加黃法 등이 過酸化物系에서는 實用可能하게 되었던 理由이다.

IV. Polymer面에서의 進步

1. Polyblend type

弗素高무는 VF₂-HFP 및 VF₂-HFP-TFE系를 base로 하여 開發되었으나 최근 加黃剤로서 加工安定性이 우수하고 tight cure가 可能한 促進劑가 發見되어 실리콘 고무와 마찬가지로 促進劑를 미리 polymer 속에 混入시켜 두는 소위 poly blend type이 可能하게 되어 市販되고 있다. 例컨대 Viton E-60C, ダイエル G 701, Fluorel FC 2170 이들은 金屬酸化物이 存在하지 않을 때 即, 단순히 polymer 속에 blend 되어 있을 때에는 매우 安定하여 加黃反應이 거의 진행되지 않는다. 그러나 使用할 때에 金屬酸化物을 添加하므로서 스코오치 시간이 길어지고 加工安定性이 優秀하여 매우 tight한 加黃 즉, 壓縮永久卷曲性이 뛰어난 加黃物을 얻을 수가 있으며 이미 O-ring 등에 널리 實用化 되고 있다.

2. Pellet type

Polymer chip의 形狀도 改良되어 pellet type 소위 free flow로 취급이 편리한 type도 시판되기 시작하였다.

Pellet type은 秤量이 便利하고 고무를에 잘 감기며 banbury 混練時間은 단축하는 등의 加工能률을 向上시키고 人力의 節約, 經費 節減등에 기여하고 있다.

3. 새로운 type

最近 du Pont社로부터 종래의 弗素高무의 결점을 대폭으로 개량한 다음과 같은 새로운 type 3種類가 발표되었다.

Viton GH : 연속押出加黃이 가능한 type

VitonVTR4590 : 耐油, 耐藥品性을 개량한 type

VitonGLT : 低溫特性을 改良한 type.

종래에는 弗素高무로는 連續加黃이 不可能하였으나 GH는 polymer 속에 加黃點이 되는 微量成分이 共重合되어 있는 것과 그리고 過酸化物 加黃과의 併用으로 連續加黃이 可能하게 되었다. VTR4590의 耐油, 耐藥品性을 보면 다음 表 10과 같다. 表 10에서 VTR 4590의 耐油性이 既存 grade 가운데 耐油, 耐藥品性이 가장 우수하였던 B 910보다 월등하게 改良되었음을 알 수 있다.

表 10. VTR #4590의 耐油, 耐藥品性 比較

type		B 910		VTR 4590	
		Ca(OH) ₂	PbO	Ca(OH) ₂	PbO
(A) 耐油, 耐藥品性 (體積增加%) 試驗條件 24°C × 7日後	methylene chloride	8.0		6.1	
	trichloro ethylene	19.6		14.0	
	燃料油 C	5.8		2.3	
	methanol	21.8		3.3	
	benzene	15.3		6.5	
type		B 910		VTR 4590	
(B) 耐酸性 및 耐蒸氣性 (體積增加%)	金屬酸化物 및 使用量(phr)	6	15	3	3
	37% HCl 70°C × 7日	48.9	3.3	13.0	3.5
	70% HNO ₃ 70°C × 7日	47.2	15.4	10.9	6.4
	16.1kg/cm ² 스텁 × 6日 (200°C)	17.6	8.1	13.3	1.4

GLT의 低溫特性은 表 11과 같으며 既存 type의 B60C와 비교하여 GLT가 월등하게 우수하다는 것을 알 수 있다.

表 11. Viton GLT의 低溫特性

(A)	type	E60C 標準配合	Viton GLT	
			標準配合	低永久卷曲配合
壓縮永久卷曲, B法	232°C × 70hrs後 200°C × "	30	53	36
		18	30	21

새로운 弗素고무에 對하여

	0°C × 70hrs後 -30°C × "	23 92	47 73	38 73
低溫伸張率(%)	24°C	200	185	—
	-30°C	60	160	—
	-40°C	20	60	—
脆化溫度 (°C) TR-10 (°C) Clash-berg 剛性 10^4 psi(°C)		-34.5	-51	—
		-17	-30	—
		-18	-30	—
Gehman torsion 剛性	T ₂ (°C)	-6	-20.5	—
	T ₁₀ (°C)	-12	-26.5	—
	T ₁₀₀ (°C)	-19.5	-33	—
(B)	type	VitonE60C VitonB910 VitonB-70 VitonGLT		
脆化溫度(°C) Clash-berg 剛性 10^4 psi(°C)		-32~ -35 -17	-40~ -46 -13	-40~ -46 -20 -51 -31

V. VF₂系 외의 弗素고무

최근 旭硝子와 du Pont에서 새로이 시장에 내어 놓은 새로운 弗素고무는 전혀 새로운 형이다. 旭硝子의 것은 TFE와 propylene의 共重合體이고 cure site monomer는 共重合되어 있지 않다. 이 폴리머는 VF₂系 와 달라서 diamine 혹은 polyol 加黃은 實用上 곤란하다고 한다. 그러한 결과 이는 共加黃劑를併用한 過酸化物 加黃이 된다. 이 物性을 보면 表 12와 같으며 이 表에서 보는 바와 같이 過酸化物 加黃이기 때문에 耐藥品性은 좋으나 耐油性과 耐壓縮永久률性은 약간의 문제점이 있다. 低溫特性은 폴리머의 유리轉移點이 -2°C인 점으로 보아 低溫柔軟性(TR-10)에 어려운 점이 있는 반면 脆化點은 既存 grade와 거의 비슷하다. 耐熱性은 그림 4와 같다.

藥品名	耐油, 耐藥品性(體積增加%)		
	測定溫度 × 時間(d)		
發煙黃酸	25	30	0.7
黃酸(96%)	100	3	4.4
發煙塗酸	25	30	5.8
塗酸(60%)	70	3	10.0
鹽酸(37%)	70	3	7.0
NaOH(50%)	100	3	1.1
암모니아(28%)	70	3	3.2
苯 Zen	25	7	31
ASTM #3	175	3	15

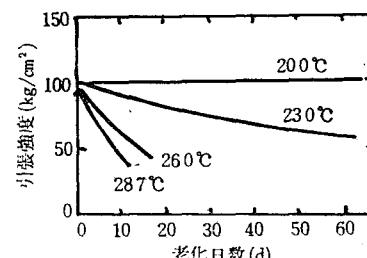
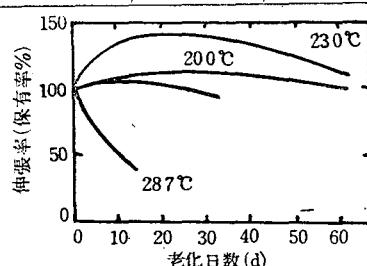


表 12. TFE와 propylene의 共重合體polymer의
加黃物性

100% 引張應力(MPa)	2.5~3.5
引張強度(MPa)	18~22
伸張率(%)	250~350
硬度(Shore A)	72
壓縮永久率	200°C × 24hr後(%)
	40
	200°C × 720hr後(%)
	65
脆化點(°C)	-40
TR-10 (°C)	3

그림 4. TFE/propylene 共重合體의 耐熱性
다음에 du Pont 社의 것은 TFE와 perfluoro(methyl-vinylether)의 共重合體이며 여기에 微量의 perfluoro-

cure site monomer가 共重合 되어 있다. 이 폴리머는 perfluoro 고무이므로 값이 비싸기는 하지만 既存弗素고무에 比하여 耐熱性, 耐油性, 耐藥品性등이 월등한 고무라 할 수 있다. 이들의 物性과 耐熱性을 보면 表 13 및 그림 5와 같다.

表 13. Tetrafluoroethylene과 perfluoro-methyl vinyl ether 共重合體의 物性

物性	重合體	perfluoro elastomer	Viton B
100% 引張應力(kg/cm ²)		95	50
引張強度(kg/cm ²)		190	210
伸張率(%)		160	220
硬 度		89	70
'壓縮永久卷 音, B 法	121°C × 70hr 後 288°C × 70hr 後	23 45	19(Viton A) —
Clash-berg剛性 10 ⁴ psi(°C)		— 2	-17(Viton A)
脆化溫度(°C)		-39	-40
TR-10(°C)		- 1	-20
耐油, 耐藥品性 室溫 × 7日後	伸張率의 殘留率 (%)	引張強度 殘留率 (%)	
種類			
제트연료油(JP-5)	100	100	
벤젠	100	80	
4 鹽化炭素	100	75	
아세톤	100	73	
酢酸에틸	100	73	
파리딘	100	96	
窒酸(90%發煙)	125	37	
NaOH(46%)	100	100	

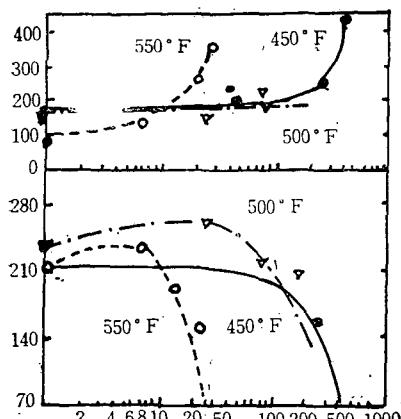


그림 5. Tetra fluoro ethylene과 perfluoro(methyl vinyl ether) 共重合體의 耐熱性

表 13에서는 耐油性, 耐藥品性이 우수한 것을 알 수 있으며 그림 5에서는 耐熱性이 우수한 것을 알 수 있다. 低溫特性에 관하여는 脆化點은 既存 grade와 거의 비슷하나 低溫柔軟性(TR-10)에는 문제점이 남아 있다

VI. 結 言

以上에서 弗素고무가 처음으로 商業化 되기 시작한 1965년 이후의 개발과정을 될수 있는 대로 도표를 사용하여 설명하였다. 불소고무는 일반용 diene系 고무와 달라서 主鎖는 飽和結合으로 되어 있고 그 加黃은 容易하지 않다. 불소고무의 開發過程은 말하자면 보다 良好한 물성과 加工安定性을 목적으로 하는 폴리머와 加黃系의 개발과정을 들수 있다. 과거의 弗素고무의 문제점 예를 들면 耐壓縮永久卷 음性은 우수한 加黃系의 개발에 따라 이미 해결되었다고 보아도 좋을 것이다. 한편 종래의 弗素고무에서는 不可能 하였던 加工法이나 加黃法을 가진 폴리머의 개발도 착실히 실현되고 있는 실정이다. 이미 記述한 du Pont社에서 소개한 Viton GLT는 低溫特性의 改良을 主目的으로 하는 폴리머이다. 한편 Viton-VTR 4590 및 旭硝子가 1975年에 시장에 내어 놓은 아후라스는 耐油, 耐藥品性이 改良된 폴리머라 할수 있다. 또 du Pont社의 perfluoro elastomer "Kalrez"은 耐熱性, 耐油性, 耐藥品性이 개선된 폴리머라 할수 있다.

以上과 같이 최근의 弗素고무의 개황에 대하여 두서 없이 기술하였다.

參 考 文 獻

- 1) 郷田兼成等: 日ゴム協会誌, 51, 209(1978)
- 2) 米谷穰等: 弗素ゴム, p. 9, 大成社(1974)
- 3) 前田守一: 特殊合成ゴム10講, p. 197 日本ゴム協會(1970)
- 4) L. F. Pelosi et al: Rubber Chem. & Tech., 49, 367(1976).
- 5) G. Kojima et al: Rubber Chem. & Tech., 50, 403(1977)
- 6) A. L. Barney et al: Rubber Chem. & Tech., 44, 660 (1971)