

아크릴 고무

許 東 燮

1. 서 론

아크릴 고무는 1948년에 처음으로 B.F. Goodrich Co.에서 상업적으로 소개되었다. 이는 1940년에 數 많은 특허와 연구논문을 발표한 미국 농림성의 동부지역 실험실에서의 연구결과와 직접적으로 관계된다. 이 실험실에서는 소규모의 생산물질로 Lactoprene EV와 Lactoprene BN을 소개하였던 바 Lactoprene EV는 ethyl acrylate와 2-chloroethyl vinyl ether의 공중합체로서 Goodrich Co.의 Hycar 4021(後에 Hycar PA-21로 改名)이었고 Lactoprene BN은 butyl acrylate와 acrylonitrile의 공중합체로서 Hycar 2121×38이 이에 속한다.

아크릴 고무는 耐熱性和 耐油性을 겸비하므로서 오일셀과 자동차용 부품으로서 그 중요성이 발견되었다.

耐熱性은 니트릴 고무(NBR)보다도 더 높은 온도에서의 사용이 가능하며 불소 고무, 실리콘 고무, 불소/실리콘 고무 다음 순으로 우수하다.

耐油性도 니트릴 고무보다 우수하다. 니트릴 고무의 脆化性은 架橋結合 메커니즘으로 보면 sulphur-bearing 첨가제가 반응된 곳에서 일어난다. 耐油性 고무중 低温特性은 실리콘 고무, 불소/실리콘 고무, 에피클로로히드린 고무 보다는 뒤떨어진다.

1963년에 Thiokol Corporation과 American

Cyanamid가 아크릴 고무 市場에 가담했고 그때부터 Goodyear, Polymer Corporation, US Rubber와 같은 다른 生産業體도 合流하였다. 그러므로서 상업적인 활동이 다양한 機械的 발전에도 기여하였다.

이들 물질에 대한 化學的研究는 다음 3가지 특징으로 분류할 수 있다.

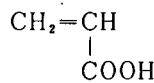
① 耐油性의 低下없이 低温特性을 改善하려는 試圖

② 좀더 活性的인 架橋結合 자리를 부여시키는 방법

③ 새로운 架橋結合系(加黃系, 架橋系라고도 함)의 發展 등이다.

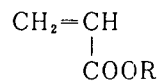
2. 아크릴 고무의 일반적인 重合化學

아크릴 고무는 아주 많은 數가 제조되었던 acrylic ester polymer에 기초를 둔다. 아크릴에 스테르 단량체(II)는 構造的으로 아크릴산에틸(III)이 이들 群의 가장 전형적인 것으로서 아크릴산(I)의 誘導體로 간주될 수 있다.



(I)

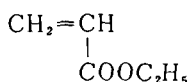
acrylic acid



(II)

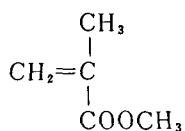
acrylic ester

또는 propenoic acid



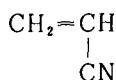
(III)

ethyl acrylate



(IV)

methyl metacrylate



(V)

acrylonitrile

또는 vinyl cyanate

또 메타크릴산메틸(IV)이나 아크릴로니트릴(V) 등의 아크릴계는 플라스틱, 섬유, 접착물, 도료등 광범위하게 사용된다.

아크릴화에스테르는 음이온중합 뿐만 아니라 자유라디칼 중합에 의한塊狀重合, 溶液重合, 현탁重合, 乳化重合으로 중합된다. 아크릴 고무는 자유라디칼적 유화중합이 가장 효과적인 방법이다. 그러나 염기성 조건하에서는 단량체가加水分解되기 쉬우므로 일반고무의 乳化重合에 널리 사용되는 올레인산나트륨과 같은 비누는 피하고 대신에 긴사슬형 슬폰산염이 사용된다.

아크릴산부틸 또는 아크릴산프로필의 立體規則性重合體는 음이온重合法로 合成된다. 一例로 결정성 isotactic poly(isopropyl acrylate)는 phenyl magnesium bromide를 開始劑로 重合하면 Tm이 162°C로 되지만 自由라디칼重合으로는 약 -4°C의 Tg(유리전이온도)로 실온에서는 無晶形 고무狀 물질로 된다. 이러한 isotactic重合體는 isopropoxide 처리로 고무상 무정형 고분자로 異性化된다. Syndiotactic poly(isopropyl acrylate)의 UV照射에 의한 溶液重合 生成物은 고무狀이지만 부분적으로 결정성이다. 이러한 관찰은 주로 학술적이었으나 가장자리의 周緣結晶性(marginal crystallinity)으로 인하여 重合體의 自體強度(gum strength)나 未加黃配合고무의 強度(green strength)를 높이는 방법이 제공되었다.

많은 단량체와 ethyl 및 n-butyl acrylate와의

共重合體 제조에서 그들 간의 反應性比가 보고되었다(Luskin, 1964)¹⁾. 이 점에 관해서는 n-butyl acrylate/acrylonitrile系에서 상업적으로 통용되어온 反應性比가 둘다 1에서 큰 차이가 없다.

3. 低脆化點 耐油性 고무의 개발

Methyl, ethyl 및 n-butyl acrylate의 重合體에서 側鎖의 길이 증가로 2가지 중요한 효과가 나타난다. 即 Tg는 낮아질 것이고 耐油性은 반대로 감소될 것임이 확실하다. 따라서 poly(methyl acrylate)의 Tg는 +8°C이고 poly(ethyl acrylate)의 Tg는 -24°C, 또 poly(n-butyl acrylate)의 Tg는 -54°C로 낮다. 다시 말하면 poly(n-butyl acrylate)는 Tg가 낮으므로 耐寒性(耐低溫性) 고무로서는 우수하나 耐油性 고무로서는 아주 부족하다.

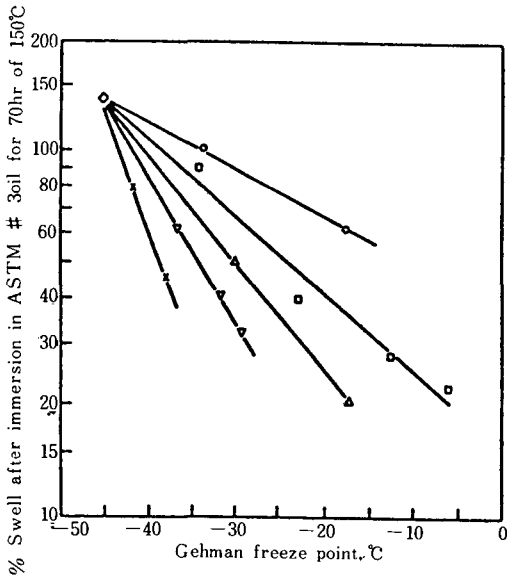
위와 같은 이유로 초기의 개발은 다음 두가지 방법에 접근하였다.

① 어떤 가교자리를 제공하는 단량체(cure-site monomer)와 함께 ethyl acrylate를 基底로 하는 고무 개발

② 아크릴로니트릴과 같은 耐油性 단량체와 n-butyl acrylate와의 共重合體 개발이다.

②의 방법에 의한 공중합체는 耐油性은 改善되지만 耐低溫性은 손상된다. 아크릴로니트릴 대신 2-cyanoethyl acrylate 또는 1,1,4-trihydroperfluorobutyl acrylate를 사용하면 耐油性과 低溫特性이 改善된다는 것은 그림 1에서 알 수가 있다. 니트릴基의 위치가 主사슬에서 멀리 떨어질 수록 低溫特性은 거의 유지되면서 耐油性이 우수해 진다는 것이 확실시 되는바 그 좋은 결과가 2-cyanoethyl acrylate 뿐만아니라 2-(2-cyano ethoxy)ethyl acrylate와의 共重合體에서 나타난다는 것이다.

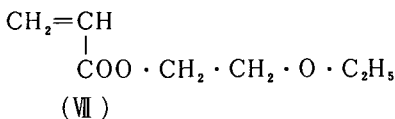
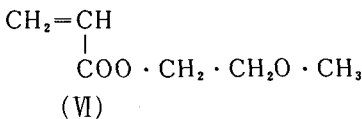
耐低溫性 및 耐油性 아크릴 고무의 개발에 있어서 進就的인 點은 에스테르 결사슬의 -CH₂-基가 -O- 또는 -S-와의 結合으로 대체된다면 Tg와 溶媒속에서의 팽윤이 감소된다는 認識(Lawber et al. 1968)³⁾의 결산물로 合成



- ◇ : *n*-BA만의 重合體
- : *n*-BA/*N,N'*-dimethyl acrylamide.
- : *n*-BA-/acrylonitrile
- △ : *n*-BA/ethyl acrylate
- ▽ : *n*-BA/2-cyano ethyl acrylate
- × : *n*-BA/1, 1, 4-trihydroperfluoro butyl acrylate

그림 1. 각종 *n*-butyl acrylate (*n*-BA)와의 共重合體에 대한 耐油性과 氷點(Gehman)의 比較²⁾.

中 약 20~50%의 alkoxyalkyl acrylate와 ethyl 또는 butyl acrylate와의 共重合體인 고무가 상업적으로 개발되었다. 共重合에 사용된 전형적인 alkoxy化合物은 methoxy ethyl acrylate(VI)와 ethoxy ethyl acrylate(VII)이다.



4. 반응성 가교자리

아크릴 고무는 飽和 高分子 重合體이므로 통상의 促進-黃加黃系로는 加黃될 수 없다. 반면에 poly(ethyl acrylate)와 같은 同形重合體(homopolymer)나 아크릴로니트릴과 *n*-butyl acrylate와의 共重合體와 같은 共重合體들은 다음과 같은 시약으로 가교결합이 이루어 진다.

① 과산화물類 : α -메틸렌位를 공격하는 것으로 생각된다.

② Sodium metasilicate pentahydrate와 같은 강염기類

③ 디아민類 : 에스테르基가 아미노산화로 가교결합이 일어난다고 생각된다.

이들 물질은 여러가지 이유로 매우 만족스럽지는 못하였다. 따라서 좀더 적당한 가교 자리를 제공할 수 있는 또 다른 단량체를 도입시켜야 한다는 개념으로 발전되자 그러한 가교자리 단량체들이 많은 특허와 문헌에서 설명되어졌고 그들 대부분은 다음 4群 중 하나로 구분된다.

① 디엔類 : 불포화基를 含存시킨다.

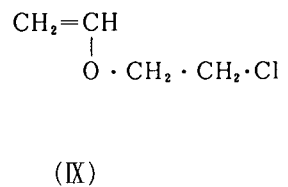
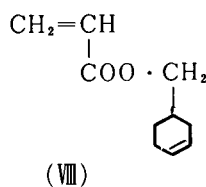
② 할로젠을 포함한 단량체類

③ 에폭시화물

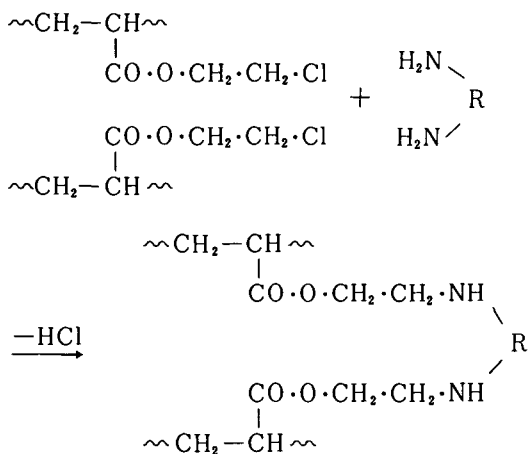
④ 각종 아크릴계 물질

디엔 중에서 부타디엔은 가장 최초로 평가된 것으로서 촉진-황 가황제로 가황된다. 하더라도 이것은 내열성과 내유성의 희생에 의한 것이다. 최근에 EPDM 고무에 사용된 것들과 같은 비공액디엔이 특허문헌에서 예시되었다. 프랑스의 특허(Tellier와 Grimaud, 1968)⁴⁾에는 tetrahydrobenzyl acrylate(VIII)의 사용이 예시되고 있다.

반응성 할로젠을 함유한 가교자리 단량체가 상업적으로 크게 이용되었고 1948년에서 1963년까지는 2-chloroethyl vinyl ether(IX)가 거의 독점적으로 사용되었다:



mine, tetraethylene pentamine, 그리고 거의 독점적으로 사용되었던 Trimene Base (Uniroyal Inc; 염화에틸렌, 포름알데히드 및 암모니아와의 반응생성물이라고 함) 등이었으며 그 반응메커니즘은 다음과 같다고 한다.



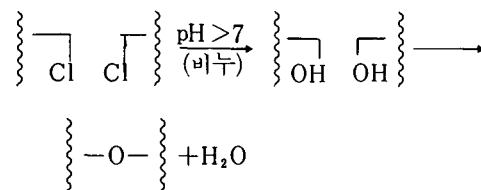
만약 이들 아민類가 황이나 黃供與體와 함께 사용되면 耐老化性이 改善되는 유리한 효과가 얻어질 수 있다는 것이 발견되었다. 그 組成은 ethylene thiourea (=2-mercaptoimidazoline) 를 아인산납과 같은 납鹽과 함께 사용하는 것을 기본으로 하였으나 이들 성분은 모두 毒性이므로 그 사용이 위축되었다.

Fluoroelastomer의 가교제로 사용되는 hexamethylene diamine carbamate와 N,N'-dicinnamylidene-1,6-hexane diamine과 같은 아민 유도체의 사용이 또한 천거되었었다.

Vinyl chloroacetate와 활성수소를 포함한 어떤 단량체를 함께 사용하므로써 좀더 활성적인 가교자리가 생긴다는 이유에서 가황조제로서 암모늄염이 도입되었고 ammonium benzoate와 ammonium adipate는 工程安定性과 저장성(bincure 발생)이 不良하며 아민 가교제의 단점은 나타나지 않는다. 그러나 그것들은 高炭素鋼製 金型에 곰보자국을 일으키는 경향이 있으므로 대부분의 경우에는 스테인레스스틸제 金型을 사용하는 것이 필요했다.

통용되는 가장 중요한 가교제는 소량의 黃(약 3~4pts phr)과 스테아르산칼륨 또는 스테아르

산나트륨과 같은 비누(약 3~4pts phr)의 혼합물을 사용하는 것이다. 종전의 가교제와 비교할 때 黃-비누 가교제는 양호한 공정안정성, 경제성, 사용의 편리함과 종전의 가교제에서 생기는 많은 단점이 없어졌다. 이 가교제는 융통성이 있다. 비누나 黃의 함량을 증가시키므로써 가교속도가 빨라지지만 비누량의 증가는 노화작용을 개선시킬 수 있는 반면 黃의 증가는 압축영구율 음율을 증가시킬 수 있다. 反應은 알칼리성 가수분해 후 축합반응이 일어나는 것으로 제안되고 있다.



m-phenylene-bis-maleimide와 같은 maleimide는 다른 많은 고분자의 가교제로도 사용되는 것으로서 한 몫을 나타내는 물질로 아크릴 고무에서는 공정안정성의 손실없이 대단히 빠른 가교속도를 나타낸다.

Novel가황제는 염소화 파라핀 왁스와 hexachlorocyclohexane과 같은 할로젠을 포함한 물질과 산화물(예 ZnO)의 혼합물로서 가교제로 사용된다(Govorova 등 1974)⁶⁾. 이 가교제는 아크릴 고무 종류의 대부분에 효과적이다. butyl acrylate/acrylonitrile 공중합체에 대한 Russian 연구팀의 연구결과로 아민 가교된 고무가 황체에서 얻을 수 있는 물리적성질과 같은 물리적성질을 얻을 수 있을 뿐 아니라 加工性의 改善도 가능하다는 것을 보였다. 이 연구팀에 의하면 할로젠화물질과 산화아연과의 반응은 고분자에 있는 3차 수소원자와 번갈아 반응하는 팔성 라디칼을 발생시키고 발생한 라디칼은 합쳐져서 C-C 망상구조를 형성한다고 추측하였다.

6. 아크릴 고무의 老化性

아크릴 고무는 대부분의 다른 고무와 비교하여 耐熱老化性이 양호하다. 현재 耐油性 고무에

요구되는 더 좋은 耐熱老化性を 필요로 한다. 이에 대한 연구가 몇몇 행해졌고 그것들은 Vial(1971)⁷⁾에 의해 review되었다. 응력-완화 방법을 사용한 노화연구에서 사슬의 절단과 가교결합이 거의 동시에 발생되고 어떤 때는 하나가 자발적으로 다른 것을 分離한다는 것을 지적하였다. 또 다른 연구에서는 저온특성이 좋은 단량체인 ethoxy ethyl acrylate를 포함한 고무가 이들 成分을 포함하지 않은 고무보다 노화 중 가교결합이 좀 더 진행된다는 것이 발견되었다. 따라서 가혹한 노화(70시간, 176°C) 후 매우 높은 압축영구출음율과 硬化脆化性を 나타낸다.

아인산염을 안정제로 사용하면 耐老化性이 효과적이라는 특허도 있지만 각종 노화방지제의 사용으로서 크게 개선될 수 있다.

7. Polyvinyl ether계 탄성체

구조상 polyacrylate와 매우 유사하므로 poly vinyl alkyl ether를 잠정적인 탄성체로 간주하고 있다. 에테르 고리를 함유한 골격사슬에 결사슬이 붙은 구조로서 골격사슬의 유연성이 예상되고 強極性基가 없으므로 polyvinyl alkyl ether는 분자간의 인력이 낮을 것이라는 것도 예상된다. 이 두가지 예상점은 表1에서 T_g 값이 낮은것으로도 확인된다.

Friedel-Craft촉매가 중합에 사용된 때처럼 立體規則性이 낮은 중합체는 실질적으로 無晶形이고 일반 온도 범위에서 고무性이다. Ziegler-Natta 및 다른 중합용 촉매의 사용으로 좀더 立體規則性 구조가 얻어질 수 있으나 그러한 물질들은 고무만큼 흥미있는 것은 아니다 重合은 라디칼중합으로 진행될 수는 없다.

고무性 同形高分子는 放射線, 과산화물 및 黃-과산화물系로 가교될 수 있으며 대부분의 무정형성 고무처럼 원료(gum) 자체는 弱하지만 카아본블랙으로 보강된 加黃體는 적당한 強度를 나타낸다. 비닐에테르와 축진-황 가황제로 가교되는 diene과의 共重合體는 어느 정도 높은 인장강도를 나타내지만 반응성 가교자리 단량체인 2-chloroethyl vinyl ether를 사용한 vinyl

表 1. 폴리비닐알킬에테르類 $\{-(CH_2-CH(OR))_n-$ 의 유리전이점(T_g)비교⁸⁾

R=	T_g (°C)	R=	T_g (°C)
methyl	-31		
ethyl	-42		
n-propyl	-49	iso-propyl	-3
n-butyl	-55	iso-butyl	-19
n-pentyl	-66		
n-hexyl	-77		
n-octyl	-80		

ether중합체는 실망할 정도로 약하다.

Poly vinyl alkyl ether중 몇몇은 매우 양호한 탄성체로 될 수 있지만 어떤 특별한 우수한 성질도 없으므로 상업적 탄성체의 종류 중에서는 찾아볼 수 없다. 그러나 動力學的 性質들은 어느 정도 흥미있는 것으로서 온도 T에서의 동역학적 탄성과 $(T-T_g)$ 와의 관계데이터는 WLF형 관계식에 의한 T_g 와 相關될 수 있는 또 다른 성질을 증명하는 것이다⁹⁾.

Polyvinyl ether의 종합적 review를 참조 바랍니다 (Lal, 1968)¹⁰⁾.

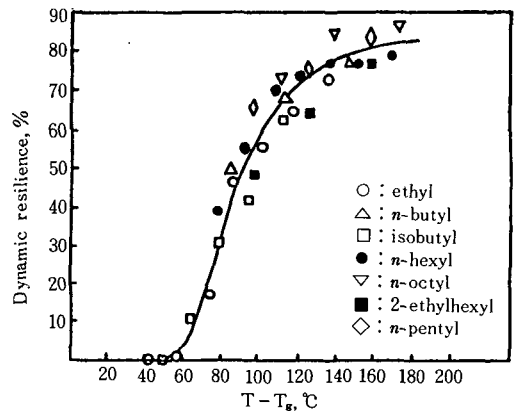


그림 2. Poly(vinyl alkyl ether)架橋體의 動的 彈性과 $(T-T_g)$ 의 相關性⁹⁾.

참 고 문 헌

1. Luskin, L. S., Contribution to Copolymer-

- ization, p. 653 (Ed. G. E. Ham), Interscience, New York (1964).
2. Tucker, H. A. and Jorgensen, A. H., Chapter 4D of Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers Part I (Eds. J. P. Kennedy and E. G. M. Törnqvist), Interscience, New York (1968).
 3. Lawler, J., Chalmers, D. C. and Timar, J., *Rubber Age* (NY), 100 (6), 47 (1968).
 4. Tellier, P. and Grimand, E., French Patent 1511011 (to Ugine Kuhlmann) (1968).
 5. Holly, H. W., Mihal, F. F. and Starer, I., *Rubber Age* (NY), 96, 565 (1965).
 6. Govorova, O. A., Galil-Ogly, F. A. and Zalkirova, M. A., *Kauchi Rezina*, 33(3) (1974) a~d Int. *Pol. Sci. Tech.*, 1(4) T65 (1974)
 7. Vial, T. M., *Rubber Chem. Technol.*, 44, 344 (1971),
 8. Lal, J. and Trick, G. S., *J. Polymer Sci.*, A2, 4559 (1964).
 9. Lal, J., McGrath, J. E. and Scott, K. W., *J. Appl. Polymer Sci.*, 9, 3471 (1965), 고무학회지, 20(4), 299 (1985).
 10. Lal, J., Chapter 5B of Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers Part 1. p. 331, (Eds. J. P. Kennedy and E. G. M. Törnqvist), Interscience, New York (1968).

基礎 고무技術

韓國고무學會 編
A 5版 400페이지
定價 ₩ 12,000 送料 ₩ 1,030

內 容

- | | |
|------------------|-------------|
| 1. 고무工業의 沿革 및 現況 | 5. 고무配合設計 |
| 2. 天然고무 및 合成고무 | 6. 고무 加工 技術 |
| 3. 고무의 構造와 特性 | 7. 試驗方法 |
| 4. 고무용配合藥品 | |

※ 本學會 會員에 限하여 價格 割引 서어비스 斷行 卷當 ₩ 11,830 (送料包含)

※ 仔細한 것은 本 韓國고무學會 事務局으로 問議하시기 바랍니다.

Tel. (02) 266-7229