

特 殊 高 무 (IV)

(VAMAC, ethylene/acrylic)

白 南 哲

댐핑특성

VAMAC은 高溫時의 熱安定性이 뛰어나고 폴리머 主鎖 또는 架橋點의 劣化가 일어나기 어려움으로 다른 고무에 比하여 뛰어난 粘彈性 舉動을 나타낸다. 特히 振動댐핑은 基本的으로는 래질리엔스(彈性)의 逆關係이며 VAMAC는 $-30^{\circ}\text{C} + 160^{\circ}\text{C}$ 의 廣範圍한 溫度에 依存됨이 없이 매우 높은 댐핑과 낮은 래질리엔스 特性을 갖는다. 보통 부틸고무의 特性으로서 댐핑性能의 우수함은 잘 알려져 있다. 損失係數, $\tan \delta$ 로 나타내어지는 댐핑特性上, VAMAC은 室溫時의 부틸고무와 同等할 뿐더러 부틸고무나 余他의 네개의 고무와 달리 $+160^{\circ}\text{C}$ 의 高溫領域에 上昇하여도 높은 $\tan \delta$ 를 維持함이 可能하다. $\tan \delta$ 로 比較하면 VAMAC은 $0.25 \sim 0.5$ ($0.1 \sim 3\%$ 變形時)을 나타내는데 對하여 부틸고무, 니트릴고무, 아크릴고무, 실리콘고무 등은 同配合下에서의 $\tan \delta$ 가 $0.1 \sim 0.2$ 의 範圍가 되어 VAMAC 보다 낮아진다. 그림 3-9에 VAMAC의 댐핑特性을 나타내었다.

彈性的 程度를 나타내고 貯藏모듈러스(E')와 粘性的 程度를 나타내는 損失모듈러스(E'')는 여러 因子에 左右되며 溫度 以外에 變形量, 變

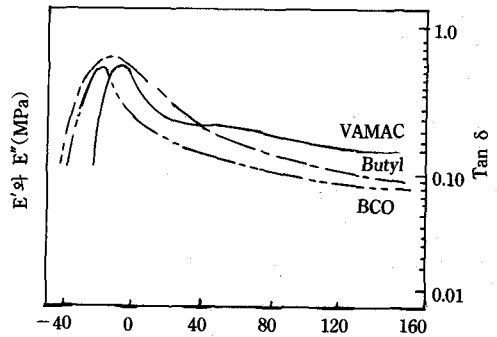


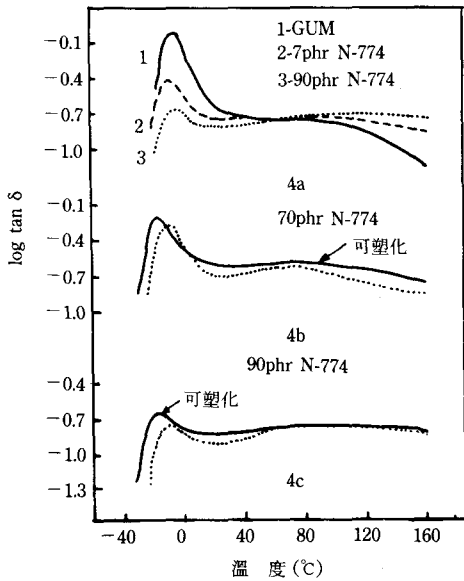
그림 3-9 VAMAC의 댐핑특성.

形速度(振動數)에 依存한다. 溫度가 上昇한다는 것은 振動數를 낮추는 것과 同一한 效果를 가져다 준다.

表 3-16에 剪斷振動法에 의한 여러 條件下에서의 댐핑特性을 나타내었다. 그림 3-9, 表 3-15로부터 明白하게 $\tan \delta$ 가 $20^{\circ} \sim 160^{\circ}\text{C}$ 의 넓은 溫度範圍와 $10 \sim 1,000\text{Hz}$ 의 周波數에도 左右되지 않고 거의 一定하며, 100°C 以上에서도 $\tan \delta$ 는 低下하지 않는다. 若干 損失모듈러스는 低下하나 카아본블랙 充填의 增量에 의하여 低下를 防止할 수 있음을 理解할 수 있다.

表 3-15. 에테르에스테르可塑劑에 의한 低溫性 改良

〈配合〉 B-124베이스폴리머				
SRF카본	35	95	95	95
폴리에스테르(#409)	-	40	-	-
모노에스테르(DOS)	-	-	40	-
에테르에스테르(TP-759)	-	-	-	40
硬 度(쇼아-A)	72	71	66	73
脆化点(ASTM D-476), °C	-42	-41	-57	-50
크랏슈바-그剛性(T-10,000PSI), °C	-24	-31	-52	-41
最高連續使用溫度, °C	-	175	120	150



a) 充填材 SRF(N-774)카아본
b/c) 可塑劑(DOS/#409=1/1) 20PHR
그림 3-10 配合시의 tan δ의 影響.

充填劑와 可塑劑의 添加에 의한 tan δ의 影響을 그림 3-10, 그림 3-11에 나타내었다. 高溫時의 tan δ는 카아본블랙이나 可塑劑의 充填에 左右되지 않고 거의 一定한 높은 값을 나타내고 特別히 熱履歷에 對하여도 顯著한 影響을 받지 않음은 댐핑特性上 特筆되는 것이다.

表 3-17에 各種고무의 貯藏모듈러스의 溫度에 對한 影響을 나타내었다. 常溫을 基準으로 한 相對比($E'_1/E'_{21^\circ\text{C}}$)는 0~160°C의 範圍의 경우에는

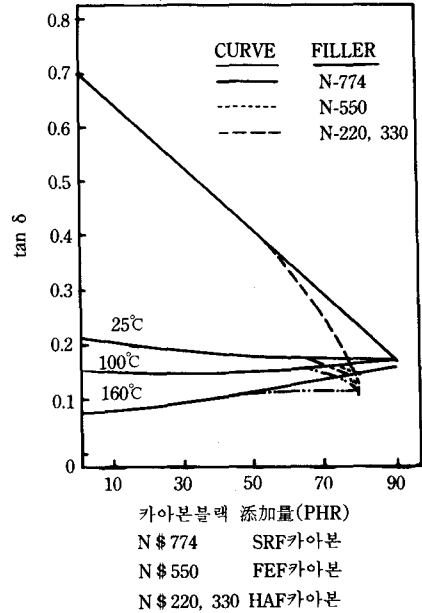


그림 3-11 카아본블랙의 種類와 添加量에 의한 tan δ의 影響.

에스테르基를 갖는 VAMAC와 아크릴고무는 모두 모듈러스의 溫度依存性이 있어 類似한 性質을 나타낸다.

다음에 高溫時의 經時變化인데 VAMAC은 거의 貯藏모듈러스(G')의 變化가 보이지 않으며 6個月以上の 長期間에 걸쳐 安定하다. 아크릴고무는 150°C에서 3個月 經過後에는 tan δ가 170% 에도 上昇하여 軟化現象으로부터 最終적으로는 硬化現象에 이른다.

表 3-16. 여러條件에서의 댐핑特性

〈配合〉 B-124		124	124	124
SRF블랙		30	70	70
DOS		-	-	10
폴리에스테르可塑劑		-	-	10
오리지날時				
38°C, $\gamma=1.0\%$				
貯藏모듈러스, G'(psi)				
周波數	60	560	1,640	720
	200	840	2,550	1,820
	1,000	1,450	5,100	3,650
損失係數, tan δ				
周波數	60Hz	0.28	0.32	0.48
	200Hz	0.26	0.29	0.34
	1,000Hz	0.23	0.25	0.22
100Hz, $\gamma=1.0\%$				
貯藏모듈러스, G'(psi)				
溫 度	20°C	1,100	3,900	1,800
	40°C	580	1,800	940
	100°C	260	640	470
損失係數, tan $\delta(20^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C})$		0.31	0.31	0.31
熱老化時(150°C)				
150Hz, $\gamma=1.5\%$,	93.3°C			
貯藏모듈러스, G'(psi)				
오리지날		329	814	534
3日後		341	911	713
7日後		350	927	745
30日後		393	1,045	907
損失係數, tan δ				
오리지날		0.26	0.31	0.38
3日後		0.28	0.33	0.41
7日後		0.28	0.33	0.39
30日後		0.30	0.35	0.35

耐磨耗性

VAMAC의 耐磨耗性은 다른 고무와 比較하여 뛰어난게 좋다. 前述한 실링材 分野에 있어서도 油田開發分野에 있어서도 고무材料의 重要的 物理的 特性의 하나로서 高度의 耐磨耗性을 必要로 하고 複合條件下에서 充分히 機能을 다하고 있다. 그림 3-15에 카아본블랙 配合時에서의 NBS磨耗와 Taber磨耗에 對하여 나타내었다.

磨耗는 試驗方法이나 카아본블랙의 종류와 그 添加量에 左右됨을 알 수가 있다. 複合條件下에서의 磨耗性은 그의 環境에 따라 큰 影響을 받는다는 것에 注意할 必要가 있다.

耐炎性

VAMAC은 燃燒에 對하여 本質的으로 耐性은 없으나 配合上 카바할 수가 있다. 어느 程度以上의 水和알루미나를 使用하거나 더욱 難燃性을

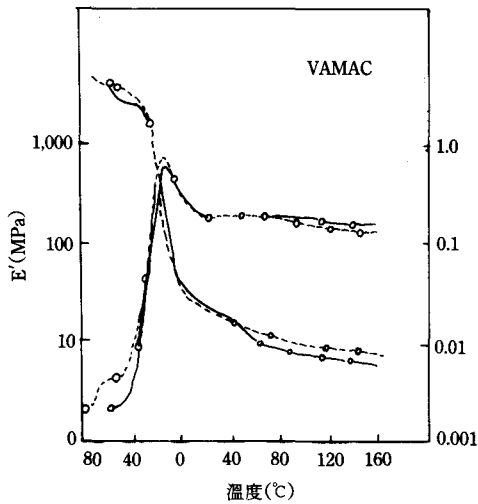
表 3-17. 各種고무의 貯藏모듈러스에 對한 溫度의 影響*

溫度(°C)	37.7	65.5	93.3	160
	Ratio E'_T / E'_{21c}			
VAMAC(B-124)	0.73 ± 0.03	0.48 ± 0.02	0.39 ± 0.02	0.31 ± 0.03
아크릴고무(Hycar 4021)	0.70	0.60	0.54	0.35
네오프렌고무(Neoprene W)	0.70	0.60	0.54	0.35
弗素고무(Viton E-60°C)	0.74	0.54	0.51	0.44
	Ratio G'_T / G'_{21c}			
VAMAC(B-124)	0.71 ± 0.03	0.43 ± 0.03	0.32 ± 0.01	

* 0.1% 줄음, 11Hz

** 0.4% 줄음, 0.6% 줄음, 150Hz

그림 3-12, 그림 3-13, 그림 3-14에 VAMAC, IIR, 에피클로로히드린 三者간의 熟老化後의 減靚特性을 나타내었다. 이들로 부터 VAMAC은 IIR 및 에피클로로히드린과 比較하여도 매우 우수한 熟老化時의 安定한 振動 減靚特性을 나타내고 있다.

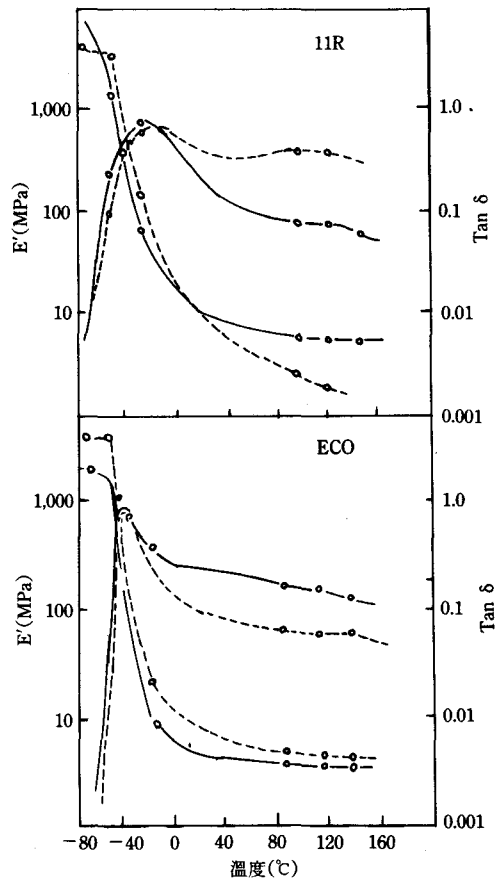


(—) : 오리지날, (---) : 150°C × 7日後

그림 3-12 VAMAC의 熟老化時의 減靚特性.

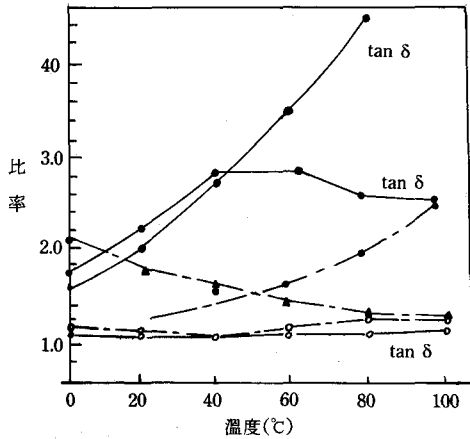
附與시킬 必要가 있을 경우에는 高充填의 水和 알루미늄과 難燃附與劑로서 芳香族 및 脂肪族臭化物, 特히 40部 以上 添加함으로써 UL⁻⁴⁴(FR-1)規格을 滿足시킬 수가 있다. 또한 耐熱性도 考慮하면 水和알루미늄과 微粒子 炭酸칼슘과의 블렌드는 熟老化後의 伸張의 低下를 防止하며 同時에 보다 効果的이다.

表 3-18에 無機充填劑 添加時의 耐炎性에 對하여 나타내었다. 어떠한 充填材일지라도 NBS



(—) : 오리지날, (---) : 150°C × 7日後

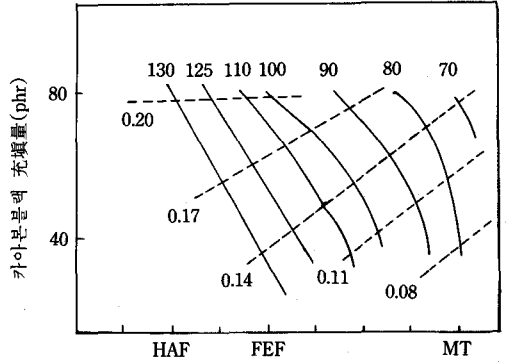
그림 3-13 IIR/ECO의 熟老化時의 減靚特性.



變化比率=熟老化後/오리지날
 VAMAC(○), IIR (●), ECO(△)
 (—): tan δ, (---): E'

그림 3-14 熟老化時的 평균特性的 變化比率.

發煙에서의 煙光學密度는 難燃劑 즉, 各種 鹵素化合物, 有機 및 無機鹵素인 酸에스테르類나 朋素化合物은 效果가 없다. 表 3-18과 같이 三酸化안티몬은 데카브로모디페닐옥사이드와 組合으로 使用可能하다. 耐熱性에 惡影響을 미치기 때문에 10部以內로 使用이 制限된다.



카아본블랙 입자경
 〈配合〉 B-124 : 124, HMDAC : 1.25, DOTG : 4
 — : NBS 磨耗지수(一次加黃後)
 --- : Taber磨耗重量減 (mg/1,000回)(二次加黃後)

그림 3-15 磨耗性에 미치는 카아본블랙의 種類와 添加量.

耐屈曲性

VAMAC의 耐屈曲性은 다르고 고무와 마찬가지로 配合에 의하여 크게 影響을 받는다. 어떠한 條件 F-實溫 및 高溫時-에 있어서도 配合하는 充填劑의 添加量이나 加黃促進劑의 種類와 添加量에 크게 依存한다. 따라서 適正한 加黃系나 充填量을 選擇하면 좋은 屈曲抵抗性을 維持하기

表 3-18. 無機充填添加時的 耐炎性

〈配合〉 N-123 : 123, 콜로이드실리카(MS-7) : 5, 산토헬이트크리스탈 : 2, ZMB : 2, HVA-2 : 2, Di cup 40°C : 7

微粒子炭카루	65	65	—	—	—
水和알루미나	—	—	65	65	150
데카브로모디페닐옥사이드	—	20	—	20	—
Sb ₂ O ₃	—	10	—	10	—
加黃 : 65sec × 16kgf/cm ² 스팀					
耐炎性					
• 酸素係數(O.I.)	24	28	26	32	33
• UL-44, Vert. (FR-1)					
오리지날時	F*	P	F	P	P
@121°C × 7日後	F	F	F	F	P
• NBS發煙試驗					
光學密度(4分時)	60	520	40	—	32
光學密度(最大)	110	520	120	—	100
密度16에서 時間(分)	1.2	0.3	1.8	—	1.7

* P : 合格, F : 不合格

表 3-19. 여러 條件에서의 屈曲抵抗性

〈配合〉 B-124 : 124, 옥타데실아민 : 0.5, 스테아르酸 : 0.5, 반프리UN : 2, FEF카아본 : 35, DOS : 15, TP-759 : 15				
HMDAC	1.25	1.0	0.75	1.0
DPG	4	4	4	4
常態物性(一次加黃 : 177°C × 10min)				
100°C 모듈러스(kgf/cm ²)	8.7	7.0	7.0	15.8
引張强度(kgf/cm ²)	88	77	56	63
伸張率(%)	620	700	660	450
硬 度(쇼아-A)	53	53	51	63
引裂强度(kgf/cm), 다이스 C				
室 溫	25.7	25.0	21.8	29.0
177°C	5.2	5.9	5.9	6.9
壓縮永久줄음率 B法				
100°C × 22hrs(%)	65	66	75	77
149°C × 70hrs(%)	88	93	100	101
常態物性(二次加黃 : 177°C × 10min, 二次加黃 : 177°C × 1hr)				
100°C 모듈러스(kgf/cm ²)	14	12	8.8	21
引張强度(kgf/cm ²)	99	88	72	72
伸張率(%)	460	530	620	340
硬 度(쇼아-A)	57	61	56	70
壓縮永久줄음率 B法				
100°C × 22hrs(%)	13	15	21	18
149°C × 70hrs(%)	32	38	39	40
熱老化 149°C × 7日後				
100°C 모듈러스(kgf/cm ²)	23	16	12	28
引張强度(kgf/cm ²)	97	88	72	67
伸張率(%)	430	510	610	350
硬 度(쇼아-A)	58	61	57	73
테미샤屈曲龜裂(0.5"生長하는데 屈曲回數)				
室溫測定(KC)				
二次加黃(177°C × 15min)				
오리지날	200	>1,000	>1,000	>1,000
二次加黃(177°C × 1hr)				
오리지날	60	270	1,000	830
149°C × 10日後	50	310	>1,000	740
149°C × 7日後	70	390	>1,000	360
121°C測定(KC)				
二次加黃(177°C × 15min/177°C × 1hr)				
오리지날	4	34	>1,000	820
149°C × 7日後	3	24	>1,000	530

위한 適切한 모듈러스를 얻을 수 있다.

表 3-19에 各種 條件下에서의 屈曲抵抗을 나타내었다.

良好한 耐屈曲성을 얻기 爲하여는 보통 一次 加黃促進劑로서 디올소톨릴구아니딘(DOTG)보다는 디페닐구아니딘(DPG)을 使用하는 것이 좋다.

電氣特性

VAMAC의 電氣特性은 過酸化 物加黃을 할때에 低電壓絶緣用으로서 또는 高電壓케이블자켓用으로도 可塑性이 좋고 苛酷한 環境下에서도 耐性이 있다고 것이 認定되고 있고 自動車 部品으로서도 와이이어인슐레이션, 와이이어자켓, 黑色부우즈 등에 쓰여지고 있고 表 3-20에 자켓配合으로 電氣特性의 資料를 나타내었다.

配 合

加黃시스템

VAMAC은 폴리머主鎖가 飽和되고 있기 때문에 黃加黃은 될 수 없지만 前述한 바와 같이 폴리머中에 架橋側모노머, 카르복실基가 導入되어 있기 때문에 아민加黃이 可能하다. 또한 過酸化

物加黃도 可能하다.

아민加黃系

아민加黃劑로서 多作用基性 脂肪族 또는 芳香族 第一級아민 또는 그의 塩, 예를 들면 카바메이트, 벤조에이트를 써서 加黃促進劑와 併用에 의하여 加黃이 이루어진다. 其他 第二級 아민類는 低品質의 加黃物밖에 안되며 또한 第三級 아민類는 加黃劑로서 作用하지 않고 促進劑로서만 作用한다. 加黃促進劑로서 바람직한 것은 解離定數 K_b (25°C水中)가 $1 \times 10^{-12} \sim 1 \times 10^{-6}$ 의 範圍內에 있어 더욱 에스테르基와의 反應에 의하여 架橋를 만드는 일이 없는 어떠한 塩基 또는 짝지음 塩基여야 할 必要가 있다.

實用上 代表的인 加黃劑로서 헥사메틸렌디아민카바메이트(HMDAC)와 4,4'-메틸렌디아닐린(MDA)가 있다. 兩者의 差異는 HMDAC쪽이 加黃速度가 MDA보다 빠른 反面, 若干 加工安全性이 低下하나 實用上으로는 問題가 되지 않는다. 그림 3-16에 兩者의 加黃速度의 差異를 나타내었다.

VAMAC의 適正加黃溫度인 170°C~200°C 보다 낮은 온도의 경우에는 加黃時間의 延長이나 보다

表 3-20. 電線자켓配合의 電氣特性

〈配合〉 N-123 : 123, 페놀系老防劑 : 2, 콜로이드달실리카 : 5, 水和알루미나 : 15, 微粒子炭칼 : 50, HVA-2 : 2, Di Cup 40°C : 7 加黃 15sec × 15.8kgf/cm ² 스텝			
常態物性	오리지날	熱 老 化 後	
		177°C × 7日	200°C × 3日
200% 모듈러스(kgf/cm ²)	40	74	77
引張強度(kgf/cm ²)	88	84	79
伸 張 率(%)	580	280	210
引裂強度			
Die C (kgf/cm)	27		
D-470 (kgf/cm)	7.7		
電氣特性 16°C水中 × 6日 浸漬後			
絶緣抵抗(MΩ/1,000ft)	13		
誘 電 率(1,000Hz)	7.2		
tan δ(1,000Hz)	5.4		
破壞強度 23°C水中			
Volts/min	825		

빠른 加黃劑의 使用이 要望된다. 또한 170°C 以上の 프레스 溫度條件에서도 作業工程上 더욱 빠른 加黃速度를 必要로 하는 경우나 配合物이 比較的 많은 可塑劑를 含有하고 있는 경우에는 HMDAC/DEG系의 組合도 좋다. 보통의 경우 190°C에서 2分程度의 加黃으로 滿足한 物性を 얻을 수 있다.

더욱이 加黃系의 過酸化물을 併用함으로써 加工安全性을 犠牲함이 없이도 더욱 加黃速度를 높일 수 있다. 예를들면 表 3-21에 나타낸 바와 같이 過酸化물에 Dicap 40C를 7部 添加한 경우 無添加時의 加黃時間 보다 40% 短縮시킬 수가 있다.

디아민/過酸化물 併용으로 高모듈러스 低伸張의 加黃物이 얻어지나 아민加黃의 良好한 引張強度나 壓縮變化率성은 維持된다. 한편 MDA加黃은 反應이 매우 느리며 實用上 구아닌系의 促進劑를 添加할 必要가 있다. 이들 구아닌系 促進劑는 DPG나 DOTG, TMG 등이 有效하다. 促進劑로서 第三級 아민이나 구아닌系類가 선택

된 것은 配合物의 스코오치性이나 耐熱性에 對하여 영향이 적기 때문이다.

HMDAC加黃에 있어서 DPG와 DOTG의 促進劑의 選擇에 依하여 얻어지는 物理的特性은 다르며 DOTG는 高모듈러스이며 低壓縮永久줄음率이 되는데 對하여 DPG는 引裂強度, 屈曲性도 良好하며 또한 低모듈러스와 큰 伸張率을 준다.

主로 加黃劑-HMDAC와 MDA-는 基本的으로는 同等한 加黃特性을 얻을 수 있으나 HMDAC는 加黃速度가 빠르나 MDA는 어느程度 加黃狀態가 높고 最大의 壓縮永久줄음率을 얻을 수 있다.

以上과 같이 加黃劑와 促進劑의 選擇은 얻어지는 加黃物性에 影響을 크게 미치기 때문에 注意가 必要하다. 表 3-22에 各 加黃系에 의한 物性を 나타낸다.

過酸化물加黃系

過酸化물加黃系는 特히 電氣特性을 必要로 한다. 高速短時間加黃을 하는 電線자켓 用途등에 適合하다. 소망스러운 過酸化물로서 디큐밀퍼옥사이드가 使用된다. TAIC, TAC 또는 N,N'-(n-페닐렌)-디말레이미드와 같은 不飽和 化合物을 加黃助劑로 쓰고 前者의 單獨 또는 兩者의 블렌드系가 良好하다. 이 加黃助劑의 作用을 確實히 알려지지 않고 있으나 助劑에 對하여 含有된 不飽和基가 폴리머 骨格上에 생긴 初期 라디칼과 反應하여 보다 安定한 基를 形成하고 이것이 커프링反應을 하여 連鎖의 分解反應 보다도 손쉽게 架橋를 形成하는 것으로 推定된다.

實用上 過酸化물加黃을 할 때에는 可塑劑의 선택과 低添加量에 注意하여야 할 必要가 있고 特히, B-123配合物 또는 可塑劑에 의한 練生地가 低下된 配合物은 몰드離型도 힘들고 때로는 發泡도 일어나므로 注意가 要한다. 할수 없이 可塑劑를 많이 必要로 하는 配合에는 디아민加黃을 권유한다.

補強劑 및 充填劑

VAMAC의 充填劑로서 補強劑나 耐熱性등을 考慮하면, 쓸만한 것은 카아본블랙이다. 特히 SRF, FEF, HAF 등의 퍼네이스系 카아본블랙이

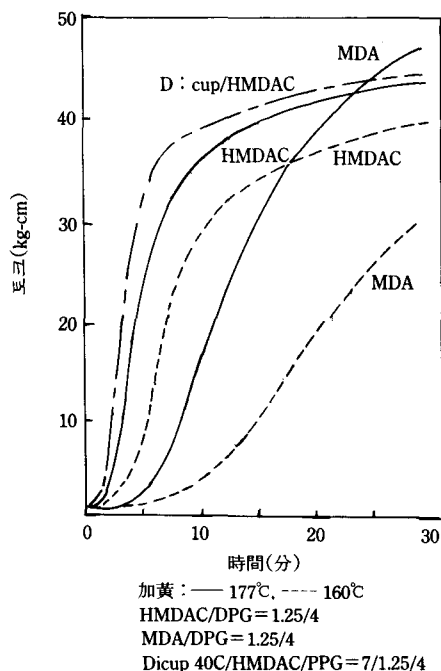


그림 3-16 HMDAC/MDA의 加黃速度.

表 3-21. 디아민과 過酸化 物 및 그의 併用加黃系

〈配合〉 B-124, 옥타데실아민 : 0.5, 스테아르酸 : 2, 반프리-UN : 2, FEF카아본 : 50, DOS : 10, 산티싸이자-409 : 10			
〈加黃系〉 HMDAC	1.25	1.25	—
DPG	4	4	—
Dicup 40C	—	7	7
HVA-2	—	—	2
物 性			
스코오치 @ 121°C			
오리지날 t ₅ (分)	14	14	>30
@ 38°C × 2w後	15	14	>30
ODR曲線			
t _{c90} @ 160°C(分)	18	16	18
@ 177°C(分)	13	7.2	6.3
@ 204°C(分)	7.2	4.6	2.3
常態物性 加黃 177°C × 20分			
100% 모듈러스(kgf/cm ²)	22	29	16
引張強度(kgf/cm ²)	120	114	78
伸張率(%)	470	280	360
硬 度(쇼아-A)	80	80	79
引裂強度, 다이스 C			
@ 20°C (kg/cm)	35	27	24
@ 149°C (kg/cm)	9.1	5.9	5.0
壓縮永久줄음率 @ 177°C × 30分			
一次加黃 (%)	46	43	91
@ 177°C × 4H(二次) (%)	28	29	90

좋다. 鉍物質充填劑에는 微粒子炭酸칼슘이나 黃酸바륨이 좋으나, 탈크, 워라스토나이트는 耐熱性에 주는 영향도 큼으로 使用은 피하는 것이 좋다. 또 大過剩의 水和알루미나, 클레이, 콜로이달실리카도 피하는 것이 安全하다. 다만 少量 TiO₂의 使用은 좋다.

어느쪽이거나 特定の 物性を 얻기 위하여 不得已 使用하는 경우에는 20部 以下를 쓰거나 또는 충분히 檢討한 後에 쓰는 것이 必要하다.

軟化劑 및 可塑劑

低溫可塑劑에 對하여는 이미 記述하였다. 보통 使用되는 나프텐系나 파라핀系의 石油系 軟化劑는 相溶性이 떨어지며 芳香族系는 폴리머에 對한 親和性은 좋으나 高溫時의 揮發性에 약간 問題가

있다. 黃化油(벡티스)의 使用은 余他の 黃化合物과 마찬가지로 耐熱性을 阻害함으로 피하는 것이 좋다.

老化防止劑

VAMAC은 本來 오존老化防止劑는 不必要하다. 그러나 N-123마스탁벤티에 對하여는 高溫에서의 耐熱性을 維持하기 爲하여 더욱 2部 程度의 非汚染性 힌다이드벤놀系 酸化防止劑를 添加할 必要가 있다.

金屬酸化 物

配合混練中 또는 加工上 가장 注意하여야 할 重要한 일은 金屬酸化 物, 特히 알칼리土類族(二價電荷, Zn²⁺, Mg²⁺, Pb²⁺, Ca²⁺等)의 酸化 物의 混入防止이다. 이 理由는 이들 金屬酸化 物

表 3-22. 各 加黃系로부터의 加黃特性

〈配合〉 B-124, 옥타데실아민 : 0.5, 스테아르산 : 2, SRF카아본 : 45, DOS : 10, 잔티싸이자-409 : 10			
〈加黃系〉 HMDAC	1.25	—	1.25
MDA	—	1.25	—
DPG	4	4	—
DOTG	—	—	4
ODR曲線			
ts ₂ (分)	2.5	5.8	2.5
tc ₉₀ (分)	14	22	13
스코오치타임 121°C			
오리지날 t ₁₀ (分)	14	>30	14
38°C×2w後	11	>30	12
常 態 加黃 177°C×20分			
100% 모듈러스(kgf/cm ²)	16	18	20
引張强度 (kgf/cm ²)	118	116	114
伸 張 率 (%)	570	530	440
硬 度 (쇼아-A)	56	59	62
熱老化 @177°C×7日後			
100% 모듈러스 (kgf/cm ²)	37	49	49
引張强度 (kgf/cm ²)	124	126	129
伸 張 率 (%)	280	240	240
硬 度 (쇼아-A)	70	76	70
壓縮永久줄음率 加黃 177°C×30分			
一次 (%)	63	49	52
177°C×4H(二次)	24	19	18
테마샤屈曲 노치入			
12.7mm까지의 回數(KC)	180	62	42
引裂强度 다이 C			
RT (kgf/cm)	33	32	27
149°C (kgf/cm)	6.9	5.7	7.1

이 폴리머中的 카르복시화 架橋側과 이온架橋를 形成하기 때문에 고무가 질겨진 것 같은 狀態가 되어 스코오치가 일어난 것 같이 된다. 그림 3-17에 加黃物性에 미치는 ZnO의 영향을 나타내었다. 특히 디아민加黃을 늦추며 熱老化特性을 크게 망친다. 따라서 미리 믹서나 오펜롤러, 抽出機 등의 加工設備를 청소하고 附着되어 있는 金屬酸化物 등을 깨끗이 청소함이 必要하다. 그러나 二價 以上の 電荷를 갖는 金屬酸化物, 예를 들면 알루미늄, 콜로이드실리카, 赤鐵銹은 前述

한 것과 같은 現象은 적고 于先 充填劑로서는 使用 可能하다. 이들 外의 鉍物性 充填劑나 金屬鹽을 使用할 必要가 있을 때에는 미리 加工性, 熱老化性 加黃速度 등을 調查하는 것이 必要하다.

内部/外部離型劑

VAMAC의 配合物은 粘着性이 強하다. 따라서 良好한 롤加工性을 附與하고 로울러, 몰드離型을 손쉽게 하기 위하여 뛰어난 内部離型劑가 必要하다. 여러가지 内部離型劑中 脂肪族 第一級아민

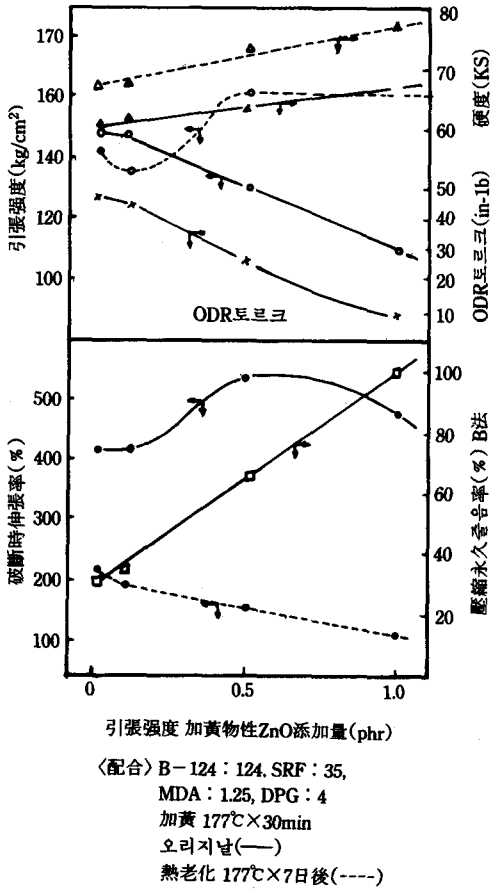


그림 3-17 加黃物性に 미치는 ZnO의 影響.

(옥타데실아민)을 添加하는 것이 效果的이다. 다만 2部 以上 使用하면 效果는 顯著하다. 그 代身이 第一級아민이기 때문에 前述한 바대로 카르복실基와 어느程度 反應하여 架橋에 必要로 하는 架橋點이 消失되므로 低加黃狀態가 된다. 따라서 옥타데실아민 0.5部에 스테아르酸을 2部 併用하면 스테아르酸 自體에는 離型效果가 없으나 옥타데실아민을 活性化하기 때문에 加黃을 阻害함이 없이 離型效果를 增大시킬 수가 있다. 그러나 過酸化물 加黃의 경우 加黃反應을 될수록 遲延시키지 않기 爲하여 스테아르酸은 0.5部에 멈추어야 한다. 또한 加工安全性 改良을 爲하여 옥타데실아민의 使用을 表 3-23에 나타내었다.

더욱 高溫狀態에서의 卓越한 離型效果를 얻기

위하여는 上述한 併用系에 脂肪酸 알코올의 鹽(반프리-UN, 반타빌트社)를 2部 追加하는 것이 所望된다. 이 添加로부터 加黃特性에 影響을 미치지 않는다.

表 3-24에 内部離型劑의 效果에 對하여 나타냈다.

한편 輾型時의 粘着防止에는 테프론系 또는 良質의 실리콘系 離型劑를 쓰면 좋다. 예를 들면 프레코오트 33(Frekote Inc.) 또는 코라크스 1711(Contour Chem. Co.)等이다.

加工技術

混練

VAMAC도 보통고무에 使用되는 混練機를 쓸 수가 있다. 어떠한 方式이더라도 폴리머의 그린 強度가 弱하기 때문에 低溫에서 運轉하는 것이 좋다. VAMAC은 素練이 不必要하므로 OPEN 롤 混練을 할 때에는 고무藥品, 充填劑나 可塑劑 등의 添加는 폴리머가 롤라上에서 반드를 形成하면 곧 添加하여도 良好한 分散이 된다. 다만 MDA加黃을 할 때에는 MDA(m.p. 92°C)의 均一한 分散을 얻기 爲하여 融點보다 약간 높은 溫度에서 내립生地를 完成시킬 必要가 있다.

또한 벤버리 混練을 할 경우에도 마찬가지로 장입 factor를 70% 정도로 하여 될수록 低溫에서 混和를 하고 混練時間은 될수록 짧게 보통 2.5~3.5分程度에서 끄집어 내면 좋다. 低速~中速으로 運轉하고 될수 있으면 100°C이하의 内립生地溫度가 좋다. 前述한 特히 可塑劑가 添加되어 있을 때에는 内部離型劑를 使用하면 좋다. 万一이 溫度以上이 되면 로오타에 粘着하는 傾向이 커진다. 슈트를 만들때에는 冷물에서 하고 内립을 한 後의 슈트의 冷却은 空氣나 水中을 通하여도 좋다. 打粉으로는 소오프스톤 또는 탈크가 좋다. 스테아르酸亞鉛이 打粉으로 쓰일때에도 많이 있으나 前述한 理由로 피하는 것이 좋다.

押出칼렌더 加工

VAMAC은 強度가 弱하여, 高速으로 平滑한 押出이 可能하며 다이收縮도 적다. 보통 冷裝入

表 3-23. 加工安全性改良을 위한 옥타데실아민

〈配合〉 B-124 : 124, 스테아르산 : 1, 반프리-UN : 2, SRF카본 : 45, DOS : 10, 잔티싸이저-409 : 10, HMDAC : 1.25, DPG : 4			
옥타데실아민 (PHR)	0	0.5	1.5
練生地特性			
• ODR 曲線 @ 177°C			
ts ₂ (分)	2.2	2.2	3
t _{C90} (分)	14	14	17
加黃速度인덱스 (in-lb/min)	7.0	5.4	3.6
토크크(in-lb)	7.0	5.4	3.6
10分值	21	20	16
30分值	25	23	20
• 무우니스코오치 @ 121°C			
오리지날 t ₁₀ 分	10	13	19
@ 38°C × 2w後	7	11	17
常態物性 加黃 @ 177°C × 20min			
100% 모듈러스(kgf/cm ²)	18	14	14
200% 모듈러스(kgf/cm ²)	41	39	33
引張強度(kgf/cm ²)	122	114	102
伸張率(%)	540	560	560
硬 度(쇼아-A)	54	51	50
壓縮永久줄음率 加黃 @ 177°C × 30min			
一 次(%)	63	62	71
二次(177°C × 4H)	20	21	24

表 3-24. 内部離型劑의 檢討

〈配合〉 B-124 : 124, SRF블랙 : 40, 可塑劑 # 409 : 40				
離型劑系				
옥타데실아민	—	2	0.5	0.5
스테아르산	—	—	2	2
반프리-UN	—	—	—	2
最大離型可能溫度(°C)	<25	35	50	65
加黃으로의 影響度合				
디아민加黃	—	加黃이 늦다	無	無
과옥사이드	—	無	無	加黃이 늦다

으로 하며 실린더部를 冷却하여 다이스를 65°C 程度로 하면 均一한 押出物이 얻어진다. 앞서 記述한 바와 같이 VMR 5160은 高粘度 또는 高 그린強度이기 때문에 倒壞抵抗性이 뛰어나며 低 粘着性이기 때문에 믹싱作業이 良好할 뿐더러

混練機나 押出機의 청소가 손쉬운 反面, 多少 流動性能이 뒤진다.

押出時의 다이收縮은 B-124에 比較하여 多少 커지며 150°C에서의 壓縮永久줄음率에서는 10~20%(相對值) 높아진다. VMR 5160의 加黃物性

과 押出, 流動性的 관계를 表 3-25에 나타내었다. 또한 加工性を 良好한 VMR 5160에 對하여 内部離型劑로 使用하는 반프리UN은 1部 以上 加할 것이 못된다. 스코오치 時間은 10~20% 짧아 짐으로 加工助劑로서의 옥타데실아민의 添加量을 增大시키는 것은 有效하다.

따라서 VMR 5160은 B-124에 比較하여 同一

配合에서는 高粘度로 스코오치시간이 짧기 때문에 配合物의 流動성은 나빠진다. 押出 配合上 FEF카본이나 콜로이드실리카를 添加하여도 倒壞과 抵抗을 改善할 수가 있다.

한편 良好한 칼렌더쉬트를 낼 경우, 물로溫度를 25~40℃程度로 冷却하여 내림生地는 加熱裝入으로 공기가 들어가는 것을 最小化하기 위하여

表 3-25. VMR-5160의 物性和 加工性

〈配合〉 VAMAC	124		124	
옥타데실아민	0.5		0.5	
스테아르酸	2		2	
FEF카본	50		95	
DOS	5		—	
산티싸이자-409	5		15	
HMDAC	1.25		—	
MDA	—		1.25	
DPG	4		4	
				B-124/VMR-5160 B-124/VBR-5160
加工特性				
무우니粘度 @100℃				
ML ₁₊₄	40	55	100	140
스코오치타임 MS ₁₊ @121℃				
t ₁₀ (分)	38	30	8	7
流動度, 스파이다몰드 使用 177℃×5min				
壓力(kgf/cm ²)	704			
充 填 度	71	27	41	3
抽出性, 튜브(外径17.4mm/内径14.2mm)				
抽出速度(cm/s)	8.7	7.4	10	11
表 面 肌	優	優	良	良
스에르 (%)	21	52	0	10
倒壞抵抗 (%)	28	20	15	15
物 性				
常 態				
100% 모듈러스(kgf/cm ²)	39	39	100	108
引張強度(kgf/cm ²)	110	112	128	128
伸 張 率 (%)	380	360	170	140
硬 度(쇼아-A)	73	70	87	88
壓縮永久줄음率 加黃 177℃×30min @149℃×70hrs				
一 次 (%)	45	52	58	57
177℃×4H(二次)	24	31	22	25

물링백을 적게 하는 것이 좋다. 많은 경우 良好한 밀딩택이 있어 粘着劑는 不必要하나 高充填 또는 鑛物質이 大量 配合되어 있을 때에는 MEK, 酢酸에틸등의 용재로 表面을 닦으면 좋다.

接着法

디아민加黃物과 나일론, 폴리에스테르, 芳香族폴리아미드 등의 화이바코오드나 纖維와의 接着은 市販되고 있는 카아복실화니트릴라텍스에 1wt% 程度の 비닐피리딘으로 變性시킨 接着劑로 處理하면 큰 接着力이 얻어진다. 그러나 이들의 纖維와의 接着에 보통 쓰여지는 RFL處理는 有效하지 못하다. 한편 金屬과의 接着에 보통 쓰여지는 RFL處理는 有效하지 못하다. 한편 金屬과의 接着은 보통의 플라이마處理로 充分하며 大部分의 金屬에 對하여 케므록 #607의 1回塗裝, 또는 케므록 #205 플라이마處理에 케므록 #220塗布를 함으로써 良好한 接着이 이루어진다.

加 黃

VAMAC의 加黃은 될수록 高溫에서 하는 것이 좋다. 보통型 加黃溫度範圍로서는 170~200°C에서 하는 것이 좋다. 高速加黃系로 하면 다른 고무에서는 貯藏安定性이 墜되지만 HMDAC 加黃系에 있어서도 VAMAC은 安定性이 뛰어나다.

그러나 200°C 以上에서 一次加黃을 하거나 두꺼운 加黃物의 二次加黃을 할 경우에는 特別比較的 低充填, 低硬度配合으로 發泡하거나 또는 칼로 갓트한 것 같은 적은 龜裂 또는 引裂이 發生하는 수도 있다. 이 原因은 一次 또는 二次加黃中에 發生하는 揮發生成物에 의하여 發生하는 것이다. 引裂을 改良하기 爲하여는 表 3-26에 나타내듯이, HMDAC加黃時에 促進劑를 DPG로부터 第3給아민, 例를 들면 데코코아민(ARMEEN 2C. Armak Chem.)를 採用하면 좋다. 또 二次加黃溫度를 多少 낮게 하여도 더욱 防止效果가 있다. 스티프加黃도 할 수 있으나, 加黃하기 前에 미리 予熱을 5.5~9kgf/cm²로 30分 程度하면 푸라스타 등의 防止에 도움을 주고 디아민加

黃에서의 오픈스팀加黃도 可能하다. 프레스加黃의 表面과 比較하면 表面이 軟化하여 加黃度가 低下하는 傾向이 된다. 또한 加黃時에서의 加黃部品の 몰드收縮은 加黃時間과 加黃溫度의 關數가 되지만 架橋密度를 높이거나 可塑劑의 揮散에 의하여 收縮은 커진다. VAMAC 一般의인 配合(디아민 加黃)에서의 몰드收縮을 길이 方向으로 2~3%, 두께 方向으로 2~4%가 된다.

應用分野

要求物性에 對하여 어떠한 彈性體를 選擇할 問題가 있는 경우가 있다. 이것은 性能과 經濟性을 생각할 때에 일어난다. 例를 들면 하이팔론에서는 耐熱性이 不足하고, EPDM에서는 耐油性이 不足할 때와 같은 경우에 酢酸비닐(EVA), 아크릴고무, 에피클로로히드린고무(ECO)에 다시 一舉에 실리콘고무나 弗素고무와 같은 高價한 彈性體를 使用하는 일이 있다.

VAMAC과 特別 競合하는 耐熱고무와의 諸特性과의 比較를 表 3-27에 나타내었다. 이들의 結果로 부터 VAMAC을 概略하면 다음과 같다.

ECO에 對하여

常態의 引張強度가 높다. 耐熱性이 뛰어나다.

壓縮永久줄음率, 耐屈曲性이 뛰어나다.

耐오존性이 뛰어나다. 金屬이나 몰드腐食問題가 된다.

래질리엔스性이나 低溫性은 多少 떨어진다.

EVA에 對하여

耐油, 耐燃料油性이 良好하다.

空氣, 油中에서의 耐油性이 良好하다.

常態強度가 良好하며 引裂強度가 높다.

低溫性은 同時 또는 良好하다.

空氣特性, 耐水性이 良好하다.

아크릴고무에 對하여

常態強度가 良好하다.(二次加黃에 依存)

引裂強度가 높고, 磨耗性이 良好하다.

래질리엔스性, 屈曲性이 良好하다.

低溫性은 同等하거나 良好하다.

耐熱, 耐油, 耐溫性의 발란스가 良好하다.

安全하고 손쉬운 混練性, 加工性이다.

表 3-26. Fissuring改良을 위한 第二級아민

〈配合〉 B-124 : 124, 옥타데실아민 : 0.5, 스테아르酸 : 2, FEF카본 : 6			
〈加黃系〉 HMDAC	1.25	1.25	1.0
DPG	4	—	—
데코코아민		6	6
무우니스코오치 121°C			
t ₁₀ (分)	15	16	16
常態物性 加黃 177°C×20min			
100% 모듈러스(kgf/cm ₂)	10	12	8
200% 모듈러스(kgf/cm ₂)	24	31	10
引張強度(kgf/cm ₂)	141	126	147
伸張率(%)	570	480	600
硬 度(쇼아-A)	50	52	50
熱老化後 @177°C×7日			
100% 모듈러스(kgf/cm ₂)	12	12	10
200% 모듈러스(kgf/cm ₂)	37	41	29
引張強度(kgf/cm ₂)	120	135	131
伸張率(%)	390	390	480
硬 度(쇼아-A)	48	49	45
壓縮永久줄음率 加黃 177°C×20min			
149°C×70hrs後			
一次加黃	50	51	56
177°C×4H(二次)	32	24	30
데마타屈曲 加黃 177°C×30min			
넛치入 12.7mm까지의 回數(KC)	250	45	150
피샤링20mm두께 블럭加黃 177°C×30min			
二次加黃			
177°C×4H	激함	無	無
149°C×16H	中庸	無	無

실리콘고무에 對하여
 常態強度가 良好하다(二次加黃에 依存)
 配合의 多樣성이 있고 보통의 加工이 된다.
 뎀핑性能이 良好하다.
 低溫時이나 耐熱성은 떨어진다.
 空氣特性은 떨어진다.
 低價格(約1/2)이다.
 弗素고무에 對하여
 高溫時의 物理化學성의 балан스가 떨어진다.
 低溫特性은 良好하다. 價格이 大幅 싸다.
 VAMAC의 開發目標은 自動車關連部品이다.

實際로 美國에서의 用途開發은 거의 自動關連品
 이다. 多種多樣한 이들 部品類의 開發은 同時에
 그 以外의 工業用部品の 展開은 크게 이루어질
 것이다.

지금까지의 應用分野를 大別하면,

- (1) 씨링關係
- (2) 뎀핑關係
- (3) 튜브, 호오스關係
- (4) 와이야 및 케이블關係
- (5) 其他 工業用製品關係

特殊고무(IV)(VAMAC, ethylene/acrylic)

表 3-27. 耐熱性고무의 特性比較

폴리머		니트릴고무	아크릴고무	실리콘고무	VAMAC	
ASTM D-2000, SAE J-200		BF, BG	DF, DH	FC, FE	DE,	
分 流		CH		GE	EE, EF	
名 稱		NBR	ACM	SI	-	
比 重		0.98	1.12	1.10	1.03	
物理· 機械 特性	引張強度(最大) kgf/cm ²	210	140	105	210	
	伸 張 率(最大) %	650	450	700	600	
	硬 度 쇼아-A	40~100	50~90	25~85	40~95	
	磨耗抵抗	G	F~G	P	G	
	壓縮永減율率	G~E	G	G~E	G~E	
	電氣特性	P~F	P~F	E	F	
	腐食抵抗(페로板)	F~E	P~F	G~E	G	
	래질리엔스高溫	G	G	G	G	
	래질리엔스低溫	F~G	P	G	P~F	
	引裂強度	G	F	P~F	F~G	
環	溫度範圍高(°C)	150	180	290	180	
	溫度範圍低(°C)	-54	-40	-84	-54	
	酸化抵抗	F~G	G	E	E	
	오존抵抗	P~G	G	E	E	
	가스透過性	低	低	高	低	
	放射線性	F~G	F~G	F~G	F~G	
	耐候, 光性	P~G	E	E	E	
	境 液 體	酸	F~G	U	F~G	P~G
알코올		F~G	U	F~G	G	
脂肪族系炭化水素		G~E	G	U	F~G	
芳香族系炭化水素		F~G	U	U	U	
알칼리		F~G	U	F~G	G~E	
塩素化炭化水素		P~F	U	F~G	G~E	
케톤, 에테르		U	U	F~G	U	
水		G~E	U	E	F~E	
抵 機 能 性 液 體	動物性, 植物性油	G	G	G	G	
	브레이크油(非石油系)	U	U	P~G	U	
	디에스테르潤滑油(非石油系)	F~G	P~F	U	U	
	EP기아潤滑油	F~G	G	P~G	F~G	
	가 솔 린	標準鉛	F~G	U	U	U
		高 鉛	F~G	U	U	U
		非鉛系	F~G	U	U	U
	油 壓 系 油	石油系	G	G	U	F~G
		포스피이트에스테르	G	G	U	F~G
		실리케이트에스테르	G	F~G	U	G
水·글리코올		G	U	G	G	
(潤 滑 油 系)	高아닐린點	G	G	G	G	
	低아닐린點	G	G	F	F	

E : Excellent, G : Good, F : Fair, P : Poor, U : Not recommended.

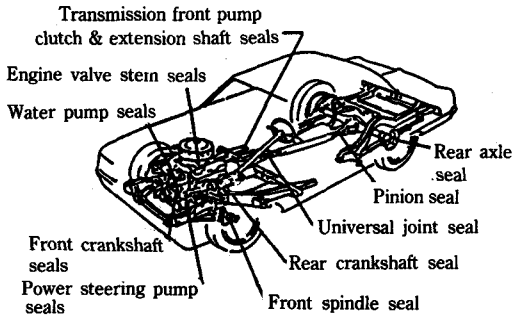


그림 3-18 VAMAC의 自動車씰링 用途.

씰링分野

前述한 바와 같이 自動車關係의 씰링材로서는 VAMAC의 適用의 하나인 크라이슬러社의 트란스미션프론트 外部크랏치피스톤씰, 프론트크랭샤프트씰, FF車의 필스핀들베어링씰, 파와스테어링씰, 써스펜션씰, 발프슈팀씰나 디젤엔진의 바큘폼프샤프트씰 등이 있어 모두 뛰어난 高溫時의 安定性뿐만 아니라 40°C에도 미치는 低溫性 AFT性이나 其他 여러가지 耐油性뿐 아니라 씰性能으로서 重要한 磨耗性에도 뛰어나고 있기 때문이다. 그림 3-18에 自動車의 씰링用途를 나타낸다.

參 考 文 獻

- 1) J. R. Pailthorp : *Elastomerics*, Oct., p. 50 (1979).
- 2) 吉澤 : 第919回工業材料技術連盟 講座 (1979).
- 3) 青水 : 高性能エラストマーの開発, 大成社, p. 9 (1979).
- 4) 都築ら : *ゴム協誌*, 48, p. 138 (1975).
- 5) J. H. Hagman, et al., *Rubber Age*, p. 29, May (1976).
- 6) U. S. P. 3,350,372, 同-2,599,123, 同-3,201, 373, 同-3,639,326.
- 7) F. B. Brown and G. F. Han : *J. Polymer Sci.*, A2, 3623 (1964).
- 8) U. S. P. 2,953,551.
- 9) A. L. Logolhetis, et al. : *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 15, 1431 (1977).
- 10) F. V. Bailor : *Rubber & Plastic News*, Sept., (1978).
- 11) G. Walter : *Rubber Chem. Technol.*, 49, 775 (1976).
- 12) 渡辺 : 工業材料, 16[8], p. 28 (1968).
- 13) W. R. Abell : SAE Meeting 發表, Sept. (1977).
- 14) 松尾 : 高性能エラストマーの開発, 大成社, p. 273 (1979).
- 15) J. Carr and A. Ginn : *Elastomerics*, Dec, p. 24 (1978).
- 16) *Du Pont Magazine*, 74[2], (1980).
- 17) W. Hoffman : *Rubber Chem. Technol.*, Rubber Review (1964).
- 18) Du Pont社 *Technical Report*.
- 19) A. L. Logolhetis, et al. : *J. Polymer Sci.*, 15, 1431(1977).
- 20) R. D. De Marco : *Rubber Chem. Technol.*, 52, 173(1979).
- 21) A. E. Hirsh and R. J. Boyce : *International Rubber Conference*, May, London (1977) 發表.
- 22) A. Grey : *Elastomerics*, Oct., p. 23 (1977).
- 23) F. V. Bailor : *Rubber World*, April, p. 42 (1979).