

特殊 고무 (I)

白 南 哲

從來의 天然고무, 汎用고무에 對하여 이 點에 있어서 현저하게 伸長을 보인 特殊고무는 素材 그 自體가 엔지니어링 고무로서의 機能을 갖는 것이지만 最近에는 使用者의 必要에 應하여 各企業마다 더욱더 改質을 圖謀하고 各樣各色의 머리를 짜내고 있다. 이것은 말할것도 없이 應用面에서의 多樣化, 多目的化로의 目的에 副應하는 것으로서 이 分野에 있어서의 이와같은 高機能化, 高性能化 傾向은 앞으로 더 一層強化될 것이다.

特殊고무에 對하여서는 一般的으로 天然에 없는 物性을 가진 것으로서 特殊한 性狀, 形態를 가지고 있는 것을 말하는 것으로 여기서는 特殊고무中에서도 그 用途가 넓은 것으로서 顯著的한 特性을 가지고 있는 것, 獨占的으로 輸入販賣하고 있는 것등 9品種을 들어서 總論에서 생각한 것을 明白히 하여 機能別, 構造別, 形態別로 分類하여 다음 章의 各 材料編에서 그의 基本物性, 特殊物性을 뽑아내는 加工法, 用途, 問題點등에 焦點을 맞춘 것이다. 또 特殊고무의 경우 그의 物性이 特殊함으로 開發메이커가 豫期치 않던 使用法도 있다고 하나 本書에서는 새로운 試圖로서 「칼럼」을 마련하여 各素材의 使用者의 立場에서 특수한 使用法 물건이 될 때까지의 苦生談, 素材에 對한

評價등에 對해서도 紹介하였다.

特殊고무의 加工에 關한 成書는 지금에도 볼 수 있으나 本書와 같이 특히 그의 特殊性에 焦點을 맞추어 使用者의 例까지 들어서 총망라한 것은 보기 힘들다.

확실하게 앞으로는 使用目的에 따라 分子設計된 新엘라스토머의 關發이 가장 重要한 課題일 것이나, 現實問題로서는 相當한 時間이 要할 것으로 보이며 干先은 配合法, 加工法の 改良에 의한 高機能화가 指向될 것이다.

本書는 實際로 製造 또는 輸入販賣하고 있는 各企業의 第一의 權威者가 執筆하여 이들의 必要性에 應할 것으로서 고무素材메이커뿐만 아니고 末端의 使用者에게도 좋은 資料가 될 것이다.

서 론

아마존의 野生고무나무로부터 採取한 헤베아 라텍스의 利用으로부터 始作한 고무製品의 歷史 (15世紀頃으로 推定된다)는 1839年 굳이어에 의한 加黃의 發見에 따라 完全하게 새로운 局面을 맞게 되었다. 冬期에는 硬化하고 夏期에는 粘性化한다는 것은 在來이고 고무製品에 對하여 굳이어의 加黃고무製品은 四季를 通하여 適正한

彈性を維持한다고 하는 劃期的인 것이었다. 고무製品에 對한 認識이 새로와 짐은 勿論이고 고무加工 그 自體도 지금까지의 原始的인 生産으로부터 工場生産으로 겨우 工業的인 形態로 再 정비되었다. 1888年の 단롭社에 의한 空氣注入 타이어의 特許取得은 때맞춤自動車工業의 부흥과 相應하여 自動車用 타이어로서의 고무의 大量消費를 促進시켰으며 더욱 고무工業의 體質을 變化시키는 一大 획기적인 시대가 되었으며 또한 近代 고무工業의 始作이 되었다.

한편 이들 事實을 뒷받침하는 科學技術의 發達도 현저하여져서 今世紀의 初頭에는 이미 天然고무의 代替品인 合成고무의 研究가 開始되어 第一次世界大戰中에는 月産180톤의 메틸고무合成고무工場이 독일에 誕生하기에 이르렀다. 그러나 本格的인 合成고무의 研究가 始作된 것은 1930年代이며 오늘날 合成고무의 代名詞처럼 되어있는 SBR가 商業的인 規模로 生産되게 된 것은 1934年서부터이다.

한편, 天然고무에 없는 特殊한 性能을 가진 合成고무의 開發(開發當初에는 그와 같은 意圖 없이 天然고무 代替品の 開發로 부터 派生, 또한 新規고무狀 彈性體의 發見이라고 推定된다)도 相當히 옛적부터 行하여졌었고 1929年에는 일찌기 티오콜原形인 에틸렌디클로라이드와 多黃化소오다와의 反應重合物인 미국의 티오콜社에서 商品化되어 있어 클로로플렌고무도 1931年에 미국의 듀폰社에서 “듀프렌”이란 商品名으로 販賣되고 있었다. 부틸고무의 前身인 폴리이소부틸렌이 市販되게 된 것은 보다 먼저인 1870年이다.

고무는 보기에는 彈性的이지만 事實은 相當히 可塑性인 性質을 갖고 있어 또한 보기에 固體와 같이 보이지만 그 性質은 液體에 가깝다.

특히 最近의 新合成고무에는 特殊한 性能을 갖고 있긴하나 彈性的 性質이 極히 적은 것도 있어, 또한 加黃이 必須要件인 고무中에 加黃이 必要치 않는 熱可塑性인 合成고무가 登場하기도 하고 또는 元來가 高分子 物質을 出發原料로 하고 있는 고무製品에 프리폴리머나 올리고머등의 比較的의 低分子 物質을 出發原料로 하는 製品이 나

오기도 하여 그의 加工技術, 應用面도 從來의 天然고무를 基礎로 하는 傳統的인 手法으로는 處理하기 힘들게 되어 있는 것이 現狀일 것이다.

이들의 特殊고무에 對하여는 처음으로 系統的인 取扱方法을 하였는데 1968年 11月부터 거의 1年 間에 걸쳐 行하여진 日本고무協會主催의 고무科學심포지움 「特殊合成고무10講이었다고 생각된다. 今번의 R&D報告 「特殊고무의 機能과 應用」은 지금까지의 것과는 約干視点を 달리하여 엔지니어링 고무로서의 特殊機能과 加工方法에 의한 物性的 向上이라는 焦點을 놓아 特殊고무의 工業材料中에서의 位置를 明確하게 하기 爲한 것을 目的으로 한 것이다.

特殊고무의 定義와 目的

特殊고무라는 것에 對한 생각하는 方向

보통 合成고무가 天然고무의 代替品을 目的으로 하여 研究開發되었다는 것은 事實이다. 그러나 天然고무를 닮은 고무狀彈性體를 開發하고 있는 過程에서 또는 合成고무研究의 偶發的인 所産으로서 지금까지의 天然고무가 갖고 있지 않는 特殊한 性能을 가진 合成고무가 있다는 것도 事實이다. 이들의 合成고무가 그의 特殊性能 때문에 工業用 고무材料로서 지금까지의 天然고무代身으로 便하게 된 것은 當然한 일인 것으로서 이와같은 特殊性能이 고무狀彈性體에 付與된 것이 매우 有效하다는 것과 同時에 그것들을 合成하는 科學技術의 急速한 發展에 따라, 1945年에서 1955年代에는 特殊고무탄생의 쇄도期가 되었다.

特殊고무라는 것을 어떻게 생각하는가 이 물음에 對하여는 여러가지의 생각하는 方法이 있다. 上記한 바와 같이 天然고무에 없는 性能을 가지고 있는 것을 特殊고무라고 보는 것이 一般的인 것이다. 自動車에 主로 使用되는 고무를 一般用고무 그 外의 것을 特殊고무라고 보는 意見도 있다. 여기서는 特殊고무에 對하여 한가지 統一的인 생각하는 點을 나타내었다.

첫번째의 것은 天然고무의 代替品이 아니라는 것이다. 달리말하면 前記한 天然고무에 없는 特殊한 性能 例를 들면 耐熱性, 耐油性, 耐候性등의

性能을 가지고 있다는 것이며 이들 고무로부터 製造된 製品이 이미 天然고무로는 置換이 不可能하다는 것이다.

둘째의 것은 特殊한 性狀 或은 形態를 갖고 있는 고무, 즉 從來의 固形고무가 아니고 液狀이거나 粉末狀 또는 加黃이 全然不必要한 熱可塑性고무등 特殊고무라고 생각되는 것들이다. 그 외에 特殊고무라고 생각하여도 좋은 使用目的, 使用用途가 限定되어 있을 것, 生産량이 적고 따라서 使用量도 적을 것, 高価일 것 등을 들 수 있다. 本來 R&D報告書에서는 첫번째의 特殊性能을 갖고 있다는 것이 主이고 各種工業分野에서 機能性 고무部品으로 使用되고 있는 것을 選擇하여 採取하여 보았다.

機能上으로 본 特殊고무의 分類

天然고무에 없는 特殊能이 付與된 것을 特殊고무라고 한다면 이들은 普通 다음과 같이 分類된다.

(1) 耐油性고무

天然고무의 S.P. (Solubility Parameter) 값은 約 7.9이고 無極性에 가깝다. 따라서 가솔린이나 燈油등의 石油系溶劑(SP값은 7~8)와는 매우 親和性이 強하고 未加黃고무는 이들의 溶劑에 잘 녹고 加黃고무도 크게 膨脹한다. 側鎖에 極性基를 導入한 NBR, 아크릴고무, 폴리슬피드고무, 에피클로로히드린, 弗素고무가 耐油性고무의 代表品種이다.

(2) 耐藥品性고무

加黃고무의 耐藥品性은 原料폴리머의 特性뿐으로는 判斷하기가 어렵다. 配合에 의하여 크게 變化하는 特性이지만 本質적으로는 主鎖 二重結合을 갖지 않는 飽和고무쪽이 天然고무와 같은 不飽和고무보다도 耐藥品性은 우수하다. 代表的인 耐藥品性고무는 CR, PE(CSM, 塩素化 PE) EPR, 弗素고무, IIR등이다.

(3) 耐候性, 耐오존性고무

主鎖에 二重結合을 갖고 있는 不飽和고무(天然고무, SBR을 代表하는 디엔系고무)는 黃-加黃이 可能하여 一般的으로는 彈性的 性質이 우수하나 한편 主鎖의 二重結合 때문에 酸化등 化

學的 外部의 자극에 영향을 잘 받기 때문에 熱安定性이 떨어진다. 主鎖에 二重結合이 없는 飽和고무는 黃加黃이 不可能하여 有機過酸化物이나 多價아민 其他의 架橋劑를 써야만 加黃이 된다는 欠點이 된다. 그러나 酸化劣化 또는 熱劣化에 對한 安定性이 우수하여 彈性的 性質은 一部の 例外를 除外하고는 별로 좋지 않는 것이 보통이다. 極히 一般的으로 表現한다면 디엔系고무는 化學적으로 공격을 받아서 非디엔系고무에 比하여 化學的 安定性面에서 떨어진다.

耐候性, 耐오존性이 좋은 고무는 IIR, EPR, PE고무, 폴리에테르고무, 실리콘고무, 폴리슬피드고무, 弗素고무등을 들 수 있다.

(4) 耐熱性고무

非디엔系고무는 前述한 理由로 耐熱에도 우수하나 여러 非디엔系고무중에서도 소위 耐熱性고무라고 일컬어지는 것은 많지 않다. 아크릴고무, 폴리에테르고무, 실리콘고무, 弗素고무등이 있다.

(5) 高強度고무

폴리머의 結晶性은 그 폴리머의 強度를 크게 左右한다. 結晶性이 큰 폴리머는 延伸함으로 結晶構造가 되기 쉽고 強度가 크게 된다. 非結晶性 폴리머는 延伸하여도 結晶구조를 쉽게 만들지 않으며 따라서 強度도 나오지 않는다. 이 性質은 特히 纖維用폴리머에 極히 重要な 性質이나 고무에 있어서도 重要な 性質의 하나로 여겨진다. 天然고무는 化學構造上으로 시스1,4-폴리이소프렌이면 構造적으로 結晶化하기 쉬운 폴리머의 하나이다. 이것에 比하여 SBR은 스티렌과 부타디엔의 랜담코폴리머이며 構造적으로도 極히 結晶化가 어려운 性質을 하고 있다. 天然고무가 補強性 充填劑 없이도 높은 引張強度를 나타내지만 補強劑를 넣지 않는 SBR은 그 強度가 크게 떨어짐은 主로 이 結晶性의 差 때문이다.

合成고무는 一般的으로 고무狀彈성을 얻기 위하여 非結晶性(無定形) 構造를 갖고 있는 것이 많다. 結晶性인 폴리에틸렌은 플라스틱이나 폴리에틸렌의 側鎖에 塩素基(Cl)를 넣은 塩素化PE, 또는 -Cl와 -SO₂를 넣은 CSM은 에틸렌의 結

晶性を 죽여서 고무狀彈性を 付與한 것이다. 그러나 本來가 폴리에틸렌이기 때문에 많은 結晶性を 남겨놓고 있어 非充填加黃物の 引張強度도 크게 나타난다. 클로로프렌고무는 結晶性合成고무의 代表이며 이 경우에도 急速한 結晶성을 利用한 接着劑用 그레이드가 있을 程度이다.

小型승용차용타이어가 거의 合成고무로 置換된 오늘날 아직도 依然하게 天然고무만을 固執하고 있는 타이어에는 大形트럭 및 버스用的 타이어가 있으나 이것은 天然고무가 갖는 強度特性(耐칩핑性, 耐갓팅性) 때문인 것이다. 따라서 天然고무에 없는 強度特性을 갖는 高強度고무를 찾아 내기는 어려운 일이나 化學構造 特히 架橋構造에 특징을 갖고 있고 高硬度領域에서 높은 고무狀彈성을 維持하면서 高強度를 나타내는 폴리우레탄고무, 極히 分子量이 높은 粉末폴리머를 大量的의 可塑劑로 極低硬度, 高強度의 고무製品으로 만드는 폴리노르보넌고무, 硬度領域에 結晶性 폴리에스테르를 쓰며 軟貨領域에 非晶性的 폴리에스테르를 써서 만드는 高硬度高強度의 폴리에스테르고무등이 高強度特殊고무로 들 수가 있을 것이다.

化學構造上으로 본 特殊고무

化學構造 또는 그의 化學性質로부터 고무를 分類하는 方法에도 몇가지가 있다. 가장 一般的인 方法이 앞서 言及한 바 있는 폴리머의 主鎖의 構造에 의한 分類로서 SBR, EPDM등의 ASTM 略號도 여기에 依存하고 있다. 特殊고무를 폴리머의 主鎖構造로부터보면 大略 다음과 같다. (괄호안은 ASTM 略號)

(1) 폴리에틸렌고무

高壓法폴리에틸렌에 鹼素와 二酸化黃을 導入하여 고무狀으로 한 것이 클로로숄폰화폴리에틸렌(CSM)이며 폴리에틸렌을 鹼素화하여 얻어진 鹼素化 폴리에틸렌(鹼素含有率 約40%의 고무狀彈性體)(CM)와 잘 恰似한 性質을 가지고 있다. 余他的 合成고무가 各各 單量體를 出發原料로 하고 있는데 對하여 폴리에틸렌고무는 폴리에틸렌이란 既製의 폴리머를 變性하여 고무彈性으로 한 것에 특징을 가지고 있다.

(2) 폴리에테르고무

에폭시環을 가지고 있는 環狀에테르의 開環重合에 의하여 만들어진다. 主鎖에 에테르 結合을 가지고 있는 고무로서 에피클로로히드린호모폴리머(CO)와 에피클로로히드린과 에틸렌옥사이드의 코폴리머(ECO)를 총칭하여 에피클로로히드린고무라고 말한다.

폴리에테르고무에는 此外에 프로필렌옥사이드에 少量의 알킬클리시딜에테르를 加하여 重合시킨 프로필옥사이드고무 알킬렌옥사이드의 酸素代身에 黃으로 바꾼 알킬렌술폰고무(폴리티오에테르고무라고도 할 수 있는)가 알려져 있다.

(3) 폴리술폰고무(T)

에틸렌디클로라이드와 多黃化소오다와의 縮合重合物(티오콜 A), 에틸렌클로라이드와 비스-2-클로로에틸포르말을 多黃化소오다와 反應시켜서 얻을 수 있는 重縮合物(티오콜FA), 비스-2-클로로에틸포르말과 트리클로로프로판의 多黃化物重合體(티오콜ST, 티오콜LP)등이 폴리술폰고무이며 主鎖에 多量의 黃(37~82%)이 含有되어 있는 것이 특징이다.

(4) 아크릴고무

아크릴알킬에스테르를 含有하는 고무狀彈性體의 總稱이나, 아크릴에스테르와 少量의 架橋性모노머(2-클로로에틸비닐에테르)와의 共重合體(ACM), 아크릴알킬에스테르와 아크릴니트릴과의 共重合體(ANM)의 2種의 古典의 폴리머 外에 最近에는 많은 新타이프의 폴리머가 開發되어 있다.

(5) 실리콘고무(Q)

실리콘고무는 그 主鎖의 構造가 보통의 有機고무의 -C-C-結合과는 完全히 다른 실록산結合(-Si-O-)으로 되어 있어 그 耐熱성과 耐寒性에서 볼 수 있듯이 卓越한 熱安定성은 主로 이 主鎖構造에 基因하는 것이다. 側鎖가 全部에틸基인 디메틸실리콘고무(MQ), 비닐基가 들어 있는 메틸-비닐실리콘고무(VMQ), 페닐基를 導入시킨 페닐실리콘고무(PQM, PVQM), 弗素고무의 仲間에도 넣을 수 있다. 側鎖에 弗化알킬基를 導入시킨 소위 弗化실리콘고무(FVMQ)등의 一連

의 고무도 市販되고 있다.

실리콘고무에는 上記한 固形고무外에 液狀고무도 있고 여기에는 低分子량의 디메틸폴리실록산의 末端실라올기(-SiOH)를 가진 縮合型和 비닐기(SiCH=CH₂)를 가진 付加型이 있어 모두 室溫硬化型(PTV)임을 특징으로 하고 있다. PTV실리콘고무는 또한 실란트나 接着劑로 사용되는 一液型的 것으로부터 型을 본따기 위한 것부터 工業用品까지 넓은 用途를 갖는 二液型的 것도 있다.

特殊한 실리콘고무로서는 主鎖에 카르보란 核을 導入하여 側鎖에 弗素를 導入시킨 카르보란 실리콘고무도 研究되고 있다.

(6) 弗素고무

市販品の 大部分은 弗化비닐리덴과 퍼플루오르프로펜과의 共重合體(四弗化에틸렌을 三元모노머로 하는 것을 含有한다)로서 보통 弗化비닐리덴系弗素고무(FKM)라고 불리우고 있다.

이외에 日本에서는 旭硝子が 獨자의인 技術로 開發한 테트라플루오로에틸렌과 프로필렌과의 交互共重合體가 唯一한 特性을 자랑하고 있다. 此外의 弗素고무로서는 四弗化에틸렌과 三弗화니트로소메탄과의 共重合에 의하여 만들어진 弗화니트로系고무, 폴리퍼플루오로알킬렌퍼플루오로알킬트리아진이라는 기나긴 이름을 가진 tria진系의 弗素고무, 포스포니트릭클로라이드三量體를 出發原料로 하는 포스파젠系 弗素고무등 特殊用途의 弗素고무가 統統 開發되고 있다.

(7) 우레탄고무(U)

폴리에스테르 또는 폴리에테르와 이소시아네이트와의 反應에 의하여 얻을 수 있는 고무狀彈性體를 總稱하여 우레탄고무라고 부른다. 우레탄고무는 原料로 사용하는 폴리에스테르나 폴리에테르의 種類, 디이소시아네이트의 種類 또는 反應條件이나 架橋方法에 따라 特性이 다른 各種의 고무를 만들 수 있으나 디이소시아네이트에 의한 架橋構造가 普通의 有機고무에서의 架橋구조와는 달리 매우 規則的인 것이기 때문에 特別한 補強劑를 쓰지 않더라도 高強度의 고무製品이 만들어지는 것은 前述한 바와 같다.

形態上으로 본 特殊고무

原料폴리머의 形態는 보통固形(트라이라바) 또는 라텍스로 供給된다. 라텍스加工의 最終段階에서는 乾燥되므로 固形고무의 하나의 變態라고 말할 수 있다. 最近 많이 볼 수 있는 粉末고무도 固形고무의 粉末化라고 생각하면 이것도 固形고무의 하나의 變態라고 볼 수가 있다. 그러나 고무加工의 면에서 보면 라텍스는 드라이라바와는 많이 다른 方法으로 製品化되기 때문에 形態로는 特殊고무의 範圍에 넣어도 무방할 것이며 粉末고무도 드라이라바의 粉末化만으로는 좀 무엇하지만 EPT의 폴리노르보넨고무와 같이 特別한 加工方法을 하여야 하는 粉末고무는 特殊고무로 생각하여도 될 것이다. 形態上으로 본 特殊고무로서 가장 唯一한 存在는 液狀고무와 熱可塑性고무일 것이다.

古典的인 液狀고무로서는 天然고무를 解重合하여 液狀化한 DPR, 低分子량의 SBR, NBR등이 있고 各各의 用途를 確立하였다.

새로운 타입(그러나 그 開發은 매우 오래전에 이루어진 것이지만)의 液狀고무로서는 티올콜LP로 代表되는 폴리슬피드고무가 맨 처음일 것이다. 1943년에 發表된 티올콜LP-2는 分子량이 約 4,000으로 分子의 兩端에 反應性인 -SH基를 含有하고 있어 金屬過酸化물로 손쉽게 室溫硬化시킬 수 있으며 무엇보다도 耐油性이 좋기 때문에 航空機의 燃料탱크의 素材로 採用되었다.

이와같이 末端에 作用基를 갖는 새로운 形態의 特殊고무로서 主로 素材(밀봉재)나 코팅材, 接着劑로의 用途를 찾아내었지만, 最近에는 注型品으로서 또는 보통의 고무製品으로서의 用途가 넓혀지고 있다. 液狀으로서의 특징을 살린 成形方法도 많이 開發되었다. 이와같은 液狀고무에 RTV(室溫硬化用)타입이 많은 것은 오늘날의 省에너지面에서 본 特徵이라고 볼 수 있을 것이다.

末端作用基를 갖는 液狀고무에는 前記한 폴리슬피드고무外에 液狀클로로프렌고무(電化LCR) 液狀부타디엔고무(폴리 Bd), RTV 또는 LTV 실리콘고무가 實用化되고 있다.

液狀고무로서 잊어서 안될 것으로는 注型타입의

우레탄고무가 있으나 우레탄고무에 關하여는 앞에서 言及한 바 있어 省略하지만 보통의 고무加工方法에 하나의 획기적인 面을 가져다 준 고무로서 特記할 만하다.

그것은 우레탄고무의 出現에 의하여 液狀고무의 自動計量脫沱混合注型機의 開發이 促進되어 오늘날 液狀고무成形方法의 기초가 確立되었다는 事實이다.

또하나의 特殊形態를 갖는 合成고무에 熱可塑性고무가 있다.

고무는 加黃하여야 한다는 概念을 根本적으로 轉覆시킨 고무로서 PVC나 PE등의 熱可塑性플라스틱의 成形方法, 즉 押出成形, 射出成形만으로 製品化할 수 있는 最大의 특징이 있다. 製品으로서 實用화된 것은 熱可塑性 폴리우레탄고무가 맨처음 있는 일이라고 생각된다. 디이소시아네이트와 폴리올을 基劑로 하여 여기에 各種의 鎖延長劑 또는 架橋劑를 組合함으로써 만들 수 있는 우레탄고무는 重付加型 블록共重合體의 代表的인 것이나 原料이소시아네이트, 폴리올 및 鎖延長劑의 種類, 反應성이 많이 있기 때문에 그의 分子形態는 매우 多様な 것이 된다. 그 點이 다른 블록共重合體와 크게 다른 點이다. 따라서 硬質域과 軟質領域과의 適當한 組合으로 손쉽게 熱可塑性고무를 만들 수 있다.

熱可塑性고무의 最近의 研究는 눈부신 것이 있으며 스티렌·부타디엔·스티렌의 소위 SBR블록 共重合體를 시작으로 EPDM과 폴리프로필렌과의 블렌드物의 部分架橋型的 α -올레핀系熱可塑性고무, 폴리에스테르를 硬質領域으로 하고 폴리에테르를 軟質領域으로 하는 블록共重合體인 폴리에스테르系 熱可塑性고무등이 實用化되고 있다. 그외의 블록共重合體로는 $(AB)_n$ 라디알블록, ABA트리블록, ABC트리블록등이 있고 그라프트형이나 아이노머형의 熱可塑性고무도 開發되었다.

고무製品的 信賴性

最近 日本製品的 世界的 好評은 大端한 것이 있다. 미국이나 유럽에서의 小形승용차의 問題는 世界的인 話題가 되어 있으며 카메라는 독일을

完全히 追越하였고 독일카메라店의 진열장에는 모두 日本製가 놓여져 있고 독일製 카메라는 구석에 약간 놓여져 있을 따름이다. TV등의 電氣製品에 對하여도 비슷한 狀況이라는 것은 周知한 바와 같다.

고무製品的 信賴性에 關하여 言及한다면 筆者 自身이 오랫동안 고무加工에 從事한 것을 土台로 하여 또 工業材料의(28, 75~79, 1980)에 記載되어 있는 것을 기초로 고무製品的 信賴性에 對하여 약간 記述하고자 한다.

信賴性和 製品壽命

信賴性的 定義는 「系, 機器, 部品등의 時間的 安定性을 나타내는 하나의 尺度로서 規定한 條件下에서 意圖하는 期間中 規定하는 機能을 遂行하는 確率」이다 라고 定義하고 있다. 이들의 定義로부터 明白한 바와 같이 고무製品的의 경우도 고무製品的의 信賴性을 左右하는 材料特性을 살펴볼 必要가 있다.

本稿에서 記述하고자 하는 特殊고무는 다음과 같다.

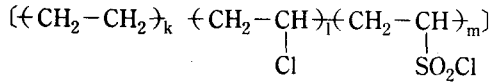
- I. 클로로슬론화폴리에틸렌
- II. 에틸렌-아크릴彈性體
- III. 에피클로로히드린고무
- IV. 液狀실리콘고무
- V. 弗素고무
- VI. 아크릴고무
- VII. 液狀폴리숄피드고무
- VIII. 폴리노르보넨고무

I. 클로로슬론화폴리에틸렌 (CSM)

1. 서 론

CSM는 폴리에틸렌의 溶液에 Cl_2 가스와 SO_2 가스를 불어 넣어줌으로써 만들어지며 폴리에틸렌의 誘導體이다. 이것은 適當한 塩素化度下에서 고무의 性質을 나타내고 適切한 클로로슬론화度下에서 特定한 金屬酸化物的 存在下에서 보통의 고

무용 有機促進劑에 의하여 加黃이 可能한 彈性體이다. CSM은 다음과 같은 구조를 가지고 있다.



CSM에 關하여는 많은 總說이 있어서 될수록 重複을 피하여 記述하기로 한다.

CSM은 ASTM D-1418의 分類에 의하면 CSM라고 불리우게 되어 있다.

構造: CSM은 다음의 여러가지 因子에 의하여 달라지게 된다.

- (1) 原料폴리에틸렌
- (2) 塩素 및 -SO₂Cl付加量
- (3) 製造

CSM은 現在 世界에서 美孚社의 獨点商品이며 製造가 어려움과 함께 一般의인 폴리머가 아니기 때문에 比較的 研究가 적다.

CSM의 製法에 對하여 여러 社會에서 여러가지 特許가 나와 있다. 그러나 美孚社外의 것은 別로 實用性이 없기 때문에 全然 企業化되지 않고 있는 實情이다. 이들 特許中 記載되어 있는 方法으로 만들어진 CSM에 對하여는 각 特許中에 겨우 加黃物性이 나와 있을 뿐이다.

그의 構造에 關한 記載도 없고 다른 곳에서 追試하여 構造에 關하여 研究한 論文도 없다. 結局 CSM의 構造研究는 美孚社의 CSM에 關해 行하여졌다.

原料폴리에틸렌과 CSM의 構造

CSM의 原料가 되는 폴리에틸렌은 當然히 製品이 되는 CSM의 骨格을 形成한다. 때문에 原料폴리에틸렌의 구조에 의하여 CSM의 구조는 크게 左右된다. 實際의 商品이 어떠한 種類의 폴리에틸렌으로 만들어졌는가는 나중에 記述할 것이나 一般論으로서 低密度 PE으로 만든 CSM은 物性이 낮은 加黃物이 생기나 高密度PE으로 만든 CSM은 物性이 良好한 加黃物이 된다. CSM가 商品으로 市販하기 시작한 1952年頃에는 高壓法으로 만든 低密度PE가 없고 CSM은 이 低密度 PE으로 만든 品種밖엔 없었다. 이 CSM原料인

PE의 分子量은 約 23으로서 主鎖의 100個의 炭素原子當 3~4個의 메틸基 또는 其他의 短鎖의 알킬基가 붙어 있는 構造를 하고 있었다.

이 PE으로 만들어진 CSM은 發賣當初에는 하이팔론S라고 불리워지고 있었는데 이것은 現在의 하이팔론 #20에 相當하다.

上記PE을 CCl₄에 녹여서 Cl₂가스와 SO₂가스를 導入시켜서 만든 하이팔론 #20에 相當하는 CSM #20에 對하여 그 塩素의 分布를 各種化學試藥에 對한 反應性으로 조사한 古典的인 文獻이 있다. 이 文獻에 의하면 이 CSM의 塩素의 分布는 表 2-1과 같다.

表 2-1. 하이팔론20相當品의*1의 塩素分布

타이프	構 造	塩素量 (百分比)
1 級	R-CH ₂ -Cl	2.7
2 級	R-CHCl(CH ₂) _n CHCl-R (n ≥ 2)	約71
2 級	R-CHCl-CHCl-R	} 約18*2
2 級	R-CHCl-CH ₂ -CHCl-R	
2 級	R-CHCl-CH-R SO ₂ Cl	0.5
3 級	R' R-C-R' Cl	2.3~3.5
숄포클로 라이드	R-CH ₂ -SO ₂ Cl R CH-SO ₂ Cl R'	0.08 4.20

*1CSM의 Cl=31%, S=1.2%

*218%의 中에는 R-CHCl(CH₂)_nCHCl-R(n ≥ 2)가 含有可能性이 있다.

그 後 찌글라나타촉매의 發達로 中低壓法을 써 만들수 있게 되었다. 이 方法으로 만들어진 PE은 結晶化도가 높은 側鎖가 없는 高密度 PE였다.

이 폴리에틸렌을 가지고 만들어진 CSM은 그 物性이 매우 良好하며 그後의 加黃고무용의 CSM用으로서는 主流가 되었다. 現在도 大量으로 生産되고 있는 하이팔론 #40은 高密度PE이 原料이며 1959년부터 販賣가 開始될 것이다. 高密

度PE를 사용하여 만들어진 것으로 推定되는 CSM의 폴리머의 炭素骨格과 여기에 붙어 있는 -H, -Cl에 關하여 220MHz의 高分解能 NMR을 써서 水素原子的 磁定吸收피이크에서 조사한 研究가 있다.

이 文獻에 의하면 NMR의 차아트상의 피이크의 位置의 化學的 자리옮김과 그 歸屬은 表 2-2와 같다. 이 歸屬과 피이크의 積分強度로부터 水素의 分布를 알 수 있고 表 2-3과 같이 된다. 이 表에서도 보는 바와 같이 비닐리덴클로라이드構造 (CCl₂) 構造는 없다. 이것은 塩素化度 35% 以下の 경우는 生成하지 않으며 35% 以上에서 비로소 생기기 시작한다.

表 2-2. CSM의 메틸렌기의 위치

샘플	만드는法 (2.1法)	Cl 重量%	메틸렌기의 몰比		
			α	β	γ (그것보다大)
A	Cl ₂ SO ₂ 가스	18	0.22	0.11	0.67
B	同上	25	0.28	0.14	0.59
C	同上	26	0.29	0.14	0.57
D	同上	35	0.42	0.16	0.42
E	同上	35	0.43	0.16	0.41
F	同上	42	0.62	0.16	0.22

注) F塩素化는 PE이다

表 2-3. 메틸렌의 위치와 NMR피이크의 歸屬²⁷⁾

HMDS*로부 터의 化學적 자리옮김(ppm)	構 造	에틸렌의 위 치
1.25	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	γ (또는 그것보다
1.44	-CHCl-CH ₂ -CH ₂ -	β)
1.66	-CHCl-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - -CHCl-	α, β
	-CHCl-CH ₂ -CH ₂ -	α
1.86	-CHCl-CH ₂ -CH ₂ -CHCl-	α 신디오택틱
1.95	-CHCl-CH ₂ -CHCl-	α (PVC構造)
2.19	-CHCl-CH ₂ -CHCl-	α (PVC構造)-
3.79	-CH ₃ -CH ₂ -CHCl-CH ₂ - -CH ₂ -	-아이소택틱

*핵사메틸렌-디-실록산

塩素 및 -SO₂Cl의 付加量

PE는 常溫에서 各品種에 따라 一定量의 微結晶을 지닌다. 結晶化度 즉 全體의 重量에 對한 結晶質部分의 重量의 比率이 높을수록 密度가 높고, 硬度도 높으며 不透明한 PE이 되며 反對로 比率이 낮을수록 密度가 낮고 軟하여 透明성이 좋은 PE이 된다. 高壓法 PE, 즉, 低密度PE는 前述한 바와 같이 側鎖를 가지기 때문에 必然的으로 結晶化도가 낮아진다. 또한 中低密度PE는 側鎖가 없고 結局 高密度PE는 結晶化도가 높다. CSM 및 塩素化PE는 모두 폴리에틸렌에 塩素를 導入시켜 모두 폴리에틸렌에 塩素를 導入시켜 폴리에틸렌이 갖는 結晶을 파괴시킴으로 고무狀 彈性體로 만든 것이다. 다만 塩素의 導入量에는 限界가 있어 塩素를 導入시켜가면 고무狀彈性體에 되어가지만 어느 量을 지나면 이번에는 極성이 강한 塩素原子的 凝集力때문에 硬度가 높아져서 PVC와 같아진다. 가장 고무의 性質이 높은 塩素化도는 高密度PE에서 約 35%, 低密度PE에서 約 30% 라고 말하고 있다.

高밀도 PE中 分子量이 比較的 큰 것을 써서 塩素化도를 낮게 하면 樹脂와 고무의 中間이 되어 未加黃狀態에서 配合生地를 그대로 쓸수가 있다.

이것은 하이팔론 45로 商品化되어 있고 이品種의 鹽素化량은 25%이며 使用黃량은 約 1% 分子量은 95,000~125,000⁸⁾이다.

-SO₂Cl는 加黃에 쓰일뿐이므로 그렇게 많이 要하지 않는다. 너무 많으면 스코오치성이 커져서, 또한 폴리머 自體의 安全性도 나빠진다.⁹⁾ -SO₂Cl은 黃量으로서 폴리머全體의 1% 前後이다.

CSM高商品品種 및 基礎資料

CSM를 商品으로 製造販賣하고 있는 것은 世界에서는 듀폰社뿐이며 이것은 「하이팔론^(R)」 高標下에서 販賣되고 있다. 하이팔론의 商品品種의 原料PE와 塩素化도는 表 2-4⁴⁾와 같다. 이 表에는 主要用途가 記載되어 있다. 各品種의 基礎配合에 있어서의 物性比較¹⁰⁾를 表 2-5에 나타내었다.

表 2-4. CSM商品의 原料폴리에틸렌, 塩素化도와 用途

하이팔론타입	原料폴리에틸렌	塩素(%)	用 途
하이팔론 #20	低密度폴리에틸렌	29	溶液塗裝, 引布
하이팔론 #30	低密度폴리에틸렌	43	溶液塗裝
하이팔론 #40	高密度폴리에틸렌	35	一般用, 호마, 벨트, 型物,
하이팔론 #48	高密度폴리에틸렌	43	電線被覆, 탱크라이닝等
하이팔론 #45	高密度폴리에틸렌	25	본드라이나用引布, 磁性 고무 (未加黃으로 使用)

表 2-5. CSM商品의 基礎的데이터

하이팔론타입	20	30	40	45	48
塩素含有量(%)	29	43	35	25	43
硫黃含有量(%)	1.4	1.1	1.0	1.0	1.0
比重	1.14	1.26	1.18	1.07	1.27
무우니粘度ML1+4', 100°C	30	30	30~95	40	77
加工性	可	可	優	優	良
25% 물루엔溶液粘度 cps	1,300	350			
5% 크실렌溶液粘度 cps	9	5	20~50	60	12
基礎配合*物性(加硫153°C×30分)					
100% 모듈러스(kg/cm ²)	18	28	11	30	14
Tb(kg/cm ²)	84	186	286	251	323
Eb(%)	280	400	520	480	490
Hs(쇼아-A)	54	69	53	73	60

*配合 : CSM100 MgO(高活性)4, 펜타에리스리톨, 테토론

各種配合劑의 効果와 影響

CSM은 매우 많은 實用的인 加黃系가 있다는 點으로 構造的으로 잘 答은 塩素化PE와는 다르다. 後者는 實用的으로는 有機過酸化물加黃이 主體가 되어 있다. 다만 CSM에 있어서는 디엔系고무에서 極히 보통으로 使用되고 있는 配合藥品이 스크오치성을 빨리하거나 加黃物性を 나쁘게 하는 일이 있기 때문에 注意를 要한다. 以下 여러가지 配合劑의 効果와 影響에 對하여 上記한 注할 點을 合해서 後述한다.

金屬酸化物

CSM에 있어서는 보통 使用되고 있는 受酸劑 및 加黃助劑로서의 金屬酸化物은 MgO 및 PbO이다. 各各 單獨 또는 둘을 合해서 使用된다. 余他の 反應性이 있는 金屬酸化物은 보통 쓰여 지지 않는다. 亞鉛化(ZnO)는 CSM의 加黃物的

耐老化性を 害침으로 디엔系고무와 CSM와의 blend時 以外에는 使用하지 않는다. TiO₂나 Fe₂O₃ 등 顔料로서 使用되는 酸化物은 단지 充填劑로 생각하면 된다.

表 2-6에 MgO와 PbO와의 變量效果를 나타낸다. 또한 表 2~7에 兩者를 併用하였을 때의 變量效果를 나타낸다. MgO나 PbO를 增量하면 共히 加黃速度가 增加되며 加黃物性이 向上되고 加黃硬度가 增加한다. 加黃硬度和 充填量과 關係는 MgO와 PbO와는 매우 다른 것으로 보이나 比重으로 換算하면 거의 같다는 것을 알수가 있다. MgO와 PbO가 크게 다른 點은 (1) 未加黃고무에서는 MgO는 무우니粘度를 높이는 效果가 크다. 이것은 比重으로 換算하여도 같아지지 않는다. (2) 加黃物的 耐水性이 크게 다르다. MgO를 加한 것은 吸收率이 높으나 PbO를 쓴 것은 매우 낮다.

表 2-6. 金屬酸化物的 變量效果

	1	2	3	4	5	6	7	8
하이팔론 #40	100	100	100	100	100	100	100	100
MgO(協和마그 #150)	5	10	15	20				
리사지					10	20	25	50
SRF(旭 #50)	50	}						
나프텐油(日本煉石油RPO)	15							
促進劑 TRA	2							
◇ DM						0.5	0.5	0.5
生地무으니粘度, MLI+4分 @100℃	57.0	69.5	84.5	105.0	48.0	50.0	54.0	
스코오치타임 MLI+ @125℃ 5포인트 上昇時間(分)	15.3	9.5	6.9	5.7	35.7	29.5	25.3	15.8
加黃物性 153℃×40分加黃物								
100% 모듈러스(kg/cm ²)	46	65	88	111	49	53	59	73
Tb(kg/cm ²)	247	261	269	278	241	238	237	230
Eb(%)	350	300	270	240	330	310	290	240
Hs	64	69	71	73	66	69	69	72
引裂強度 KS B型(kg/cm)	45	47	48	49	41	40	38	35
耐熱老化 120℃×168時間後								
Tb 變化率(%)	+6	+6	+7	+0	-2	-2	-3	+4
Eb 變化率(%)	-29	-30	-33	-37	-36	-39	-38	-29
Hs 變化(포인트)	+13	+11	+12	+12	+15	+11	+13	+12
耐油 KS#3油 100℃×70時間, Δv(%)	59	52	47	44	52	48	46	41
耐水 100℃×70時間 Δv(%)	50	55	59	64	9	6	4	2

表 2-7. MgO/PbO併用效果

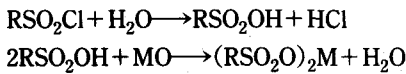
	1	2	3	4	5	6
하이팔론 #40	100	100	100	100	100	100
리사지	20	20	20	5	10	40
MgO(協和 #150)	5	10	20	10	10	10
SRF(旭 #50)	50					
나프텐油(日本煉石油RPO)	15					
促進劑 TRA	2					
◇ DM	0.5					
生地무으니粘度, MLI+4分 @100℃	54.0	70.0	101.5	68.0	72.0	75.0
스코오치타임 MLI+ @125℃ 5포인트 上昇時間(分)	16.8	11.6	6.9	14.1	14.7	8.6
加黃物性 153℃×40分加黃物						
100% 모듈러스(kg/cm ²)	82	98	140	85	97	115
Tb(kg/cm ²)	265	258	272	266	268	254
Eb(%)	260	230	190	240	240	210

	1	2	3	4	5	6
Hs	72	74	78	72	73	76
引裂强度 KS B型(kg/cm)	38	40	46	46	47	39
耐熱老化 120°C×168時間後						
Tb 變化率(%)	+ 5	+ 4	+ 2	- 6	- 5	+ 4
Eb 變化率(%)	-27	-30	-42	-50	-42	-43
Hs 變化(포인트)	+10	+10	+10	+12	+12	+11
耐油 KS#3油 100°C×70時間, Δv(%)	43	40	37	47	42	34
耐水 100°C×70時間 Δv(%)	17	22	33	40	33	14

(3) 明色配合의 경우 PbO를 쓰면 加黃物의 色이 黑變함으로 PbO는 明色配合에는 쓰지 않는다.

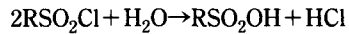
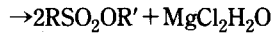
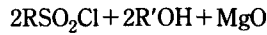
또한 MgO 및 PbO의 活性나 粒徑의 效果에 對하여는 여러 成書中에 나와 있다.

金屬氧化物과 CSM의 反應은 다음과 같다.

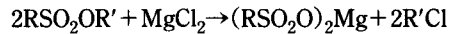


多價알코올

低分子의 有機술폰닐클로라이드는 塩基存在下에서 알코올과 反應하여 술폰酸에스테르를 만든다.^{11,12)} 高分子인 有機술폰닐클로라이드는 CSM도 同一한 反應을 하나 實用的인 加黃系로서 이 反應을 使用하는데는 塩基로서 一價의 알코올보다는 塩基로서 Ca(OH)₂나 MgO를 使用한다. 알코올로는 1價의 알코올보다도 多價알코올쪽이 效果가 크고 耐스코오치性도 價格으로, 펜타에리스리톨이 가장 適切하다.



이 反應으로 된 有機술폰酸에스테르는 求核試藥에 의한 攻撃을 받기 쉽고 MgCl₂에 의하여



의 反應도 一部 일어난다.

펜타에리스리톨을 使用한 경우의 結果를 表 2-8에 나타내었다. 이것으로도 알 수 있듯이 펜타에리스리톨을 使用하면 MgO의 量을 많이 줄일 수가 있다. MgO의 量이 적으면 CSM의 生地粘度가 낮아져서 롤러의 粘着性도 적어진다. 또한 PbO와 펜타에리스리톨을 併用하는 일은 거의 없다. 併用한 경우 PbO를 使用하였을때의 特徵인 耐水性이 나빠지기 때문이다.

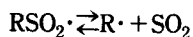
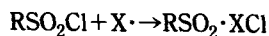
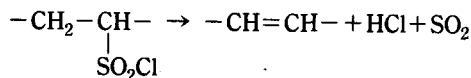
表 2-8. 펜타에리스리톨의 效果

	1	2	3	4	5	6	7	8
하이팔론 #40	100	100	100	100	100	100	100	100
MgO(協和마그 #150)	5	5	10	15				
리사지					10	20	25	25
펜타에리스리톨(三菱가스化學)		3				3		
SRF(旭 #50)	50							
나프텐油(日本선石油 RPO)	15							
促進劑 TRA	2							
DM					0.5	0.5	0.5	0.5

	1	2	3	4	5	6	7	8
生地무오니粘度, MLI+4分 @ 100°C	57.0	59.5	69.5	84.5	48.0	51.0	49.5	50.0
스코오치타임 MLI+ @ 125°C 5포인트 上昇時間(分)	15.3	13.0	9.5	6.9	35.7	28.3	29.5	25.3
몬산토 ODR테스트 @ 153°C 角度 1°								
Mc(in-1b)	31.0	40.6	39.0	46.0	36.1	26.7	38.1	38.9
Mn(in-1b)	5.0	5.5	6.7	8.4	4.2	5.0	5.0	4.9
Ts ₂ (分)	5.3	2.8	3.2	2.4	8.6	6.3	7.6	7.2
Mc90(in-1b)	28.4	37.1	35.8	42.2	32.9	24.5	34.8	35.5
Tc90(分)	30.8	18.0	25.8	24.8	24.5	14.8	18.5	17.6
加黃物性 153°C×40分加黃物								
100% 모듈러스(kg/cm ²)	46	66	65	88	49	47	53	59
Tb (kg/cm ²)	247	265	261	269	241	227	238	237
Eb (%)	350	310	300	270	330	330	310	290
Hs	64	68	69	71	66	67	69	69
引裂強度, KS B型(kg/cm)	45	45	47	48	41	38	40	38
耐熱老化 120°C×168時間後								
Tb 變化率(%)	+ 6	+ 4	+ 6	+ 7	- 2	- 1	- 2	+ 3
Eb 變化率(%)	- 29	- 35	- 30	- 33	- 36	- 39	- 39	- 38
Hs 變化(포인트)	+ 13	+ 11	+ 11	+ 12	+ 15	+ 15	+ 11	+ 13
耐油 KS# 3油 100°C×70時間, Δv(%)	59	48	52	47	52	52	48	46
耐水, 100°C×70時間, Δv(%)	50	52	55	59	9	24	6	4

有機促進劑

CSM의 -SO₂Cl基는 熱的으로도 반드시 安定하다고는 할 수 없고 加黃條件下에서 라디칼分解를 일으켜서 二重結合을 생성한다. 低分子의 클로로술폰化合物로부터의 推理에 의하면 加黃條件下에서 CSM中の -SO₂Cl基는 40~60%가 상실된다고 한다.



때문에 CSM은 有機促進劑와 黃, 즉, 보통의 디엔系고무에서 사용되는 加黃系로 加黃이 可能하다. 즉 디엔系고무와의 블렌드를 손쉽게 한다.

보통은 CSM는 디엔系고무에 있어서도 부黃加黃에 쓰이는 促進劑 TRA만을 使用하는 일이 많다. 이 事實은 스코오치 타임과 加黃物性的 발란스가 쉽게 取하여지기 때문이다.

有機促進劑를 使用한 加黃系의 結果를 表 2-9에 表示하였다.

이 表에서 알 수 있듯이 CSM은 促進劑D(DT도 같다) 및 M은 스코오치 促進效果가 크고 實用的이지 못하다. 또한 亞鉛을 含有하는 促進劑 예를 들면 BZ나 PZ는 熱劣化를 促進하기 때문에 使用하면 안된다.

促進劑 變量效果를 表 2-10에 表示하였다. 當然한 이야기이지만 促進劑 TRA의 使用에도 最適量(이 表에서는 2phr)이 있음을 알 수가 있다.

表 2-9. 有機促進劑의 效果

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
하이팔론 #40	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
MgO(協和마크 #150)	20	20	20	20	20	20	20							
리사지								25	25	25	25	25	25	25
SRF(旭 #50)	50													
나프텐油(日本煉石油RPO)	15													
促進劑 TRA	2							2						
/ TS		2							2					
/ TT			2							2				
/ D				2							2			
/ DM					2							2		
/ CZ						2							2	
/ BZ							2							2
黃		1	1	1	1	1	1		1	1	1	1	1	1
무우니스코오치시험														
MLI+ @ 125°C, 最低粘度	74.0	74.5	72.0	스	加	75.0	74.0	27.5	25.0	26.5	10.25	加	30.5	24.5
5포인트上昇時間(分)	6.9	6.8	6.6	치	않	6.6	9.5	12.2	13.3	22.4	2.4	않	9.1	16.0
加黃物性, 153°C×40分加黃物														
100% 모듈러스(kg/cm ²)	116	112	128	167	加	124	109	70	70	70	65	加	57	83
Tb (kg/cm ²)	263	248	262	314	硫	256	244	250	245	245	269	硫	242	254
Eb (%)	200	200	190	190	않	180	210	270	270	280	330	않	340	260
Hs (JIS)	73	74	75	78	않	74	72	69	70	70	70	않	70	70
引裂强度, KS B型(kg/cm ²)	48	52	52	58		48	46	35	38	38	42		40	35
耐熱老化 120°C×168時間後														
Tb 變化率(%)	+7	+18	+12	+4		+14	+16	-2	+3	+7	-3		+2	-46
Eb 變化率(%)	-25	-30	-26	-37		-22	-33	-33	-33	-32	-39		-44	-81
Hs 變化(포인트)	+9	+9	+8	+7		+8	+11	+10	+11	+11	+10		+11	+17
耐油, KS #3油, 100°C×70時間, Δv(%)	48	45	42	38		44	47	45	45	46	49		56	46

表 2-10. TRA變量效果

	1	2	3	4	5	6	7	8
하이팔론 #40	100	100	100	100	100	100	100	100
MgO(協和마크 #150)	20	20	20	20				
리사지						25	25	25
SRF(旭 #50)	50							
나프텐油(日本煉石油 RPO)	15							
促進劑 TRA	1	1.5	2	3	1	1.5	2	3
무우니스코오치시험								
MLI+ @ 125°C, 最低粘度	76.5	75.0	74.0	72.5	28.0	27.0	27.5	24.5
5포인트上昇時間(分)	6.4	6.8	6.9	7.3	10.4	11.5	12.2	11.9

	1	2	3	4	5	6	7	8
몬산토社 ODR시험 @153°C角度 1°								
Mc(in-1b)	47.1	52.6	54.2	53.3	35.3	40.9	43.8	46.8
Mn(in-1b)	12.0	11.6	11.1	11.2	4.2	4.2	4.2	4.0
T _{S2} (分)	2.1	1.9	2.1	2.1	3.4	3.9	4.1	4.6
Mc ₉₀ (in-1b)	43.6	48.5	49.9	49.1	32.2	37.2	39.8	42.5
T _{C90} (分)	26.3	24.5	21.3	16.3	18.8	13.3	11.8	12.3
加黃物性, 153°C×40分加黃物								
100% 모듈러스(kg/cm ²)	94	116	116	118	53	61	70	75
Tb (kg/cm ²)	237	258	263	267	237	249	250	254
Eb (%)	210	200	200	210	310	290	270	260
Hs (JIS)	72	73	73	73	66	68	69	71
引裂強度, KS B型(kg/cm)	45	48	50	50	37	37	35	36
耐熱老化 120°C×168時間後								
Tb 變化率(%)	+11	+ 8	+ 7	+ 6	- 2	- 6	- 2	- 1
Eb 變化率(%)	-19	-35	-25	-33	-32	-34	-33	-35
Hs 變化(포인트)	+ 8	+ 8	+ 9	+10	+12	+11	+10	+10
耐油 KS#3油, 100°C×70時間, Δv(%)	43	48	48	48	53	48	45	42

有機酸, 有機아민 및 그들의 塩

有機酸, 有機아민 및 그들의 塩이 存在하면 加黃速度가 빨라지고 스크오치가 쉽게 일어난다. 보통 고무工場에서의 CSM의 使用時 特히 注意하여야 할 點은 스테아르酸 및 그의 塩類, 즉, 스테아르酸亞鉛 및 스테아르酸칼슘이다. 이들은 加工助劑나 打粉으로서의 效果가 크고 고무工場에서는 常用되는 것이다. 때문에 다른 고무로부터

미루어 보아 극히 손쉽게 CSM에도 쓰이기 쉽다. 이들이 原因이 되어 스크오치를 이끄는 例는 많다.

有機酸의 예로서 스테아르酸과 安定劑의 例를 表 2-11에 나타내었다.

또 스테아릴아민, N,N-디메틸스테아릴아민 및 스테아르酸칼슘의 例를 表 12-12에 나타내었다.

表 2-11. 有機酸의 影響

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
하이팔론 #40	100	100	100	100	100	100	100	100	100
MgO(協和마그 #150)	20	20	20				5	5	5
리사지				25	25	25			
스테라이트레진		2			2			2	
스테아르酸			2			2			2
페타에리스리틀							3	3	3
SRF (旭 #50)	50	50	50	50	50	50			
딕시크레이							40	40	40
白艶華CC							40	40	40

特 殊 高 무 (I)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
나프텐油	15	15	15	15	15	15			
에파리 #40							30	30	30
促進劑 TRA	2	2	2	2	2	2	2	2	2
◇ DM				0.5	0.5	0.5			
生地무우니-粘度, MLI+4分 @100℃	105.0	103.5	103.0	50.0	50.0	49.5			
스코오치타임, MLI+ @125℃, 5포인트 上昇時間(分)	5.7	5.1	6.2	25.3	8.5	3.5	18.5	4.7	12.1
加黃物性, 153℃×40分加黃物									
100% 모듈러스(kg/cm ²)	111	113	106	59	60	61	55	65	52
Tb (kg/cm ²)	278	282	266	237	241	237	197	202	215
Eb (%)	240	240	250	290	290	270	510	500	520
Hs (KS)	73	73	72	69	73	72	72	69	69
引裂強度, KS B型(kg/cm)	49	49	45	38	39	34			
耐熱老化 120℃×168時間後									
Tb 變化率(%)	± 0	+ 5	+ 6	- 3	+ 8	+ 7	-14	- 6	-22
Eb 變化率(%)	-37	-37	-40	-38	-48	-41	-51	-60	-56
Hs 變化(포인트)	+12	+11	+12	+13	+12	+11	+ 2	+ 5	+ 7
耐油, KS #3油, 100℃×70時間, Δv(%)	44	45	46	46	43	43	39	39	41
耐水, 100℃×70時間, Δv(%)	64	60	56	4	2	3	67	82	72

表 2-12. 아민類와 스테아르酸 칼슘의 스코오치 促進作用

	1	2	3	4
하이팔론 #40	100	}		
MgO(協和마크 #150)	5			
딕시 글레이	40			
白艶華CC	40			
엔파라 #40	30			
펜타에리스리틀	3			
스테아릴아민		3		
N,N-디메틸스테아릴아민			3	
스테아르酸칼슘			3	
促進劑 TRA	2	2	2	2
生地무우니-粘度 MLI+4分 @100℃	46.5	72.0		47.0
스코오치타임, MLI+ @125℃, 5포인트 上昇時間(分)	17.8	3.1	2.8	10.7
加黃物性, 153℃×40分加黃物				
100% 모듈러스(kg/cm ²)	56	57	69	51
Tb (kg/cm ²)	194	281	237	193

	1	2	3	4
Eb (%)	500	550	480	520
Hs (JIS)	71	70	72	71
引裂強度, KS B型(kg/cm)	67	76		62
耐熱老化 120°C×168時間後				
Tb 變化率(%)	-20	-38	-11	-28
Eb 變化率(%)	-46	-42	-54	-38
Hs 變化(포인트)	+ 4	+ 4	+ 5	+ 3
耐油, KS # 3油, 100°C×70時間, Δv(%)	39	40		43
耐水, 100°C×70時間, Δv(%)	63	71	64	77

原稿募集

本誌에 掲載할 고무에 對한 原稿를 다음과 같이 募集하오니 會員
여러분의 積極的인 投稿있으시기 바랍니다.

- 內 容 : 고무에 對한 研究報文, 總說, 技術資料, 現場體驗記, 紀行文 等
- 面 數 : 200字 原稿紙 100面 内外
- 稿 料 : 採擇掲載分에 對해서는 所定의 稿料를 드립니다. (報文은 除外)