

原料고무의 디자인과 特性(II)

淺田泰司外 5人 著
李 源 善 譯*

「本資料는 1991. 3. 28. 日本의 (株)고무 타임스 및 (株)Posty Corporation 後援 日本고무協會에서 開催한 第4回 고무技術 Forum에서 發表한 “特殊 Elastomer의 未來를 展望한다.”는 內容中에서 「高性能 原料 고무의 디자인과 特性」을 번역한 것으로서 앞으로 3회에 걸쳐 掲載하고자 한다.」……………〈譯者註〉

3. 飽和炭化水素系 고무의 高性能化

飽和炭化水素系 고무는 polymethylene基를 基本으로 하고 있는데 이 polymethylene鎖는 熱的으로 安定되어 있고 glass 轉移溫度도 낮기 때문에 高性能 고무의 基本骨格으로서 期待되고 있다. 이 polymethylene鎖를 modify하여 고무로서의 機能을 갖도록 하는 試圖을 하고 있으며, 이와같은 例로서는 olefin系 고무(EPM, EPDM), chlorosulfone化polyethylene, 塩素化 polyethylene, acryl고무, 弗素고무가 있다. 여기에서는 이와같은 飽和炭化水素系 고무를 高性能化하기 위하여 試圖한 內容들은 說明하고자 한다.

3.1 Olefin系 고무(EPM, EPDM)

EPM은 1961年, EPDM은 1963年에 美國에서 처음으로 商業的으로 生産을 始作하였다. EPM, EPDM은 主鎖가 飽和炭化水素系이므로 熱的·化學的으로 安定성이 높기 때문에 開發當時보다는 各種

用途開發이 期待된다. 初期에는 加黃性, 加工성이 좋지 않아 需要가 增加하지 않음에 따라 어려움이 있었으나, 그 후 EPM, EPDM 生産會社에서는 品質을 改善하여 耐熱性이 要求되는 自動車用 고무部品에 많이 使用하였으며 또한 最近에는 플라스틱의 改質材로서도 使用되고 있다. 위와같이 使用量이 增加함에 따라 1970年代 後半以後부터는 需要가 急増하였으며, 1989年度에는 國內出荷量이 100,000톤을 넘었고, 앞으로는 더욱 增加할 것으로 보고 있다.

EPM, EPDM에 대하여는 많은 特輯⁶³⁾ 및 總說이 있으며, 이와같은 總說 및 特輯이 發表된 以後에도 많은 研究를 하고 있다. 現在 EPM, EPDM에 대한 技術課題는 아래와 같이 2가지로 要約할 수가 있다.

① 現在の 技術의 延長線上에서 새로운 用途를 開發하는 것.

② EPM, EPDM의 不足한 性能을 向上시키는 것.
위와같은 課題를 解決하기 위한 開發 및 高性能化 動向에 대하여 說明을 하고자 한다.

a. 開發動向의 分類

*大韓타이어工業協會 理事

文獻調査에서 우선 開發方法을 分類해 본 結果 아래와 같이 4가지 方法으로 分類할 수가 있다.

- ① Polymer構造의 制御
- ② 變性
- ③ Blend
- ④ 製品形狀의 變更

또한 1980年以後의 重要한 情報(文獻, 公開特許)를 開發方法別로 分類한 것을 表 15에 나타냈다. 開發方法別 高性能化의 內容을 說明하고자 한다.

b. 高性能化의 實際

i. Polymer構造의 制御에 의한 高性能化

EPM, EPDM은 共重合體이기 때문에 polymer 構造因子로서는 分子量, 分子量分布, 組成, 組成分布 등이라고 말할 수 있다. Polymer 構造制御는 各 고무製造會社의 “brand開發”에 反映되고 있지만 “know how”가 많기 때문에 發表된 情報는 적다. EPM, EPDM의 polymer에 대한 最近의 情報에 대하여 說明하고자 한다.

① 超低分子量化

分子量을 約 500~4,000程度의 數平均分子量으로 制御하면 熱安定性, 耐寒性이 優秀한 液體가 된다. 用途의 例로서는 合成潤滑油, 作動油, 化粧用 oil 등이

있으며, 이와같은 低分子量 polymer의 特性을 그림 11 및 그림 12에 나타냈다⁶⁴⁾.

② 広分子量分布

EPM, EPDM은 一般的으로 溶液重合法으로 만들기 때문에 分子量分布가 比較的 좁고 重量平均分子量/數平均分子量은 2~3이다. 分子量 分布를 넓게 하여 強度와 加工性과의 balance關係를 그림에 나타냈다⁶⁵⁾.

ii. 變性에 의한 高性能化

EPM, EPDM은 Ziegler觸媒를 使用하여 重合하기 때문에 重合段階에서 極性基를 導入한다는 것이 어려운 일이다. 따라서 일단 重合된 EPM, EPDM에 다시 變性에 의한 極性基를 導入시켜 어떤 特徵을 갖는 高무를 開發하려고 試圖하고 있다.

또한 이와같은 變性 EPM, EPDM은 各種 樹脂, engineering plastics의 改質材로서 利用하려고 研究를 하고 있다. 技術情報에는 改質材 用途에 대한 것이 가장 많다. 이것은 從來의 diene系 고무 改質材와 比較하여 成型時의 熱安定性, 製品에서의 耐候性이 優秀한 것이 特徵이다. 고무用途로서 檢討되고 있는 變性 EPM, EPDM에 대하여 最近의 資料를 說明하고자 한다.

表 15. Olefin系 고무의 情報檢索 結果

分類	情報件數	備考
總論	1	
分子構造 制御	6	超低分子量比[潤滑油用途] 広分子量分布化[加工性]
變性	134	고무用途 halogen化[耐油性] sulfone化[ionomer] malein化[filler와의 界面強化] 樹脂改質用途[耐衝擊性] {AES, PA, PC, PET, PBT, PPO, PPS, PMA, PVC, POM}
blend	57	silicone고무 blend[耐熱性] NBR blend[耐油性] NR blend[耐候性]
製品形狀의 變更	7	粉末고무[易混練性] latex[改質材]

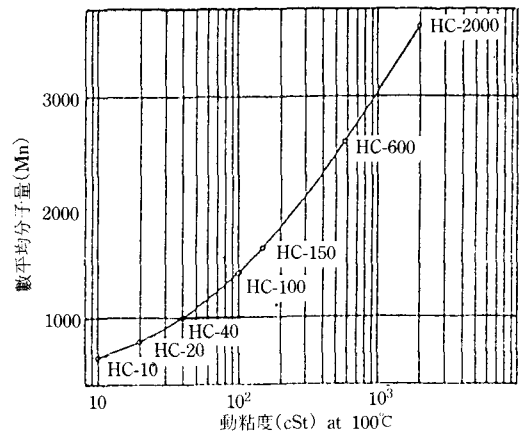
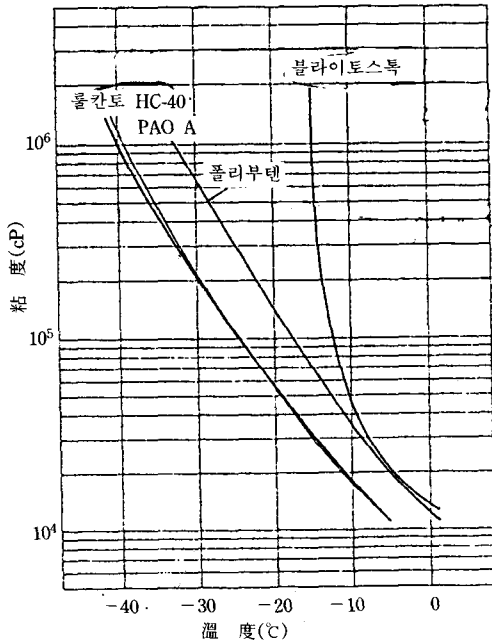


그림 11. 超低分子量 polymer의 分子量과 粘度와의 關係.⁶⁴⁾



各種炭化水素系合成油의 粘度(cSt) at 40°C
 HC-40 496
 PAO A 435
 폴리부텐 407
 블라이트스톡 408(參考)

그림 12. 低溫에서의 粘度和 溫度와의 關係.⁽⁶⁴⁾

① Halogen化

주로 塩素化가 檢討되고 있으며 이 塩素化고무는 EPM, EPDM과 같은 耐熱性和 CR과 같은 中程度의 耐油性을 갖는 새로운 고무이다. 이와같이 塩素化를 하는 目的은 다른 고무와의 親和力을 向上시키고 blend物의 性能을 向上시키는 데 있다⁽⁶⁶⁾.

最近 “塩素化고무”의 塩素 micro 分布가 發表되었는데 一級炭素-塩素結合이 架橋사이드서는 아주 有效한 것이라고 말하고 있다(表 16 參照)⁽⁶⁷⁾.

한편 新聞에서도 “耐熱性 EP 고무”의 市場開發에 대한 것이 發表되었는데, 여기에서는 耐熱性, 耐候性, 耐油性이 優秀하고 加黃速度를 自由롭게 調節할 수 있다고 紹介하고 있다(그림 13 및 그림 14 參照)^{(68-1), (68-2)}.

表 16. 耐油性 EP고무의 塩素 micro構造⁽⁶⁷⁾

塩素含量(wt%)	27
mic.o塩素分布	
1級炭素-塩素(%)	3.8
2級炭素-塩素(%)	94.2
3級炭素-塩素(%)	2.0

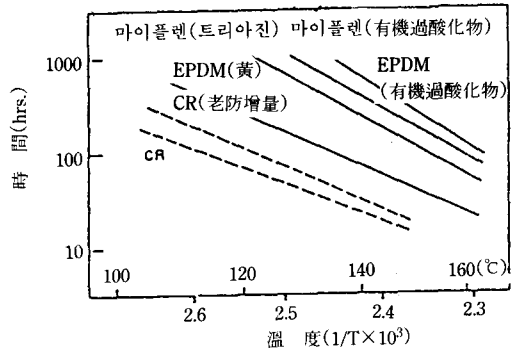


그림 13. 耐油性 EP고무=마이플렌의 耐熱壽命.⁽⁶⁸⁾

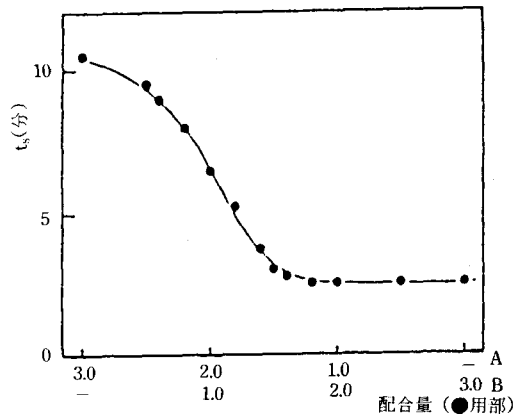


그림 14. 耐油性 EP고무=마이플렌의 加黃速度 調整.⁽⁶⁸⁻²⁾

配合: 마이플렌(100), 스테아린酸(1), 마그네시아(5), 카본(50), 나프텐 오일(20), 트리아진계 加黃劑(2), 促進劑A(上記), 促進劑 B(上記)

② Sulfone化

EPDM의 사이드에 있는 炭素-炭素二重結合의 反應性을 利用하여 EPDM을 sulfone化할 수가 있다. 또한 여기에 金屬塩을 添加하여 ionomer로서의 應

用도 提案하고 있다⁶⁹. W. A. Thaler는 위와같은 同一한 process를 使用한 sulfur malein化에 대하여 說明하고 있다⁷⁰.

③ EPM, EPDM은 化學的으로 不活性이기 때문에 filler와는 친숙하지 않은 것으로 알려져 있다. malein化에 의해서 filler와의 界面接着性이 向上된다는 研究報告가 있다.

iii. Blend에 의한 高性能化

고무와 고무를 blend시켜 어떤 特徵이 있는 組成物을 만드는 것은 고무業界에서 널리 알려져 있는 事實이다. EPDM과 다른 고무와의 blend에 대해서는 沖田의 總說에 詳細하게 說明되어 있다⁷².

最近의 blend는 相構造의 콘트롤에 대한 것이 紹介되고 있으며, 이에 대한 內容을 說明하고자 한다.

① Silicone고무의 blend

EPM, EPDM과 polysiloxane을 blend하여 EPM 및 EPDM과 silicone고무와의 中間程度의 耐熱性을 갖는 고무를 만들려고 試圖하고 있다(그림 15 參照)⁷³. 이와같이 blend한 고무는 단순히 特殊한 coupling劑에 의해서 EPDM과 polysiloxane을 blend한

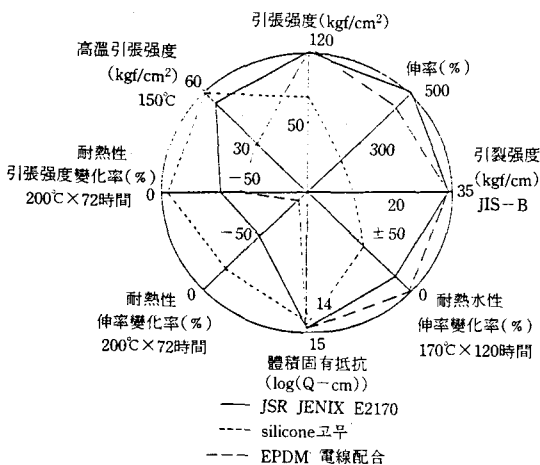


그림 15. Silicone고무/EPDM複合材(JSR JENIX E)의 特徵.⁷⁴

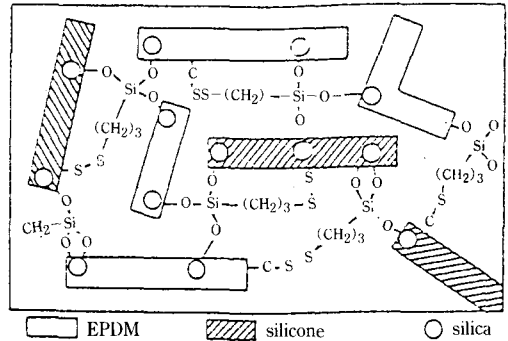


그림 16. Silicone/EPDM의 複合材의 構造.⁷⁴

고무에서 얻을 수 없는 特殊한 性能을 갖고 있다(그림 16 參照)⁷⁴.

② 天然고무 blend

오래전부터 EPDM을 天然고무에 blend시켜 天然고무의 耐熱性, 耐오존性을 向上시키려고 하는 試圖를 해왔으나, EPDM을 blend시키면 接着性, 耐龜裂成長性이 不良해지는 問題點이 있었다. A. Y. Coran은 이와같은 問題點을 解決하기 위하여 架橋시킨 EPDM을 天然고무에 分散시키는 方法에 대하여 研究結果를 發表하였다⁷⁵.

iv. 製品形狀의 變更에 의한 高性能化

① Latex化

EPM, EPDM은 一般的으로 溶液重合으로 만들기 때문에 懸濁重合으로 만드는 고무와는 달리 重合工程에서 라텍스를 製品으로 빼낼 必要가 없기 때문에 일단 만들어낸 고무를 剪斷水中에서 分散시키는 方法이 使用된다⁷⁶. 이와같이 만들어낸 latex는 架橋處理 등을 하여 engineering plastics 등의 改質材로서 使用한다⁷⁷.

② 粉末化

고무 配合時 고무가 粉末狀이면 充填劑의 分散이 良好하다고 말하고 있다. EPDM은 基本的으로 非結晶으로서 glass 轉移溫度가 常溫보다도 많이 낮기 때문에 bale狀이다. 그런데 少量의 粉末EP, 粉末PP, silica, carbon black의 粉末을 添加하여 粘着하지 않는

고무粉末을 얻는 方法이 紹介되고 있다⁷⁸⁾.

3.2 Chlorosulfone化polyethylene의 高性能化

a. 序 論

Chlorosulfone化polyethylene(CSM)은 polyethylene을 有機溶媒中에서 塩素 및 亞黃酸gas를 各各 反應시키거나 또는 sulfonyl chloride(SO₂Cl₂)를 直接反應시켜 合成한 ethylene系 elastomer이다. 이 elastomer는 難燃性, 耐候性, 耐熱性, 耐油性, 耐藥品性이 優秀하다. 이 polymer의 特性은 使用하는 polyethylene의 分子構造·塩素含有量과 chlorosulfonyl基(-SO₂Cl)의 含有量, 反應條件에 左右된다. 最近 10年間의 CSM에 對한 公開文獻은 表 17에 나타냈지만 高性能化 技術에 關한 것은 많지 않으며, 總說, 老化特性, 反應技術에 對한 것이 많다.

b. CSM을 高性能化하는 基本的인 方法

CSM을 高性能하는 基本的인 方法은 아래와 같이 分類하고 있지만, 여기에서는 주로 分子構造의 制御와 變性技術에 對하여 紹介하고자 한다.

① 分子構造의 制御(原料 PE의 分子量, 分子量分布, 分子量分岐度)

② Chlorosulfone化 技術

③ Polymer의 變性(末端基, graft反應)

④ 加黃技術

⑤ 他 polymer 性能利用(blend等)

i. CSM의 分子構造制御 技術

① Chlorosulfone化 基本技術

原料 polyethylene에 塩素와 -Si₂Cl₂基를 付加시키는 基本的인 技術로서 아래와 같은 2가지 方法이 있다.

가. 有機溶液中에서 塩素화 또는 -SO₂Cl基를 付加시키는 液相反應

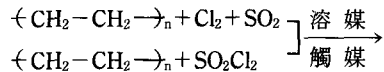
나. 粉碎한 polyethylene에 直接 塩素 또는 亞黃酸gas를 反應시키는 氣相反應

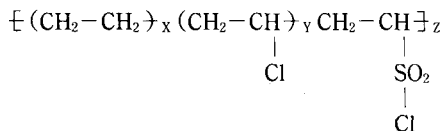
物性を 調整하는 方法으로서 “가”의 方法이 優秀하여 工業的인 生産에서 이 方法이 採用되고 있다.

表 17. CSM 關聯文獻의 分類

區 分	分 類	文獻 件數	備 考
總 論	全般的인 것 및 紹介	17	
製造 및 反應·改質	製造法(反應)	0	
	製造法(仕上方法)	0	
	graft化	3	
	末端·架橋點改質	8	
	構造解析(分析)	18	CE의 結合, 構造의 分析報告
	物性測定(固體)	20	
	物性測定(溶液)	5	
	難燃性	5	
	劣化性(熱·光)	10	
	劣化性(放射線)	27	大部分 cable用途
加工性	加工法	8	
	配合法	9	
	難燃化法	2	
	加黃方法	12	
Blend	고무와의 blend	11	
	樹脂와의 blend	8	
反應技術	cable	25	
	pit liner	28	
	roofing	14	
	塗料	16	
	自動車部品	6	
	接着劑	8	hose·belt
	lining·roll	6	
	sealing	8	
引布	4		
電氣部品	3		
合 計		281	

그러나 앞으로 地球環境問題 때문에 有機溶劑의 規制動向에 따라 “나”의 方法이 採用될 可能性도 있다. 또한 “가”의 液相法은 아래에 表示한 것과 같이 2가지 方法이 있어 얻어지는 polymer의 物理特性과 生産原價를 考慮하여 最適의 方法을 考慮하여야 한다.





溶液狀態에서 塩素化시킨 CSM은 水性懸濁塩素화로 만든 CPE보다 分子中에 塩素가 均一하게 分布되어 있어 耐寒性이 더욱 良好한 것으로 알려져 있다.

③ 原料 polyethylene의 分子構造 및 反應條件과 polymer의 基本特性

原料 polyethylene의 化學構造 및 反應條件이 polymer의 特性을 左右한다. 從來 CSM의 原料는 物性 및 耐老化性만을 考慮하여 直鎖狀의 HDEP 및 分枝狀 LDPE를 使用하였다. 그러나, 最近에는 CSM의 耐寒性 및 動的特性을 改善하기 위하여, α-olefin을 共重合시킨 低密度 長鎖狀 polyethylene(LDPE) 등을 chlorosulfone화하는 方法이 普及되고 있다. 그림 17, 18, 19에 나타낸 것과 같이 이와같은 種類의 polyethylene은 物性(引張強度)을 犧牲시키지 않으면서 또한 塩素化도가 낮으면서 結晶이 없는 고무이기 때문에 耐寒性, 耐熱性, 動的特性이 良好하다. 또한 特殊한 性能을 改善하기 위한 目的으로서는 아래와 같은 技術이 報告되어 있지만 商業적으로 生産할 것인지의 여부에 대해서는 앞으로의 市場動向을 보아 判斷하

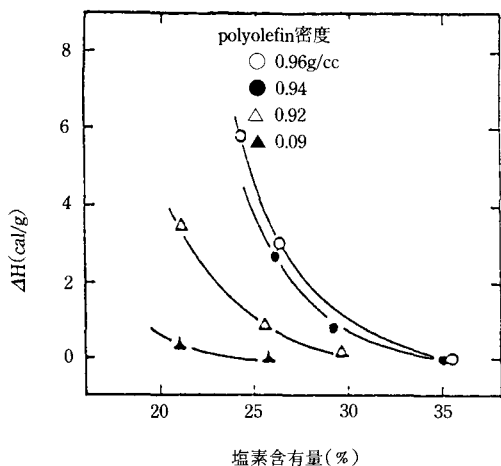


그림 17. 密度가 다른 polyethylene의 結晶化도와 結晶融解熱.⁷⁹⁾

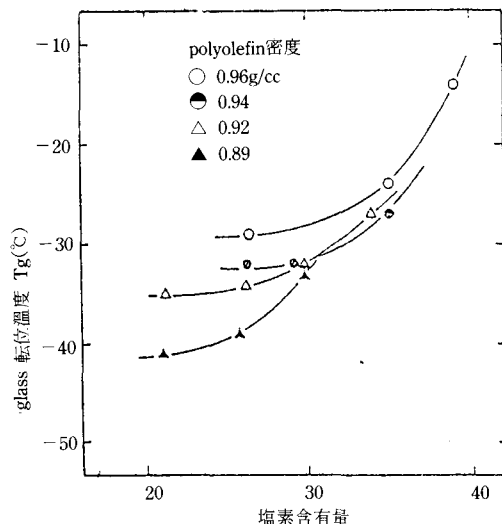
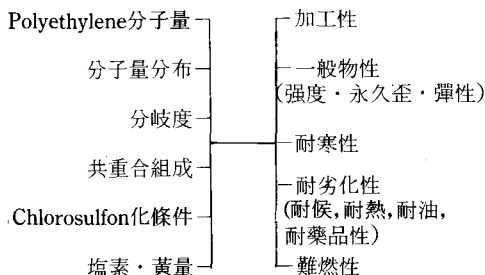


그림 18. 密度가 다른 polyethylene의 塩素化도와 glass轉移點.

여야 할 것이다^{79, 80)}.

- ① 易溶解性 塗料타입 開發-EVA의 CS화⁸¹⁾
- ② 耐油, 耐freon性 改善-EVA, EEA의 CS화⁸²⁾
- ③ 接着性的 改善-carboxyl基 含有 olefin의 CS화⁸³⁾



ii. Polymer 變性에 의한 用途展開

CSM의 架橋點으로서 導入하고 있는 chlorosulfonyl基(-SO₂Cl)는 活性이 강한 側鎖이지만 이 基에 各種 monomer(또는 polymer)를 graft 反應시켜서 高機能性을 갖게 한 研究가 많이 있으며, 接着劑用으로서는 오래전부터 利用되고 있다. 아래에 代表的인 例를 紹介하고자 한다.

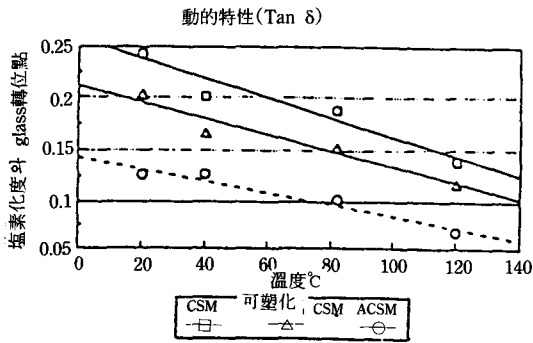


그림 19. 低密度 polyethylene의 chlorosulfone化 polymer의 動的 特性.⁸⁰⁾

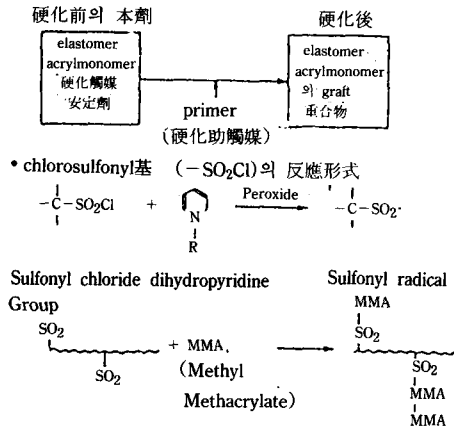


그림 20. CSM base SGA 接着劑의 硬化 model.⁸⁴⁾

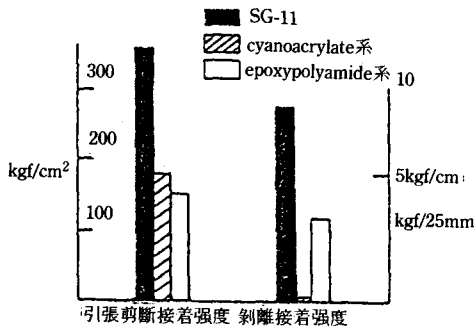


그림 21. CSM base SGA(SG-11)의 性能比較.⁸⁴⁾

① SGA型 接着劑로서의 利用

Chlorosulfonyl基에 MMA monomer를 graft反應시켜 SGA型 接着劑로 利用하고 있다⁸⁴⁾. 이 基本的 技

術은 Du Pont에서 開發하였지만 日本에서도 많은 會社가 企業化하려고 생각하고 있다(그림 20, 그림 21 參照).

② 吸水性 polymer 및 熱可塑性 polymer의 變性 chlorosulfonyl基에 polyethylene을 反應시켜 各種 吸水性 polymer 및 ionomer의 合成研究를 하고 있다⁸⁶⁾. 그 例를 그림 22에 나타냈다.

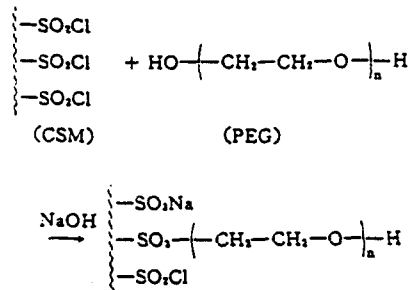


그림 22. CSM에 의한 吸水性 polymer의 合成.⁸⁶⁾

3.3 塩素化 polyethylene

a. 序 論

塩素化 polyethylene(CPE)은 polyethylene을 塩素化하여 만든 polymer이지만 耐侯性, 耐油性, 耐藥品性 등이 優秀하기 때문에 防水sheet, hose, 고무磁石 등의 고무製品이나 各種 고무 및 樹脂의 blend 改質材로서 廣範圍하게 使用되고 있다. CPE의 製造方法으로서는 粉末 polyethylene을 水에 懸濁시켜 塩素化하는 方法과 有機溶媒에 溶解시킨 狀態에서 塩素化하는 方法이 있는데, 工業的으로는 앞의 方法을 많이 使用하고 있다. CPE의 基本的인 特性은 polyethylene의 種類, 塩素化度, 殘存結晶度 등에 左右된다. 여기에서는 CPE의 最近의 高性能化에 대하여 說明하고자 하며, 參考로서 最近 10年間의 CPE에 대한 文獻을 檢索한 結果를 表 18에 나타냈다. 이 表에서도 알 수 있는 바와 같이 大部分이 應用加工에 대한 文獻이며, 또한 最近 5年間의 公開特許를 調査한 것에도 製造技術에 대한 것은 거의 없다. 그러나 CPE의 製法, 特性, 用途, 加工法 등에 關한 文獻은 많이 있다^{87,88)}.

表 18. CPE 關聯文獻의 分類

區分	分類	文獻件數	備考
總論	全般的인 것 및 紹介	18	
製造 및 反應·改質	合成反應	3	이중 1件은 放射線反應
	仕上方法	4	
	Graft化	7	
	變性	1	
	構造解析(分析)	26	原發用 cable로서의 劣化性 corona 放電劣化
	物性測定(固體)	10	
	物性測定(溶液)	12	
	耐油·耐藥品性	3	
	難燃性(燃燒)	6	
	劣化性(熱·光)	6	
	劣化性(放射線)	5	
	劣化性(電氣)	5	
加工性	加工法	5	PO 5, amine 3, triazine 3, 其他
	配合法	7	
	難燃化法	10	
	加黃方法	14	
	複合化	1	
blend	고무와의 blend	14	
	PVC와의 blend	56	
	EVA와의 blend	11	
	기타 樹脂와의 Blend	53	
反應技術	Pit linner	17	PVC blend系로서 창틀용中心
	Cable	10	
	衣料·coating	12	
	建材用	11	
	Roofing	5	
	自動車用	4	
	粘·接着劑	5	
	其他	14	
合計		355	

b. CPE의 高性能化技術

CPE를 高性能化하는 方法으로서는 아래와 같은 方法이 있으나, 여기에서는 주로 아래 ①②③을 中

心으로 하여 說明하고자 한다.

① 分子構造의 制御(原料 PE의 分子量, 分子量分布, 分子量分岐度).

② 塩素化技術(塩素量 및 塩素分布)

③ Polymer의 變性(末端基, Graft反應)

④ 架橋技術

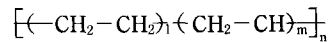
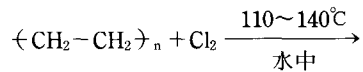
⑤ 다른 polymer의 性能利用(blend等)

i. 分子構造의 制御

① 塩素化方法 및 塩素含有量과 物理特性

CPE의 塩素化反應은 아래와 같다.

反應式



CPE의 塩素化方法에는 有機溶媒中 또는 水性懸濁液中에서 하는 2가지 方法이 있는데, 前者의 方法은 塩素分布가 均一하고 加黃物의 物性도 優秀하다고 報告되어 있다⁸⁹⁾. 그러나 原價面에서는 後者が 有利하기 때문에 工業적으로 많이 採用되고 있다. 現在

表 19. CPE의 凝集에너지-密度(CED), 溶解度 parameter(SP), glass轉移溫度(Tg)⁸⁷⁾

Polymer	Cl (wt%)	CED (cal/cc)	SP (cal/cc) ^{1/2}	Tg (°C)
Polyethylene	0	63.8	7.98	-29.0
CPE	15	67.1	8.19	-30.5
〃	25	72.0	8.48	-30.5
〃	30	76.0	8.72	-30.0
〃	35	79.5	8.92	-28.0
〃	40	83.0	9.11	-19.0
〃	45	86.0	9.27	1.0
〃	50	88.5	9.41	18.5
〃	55	90.0	9.48	33.0
〃	60	91.1	9.54	45.0
폴리염화비닐	56.8	94.9	9.74	76.4
Polychloroprene	40.6	81.0	9.0	-40.8
Chlorosulfon화 Polyethylene	29.0	77.1	8.78	-34.0

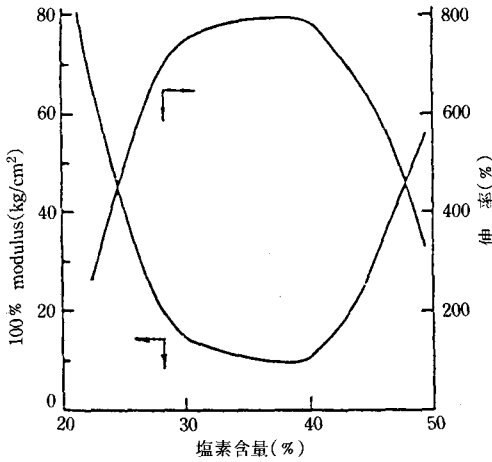


그림 23. CPE의 염소含有率과 引張物性.⁸⁷⁾

市中에서 一般的으로 販賣되고 있는 CPE는 염소含有량이 20~45% (重量)인 것이 大部分이다. 염소含有량과 物性과의 關係를 表 19에, 引張應力과 伸張率과의 關係는 그림 23에 나타냈다. 同一 塩素量의 CSM과 CPE를 比較할 때 耐寒性(Tg)은 약간 差가 있는 것으로 알려졌다.

② 原料 polyethylene의 分子構造

原料 polyethylene의 化學構造, 分子量, 分子量分布, 分枝度, 共重合組成 등이 塩素化後의 polymer의 物性, 加工性, 劣化特性에 影響을 주는 要因이다. 그러나 이와같은 要因들에 대한 研究報告는 最近에 거의 볼 수가 없으며 關聯特許는 아래와 같다.

가. 直鎖性 超低密度 polyethylene의 塩素化에 의한 耐寒性, 고무特性的 改善⁹⁰⁾

나. Ethylene과 不飽和 dicarboxylic acid와의 共重合體의 塩素化에 의한 耐熱, 耐寒, 耐油性의 改善⁹¹⁾

③ 塩素化度 및 塩素化條件

塩素化度 및 塩素分布가 polymer 物性を 左右하는 重要한 要因이며, 特히 塩素分布는 塩素化 反應條件의 影響을 많이 받는다. 一般的으로 塩素含有량이 30~40%에서 殘留結晶化도가 消失되어 고무彈性이 最大가 되지만 鹽素化條件을 잘 選擇하여 殘留結晶이

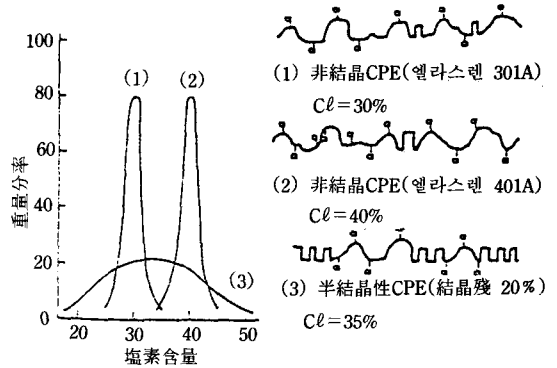


그림 24. CPE 分子間 塩素分布와 特性.⁸⁷⁾

있는 熱可塑性 타입도 만들고 있다(그림 24 參照).

이와같이 하는 方法으로서는 塩素化 溫度를 多段 階로 變更시키는 方法도 採用되고 있다.⁹²⁾

c. Polymer의 變性

CPE에 다른 monomer를 graft 反應시켜 特性을 改善하고 있으며, 그 몇가지 例를 說明하고자 한다.

- ① CPE-塩化 graft polymer(PVC의 耐熱性 改善)⁹³⁾
- ② CPE-styrene, acrylamide(blend性 改善)⁹⁴⁾
- ③ carboxyl化 CPE의 合成⁹⁵⁾

3.4 Acryl系 elastomer

a. 序 論

Acryl系 elastomer는 1947年 B. F. Goodrich社가 처음으로 生産을 始作하였으나, acryl고무는 ethyleate가 主骨格으로 되어 있기 때문에 加工性이 아주 좋지 않다.

그후 各種 acrylic acid ester와의 共重合 및 架橋 사이트의 研究를 많이 함과 同時에 加工性, 耐油性, 耐寒性, 耐熱性 등을 廣範圍하게 研究開發함에 따라 各種 grade가 開發되었다. 一般的으로 acryl고무는 大部分 自動車用 고무部品에 使用되고 있는데, 이 고무부품의 要求性能이 점점 높아져서 從來의 acrylic acid ester類의 共重合系 monomer 등을 骨格으로 導入하여 새로운 타입의 acrylic系 elastomer를 開發하여 市販을 始作하였으며, 競爭도 치열해지고 있다.

表 20. Acryl고무 關聯文獻의 分類

區分	分類	文獻件數	備考
總論	全般的인 것 및 紹介	30	
製造 및 反應·改質	合成技術	7	
	仕上方法	0	
	Graft反應	9	
	Polymer改質	1	
	安定劑	1	
物性	架橋劑合成	1	
	構造解析(含分析)	10	
	物性(固體)	12	
	耐候性	3	
	耐熱性	4	
	耐油性	4	
	耐放射線性	2	
耐老化性	2		
加工技術	加工法	10	
	配合	7	
	架橋(加黃)	22	
	難然化	2	
Blend	고무와의 blend	10	
	樹脂와의 blend	29	PVC, ABS, PMMA, AS 其他
應用技術	自動車部品	22	hose, gasket, oil seal
	粘着 및 接着劑	19	壁材用中心
	防水塗料	12	
	기타塗料	16	
	Sealant coating	18	solar用 sealant가 主
	Cable用	5	
	布·紙 coating	7	
	Cement改質	3	
	電池用 其他	7	
合計		282	

參考로 acryl系 elastomer에 대한 最近 10年間의 文獻調查 分類를 表 20에 나타냈다.

이 表에는 總論 및 應用加工 分野以外에도 새로 開發된 elastomer의 紹介文獻도 많이 있다. 代表的인 文獻으로서 Starnier⁹⁶⁾, Hofmann⁹⁷⁾ 및 Spelta⁹⁸⁾ 등의 解說이 크게 參考가 될 것이다.

b. Acryl系 elastomer의 高性能化技術

Acryl系 elastomer의 高性能化技術을 아래와 같이 分類하고 있다.

① 骨格을 이루는 主鎖 polymer의 組成 및 分子構造의 制御

② Acryl酸 ester 側鎖基의 分子構造改質

③ 架橋 사이트의 制御

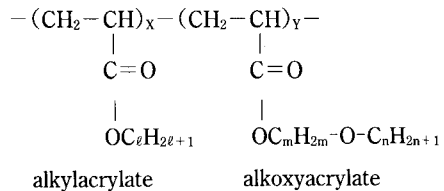
④ 側鎖, 末端基의 變性(graft反應 等)

⑤ 他種 polymer의 性能利用(blend 等)

여기에서는 위의 高性能化技術中 polymer와 關聯된 ①②③④에 대하여 最近의 技術動向을 紹介하고자 한다.

i. 主鎖 Polymer의 組成과 分子構造의 制御

Acryl系 elastomer의 長點인 耐熱性, 耐油性을 維持하면서 加工性, 物性, 耐寒性을 어떻게 改善할 것인가가 그동안의 研究課題이었으며, 이와같은 것을 解決하기 위하여 各種 acryl酸 ester 選擇 및 組合를 研究檢討하여 왔다. 現在 市販되고 있는 acryl고무(CSM)의 骨格은 아래의 두가지 成分과 架橋의 組合으로 構成되어 있다.



Acrylic acid ester種類와 基本的인 特性을 紹介한 文獻은 많이 있지만, 그림 25에 나타낸 것과 같이 耐油性의 基準이 되는 solubility parameter 및 耐寒性 要因도 플러스되고 또한 生産原價面에서도 制約이 있어 工業的으로는 $\ell \leq 4$ 의 n-butylacrylate까지의 것이 主成分이 되고 耐油性을 改善하기 위한 目的으로 導入한 alkoxy基도 $m \leq 2, n \leq 2$ 의 것이 使用되고 있다. 이와같은 monomer와 耐油性의 關係를 그림 26⁹⁹⁾에 나타냈다.

② 主鎖 Polymer 構造의 改質技術

Acryl酸 ester基를 組合시켜서 얻을 수 있는 物性도

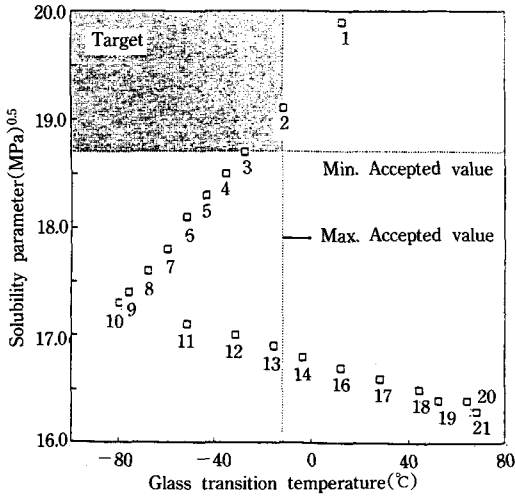


그림 25. Acrylester基 炭素數와 耐寒性, 溶解度指數와의 相關關係.⁹⁸⁾

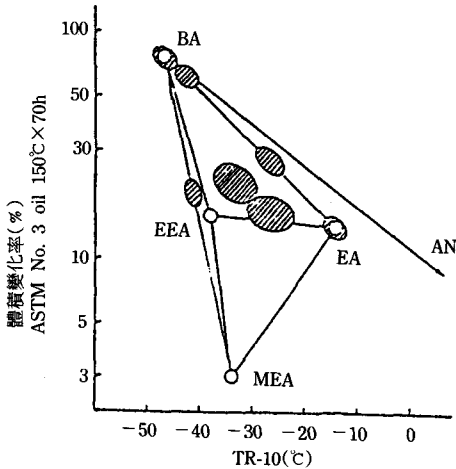


그림 26. Acry고무(ACM)의 耐油膨潤/低溫特性 balance(斜線部는 市販 grade의 位置를 나타낸다).⁹⁹⁾

限界가 있기 때문에 最近에는 主鎖에 ethylene系를 導入한 polymer가 開發되어 市販되고 있으며, 이 polymer는 耐熱性, 耐寒性이 良好하여 市場이 擴大되고 있다. 이와같은 polymer의 共通的인 特徵을 從來의 ACM과 比較하여 耐油性 및 複合劣化(熱과 oil의 劣化)가 良好하여 自動車의 潤滑油系의 hose, gasket

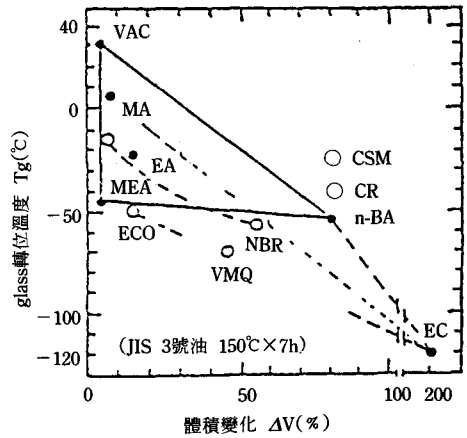


그림 27. 新acryl系 elastomer의 monomer組成과 耐寒 및 耐油特性.¹⁰⁰⁾

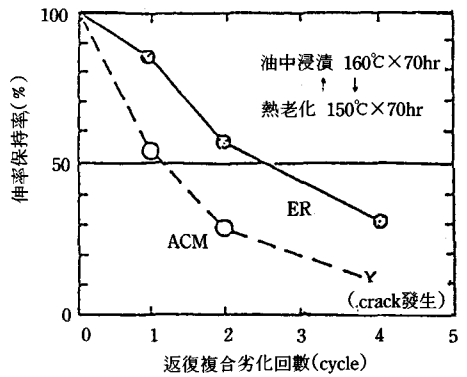
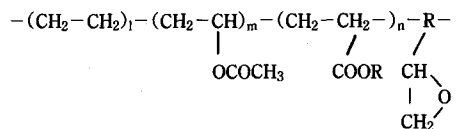


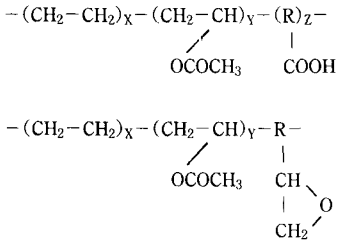
그림 28. 新acryl系 elastomer(Denka ER)의 油中劣化 特性.¹⁰⁰⁾

類에 使用되고 있다. 이와같은 polymer의 耐油性과 耐寒性과의 關係 및 複合劣化性의 比較例를 그림 27 및 그림 28에 나타냈다.¹⁰⁰⁾

가. Ethylene, 酢酸Vinyl, Acry酸 ester 共重合系 elastomer¹⁰¹⁾



나. ethylene, acrylic acid ester系 elastomer^{102, 103)}



ii. 架橋사이드의 制御

架橋사이드 選定이 ACM의 加工性(특히 加黃方法과 加黃速度) 및 物性を 調整하는 데 있어서 가장 重要한 因子이며, 一般적으로 1~5%의 架橋點을 主鎖 polymer에 導入시키고 있다. ACM 研究의 大部分은 이 架橋點의 探索 및 加黃技術의 開發이다. 過去의 研究經緯에 대하여는 引用文獻이 많이 있으며, 現在 實用的으로 使用하고 있는 것은 아래와 같은 4 種類가 있으며, 이 4종류 各各 單獨 또는 이것을 併用함으로써 加黃速度를 最適化할 수가 있다. 여기에서는 參考로서 架橋點이 서로 다른 ACM의 物性 比較例를 그림 29 및 그림 30에 나타냈다.

가. Diene系 monomer

나. Epoxy 活性基 含有 monomer

다. Halogen 活性基 monomer

라. Carboxyl基 含有 monomer

iii. 最近의 側鎖의 改質

Acryl系 elastomer의 欠點中的의 하나는 耐寒性이 좋지 않다는 점이다. 이 欠點을 解決하면서 耐熱性도 改善하기 위하여 siloxane化合物로 變性시킨 polymer, 즉 silicone acryl系 polymer의 開發이 活潑히 進行되고 있다. 이 타입의 것으로서는 主鎖에 silicon 構造를 導入시킨 타입과 acrylic acid ester基에 silane化合物를 導入시킨 타입이 있는데, 現在 市販되고 있는 것은 後者이거나 또는 이것과 從來의 silicone 고무를 alloy化시킨 것이 主流를 이루고 있다. 이와 같은 것들의 物性值의 一例를 그림 32에 나타냈지만

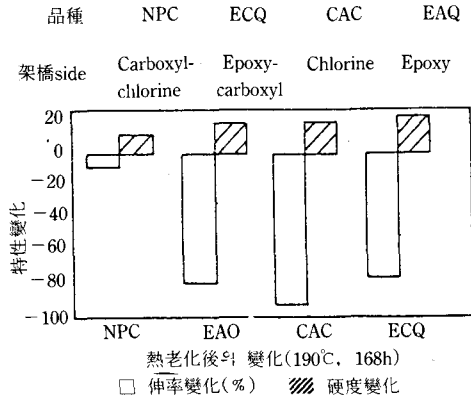


그림 29. 架橋點이 다른 ACM의 耐熱劣化 特性.¹⁰⁵⁾

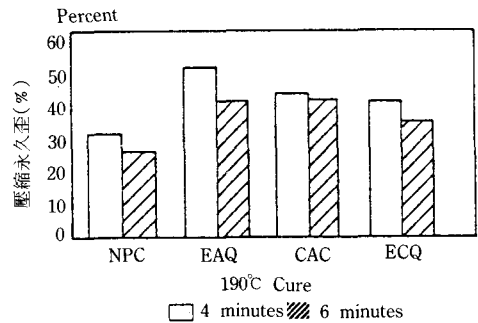


그림 30. 架橋點이 다른 ACM의 壓縮歪性.¹⁰⁵⁾

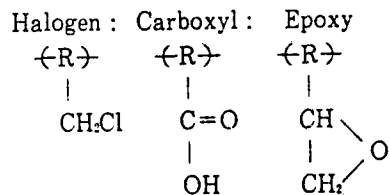


그림 31. ACM의 代表的인 架橋 side.

從來의 acryl고무와 比較하여 引張強度는 低下되지만 耐寒性和 耐熱性은 向上된다는 報告가 있다¹⁰⁸⁾. 市場性에 대해서는 아직 確實히 알 수 없으나 耐寒性은 改善하기 위하여 側鎖에 高分子量의 acryl酸 ester를 導入시키거나¹⁰⁹⁾, 또는 耐油性을 向上시킬 目的으로 CN基와 halogen 原子含有 acryl酸 ester를 共重合

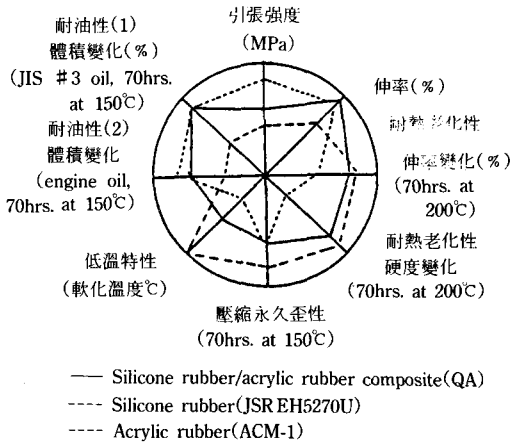


그림 32. Silicone變性 acryl고무의 특성.¹⁰⁸⁾

시킨 polymer 등이 公開特許에 나와 있다.

iv. Graft 및 hologen化에 의한 變性

Acryl系 elastomer는 다른 monomer와의 graft化 및 polymer成分과의 block polymer化, alloy化가 比較的 容易하다. 이것에 관한 몇가지 例를 紹介하고자 한다.

① ACM과 polyamide polymer와의 graft化에 의한 TPR의 合成

ACM을 soft segment로 하고 polyamide polymer를 hard segment로 한 熱可塑性 고무에 대한 研究를 saltman 등이¹¹¹⁾ 하였으며 graft化한 고무보다 高溫物性이 改善되었다는 報告가 있다.

② ACM의 graft化에 의한 相溶性의 改善

他種의 elastomer 및 樹脂類의 特性을 改善하기 위하여 acryl系 elastomer를 廣範圍하게 blend하여 使用하고 있지만, 단지 blend만 하는 것이 아니고 acryl酸 ester의 側鎖에 다른 comonomer를 graft 重合시켜 相溶性을 改善하는 方法이 널리 행해지고 있다. 그 중에서 몇가지 例를 紹介하고자 한다.

가. acrylonitrile과 styrene의 graft化에 의한 耐衝擊性의 改善¹¹²⁾

나. acryl고무의 latex와 他 polymer와의 反應 및 改善¹¹³⁾

③ ACM/弗素 polymer의 alloy化에 의한 耐油性(耐

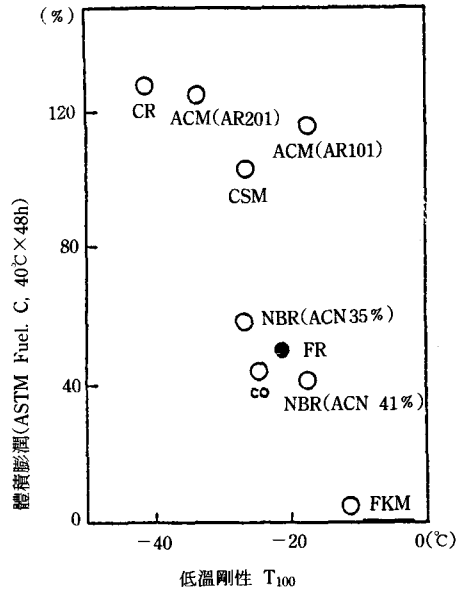


그림 33. ACM의 弗素系 alloy polymer(FR)의 耐熱性, 耐油性의 比較.¹¹⁴⁾

gasoline性)을 改善하고 있으며, 그림 33에 그 例(FR polymer)를 나타냈다¹¹⁴⁾.

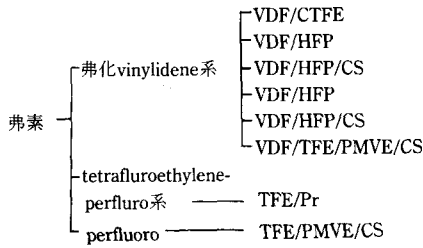
④ 其他 高性能化

一般 acryl고무는 乳化重合法으로 만들고 있으나, 特殊한 acryl酸 ester를 溶液重合法으로 만들면 光透過性이 극히 優秀한 透明 acryl고무를 만들 수 있으며, 이 고무는 光學렌즈 등에 使用을 檢討하고 있다¹¹⁵⁾¹¹⁶⁾.

3.5 弗素고무의 高性能化

a. 序 論

弗素고무는 含弗素 olefin 共重合體이다. 그림 34¹¹⁷⁾에 表示한 것과 같이 여러 種類가 있다. 1950年代 初에는 M. W. Kellogg C₀가 弗化 vinylidene과 chlorotrifluoroethylene의 共重合體를 1950年代 後半부터 1960年代에 걸쳐서는 Du Pont 및 3M에서 弗化 vinylidene/hexafluoropropylene 共重合體 및 弗化 vinylidene/hexafluoropropylene/tetrafluoroethylene 三元 共重合體를 開發하였다. 또한 이 時期(1950年代 後



VDF : 弗化vinylidene
 CTFE : chlorotrifluoroethylene
 HFP : hexafluoropropylene
 TFE : tetrafluoropropylene
 PMVE : perfluoromethylevinylether
 PR : propylene
 CS : 架橋點 monomer

그림 34. 弗素고무의 種類¹¹⁷⁾

半~1960年代)에 tetrafluoroethylene과 propylene과의 相互共重合體가 開發되었다.

그 후, 架橋點을 導入한 peroxide加黃타입, perfluoromethylether를 導入한 耐寒타입, polymer中에 水素原子가 包含되지 않은 perfluoro타입等 많은 種類의 弗素고무가 開發되어 지금에 이르고 있다. 이 中에서 弗化vinylidene/hexafluoropropylene 共重合體와 弗化vinylidene/hexafluoropropylene/tetrafluoroethylene 三元共重合體가 가장 代表的인 것으로서 現在 使用되고 있는 弗素고무의 大部分을 차지하고 있다. 弗素고무는 C-F 結合이 있기 때문에 고무중에서도 耐熱性, 耐油性, 耐藥品性이 優秀하여 最近의 고무 使用條件이 苛酷化됨에 따라 高價임에도 불구하고 使用量 및 使用範圍가 擴大되고 있다. 參考로 chemical abstract에서 弗素고무의 製造, 性質, 反應을 key word로 1980~1990년까지의 弗素고무의 高性能化에 關聯된 文獻 211件을 뽑아내서 內容別로 表 21에 나타냈다. 여기에서는 이와같은 文獻을 中心으로 하여 最近 10年間의 弗素고무의 高性能化의 技術에 대하여 설명하고자 한다.

b. 弗素고무의 高性能化技術

弗素고무의 高性能化技術에는 아래와 같은 方法이 있다.

表 21. 弗素고무文獻檢索 結果

內 容	件數
總說(開發의 歷史, 動向, 物性, 用途)	30
製品紹介	11
perfluoro고무	11
Kalrez	(4)
perfluoropolyester	(7)
TPE	5
合成, 變性	4
含弗素量	6
分析 · characterization	7
blend · 共加黃	19
加工性	9
加黃	16
耐熱性 · 熱劣化 · 熱分解性	18
耐油耐藥品性	47
alcohol · gasohol	13
潤滑油	12
酸敗gasoline	4
低溫特性	4
耐放射線性	6
其他物性	14
用途	26
複合體 · 加黃接着	4
latex	5

(重複된 것도 있음)

① 分子構造制御에 의한 高性能化

- 弗素含量의 增量
- 共重合
- 分子量, 分子量分布의 制御

② 新規 架橋點 導入에 의한 高性能化

③ Perfluoropolyether를 利用한 새로운 弗素고무의 開發

위와같은 弗素고무에 대한 最近의 高性能化技術에 대하여 紹介하고자 한다.

i. 分子構造의 制御

① 弗素含量의 增量

代表的인 弗素고무인 弗化vinylidene 弗素고무는 自動車 엔진關係의 seal材 및 燃料호스 등에 널리 使用되고 있다. 그러나 最近 自動車의 高性能化에

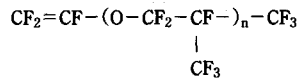
따라 潤滑油의 品質을 改善하기 위하여 潤滑油에도 고무를 老化시키는 amine系 老化防止劑를 使用하고 있으며 또한 自動車用 燃料인 gasoline도 酸敗하거나 또는 alcohol 混合 gasoline도 使用하게 됨에 따라 使用條件이 더욱 苛酷하게 되었다. 이와같이 使用條件이 苛酷하게 됨에 따라 從來 使用하던 弗素고무 대신 高弗素含有 弗素고무가 開發되었다^{118~123}. 이 고무는 terpolymer의 弗化vinylidene, tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene의 構成比를 調整하여 重合體中の 弗素含有量을 69~70wt%까지 높게 하고 있다. 表 22에 表示한 것과 같이 弗素含有量이 70 wt%인 타입의 弗素고무는 methanol 混合燃料에 대하여 從來의 것보다도 耐燃料性이 大幅 向上되었다.

② 側鎖 Ether基 導入

弗素고무는 比較的 glass 轉移點(Tg)이 높은 고무이지만 耐寒性이 特殊고무중에서 가장 優秀한 것은 아니다. 또한 弗素 含有量을 높게 하면 耐寒性은 低下하는 傾向이 있다^{119)121~123}. 耐寒性을 改善하는 데는 주로 perfluoromethylvinylether(PMVE)를 代表할 수 있는 perfluoroalkylvinylether(RfOCF=CF₂, FVE)를 共重合시킴으로써 polymer의 側鎖에 可撓性이 큰 ether基를 導入하는 方法이다¹²⁴. 이 方法으로 만든 것 중에는 弗化 vinylidene tetrafluoroethylene, PMVE의 terpolymer가 있다. 이와같은 terpolymer는 弗素含有量이 같은 弗化vinylidene/tetrafluoroethy-

lene/hexafluoropropylene系의 弗素고무와 比較하여 Tg가 10℃以上 낮다. 表 22에서도 알 수 있는 것과 같이 이와같은 타입의 弗素고무도 polymer중의 弗素含有量을 2wt% 높임으로써 耐methanol性이 大幅 向上된다¹²¹⁾¹²⁵. 其他 FVE를 comonomer한 例로서는 tetrafluoroethylene/olefin/FVE terpolymer¹²³, 弗化 vinylidene/FVE copolymer¹²³⁾¹²⁴⁾¹²⁶, ethylene/FVE copolymer^{124)127~129}, ethylene/弗化vinylidene/FVE terpolymer¹²⁹ 등이 있다. perfluoro elastomer는 tetrafluoroethylene과 PMVE와의 共重合體로서 Du Pont의 Kalrez가 代表的인 것이다. 現在 市販되고 있는 perfluoro elastomer는 Tg가 -8℃로서 比較的 높지만 耐寒性이 優秀하지는 않다¹²⁴. perfluoro elastomer의 耐寒性을 改善시키기 위해서는 아래에 表記한 perfluorovinyl polyether monomer(PVPE)를 共重合시켜 側鎖에 많은 ethyl基를 導入시키는 方法을 試圖하고 있다¹³⁰⁾¹³¹.

이와같은 方法으로서 Tg가 -76℃까지 되는 perfluoro elastomer를 얻을 수 있다.



其他 例로서는 tetrafluoroethylene과 n=3의 PVPE를 共重合시켜 -32℃의 perfluoro elastomer를 얻은 例도 있다¹³². 또한 tetrafluoroethylene/PMVE

表 22. 弗素고무의 弗素含有量과 物性¹²²⁾

polymer-組成	弗素含有量	加黃劑	CS(%)		耐寒性(℃)		耐燃料油性ΔV(%)	
			-30 22	200℃ 70hr	T _g	TR-10	15% RFC 85% MeOH	85% RFC 15% MeOH
VdF/HFP	66	Bisphenol	90	16	-18	-16	+85	+30
VdF/HFP/TFE	68	Bisphenol	93	21	-14	-12	+22	+15
VDF/HFP/TFE/CS	68	Peroxide	93	25	-14	-12	+22	+15
VDF/HFP/TFE/CS (高弗素含有타입)	70	Peroxide	95	43	-8	-4	+4	+7
VdF/TFE/PMVE/CS	65	Peroxide	65	26	-30	-28	+120	+32
VdF/TFE/PMVE/CS	67	Peroxide	70	36	-22	-22	+13	+14

配合 : carbon black 30phr 配合

/PVPE terpolymer는 perfluoro poly ether 側鎖가 存在하기 때문에 hexafluoropropylene oxide의 oligomer이며, perfluoropolyether(PFPO)와의 相溶性이 良好하고 또한 이 PFPO는 可塑劑로 使用할 수가 있어 Tg가 -100°C 程度의 elastomer도 얻을 수 있다.¹³⁰⁾

③ Olefine 共重合

弗素고무에 olifin을 導入시키면 原價가 節減되고 또한 弗化vinylidene을 olefin으로 置換시키면 amine 등과 같은 塩基性 藥品 및 alcohol, ketone 등의 極性溶劑에 대한 耐性이 向上된다. olefin을 共重合시킨 代表的인 弗素고무로서는 tetrafluoroethylene/propylene系가 있다. 이 고무는 弗化vinylidene系 弗素고무와 比較하여 耐methanol性, 耐塩基性이 優秀한 弗素고무이지만 Tg는 -3°C 로서 比較的 높은 고무이다. Tg를 낮게 하기 위하여 tetrafluoroethylene/propylene에 다시 第 3 monomer로서 弗化vinylidene을 導入시키는 方法이 檢討되고 있으며^{133~135)}, 이 方法으로서 Tg를 -13°C 까지 내릴 수 있다고 說明하고 있다. 이 polymer는 弗化vinylidene이 갖고 있는 二

重結合 때문에 從來의 tetrafluoroethylene/propylene 共重合體와 比較하여 加黃速度가 改善되었다. 앞에서 說明한 바와 같이 olefin과 EVA를 共重合시킨 弗素고무도 紹介되고 있다.¹²⁴⁾¹²⁵⁾¹²⁷⁾¹²⁹⁾

④ 分子量, 分子量分布의 制御

弗化vinylidene系 弗素고무에 대해서 polymer中的 分子量 5萬以下인 低分子量 成分의 量을 적게함으로써 引張強度 및 壓縮永久歪가 改善된다.¹³⁶⁾ 그림 35에 그 例를 나타냈다.

이와같이 改善되는 理由는 低分子量의 量이 적어지면 적어질수록 加黃에 關與하지 않는 polymer分子가 減少하기 때문이다. 反對로 低分子量 成分이 적어지면 적어질수록 加工性은 不良해지는 傾向이 있다. 이와같은 것을 改善하기 위하여 分子量 또는 分子量 分布를 制御하는 方法이 檢討되고 있다.^{137~143)}

ii. 架橋點

Perfluoro(8-cyano-5-methyl-3,6thioxa-1-otane)와 같이 末端에 nitrile基를 갖는 fluorovinylether를 架橋點으로 하는 perfluoro elastomer가 開發되었다.¹⁴⁴⁾

(M₅: polymer中 分子量 萬以下の 成分의 量)

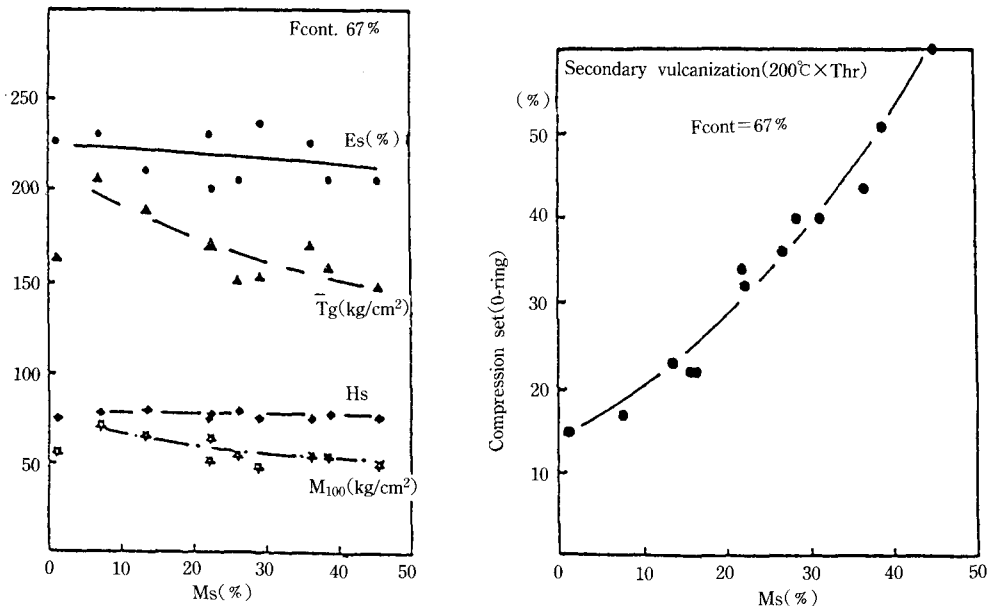


그림 35. Polymer中的 低分子量 成分의 量과 物性.¹³⁶⁾

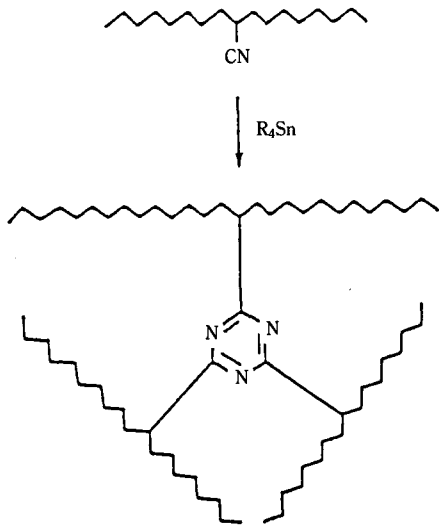


그림 36. Nitril系 perfluoro elastomer의 加黃機構¹²⁴⁾

145) 加黃은 tetraphenyl Sn 등의 有機 Sn 和化合物 또는 酸化銀의 存在下에서 加熱한다. 架橋는 그림 36에 表示한 것과 같이 3個의 nitrile基로부터 triazine環이 生成된다.¹²⁴⁾¹³⁶⁾¹⁴⁶⁾ 이와같이 熱安定性이 대단히 優秀한 加黃고무를 얻을 수는 있지만, 長時間 加黃을 하여야 한다는 問題點이 있다. 其他 I_2 移動重合에 의한 peroxide 加黃도 가능한 perfluoro elastomer도 開發되어 市販되고 있다.¹⁴⁷⁾ 各種 加黃系로 얻을 수 있는 perfluoro elastomer 加黃物의 耐熱性을 그림 37¹⁴⁶⁾에 나타냈다.

架橋點으로 하는 perfluoro elastomer를 bisphenol AF로 加黃한 加黃物이다. 이중에서 nitrile基를 架橋點으로 한 加黃고무가 最高의 熱安定性을 나타내어 300°C의 溫度에서는 伸張率의 變化가 거의 없다.

peroxide加黃物의 耐熱性이 不良한 理由는 共加黃

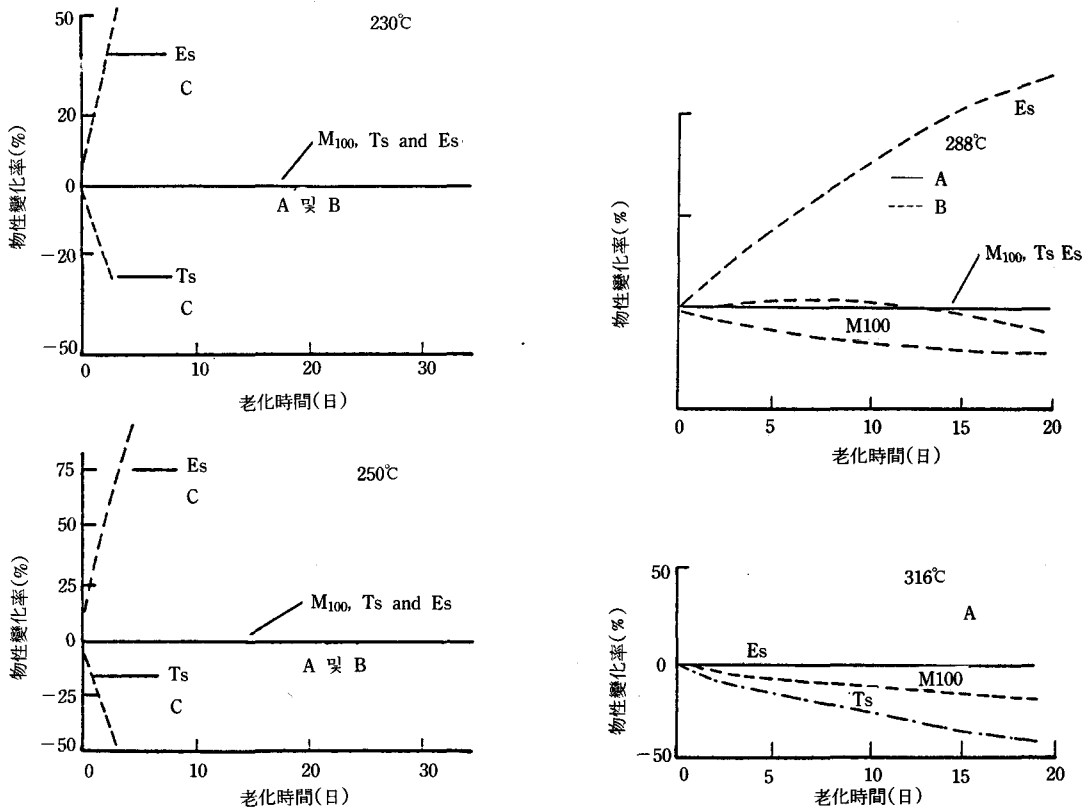


그림 37. Perfluoro elastomer의 加黃機構와 耐熱性.¹⁴⁶⁾ polymer A : triazine環 加黃, polymer B : bisphenol 加黃, polymer C : peroxide 加黃

劑의 triarylisomrate 때문에 架橋部位에 炭化水素基가 存在하기 때문이라고 생각하고 있다.

iii. Perfluoropolyether系 弗素고무

hexafluoropropyleneoxide의 polymer는 構造를 보면 잘 알 수 있는 바와 같이 C-F 結合이기 때문에 耐熱, 耐油性이 優秀하며 또한 主鎖에 ether結合이 있기 때문에 耐寒性도 갖고 있다. 그러나 hexafluoropropyleneoxide의 anion重合에서는 重合末端의 alcyoxy酸과 fluoride 사이에 平衡이 存在하기 때문에 高分子量의 polymer를 얻는데 어려움이 있다(그림 38 參照)¹³⁰⁾.

그런데 末端의 官能基를 利用하여 鎖를 延長시켜 elastomer를 만드는 方法도 檢討되고 있다. 鎖延長 方法의 한 예로서는 兩末端에 -COF基를 갖고 있는 polyhexafluoropropyleneoxide를 dinitrile로 만들어 觸媒存在下에서 加熱하여 triazine環을 만드는 方法¹³⁰⁾, dinitrile을 다시 ammonia로 處理하여 diamizon으로 加熱하여 triazine環을 만드는 方法¹³⁰⁾¹⁴⁸⁾, dinitrile을 ethanol과 反應시켜 얻은 dithioimide와 perfluoroether bis(o-aminophenol)과 反應시켜 benzoo-

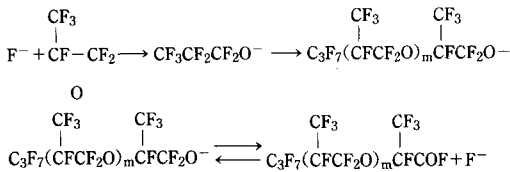


그림 38. Hexafluoro propylene oxide의 重合機構¹³⁰⁾

xyzol環을 만드는 方法¹⁴⁹⁾, dinitrile과 diamide oxine과 反應시켜 1,2,4 oxydizol環을 만드는 方法¹³⁰⁾이 紹介되어 있다. 위와같은 方法으로서 Tg가 -55℃까지 되는 elastomer를 얻을 수가 있다. 其他 例로서는 tetrafluoroethylene을 光酸化重合으로 얻은 polymer를 還元하여 兩末端에 ester基를 갖는 polyfluorocarbonether를 合成하여 이것과 diamine과 反應시켜 diamide結合을 形成시켜 鎖를 延長시키는 方法이 報告되어 있다¹⁵¹⁾. 이 方法으로 만든 elastomer는

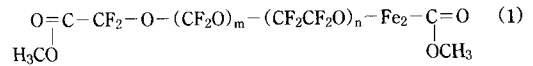
表 23. Perfluoroether polyamide 加黃고무의 特性¹⁵¹⁾

引張物性	引張強度(MPa)	6.8
	伸張率(%)	460.0
	300% modulus(MPa)	3.4
耐熱性 (200℃, 72時間後 의 變化率)	引張強度(%)	-30.0
	伸張率(%)	-24.0
	300% modulus(%)	+9.0
耐油, 耐溶劑性 (體積變化率%)	燃料油 B	2.4
	ASTM 3號油	2.2
	methanol	3.9
	THF	12.3
	MEK	9.2
	酢酸ether	10.0
	DMF	8.7
toluene	1.9	
耐寒性	Tg(未加黃고무, °C)	-116.0

配合: polymer 100部, white carbon 20部 peroxy-mone F 4部

加黃: 165℃에서 30分 press 加黃 + 165℃에서 8時間 2次 加黃

polymer: 分子量 2,500의 perfluoropolyetherdiester (1)과 2,4-toluene diamine 縮合物



peroxide 加黃이 可能하며 耐寒性, 耐油性, 耐溶劑性, 耐寒性이 優秀한 加黃物을 얻을 수 있다. 表 23에 加黃고무 物性的 例를 나타냈다. 이 elastomer는 通常의 弗化vinylidene系 弗化고무와 比較하여 極性溶劑에 대하여 優秀한 耐性을 갖고 있다.

<筆者>

- 淺田泰司 電氣化學工業(株)
- 内蘭雄一 日本 Jeon(株)
- 龜沢光博 TOSHO(株)
- 東條哲夫 三井石油化學工業(株)
- 仲二見泰伸 旭化成工業(株)
- 村上謙吉 帝京大學

(다음호에 계속)