

Acryl 고무에 대하여 [其一]

金 駿 洙*

I. 序 言

Acryl 고무는 acryl 酸 alkyl ester($\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$)를 主成分으로 하는 彈性體로서 일반적으로 架橋點이 되는 活性基를 가진 第 2 成分과의 共重合體이다. 다시 말하면 acrylate 고무(polyacrylate rubber)이다. acryl 고무는 1912 년에 最初로 Otto Röhm 에 依해서 特許가 나왔는데 이는 polyacryl 酸 ester 를 黃으로 加黃(40°C 에서 20 時間)하여 고무를 製造하는 工業的인 製법을 개발한 선구자이다. 그후 Nowak 에 依해서 polyacryl 酸 ester 는 黃만으로는 加熱하여도 加黃되지 않으므로 表面活性인 即 카아본블랙과 같은 것을 첨가할 필요가 있다고 주장되었다. 그러나 이들 선구자의 特許는 實用化까지는 이르지 못하였고 1944 년에 U.S. Department of Agriculture 의 東部地域 試驗場的 Mast, Fischer, Hausen, Dietz, Rehberg, Smith 等の acryl 酸 ester 에 關한 실로 精力의이고 廣範圍한 연구에 의해서 드디어 본래의 政체가 들어나게 된 것이다. 이들은 剩餘農産物에서 얻어지는 澱粉을 원료로하여 acryl 酸 ester 를 合成하여 重合體를 만들었기 때문에 "Lactoprene" 이란 이름을 붙여서 발표하였다. 많은 單量體를 組合시킨 共重合體가 연구되었고 그 중에서 특히 유망했던 것은 acryl 酸 ethyl 과 2-Chloroethyl vinyl ether, acryl 酸 butyl 과 acrylonitrile 과의 組合品이었다. 이들은 Lactoprene EV, Lactoprene BN 이라 命名되어 前者는 1948 年 B.F. Goodrich Chemical 社에서 生産하게 되어 Hycar PA-21, Hycar PA-31(그外 acryl 酸 ester 의 homopolymer 로서 Hycar PA, Hycar PA-11)이라는 商品名으로 판매되었다. Hycar PA-21 은 다른 acryl 고무에 비해서 우수한 特長을 가지고 있기 때문에 그후 Hycar 4021 로 바뀌어서 현재도 오로지 acryl 고무의 中心的인 存在로 되어 있다. 後者の Lactoprene BN 은 數年 늦게야 American monomer

社에서 Acrylon BN-12, EA 5 로 판매 되었다. 日本에서는 東亞合成이 1955 년에 後者の acryl 酸 butyl 과 acrylonitrile 의 共重合體를 아론고무란 商品名으로 試作品을 내놓은 것이 최초이고 前者의 acryl 酸 ethyl 과 2-chloro ethyl vinyl ether 과의 copolymer 는 日本 oil seal 이 1964 年初에 生産을 개시하였으며 商品名은 녹크스타이트 A 로서 懸濁重合體였다. 이 무렵부터 本格的인 需要期로 들어갔다. 25 年前의 1948 年 Hycar 4021 이 판매되기 시작했을 당시에는 約 700 ton/年에 불과 하였고 1963 年 경에도 700~900 ton/年이든 것이 1965 年이 되어서는 1,300~1,500 ton/年이 되어 2 年間に 2 倍의 伸張을 나타낸것 만으로도 알 수 있으며 또 새로운 acryl 고무가 各社로 부터 발매되기 시작한 때와도 일치한다. 1963 년에는 Cyanamide 社에서 Cyanacryl R.L 이 Thiokol 社에서는 Thiacyl 44, 45 등이 발표되고 1964 년에는 Polymer 社가 Krynac 881, 882×2, Goodrich 社가 Hycar 2121×58, 2121×60 을 발표 하였다.

日本에서의 acryl 고무의 實用化는 自動車工業이 軌道에 오르기 시작한 時期로서 당시 high poind gear 가 採用되게 되어 거기에 사용되는 極壓性이 높은 EP gear 油에 견디는 材料로서 주목을 받았다. 그러나 acryl 고무의 결점인 加工이 어렵고 物性이 낮으며 價格이 비싸기 때문에 使用分野가 限定되어 一部 自動車用 seal 材料에 사용되는데 불과하였다.

美國의 使用내역도 自動車用 seal 이 約 70% 를 占하고 其他 成形品에 15%, sponge 用 10%, 輸出 5% 정도 로 되어 있다.

Acryl 고무의 特長은 耐熱性, 耐油性 및 耐候性에 있으며 近年 各種 機器의 高性能化, compact 化 및 保證期間의 延長等은 거기에 사용되는 고무部品の 耐熱性이 우수한 것이 요구되고 있다. 그런 의미에서 앞으로의 acryl 고무에 대한 進展이 注目되며 마치 새로운 고무彈性體의 感을 주는 지금부터의 合成고무이다. 따라서 acryl 고무는 현재 위와 같은 結점을 보완할뿐 아니라 또 軍事目的, rocket 部品等 苛酷한 조건에서 사용

* 國防科學研究所

될 材料로서 舍弗素 acryl 고무, 金屬化合物等の 試作 研究가 進行되고 있다고 한다.

여기에서는 acryl 고무의 主體를 占하고 있는 acryl 酸 ethyl, 2-chloroethyl vinyl ether 系를 中心으로 合成, 性質들과 各種 acryl 고무에 대하여 記述하고 끝으로 acryl 고무의 加工性에 대하여 略述하고자 한다.

II. 原料의 合成과 그 性狀

1. Acryl 酸 ester의 合成

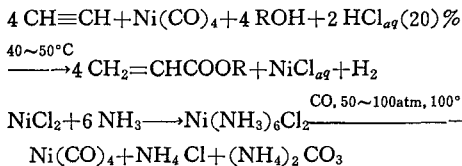
Acryl 고무의 主成分인 acryl 酸 ester 은 工業的으로 는 Reppe 高壓法, 低壓으로 하는 Reppe 改良法 等の 方法으로서 製造되고 있다.

1) Reppe 高壓法

Acetylene 과 一酸化炭素, alcohol 과를 高壓下에서 nickel 錯鹽을 觸媒로 하여 合成하는 것으로서 反應이 느리고 收率이 비교적 낮으며 生成物이 裝置內에서 反應하기 쉽고 觸媒나 裝置를 汚染시키는 等の 缺點이 있다.

2) 改良 Reppe 法

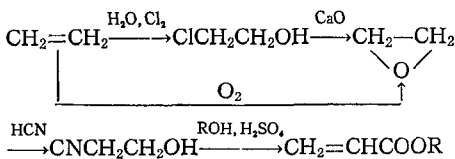
위의 缺點을 改良한 것으로서 Rhom & Haas 社에서 채택되고 있다. alcohol 과 一酸化炭素源으로서 化學量 論量의 nickel carbonyl 과 ecetylene 을 低壓下에서 反應시켜 nickel carbonyl 의 再生을 高壓反應으로 하는 方法이다.



이 方法의 結晶으로서는 비교적 高價인 nickel carbo nyl 을 多量으로 使用하는 것, 鹽化니켈의 再生 및 副 反應으로 propion 酸 ester 이 약간 生成하는 것이다.

3) Ethylenecyanhydrine 法

이 方法은 다음과 같은 方法으로 이루어 진다.

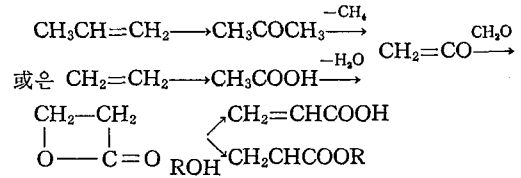


이 方法은 前記한 Reppe 法이 나오기 이전에는 唯一 한 方法이었으나 최근에는 Reppe 法으로 바뀌어 新設 工場에서는 거의 이 方法을 채택하지 않고 있다.

4) Ketene 法

이 方法은 미국 Celanese 社에서 최근 工業的으로 실

시되고 있는 方法이다.



β -propiolactone 의 熱處理에 의해서 acryl 酸이, 酸 과 alcohol 處理에 依하여 acryl 酸 ester 이 얻어진다. propiolactone 은 ketene 과 formaldehyde 로 부터 合成 되는데 本法의 缺點은 ketene 이 비교적 비싸게 먹힌다 는 것이며 acetone 이나 酢酸의 어느것으로 만들어도 methane 이나 물이 離脫하여 重量의 減少를 가져오거나 하는등 有利하지 않다.

5) Dow-Badische 法

물과 一酸化炭素, acetylene 을 高壓에서 觸媒를 사 용하여 反應시키고 acryl 酸을 合成하여 이를 alcohol 로 ester 化 하는 方法이다.

6) 其他

Propylene 에서 直接 酸化하는 Acrolein 法, Lactop- rene 이란 명칭의 根源이 되었던 乳酸法 및 acrylonitrile 加水分解法 등이 있다.

2. 原料의 性狀

Acryl 고무의 架橋點이 되는 活性基를 가진 第2成分 인 2-chloroethylvinylether 은 Chloroethylether(Cl-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-Cl)과 alkali 의 脫鹽酸反應에 依해서 만들어진다. 이 2-chloroethylvinylether 은 無色, 芳香性的의 液體로서 대개의 有機溶劑에 溶解하지만 물에는 거의 溶解되지 않으며 加水分解를 일으키기 어 렵고 매우 安定하다 2-chloroethylether, acryl 酸 ethyl, butyl 의 性狀들을 보면 다음 表 1 과 같다.

III. Acryl 고무의 製造方法

Acryl 고무의 重合法에 對해서는 Dietz, Alden 등이 詳細하게 보고한 바 있으며 여기서는 그 主要한 點을 간단히 기술하고자 한다. acryl 酸 ester 의 重합은 乳 化, 懸濁, 塊狀, 溶液의 어느 方法으로도 可能하지만 工業的으로는 乳 化重合一이나 또는 懸濁重合中の 어느 方法으로 製造되고 있다. 參考로 이들 重合處方과 重 合體의 性狀에 對한 例를 들면 다음 表 2 와 같다. acryl 酸 ester 의 重合反應速度는 매우 빨라서 重合熱 의 발생이 현저하므로 熱을 제거할 필요가 있다. 重合 溫度가 높아지면 重合度가 低下하고 重合體의 性狀이 나 加黃物의 物性에 영향을 미치는 結果가 된다. 重合

表 I. Acryl 고무原料의 性質

	2-chloroethyl vinyl ether CH ₂ =CHOCH ₂ CH ₂ Cl	acryl 酸 ethyl CH ₂ =CHCOOC ₂ H ₅	acryl 酸 butyl CH ₂ =CHCOOC ₄ H ₉
分子 量	106.55	100.1	128.17
比 重 (20°C/20°C)	1.0498	0.2930	0.9015
沸 點 760 mmHg	109.1°	99.3°	147°
50 mmHg	—	30°	69°
蒸 氣 壓 (20°C)	—	29.3 mmHg	3.2 mmHg
凝 固 點	-69.3°	-72°	-64°
溶解度 20°C, wt%, 2 CEVE, ester→물	0.37	2.0	0.2
물→2 CEVE→ester	0.30	1.5	0.7
粘 度 (20°C)	0.8 c.poise	0.8 c.poise	1.3 c.poise
屈 折 率 D _n ²⁰	1.438	1.406	1.4189
引 火 點	27°	15.5°	48°
蒸 發 熱 1 atm	154 Btu/Lb	—	—
擴 散 係 數 (55°C)	0.00118	—	—

表 2. 重合處方과 性狀의 一例

項 目	乳化重合	懸濁重合
acryl 酸 ethyl	95	65
2-chloroethyl vinyl ether	5	5
물	400	300
anion 乳化劑	4	—
懸濁劑	—	0.2
KPS	0.1	—
AIBN	—	0.2
RSH	0.05	0.03
溫度 (°C)	70~80	70~80
重合收率 (%)	95	92
重合體의 性 狀		
ML ₄ (100°C)	50	48
[η] (30°C)	2.8	2.0
鹽素量 (%)	1.25	1.10

溫度는 70~80°C가 취해지는데 冷却方法으로서는 acryl 酸 ethyl의 경우 沸點이 99.3°C임을 감안하여 還流冷却法이 効果的이다. 高沸點(acryl 酸 butyl, 147°C)인 경우나 低溫에서 重合하는때는 外部에서 強制的으로 冷却하거나 單量體, 물, 乳化劑 등의 乳濁液을 서서히 첨가하는 方法이 취해진다. acryl 고무는 主鎖에 二重結合이 없으므로 高重合率까지 反應을 進行하여도 溶劑에 不溶인 gel 分의 生成, 分枝 등이 생기지 않고 매우 有利하다. 그림 1은 重合度를 나타낸 것이다.

acryl 酸 butyl과 acrylonitrile의 相對的 反應性比 r₁, r₂는 各各 1로서 소위 azeotropic 한 反應이라고 보고되어 있으나 acryl 酸과 2-chloroethyl vinyl ether 과의 그것은 그림 2에서 보는 바와 같이 r₁=50, r₂=0.15

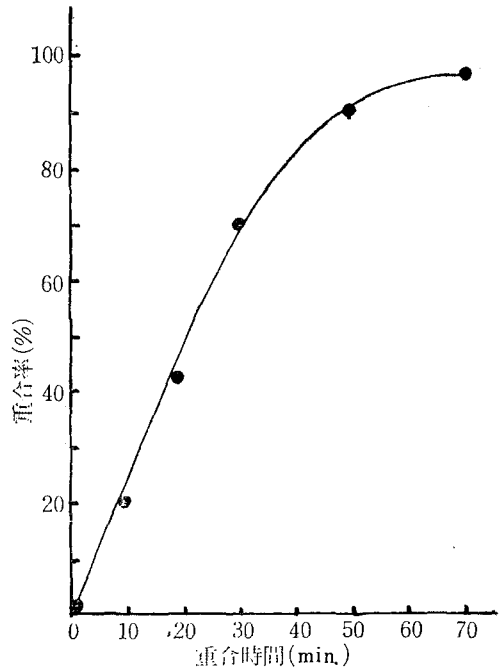


그림 1. 重合速度

로 되어 共重合體中에서 2-chloroethyl vinyl ether의 結合比率는 적게 된다. 이때문에 共重合體의 組成分布를 均一하게 하기 위해서는 重合開始前의 仕込比率를 적당히 하고 分割添加나 高重合率까지 反應을 進行시키지 말고 소위 low conversion으로 할 必要가 있다.

共重合體의 組成分布와 마찬가지로 加工, 加黃物의 物性, 老化 등에 影響을 미치는 것에 分子量, 分子量

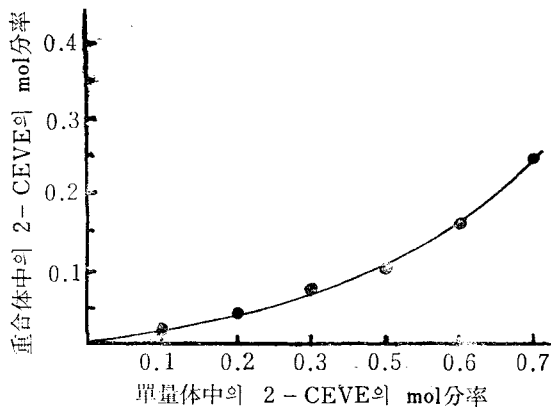


그림 2. 共重合體의 組成

分布 등이 있으나 이들은 觸媒, 重合調節劑, 乳化劑 및 溫度制御等 重合手法上的 重要な 문제를 內包하고 있다. 重合開始劑(觸媒)로서는 有機過酸化物 또는 過黃酸암모늄, 過黃酸카리움, 重合調整劑로는 dodesil-mercaptane 등이 사용된다.

IV. Acryl 고무의 性質

Acryl 고무는 飽和된 炭素結合으로 되어 耐熱性, 耐 ozone 性이 우수하고 또 紫外線에 依한 變色이 없다.

또 carbonyl radical acryl의 極性 때문에 脂肪族系의 炭酸水素, 特히 潤滑油, 燃料油에 잘 견딘다.

이와 같이 acryl 고무의 性質은 그 構造에 基因해서 여러가지의 特徵을 가지고 있다. 아래에 이와 같은 acryl 고무에 對한 性質을 記述코자 한다.

1. 耐熱性

重合體의 熱分解溫度는 240~280°C 이고 重量減의 pick 는 350~370°C 이다. 그림 3은 重合體를 溶劑로는 acetone, 沈殿劑로는 n-hexane 을 使用하여 Column 法으로 17 區分하여 熱分解曲線을 본 것으로서 低分子의 熱分解溫度는 낮다. 加黃物의 溫度限界는 重合體, 架橋劑 其他 添加物에 依해서 多少 다르나 大體로 175°C로 할 수 있다. 斷續的인 使用 또는 短時間에서 는 200°C 以上에서는 견딘다.

Acryl 고무는 飽和된 炭素結合이며 또 carbonyl 基를 가지고 있기 때문에 熱安定性은 우수하나 架橋點이 alkyl 末端의 鹽素의 당기는 反應에 依한 架橋 type 로서 遊離한 鹽酸이 熱安定性에 有害한 影響을 준다. 보통 二鹽基性亞磷鉛等의 制酸劑를 添加하지만 그림 4에서 보는 바와 같이 高溫 空氣中の 引張強度나 伸張率은 初期에는 低下하다가 다시 增加하였다가 後 나중에는 떨어진다. press 成形에 있어서도 鹽析劑로서 使用하는 鹽酸이 充分히 洗滌되지 않은 重合體는 마찬가지로 引張強度에 極大值가 나타난다. 이와 같이 acryl

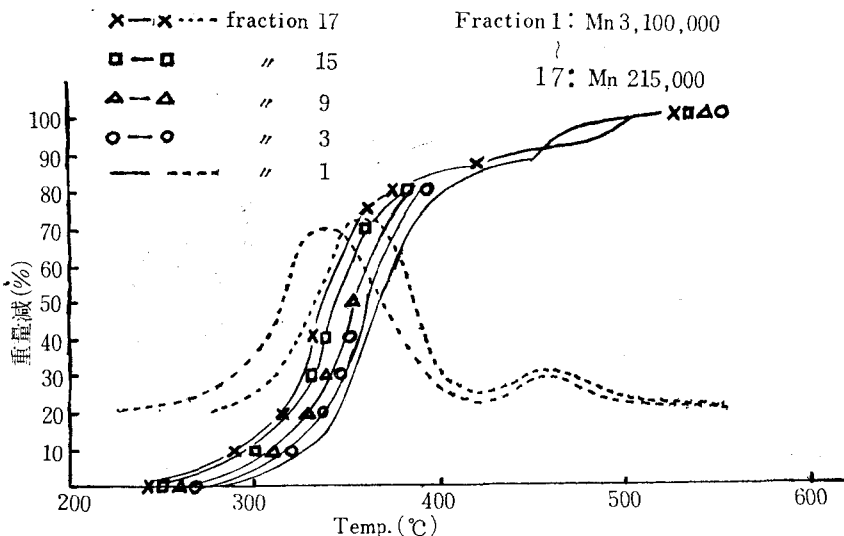


그림 3. 아크릴 고무의 熱分解曲線

配合 : 씨-모타이트 1095 100
 니테론 #10 40
 L-호스 3
 노화방지제 D 2
 스테아르산 1
 HMDAC 1

press cure: 190°C×9 min.

硬度 58
 100% modulus 40 kg/cm²
 引張強度 128 kg/cm²
 伸張率 275 %

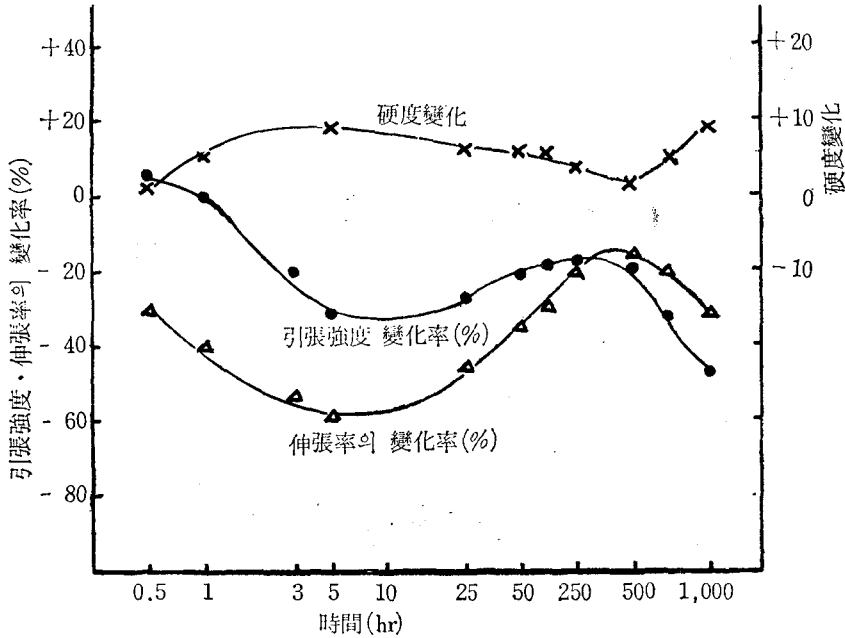


그림 4. 高溫空氣中에서의 物性變化

고무는 熱崩壞 type 이나 熱硬化 type 의 어느것에도 속하지 않는 中間的인 熱劣化의 舉動을 나타낸다. 이 傾向은 架橋劑의 種類나 充填劑의 type 에 따라 差異가 생긴다. polyamine 架橋에서 볼 수 있는 바와 같이 安定한 主鎖에 比하여 側鎖가 熱에 不安定한 것이 그 原因이나 特히 高溫에서의 伸張, 壓縮 等の 變形이 주어진 狀態에서의 應力의 緩和, 永久歪(壓縮永久歪, 永久伸張)現象은 현저하다. 따라서 acryl 고무는 伸張 또는 壓縮應力에 依해서 機能을 發揮하는 使用 即 고무單體의 Belt, o-ring 等の 高溫條件에는 適合한 材料라고는 할 수 없다. 그림 4에서 175°C에서 462時間의 引張強度와 伸張率의 變化率은 各各 -50%, -30%(但 press 加黃丹)로서 현저한 劣化는 나타내지 않는다. 市販 合成고무類中에서 弗素고무와 silicone 고무에 다음가는 耐熱材料이다. 이들 耐熱材料는 자기 결점이 있는바 弗素고무는 너무 高價이고, silicone 고무는 強度가 낮으며 密閉中이나 油類中(添加劑를 包含한 것)에서 加水分解되기 쉬운 點等으로 보아 acryl 고무는 有利的한 面을 가지고 있다.

2. 耐油, 耐 Gear 油性

耐油性이 對象이 되는 油類는 回轉, 往復等 運動部分의 潤滑을 위한 鑛物系의 oil, grease, 動力傳達媒體인 作動油 Toque converter oil 및 부레이크油 그리고 gasoline, 輕油 重油等 燃料油의 3種으로 나눌 수 있다. 이들 油類中에는 鑛物油系外에 不燃性 作動油로서 磷酸 ester, jet engine 油로서 diester 等の 合成油, 植物油系로서 피마자유, 부레이크油等도 包含되지만 여기에서 記述하는 acryl 고무의 耐油性은 鑛物性油가 對象이고 合成油나, 부레이크油에는 건디지 못한다. 耐油性은 위와 같은 特殊한 化合物로 된 油類나 鑛物系潤滑油는 基油의 內容이나 組成에 따라서 膨潤도가 左右되지만 그 膨潤의 程度에 따른 物理的인 劣化와 酸化防止劑, 極壓劑 및 油類의 分解生成物에 依해서 加水分解나 硬化等의 化學的인 劣化의 두가지 現象이 있다.

鑛物系의 油類에 對한 膨潤도는 基油의 芳香族의 含有量에 左右되고 芳香族의 含有比率의 尺度로서는 aniline point diesel 또는 指數를 사용하면 편리하며 膨

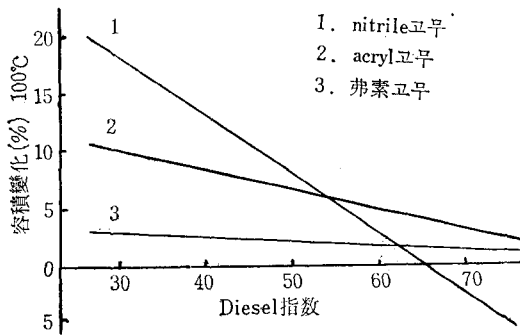


그림 5. Diesel 指數와 膨潤度

潤度와의 相關性이 거의 모든 合成 고무에 適用된다.

그림 5는 acryl 고무, 中高 acrylonitrile 고무 및 弗素고무에 對해서 指數 diesel 과 膨潤度의 關係를 나타낸 것으로서 acryl 고무는 中高 type 의 acrylonitrile 고무에 比해서 廣範圍한 油類에 適當한 膨潤도를 나타내며 耐油性은 良好하다. 標準油, 市販潤滑油, 輕油, 重油에 對해서 150°C에서 70時間 浸漬試驗한 結果는 다음 表 3과 같다.

Acryl 고무는 酸化防止劑, 極壓劑等的 添加劑에 依해서 加水分解를 일으키는 일이 없고 또 鎖間의 切斷에 依한 軟化現象도 보이지 않으며 熱에 依한 硬化가 主體이다. 極壓劑가 添加되어 있는 gear 油에는 硬化가

表 3. 各種 油類의 浸漬試驗 (150°C×70 hr)

油 類 名 稱	硬 度 變 化 (point)	引張強度變化率 (%)	伸張率의變化率 (%)	容 積 變 化 率 (%)
ASTM No. 1 oil	+ 1	- 4	-16	+ 0.4
ASTM No. 3 oil	- 3	-25	-18	+14.2
昭石 gear 油 # 2090	+ 1	- 4	-16	+ 3.3
昭石 gear 油 # 5090	- 3	- 5	+ 7	+ 3.8
다후니 motor oil # 30	+ 3	+11	-88	+ 0.2
다후니 diesel oil # 450	+ 3	-16	-31	+ 0.1
昭石 torque flood A	+ 1	+ 6	-26	+ 3.3
富士 high matic flood A	- 4	-17	-19	+ 7.2
日鐵作動油 L-150	+ 4	+15	-20	+ 2.0
다후니 · machine 油 JIS 1號	- 8	-28	-31	+11.0
輕油 JIS 1號 40°C×70 h	- 6	-20	+20	+ 6.8
重油 JIS 1號 40°C×70 h	- 6	- 7	+11	+ 6.4

※ 常態值 : 硬度(JIS) 67
 引張強度(kg/cm²) 61
 伸張率 (%) 193

表 4. 極 添 加 劑 의 成 分

極 壓 添 加 劑	鹽 素	黃	磷	其 他
para poid 10 C	29.4	5.8	-	A.V. 1.0
Anglamol 88	>20	>4.8	>0.3	-
Santopoid S	30~35	10~15	-	-
Santopoid 23-RI	12.0	13	3.5	Zn : 3.0
Anglamol 93	>16.5	>16.0	>3.0	Zn : >2.0

促進된다. 極壓劑의 成分은 表 4에서 보는 바와 같이 鹽素, 黃, 磷의 化合物이 主成分이고 이들이 亞鉛化合物도 있다. 添加量은 보통 5~20% 이다. 市販 gear 油는 極壓劑의 成分이나 量이 다름에 따라서 4種으로 分類되는데 acryl 고무는 이 4種類의 gear 油에 對해서 連續使用 130°C, 斷續의 경우 150°C 以上の 溫度에 건 된다.

極壓劑의 分解溫度는 110°C 附近으로서 이 溫度 以上 이 되면 分解가 顯著하며 sludge 의 推積이 增加하며 硬化가 다시 促進된다. 極壓劑는 齒面에 걸리는 荷重 이나 高速回轉軸의 發熱等에 依하여 늘어 붙는것을 防止하기 위하여 添加하는 것으로서 가혹한 조건하에서 潤滑膜을 形成하는 性質을 가지고 있다. 오늘날 機器의 性能向上, compact 化에 수반하여 이런 性質이 利

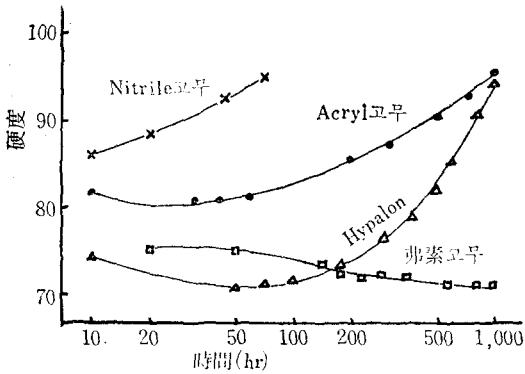


그림 6. 130°C Gear 油에 의한 硬度變化

用되어 gear 油 以外의 torque converter 油, turbine 油, 作動油等에도 添加되어 있다.

그림 6 은 130°C 의 gear 油中에서의 硬度變化에 依해서 acrylonitrile 고무, Hypalon, 弗素고무와 acryl 고무를 比較한 것이다.

3. 耐藥品性

Acryl 고무의 耐藥品性은 다른 合成고무에 比해서 別 다른 特徵은 없다. carbonyl 基의 親水性 때문에 無機藥品에 對해서는 膨潤이 크다. 또 有機酸, 芳香族, alcohol, ester 및 有機鹽素化合物에 對해서는 特別 膨

表 5. Acryl 고무의 耐藥品性(40°C×7d)

藥 品 名		硬度變化	容積變化	表面狀態
無機酸	鹽酸 5%	-5	11.7	○
	黃酸 5%	-5	21.0	○
	窒酸 5%	-10	43.7	△
	亞黃酸	-21	100	△
	磷酸 85%	0	0.2	○
	크롬酸	-5	18.0	○
알카리	암모니아 10%	-16	86.2	△
	가성소다 10%	-10	1.5	△
	수산화칼슘 (飽)	-4	30.2	△
	수산화마그네슘 (〃)	-5	39.5	△
鹽 類	鹽化칼슘 (飽)	+1	0.5	○
	鹽화나트륨 (〃)	+5	2.9	○
	鹽化第2鐵 (〃)	-5	41.6	○
	鹽素酸카리움 (〃)	+4	12.7	○
	炭酸암모니움 (〃)	-14	57.4	△
	黃酸나트륨 (〃)	-7	12.4	○

有機酸	酢酸 10%	-10	50.5	△
	오레인酸	-4	15.8	○
	푸탈酸	-4	37.6	△
	모노크로루酢酸 30%	-6	42.5	×
	수산 (飽)	-9	30.0	△
炭化水素	Isoc octane	-8	8.1	○
	Kerosine	-5	8.9	○
	Gasoline	-19	25.1	○
	Diphenyl	-20	51.2	○
	Benzene	-27	277.0	○
	Aniline	-46	290.0	△
	Methyl ethyl Keton	-27	138.6	○
	Acetaldehyde	-31	58.3	○
	트리카렌	-33	221.7	○
	四鹽化炭素	-13	191.0	○
Alcohol	Monochloro benzene	-39	131.3	○
	Styrene	-39	252.4	○
	Methyl alcohol	-32	46.2	○
	Ethyl alcohol	-29	50.6	○
	Butyl alcohol	-12	58.0	○
	Isopropyl alcohol	-18	57.7	○
Ester	Ethylene glycol	-20	18.1	○
	Glycerine	-5	2.9	○
	Methyl acetate	-39	210.5	△
	Ethyl acetate	-25	102.1	△
其他	Butyl acetate	-32	12.9	△
	Butyl phthalate	-29	153.4	○
	尿素	-9	9.2	○
	二黃化炭素	-11	47.7	○
其他	보르드液	-9	29.6	○
	鹽素水	-8	54.7	○
	黃化水素	-11	47.7	○

但 ○ 表面狀態 : 이상 없음.
 △ " : 약간 이상 있음.
 × " : 이상이 현저함.

潤이 크고 不適合하다.

acryl 고무는 단지 脂肪族系의 炭化水素에 耐性을 나타낼뿐 특기할만한 것이 없다. 表 5는 40°C에서 70 時間 浸漬시켰을때의 여러가지 藥品에 對한 硬度變化, 容積變化 및 表面狀態를 參考로 나타낸 것이다.

4. 物性과 그 依存性

Acryl 고무는 위에서 記述한 바와 같이 熱加塑의 性質을 가지며 彈性이 떨어진다. 緩和, creep, 減衰 등이 크게 나타난다. 例를 들면 그림 7에서 보는 바와 같이 負荷時間에 따른 硬度의 變化가 크고 그림 8에서

보는 바와 같이 負荷時間이 다른 JIS spring 硬度和 shore 硬도 또 Wallace 硬도와의 사이에는 약간의 차이를 나타내고 있다.

이와 같이 acryl 고무는 時間과 速度에 對한 依存性이 큰 合成고무의 하나라고 할 수 있다. 이러한 것은 強度에 對해서도 마찬가지로 引張速度의 依存性이 크

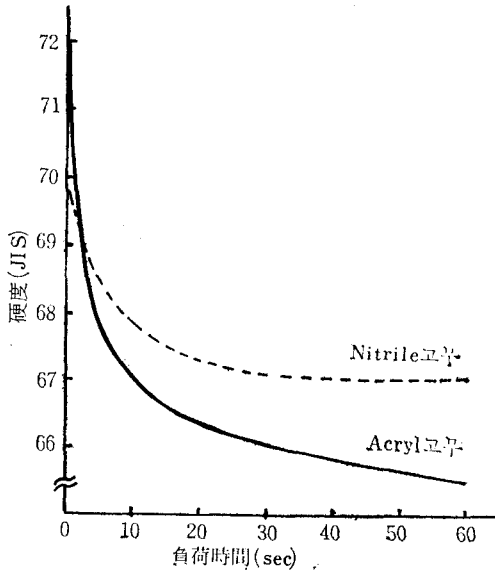


그림 7. 負荷時間에 따른 硬도變化

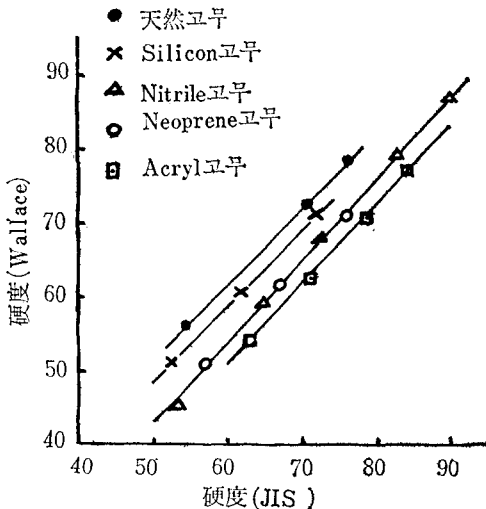


그림 8. JIS 硬도와 Wallace 硬도

다. acryl 고무는 非結晶性이며 원래 重合體 自體의 強度는 낮다. 또 飽和炭素 結合이기 때문에 補強劑에 依한 強度의 向上도 기대할 수 없고 引張強度는 높아 보아야 140~180 kg/cm² 程度이다. 그러나 引張速度를 올리면 非結晶性重合體에서 보는 바와 같이 약간의 強度는 增加한다. 이것을 圖示한 것이 그림 9로서 일반적인 引張速度 500 mm/min. 에서는 130 kg/cm² 에 지나지 않으나 7.5 m/sec 에서는 190 kg/cm², 20 m/sec 에서는 205 kg/cm² 로 增大한다.

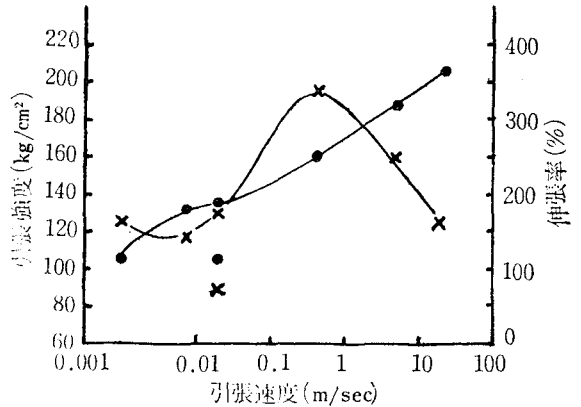


그림 9. Acryl 고무의 引張速度 依存性

低速에서는 緩和의 영향이 크게 나타나서 強度가 적고, 高速의 引張에는 그 영향이 적기 때문이다. 溫度에 依한 依存性을 보면 低溫에서는 分子間的 凝集이 일어나고 強度는 크게 되며 高溫에서는 反對로 分子運動이 活潑하게 되고 緩和는 일어나기 쉬우며 強度는 低下한다. 한편 彈性은 현저하게 증대한다. 이 溫度에 依한 依存性을 20°C 와 150°C 에서 silicone 고무와 比較해 보면 表 6 과 같다. 150°C 가 되면 acryl 고무는 silicone 고무와 거의 같은 고무彈性을 나타낸다.

表 6. 20°C 및 150°C 의 物性

項 目	20°C		150°C	
	acryl 고무	silicone 고무	acryl 고무	silicone 고무
硬도 (JIS)	70	71	68	70
剪斷彈性率 (kg/cm ²)	17.7	18.8	15.6	17.8
引張強度 (kg/cm ²)	107	60	38	40
伸張率 (%)	137	97	74	82
引裂強度 (kg/cm)	11.5	5.9	2.6	3.3
反撥彈性 (%)	8	62	68	70

5. 其他 性質

Acryl 고무는 熱安定性이 優秀하며 또 ozone 에 對해

서 우수한 抵抗性을 나타내지만 電氣的 性質은 떨어진다. 그러나 特殊한 高溫雰圍氣에서의 電氣絶緣材料로서는 效果가 있다. 그림 10 은 148°C 的 空氣中에서의 耐電壓의 變化를 나타낸 것으로서 耐電壓은 時間과 더불어 上昇하며 2 日間에 鹽化 vinyl 樹脂보다 좋아진다. 4 週間の 試驗에서는 acryl 고무의 重量減은 5~6% 에 불과하다.

其他 明色材料의 紫外線에 依한 耐變色性이 우수하며 coating 材料로서 有效하다.

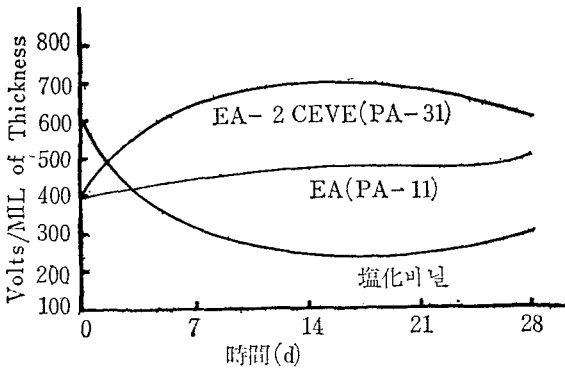


그림 10. 高溫雰圍氣에서의 耐電壓의 變化

V. Acryl 고무의 type 과 그 特徵

서로의 特徵을 가진 各種 acryl 고무가 1963~1964

年에 걸쳐서 발매 되었든바 그 중요한 점은 acryl 酸 ethyl, 2-chloro ethyl vinyl ether 的 共重合體 改善에 있으며 아래의 3 項에 주의를 기울였다.

- 1) 架橋速度를 높이고 作業性, 貯藏性의 改善
- 2) 金型이나 其他 金屬의 加黃物에 依한 腐蝕의 防止
- 3) 低溫特性의 改良

이들 acryl 고무의 問題點으로서는 새로운 type 的 acryl 고무는 活性單量體의 選擇과 架橋劑의 組合에 있다. 1), 2) 項은 活性單量體의 反應性을 높여서 架橋劑에 polyamine 을 使用할 必要가 없도록 한 것이 그 큰 特徵이다. 3) 項은 acryl 酸 ester 的 alkyl 基 炭素數를 增加시키고 內部可塑化 또는 鎖間을 構造의 으로 넓게 해서 脆化點을 내릴 만 아니라 alkyl 基에 極性基를 導入해서 相對的으로 物性 및 耐油性을 低下시키는 minus 效果를 緩和시킨 것이다. 그러나 이들 改善對策은 acryl 고무 본래의 特徵, 特히 熱安定性에 희생이 되는 것은 피할 수 없다. 表 7 은 市販되고 있는 各種 acryl 고무의 type 을 分類하고 架橋劑의 種類와 그 特徵 그리고 製造會社名을 나타낸 것이다.

이들 각각의 構造나 組成은 명확하지 않으나 表 8 的 分析結果는 窒素와 鹽素를 含有한 單量體와 acryl 酸 ester 的 3 元 또는 3 元 共重合體이다.

Type 1 은 acryl 酸 ethyl 또는 butyl 과 2-chloro ethyl vinyl ether 的 共重合體이다. 이 type 은 다음과 같은 點에 問題가 있다.

表 7. Acryl 고무의 Type 과 그 特徵

Type	架橋劑種類	主要特徵	商品名製造會社
1. EA-2CEVE 또는 EA-BA-2CEVA	1. TETA 2. HMDAC 3. Trimenbase+S 4. NA ₂₂ +Pb ₃ O ₄	耐熱耐油 耐 gear 性 良好 加工性 나쁨	Hycar 4021-Goodrich Chem. Co. Noxtite A-1095, 1180, 1165-NOK, Krynac 880-polymer Co. Thiacryl 44, 55, 65 A-Thiokol Chem. Co.
2. BA-AN 또는 BA-EA-AN	1. TETA+S 2. BPO	強度大, 加工性良 耐熱, 耐 gear 油性 나쁨	레이산 #1,000-帝國化學產業 K.K. Acrylone BA 12, EA 5-American Monomer Co.
3. 自己架橋		加工性良 腐蝕性良	Hycar 2121×58 } Hycar 2121×60 } Goodrich chem. Co.
4. Ammonium benzoate 架橋	ammonium benzoate	強度大, 加工性良 架橋速度大, 耐熱性 劣	Thiacryl 76-Thiokol Chem. Co. Krynac 881-polymer Co.
5. 石鹼架橋	1. K-Soap+Na-Soap 2. K-, Na-Soap +S	架橋速度大 加工性, 腐蝕 저항性 良 耐熱性劣	Cyacryl R, L-Cyamide Co. Krynac 882×2-Polymer Co. Hycar 4031-Goodrich Chem. Co.

表 8. A. B., Soap 架橋 Type 의 成分

項 目	主 成 分 單 量 體	窒 素 含 有 量 (%)	鹽 素 含 有 量 (%)
Hycar 4031	EA	0.61	—
Thiacryl 76	EA	0.57	—
Cyanacryl L	BA	1.75	2.4
Cyanacryl R	EA	0.11	2.3
Krynac 882×2	EA	0.06	0.7

(1) Roll 粘着性이 크고 calender, 押出等의 作業性에 支障이 있다.

(2) 反應性이 높은 polyamine 架橋이고 保存에 制約이 있다.

(3) 낮은 溫度(140~160°C)에서의 架橋速度가 느리고 生産性이 나쁘다.

(4) 架橋反應時의 遊離鹽酸에 依해서 金型의 腐蝕 및 使用時 金屬을 腐蝕시킨다.

Type 2는 거의 使用되고 있지 않다. 그 理由는 acryl 고무로서는 熱安定性이 떨어져서 acryl 酸 butyl 이 主成分이며 耐油性이 좋지 않고 耐 gear 油性이 나쁘다는 것 등을 들 수 있다. 強度가 比較的 크고 架橋도 type 1에 比해서 빠른 특징이 있으며 Latex 로서 coating 材나 塗料 등으로 쓰인다.

Type 3의 自己架橋 acryl 고무는 重合體에 架橋可能한 官能基를 導入하여 熱에 依해서 架橋를 行하는 것으로서 酸性配合劑 即 channel black, dixie clay, retarder W(salicyl 酸 配合物) chloro wax, 酸性老防, ESEN(無水 phthal 酸) 및 epoxy 樹脂(Epon 828) 등에 依해서 架橋反應은 促進된다. ESEN 을 0.75~1.5 部 添加하면 架橋速度는 대폭 향상한다. 自己架橋 type 은 貯藏性도 있으며 20 日 經過後의 變化는 再練하므로써 거의 나타나지 않는다. 또 roll 에의 粘着이나 金屬의

腐蝕이 없으며 作業性도 改善되어 있다. post cure 가 有効하며 低壓縮歪의 것이 얻어지며 175°C에서 70 時間의 空氣中에서의 劣化도 적다. Hycar 2121×58 은 acryl 酸 ethyl 이 主成分이며 Hycar 2121×60 은 低溫性을 좋게 하기 위해서 acryl 酸 butyl 을 共重合시킨 것이다.

Type 4는 鹽素를 含有치 않은 acryl 고무로서 架橋劑로 ammonium benzoate 를 使用하는 것이 特徵이다. 이 type 에는 Thiacryl 76, Krynac 881 이 屬하나 Hycar 4031 도 ammonium benzoate 에 依한 架橋가 可能하다. 이 type 의 特徵은 加工上의 利點이다. 即 roll 粘着性이 적고 mill 收縮이 적으며 押出速度가 빠르고 die swell 이 적은 外에 貯藏安定性이 있으며 架橋速度가 크다. 또 金型이나 金屬을 腐蝕시키지 않는 것이 type 의 缺點이 改善되어 있다. 熱安定性은 type 5의 石鹼架橋에 比하면 良好하지만 type 1에 比해서 떨어진다.

Type 5는 反應性이 높은 單量體를 採用하고 있으며 石鹼(Na-soap, K-soap)에 依해서 架橋시킬 수 있다. 이 type 의 特徵도 type 4와 마찬가지로 加工上에 和點이 있으며 安全한 作業이 可能하다. 그러나 高溫에서의 安定性에는 問題가 있어 175°C에서 300 時間이던 脆化한다. 이 type 中에서 Cyanacryl L 은 低溫性을 좋게 하기 위하여 acryl 酸 butyl 의 比率를 45% 前後로 增加하고 있으며 脆化點은 낮게 되어있으나 耐油性 및 物性を 나쁘게 할 結果가 나타나고 있다. 한편 Krynac 882×2는 이 點을 改善하기 위하여 acryl 酸 alkylester 의 高級 alkyl 基에 極性基를 導入하고 脆化點을 낮춤과 同時에 耐油性과 物性的 低下를 防止하도록 考慮하였다. (表 9)

表 9. 各 種 Acryl 고 무 의 特 性

項 目	Noxtitle A-1095	Noxtitle A-1165	레이션 1,000	Cyana- cryl R	Cyana- cryl L	Thiacryl 76	Krynac 882×2
配 合 例	니테론 #10	45	45	60	60	60	60
	다이호스	5	5	—	—	—	—
	스테아르酸	1	1	1	1	1	1
	老防劑 D	2	2	2	2	2	2
	HMDAC	1	1	—	—	—	—
	TETA	—	—	1.5	—	—	—
	黃	—	—	1.5	—	—	—
	K-石鹼	—	—	—	0.5	0.5	—
	Na-石鹼	—	—	—	1.5	1.5	—
	Ammonium benzoate	—	—	—	—	—	4

Rapid plastometer 値 (100°C 1cmφ plate)	重合體	18	19	18	26.5	14	23.5	15
	Compound	15	72	75	—	97	92	—
Garvey die swell(%)		91.8	—	—	38.9	41.9	84.6	71.9
Rhometer 曲線溫度 RT-1.5kg-Cm(min.)		170	170	150	150	150	150	150
		14	14	12.5	7	7	16	9
Press cure 條件*	硬度(JIS)	64	60	85	73	57	75	66
	100% 引張應力(kg/cm ²)	45	29	61	26	24	45	24
	引張強度(kg/cm ²)	132	129	128	72	73	128	79
	伸張率(%)	230	280	240	530	275	270	388
Post cure, 150°C×15hr	硬度(JIS)	72	63	89	75	66	80	71
	100% 引張應力(kg/cm ²)	90	66	116	29	37	61	50
	引張強度(kg/cm ²)	126	116	133	81	79	132	115
	伸張率(%)	130	145	120	490	190	205	115
	引裂強度 B(kg/cm) 永久伸張率(%), 100% 伸張 25°C	15 1.9	15 2.0	26 8.1	38 —	20 2.4	26 2.1	22 2.4
脆化點 °C		-16	-26	-27	-14	-30	-14	-23
壓縮永久歪, 150°C×70 hr	壓縮歪(%)	27.0	27.8	58.1	30.8	25.8	21.2	—
老化試驗, 175°C×70 hr	硬度變化	+8	+9	+8	+5	+21	+5	+13
	引張強度變化率(%)	-18	-15	-6	-17	-13	+19	-10
	伸張率의 變化率(%)	-25	-20	-55	-35	-57	-23	-57
老化試驗, 175°C×300 hr	硬度變化	+12	+21	+11	+20	+31	+13	+26
	引張強度變化率(%)	-44	-41	脆化	+17	脆化	-63	脆化
	伸張率의 變化率(%)	-48	-66	〃	-99	〃	-73	〃
油中老化, 150°C×70 hr ASTM No.1 oil	硬度變化	+1	+4	0	+1	-4	-2	0
	引張強度變化率(%)	-4	-5	+2	-1	-6	+8	-3
	伸張率의 變化率(%)	-16	-12	+14	-27	-10	-9	-1
	容積變化率(%)	+0.4	+2.0	+2.2	+0.2	+3.3	+0.5	-0.3
油中老化, 150°C×70 hr ASTM No. 3 oil	硬度變化	-8	-9	-18	-20	-22	-14	-13
	引張強度變化率(%)	-25	-40	-39	-9	-45	-13	-19
	伸張率의 變化率(%)	-18	-20	+15	-7	-19	+15	+3
	容積變化率(%)	+14.2	+24.5	+29.4	+15.5	+40.6	+13.6	+15.8
Gear 油中老化, 150°C×70 hr 제루코 2090	硬度變化	-6	-5	-4	-10	-5	-7	-7
	引張強度變化率(%)	-7	-8	-10	-13	-8	-9	-10
	伸張率의 變化率(%)	+10	-29	+55	-15	-13	+28	+7
	容積變化率(%)	+7.9	+10.2	+11.0	+7.0	+13.0	+6.1	+4.4

* Press cure 條件 ; 170°C×30 min: Noxtite A-1095, Noxtite A-1165.

150°C×30 min: 데이선 1,000, Cyanacryl R, Cyanacryl L, Thiacyl 76, Krynac 882×2.

Hycar 403 은 鹽素를 含有치 않고 架橋劑는 石鹼/黃, ammonium benzoate, thiourea 및 amine 의 어느 것이나 선택할 수 있는 것이 特徵으로 Na-石鹼/Tetron A, dimethyl dithio carbamine 酸亞鉛(PZ), HMDAC 가 效果의이다. 特히 HMDAC 는 物性이나 老化에 良好한 結果가 얻어진다. 表 10 에는 이들 3 種의 架橋劑

에 對한 配合例와 物性を 나타낸다.

以上과 같이 acryl 고무의 各 type 에 對해서 概略을 記述하였으나 其他 表 9 에, 各 type 의 標準配合例에 依한 特性值中에서 ammonium benzoate, 石鹼架橋의 重合體는 補強劑의 添加量을 type 1 에 比해서 增加할 수 있다. 同一 硬度의 것을 얻는데 1.5 倍 程度가 되

表 10. Hycar 403의 架橋劑의 種類

配合: Hycar 4031		100	100	100
Philblack A		65	65	65
Stearic acid		1	---	1
Acrawax C		---	---	---
PZ		2	---	---
Tetrone A		---	1.5	---
Flexichem B		---	4	---
HMDAC		---	---	1
Press cure 170°C×4 min	硬度(shore A)	76	80	82
	100% 引張應力(kg/cm ²)	24.6	48	81
	引張強度(kg/cm ²)	87	125	144
	伸張率(%)	450	290	180
Post cure 175°C×3 h	硬度(shore A)	82	83	83
	100% 引張應力(kg/cm ²)	129	94	125
	引張強度(kg/cm ²)	140	126	149
	伸張率(%)	120	140	120
	壓縮永久歪, 150°C×70 h(%)	46	84	58
空氣中老化, 175°C×70 h	硬度變化	+3	+8	+1
	引張強度變化率(%)	-23	-7	-4
	伸張率變化率(%)	-38	-35	0

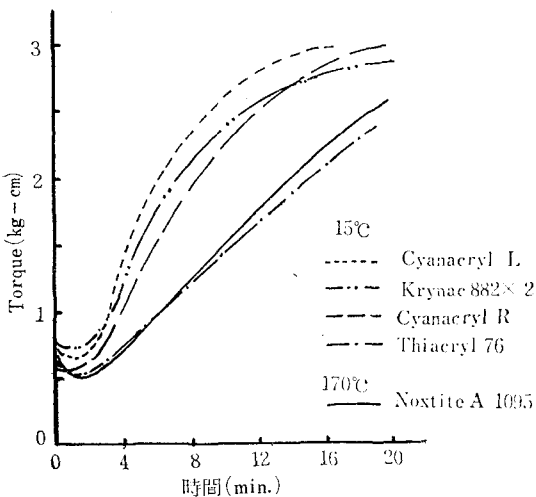


그림 11. 各種 Acryl 고무의 架橋曲線

고 價格面으로 有利할뿐 아니라 roll, 押出加工性의 點으로도 有利하다.

架橋反應은 그림 11의 rhometer 曲線에서 볼 수 있는 바와 같이 架橋溫度로서 20~40°C의 間격이 있고 架橋速度로는 4~7 倍가 증대한다. (단 溫度係數는 각각

1.8)

또 低溫性은 表 8의 noxtite A-1165, cyanacryl L 은 脆化點은 -26°C, -30°C 이고 ASTM No. 3 油의 膨潤度는 +24.5%, +40.6% 이며 acryl 酸 butyl의 重合比率는 30% 에서 45% 程度로 推定된다. Krynac 882×2 는 이런 關係는 없고 그림 12의 strain의 回復率 即 TR-圖에도 低溫性이 우수한 結果가 나타나 있다. 이들 3種의 TR-50 은 cyanacryl L: -20°C, noxtite A 1165: -18°C, Krynac 882×2: -15°C 이다.

seal, 其他 工業部品이 金屬과 接觸해서 使用될때의 腐蝕에 對해서는 GM 法이 보급되어 있고 acryl 고무의 腐蝕에 關해서도 General motors research laboratories의 H.H. Trexler, G.A. Ilkka 등이 詳細히 報告한 바 있으며 試驗方法은 表面을 脫脂하고 sandpaper로 잘 닦은 2枚의 plate 에 고무 sheet를 壓着하고 100°F에서 96時間 100% 相對濕度中에 保持한다. 試料는 acryl樹脂製의 rack에 걸고 물을 desicator에 넣고 密閉한다. 이를 100°F의 恒溫槽에 넣는다.

判定은 GMR 腐蝕度 基準이 있으며 0~5 等級으로 되어 있다. 重合體 自體의 腐蝕度는 아래와 같다.

Acrylon BA-12	1
Cyanacryl	5
Hycar 2121×50(BA)	2

Hycar 2121×53(EA)	5
Hycar 4021	2
Thiacryl 44(EA)	1
Thiacryl 76	1/2

[다음호에 계속]

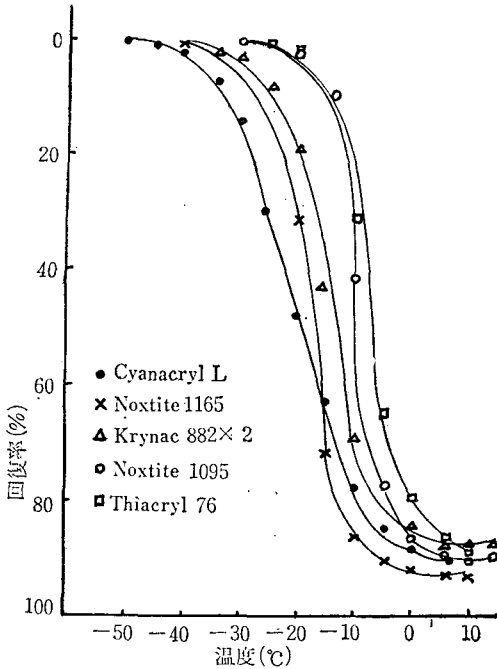


그림 12. TR 圖

<TOPICS>

日本 PVC의 不足 原因

Plastic 全般에 不足현상이 계속되어 中小 加工業者는 操業停止 直前に 처해지고 있다. PVC도 例外를 벗어나지 못하는바 PVC의 부족 要因을 보면

'72 1月에서 9월에 걸쳐 不況이 계속되었고 今年 3~4월에 수요가 늘 것인지를 半信半疑했었고 PVC pipe의 수요가 급격히 신장되고 soda 공장의 定期保修가 1月에서 4월에 걸쳐 원료생산에 영향을 미쳤고 美國의 景氣回復에 따라 Dow에서 수입되던 原料의 入港이 없었으며 2~3 工場의 事故로 인한 原料생산이 중지되었다는 점이 그 要因으로 分析되었다.

그러나 쉽게 不足현상이 해결될 것인가하는 문제에 대해 낙관할 수는 없다. 원인으로서는 공해문제에 ethylene plant의 건설이 곤란하고 전력의 공급이 어려워 지기 때문이다. 전력부족현상은 亞黃酸 gas 문제 때문에 연료를 남사에 의존하고 있는데 이러한 石油化學工業 자체가 궁핍에 처해 있으므로 전력의 남사수요

에 本格的으로 소비되기 때문이다. 75年頃에는 어떻게 될 것인가?

75년부터 水銀規制法에 따른 隔膜法으로 轉換되어야 한다. 그러나 지금은 95%가 水銀法으로 행해지고 있는 것이 또한 문제시 된다. 隔膜法은 美國에서는 유리하지만 日本에서는 경제성으로 보다 極히 나쁘다 그러므로 Maker가 쉽게 轉換할 수 없는 點으로 역시 不足현상을 면하기 어려운 것으로 추측된다. 만일 旭化成이 개발하여 組立하고 있는 ion 交換膜法이 成功의 이라면 다소 낙관시 될 것이다.

따라서 가격면으로 살펴보면 73年初에 加工業者渡로 1kg當 150圓 정도이던 것이 最近에는 270~280圓 정도로 거의 倍가까이 가격이 올랐으면서도 加工業者는 入手難에 허덕인다.

日本의 PVC의 생산량은 1971년에 1,034,521 ton, 1972년에 1,070,000 ton이었다.

工業材料, 21(7), 1,6(1973)