

多黃化物系 合成고무에 對하여

金 駿 洙※

I. 序 言

有機多黃化物的 歷史는 꽤 오래된 것으로서 1886年 Meyer에 依해서 bis-2-chloroethylsulfide와 黃化알카리의 縮合 및 ethanediol의 나트륨鹽 二臭化에틸렌의 反應에 依해서 Polysulfide가 얻어졌다. 그 後 1927年에는 無機多黃化物和 2 halogen化 olefin의 反應物에 對한 美國特許가 發行되고 1929年 Thiokol Chemical社에 依해서 처음으로 商業的인 規模로 生産이 始作되었다. 당시 世界 各國에서도 무엇인가 天然고무와 代替할만한 合成고무를 製造하려고 많은 研究가 있었으나 大體로 主製品은 ethylene dichloride와 4黃化소다의 縮合物이었다. 美國의 Thiokol Chemical社에서는 이를 Thiokol A라는 商品名으로 市販한 것이 오늘날의 所謂 Thiokol고무의 始初이었으며 마찬가지로 獨逸에서는 I.G.社가 Verduren을 開發하였고 和蘭에서는 Carbo gum, 伊太利에서는 라스토푸렌, 벨기에서는 스타미클, 佛蘭西에서는 지오고미, 蘇聯에서는 Resinit와 Thiorubber 그리고 日本에서는 Opanol B, C란 이름으로 少量이지만 生産되어 왔다. 當初의 polysulfide고무는 加工性이나 物性이 모두 떨어지고 作業中에 刺戟性가스를 發生하며 加黃後에도 獨特한 냄새는 없어지지 않았으며 다른 合成고무처럼 發展하지 못하였으나 現在는 epoxy樹脂나 isocyanate樹脂와의 併用, 그리고 Rocket 燃料 등의 새로운 用途들이 發見되어 注目を 끌게 되었다.

그러나 各種 溶劑에 對한 抵抗性은 到底히 다른 合成고무나 天然고무가 미칠 수가 없으며 特히 耐油性, 耐老化性, 耐 ozone性 등이 우수하기 때문에 特殊한 용도에 使用되는 때가 많다. 그 後 有機 2 halogen化物로서 2 halogen化 mono olefin은 勿論 diolefin, ether, acetal類의 2 halogen化物을 單獨 또는 併用하여 無機多黃化物과의 反應研究를 한 結果 從來의 缺點은 比較

的 많이 改良되었다.

Polysulfide라고 하던 現在는 Thiokol을 指摘할 程度로 Thiokol社만이 polysulfide고무를 製造하고 있는 實情이다. 現在 製造되고 있는 polysulfide는 대개 아래와 같이 大別할 수 있다.

- 1) 고무狀 Polysulfide
- 2) 液狀 Polysulfide고무
- 3) Latex狀(물 分散性) Polysulfide

II. 고무狀 多黃化物系 合成고무

1. Polysulfide고무의 種類

고무狀 多黃化物系 合成고무는 그 種類가 여러가지 있으나 現在 主軸을 이루고 있는 것이 Thiokol이라 할 수 있으므로 여기에서는 Thiokol의 種類에 對하여 略述하고자 한다.

Thiokol A는 ethylene 4黃化物의 重合體($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}_4$)_n로서 黃의 含量이 높고 耐油性이나 耐溶劑性이 매우 좋은 反面에 物性, 加工性 또 加工成形中의 臭氣 gas의 發生等 여러 가지 缺點 때문에 單獨으로 使用하기가 곤란하므로 nitrile고무와 併用하는 경우가 많다.

Thiokol FA는 ethylene dichloride와 bis-2-Chloroethyl formal 50:50의 2黃化物 重合體로서 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}_2-$)_n 黃의 含量은 47%이며 耐油性은 물론 耐오존性이나 耐侯性도 우수하고 加工性도 改善되었다. 使用可能 溫度範圍도 -45°C 에서 $+121^\circ\text{C}$ 로 넓으며 이 FA가 開發되므로 A를 除外한 다른 Thiokol, 例컨대 B, C, F, 등은 廢止되어 耐油性호오스, 印刷 roll, 가스켓 등의 製造에는 거의 FA가 使用되고 있는 實情이다.

Thiokol ST는 bis-2-chloroethyl formal과 2%의 trichloro propane의 多黃化 重合體로서 그 黃化度는 2.25이고 黃의 含量은 37%이다. Thiokol A, FA는 모두

※ 國防科學研究所

耐壓縮永久 줄음성이 떨어지지만 ST는 2%의 crosslink를 가지고 있기 때문에 이 점이 특히 改良되어 -51°C까지 使用可能하다. 分子構造도 A나 FA와는 전혀 달라서 -SH 末端基를 가지고 있으며 따라서 加黃機構도 다르다. 耐油性은 FA보다 多少 떨어지고 또 貯藏安定성이 좋지 않은 것이 缺點이다.

고무狀 重合體로서는 現在 위의 3種이 大體로 使用되고 있으나 지난 날에는 여러 가지가 開發되었었다. Thiokol B는 bis-2-chloroethylether과 4黃化소다의 反應物로서 黃의 含量이 64%, 특히 mustard gas에 對한 抵抗이 강한 特徵을 가지고 있었으나 그 收量, 物性 등이 좋지 않았기 때문에 즉시 폐지되고 말았다. 이 Thiokol B를 trichloro ethane에 分散 溶解시킨 것이

Thiokol C로서 主로 고무塗布用 고무시멘트로 利用되었었다. 그리고 Thiokol D는 Thiokol B가 4黃化物임에 比하여 二黃化物이고 黃의 含量은 47%로서 그 物性은 B보다 多少 改良되었으나 特記할만한 利點이 없어서 이 역시 폐지되었었다. Thiokol F는 bis-2-chloroethylether과 ethylene dichloride의 混合物를 原料로 한 2黃化物로서 黃의 含有量은 55%이다. ethylene chloride를 併用하므로서 原料 cost가 低下하고 또 反應할 때에 thioxane의 副產物이 적고 냄새도 弱하며 耐油性도 좋기 때문에 Thiokol B나 D대신에 Thiokol F가 使用되었었다. F를 미리 可塑化하여 使用하기 쉽도록 한 것이 DX이다. Thiokol N은 ethylene dichloride와 propylene dichloride의 混合物를 原料로 한 黃化物이다. 當時 이

表 1. 各種 多黃化物系 合成고무의 比較

項 目	A	R	D	DX	F	FA	N	ST	PR-1
Ethylene dichloride	○			○	○	○	○		○
Propylene dichloride							○		
bis-2-chloroethyl ether		○	○	○	○				
bis-2-chloroethyl formal						○		○	○
架 橋 劑								○	○
黃 化 度	4	4	2	2	2	2	2	2.2	1.9
黃 의 含 量 (%)	84	64	47	55	55	47	50	37	50

※ 고무體는 現在 生産되고 있는 것.

表 2. 고무狀 多黃化物系 合成고무의 性質

性 狀		形	Thiokol A	Thiokol FA	Thiokol ST	
性 狀	外觀	明褐色 固體	明褐色 固體	暗褐色 固體		
	比重	1.60	1.34	1.25		
	含有水分	0.5%	0.5%	0.5%		
	黃數	4	2~1.8	2.2~2.25		
性 質	安定性	E	E	G		
	引張強度(kg/cm ²)	76	85	88		
	伸張率(%)	190	380	310		
	硬 度 (Shore A)	78	78	70		
	耐溶劑性	有機溶劑	E	F	F	
		芳香族油	E	F	F	
		稀酸 및 알카리	E	F	F	
	耐 久 性	耐오존, 酸素老化性	E	F	F	
		應力緩和性	P	P	F	
		低溫時의 可撓性	-12°C	-44°C	-54°C	
使用可能溫度範圍		-18~66°C	-46~120°C	-51~120°C		
加工性	F	G	G			

註: E: 優秀, G: 良好, F: 普通, P: 不良.

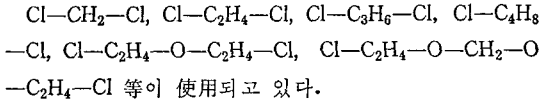
N을 自動車타이어의 recaping에 利用하려는 研究를 한 적도 있었다. Thiokol PR-1은 ST와 마찬가지로 壓縮永久 줄음성을 重點的으로 改良한 것으로서 bis-2-chloroethyl formal과 ethylene dichloride를 原料로 하고 crosslink劑로 trichloropropane을 加한 重合體이다 그 黃化도는 1.9이고 末端은 SH基로 되어 있다. ST보다도 耐油性은 좋으나 耐寒성이 떨어진다. 이상이 Thiokol의 開發段階에 製造된 重合體들인바 現在는 表1에서 보는 바와 같이 거의 生産되지 않고 있으며 現在 生産되고 있는 고무狀 Polysulfide 고무의 性質은 表2와 같다.

2. Polysulfide 고무의 製造

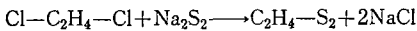
Polysulfide 고무가 처음으로 工業化된 것은 1931年으로서 J.G. Patrick의 特許를 근거로 하여 Thiokol Chemical社에서 二鹽化 ethane과 四黃화나트륨을 反應시켜서 만들고 Thiokol A라는 商品名으로 市販하였다. 그 後 獨逸, 英國, 蘇聯, 日本 等에서도 耐油性, 耐corona性 고무로서 製造되었으나 物理的 性質이 좋지 않고 惡臭 때문에 使用할 수 없게 되었다.

그러나 여러 가지로 研究 發展시킨 結果 그러한 缺點도 차츰 改良되고 여러 가지 type이 나오게 되었으며 製法 역시 여러 가지가 있다.

고무狀 重合體의 製法은 有機 2 halogen 化合物 化合物과 無機多黃化알카리를 反應시키는 것으로서 有機 dihalide 로는 여러 가지가 있는데 예를 들면 methylene, ethylene, propylene, butylene 의 2 halogen 化合物, diolefin 의 2 halogen 化合物, aromatic 2 halogen 化合物, 比較의 高分子量의 ether, formal, acetal 類의 2 halgen 化合物이 單獨 또는 混合되어 使用되고 있으나 現在는 主로



多黃化알카리로서는 一般의 소-나다가 使用된다. Na_2S , Na_2S_2 , Na_2S_3 , Na_2S_4 등으로서 苛性소다에 計算量의 黃을 反應시키면 希圖하는 黃化度의 多黃化소다를 얻을 수 있다.



加黃고무의 引張應力, 伸張率 등을 調整하기 위하여 架橋劑로서 少量의 3 halogen 化合物 (trichloropropane)을

加하는 일이 있다.

고무狀 重合體의 製法에 對한 一例를 들면 4.8mol 의 多黃化소다溶液(希圖하는 黃化度)를 加熱하고 교반하면서 分散劑(Nekal BX)의 5% 溶液 20ml 와 17ml 의 50% 苛性소다 溶液을 加한다. 다시 鹽化마그네슘의 25% 溶液 117ml 를 加한다. 93°C 까지 加熱하여 攪拌하면서 93°C 에서 加熱을 中斷하고 4mol 의 2 halogen 化合物을 1時間에 걸쳐 서서히 加한 다음 93°C 로 1時間 加熱하여 反應을 完結시킨다. 重合物은 沈殿이 생기므로 傾瀉法으로 數回 洗淨하면 水分散狀의 重合體가 얻어진다. 이렇게 얻은 고무狀 重合體中의 黃化度는 重合體의 物性에 크게 影響을 미친다. 黃의 含有量이 많으면 重合體는 柔軟한 彈性體가 된다. methylene 2 黃化物, ethylene 2 黃化物은 플라스틱 모양의 物質이고, thylene 4 黃化物은 加工性이 좋은 고무狀이 된다.

고무狀의 polysulfide 고무로서 現在까지 市販되었던 것들의 製法 및 商品名을 보면 다음 表 3 과 같다.

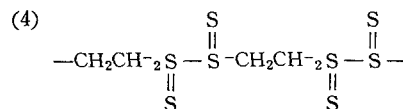
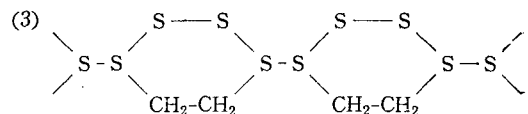
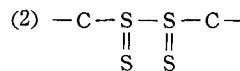
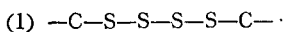
表 3. 多黃化物系 合成고무의 製法 및 商品

組 成	製 法	商 品 名
$(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}_4-)_n$	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 과 4 黃化알카리를 反應시킴	Thiokol A(美) Resinit(蘇) Ethanic(벨기) Hitakol(日) (日)
$(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}_2-)_n$	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ 와 2 黃化알카리를 反應시킴 또는 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 의 酸化	Thiokol B(美) Perduren G(獨) 그리스이트(日)
$(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}_4-)_n$	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 과 4 黃化알카리를 反應시킴	Thiokol(美)
$(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}_4-)_n$	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 과 4 黃化알카리를 反應시킴	Perduren H(獨)
$(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}_x-)_n$	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 과 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 의 混合物을 多黃化알카리와 反應시킴	Thiokol F(美)
$(-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{S}_x-)_n$	Glycelol- α , γ -dichlorohydrine 과 多黃化알카리를 反應시킴	Vulcaplas(英)
$(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{S}_2-)_n$	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 와 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 과 2 黃化알카리를 反應시킴	Thiokol FA(美)
$(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{S}_2-)_n$	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 과 2 黃化알카리를 反應시킴	Thiokol ST(美)
$(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{S}_2-)_n$	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 과 3 黃化物을 2 黃化알카리와 反應시킴	Thiokol PR-I(美)*

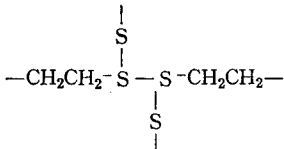
* 末端에 -SH 基가 있으며 架橋結合을 包含.

3. Polysulfide 고무의 分子構造

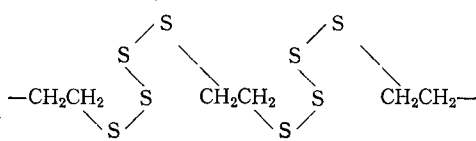
고무狀重合體로서 二黃化物일 따는 2 原子의 黃이 直鎖中에 結合되어 있다는 것이 確實하기 때문에 特別한 問題가 없으나 이것이 四黃化物인 것에 對해서는 과거 많은 사람들이 X線回折, 紫外線吸收 spectrum, 分子屈折 其他 雙極子能率의 測定으로 여러 가지의 分子構造를 推論하여 왔다. 여기에서 分子構造를 간단히 圖示하면 다음과 같다.



(5)

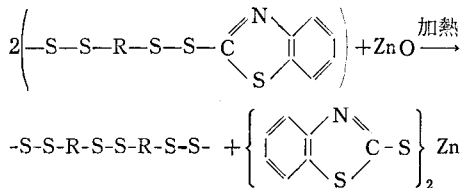


(6)



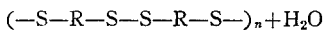
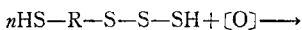
4. Polysulfide 고무의 加黃機構

Thiokol A 나 FA 의 加黃機構는 다른 고무와는全然 다르다. 먼저 DM 에 依해서 嚼解된 고무 即 고무와 DM 의 化合物에서 DM 을 빼어내어 고무를 原形으로 복귀시키는 것이 A 나 FA 의 加黃이다. 加黃劑로서는 亞鉛華, 酸化鉛, 酸化카드미움 등 金屬酸化물이 使用되지만 여러 가지 點으로 미루어 亞鉛華가 가장 一般的이다.



일반적으로 100phr 의 Thiokol A 와 FA 에 對하여 亞鉛華 10phr 이 適量이며 그 以上 使用했을 때는 過剩分은 充塡劑로 作用하고 加黃速度에는 關係가 없다. Press 加黃에서는 145°C 에서 45 분이 가장 適合하다.

Thiokol ST 는 A 와 FA 와는 分子構造 特히 末端基가 달라서 SH 로 되어 있다. 따라서 加黃도 이 SH 基를 酸化하므로서 -S-S-의 長鎖結合이 된다.



加黃劑로서는 金屬酸化물, 金屬過酸化물, 有機過酸化物, quinoide 등을 들 수 있으나. 어느 것이나 一長一短이 있고 實用하는데 있어서는 加黃條件은 勿論 壓縮永久줄음性, 貯藏安定性, 耐熱性 其他 物性 등의 點에서 다음과 같은 加黃劑가 一般的이다.

(1) GMF 1.5phr + ZnO 0.5phr + 스테아르酸 0.5~0.0 phr (加黃 : 141°C × 30min.)

(2) ZnO 6phr + 스테아르酸 1.0phr (加黃 : 155°C × 30min.)

(3) 크롬酸亞鉛 10phr + GMF 1.0phr + 스테아르酸 1.3 phr (加黃 : 148°C × 30min.)

이들 加黃 system 에 依한 加黃고무의 物性들은 表 4 에서 보는 바와 같으나 特히 壓縮永久줄음性에 미치는

영향이 크다.

表 4. Thiokol ST 의 代表的 配合

項 目	GMF/ ZnO	GMF/크 롬酸亞鉛	ZnO ₂
Thiokol ST	100	100	100
SRF Carbon	60	60	60
스 테 아 르 酸	3	1	1
GMF	1.5	1	—
亞 鉛 華	1.5	—	—
크 롬 酸 亞 鉛	—	10	—
過 酸 化 亞 鉛	—	—	6
引張强度(kg/cm ²)	85.6	87.5	85.6
200%引張應力(kg/cm ²)	62.5	66.0	66.0
伸 張 率(%)	260	270	270
硬 度	69	70	70

(1) 의 加黃 system 에서는 set 가 45% 이지만 試料를 100°C 에서 24 時間 加熱後에는 39% 로 減少한다. 또 (2) 의 加黃劑에서는 老化前 45% 의 set 가 老化後에도 42% 로서 그 差異는 僅少하며 (3) 의 加黃法에서는 se 가 가장 적어서 148°C 에서 30 分間 加黃하여 老化前 35%, 老化後에는 21% 로 減少한다.

5. Polysulfide 고무의 加工方法

Thiokol A 나 Thiokol FA 를 open roll 에서 混練할 때에는 roll 의 溫度를 55°C 程度로 유지하고 間隔을 좁혀서 薄通하고 促進劑 DM 과 DPG 를 嚼解劑로서 加한다. 數回 薄通하여 充分히 軟化한 다음 roll 에 감는다. 萬若 0.4phr 以上の 嚼解劑를 配合할 必要가 있을 때에는 처음에 0.4phr 을 加하고 나머지는 roll 作業의 後半에 配合劑의 全量을 加한 다음 追加하는 것이 좋다. 고무를 roll 에 감아 붙인 다음에는 一般的인 合成고무와 마찬가지로 混練하면 된다. roll 作業中 batch 가 뒤 roll 에 窯着하는 경우가 있으나 그대로 作業을 해도 支障은 없다. Thiokol FA 를 banbury mixer 에서 混練하는 일은 比較的 적지만 必要할 때에는

(1) Thiokol FA 를 banbury mixer 에 投入하고 1 分間 素練한다.

(2) DM 이나 DPG 를 嚼解劑로서 加하고 2 分間 混練한다. 이때 嚼解劑를 masterbatch 로 하여 加하면 分散이 빠르고 効果的이다.

(3) Carbon black 其他 充塡劑의 1/2(亞鉛華 除外)을 加하고 4~5 分後 남은 充塡劑와 亞鉛華를 加하여 2~3 分後에 끝마친다. 溫度가 너무 높아졌다고 여겨질 때에는 亞鉛華는 꺼낸 다음 roll 에서 加하는 것이 좋다.

Thiokol FA 나 Thiokol A 를 押出成形하는 일은 比

較的 많다. 勿論 一般的인 고무의 押出과 마찬가지로 操作하면 되지만

(1) 押出機는 될 수 있는대로 大形을 使用하여 內壓을 높게 한다. 또 胴體와 screw의 간격이 적은 것이 內壓이 強하고 結果가 좋다.

(2) 押出溫度는 約 40~50°C로서 head도 같은 溫度를 유지하고 die는 多少 높게 한다.

(3) Thiokol FA의 配合物을 warming up 할 때 過度한 混練이 안되도록 注意한다.

(4) 押出機에 配合物을 供給할 때 될 수 있는대로 잘게 잘라서 均一하게 加한다. 한꺼번에 많이 加하거나 또 空間이 있어 內壓이 變化하면 均一한 押出을 바라기 어렵다.

Calender 操作에서는 roll溫度가 낮은 便이 좋다. top roll이 43°C 程度, 가운데 roll이 40°C 以下, roll의 回轉比는 3本이 같도록 하고 Calender 하는 1mm의 두께는 約 1mm 以下로 하여 供給하는 配合物은 充分히 warming up 하는 것이 바람직하다.

Thiokol FA 配合物의 푸레스加黃은 148°C에서 40分程度가 適當하지만 加黃을 빨리 하기 위하여는 溫度를 더 올리면 된다. 加黃할 때 가스의 發生은 A보다 比較的 적지만 金型으로부터 製品을 꺼낼 때에는 金型을 冷却시킨 다음 꺼내는 것이 製品에 凹凸도 없고 또 內部에 氣泡가 發生하는 것을 防止할 수가 있다. 離形劑로서는 실리콘용액을 使用하는 것보다 스테아르酸亞鉛의 粉末을 表面에 가볍게 뿌리는 것이 效果의이다. 金型에 넣는 配合物도 mold보다는 적으면서 두꺼운 것을 넣고 壓搾하는 것이 좋다. 加黃이 끝난 成形品을 金型을 冷却시킨 다음 꺼내는 것은 能率이 매우 떨어지

기 때문에 고무配合物을 미리 open steam(3.5kg/cm² 壓에서 40~50分)에서 加黃한 다음 金型에 넣고 145°C에서 3分程度 푸레스하는 方法도 있다.

Thiokol ST의 加工은 Thiokol A나 Thiokol FA에 比해서 兪등하게 容易하다.

(1) 40~50°C의 roll溫度에서 混練한다.

(2) 可塑劑로서 LP-3을 使用할 때에는 配合劑를 添加하기 前에 Thiokol ST와 LP-3을 잘 混練한다.

(3) 加黃劑 以外의 配合劑를 加하고 맨 끝으로 加黃劑를 加한다.

Thiokol ST는 GMF와 亞鉛華를 併用하면 加黃이 빨라진다. 불과 數分 사이에 引張強度는 pick에 達지만 壓縮永久縮음성을 좋도록 하기 위하여는 低溫으로 長時間 加黃하는 것이 좋으며 加黃物을 100°C에서 16~24時間 air oven에 넣어 두므로써 壓縮永久縮음성을 改良할 수가 있다.

6. Polysulfide 고무의 補強劑 充填劑

Thiokol A, Thiokol FA, Thiokol ST 모두 純고무 加黃物은 物性이 좋지 않으므로 補強劑가 必要하다. 補強劑로서는 carbon black이 가장 좋으며 MT, SRF, GPF, FEF 등이 一般的으로 使用된다. Thiokol FA의 基礎配合에 SRF black을 0~100phr 添加했을 때 引張強度는 60~80phr일 때가 pick가 되고 伸張率은 20~40phr일 때가 가장 크다. 勿論 硬도는 配合量에 比例하여 높아진다. Carbon black의 type에 따른 補強效果를 보면 그림 1과 같으며 oil furnace black은 gas furnace black에 比해서 引張強度가 比較的 높다.

表 5. Carbon black의 補強效果

Carbon black SRF	引張強度 (kg/cm ²)	伸張率 (%)	硬 度
0	11.0	450	40
10	21.0	550	45
20	43.0	700	49
40	71.0	600	58
60	86.0	380	68
80	86.0	230	78
100	79.0	210	82

Thiokol FA	100
亞鉛華	10
스테아르酸	0.5
DM	0.3
DPG	0.1
Carbon black	變量

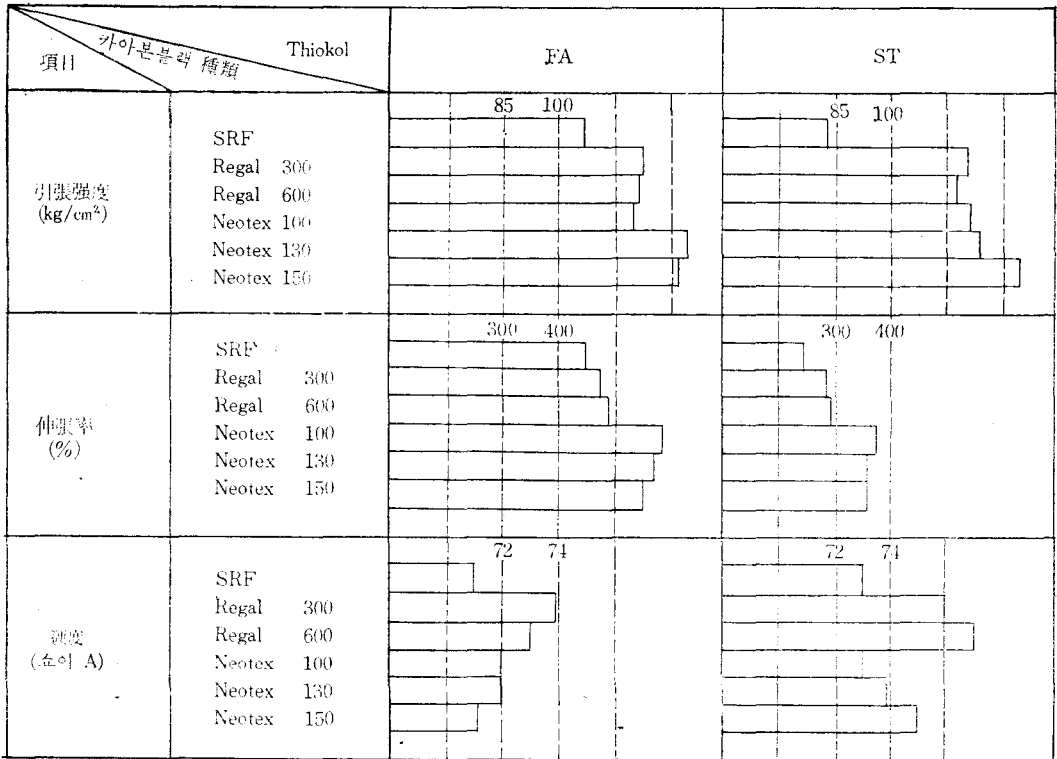


그림 1. 各種 Carbon black 의 補強性 比較(60phr)

<TOPICS>

促進劑의 EPDM 에의 graft 化에 의한 EPDM 과 dil ne Rubber 의 共存加黃

EPDM 과 diene Rubber 와의 blend 는 diene 의 高不飽和性으로 因하여 共加黃하기 어려우나 EPDM 에 促進劑를 graft 시켜 共加黃하는 方法을 開發하였다. EPDM 의 benzene 溶液을 4,4'-디티오비스몰후오린, 또는 메카프트벤조디아졸(MBT)와 反應시키면 變性 EPDM 이 얻어진다. MBT 의 EPDM 에의 graft 化는 第3 Buty 次 亞鹽素酸鹽, 또는 他의 하로겐 供與體의 存在로서 하면 좋고 第3 成分의 性質에 關係없이 各種의 EPDM 고무에 利用된다. 天然고무, 各種의 diene Rubber 와 變性 EPDM 고무와의 共加黃機構를 提案하였다.

Rubber Chem. Technol., 47 88 (1974)

天然고무라텍스의 利用——合板用接着劑로서의 樹脂 blend

合板用 接着劑로서는 유리아홀트알데히드(UF)나 페놀홀트알데히드(PF)가 使用되고 있지만 이들 樹脂의 一部를 天然고무(NR)라텍스로 置換하여 NR Latex 와 UF 樹脂 blend, NR Latex 와 PF 樹脂 blend 를 接着劑로 利用하는 豫備研究를 行하였다 홀트알데히드를 NR Latex 의 安定劑로서 利用하던 UF 樹脂, PF 樹脂를 NR Latex 에 加하여도 凝固하지 않고 UF 樹脂의 重合에 必要한 酸性의 pH 를 供與한다. 차이나그레, 小麥粉 및 이들 混合物은 伸張劑로서 利用되고 最低의 合板의 接着強度規格에 合格하기에는 接着劑의 固形分은 55% 必要함을 알 수 있었다 이 blend 를 使用하면 濕氣, 水, 騰水에 강한 合板을 만들 수 있다.

—Rubber Industry., 8, 74(1974)—

引張應力은 Thiokol FA 에 Neotex 를 配合 하였을 때 36~43kg/cm² 인데 比하여 Regal, SRF 를 配合 하였을 때에는 어느것이나 50~57 kg/cm² 로서 높다.

Thiokol ST 에 對해서도 大體로 같은 경향을 나타낸다. 引裂抵抗은 Thiokol FA 에 60~80 phr 의 oil furnace black 을 配合하였을때 29~36 kg/cm 에 達한다. mooney 粘度는 oil furnace black 을 80 phr 配合 하였을 때는 200 을 넘어서 作業性이 나빠진다. 따라서 미리 嚼解劑 또는 可塑劑를 多少 増量할 必要가 있다.

白色 補強劑로서는 別로 決定的인 것이 없고 含水알루미늄, 酸化티타늄, 亞鉛華, Lithopone 등이 약간의 補強效果를 나타낼 程度이고 hard clay 는 酸性이기 때문에 使用이 不可能하다. Thiokol A 나 Thiokol FA 일때 配合物의 粘着性이 적고 成形作業이 곤란할 때가 있으므로 粘着附與劑로서 쿠마론樹脂 10 phr 程度와 可塑劑로서 少量의 aromatic oil 을 使用할 수 있다. 押出이나 calendering 性的 改良을 위하여는 黑사부가 좋다. Thiokol ST 는 前述한 바와 같이 適當한 mooney 粘度로 調整되어 있으므로 可塑劑를 添加할 必要가 없으나 3~5phr 의 LP-3 을 添加해도 좋다.

7. Polysulfide 고무의 性質 및 用途.

Polysulfide 고무의 最大 長點은 耐油性으로서 各種 耐油性 工業用品 製造에 使用되는 일이 많다.

Thiokol A 와 같이 黃의 含有量이 많은 고무는 特別히 耐油性이 좋고 表 6에서 보는 바와 같이 1年間의 溶劑浸漬試驗에서도 相當히 良好한 結果를 나타내고 있다.

表 6. 溶劑浸漬試驗

溶劑	膨潤率 (%)	狀 態
Motor Gasoline	1.0	良
80 : 20 Gasoline: Benzol(容量)	3.0	良
50 : 50 Gasoline: Benzol(容量)	6.3	良
Benzol	25.0	形은 崩壞 안됨
燈 油	0.8	良
SAE No.30 Motor Oil	0.5	良
No.4 燃料油	3.5	良
Drip oil(滴下油)	13.8	良
亞麻仁油(粗)	1.3	表面硬被化
Aceton	2.5	良
Methyl alcohol	1.3	良
綿 實 油	0.0	良
匹塩化炭素	8.8	良
二塩化 ethane	崩壞	—

6.35×4.23×101.6mm 試驗片 (ThioRol A)을 室溫에서 1年間 浸漬하여 길이의 增加에 따른 膨潤率(%)을 算出한 것.

그러나 物理的性質은 Thiokol FA 나 Thiokol ST 에 比하여 떨어진다. 表 7은 各種 Polysulfide 고무의 配合과 物理的性質을 나타낸 것이다.

Thiokol A 단독으로는 物理的性質이 別로 좋지 않기 때문에 Hycar OR-15와 같은 NBR 을 조금씩 加하여 使用하는 일이 많다. 그 一例를 들면 表 8과 같다.

表 7. 各種 Thiokol 의 配合 및 性質

項目	Thiokol A	Thiokol B	Thiokol D	Thiokol ST
Thiokol	100	100	100	100
SRF black	—	60	60	60
MPC black	25	—	—	—
스테아르 酸	0.5	0.5	0.5	0.5
亞 鉛 華	10	10	10	—
過 酸 化 鉛	—	—	—	1.5
DM	—	—	0.3	—
DPG	—	—	0.1	—
T.T	0.25	0.25	—	—
加黃時間(min)/溫度(°C)	50/142	30/142	50/147	30/142
100% Modulus (kg/cm ²)	27.8	41.4	36.2	37.9
300% Modulus (kg/cm ²)	52.4	83.3	79.8	—
引張強度 (kg/cm ²)	55.5	127.9	83.3	81.5
伸張率 (%)	350	320	300	190
硬 度(쇼아 A)	73	77	76	73

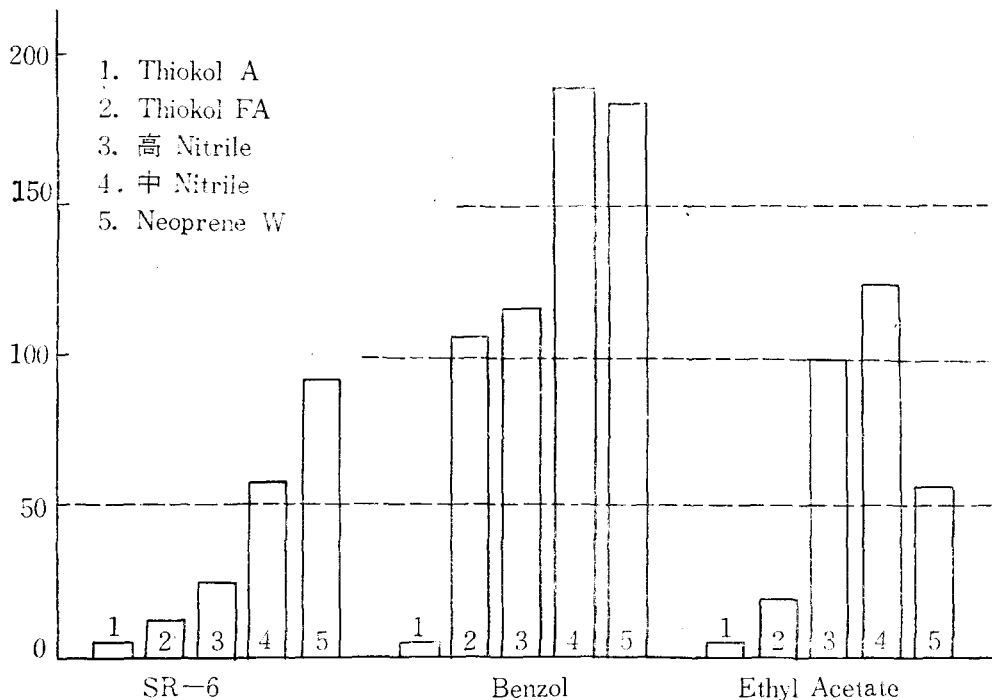
表 8. Thiokol A 와 Hycar-OR 의 Blend

項 目	1	2	3
Thiokol A	100	100	100
Hycar OR-15	10	15	20
酸 化 亞 鉛	10	10	10
SRF black	30	30	30
스테아르 酸	0.5	0.5	0.5
加黃促進劑 DM	0.4	0.4	0.4
“ DPG	0.15	0.15	0.15
加黃條件 (press 加黃)	144.4°C × 45分	144.4°C × 45分	144.4°C × 45分
100% Modulus (kg/cm ²)	50.3	52.4	56.6
引張強度 (kg/cm ²)	59.0	63.9	76.3
伸 張 率 (%)	200	210	190
硬 度 (Shore A)	80	80	78

耐 油 性	Benzol	18	27	38
	四塩化炭素	7	14	20
	Methyl ethyl keton	12	21	34

* 26.7°C 에서 1個月間 浸漬後의 膨潤 %

NBR 이 많아질수록 物理的 性質은 向上하는 것을 볼 수 있으나 耐油性은 低下하고 있다는 것을 알 수 있다.



그 가운데 에서도 膨潤率이 가장 높은 것은 benzol로 나타나 있으며 中니트릴고무와 Neoprene W는 200% 가까이 膨潤하는데에 比해서 Thiokol A는 거의 0%이고 Thiokol AF는 約 100%로 나타나고 있다.

Thiokol FA와 Thiokol ST는 物理的 性質도 많이 改良되었으며 加工도 比較的 하기 쉽도록 되어 있고 이들 Thiokol FA와 Thiokol ST는 -30~150°C의 溫度 範圍에서 使用 할 수가 있다.

앞에서도 簡單히 記述하였거니와 Polysulfide 고무의 充填劑 로서는 carbon black이 우수하며 適合하게 配合한 製品의 引張強度를 比較하면 다음과 같다.

perbunan	250~300 kg/cm ²
perduren L	100~140 kg/cm ²
perduren H	70~90 kg/cm ²

그림 2는 Thiokol A, Thiokol FA 등과 高니트릴고무, 中니트릴고무 및 Neoprene W와의 耐溶劑性を 比較한 data이다. 溶劑로서는 SR-6(di-isobutylene) benzol ethyl acetate의 3種을 使用하여 室溫에서 48時間浸漬하고 그 容積變化率을 퍼센트로 나타낸 것이다.

perduren G 50~60 kg/cm²

또 ThioRol FA에 carbone black을 變量으로하여 配合하였을 때의 物理的 性質의 變化를 보면 다음 表 9 및 그림 3과 같다.

다음에서 보는 表 10은 Thiokol FA를 base로 하여 20 phr의 Neoprene W를 混用한 耐油性 roll의 配合例와 그 物理的 性質이다. 硬度는 30에서 60사이를 SRF black과 可塑劑의 增減으로 調整한 것이다.

다음 表 11은 耐油性 호오스의 配合例와 그 物理的 性質을 나타낸 것이다. 이 配合에서는 Neoprene을 master batch로 하여 Thiokol FA에 混用한 것이다.

다음 表 11은 耐油性 호오스의 配合例와 그 物理的 性質을 나타낸 것이다. 이 配合에서는 Neoprene을 master batch로 하여 Thiokol FA에 混用한 것이다.

表 9. Thiokol FA 에 미치는 Carbon black 의 影響

Carbon black/100部 Thiokol FA	引張強度 (kg/cm ²)	300% Modulus (kg/cm ²)	伸張率(%)	永久歪(%)	硬度(shore A)
0	11.6	11.6	310	4	41
10	20.4	29.2	430	5	48
20	25.7	46.8	520	8	52
40	51.3	84.4	570	19	63
60	78.3	88.9	420	14	71
80	—	96.7	250	6	80

加黃條件: 149°C × 40min.

Thiokol FA	100
SRF black	0~80
스테아르酸	0.5
D.P.G	0.1
Altax	0.3
ZnO	10

表 10. Thiokol FA 의 耐油性 Roll 配合

項 目	硬 度				
	30	35	40	50	60
Master batch*	120	120	120	120	120
Neoprene W	20	20	20	20	20
Magnesia	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
NA-22	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
亞鉛華	10	10	10	10	10
스테아르酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
SRF black	35	40	45	50	65
P-25 Coumarone	10	10	10	10	10
軟化劑(aromatic)	35	30	20	—	—
引張強度 (kg/cm ²)	32.1	33.6	45.0	68.5	69.0
伸張率 (%)	530	430	410	290	230
200%Modulus (kg/cm ²)	10.7	12.8	22.1	43.5	56.4

* Masterbatch: Thiokol FA	100
促進劑 DM	0.35
“ DPG	0.1
黑사부	20

表 11. Thiokol FA 의 耐油性 호오스 配合

項 目	1
Thiokol FA	100
亞鉛華	10
SRF black	60
스테아르酸	0.5
促進劑 DM	0.4
“ DPG	0.1
“ NA-22	0.1
Neoprene master batch*	29.0

引張強度 (kg/cm ²)	99
伸張率 (%)	300
硬 度 (shore A)	74

* Master batch: Neoprene W 100

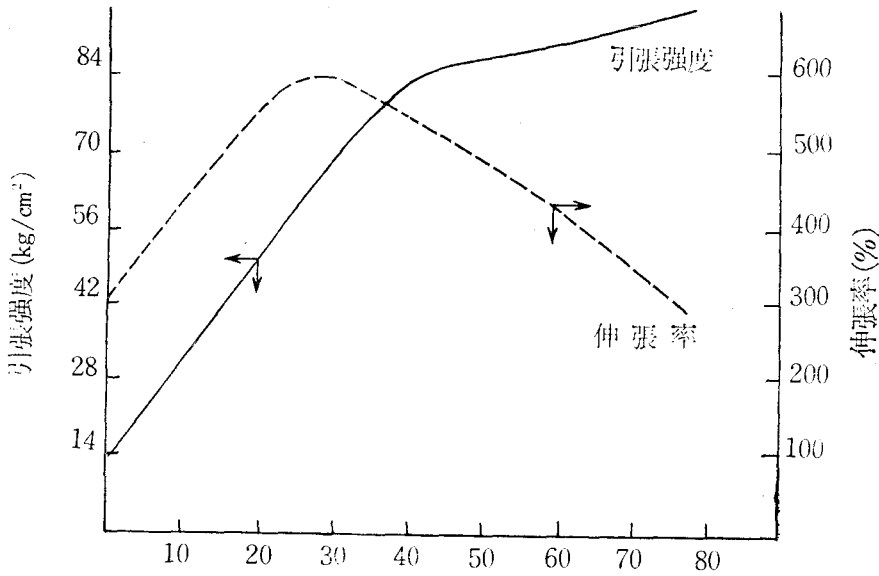
Magnesia	4
SRF black	55
스테아르酸	0.5
亞鉛華	5.5

Polysulfide 고무는 無機藥品에 對하여는 天然고무보다 抵抗性이 떨어지며 濃度가 짙은 酸 特別히 黃酸이나 窒酸에는 分解되기 쉽다. 그러나 鹽酸에 對하여는 比較的 安定하다. 그리고 알카리에 對하여도 天然고무보다는 떨어지고 있으나 弱알카리에는 比較的 安定하다.

耐老化性은 二重結合을 含有하고 있지 않은 탓인지 매우 좋으며 ozone 이나 日光에 對해서도 抵抗性의 大端히 크기 때문에 屋外에서 數年間 放置하거나 酸性 또는 알카리성의 흡 속에 放置하여도 物理的 性質은 거의 變化하지 않는다.

또 水分의 吸收가 적어서 天然고무의 約 1/5 程度이다. 電氣的 諸性質은 天然고무와 큰 差異가 없으며 體積抵抗이 $4 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{12}$ ohm-cm, 表面抵抗이 $1 \times 10^{13} \sim 2 \times 10^{13}$ ohm 으로서 1kc 에 있어서의 誘電率은 6~8 이기 때문에 電氣材料의 部品으로서도 利用되고 있다.

Sager 는 polysulfide 고무의 가스透過率을 測定하였는데 1atm 의 水素에 對한 透過量은 天然고무의 約 1/30 (透過率: Thiokol A 4.5~8.8, 天然고무208~250)로서 해리움은 水素보다 透過하기 어렵다는 것을 밝혔다.



Carbon部 / Thiokol FA 100部

그림이 3. Carbon black이 Thiokol FA에 미치는影響

表 12. Thiokol F의 水素의 透過度

溫度 (°C)	透過度(cc/cm/cm ² /min) × 10 ⁶
14	1.14
25	1.92
34	2.97
42	3.98

Thiokol F의 여러 가지 溫度에 있어서의 水素의 透過度는 表 12와 같으며 溫度에 上昇에 따라서 指數的으로 增加한다.

以上에서 記述한 바와 같은 性質들 때문에 polysulfid 고무는 特殊한 用途에 使用되는 일이 많다. 例를 들면 연료호오스, 耐油호오스, 연료탱크의 라이닝, 印刷로우루, Gasket, Packing, Diaphragm, 塗料噴霧호오스 其他 耐油性을 必要로 하는 工業用品이 製造되고 있다. 特히 Thiokol ST는 gas meter의 Diaphragm으로서 重 要한 역할을 가지고 있다. Thiokol ST의 配合物을 alender에서 布地에 얇게 coating한 다음 press加黃으로서 一定한 形으로 만들어 낸다.

또 金屬, 유리, 木材等과의 接着性이 좋기 때문에 封緘劑로서도 使用되는 일이 있다.

Ⅲ. Latex 狀 多黃化物系 合成고무

Latex 狀 重合體가 開發된 것은 1940년에 高 eotanc 價

의 航空가솔린을 貯藏하는 콘크리트탱크의 內面을 coating하는데 使用하는 것이 主目的이었다. 그러기 위하여 많은 Latex 狀 重合體가 開發되었으나 그 中에서도 MX, WD-2, WD-6은 現在도 生産되고 있다. MX가 1942년에 最初로 市販된 重合體이었고 MF, WD-2가 그 뒤를 이었다. WD-6은 1952년에 開發되었고 이어서 WD-7, WD-5의 順序로 되어 있다. MX, MF, WD-2는 重合度가 높고 軟化劑를 使用하지 않으면 均一한 塗布皮膜이 되지 않는다. WD-6, WD-5, WD-7은 軟化劑가 없이도 均一한 皮膜을 形成하며 鹽化 vinyl, 鹽化 vinylidene 등의 Latex와 混用하므로써 한층 더 均一한 柔軟性을 가진 塗膜을 形成하며 또 耐溶劑性도 改良한다. 다음 表 13은 Latex 狀 Thiokol의 種類를 나타낸 것이다.

表 13. Latex 狀 Thiokol의 種類

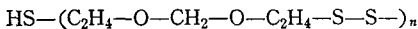
項目 \ 種類	MX	MF	WD-2	WD-5	WD-6	WD-7
比 重	1.4	1.35	1.3	1.4	1.4	1.3
粒子徑 (μ)	2~5	2~5	8~15	2~5	2~5	8~15
耐寒性 (°C)	-29	-40	-51	-29	-29	-51
軟 性 劑	要	要	要	不要	不要	不要
Dih	ED	ED	DDF	ED	ED	DDF
耐 藥 品 性	E	VG	G	G	VG	G
黃의含量 (%)	68	60	40	65	67	40

ED: Ethylene dichloride, DDF: Dicyclodiethyl formal.
E: 優, VG: 良, G: .

IV. 液狀 多黃化物系 合成 고무

液狀 Polysulfide 고무가 처음으로 紹介된 것은 1943 年이었다. 이 重合體 LP-2는 平均分子量이 4,000 으로서 常溫에서 加黃할 수 있으며 耐油性이 우수하였기 때문에 재빨리 航空機의 燃料탱크의 Seal 劑로서 採用 되었다. LP-3은 처음에는 Thiokol ST의 可塑劑로서 開發되었으며 現在는 오히려 epoxy 樹脂의 變性劑로서의 用途가 더 많다. LP-32는 1949 年에, 또 LP-33은 1950 年에 Rocket의 固體燃料用 binder로서 開發된 것이다. 그外 LP-8은 1951 年에, LP-31은 1956 年에, LP-205와 LP-370은 1957 年, LP-12는 가장 최근인 1963 年에 各各 開發되었다.

液狀 重合體는 그 末端基로서 많은 Group을 생각할 수 있다. 例컨대 mercaptan, hydroxy, halogen, amine, polyamine, amide 등이 있으나 일반적으로 가장 活性度가 높은 mercaptan 末端基를 가지고 있으며 다음과 같은 分子式으로 되어 있다.



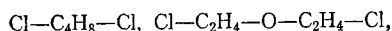
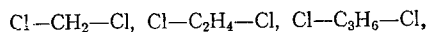
液狀 重合體는 重合度 crosslink의 量에 따라 다음 表 14와 같이 現在 8가지 種類가 製造되고 있다.

表 14. 液狀 고무의 種類와 그 物性

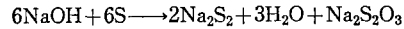
種類	物性	平均粘 度(P)	平均分 子 量	架橋劑 (%)	Merca- ptan (%)	低溫屈 曲(%)	比 重
LP- 31		1,100	8,000	0.5	1.1	-53.5	1.29
LP- 2		400	4,000	2.0	1.75	-53.5	1.29
LP- 32		400	4,000	0.5	1.75	-53.5	1.29
LP- 12		400	4,000	0.1	1.75	-53.5	1.29
LP- 3		9.5	1,000	2.0	6.6	-53.5	1.29
LP- 33		15.3	1,000	0.5	6.6	-53.5	1.27
LP-205		15.3	1,200	2.0	4.5	-70	1.13
LP-370		15.3	1,200	2.0	6.0	-70	1.11

1. 液狀 重合體의 製造

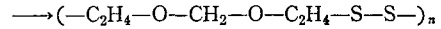
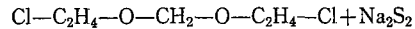
前述한 고무狀 polysulfide 때와 마찬가지로 各種 有機 halogen 化合物과 多黃화소다를 反應시키면 되지만 現在는 아래와 같은 halogen 化合物이 일반적으로 많이 使用되고 있다.



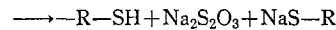
多黃화소다로서는 Na_2S , Na_2S_2 , Na_2S_3 , Na_2S_4 등이 있으나 이는 苛性소다에 計算量의 黃을 反應시키므로서 簡單히 얻을 수 있다.



halogen 化合物과 多黃화알카리의 反應은:



末端基에 SH를 導入하는 데는:



위의 NaSH 및 Na_2SO_3 의 添加量을 加減하므로서 SH의 數, 即 分子量을 調整할 수 있다. 또 보통 crosslink 劑로서 少量의 (0.5~2.0%) trichloropropane을 加하여 網狀結合을 附與하고 加黃物의 引張應力과 伸張率을 調整하고 있다.

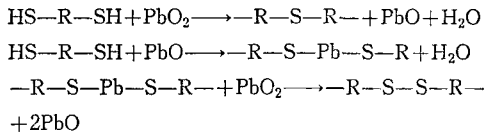
2. 液狀 重合體의 加黃

液狀 重合體의 -SH基는 反應성이 매우 豊富하여 簡單히 酸化하므로서 高分子의 重合體가 되며 또 다른 重合體와도 結合한다. 重合體의 加黃(硬化)에 영향을 미치는 要素로서는 重合體 compound의 pH(알카리性으로 硬化促進), 酸化劑의 種類, 重合體의 分子量 其他 溫度, 濕度(水分)가 있다. 다음 表 15는 液狀 重合體에 對하여 酸化效果를 가진 加黃劑로서 使用할 수 있다 것 들인바 現在는 일반적으로 LP-31, LP-2, LP-32, LP-12等 比較의 高分子量의 液狀 重合體에 對하여는 過酸化鉛이 가장 널리 利用되고 있다. 其他 過酸化망간, 過酸化테루리움, 過酸化칼슘, 過酸化鉛 또 有機過酸化物 특히 cumene hydro peroxide가 有効하다. 이들 加黃劑의 選擇에 있어서는 1) cost 및 安定性, 2) 加黃劑 paste의 安定性, 3) 加黃速度 調節의 難界, 4) 加黃고무의 安定性 및 物性等에 對하여 考慮하는 것도 必要하다.

表 15. 液狀 重合體의 加黃劑

無機酸化物	ZnO, FeO, PbO, Fe ₂ O ₃ , MgO, CoO, CaO, CuO, BaO 等
無機過酸化物	ZnO ₂ , FeO ₂ , PbO ₂ , MgO ₂ , CaO ₂ , MnO ₂ , TeO ₂ , SeO ₂ , SnO ₂ , Pb ₃ O ₄ 等
無機酸化劑	Na ₂ CrO ₄ , K ₂ CrO ₄ , Na ₂ Cr ₂ O ₇ , K ₂ Cr ₂ O ₇ , NaClO ₄ 等
有機過酸化物	Benzoilperoxide, Dicumylperoxide, Cumenehydroperoxide, <i>t</i> -Butylhydroperoxide, <i>t</i> -Butylperbenzoate 等
有機酸化劑	Nitrobenzene, Dinitrobenzene, <i>p</i> -quinonedioxime 等
其他 加黃劑	Quinone, Furfural, Di-isocyanate, Polyisocyanate, 活性 Phenol 等

過酸化鉛에 의한 液狀 重合體의 加黃機構는 아래와 같다.



3. 補強劑 및 充填劑

液狀 重合體를 實用面에 應用할 때에는 다른 合成고

무의 마찬가지로 補強劑가 必要하다. 또 充填劑는 價格을 低下시킴과 더불어 加黃고무의 物性 例컨대 引張應力, 伸張率, 硬度等을 調整하는데에도 裨어 놓을 수 없는 것이다. 補強劑로서는 보통 0.3μ 以下の 것이 効果的이며 그 pH도 重要한 factor이다. 其他 水分, 色, compound에 미치는 粘度等도 생각하여야 하며 카아본 블랙 特히 SRF 나 thermal black은 가장 적합한 補強劑이다. 다만 channel black은 pH가 낮아서 加黃을 느리게 하므로 別로 좋지 않다.

表 16. 各種 補強充填劑의 效果

重合體 物性		LP-31			LP-32			LP-2		
		引張強度 (kg/cm ²)	伸張率 (%)	硬 度 (shore A)	引張強度 (kg/cm ²)	伸張率 (%)	硬 度 (shore A)	引張強度 (kg/cm ²)	伸張率 (%)	硬 度 (shore A)
없음		8.4	400	33	7.0	350	30	7.7	240	37
SRF carbon	(30)	42.8	630	48	42.1	800	52	47.8	620	52
MT carbon	(20)	24.6	680	40	19.6	730	39	18.2	380	43
"	(40)	37.9	610	48	37.2	800	49	36.5	630	49
Calcene TM	(30)	28.1	780	43	22.4	720	47	26.7	680	45
"	(50)	35.1	820	48	35.8	650	51	36.5	740	53
Multiflex	(30)	33.0	780	43	22.4	610	43	22.4	610	43
"	(50)	39.3	870	48	36.5	770	45	30.2	730	48
Hi-Sil 233	(15)	42.8	820	46	25.3	850	45	29.5	650	47
Titanox	(40)	28.1	870	42	25.3	860	44	21.7	640	44
Aluminum flake	(30)	24.6	220	57	15.4	170	45	26.7	230	57
燒成 Clay	(30)	15.4	460	45	20.3	570	43	20.3	370	45
"	(50)	26.0	750	48	22.4	550	49	25.3	410	53

炭酸칼슘으로서의 重質炭酸칼슘으로부터 沈降性, 그리고 脂肪酸이나 樹脂酸으로 코오팅한 것까지 매우 여러 가지가 있으나 重質은 價格引下外에는 補強性을 期待할 수 없고 微粒子の 것은 比較的 補強效果는 있으나 polymer compound의 粘度が 上昇한다. 코오팅한 칼슘은 pH의 balance를 取하기가 쉽고 其他 微粒子の clay도 有效하지만 반드시 燒成 clay를 使用하는 것이 바람직하다.

5. 加黃 Compound의 物性

液狀 重合體 LP-32를 base로 한 compound를 cumene hydroperoxide, 過酸化테루리움, 過酸化鉛, 크롬酸암모니움, 過酸化망간으로 加黃했을 때의 諸物性을 보던 다음 表 17과 같다. 各 compound마다 補強充填劑의 量이나 種類가 다르기 때문에 直接的인 比較는 되지 않지만 各各의 物性 特히 耐熱性을 比較할 수 있다.

LP-31과 LP-32중에서는 LP-31이 耐油性이 우수하다. 이는 多分히 base polymer의 重合도가 높기 때문

表 17. 各種 加黃劑에 의한 物性 比較

項 目	A	B	C	D	E
液狀重合體 LP-32	100	100	100	100	100
Titanox RA-50	—	50	—	—	—
EH-330	—	—	1.2	—	—
25% 無水마레인酸	—	—	2	—	—
Durez 10694	5	—	—	5	—
SRF Carbon	30	—	—	40	30
Magnesia	—	—	4	—	—
黃	0.1	—	—	0.1	—
스테아르酸	1	—	—	1	—
Cumene hydroperoxide	—	—	6	—	—
50% 過酸化 Te	—	4	—	—	—
50% 過酸化鉛	15	—	—	—	—
43% 크롬酸 암모니움	—	—	—	15	—
二酸化망간	—	—	—	—	3
引張強度(kg/cm ²)	27.4	21.7	30.5	56.2	27.4
300% 引張應力(kg/cm ²)	16.8	54.8	9.1	42.8	19.6

項 目	A	B	C	D	E
伸 張 率(%)	500	530	910	590	435
硬 度(shore A)	50	33	46	61	50
100°C 引張強度(kg/cm ²)	49.9	29.5	61.1	66.7	54.8
× 7日 300%引張應力(kg/cm ²)	26.7	9.8	20.3	47.8	20.3
老化 伸 張 率(%)	440	750	740	460	710
硬 度(shore A)	57	49	57	64	48

表 18. 液狀 重合體 加黃物의 水分透過性, 吸水性

項 目	LP-2		LP-32			LP-31
	# 1	# 2	# 1	# 2	# 3	# 1
液狀重合體	100	100	100	100	100	100
스테아르酸	1	1	1	1	1	1
Durez 10694	—	5	5	5	5	5
Titan white	—	—	10	20	—	—
Aluminum flake	—	—	—	15	—	—
Cyloid AL-1	—	—	—	5	—	—
黃	—	—	0.1	0.15	0.15	—
Calcene TM	—	—	25	—	—	—
加 黃 劑 C-5	15	15	15	15	15	8
水分透過性(oz/ft ² /d)	0.021	0.028	0.014	0.02	0.038	0.027
吸水性(% 吸水/25°C×30d)	1.0	6.5	4.0	1.0	2.0	6.0

고 吸水性이 작다.

過酸化鉛 加黃에 依한 液狀 重合體 compound를 上水道나 貯水槽에 使用하였을 때의 毒性을 LP-2/PbO₂ 配合物에 對하여 試驗하였다. 加黃 compound를 54°C의 물에 數週間 浸漬하여도 일반적으로 確認되는 鉛의 最大含量인 0.2ppm을 넘는데는 1,000gal의 물에 對하여 그 表面積은 40平方피트 以上을 나타냈다. 그러나 물에 녹아 들어가는 可能性이 있는 맛, 냄새 등을 고려하여 1,000gal의 물에 對하여는 0.4平方피트를 넘지 않는 것이 좋다. 또 貯水槽는 使用하기 前에 몇 번 물을 바꾸는 것이 바람직한 일이다.

6. 液狀 重合體의 用途

液狀 重合體 base의 sealant가 처음으로 使用하게 된 것은 航空機의 燃料탱크로서 이는 耐油性은 물론 날개의 振動과 더불어 -54°C에서 121°C程度의 溫度變化에도 견디어야 한다. 이러한 目的을 위하여는 比較的 重合度가 높은 液狀 重合體가 適合하다. 其他 機內의 通風口 등의 sealing에도 使用되고 있다. 航空機와 더불어 現在 가장 많이 使用되고 있는 分野로서 建築物, 특히 日本의 超高層빌딩을 들 수 있다. 이는 소위 카텐우울工法으로서 sash로 形成된 빌딩의 壁面은 振動

이라고 생각된다. 또 LP-2가 膨潤率이 가장 낮은 것은 cross link가 많기 때문이라고 여기지만 어느것이나 그 差異는 僅少하다.

液狀 重合體 compound의 水分透過性과 吸水性은 表 18과 같으나 透過性에 있어서는 어느것이나 大差가 없으나 phenol樹脂를 添加한 compound는 樹脂中에 물이 녹아 들기 때문에 吸水性이 크고 또 알루미늄粉末을 配合한 compound는 알루미늄이 물과 反應함에도 不拘하

이나 溫度差等에 依하여 항상 움직이고 있다. 따라서 構造體와 sash, sash와 sash를 sealing하는 資材도 이들이 움직임에 따라 伸縮하고 또 長期間의 風雨에 견디는 것이어야 한다. 液狀 重合體를 base로 한 sealant는 構造體와 sash와 接着이 잘 되고 또 그 耐侯性이 우수하다고 하는 것은 이미 美國에서 20年의 實績이 證明하여 주고 있다. 近年에 地下鐵, 電氣 gas의 共同溝의 建設에 있어서 sealed工法이 採用되는 일이 많다. 이 segment의 接着防水에도 特殊한 sealant가 使用되는데 液狀 重合體와 特殊 tar을 混用한 것이 이 目的에 適合하다. 其他 齒科用 象形劑를 포함한 casting, 皮革의 舍浸, 船舶의 Deck coating, 自動車의 前後面 유리의 sealing劑로서 急速한 需要增加를 나타내고 있다. 한편 로켓트의 固體燃料로서 大量 消費되었던 것도 숨길 수 없는 事實이다.

7. Epoxy樹脂 또는 Phenol樹脂와의 混用

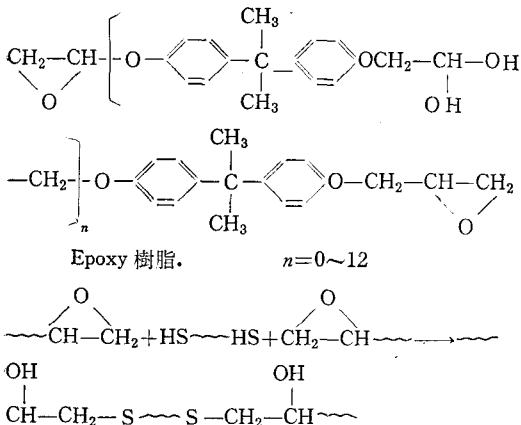
液狀 polysulfide 고무(末端에 -SH基를 가진 것)는 Epoxy나 Di-isocyanate와 反應하기 때문에 Epoxy樹脂의 耐衝擊性을 改良하기 위하여거나 또는 接着劑로서 널리 使用되고 있다.

Epoxy樹脂는 다음과 같은 構造를 가지고 있으며 兩

表 19. 液狀 Polysulfide 고무의 用途 一覽

項 目	γP-2	LP-12	LP-31	LP-32	LP-3	LP-33	LP-205	LP-370
航空機工業	×		×	×				
船 舶 工 業	×		×	×				
빌딩用 Sealant	×	×	×	×				
流動性 Sealant	×	×		×				
軟質接着劑	×	×	×	×				
Epoxy 變性用					×	×		
Potting 用	×			×	×	×		
軟質注型品	×			×				
皮革含浸用	×				×			
耐寒性 Sealant	×	×	×	×				
Rocket propellant					×	×	×	×
同上(低溫)							×	×
Concret 接着劑					×	×		
Concret coating					×	×		
自 動 車 用	×			×				
土木建設用	×		×	×				
硬質接着劑					×	×		

末端에 -SH 基를 갖는 polysulfide 고무는 다음과 같이 反應한다.



反應은 室溫에서도 일어나지만 加熱을 하면 더욱 促進이 되고 또 diethylene triamine, triethylene tetramine 等の 有機化合物의 鹽基物質은 이 反應을 促進시킨다.

Epoxy 와 液狀 polysulfide 고무의 混合比를 變化시키면 廣範圍한 性質의 成形品이나 接着劑를 만들 수 있다. 그 一例를 들면 表 20 과 같다. 伸張率과 衝擊強度는 多黃化物系 合成고무의 添加와 比例하여 增大하는 傾向이 있다. 이와 같이 하여 얻어진 Epoxy 樹脂는 耐藥品性이나 耐溶劑性이 良好하다. 일반적인 塗料에는 液狀 polysulfide 고무 : Epoxy = 1 : 2 의 比率로 使用하는 일이 많다.

接着劑로서 Epoxy 를 使用할 때에는 液狀多黃化物系

表 20. 液狀 Polysulfide 고무와 Epoxy 樹脂의 混用에 따른 性能.

Thiokol LP/Epoxy 樹脂 化	100/0	100/100	100/200	0/100
硬 度 (shore A)	35	70~50	90~98	100
引張強度 (kg/cm ²)	—	105~154	421~562	562~773
伸 張 率 (%)	400	30~60	10~12	0~3
衝擊強度 (ft-lb)	—	50~70	30~50	1~5
體積收縮 (%)	5	3.4	4.5	6
誘 電 率	7.5	4.0	3.8	3.5
體積抵抗 ohm-cm	10 ⁹	10 ¹²	10 ¹³	10 ¹⁴

合成고무를 混合하면 接着強度가 커지고 接着面의 耐溶劑性이 向上할 뿐 아니라 接着強度의 溫度變化도 良好하여 진다. 그 一例를 들면 表 21 과 같다.

反對로 Epoxy 樹脂가 多黃化物系 合成고무의 加黃劑로서 좋다는 것이 위에서 記述한바 있다. 또 pheno 樹脂에 液狀 polysulfide 고무를 加하면 잘 섞여서 耐衝擊性 및 耐熱性이 向上한다.

Phenol 樹脂와 液狀多黃化物系 合成고무의 反應은 명확하지는 않으나 多分히 phenol 樹脂中の methylol 基 (-CH₂OH)와 末端의 -SH 基가 反應하여 길고 柔軟한 鎖가 phenol 核에 結合하는 것이라고 생각하고 있다.

Phenol 樹脂에 Thiokol LP-3 또는 LP-33 을 10~20% 加하면 현저하게 柔軟성을 나타내며 耐熱性이 向上된다. 30~40% 를 加하면 고무狀의 性質을 나타내도록 된다. 이들은 注型加工, 積層加工, 保護 coating 등에 使用된다.

表 21. 多黃化物系 合成고무를 含有한 Epoxy 樹脂 接着劑

Thiokol LP/Epoxy 樹脂의 比		1/4 LP3/F piph ER-823	1/1/1 LP3/Epon 828/CN504	1/1/0.25 LP3/Epon 828/CN503	1/3 LP3/Epon 828	0/1.25 Epon 828+ CN503
接着劑의 性 質	80° F의 粘度(poise)	170	205	390	70	520
	80° F의 使用壽命(日)	1.5	0.5	0.55	8	0.5
接 着 條 件		250° F에서 1hr	50° F에서 1hr	250° F에서 30分	20° F에서 2hr	250° F에서 30分
接 着 力	剪斷應力(psi) (80° F)	3,600	4,500	3,800	4,300	1,100
	" (180° F)	1,200	1,100	400	300	2,100
	" (-67° F)	1,800	2,200	2,000	2,600	1,800
	屈曲試驗에서 Lb/0.5 sqin. (80° F)	157	139	189	227	35
80° F에 서 30日間 浸漬後의 剪斷應力 (p.s.i)	" " " " " "	3,200	800	1,200	2,700	0
	Isopropylalcohol	3,700	3,200	2,800	3,500	1,000
	Di butyl phthalate	3,200	3,400	3,500	4,100	900
	10%炭酸나트륨水溶液	3,500	2,800	1,400	3,600	600

라 polysulfide 고무部品の 所要가 增加할 것으로 展望되
는 바이다.

V. 結 言

以上에서 多黃化物系 合成고무에 對하여 極히 概略
的인 紹介를 하였거니와 polysulfide 고무는 위에서 言
及된 것처럼 加工性이나 取及方法等이 單純하지 않거
때문에 널리 供給되고 있는 實情은 못되고 있으나 이
들 고무가 가진 特性 때문에 特殊用途에는 必要不可缺
의 것이라 할 수 있다.

Polysulfide 고무의 最大 特性은 耐油으로서 航空工業,
船舶工業, 自動車工業, 建築土木, 나아가서는 Rocket 技
術에 이르기까지 特殊 部品 乃至 用途로 使用되고 있
으며 우리 나라에서도 各種 重工業이 發展되어 감에 따

參 考 文 獻

- 1) 神原周外: 日本ゴム協會誌. 30. 337(1957)
- 2) 安田周治: 日本ゴム協會誌. 39. 266(1966)
- 3) 大成社刊: 合成ゴム加工技術全書. 10卷 p.101
(1973)
- 4) 日本ゴム協會編: 特殊合成ゴム 10講. p.325(1970)
- 5) 神原周外共著: 合成ムゴハンドブック. p.292
(1967)
- 6) 日本ゴム協會編: ゴム工業便覽. p.81(1961)