

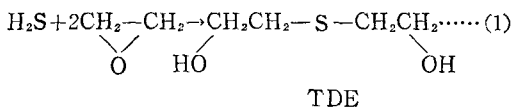
새로운 폴리티오디에탄올 탄성체

崔 俊 鐵*

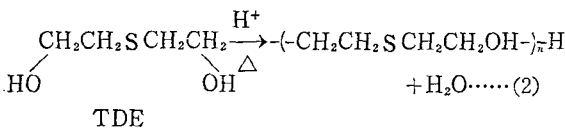
1. 紹 介

現在까지 各種 合成고무가 끊임없이 研究開發되고 있으나 廣範圍한 溫度에서 使用할 수 있는 새로운 고무, 다시 말하면 티오디에탄올(TDE)을 基本으로 한 탄성體(polythiodiethanol)에 關하여 紹介하기로 한다. 이 TDE 탄성體는 自動車用 기름, 燃料 뿐만 아니라 黃化水素(H₂S), gasohol(揮發油와 알코올의 混合液) 등에 耐油性이 優秀하므로 이 分野에 利用擴大가 期待된다.

TDE의 製造方法으로는 黃化水素와 2몰의 에틸렌 옥사이드를 反應시켜 式 (1)과 같이 얻어진다.



TDE의 重合反應은 式 (2)와 같이 黃原子 옆의 活性化로 의해 TDE의 水酸基가 高溫에서 acid-catalyzed condensation 即, 縮合反應으로 彈性體가 形成된다.



縮合反應으로 生成된 水分은 眞空下에 除去되며, 反復單位로는 에틸렌基로써 酸素와 黃原子間을 連結시킨다. 特히 黃原子의 機能은 彈性體의 彈力성과 耐溶劑性의 中樞役割을 한다.

이 彈性體의 유리轉移溫度가 約 -65°C이나 常溫에

서 結晶化된다. 이러한 理由때문에 縮合反應時 結晶化를 最少한 출이기 위하여 極少量의 다른 글리콜類를 添加하여 共重合시킨다. 이리하여 한쪽의 不飽和側이 加黃의 架橋役割을 擔當하게 된다. 이와같은 共重合體에 對한 溫도와 모듈러스와의 相關커브를 나타내면 다음 그림 1과 같은데, 유리轉移溫度가 約 -65°C이며 200°C 以上이 될 때까지 一定한 값을 보여준다.

2. 加黃系

새로운 폴리티오디에탄올 탄성體는 여러가지 加黃劑

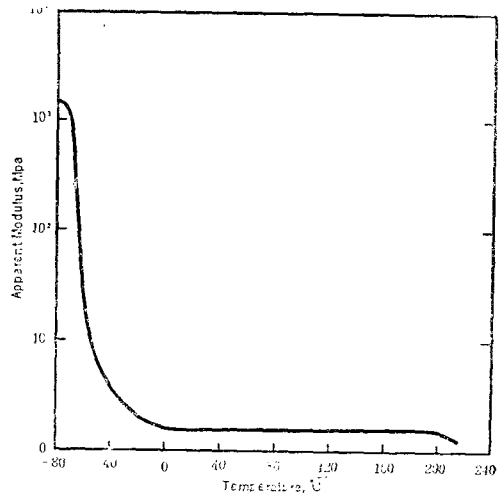


그림 1. 폴리 TDE 彈性體의 溫度에 따른 모듈러스 關係

* 韓國科學技術研究所

를 利用하여 加黃할 수 있는 바, 다음 表 1은 現在까지 使用되는 一般加黃劑를 添加하고 加黃시킨 彈性體의 物理的 特性에 關하여 나타낸 것이다. 이 表로부터 結定지을 수 있는 것은 TDE 彈性體가 NBR 또는 黃으로 加黃된 에피클로로히드린고무와 比較하건데 135°C에서 老化後의 引張強度 保持率과 伸張率의 保持率이 相衡하였다.

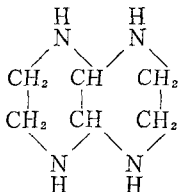
表 1. 폴리 TDE 彈性體의 加黃特性(zinc-activated)

配 合 藥 品	phr
Polythiodiethanol고무	100
카아본 블랙(N330)	50
내립促進劑(TE-75)	1.5
酸化亞鉛	1.2
TMTD	3.0
黃	1.5
物理的 特性	
硬度(쇼아 A)	65
引張強度(kg/cm ²)	102
100% 모듈러스(kg/cm ²)	32
伸張率(%)	250
老化試驗 : 135°C, 70時間	
硬度變化(도)	12
引張強度低下率(%)	4
伸張率의 低下率(%)	51
壓縮줄음率(%)	76
120°C, 22時間	

加黃條件 : 176°C, 10分
 다만 壓縮줄음率에서는 176°C, 20分 加黃後, 120°C에서 16時間 後加黃을 하였음.

이 외에도 바람직한 加黃系는 1.5phr의 黃과 5phr의 메르캅토펜조티아졸의 亞鉛鹽이었다.

耐老化性を 向上시키기 위하여는 亞鉛系가 아닌 새로이 開發된 폴리아민과 黃으로 組成된 加黃系를 使用하면 效果를 더욱 向上시킬 수 있다. 一般의으로 폴리아민類은 트리에틸렌테트라아민 등을 包含한 것이 加黃系에 利用되고 있으나 여기서 가장 適合한 폴리아민은 디카히드로피라지노[2.3b] 피라진(DPP)인데 이의 化學構造는 다음과 같다.



DPP는 豫想과 같이 아민基가 많기 때문에 活性이 높고 形態도 固體이므로 고무에 골고루 分散시키기 위하여 粉碎하여 粉末化할 수 있다. 그러므로 液狀의 폴

表 2. 아민으로 加黃된 配合

配 合 藥 品	phr
Poly(TDE) 고무	100
카아본 블랙(N330)	50
내립促進劑(TE-75)	1
파인 타아르	0.5
黃	0.7
DPP	0.7

리아민類 보다 取扱이 容易하다.

티오디에탄올 彈性體와 DPP 및 黃으로 造成된 典型的인 配合 例는 表 2에 나타내었다. 이 彈性體는 在來의 것과 同一하게 充填劑의 充填量, 種類에 따라 物性이 서로 다른데 耐熱과 耐老化性を 向上시키기 위하여서는 실리카系統의 充填劑가 效果의이다. 可塑劑는 彈性體에 柔軟性を 賦與하기 위하여 添加되지만 高溫에서 蒸發하기 때문에 制限된 添加量이 要求된다. 그러나 低溫에서 耐硬化를 防止하기 위하여 可塑劑를 添加할 必要가 없다.

表 3은 폴리티오디에탄올 彈性體의 典型的인 物理的 特性에 關한 것인 바, 加黃條件은 176°C에서 30分間 加黃하였다. 射出成形도 可能한데 200°C에서 3분이면 理想的이다. 同表에서의 關心事項은 引裂強度, 壓縮줄

表 3. Poly(TDE) 彈性體의 物理的 特性

物 理 的 特 性	數 值
比重	1.35
引張強度(kg/cm ²)	120
伸張率(%)	250
硬度(쇼아 A)(도)	70
引裂強度, 다이C(KN/m)	52.5
壓縮줄음율, Method B (%)	
120°C, 22時間	27
150°C, 70時間	49
反撥彈性(Bashore) (%)	35
摩耗試驗, ASTM D1630	115

備考 : 表 2의 配合物을 176°C에서 30分 加黃하였고 壓縮줄음率試驗을 하기 前 120°C에서 16時間 後加黃하였음.

表 4. 폴리 TDE 彈性體의 低溫特性

測 定 項 目	溫 度
脆化溫度 (°C) (ASTM D2137)	-65
T ₂	-44
T ₅	-56
T ₁₀	-60
T ₁₀₀	-64
Tg(TMA)	-63

음률, 耐摩耗性 등이다. 特別 低溫에서의 特性은 表 4에서와 같이 -44°C 에서의 硬化度는 室溫 보다 倍이며, 脆化溫度가 -65°C 이다. 이 TDE 彈性體는 上記 外에도 耐오존性이 優秀한 바, 한 例로서 37.7°C 에서 오존濃度를 50pphm으로 照射하여도 어떠한 龜裂이 일어나지 않았다(試驗方法: ASTM D518, 方法 B).

3. 耐油 및 耐熱特性

TDE 彈性體가 自動車用 部品으로 갖추어야 할 條件은 高溫 또는 여러가지 溶劑에 견디어야 한다. 다음 表 5는 表 2의 配合를 基準하여 耐熱性和 耐油性에 關한 試驗結果인데, 試驗條件을 150°C 에서 70時間 空氣 老化시킨 後의 引張強度低下는 큰 變動이 없었고 伸張率이 約 50% 減少되었으며 熱老化에서는 老化前 보다 고무가 딱딱하여졌다. 同一한 溫도와 時間에서 No.3 오일로 耐油試驗을 한 結果, 引張強도와 伸張率의 變化는 40~45%의 低下를 가져왔으나, 體積變化는 9%에 지나지 않았다. 폴리에테르의 骨格을 갖춘 이 彈性體는, 分析值를 밝히지 않았으나, ASTM No.1 오일 다시 말하면 脂肪族 오일에 對한 耐油性은 優秀한 바, 引張強도의 低下가 15%, 伸張率의 低下가 30%로 나

表 5. 폴리 TDE 彈性體의 耐油試驗.

老化試驗: 150°C , 70時間	變化率(%)	
硬度(쇼아 A)	80	-18
引張強度(kg/cm ²)	98	-47
伸張率(%)	130	+10
ASTM No. 3 오일: 150°C , 70時間		
硬度(쇼아 A)	62	- 8
引張強度(kg/cm ²)	66	-45
伸張率(%)	150	-40
體積變化率(%)		9
Power steering Fluid TL-4634: 150°C , 70時間		
硬度(쇼아 A)	65	- 5
引張強度(kg/cm ²)	88	-26
伸張率(%)	168	-33
體積變化率(%)		12

備考: 配合과 加黃條件은 表 2에 의하였음.

타났다. 以上과 같은 標準液 보다 自動車에 直接使用되는 power steering液 即, TL-4634를 바탕으로 한 耐溶劑性 試驗은 매우 興味있는데 引張強도와 伸張率의 低下는 다른 고무와 비슷하나 體積變化率이 12%에 不過하였다.

最近 環境保存캠페인과 함께 國家마다 排氣가스의 規制가 嚴格하여짐에 따라 自動車製造業體 판단 아니

라 고무製造業體가 여러가지 試驗을 겪게 되었다.

이 중에서도 代表的인 것은 從前까지 維持되어온 揮發油에 含有된 납을 添加치 않는 代身 옥탄價를 높이기 위하여 芳香族 化合物의 添加率을 높게 되니 石油의 不足幅이 더욱 벌어지게 되어 이를 좁히기 위하여 알코올로 稀釋하여야 한다는 輿論이 高潮되고 있다. 實際的으로 揮發油에 알코올을 添加시킨 것을 gasohol 이라고 부르고 있는데 이것이 眞實로 經濟的面과 環境 汚染의 低減面에서 效果가 있는지는 아직도 正確한 判斷을 내리지 못하고 있다.

表 6. 폴리 TDE 彈性體의 耐燃料油試驗

配 合	phr	phr
카아본 블랙(N330)	50	60
可塑劑(ZP 759)	—	10
스테아르 酸	2	4
物理的 特性		
硬度(쇼아 A)	70	71
引張強度(kg/cm ²)	120	93
伸張率(%)	250	210
標準燃料油 C: 25°C , 70時間		
硬度變化(도)	-12	-5
引張強度 低下率(%)	-40	-34
伸張率의 低下率(%)	42	41
體積變化率(%)	24	18
Gasohol, 80 : 20의 燃料油 C와 메탄올: 25°C , 70時間		
硬度變化(도)	-19	-10
引張強度 低下率(%)	61	45
伸張率의 低下率(%)	49	37
體積變化率(%)	49	32

그러나 自動車業界와 고무業界는 gasohol의 使用에 對處하기 위하여 事前準備가 있어야 하겠는 바, 다음 表 6은 TDE 彈性體를 2가지 溶液에 浸漬한 後의 結果를 나타낸 것이다. 여기서 使用된 기름은 標準燃料油 C(Reference fuel C)로서 이의 組成은 50%의 이소옥탄과 50%의 톨루엔으로 構成되어 있는데 이는 납을 含有하지 않은 揮發油와 거의 同一한 特性을 가지고 있다. 한편 gasohol은 80%의 燃料 C와 20%의 메탄올로 構成되어 있으나 實際的으로 90 : 10의 에탄올로 構成되어 있는 것이 많다.

그러나 메탄올 또는 알코올의 添加比가 높을수록 고무에 對한 膨潤度를 높혀 준다. 카아본 블랙의 充填量을 50phr로 固定하여 에피클로로히드린과 TDE 彈性體를 比較試驗한 結果, 에피클로로히드린 彈性體의 體積變化는 79%임에 비해, 後者의 體積變化는 49%이었다. 이와 같은 結果로 보아 TDE 彈性體의 消費分野는

自動車の 燃料系統, 例컨대 튜우브, 시일, 다이아프람 등이다.

TDE 彈性體의 組成과 構造로 보아, 黃으로 더 以上 架橋될 수 없으므로 黃化水素에 對한 耐藥品性이 優秀함을 알 수 있다. 이 가스는 自動車聯關部門에 直接的으로 關與하지 않으나 天然가스 또는 原油에 多量으로 散在되어 있기 때문에 耐黃化水素가스用 彈性體는 가스와 原油掘着裝備의 部品用으로 期待된다. 또 工場에서 sour gas라고 불리우는 排出가스의 組成은 40%의 메탄, 12%의 二酸化炭素 및 48%의 黃化水素로 構成되어 있는데, TDE 彈性體를 sour gas 存在下 引張強度를 試驗한 結果 室溫에서 28日 後의 保持率이 100%, 120°C에서 70時間 後의 保持率이 90%로 나타났다.

4. 要 約

티오디에탄올을 基本으로 하는 新合成고무의 使用溫

度範圍는 -65°C에서 150°C이며 標準燃料 C와 gasohol 을 包含한 各種 自動車用 오일에 대하여 優秀한 耐油性을 보였고, 이 外에 自然에서 自然發生되는 黃化水素가스에 對하여서도 優秀한 耐가스性을 보였다.

이 TDE 彈性體의 配合은 從來의 2本 로울러 또는 密閉式 混合機로 混練할 수 있으며, compression, 射出, 프레스 등으로 加黃 또는 押出이 가능하다. American Cyanamid Co에서는 TDE 彈性體를 利用한 應用開發에 있으며 파일롯規模의 生産體制를 試圖할 것으로 알려져 있다. 이것이 市販되면 商品名으로 Cymax라 命名될 것이며, 아민系 加黃劑인 DPP의 商品名도 Cymax Curative P로 市販하게 될 것이다.

參 考 文 獻

T.M. Vial, *Elastomerics*, 111(10), 56(1979)