



group이 붙어 있어 매우 높은 가교 밀도를 가질 수 있다.

그래서 1,2-polybutadiene은 특수한 첨가제와 공가교제로서 매우 유용하다.

1,2-polybutadiene은 1,4-polybutadiene보다 공가교제 기능과 수지 개질제로서 효과가 크다.

액상 1,2-polybutadiene은 많은 종류의 엘라스토머의 공가교제로 사용되고 있다. 그 중에서도 EPDM과 EPM 대해서는 높은 가교도 내화학적, 내용제성, 내열성 능력 때문에 사용할 수 있다.

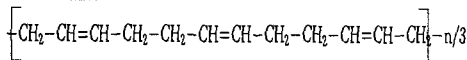
이러한 특성은 포화된 주사슬과 높은 불포화도와 반응성 vinyl group 때문이다. 여기서 포화 주사슬은 가황된 엘라스토마에 내열, 내화학적을 나타내고 또한 이러한 특성으로 가혹한 환경에서도 역가황을 막을 수가 있다. 지금까지는 silicone고무의 특성을 개량하기 위해 상용성이 있는 과산화물용 첨가제가 없었으나 액상 1,2-polybutadiene의 경우는 아주 적합한 첨가제이다.

### 2.3 EPDM, EPM

EPDM과 EPM은 화학적으로 약한 불포화기를 주사슬에는 가지고 있지 않다. 그래서 이 두 고무는 뛰어난 내오존, 내후성, 내열성, 내광성을 갖는다. 그러나 탄화수소 용액에 대해서 심하게 부른다.

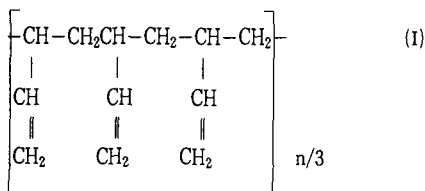
EPDM과 EPM이 약간의 가교점을 가지고 있다는 것을 알 수 있다. 1,2-polybutadiene은 높은 불포화 이중결합을 가지고 있고, 또한 주사슬에도 약간의 불

#### ELASTOMER



1,4-Polybutadiene

#### Ricon Liquid Resins



1,2-Polybutadiene

Low Vinyl Liquid Polybutadtenes

포화 결합을 가지고 있다.

(I)의 구조는 주사슬에 하나 건너 vinyl기가 붙어 있고 또한 가황에 참가하는 α-수소를 가지고 있다.

액상 1,2-polybutadiene이 과산화물 촉매에 의해서 가교되었을 때 제품은 단단하고, 광택이 있고, 브리틀한 고체가 된다.

이 제품은 내열성, 내부식성, 내유성에 강하다.

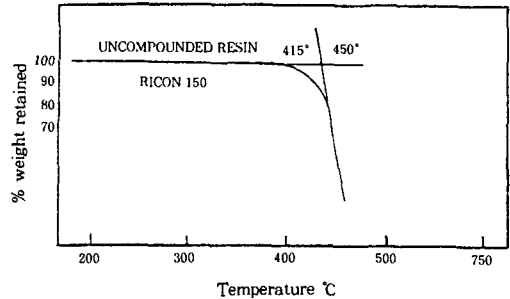


그림 1. TGA Trace for 1,2-Polybutadiene Resins

그림1은 열분석기에서 과산화물로 가교시킨 제품을 측정한 결과로서 425°C(800°F)에서 질소 조건에서 질량 감소를 나타내었다.

이 그래프에서 sharp break가 나타나는 점이 고분자의 열분해가 발생하는 온도이다.

EPDM에서 1,2-polybutadiene의 공가교제의 기능을 알아보기 위해서 1,2-polybutadiene의 제조회사인 Ricon Resins社의 Ricon-153과 trimethylolpropane trimethacrylate인 Sartomer 350과 비교 실험을 하였다. 1,2-polybutadiene의 vinyl함량은 92%이고 분자량은 GPC Mn=3140이다.

1,2-polybutadiene은 EPDM을 peroxide 가황시키면 가교 밀도가 높아지는 것을 확실하게 알 수 있다.

표2에서 보는 것처럼 modulus, 경도는 증가하고 신장률과 영구압축 줄임률은 감소하였다.

EPDM과 EPM에 1,2-polybutadiene으로 과산화물 가교를 시켰을 때 표2, 3, 4에서 보여주는 바와 같이 물성이 향상되는 것을 알 수가 있다.

1,2-polybutadiene은 모든 분자에 가교할 수 있는 자리가 있어 전체 엘라스토머의 가교밀도를 높여준다. 이러한 효과로 인하여 영구압축 줄임률이 향상되고,

표 1. Compound Recipes Used

Formulation	A	B	C
EPDM	100.0	-	100.0
EPM	-	100.0	-
SRF N-762 Black	50.0	-	50.0
SRF N-761 Black	-	50.	-
Zinc Oxide	5.0	-	5.0
Agerite Resin	1.0	-	1.0
Dicup 40C	7.0	6.75	-
Stearic Acid	-	-	1.0
MBT	-	-	0.05
TMTD	-	-	1.5
Sulfur	-	-	1.5
Ricon 153	0,21/2,5,10	-	0,21/2,5,10
Ricon 152	-	0,10	-

표 2. Effect of Ricon 153 in an EPDM Compound (Peroxide Cure)

Aged Physicals	Concentration			
Aged 72hrs. @100°C	0	21/2	5	10
Tensile MPa	14.3	13.9	14.1	12.5
Elongation %	440	370	310	250
100% Mojlus, Mpa	.4	1.7	1.9	2.6
200% Mojlus, Mpa	3.4	5.0	6.4	8.8
300% Mojlus, Mpa	7.6	10.3	13.7	-
400% Mojlus, Mpa	12.4	-	-	-
Hardness, Shore A	60	63	63	65
Compression Set	22.0	14.5	18.6	12.8

표 3. Mooney Viscosity and Scorch (Mooney Viscosity : ML1 + 4 at 121°C)

LBP	0	2 1/2	5	10
Initial Reading	74.3	73.9	73.8	64.5
4 Minute Reading	54.5	52.0	49.0	43.0
Mooney Scorch :				
MS at 121°C				
Time to 5 Point Rise, Min	69.0	71.0	59.0	60.0

표 4. Effect of Ricon 151 in an EPM Compound (Peroxide Cure)

Properties	Formulation B	
	Concentration	
Aged 72 hrs. @	0%	10%
Modulus, MPa	1.2	5.9
Tensile Strength, MPa	8.3	12.6
Elongation at Break %	450	150
Shore A Hardness	55	67
Compression Set, %	35	9

경도가 높아지고 Modulus가 증가하고 내용제성이 향상되고 산소에 의한 노화를 줄여줄 수 있다.

이러한 현상은 과산화물의 농도를 높여줌으로써 가능하다. 그러나 과산화물 농도를 증가시키는 것보다는 1,2-polybutadiene을 사용하는 것이 효과가 크다.

과산화물의 농도가 높아지면 스코치 타임이 짧아지고  $\beta$ -scission 때문에 노화가 된다. 과산화물로 1,2-polybutadiene resin을 가교시키면 160°C 이상에서는 빨리 가교가 되고, 160°C 이하에서는 상대적으로 느린 속도로 진행된다.

EPDM 배합도 과산화물에 의해서 가교가 된다. 1,2-polybutadiene은 EPDM의 많은 물성을 향상시킬 수 있는 특징이 있다. 예를 들어 EMP 배합을 EPDM 배합과 동등한 물성을 얻게 할 수 있다. 1,2-polybutadiene을 이용하여 과산화물의 효과를 증진시킬 수 있으므로 낮은 과산화물의 첨가로도 가능하다.

#### 2.4 EPDM Elastomer (Sulfur cure)에서의 1,2-LPB의 영향

배합 C는 과산화물 배합인 배합 A와 같은 방법으로 배합하였다.

가황조건은 160°C × 20min으로, 가황물성은 표5와 같다.

1,2-polybutadiene의 가소효과는 매우 크며, 스코치 시간도 약간 길게 나타난다. 또한 1,2-polybutadiene의 효과를 확실하게 보기 위해서 carbon black의 양을 0-100phr로 변량해서 시험해 보았다.

시험결과 1,2-polybutadiene을 첨가한 배합이 인장강도에 더 높게 나왔다. 보통 1,2-LPB의 첨가량에 비례해서 인장강도가 증가하는 것이 아니라 증가폭이 크다. 1,2-polybutadiene의 효과가 carbon black뿐만 아니라 oil에 대한 영향을 알아보기 위해서 시험해본 결과, 예상하기로는 가소제에 의해서 1,2-polybutadiene을 첨가한 효과가 없을 것으로 예상했으나 예상 외에 1,2-polybutadiene을 첨가한 효과를 인장강도를 통해서 충분히 확인할 수 있었다.

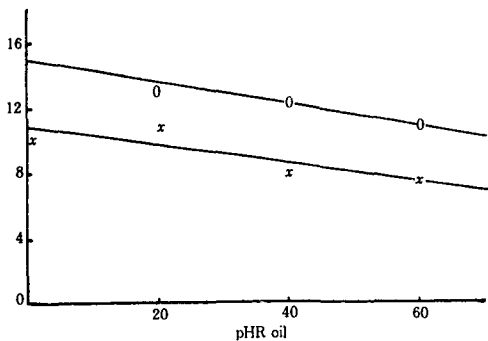
그림2에서 보면 oil이 증가하면 인장강도가 저하될

표 5. Effect of Ricon 153 1,2-LPB in an EPDM Compound

Aged Physicals	Compound Concentration			
	0	2 1/2	5	10
Aged 72hrs. @100°C	0	2 1/2	5	10
Tensile MPa	8.2	11.1	12.5	13.3
Elongation %	210	310	400	560
100% Mojulus, Mpa	33.3	2.9	2.5	2.2
200% Mojulus, Mpa	7.7	6.6	5.2	4.2
300% Mojulus, Mpa	-	10.5	8.9	6.9
400% Mojulus, Mpa	-	-	12.4	9.7
500% Mojulus, Mpa	-	-	-	12.1
Hardness, Shore A	69	68	66	69
Compression Set	52.4	41.5	51.1	48.9

Effect of 1,2-LPB Concentration on Mooney Viscosity and Mooney Scorch (Mooney Viscosity : ML1+4 at 121°C)

1,2-LBP	Concentration			
	0	2 1/2	5	10
Initial Reading	78.0	76.0	67.5	65.0
4 Minute Reading	53.5	51.0	48.0	44.8
Mooney Scorch :				
MS at 121°C				
Time to 5 Point Rise, Min	22.5	22.5	21.0	30.0



O = 2.5phr 1,2-polybutadiene (RICON153)  
X = without co-agent  
Master Batches were made with Nardel 1440, 100phr : SRF N762, 50phr Circosol 4240 oil 0, 20, 40 and 60PHR : ZnO 5phr and Agerite Resin 0, 1phr Catalyst for all batches was MBT, 0.5phr : TMTD 1.5phr and Sulfur 1.5phr

그림 2.

것으로 생각되나 실제로는 상당한 인장강도의 증가를 보여줬다.

### 2.5 Comparison of 1,2-LPB with TMPTM

1,2-polybutadiene은 EPDM, EPM을 과산화물 가황할 때 사용하는 공가교제의 하나이다. 좋은 비교가 되는 공가교제로는 Di, Tri Functional methacrylate

로 예를 들면 Trimethylolpropane trimethacrylate 이다.

1,2-polybutadiene이 Methacrylate보다 좋은 장점은 낮은 독성, 적은 냄새, 낮은 스크치 가황, 내한성, 표면으로의 blooming이 없고 가황시켰을 때 부드러운 느낌이 있다.

여기서 1,2-polybutadiene과 TMPTM과의 공가교제의 기능을 비교하여 보면 다음과 같다.

표6, 7에서보는 것처럼 1,2-polybutadiene은 2.5phr정도의 낮은 양을 첨가하여도 영구압축출음률과 경도에 상당한 효과가 있다.

TMPTM과 비교하였을 때 영구압축출음률은 비슷하나 인장강도에서는 우수한 효과가 있다. 무늬 스코

표 6. Formulation for Co-Agent Comparisons

	Peroxide			Sulfur		
	156	156	156	156	156	156
Master Batch*	156	156	156	156	156	156
Stearic Acid	-	-	-	1.0	1.0	1.0
Ricon 153	-	2.5	-	-	2.5	-
Sartomer 350	-	-	2.5	-	-	2.5
Dicup 40C	7.0	7.0	7.0	-	-	-
MBT	-	-	-	0.5	0.5	0.5
TMTM	-	-	-	1.5	1.5	1.5
Sulfur	-	-	-	1.5	1.5	1.5

\*Master Batch contains 100phr EPDM, 50phr SRF n- 762 Carbon Black. 5.0phr ZnO and 1.0phr Agerite

표 7. Comparativ Co-Agent Compound Properties Aged Physicals

Aged 72hrs. @100°C	Peroxide			Sulfur		
	LPB 0.0	2 1/2	-	0.0	2 1/2	-
TMPTM	-	-	2 1/2	-	-	2 1/2
Tensile MPa	14.3	13.9	13.4	8.2	11.1	8.2
Elongation %	440.0	370.0	410.0	210.0	310.0	240.0
100% Molulus, MPa	1.4	1.7	1.8	3.3	2.9	3.1
200% Molulus, MPa	3.4	5.0	4.8	7.7	6.6	7.0
300% Molulus, MPa	7.6	10.3	9.1	-	10.5	-
400% Molulus, MPa	12.4	-	13.0	-	-	-
Hardness, Shore A	60.0	63.0	63.0	69.0	68.0	69.0
Compression Set	22.0	14.5	14.4	52.4	41.5	52.1
Mooney Viscosity @121°C-Initial Read	74.3	73.9	75.7	78.0	76.0	72.3
Four min Reading	54.5	52.0	61.8	53.5	51.0	50.5
Mooney Scorch @121°C- Time to 5point Rise	69.0	71.0	26.5	22.5	22.5	28.0

치 값은 1,2-polybutadiene이 TMPTM보다 우수하다.

표7에서 보면 황가황계에서는 TMPTM과 1,2-polybutadiene과의 차이를 쉽게 찾을 수 있다. TMPTM은 황가황에서는 아무런 영향을 주지 못하나, 1,2-polybutadiene은 인장강도를 향상시키고, 영구압축줄임률은 낮게하며 추출되지 않는 가소제 역할도 한다.

### 2.6 Heat, Hydrogen and Chemical Resistance EPDM Formulation

새롭게 개발된 분야나 오래된 분야 모두가 높은 내열성, 내후성, 내화학적, 엘라스토머를 요구하고 있다. 예를 들면 지열 스팀, 깊은 유정, 방수 시트, 태양집진 bladder, 셀 등 아주 가혹한 조건에서도 견딜 수 있는 고무를 요구하고 있다.

오늘날의 유정산업은 전에 비하여 더욱 더 어려운 환경에서 작업해야 한다. 더 깊게 파야하므로 유정 밑에 사용되는 엘라스토머는 견더야 할 온도와 압력이 더욱 증가하고 있다. 또한 유독성 약품, 스팀이 계속적으로 유정으로 분출된다. 보통 사용조건이 바닷물과 기름에 접촉되면서 260°C조건에서 사용되며 기존의 엘라스토머는 어떠한 변화가 발생하는 가는 다음과 같다.

표 8.

1. Butyl(IIR)-softens, undergoes reversion
2. Nitrile(NBR)-hardens and becomes nonelastic. Embrittles on aging in presence of H<sub>2</sub>S.
3. Epichlorohdrin(CO)-softens, hydrolyzes, extrudes.
4. EPDM-softens. swells, resists chemical attack.
5. Fluoroelastics(FKM)-embrittles on aging, loses HF.
6. Polyacrylics(ACM)-not resistant to hot water and steam at 260°C
7. Chloroprene(CR)-hydrolyzed.
8. Silicone(VMQ)-has good physicals, but swells in hydrocarbons and is destroyed in 260°C brine
9. Fluorosilicone(FVMQ)-destroyed by 260°C brine, has excellent physicals at 260°C and is resistant to hydrocarbons Possibly has selected downwell uses.

표8에서 보다 깊은 유정에 사용할 수 있는 엘라스토머는 EPDM과 불소 고무만이 가능할 것 같다.

그 외의 다른 엘라스토머는 깊은 유정에서 260°C의 열과, 염분, 기름과 접촉하여 사용되면 사용 시간이 매우 짧다. 보통 유정작업을 하면 지표면에서 30피트까지는 환경적인 노화현상이 발생할 수 있으나 그 이상 깊게 들어가면 환경적인 노화는 많이 감소한다. 지열과 깊은 유정에서 사용되는 elastomer를 선택 할 때는 일반적인 제품의 디자인과는 다르게 배합해야 한다.

1,2-polybutadiene은 EPDM의 내열성을 향상시키고 노화조건에서 상당히 내화학을 향상시킨다.

유정에 사용되는 전선도 EPDM에 1,2-polybutadiene으로 공가교시킨 제품을 사용하는데 이 전선은 수명이 길고 일반적인 EPDM전선보다도 높은 내열성을 갖게 된다.

EPDM은 내화학적성이 우수하다. 왜냐하면 EPDM 주사슬이 포화 사슬구조로 구성되어 있기 때문에 화학약품에 의한 노화가 발생하기가 어렵다. 또한 산소, 오존, 스팀, 대부분의 산, 염기 수용액에 대하여 강한 특성을 가지고 있다.

EPDM은 aliphatic chlorinated hydrocarbon과 비극성 방향족용제인 toluene에는 약하다. 그런 극성

표 9. Chemical resistance of 1,2-polybutadiene mineral filled moded specimens at elevated temperature : 20% resin : 80% filler

Tested one week at refluxing temperature.

Solvent	Reflux	% Weight	% Flex	Hardness
	Tempera- ture °C	Change	Strength Chan	Change
Tap Water	100	+0.25	-10	-1.5
Toluene	115	+ 2.5	-70	-2.0
Kerosene	145	+ 4.0	-35	+12.0
DMSO	189	+ 1.5	+15	+5.0
Glacial Acetic Acid	118	+ 2.0	-30	-9.0
96% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	200	+ 5.0	-50	+1.0
20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	+ 2.0	+ 5	+1.0
10% NaOH(1)	100	+ 2.0	- 2	

(1) Coke filled specimen ; silica filled sample was attacked severely when tested.

용제에 대해서는 강하다.

표9에서는 carbon과 silica로 충전되고 1,2-polybutadiene을 첨가한 제품들의 내화확성을 나타낸 것이다.

이 표에서 보면 1,2-polybutadiene을 첨가한 EPDM과 EPM의 내용제성, 내화확성이 증가한 것을 알 수 있다. 1,2-polybutadiene 많은 양을 EPDM에 첨가하면 경도가 높은 제품을 얻을 수 있다. 또한 EPDM에 1,2-polybutadiene을 배합한 고무 제품을 190℃의 oil에 6개월간 침적시켰을 때 불소고무와 비교하면 처음에는 불소고무 보다 많이 부푸나 사용기간에서는 우수하다.

왜냐하면 불소고무는 장시간 사용하면 단단해지기 때문이다.

### 2.7 Silicone Elastomer

실리콘고무는 독특한 특성때문에 산업용전반에 광범위하게 사용되고 있다. 실리콘고무는 아주 이상적인 고무이며 개선하는것도 어렵고, 필요성도 별로 없었다. 그러나 적용분야가 더욱 다양화되면서, 실리콘 고무의 개량을 요구하는 분야가 점점 나타나고 있는 편이다.

지금까지는 과산화물가교형태인 실리콘고무의 물성을 개선하기 위한 첨가제중에서 실리콘과 상용성이 있는 것이 없었다. 그러나, 실리콘고무의 물성을 유지하고 특별한 용도에 적합하도록 실리콘을 개량하는 첨가제로는 1,2-polybutadiene이 적합하다. LPB는 실리콘겔 및 컴파운드와 상용성이 좋으며 과산화물 가교를 하였을때 내한, 내열온도의 저하없이 물성을 향상시키며 전기적, 장시간 옥외노출 할 때의 노화 같은 특성에는 영향이 없다. LPB를 실리콘에 첨가하여 과산화물 가교시키면, modulus는 증가하고, 영구압축줄음률은 낮아지고, 신축률도 저하되고 경도는 상승하고 용제에 대한 부푸름현상도 줄여준다. 또한 실리콘 컴파운드에 원가를 낮추어준다.

왜냐하면 LPB가 첨가되면서 carbon black 또는 무기충진제를 더 첨가할 수 있기 때문이다. 이와 같은

특성 때문에 실리콘고무의 물성개량을 위한 첨가제로는 1,2-polybutadiene이 적합한 것을 알 수 있다.

### 2.8 Silicone Modification

실리콘고무에 1,2-polybutadiene을 첨가하여 사용할 수 있는 실리콘고무는 VMQ(HTV)로 DCP와 같은 과산화물이 150~190℃ 정도에 가교될 수 있는 종류이다.

이러한 과산화물로는 dibenzoyl peroxide, dicumyl peroxide, 2,5-dimethyl-2,5-bis(t-butyl peroxy)hexane, Di-t-butyl peroxide등이 있다. 시험을 위해서 사용한 carbon black은 N550 fumed cabosil, Red ironoxide(Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), Mimusil로 제한하였다. 1,2-polybutadiene은 실리콘고무에 첨가하는 방법으로는 3가지 방법이 있다.

표10, 표11은 1,2-polybutadiene의 특성 및 배합이다.

표 10. Composition and Typical Properties of Ricon Resins

	Ricon-150	Ricon-152
Chemical Composition	Polybutadiene	Polybutadiene
Microstructure	70% 1,2 Vinyl	80% 1,2 Vinyl
Molecular Weight (Approx.)	2000	2800
Physical State	Clear Viscous Liq	Clear Viscous Liq
Viscosity(Frookfield) poise	400 @25℃	600 @25℃
Specific Gravity @25℃	0.89	0.89
Pounds per Gallon	7.4	7.4
Flash point (Tag Closed Cup)*F	>300	>300
Monvolatile Matter, Wt% MW Distribution	98.5 min Broad	98.5 min Broad

표 11.

Formulation	D	E	F
Silastic GP-30	100.00	100.00	100.00
Cabosil(Fumed)	15.00	15.00	15.00
Red Iron Oxide, Fe2O3	2.00	2.00	2.00
Carbon N 550	-	-	0,10,20,40
Dicup 40KE	5.00	5.00	5.00
Ricon-152	0,21/2,5	0,10,20,40	0,10,20,40

### 2.9 Compounds Using Low Concentration of LPB Resin.

1,2-polybutadiene은 과산화물가교의 실리콘고무의 가교 및 밀도를 높여준다. 이러한 결과 신장률은 저하되고 modulus는 증가하고 경도는 상승하고 영구압축 줄음률은 낮아지고 내용제성도 향상된다.

첨가효과는 1-5phr정도 첨가하여도 나타나지만 첨가량을 증가시킬수록 더 많은 효과가 나타난다. 이러한 현상 1,2-polybutadiene에 의해서 가교밀도가 향상되었기 때문이다. 또한 가교밀도가 높아져서 실리콘 고무의 느낌이 매우 단단한 느낌을 갖고 동적인 특성도 변화된다.

물성과 배합표는 표12와 같다.

표 12. Effect of Ricon-152 at low concentration Formulation D(Peroxide cure)

Property :	Concentration			
Unaged-Cured 10min @166°...	0	2 1/2phr	5phr	10phr
Tensile, Mpa	5.0	4.7	4.8	4.9
Ultimate Elongation %	220.0	240.0	18.0	160.0
100% Modulus, Mpa	2.0	1.8	2.5	3.0
Hardness, Shore A	65.0	68.0	73.0	78.0
Compression Set	26.4	23.7	23.6	23.3
24hrs @ 150°C 25% Deflection				
Rheometer Data : Model :				
MPV Range : 100 Clock :				
30min Speed : 900rpm Die : Micro				
Arc : 1 Temperature : 166°...				
Minimum Viscosity, dNm	21.2	20.2	17.6	12.7
Scorch Time, Minimum	0.8	0.7	1.1	1.4
Maximim Torque, dNm	59.1	63.8	74.5	79.3
Optimum Cure Torque, dNm	55.3	59.5	68.8	72.6
Optimum Cure Time	5.25	5.35	6.25	7
Cure Rate	6.78	7.47	8.79	9.48

표 13. Effect of Ricon-152 at high concentration Formulation E(Peroxide Cure)

Properties : Unaged-Cured	Concentration				
10min @166°C	0phr	10phr	20phr	40phr	60phr
Tensile, Mpa	7.9	7.2	6.0	5.3	5.1
Ultimate Elongation %	350	220	210	50	20
100% Modulus, Mpa	1.9	3.2	4.1	-	-
200% Modulus, Mpa	4.0	6.4	7.9	-	-
300% Modulus, Mpa	6.6	-	-	-	-
Hardness, Shore A	65	72	79	86	91

### 2.10 Compound With Higher Concentrations of LPB Resin

표13은 실리콘고무에 1,2-polybutadiene을 많은 양을 첨가하면 내열성은 유지하면서 내유성을 향상시켜 체적변화율이 적어진다. 보통은 경도가 상승하고 단단해지고 어느 일정량까지는 인장강도와 인열강도를 유지하지 일정이상의 양을 첨가하게 되며 인장강도와 인열강도는 저하되지만 내유성을 많이 향상된다.

### 2.11 Solvent, Oil Fuel and Chemical Resistance

실리콘고무는 1,2-polybutadiene을 첨가하게 되면 첨가하지 않는것에 비해서 내유성이 상당히 향상된다. 이러한 특성을 이용하여 연료호스, 오일실, 카브레타 가스켓등에 사용될 수 있다.

또한, 1,2-polybutadiene을 첨가한 실리콘은 더 많은 양의 충전제를 첨가할 수 있어 불소고무나 불소실리콘보다 가격적으로 경제력을 갖는다. 표14와 그림3은 실리콘고무의 내스팀성을 나타낸 것으로 1,2-polybutadiene을 첨가하면 개선된 효과를 나타낸다.

1,2-polybutadiene을 실리콘고무에 첨가하게 되면, 충전제의 첨가량을 높일 수 있고, 용제, 오일, 연료, 스팀에 대한 체적변화를 많이 개선할 수 있다.

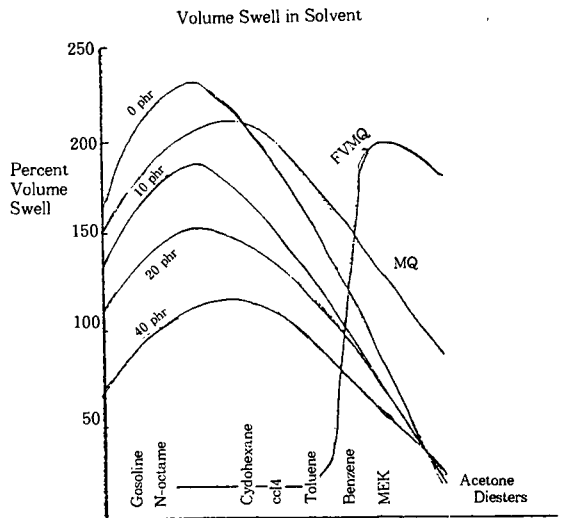


그림 3. 실리콘 고무의 체적 변화

2.12 Heat Resistance

1,2-polybutadiene은 완전히 가교되었을때 내열도는 매우 높다. 보통 415℃ 부근에서 질소조건에서 열분해가 발생하고 대기중에서는 230℃에서 6000시간 정도 방치하여도 원래의 유연성의 85% 이상을 유지

표 14. Volume swell data for various solvents and aqueous solutions (166hrs at 23 ± 2℃)

Reagent	0	10	20	40
<u>Aqueous</u>				
Water	0.5	0.5	0.6	0.8
Water(95℃)	2.7	1.8	0.3	0.2
50% Ethylene Glycol-50% Water(104℃)	0.5	1.0	0.4	-
<u>Acid Solutions</u>				
10% Hydrochloric Conc. Hydrochloric	-2.0	-1.2	-0.7	-0.9
10% sulfuric	5	9	16	15
5% Acetic	0.9	0.8	0.8	0.6
Glacial Acetic	0.1	0.7	0.9	0.2
<u>Alkali Solutions</u>				
10% Ammonium Hydroxide	1.3	1.4	3.0	1.2
10% Sodium Carbonate	2	3	4	2
<u>Solvents and Fluids</u>				
Acetone	21	20	20	23
MEK	159	58	54	35
Methylene Chloride	128	110	85	97
Ethanol	5	8	6	5
Methanol	0.4	0.3	0.4	0.6
Toluene	159	124	120	97
Isooctane(Fuel A)	163	125	110	66
Ref. Fuel B	202	185	151	111
Ref. Fuel C	222	188	156	106
90% Fuel C-10% Ethanol	198	167	152	116
90% Fuel C-10% Ethanol	218	179	152	115
Ethyl Acetate	88	62	60	44
Tetrahydrofuran	157	124	104	107
Ethylene Glycol	0.9	0.7	0.6	1.2
140 Solvent	122	109	91	88
<u>Oils</u>				
Mineral oil	11	12	10	20
ASTM #1(1)	26	19	4	6
ASTM #3(1)	34	37	32	27
Silicone Oil SF 96(2)	18	15	13	6
Hydraulic Fluid(2)	1.1	1.4	1.6	1.7
Skydrol 500(2)	14	20	13	20
(1) 70hrs at 150℃				
(1) 70hrs at 100℃				

한다. 실리콘과 1,2-polybutadiene을 첨가한 실리콘 고무는 각각의 실리콘, 1,2-polybutadiene의 내열도보다 향상된다.

1,2-polybutadiene을 첨가하지 않은 실리콘이 첨가한 실리콘보다 장시간 내열성에서 좋지만 블렌딩한 실리콘 고무도 효과적이다.

2.13 Reinforcing Filler과 High Concentration of LPB Resin

실리콘고무에 1,2-polybutadiene을 첨가한 캄파운드에 carbon black인 N550을 첨가하게 되면 인장강도가 향상되는 것을 알 수 있고 또한 오일에 대한 체적변화율이 적어지고 내열성도 향상된다. 대부분의 일반 실리콘고무보다 경도를 높이면서 탄성감을 높일 수가 있다.

고 충전 실리콘고무는 원가문제나 내유성과 같은 부분에 사용하면 좋다. 온수, 자동차 냉각수, 스팀에 대하여 강한 특성이 나타나는 것은 엘라스토머 사슬 사이에 다른 형태로 연결되어 있다는 것을 알 수 있다.

3. 결 론

1,2-polybutadiene은 EPDM.EPM에 대해서 공가교제의 효과는 확실하고 무독성, 무취의 수지로 활용성이 높다. 과산화물과 사용할 때 1,2-polybutadiene을 소량 첨가하여도 효과가 크며, 추출하지 않는 가소제로 가공성을 개선하고 전력소비도 줄여준다. 20-30phr정도 첨가하여 가황시키면 경도가 상승하며 내유성, 내열성이 향상된다. 1,2-polybutadiene을 점차적으로 지열 또는 유정에 사용하는 부품으로 사용하려고 시험하고 있으며 315℃까지 온도를 올려서도 시험이 가능 할 것이다. 1,2-polybutadiene을 EPDM에 첨가하면 내열, 내유, 내화학성을 요구하는 부품에 대해서는 좋은 물성을 얻을 수 있다.

실리콘고무에 1,2-polybutadiene을 첨가하면 경도, 신장률, modulus 같은 물성의 변화가 있으며 동적특성에서는 상당한 변화가 있다. 많은 양을 첨가하며 내



㉟ 15. Heat Resistance of Silicone-LPB Blends(No Antioxidants Used)

Temp.	Time	Phr	% Wt.	% Linear	Hardness	Tensile	Ultimate
		1,2-PBD	Loss	Shrinkage	Durometer %	Loss(Gain)	Elongation
200°C	166hrs.	0	2.5	1.2	+ 5	14	+13
		10	3.6	2.9	+11	(6)	-37
		20	3.4	3.8	+ 9	(0.2)	-42
		40	2.3	4.2	+13	(16)	-68
250°C	166hrs.	0	3.7	2.5	+ 6	17	-22
		10	7.8	5.2	+ 9	(22)	-48
		20	10.6	6.1	+12	6	-61
		40	11.1	5.8	+13	0	-75
300°C	166hrs.	0	7.7	4.1	+19	71	-94(weak)
		10	12.6	6.6	+21	78	-97(brittle)
		20	16.7	9.3	+18	57	-95(brittle)
		40	22.6	10.2	+16	10	-88(brittle)

㉟ 16. Effect of Ricon-152 and 550 Carbon Formulation F(Peroxide Cure)

Compound #1, #2, #3 cured 5min @166°C  
 Compound #4, #5 cured 6min @166°C  
 Compound #6, #7 cured 10min @166°C

Properties : Concentration :

Compound	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7
Unaged	0 phr	10 phr	0 phr	0 phr	0 phr	0 phr	0 phr
		Ricon 152	152	152	152	152	152
			10 phr		20 phr		40phr
			Carbon		Carbon		carbon
Tensile. Mpa	5.5	5.1	6.6	6.7	5.9	5.4	6
Ultimate Elongation %	290	180	220	160	110	120	40
100% Modulus, Mpa	1.93	2.9	3.38	3.86	5.38	4.96-	
Hardness. Shore A	62	80	76	80	85	85	92
Compression Set	39.6	28.2	32.5	33	31.6	32.5	33.9
Rheometer Data							
Model : MPV Range : 100							
Die : Micro Arc : 1							
Temperature : 166°C							
Minimum Viscosity, dNm	22.4	13.4	18.4	9	14.5	3.4	10
Scorch Time	0.7	0.9	0.85	1.2	1.3	2.35	1.75
Maximum Torque, dNm	53.4	66.9	81	78.3	101.3*		99.8
Optimum cure Torque, dNm	50.3	61.5	74.7	71.4	92.6*		90.8
Optimum cure dNm	3	4.25	4.9	5.5	6.9*		6.7
Cure Rata	10.76	12.71	12.31	12.83	12.36	17.37	14.4

\*Invalid Cure-Compound Split in Rheometer

유성을 향상시킬 수 있으며 충전제의 첨가량을 높일 수 있어 가격경쟁력을 갖게 할 수 있다.

### 참 고 문 헌

1. Lenas, L.P., Evaluation of Cross-Linking

Coagents in Ethylene Propylene Rubber, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* 2(3), 202(1963).

2. L. Spenadel. Heat Aging Performance of Ethylene Propylene Elastomers on Electrical Insulation Compound, ACS Rubber Division, Philadelphia, PA, May, 1982

3. Drake, R.E., Liquid 1,2-Polybutadiene Resins as Coagents for EPDM, ACS Rubber Division, Detroit, Michigan, October, 1980
4. Drake, R.E., 1,2-Polybutadiene as Additives to Silicone Elastomers, ACS Rubber Division, Minneapolis, Minnesota, June, 1981
5. Drake, R.E., Property Modification of EPDM Rubber with Liquid 1,2-Polybutadiene Resins, Elastomerics, January, 1982.
6. Wargin R.V., Materials Approach to the Development of Oil Well Cables SPEJ, December, 1980, 591-597
7. Martin, J.W and Bell J.L., Composition of Polyolefin Rubber, 1,2-Polybutadiene and a Fluorinated Polymer, U.S. Patent No. 3, 769, 370