

液狀 부타디엔 고무에 對하여

金 駿 洙*

I. 序 言

合成고무工業은 二次大戰後에 놀라운 進歩, 發展을 거듭하였고 이는 天然고무 生産者에게도 커다란 자극을 주게되어 天然고무를 合成고무와 共存시키기 위한 일환으로 品質의 向上과 價格의 安定化를 도모하고 包裝方法이나 原料고무의 形態에 對한 改善 등을 꾀하게 되었다. 그 結果 天然고무도 合成고무와 마찬가지로 油展이나 Crumb化가 이룩되었으며 天然고무의 形態나 包裝도 合成고무의 그것에 가깝게 되었다.

우리가 고무工場에서 使用하는 原料고무는 여러가지의 改良이나 改質이 이루어지고 있으나 大部分이 塊狀이나 bale狀의 것이고 一部 라텍스工場에서 라텍스액이나 emulsion 狀態의 것이 使用되고 있다.

이와같이 固體狀態의 고무原料가 加工分野에서 널리 使用되고 있는 것이 現實이다. 그러나 最近 加工이나 成形工程의 連續化 및 自動化 나아가서 電算機調整이 要望되고 있어 이와같은 時代的 要請에 따라 이에 適合한 形態의 液狀고무나 粉末고무등의 檢討가 期待되게 되었다.

Bale狀으로 供給되고 있는 原料고무는 앞으로도 그 우수한 物性 때문에 大量으로 使用될 것이지만 液狀및 粉末고무도 運搬이나 貯藏이 容易하고 自動計量에 適合하며 앞으로 人力投入 減少를 대비하여서도 注目되고 있다. 여기에서는 앞으로 널리 使用될 것으로 여겨지는 液狀고무 가운데에서 부타디엔고무에 對하여 論述코자 한다.

II. 液狀고무의 概要

液狀고무는 고무의 重合度를 低下시키므로써 고무를 液態로하여 이를 架橋, 鎖延長하므로써 우수한 製品을 만들겠다는 생각에서 나온 것이다.

이는 고무의 加工成形工程을 連續化 또는 自動化하는 目的을 가지고 있으며 작은 外力으로 加工成形이 可能하므로 動力面에서도 有利하다고 본다. 그러나 液狀고무중에 氣泡가 混入하기 쉬운 缺點이 있으므로 고무材料로서 어느 쪽이 우수하느냐는 이야기하기 어렵다. 각각 만들어지는 고무製品에 따라 다를 것이다.

1. 液狀고무의 디자인

現在 市販되고 있는 것으로서는 Silicone고무系 多黃化고무(thiokol)系 urethane系가 있으며 最近 여러가지의 diene系 고무의 液狀고무가 製造되고 있다. 液狀고무를 고무製品을 만들 目的으로 하는 素材로 생각할려면 分子의 構造는 固形고무의 構造에 準한다고 생각된다. 또 고무彈性을 發揮하기 위해서는 架橋가 必然的으로 必要하게 된다. 옛날 天然고무를 崩壞시킨 depolymerised rubber나 末端에 官能基를 갖지 않은 低重合度 diene polymer가 만들어졌으나 이들은 固形고무의 경우와 마찬가지로 分子內架橋 밖에 안되기 때문에 末端自由鎖가 많이 생기고 매우 低모듈러스의 加黃고무밖에 만들 수 없었다.

이와 같은 缺點을 補完하고 固形고무의 加黃物에 떨어져 離하지 않는 物性을 얻기 위하여는 各末端基에 加黃劑

*洪凌機械工業會社

와 反應할 수 있는 官能基를 가진 液狀고무(telechelic rubber)가 아니면 안된다. 軟質加黃고무의 引張應力은 $10^7 \sim 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ 의 것이 一般의이므로 液狀고무의 末端間 分子量은 6,000~500程度(diene系 고무로서)가 바람직하다. 分子量이 낮을수록 얻어지는 加黃고무의 引張應力은 커진다.

液狀고무의 粘度는 分子量은 물론 分子構造(micro構造), 分子量分布, 官能基의 種類에 따라 變化한다. 即 分子量이 크고 主鎖의 T_g 가 높을수록 粘度가 커진다. 또 分岐된 液狀고무는 直鎖狀의 것보다 粘度는 낮으나 構造粘性을 나타내기 쉽다.

우수한 加黃고무를 얻기 위해서는 架橋方法이 重要하며 分子末端官能基와 그에 對應하는 鎖延長劑 및 加黃劑의 化學構造가 問題가 된다. 不飽和 polyester 樹脂의 경우가 마찬가지로 末端二重結合과 다른 monomer와의 共重合에 依한 架橋도 생각할 수 있으나 現在 使用되고 있는 官能基의 組合은 表 1과 같은 것이 많다.

이들 例를 보아도 水素供與基(-OH, -SH, -NH₂, -COOH, -COSH, -CONH₂, -SO₂NH₂, >NOH 등)와 水素受容基(-NCO, O, S, N 등)의 附加反應에 依한 加黃系가 檢討되고 있으며 縮合反應을 利用한 例는 거의 없다. 이는 加黃反應中에 離脫되어 오는 低分子化合物이 發泡의 原因이 되기 때문이라고 생각한다.

2. 加工成形

液狀고무의 粘度는 室溫에서 500~50 poise 程度이

므로 쉽게 加工操作이 되며 混合도 paint mill 등으로 되고 連續加工, 自動化하는데 便利하다. 一般의으로 처음부터 充填劑를 paint mill에서 充分히 混練한다. 그 때 고무中의 氣泡를 除去할 수 있으며 roll에서 잘 꺼내면 氣泡가 없는 液狀고무를 얻을 수 있다.

그후 加黃劑나 다른 配合劑를 잘 混合하고 型에 注入 또는 押出하여 加熱加黃 한다.

液狀고무에 氣泡가 混入하면 그것을 除去하기가 困難하며 減壓下에서 잘 放置하여 脫泡하는 方法이 이루어 지고 있다. 그러나 三本베인트롤을 通하면 쉽게 脫泡시킬 수 있다.

末端 官能基와 架橋劑의 反應性에 따라 室溫加黃에서 加熱加黃까지 廣範한 溫度에서 加黃할 수 있으나 한편 架橋反應이 빠르면 pot life가 짧아지므로 注意할 必要가 있다. 末端에 水酸基를 要하는 polybutadiene은 diisocyanate로 注形 urethane 고무의 加黃과 같은 方法으로 할수 있다.

Carbon black은 液狀 polybutadiene에 對해서도 固形고무의 경우와 마찬가지로 우수한 補強性을 가지고 있으며 表 2에 그 一例를 열거한다.

그外 여러가지의 無機充填劑도 添加할 수가 있으나 어느 것이나 比重이 1以上이므로 長時間 放置하여 두면 沈降하는 열려가 있다. 또 加黃時 溫度를 올리면 液狀고무의 粘度가 低下하기 때문에 沈降이 促進된다. Stoke's의 沈降式은 다음 式으로 表示된다.

$$\text{沈降速度} = \frac{d^2(\rho - \rho_m)g \times 10^{-8}}{18\eta_m} \text{ cm/sec}$$

d, ρ 은 充填劑의 直徑 및 比重, ρ_m, η_m 은 液狀고무의

表 1. 液狀고무의 末端과 鎖延長劑 및 加黃劑의 官能基

液狀 고무 末端 官能基	鎖延長劑 및 加黃劑의 官能基
-OH	-N=C=O
-COOH	-CH=CH ² $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \end{array}$
-SH	-N $\begin{array}{c} \diagup \text{CH-R} \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array}$ 金屬酸化物, -OH, -NCO
-NR ₂	HO-N $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{=} \\ \diagdown \end{array}$ =N-OH, 金屬酸化物, -NCO, peroxide
-N $\begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array}$	多價 Halogen 化合物(-Br)
-CH-CH ₂ $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \end{array}$	-COOH, 多價 Halogen 化合物
-Si-OH	-NH ₂ , -OH, -COOH 酸無水物
-NCO	-Si-OR, -Si-O-C-R $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array}$
-CH=CH ₂	-OH, -NH ₂ , -NHR, -COOH, -SH
-Br	-Si _n H, -S _n H (金屬水素化物)
	-NR ₂ , -NHR, -NH ₂ 金屬酸化物

表 2. 液狀고무 加黃物의 物理的性質에 미치는 카아본블랙의 影響

液 狀 高 무	카아본블랙	引張強度 (kg/cm ²)	伸 張 率 (%)	引張應力(kg/cm ²)		硬 度 (IRHD)
				100%	300%	
XPRD-B241*1	SAF-LS	195	620	—	68	65
	ISAF-LS	184	700		66	63
	HAF	165	390		116	70
R45-M**	SAF	140	240	53		79
	ISAF-LS	155	300	31		74
	HAF	165	210	66		79
	HAF-LS	148	345	29		70
	FEF	132	160	73		78
	GPF	143	210	63		80
	SRF	116	210	52		68
	MT	127	255	41		73
固形부타디엔고무**3	ISAF	170	470	17	70	60

*1. 臭素 末端液狀 butadiene고무(粘度 約 500 poise: polymer社)
 配合: 液狀고무 100, 鹽基性炭酸鉛 5, Carbon black 50; methyl化 triethylentetramine 2.5
 加黃條件: 120°C×10min. press 加黃

*2. Hydroxyl 末端 液狀 butadiene 고무(粘度 約 50 poise: ARCO chemical社)
 配合: 液狀고무 100, 亞鉛華 5, carbon black 50, TDI 9.76 (NCO: OH 比는 1.4 : 1)
 加黃條件: 150°C×45min. press 加黃

*3. Taktene 120 使用: 黃 1.75, CBS 0.75에서 加黃, Carbon black 加黃

比重과 粘度, g 는 重力의 加速度이다.

그러므로 充填劑의 沈降을 防止하기 위하여는 그 粒度(d)가 될 수 있는대로 작은 것이 좋다. 比重은 $\rho - \rho$ 이 0에 가까울수록 좋으나 充填劑 固有的 값이므로 부득이한 경우가 많다. 그러나 充填劑를 表面處理하거나 表面 graft化하면 겔보기 容積이 크게 되어 沈降을 防止할 수 있다.

沈降이 잘 되지않는 充填劑로서 比重이 작은 粉末의 polymer 添加도 試驗되었는데 5mm 以下の 나일론短纖維는 液狀고무에 補強效果를 준다고 報告되어 있다. 이때 나일론을 resorcine-formalin-latex로 處理하면 그 效果가 向上된다.

겔보기 比重이 작은 microballoon을 充劑로 使用하는 일도 考慮되고 있으나 대개의 경우 加工時에 큰 剪斷力이 고무에 걸리게 되므로 balloon이 破壞되어 버리므로 不適合하다.

지금까지 使用되어온 液狀고무는 特殊用途(sealing材 binder 接着劑등)에 국한되었으나 앞으로 汎用으로 使用될 수 있게 하기위하여는 보다 使用하기 쉬운 加黃劑, 充填劑, 副資材 등의 개발이 필요하며 또 加工機械에 對해서도 마찬가지이다. 液狀고무에 대하여도 앞으로 어떠한 것이 發展될 것인지도 불명확한 點이 있으며 고무를 만드는 쪽도 加工하는 쪽과의 밀접한 協同研究가 필요할 것이다.

III. Diene系 液狀고무의 발달

液狀 diene고무의 製品化의 歷史는 1923年 H.V. Hardman에 의하여 개발되고 지금도 DPR(depolymerized rubber)로 接着劑 등에 판매되고 있는 解重合天然고무로부터 시작된다. 그후 diene系 以外の 液狀 elastomer로서는 1929年 Thiokol社에서 polysulfide (多黃化고무)가 企業化 되었고 이어서 polyurethane elastomer와 시리론 고무가 등장하였다. 그러나 diene系 液狀고무는 二次大戰末期에 칼리포니아工大의 젠티 推進研究所가 固體燃料의 binder로서 液狀 elastomer의 開發을 자극할 때까지는 研究의 對象이 되지 않았다. 即 당초는 液狀의 多黃化고무가 이 目的에 使用되었으나 차츰 거의 모든 固體 diene系 고무가 液狀으로도 만들어지게 되어 그 硬化法(主鎖延長과 架橋의 兩反應을 의미한다)의 개발도 진전되었다.

初期에는 이들 液狀고무의 用途는 物性때문에 接着劑, 粘着劑, sealant, caulking, binder 등에만 한정되었으나 1956年 미국에서의 Living重合法 또 1960年 Ureack등에 依한 Telechelic elastomer의 研究를契機로 diene系 液狀고무의 開發은 分子末端에 官能基를 導入하여 主鎖延長을 하고 固體고무에 가까운 構造나 物性을 가진 硬化物을 얻는 方向으로 이끌었다. 現在

市販되고 있는 末端能基 diene系 液狀고무는 radical 重合 或은 anione系 重合에 의하여 製造되며 物性面 으로서도 固體一般用고무의 elastomer로서의 用途에 使用되는 것이 많다.

Diene系 液狀고무는 어디까지나 一般用 고무제품의 製造가 可能한 것이 長點이므로 安價로 大量生産이 되고 液狀이기 때문에 加工上의 利點이 있어야 한다. 動力化와 에너지節減時代의 추세에 있으므로 이 點에 最大의 關心이 集約된다. 例컨대 空氣注入식 타이어에의 挑戰이 그 좋은 例일 것이다. 即 1950年代의 西獨 Bayer社 및 미국 Goodyear社의 polyurethane製 cast tire의 뒤를 이어 미국 Firestone社가 1970年代에 들어와 디엔系테레기이릭이라고 하는 液狀고무를 使用하여 cordless cast tire를 발표하여 世界의 이목을 끌었다 또 최근 오스트리아의 포리엘社(polyair Maschinenbau Gmb H)가 같은 製造 system을 개발하여 몬테카루로 등의 自動車경주에 出品하였다는 情報도 있으며 아무튼 여러나라의 各社에서 개발이 進行되어 있는 실정이다.

그러나 數年前부터 液狀고무 특히 diene系가 未來의 고무라고 하여 왔으나 아직 實用上 눈에 떨만한 發展을 하지 못한 것이 사실이다. 그 가장 큰 理由는 加工方法이 확립되어 있지 않기 때문이라고 여겨진다. 여기에서는 市販 diene系 液狀고무의 物성과 그 成形加工法에 對하여 소개하고자 한다.

IV. Diene系 液狀고무의 種類와 特性

液狀고무의 定義에 對하여 다음과 같은 提案이 나와 있다. 즉 「室溫에서 流動性을 가진 重合體로서 適當한 化學的 處理에 依해서 三次元網目構造를 가지며 일반적인 加黃고무와 똑같은 物理的 特性을 가진 物質」 또 加工性으로는 「어떤 種類의 加黃方法(鎖延長 또는 架橋 혹은 兩者의 併用)에 依해서 加黃되고 注入 또는 폼프 移送되는(즉 100°C까지의 溫度에서 1,500 poise 이하의 粘度를 갖는다) elastomer 製品의 先驅物質」이라고 하고 있으나 아직 명확한 것은 없는 실정이다.

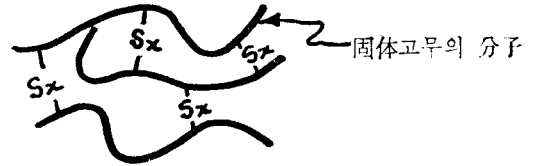
分子量이 낮은 液狀고무가 固體의 고무가 되기 위해서는 架橋를 하여 三次元網目構造를 가져야 한다. 液狀고무의 架橋點으로서의 分子末端官能基와 分子內官能基가 있다.

分子末端에 官能基를 가진 液狀고무는 前記한 바와 같이 telechelic 液狀고무라 한다. 즉 tele는 兩末端에 멀리 떨어져 있다는 뜻을, chelic은 계갈은 것의 가위를 의미한다.

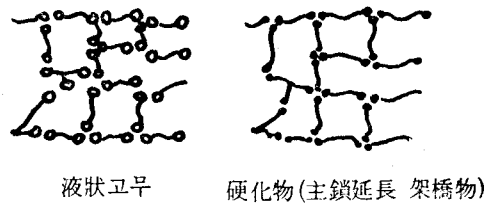
加黃固體고무와 液狀고무의 網目構造 모델을 들면 다음 그림 1과 같다. telechelic 液狀고무는 그림 1(2)에

서 보는 바와 같이 硬化劑에 液狀고무分子의 거의가 主鎖延長되고 架橋되어 고무網目構造에 利用되므로 고무 彈性을 높이는 데 좋은 條件을 갖는다.

(1) 加黃(固體) 고무의 網目構造



(2) 末端官能基 液狀고무(Terechelic 液狀고무)



(3) 보통 液狀고무(末端官能基)

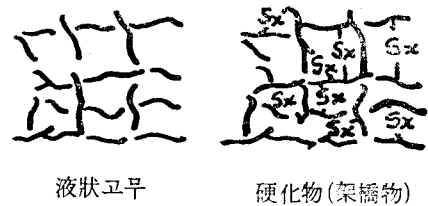


그림 1. 고무의 網目架橋構造 모델

한편 分子內에 官能基를 가지고 分子末端에 官能基를 갖지 않은 液狀고무는 일반적으로 黃, Peroxide 등의 架橋劑로 그림 1(3)과 같이 架橋되지만 液狀고무分子 1個當 2本の 末端自由鎖를 남기게 된다. 일반적으로 이 末端自由鎖는 고무彈性에 寄與하지 않고 架橋物을 약하게 하고 또 架橋고무와 動的特性 등에 逆效果를 나타낸다고 한다. 市販 diene系 液狀고무와 그 性狀을 소개하면 다음 表 3과 같다. 이들 모든 市販製品이 고무彈性을 갖는 것이 아니고 아래에서 記述하는 바와 같이 고무라고 할 수 없는 것도 포함되어 있다.

液狀고무로서 좋은 성질의 高彈性을 얻기 위해서는 末端에 官能基를 가진 telechelic 液狀고무일 것이 첫째 條件이지만 diene系 液狀고무일 때에는 1,4 構造를 많이 갖는 것이 不可缺이다.

表 3. 液狀고무의

商 品 名	Ricon		Lithene		Polyoil Hüls		Nisso PB	Quintol (poly 1.3-pentadiene)	Nisso PB	HC-434
Grad	150	100	P	A	110	130	B	A-500 A-2,000 B-1,000	C	
Maker	Richardson Co.		Lithium Co. of America		Hüls		日本曹達	日本 Zeon	日本曹達	Thiokol Chem. Co.
重 合 方 法	Anione 重合		Telomerifation		配位 aniane 重合		Living 重合		Living 重合	Radical 重合
分子量 Mn	2,050±150	2,200±200	900~3,000	900~1,800	1,400	3,200	1,000~4,000	500~2,000	1,000~2,000	3,600
粘度Poise (25°C)	400±100	3,800±1,000	3~66	22~2,000	7.5 (20°C)	30 (20°C)	—	5~1,000		250
官能基 種類	無	無	無	無	無	無	無	無	—COOH	—COOH
分子當官能基數	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2
微細構造 1.4-cis 1.4-Trans 1.2-Vinyl	} 30 70	} 30 70	10		75	83				24
			45	15	24	16	5~10		5~10	56
			45	60	2	2	85~90		85~90	20
Comonomer (含量%)	—	Styrene (20)	terminal phenyl 5~10		—	—	—	—	—	—
鎖延長劑	—	—	—	—	—	—	—	—	Mg ⁺⁺ Zn ⁺⁺	Epoxy-amine
用 途	成形材料, 塗料改質材, Tackifier (EPDM, SBR) 電氣部品		成形材料, 架橋助劑, 接着劑		塗料, 上壞安定劑 Coating, Vanish		塗料, trans 浸注型, 積層樹脂	塗料, 接着劑, Sealant Alkid 樹脂原料		接着, Coating, Sealant, Potting.

代表的인 液狀고무 硬化物의 物性を 들면 다음 表 4와 같다.

Micro構造는 重合方法, 重合條件(溶媒, 重合溫度 등)에 따라 거의 決定된다.

일반적으로 radical 重合에서는 1.4 構造가 80~75% 이고 1.2-vinyl 構造가 20~25%이고 또 配位 aniane 重合에서는 1.4 構造가 大部分인데 그 가운데에서도 1.4-Cis 構造의 比率이 크다. 한편 anione living 重合에서는 보통 1.2-構造가 90% 가까이 占하고, 硬化物은 고무彈性을 나타내기 어렵게 되지만 分子量分布는 가장 좁고 M_w/M_n 比는 1에 가깝게 된다.

Micro構造의 粘度에 미치는 영향은 1.4-cis < 1.4-trans < 1.2-vinyl의 順으로 크게 되고 특히 vinyl 含量의 增加는 粘度를 현저하게 上昇시킨다. 또 低溫特性도 micro構造에 크게 영향을 미친다. glass 轉移點

(T_g)와 vinyl 含量(1.2-vinyl 構造의 重量分率: V)의 사이에 일반적으로 다음 式이 성립되며, $T_g=91V-106$ cis, trans의 比에 關係없이 1.4-構造가 많은 것일수록 우수한 低溫特性을 나타낸다.

Telechelic 液狀고무의 末端官能基는 反應性에 따라 다음과 같이 分類할 수 있다.

低反應性: $-OH, =C=O, -Cl, -NR_2$

中反應性: $-CH_2Cl, -CHO, -COOH,$

$-CH-CH_2 (-Br)$



高反應性: $-OOH, -SH, -NCO, -COCl, -Li,$

$-NH_2$

反應性이 너무 높으면 貯藏時에나 充填劑 등과의 混練加工時에 문제가 발생되기 쉬워진다. 末端官能基의 極性과 會合性은 液狀고무에 현저한 增粘效果를 부여

種類와 性狀

Flosbrene	Hycar		Butarez	Telagen	Nisso PB	Polybutadiene			XPRD (DBBD)	DPR Lovival-R
25	CTB	CTBN	CTL	CT	G	R-45	CS-15	CN-15	B-241	
American Synthetic Rubber Co.	B.F. Goodrich Chem. Co.		Phillips	General Tire	日本曹達	A.R.C.O Chemical Co.			Polymer Corp.	Hardman Inc. Lovival Ltd.
Radical 重合	Radical 重合		Anione 重合	Anione 重合	Living 重合	Radical 重合			Radical 重合	NR 解重合
2,000~15,000	4,000	3,300	5,000	1,900~8,600	1,000~3,000	2,700~3,000	3,600	4,400	5,000	7,000~11,000
400~8,000	350	1,200				50	150	525	750~2,000	12,000~65,000 (65°C)
無	-COOH	-COOH	-COOH	-COOH	-OH	-OH	-OH	-OH	-Br	
—	2	1.8			2	2.2~2.6	2.2~2.4	2.2~2.4		
	22 53 25	20 60 20	31 42 27	30 40 30	5~10 85~90	20 60 20	20 60 20	20 60 20		天然 고무 同
Styrene (25)		acrylonitrile (18~19)					Styrene (25)	acrylonitrile (15)		
	Epoxy-amine		Epoxy-amine	Epoxy-amine	diisocyanate peroxide	Diisocyanate			polyamine	Sulfur, PbO ₂ , P-quinone dioxime
고무용反應性可塑劑, Sealant Coating	接着, Coating Sealant, potting		로켓트연료 binder, 특수도로	Castable rubber	塗料, 고무改良劑	Castable rubber, Sealant, 接着劑, Coating, Potting			Castable rubber, 接着	

라고 官能基에 의한 粘度는 다음 順序와 같이 된다. 無官能 <—OH<—COOH 또 臭素末端的의 것은 市販品에서 살피 보면 carboxyl基 以上일 것으로 여겨진다.

Diene系 telechelic 液狀고무가 一般用 고무로서 사용되기 위하여는 末端官能基는 다음과 같은 條件이 必要하다.

- 1) 反應性이 貯藏이나 加工에 支障을 미치지 않는 範圍에서 充分히 높을 것.
- 2) 硬化劑와 反應하여 가스나 腐蝕性 등의 有害物質을 副產物로 生成하지 않을 것
- 3) 製造 cost가 낮고 大量生産에 適合할 것
- 4) 一分子當의 官能基數(Functionality)가 2.0에 가깝을 것.
- 5) 硬化劑(主鎖延長劑, 架橋劑)의 取扱이 容易하고 大量을 安價로 入手 可能할 것.

表 1에서 소개한 바와 같이 現在 入手 可能한 diene系 telechelic 液狀고무의 末端官能基는 水酸基, carboxyl基, 臭素基이고 그들의 硬化劑는 각각의 順으로 polyisocyanate, aziridine 化合物 또는 epoxyamine 化合物, polyamine 들이다.

Firestone社의 液狀고무 Cordless Cast tire의 開發에 기여한 바 있고 타이어나 같은 一般의인 用途에는 Carboxyl基나 水酸基가 좋다는 등의 記事나 cost나 供給安定性的의 면에서 水酸基末端 液狀 SBR이나 BR이 가장 興味の 對象이 된다는 등의 견해도 있다.

水酸基末端 diene系 液狀고무는 telechelic 液狀고무 가운데에서도 가장 粘度가 낮고 液狀으로서의 取扱도 용이하여 광범한 用途開發의 對象이 되고 있다. 硬化方法은 一般의인 polyurethane과 같은 方法으로 한다. 즉 one shot 法과 prepolymer法이 있으며 多

表 4. 液状工早 硬化物の 物性

商 品 名	非 補 強 系				補 強 系									
	Hycar		Polybutadiene		Hycar		Polybutadiene							
	HC-434	CTB	CTBN	B-241	R-45	CS-15	CN-15	HC-434	HTB	HTBN	XPRD (DBBD)	R-45	CS-15	CN-15
Grade	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
鎖 延 長 劑(phr)	ERL 2774	Epon-828 15	Epon-828 10.2	MPEH A 5	TDI 7	TDI 5.7	TDI 5.8	Epoxide 812 10	Epon-828 13.4	Epon-828 10.2	MPEH A 5	TDI 5	TDI 5.7	TDI 5.8
	DMP-30	DMP-30	DMP-30	—	—	—	—	DMP-30	DMP-30	DMP-30	—	—	—	—
Carbon black	—	—	—	—	—	—	—	ISAF-L S 50	Phibla-ck N-550 30	Phibla-ck N-550 30	HAF 50	ISAF-L S 50	ISAF-L S 50	ISAF-L S 50
硬 化 溫 度(°C)	70	20	105	100	100	100	100	150	105	105	100	100	100	100
硬 化 時 間(hr)	2.5	48	16	0.34	1.5	1.5	1.5	0.66	16	16	0.34	1.5	1.5	1.5
引 張 強 度(kg/cm ²)	35	31	9	56	10	11	15	142	54	108	150	122	105	160
伸 張 率(%)	100	720	480	700	230	300	210	340	920	400	350	400	600	460
100% 引張應力(kg/cm ²)	—	—	—	10	7	5	9	21	—	—	42	20	19	27
硬 度(Shore A)	—	35	30	—	38	35	45	63	65	55	65	58	57	65

表 5. 液狀고무(水酸基末端 poly bd)에의 bisphenol A系 diol의 添加效果(One Shot法)

	1	2	3	4	5	6
Polybutadiene R-45HT	100	100	100	100	100	100
bisphenol系 diol BAP3	0	10	30	50	80	100
液狀 MDI	12	19	34	49	71	85
BAP3-OH/R-45HT-OH	0	0.6	1.8	3.1	4.9	6.1
100% 引張應力	9	18	64	110	195	237
200% 引張應力	13	27	92	162	245	—
引張強度(kg/cm ²)	13	37	100	166	260	280
伸張率(%)	210	310	240	220	220	180
引裂強度(kg/cm)	5	11	28	43	92	112
硬 度(Shore A)	44	60	87	92	93	95
” (Shore D)	11	—	—	46	60	64

NCO/OH=1.0 各試料 모두 硬化觸媒로서 DBTDL을 0.05phr 포함
 硬化條件 : ASTMD-15 고무 加黃金型으로 120°C 60min press 加黃後 室溫에서 7日間, 後加黃.

表 6. 液狀고무(水酸基 末端 poly bd) prepolymer 硬化物의 物性(prepolymer法)

Polybutadiene prepolymer MP-9	100	100	100	100
bisphenol系 diol BAP 3	53	42	35	—
aniline系 diol Isonol C-100	—	—	—	21
NCO/OH	0.8	1.0	1.2	1.0
100% 引張應力(kg/cm ²)	60	88	100	73
300% 引張應力(kg/cm ²)	56	140	150	120
引張強度(kg/cm ²)	52	200	170	220
伸張率(%)	460	410	340	500
引裂強度(kg/cm)	53	66	56	53
硬 度(Shore A)	87	88	87	94

各試料 共히 硬化觸媒로서 DBTDL을 0.05phr을 포함
 硬化條件 : ASTM D-15 고무加黃金型으로 120°C, 60min. press 加黃後 室溫에서 7日間, 後加黃

表 7. 液狀고무(水酸基末端 polybutadiene) 硬化物의 耐熱性

	1	2	3	4	5	
Polybutadiene R-45HT	100	100	100	100	—	
Polybutadiene prepolymer MP-9	—	—	—	—	100	
aniline系 diol Isonol C-100	—	16.8	16.8	16.8	21	
液狀 MDI	14	38	38	38	—	
Process oil AH-10	—	—	—	100	—	
引張強度(kg/cm ²)	17	133	114	65	183	
伸張率(%)	120	260	290	300	520	
硬 度(Shore A)	57	83	87	60	89	
熱老化後의 變化率 (Gear tester, 100°C×168hr)	引張強度(%)	+12	-11	-3	+35	+5
	伸張率(%)	+9	-17	-17	+20	-8
	硬 度(%)	+8	+1	-2	+3	0

試料 1, 3, 4, 5는 老化防止劑(Tinuvin 327 1.0phr. Irganox 565 0.1phr 添加)

各試料 共히 硬化觸媒로서 DBTDL을 0.05phr 포함

硬化條件 : ASTM D-15 고무加黃金型으로 120°C, 60min press 加黃後, 室溫에서 7日間, 後加黃

表 8. 液狀고무(水酸基 末端 polybutadiene) 硬化物の 耐候性

		1	2	3	4	5
Polybutadiene R-45H		100	100	100	100	—
Polybutadiene PrepolymerMP-9		—	—	—	—	100
aniline系 diol Isonol C-100		—	16.8	16.8	16.8	21
液狀 MDI		14	38	38	38	—
process oil AH-10		—	—	—	100	—
引張強度(kg/cm ²)		17	133	144	65	187
伸張率(%)		120	260	290	300	520
硬 度(Shore A)		57	83	87	60	89
Weathering 後 의 物性變化率	引張強度(%)	-24	-38	-20	-66	-37
	伸張率(%)	-40	-16	-29	-72	-29
	硬 度(%)	+10	+1	0	+8	-7

1. 老化防止劑로서 Tinuvin 327 1.0phr, Irganox 565 0.1phr, 硬化觸媒로서 DBTDL 0.05phr 포함
2. Xenon Weather-0-meter, WR-60XH型, 溫度 60°C, 溫度 60%, 108-12, 1,400hr
硬化條件 : ASTM D-15 고무加黃金型으로 120°C, 60min press 加黃後室溫에서 7日間, 後加黃

數의 isocyanate類, 脂肪族系 芳香族系의 短鎖 polyol, polyamine이 架橋劑로서 또 化學的 補強劑로 檢討되어 왔으며 이들 메터도 發表되어 있다. bisphenol系 短鎖 diol의 one shot法에 따른 添加效果를 보면 다음 表 5와 같으며 Prepolymer法에 따른 添加效果를 보면 表 6과 같다. 또 telechelic 液狀고무는 黃에 依한 加黃을 하지 않으므로 다음 表 7에서 보는 바와 같이 耐熱性이 매우 좋다. 또 diene系 液狀고무의 硬化物은 硬化劑 등이 添加되며 相對的으로 不飽和結合이 減少하기 때문에 다음 表 8에서 보는 바와 같이 耐候性이 좋다는 것도 알 수 있다.

粘度는 diene系 液狀고무의 종류에 따라 현저한 차이가 있다. 즉 지금까지 記述한 바와 같이 分子量과의 相關性 보다 分子量分布, 官能基의 有無, 그 종류, micro構造, Comonomer의 有無와 종류에 많은 영향을 받는다. 粘度가 脫泡를 포함한 加工性을 左右하지만 일반적으로 diene系 液狀고무는 粘度의 溫度依存性이 크고 80°C 以上에서는 흐름이 좋아진다. 그러나 粘度가 너무 높으면 液狀고무의 加工上의 長點이 없게 되므로 液狀고무의 選擇에는 充分한 留意가 필요하게 된다.

V. 液狀고무의 特徵과 用途

固體고무를 材料로 하는 고무加工工業은 고무의 彈性을 竭盡케 加工하기 때문에 大形 重機械를 사용하여 힘과 熱에 의하여 내립하고 또 기타 加工은 사람의 손으로 하여 다시 加黃하기 위하여 熱과 時間과 大規模의 設備을 필요로 하는 工程이 필요하다. 이와 같은 加工工業의 現實을 打開하고 連續加工과 人力의 減少를 도모하기 위한 가장 有力한 후보로서 液狀고무가 注目되

고 있다. 이와 같은 液狀고무의 長點과 문제점을 현 단계에서 열거하면 다음과 같다.

長點으로서는

(1) Castable elastomer이기 때문에 加工工程에 있어서의 機械化, 自動化, 連續化가 容易하고 人力의 節減이나 作業環境의 改善이 가능하다.

(2) 用役費의 節減이 可能하다(例, 押出成形할 때 軟質鹽化비닐에 比하여 約 6分の 1의 動力費)

(3) 加工設備나 mold에 對한 投資資本이 적게 든다

(4) 溶媒나 물과 같은 分散媒를 사용하지 않고 液狀으로 取扱된다(脫溶劑公害, 脫排水公害)

(5) 主鎖延長이나 架橋方法에 따라 폭넓은 物性 및 加黃速度의 조절이 可能하다(現場施工도 可能하다)

問題點으로서는

(1) 液狀고무에 對應하는 固體고무에 比하여 비싸다

(2) 液狀고무는 固體고무에 比해서 현재 強度와 屈曲抵抗性에서 약간 問題가 있다.

(3) 補強充填劑의 混練이나 成形加工法에 독자적인 process를 확립할 필요가 있다(既存의 고무加工設備가 使用하기 어렵다)

(4) 加工工程은 機械化, 自動化, 連續化하지 않으면 반대로 코스트가 높아진다.

液狀고무의 用途를 보면 다음 表 9와 같으며 具體的으로 최근의 動向과 더불어 diene系 液狀고무의 特質에 대하여 記述하고자 한다.

먼저 接着劑 관계로는 이미 1.2-polybutadiene系 및 臭素末端系에 대하여 많은 보고가 있다. 이 方面에의 液狀고무의 應用은 가장 오래 되었고 또 가장 적절한 것이라 할 수 있다. 즉 溶劑를 사용하지 않고 常溫常

壓에서 사용되는 長點을 가지고 있다. 一例로서 加黃(固體) 고무를 被着體로한 例를 들면 表 10과 같다. 異種고무간의 接着 및 고무製品의 補修用으로 注目되고 있다.

塗料나 Coating分野는 天然乾性油의 代替用으로 1,2-構造를 많이 含有된 것이 사용되고 있다. 또 malein化, epoxy化 등을 하여 電着塗料, alkyd塗料, epoxy塗料 등에 사용되는 일이 많다. 水酸基末端의 것은 urthane 塗料로서의 用途도 열려 있다.

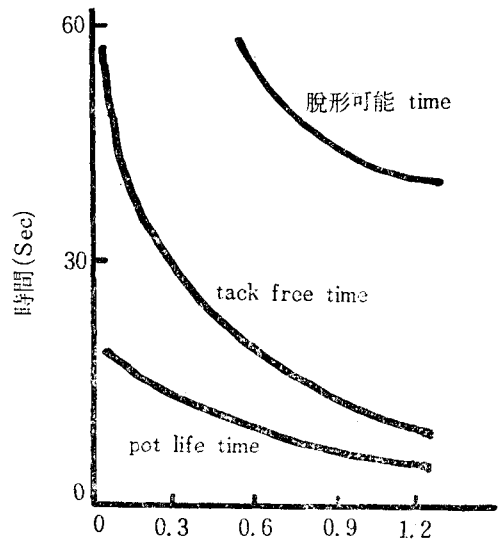
反應性 process oil로서 固體고무의 加工性을 높이고 表 11에서 보는 바와 같이 物性 특히 引裂強度나 伸張率은 向上시키는 일반적인 油展과는 다른 長點이다. 1,2-構造末端無官能基 diene系 液狀고무의 EPDM 加黃系에의 添加는 表 12에서 보는 바와 같이 引裂強度나 壓縮永久줄음율을 改善시킨다. 그러나 伸張率을 低下시키고 일반적으로 얻어진 加黃고무는 딱딱하여 진다.

樹脂의 改質材로서의 用途도 매우 興味를 가지고 있으며 實用化되고 있다. 鹽化비닐樹脂, 에폭시樹脂, 不飽和폴리에스터樹脂, 그리고 우레탄樹脂의 改質에 각각 NBR type, 末端 Carboxyl基, 말레인化合物 그리고 水酸基末端 diene系 液狀고무가 사용되고 있다. 다음 表 13과 表 14에 水酸基末端 diene系 液狀고무에 依한 polyurethane 樹脂의 改質의 例를 소개한다. 우레탄樹脂의 缺點인 低溫脆性, 영구신장늘음을, 加水分解性 등이 크게 改善되고 있다.

최근 自動車의 安全性을 높이기 위하여 一部 歐美의 車輛에는 衝擊吸收形의 고무製 bumper로 바뀌어 달게 되었다. EPDM의 射出成形, polyurethane의 RIM成形으로 生産되고 있으나 각각 金型을 포함한 設備投資, 低溫時의 衝擊吸收性에 問題가 있어 決定的인 것은 아니다. 그런 點에서 第三의 素材인 diene系 液狀고무는 -30°C의 寒冷地에서도 衝擊吸收 효과가 있으므로 注目되고 있다. 水酸基末端 diene系 液狀고무 硬化物의 低溫特性을 보면 다음 表 15와 같다.

工業用品 分野에 diene系 液狀고무가 大量으로 사용되기 위하여는 物性을 滿足시키는 것은 물론이나 bumper와 같은 大形 成形品을 포함하여 熱加塑性 플라스틱과 마찬가지로 成形速度를 높일 필요가 있으며 硬化速度의 自由스러운 조절이 課題로 되어 있다. 水酸基末端 diene系 液狀고무는 酸性에서 硬化速度를 지연시킬 수 있으며 또 反對로 polyurethane 工業에서 사용되는 dibutyl tin dilaurate(DBTDL, T-12) 들의 觸媒로 促進시킬 수 있다. 그러나 射出成形에서 成形 cycle을 極端으로 短縮시키거나 押出速度를 빨리하기 위하여는 小野勝弘 등이 開發한 脂肪族系 amine을 主體로한 Idemitsu Cat. -100이 특히 効力이 있으며 射出

成形 Cycle을 60초 정도로 短縮할 수 있다. 그 觸媒 效果를 보면 다음 그림 2와 같다.



Idemitsu Cat-100 添加量(phr)
配合: 液狀고무 Polybutadiene R-45HT: 100
Isonol C-100: 20, DBTDL (T-12): 0.5
Idemitsu cat 100: 變量
硬化條件: 射出成形溫度 50°C

그림 2. 液狀고무(水酸基末端 polybutadiene)의 硬化觸媒 效果

Sealing材나 Caulking材의 用途는 固體고무로서는 곤란한 液狀고무의 獨特한 分野의 하나일 것이다. 그러나 이들은 自動車用이나 建材用과 더불어 屋外에 사용되는 경우가 많은데 특히 diene系 液狀고무는 接着, 耐水, 耐熱性 등은 우수하지만 耐久존性만이 떨어지므로 별로 사용되지 않고 있다. 그러나 최근 表 16에서 보는 바와 같이 우수한 오존老防止劑가 開發되어 Sealing材로서 조금도 손색이 없는 우수한 製品이 出現되었다.

電氣絶緣材 특히 potting, trans 含浸材에는 원래 에폭시樹脂가 널리 사용되어 왔으나 耐 heat cycle性이나 耐衝擊性에 問題가 있어 美國에서는 diene系 液狀고무로 바뀌어 지고 있다. 일본에서도 diene系 液狀고무의 電氣特性이 인정되어 차츰 바뀌어 가고 있다.

VI. 液狀고무의 加工

固體고무의 加工은 配合混練, 成形 및 加黃이라는 3 個工程이 獨立의으로 高度의 經驗의 要素를 가지고 이루어 지지만 液狀고무는 液狀이기 때문에 이들 3 個工程을 機械化에 依하여 한꺼번에 自動的으로 그리고 連續的으로 加工할 수가 있다. 그러기 때문에 人力의 節減, 에너지의 節減, 設備投資의 節減 등을 도모할 수 있으며 製品의 品質管理도 容易하다.

表 9. 液狀고무의 用途

(1) 接着劑, 粘着劑(無溶劑 type)
(2) 塗料, 金屬 等의 Coating材(無溶劑)
(3) 防水, 耐藥品被覆膜(常溫施工可能)
(4) 복도, 體育館 바닥
(5) 火藥 등 粉體의 binder
(6) 人工皮革, 合成皮革, 彈性纖維의 原料
(7) 發泡體 및 衝擊吸收材(고무彈性)
(8) 고무 또는 plastic用 反應性改質劑(反應性 process oil, 可塑劑, 架橋劑, Graft 化劑등)
(9) 土質安定劑, 土地改良劑
(10) 彈性鑄型(型取用), 醫療用材料
(11) 靴類材料(unit sole, hill)
(12) 工業用彈性材料(車輛用 安全對策部品, 衝擊吸收形 自動車 bumper 등)
(13) 工業用고무資材(belt, hose, 防振고무, packing 등)
(14) Sealing材, Caulking材
(15) 電氣部品用(potting材 등)
(16) 카펫트類의 팍킹, 纖維處理劑
(17) 고무 asphalt로서 道路포장
(18) Tire retread用材
(19) Tire用(Solid tire, 空氣注入타이어)

表 10. 液狀고무(水酸基末端 polybutadiene) Compound에 依한 加黃固體一般用 高무의 接着

No. 接着劑配合	接 着 强 度(kg/2.5cm)				
	NR	BR	SBR	NBR	EPDM
1. polybutadiene R-45HT Carbon compound 150 T.D.I 8.7			8(界)		
2. polybutadiene CS-15 Carbon compound 150 T.D.I. 6			27(材)	25(材)	
3. polybutadiene CN-15 Carbon Compound 150 T.D.I 8	9(界)	7(界)	30(材)	32(材)	8(界)
4. 市販 고무플			3(界)		

接着: 被着體에 Compound 塗布後, 常溫 常壓에서 接着, 다음 室溫에서 7日間 養生(表面處理無)
()印: 剝離狀態를 나타냄. 界: 界面剝離, 材: 凝集破壞

表 11. 固體고무 Compound中的 液狀고무의 效果

	1	2	3	4	5	6	7	8
固 體 BR	100	100	100	—	—	—	—	—
固 體 EPDM	—	—	—	100	90	100	100	100
Hystl B-3000	—	—	—	—	—	—	—	10
Polybutadiene R-45HT	—	10	25	—	10	—	10	—
Sulfur	2	2	2	2	2	—	—	—

Dicumyl peroxide	—	—	—	—	—	2.5	2.5	2.5
Process Oil	10	—	—	10	—	10	—	—
Carbon black HAF	50	50	50	30	30	50	50	50
100% 引張應力(kg/cm ²)	23	24	15	—	—	12	15	49
300% 引張應力(kg/cm ²)	—	—	—	90	39	—	—	—
引張強度(kg/cm ²)	163	134	131	149	142	72	142	147
伸張率(%)	390	350	470	420	840	640	560	215
引裂強度(kg/cm)	34	41	52	21	35	40	50	—
硬度(Shore A)	62	63	52	60	66	62	64	74
壓縮永久歪(%)	21	20	23	46	60	37	27	35
Benzol 抽出量(%)	10	6	11	17	13	13	10	—

加黃條件: 1. 黃加黃: DM 1.5phr, TT 0.2phr, ZnO 5phr, 스테아르산 1phr, 150°C×10min
 2. Peroxide 加黃: ZnO 5phr, 스테아르산 1phr, 150°C×70min.

表 12. EPDM의 架橋助劑로서의 Nisso-PB의 利用例

EPDM의 種類		第三成分: DCPD 沃度價 12		第三成分: ENB 沃度價 12	
配合	EPDM	100	100	100	100
	Nisso-PB(B-3000)	—	15	—	20
	Carbon black FEF	100	100	100	100
	Stearic acid	1	1	1	1
	Zinc Oxide	5	5	5	5
	Noclac 224	1	1	1	1
	Process Oil (P-200)	20	20	20	20
	Dicumyl peroxide	2.7	2.7	2.7	2.7
加黃條件		Roll: 室溫~50°C×30min. Press: 160°C×30min.			
Mooney viscosity (ML ₁₊₄ , 100°C)		64	33	95	56
Mooney Scorch (t ₈ , 130°C)		10	15	3	9
加黃 EPDM 의 特性	引度強度(kg/cm ²)	129	150	123	145
	加熱後의 引張強度(kg/cm ²)	115	138	90	137
	同 保持率(%)	89	92	73	95
	伸張率(%)	237	146	247	123
	加熱後의 引張率(%)	148	100	161	100
	同 保持率(%)	62	69	65	81
	硬度(Shore A)	80	82	80	85
	加熱後의 硬度(Shore A)	90	92	92	93
	同 增減	+10	-10	+12	+8
	100% 引張應力(kg/cm ²)	58	103	57	109
	壓縮永久歪(%)	22	12	—	—
體積膨脹率(%) [耐油性]	144	118	124	86	

表 13. Polyurethane에의 液狀고무(水酸基末端 polybutadiene)의 添加效果

	1	2	3
PPG 2000	100	70	—
Polybutadiene R-45HT	—	30	100
液狀 MDI	17.5	16.4	14.3

可使時間(min)	131	54	6
硬化溫度(°C)	120	120	120
硬化時間(hr)	20	1	1
可使時間(min)	131	54	6
300% 引張應力(kg/cm ²)	10	12	—
引張強度(kg/cm ²)	14	14	17
伸張率(%)	390	360	120
硬度(Shore A)	32	32	58
脆化溫度(°C)	-43	-56	-70

各試料 共히 老化防止劑(Tinuvin 327 1phr, Irganox 565 0.1phr)

硬化觸媒(DBTDL) 0.05phr을 포함

NCO/OH=1.2, 可使時間: 20萬 CPS에 이룰때까지의 時間

表 14. Urethane Prepolymer에의 液狀고우(水酸基 末端 polybutadiene) Prepolymer의 添加效果

	1	2	3	4
Ester系 Urethane Prepolymer Pandex 305E	100	70	—	—
Ether系 Urethane Prepolymer Pandex P-538	—	—	100	70
Polybutadiene prepolymer HTP-9	—	30	—	30
Amine (Pandex E)	14	13	14	13
NCO/NH ₂	1.1	1.5	1.1	1.5
300% 引張應力 (kg/cm ²)	80	111	85	148
引張強度(kg/cm ²)	400	193	260	182
伸張率(%)	570	450	540	340
硬度(Shore A)	86	90	84	92
脆化溫度(°C)	-60	-63	-40	-61
永久伸張率*1 (%)	48	28	50	17
耐水性 試驗後의 物性變化率*2				
引張強度(%)	-96	-65	-91	-33
伸張率(%)	-93	-27	-12	+53
硬度(%)	-10	±0	-8	-4

*1. 永久伸張率: 70°C, 22時間, 80% 伸張

*2. 耐水性: 100°C, 72時間, 水中浸漬

表 15. 液狀고우(水酸基末端 polybutadiene) 硬化物의 低溫特性

	E _x -1	E _x -2	E _x -3	E _x -4	E _x -5
Polybutadiene R-45HT	100	—	—	—	—
Polybutadiene Prepolymer MP-9	—	100	100	—	—
Polybutadiene prepolymer HTP-9	—	—	—	100	100
Aniline系 diol Isonol C-100	—	21.3	—	—	—
Isonol 93	—	—	21.3	—	—
Ethylene glycol	—	—	—	6.6	—
Diethylene glycol	—	—	—	—	11.4
m-Xylilene diisocyanate	9	—	—	—	—
Carbon black ISAF	50	—	—	—	—

物性 測定 溫度 (°C)	20	-40	20	-40	20	-40	20	-40	20	-40
100% 引張應力(kg/cm ²)	14	33	60	161	17	127	56	134	32	132
300% 引張應力(kg/cm ²)	71	112	105	307	—	—	92	—	49	219
引張 強度(kg/cm ²)	110	255	140	500	20	230	94	290	64	250
伸 張 率(%)	470	560	420	400	150	270	310	300	430	340
硬 度(Shore A)	53	65	89	93	60	84	80	80	76	81
-60°C 點의 硬度(Shore A)	84	—	100	—	94	—	96	—	90	—

全試料 共히 -60°C에서 屈曲時 龜裂

註: 老化防止劑로서 Tinuvin 327 1.0phr, Irganox 565 0.1phr 硬化觸媒로서 DBTDL 0.05phr 포함

硬化條件: ASTM D-15 고무加黃金型으로 120°C, 60min. Press 加黃後 室溫에서 7日間, 後加黃

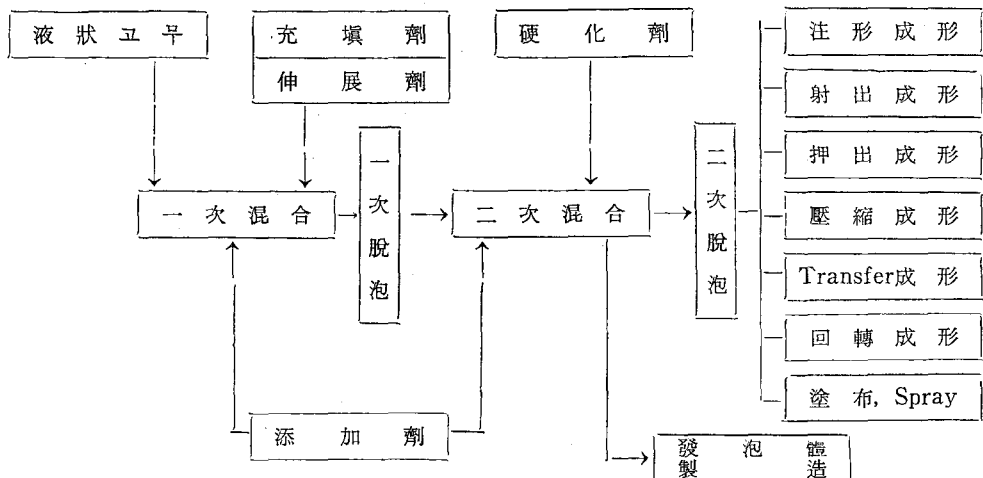
表 16. 液狀고무(水酸基 末端 polybutadiene) 硬化物의 耐 Ozane性

	1	2	3	4	5	6	7	8
Polybutadiene R-45HT	100	100	100	100	100	100	100	100
Aniline系 diol Isonol C-100	16.8	16.8	—	—	16.8	16.8	—	—
白 艶 華 CC-R	—	—	200	200	—	—	—	—
Straight asphalt 80/100	—	—	—	—	100	100	200	200
Process Oil AH-10	—	—	—	—	50	50	100	100
液 狀 MDI	38	38	14	17	—	—	—	—
오존防止劑 noclac OL	0	14	0	14	0	14	0	14
Polybutadiene prepolymer MP-9	—	—	—	—	115	125	40	80
耐 오 존 狀 態								
40% 伸 張 時	斷	龜裂無	斷	龜裂無	斷	龜裂無	斷	龜裂無
60% 伸 張 時	斷	龜裂無	斷	龜裂無	斷	龜裂無	斷	龜裂無

* 老化防止劑로서 Tinuvin 327 1.0phr Irganox 565 0.1phr을 포함

* 오존濃度 75pphm 40±2°C, 168hr

硬化條件: 1~4는 ASTM D-15 고무加黃金型으로 120°C, 60min. press 加黃後 室溫에서 7日間, 後加黃
5~8은 ASTM D-15 고무加黃金型으로 室溫, 20hr press 加黃後 室溫에서 7日間, 後加黃



充填劑 (1) Carbon black, Silica, 硅砂, 炭酸칼슘, Alumina, 석고, 酸化亞鉛, Clay, mica, Cement
(2) Cord, glass fiber, glass wool, 織物, 紙, asbestos

(目的) 強度, 單價, 熱傳導, 膨脹係數, 硬度, 發熱, 色調, 硬化條件, 耐摩耗, 押出特性, 耐熱性, resilience, 難燃性 등의 改善

硬化劑 主鎖延長劑, 架橋劑

(選擇基準) 機械的性能, 毒性, 粘度, 單價, 使用可能時間, 硬化溫度, 硬化時間의 調整性,

伸張劑 process oil, asphalt, coaltar

添加劑 擴酸劑, 紫外線吸收劑, 難燃劑, 發泡劑, 着色劑, 補強 diol 등 化學的 補強劑, 觸媒 등

그림 3 液狀고무의 加工概論

특히 diene系 液狀고무는 一般用途로 成形加工되지 않으면 안되며 普及, 發展을 위하여는 능률적인 加工方法의 확립이 보다 重要한 課題가 된다.

液狀고무의 加工概論圖를 圖示하면 다음 그림 3과 같다. 이 그림 3에서 一次混合은 液狀고무와 Carbon black으로 代表되는 粉末補強充塡劑 또는 纖維狀補強劑 및 process oil 등의 伸展劑를 미리 잘 混合하는 것을 意味하지만 어떻게 하면 均一한 分散을 시킬 수 있는지가 문제이다. 일반적으로 液狀物의 混練에는 banbury mixer로는 分散이 不充分하므로 보통보다 高度의 shear가 걸리는 三本 mill이 사용된다. 먼저 pre-mixing 장치에서 充塡劑를 液狀고무로 充分히 적신 다음 大形高速 三本 mill을 사용하여 한번만 통과시켜도 大量을 能率의으로 그리고 연속적으로 凝集性이 큰 充塡劑라도 충분히 分散시킬 수가 있다.

充塡劑를 사용하는 Compound는 일반적으로 thixotropic성이 높지만 쉽게 連續脫泡하여 成形하는 液狀고무 射出成形機도 開發되었다.

英國의 RAPRA研究所는 多數의 roller bearing을 組立한 密閉形 液狀고무連混練機를 試作하여 成形機와의 組立을 檢討하고 있다고 한다.

그러나 固體의 充塡劑를 混練分散시킬 必要가 없을 때에는 이 一次混合을 생략하고 二次混合으로 부터 加工工程이 시작된다. 即 二次混合은 液狀고무成分과 主鎖延長, 架橋劑 등의 硬化劑 및 여러가지의 添加劑를 원칙적으로 液狀으로 混合시켜 液狀고무가 硬化하기 위한 조건을 정리하는 가장 중요한 工程이다.

液狀고무의 加工은 二次混合, 二次脫泡 및 成形加工의 工程을 同時에 一臺의 加工機로 하므로 固體고무일 때에 不可缺한 加黃工程이 불필요하여 二次重合 및 架橋가 短時間에 金型內에서 이루어 질 수 있는 In-situ 成形이 가능하다. 即 plastic의 成形과 마찬가지로 成形 즉시 最終製品이 되는 것에 長點이 있다.

二次混合의 手段으로서 現在 開發되고 있는 것은 다음 3種으로 分類할 수 있으나 일반적으로는 成形機에 組立되어 있는 경우가 많다.

- (1) mechanical mixing(機械混合)
- (2) Static mixing(分割混合)
- (3) impingement mixing(衝突混合 또는 交流混合)

(1)은 가장 일반적인 회전날개 또는 스크류에 의한 混合으로 mixing head를 비치한 注射機 또는 일반적인 스크류押出機가 代表的이다.

(2)는 미국의 썬크랭크 A.D. 릿틀에 의하여 개발된 Kenics mixer가 代表的이다. 回轉이나 往復동의 운동을 일체 加하지 않은 채 內部로 微細하게 分割하고 흐름의 方向을 바꾸는 특수한 element를 설치한 파이프의 한편으로 부터 異種의 液體를 壓送하고 파이프通過

의 과정에서 分割하여 流向을 轉換, 混合한다.

混合動力은 壓力損失에 상당한다. coating, spray 등의 塗布에 쓰인다.

(3)은 polyurethane의 成形에 사용되기 시작한 RI(M(Reaction Injection Molding), LIM(Liquid Injection Molding) 혹은 HPIM(Highpressure Impingement Molding)으로 불리우는 液狀射出機의 混合裝置로서 採用되고 있다. 이들은 독일의 Elastogran社 Kraus-Maffei社 및 Hennecks社 등에서 각각 長點을 가진 機種이 제조되고 있으나 原理的으로는 거의 다름이 없으며 比較的 低粘度的 反應性인 液體를 高壓에서 多成分을 獨立으로, 同時에 nozzle로 부터 작은 混合室에 噴射하고 그들의 衝突과 交流에 依하여 多成分을 混合한다. 硬化劑와 混合된 反應性의 液體(例 液狀고무)는 低壓에서 金型에 射出注入되고 金型內에서 硬化한다. 일반적으로 成形 cycle은 3分 程度이다. 이들의 成形機는 일반적으로 射出終了後에는 硬化劑와 混合되고 硬化能力이 있는 Compound가 成形機內에 一切 滯류하지 않도록 piston 除去 혹은 空氣壓除去에 依하여 自己洗淨이 이루어져 溶劑洗淨이 필요하지 않기 때문에 연속 自動運轉이 容易하므로 材料의 loss가 적다. 또 最近 機械混合과 組立한 것도 發表되고 있다. diene-terechelic 液狀고무도 이들 RIM形 市販成形機를 一部 高粘度用으로 改造하여 薄物成形에도 充分히 使用할 수 있는 것이 判明되고 있다.

液狀고무의 加工方法에 對한 선택에 있어서는 液狀고무의 粘度, 그 溫度依存性, 硬化劑의 종류와 사용량, 充塡劑 및 發泡의 有無, 成形條件(溫度, 成形 Cycle 등) 製品形狀 등의 factor 를 고려하지 않으면 안된다.

VII. 結 言

이상에서 diene系 液狀고무에 對하여 그 種類, 性質, 加工方法, 用途 등에 걸쳐 略述하였으나 液狀고무를 檢討하는데 있어서 가장 중요한 要素는 物性이나 加工法과 더불어 그 가격을 들 수 있는데 英國의 RAPRA 研究所는 polybutadiene系 terechelic 液狀고무의 타당성 있는 價格을 다음과 같이 나타내고 있다.

carboxyl 末端 液狀고무...固體고무의 2.5배

臭素末端 液狀고무.....固體고무의 2.0배

水酸基 末端 液狀고무...固體고무의 1.6배

即 가장 값이 低廉한 水酸基 末端 polybutadiene 液狀고무의 大量生産 코스트는 相當하는 固體고무 보다 60%만큼 비싸다는 것이다. 그러나 이 고무材料의 비싼 부분은 加工工程의 簡素化로 충분히 보충할 수 있다고 한다. 결국 石油波動 이후의 경제정세를 감안하여 考慮하면 液狀고무에 依한 製品코스트, 말하자면

total cost에서는 반대로 固體고무의 경우에 比해서 값이 싸지고 있는 경향이다.

液狀고무는 종래의 高分子 固體고무로서는 不可能한 sealing材, caulking材 binder인 초기의 특수한 用途에서 terechelic 液狀고무의 登場에 따라 차차 固體고무의 用途에 대한 開發이 進行되고 있다.

특히 diene系 液狀고무는 前述한 經濟성을 포함하여 고려할 때 一般用 고무의 分野에서의 활약이 기대되고 있다. 그러나 物性面이나 加工面に 있어서 現 段階에 있어서는 비교적 높은 強度가 要求되지 않는 일반적인 成形品 등의 用途에 限定되고 있는 실정이다.

地球上에서 有機物에 對하여 가장 苛酷한 要求를 강요당하고 있는 自動車타이어에의 利用은 아직 상당한 時間이 必要할 것으로 여겨지고 있다.

그러나 人力의 節減, energy의 節減, 設備投資의 節減, 脫公害라고 하는 고무關聯工業의 점점 높아지는 要

求에 應하여 硬化劑나 觸媒 등의 化學的인 研究 및 補強充填劑와의 混練이나 脫泡를 포함한 成形加工法 등의 研究도 日進月步로 進行되고 있다.

끝으로 本稿의 內容이 여러가지로 不充分한 點이 많으나 讀者 여러분에게 多少나마 도움이 될 수 있다면 榮光으로 생각하는 바이다.

參 考 文 獻

- 1) 井本 稔等 : 日本ゴム協會誌., 43, 63 (1970)
- 2) 金子秀男 : 日本ゴム協會誌., 45, 266 (1972)
- 3) 小野勝弘等 : 日本ゴム協會誌., 48, 263 (1975)
- 4) R.A.H. Strecker: *Rubber Chem. & Tech.*, 44, 675 (1971)
- 5) R.F. Hoffman et al: *Rubber Chem. & Tech.*, 46, 139 (1973)

< 토막 소식 >

1978年度 4月以後 主要 고무關係技術 세미나 및 會議

1. 4月 12日 : Midwestern Rubber & plastics Group, Mr. Montreal Restanrant, Montreal, Ouebec, Canada
2. 4月 13日 : Fort Wayne Rubber & plastios Group, Technical meeting, Club Olimpia, Fort Wayne, Ind.
3. 4月 15~19日 : Polyurethane Manufacturers Association. Spring meeting, Hyatt Regency, San Francisco, Calif.
4. 4月 20日 : Ouebec Rubber & plastics Group, Technical meeting, Mr. montreal Restaurant, montreal, Ouebec, Canada.
5. 5月 1~5日 : A.C.S Rubber Division, 113th Meeting, Queen Elizabeth Hotel, montreal, Ouebec, Canada.
6. 5月 18日 : Connecticut Rubber Group, Spring Meeting, Rapps Paradise Inn, Ansonia, Conn.
7. 5月 19日 : Twin Cities Rubber Group, Ladies Night, Edgewater Inn. Minneapolis, Minn.
8. 5月 23日 : Wisconsin Rubber Group, Technical meeting, Red Carpet Inn, Milwaukee, Wisc.
9. 6月13~21日 : Europlastique, Eurocaoutchouc

- 78, International Exhibit of Rubber and plastics Machinery, parc des Expositions de la Porte de Versailles, Paris, France.
 10. 10月 10~13日 : A.C.S Rubber Division, 114th Meeting, Statler Hilton, Boston, Mass.
 11. 10月 22~25日 : Annual Fall Meeting, Grand Hotel, Point Clear, Ala.
 12. 10月 22~25日 : polyurethane Manufacturers association Annual Fall Meeting, Grand Hotel, Point Clear, Ala.
 13. 10月 24日 : Wisconsin Rubber Group, Technical Meeting, Red Carpet Inn, Milwaukee, Wisc.
 14. 11月 9~11日 : Southern Rubber Group, Technical Meeting, Holiday Inn, International Airport, Tempa, Fla.
 15. 11月 16日 : Connecticut Rubber Group Fall Meeting, Rapps Paradise Inn, Ansonia, Conn.
 16. 11月 16日 : Twin Cities Rubber Group, Technical Meeting, Edgewater Inn, Minneapolis, minn.
 17. 12月 7 : Fort Wayne Rubber & Plastics Group, Technical Meeting, Club Olympia, Fort Wayne, Ind.
- Elastomerics, 109, #11(1977)