

有機過酸化물의 加黃特性

崔 俊 鐵*

1. 序 論

有機過酸化물은 現在까지 고무와 플라스틱類의 架橋劑 即 加黃劑로서 널리 使用되어 왔다. 이의 主要消費分野는 아직도 플라스틱工業이지만 고무工業에서도 이의 使用度는 점차 增加趨勢를 보이고 있다(表 1參照)

最近까지만 하여도 有機過酸化물에 의한 加黃은 黃加黃과 比較하여 價格의인 面 또는 加黃後 고무의 柔軟性 때문에 使用上 制限을 받아왔다. 歷史적으로 보면 아직도 그렇지만 黃加黃은 不飽和고무, 例컨대 天然고무, 合成폴리아이소프렌 등의 加黃時 低廉한 加黃劑로서

表 1 有機過酸化물의 消費推移(美國)

單位: 톤

種 類	1975	1976	1977年
Diacyl peroxide類			
Benzoyl	2, 195	3, 180	3, 600
Decanoyl	175	125	100
Lauroyl	600	700	700
Dialkyl peroxide類	1, 270	1, 850	2, 190
MEK peroxide類	2, 520	2, 900	3, 250
perester類	1, 470	2, 000	2, 280
其 他	640	930	1, 040
總 計	8, 870	11, 685	13, 160

註: 1977年은 暫定值임

資料: Modern plastics

常用하였다.

代表的인 配合 다시 말하면 타이어의 各種配合劑중 黃이 低價의 加黃劑로 널리 使用되고 있다.

그러나 單位 當 타이어보다 무게가 적은 工業製品은 이의性能和 附加價値가 多少 다른 것이 特徵이다. 特히 最近에 이르러 自動車工業, 建築材料, 그리고 各種 工業分野에서는 고무의 使用增加와 함께 이의 認識도 새로와져 고무의 價格의인 面보다는 이의 用途別 特性을 더욱 重要視 하게 되었다.

이와 併行하여 各種 材料의 性能, 持續性, 信賴性等 엔지니어링製品의 要求條件은 점차 嚴格하여졌고 人件費도 顯著한 上昇을 보였다.

때문에 有機過酸化물이 黃에 比하여 價格적으로 高價임에도 不拘하고 有機過酸化물에 의한 加黃體의 物理的 特性이 優秀하기 때문에 이의 需要增加는 高潮되고 있다.

따라서 本稿에서의 有機過酸化물과 黃에 의한 加黃의 差異뿐만 아니라 有機過酸化물의 開發現況과 配合技術에 關하여 紹介하기로 한다. 다시 말하면 ① 作業上에 있어서 有機過酸化물의 安定性 如何 ② 有機過酸化물에 의한 加黃體가 黃加黃體보다 物理的 特性的 優秀性 그리고 ③ 製品의 柔軟성에 關하여 重點의으로 取扱하기로 한다.¹⁾

2. 貯藏과 取扱上의 問題

一般의으로 보면 過酸化물이란 누구던지 이를 貯藏하거나 使用할 때에는 多少 恐怖感을 느낀다. 그러브

* 韓國科學技術研究所

로 몇몇 有機過酸化物을 運搬하거나 貯藏하거나 使用함에 있어서는 特別한 注意가 要하나 遵守事項만 잘 지킨다면 安全할 뿐만 아니라 이의 效果도 계속 維持할 수 있다. 때문에 이를 위하여서는 有機過酸化物을 約 38°C 以下의 溫度下에 貯藏함은 물론 모든 熱源과 直射光線, 電氣스파이크 등으로 부터 멀리 하여야 한다. 또한 酸化劑, 強 還元劑 및 鑛酸과의 接觸을 避하여야 하며 他 物質에 의한 汚染防止를 위하여서는 原包裝容器에 貯藏하여야 한다. 뿐만 아니라 다른 化學藥品과 마찬가지로 이의 蒸氣를 마시거나 눈 또는 피부와의 接觸을 可能한 限 避하여야 한다.

한편 有機過酸化物의 種類에 따라 이의 貯藏方法, 取扱上의 注意가 서로 다르기 때문에 包裝에 表示된 遵守事項을 반드시 지켜야만 한다.

3. 有機過酸化物의 役割

有機過酸化物의 效果란 것은 이의 使用된 1 mole當 얻어지는 架橋數에 따라 左右되는 바 고무에 미치는 유

기과산화물의 영향은 다음과 같은 몇가지 因子가 있다

- ① 有機過酸化物의 種類如何
- ② 熱分解速度 即 half life
- ③ 加黃時間과 溫度
- ④ 고무의 種類
- ⑤ 配合物중 充填劑 또는 可塑劑等과 같은 他 配合劑의 影響

그림 1은 6가지의 代表的인 有機過酸化物의 化學構造 熱分解速度에 關하여 나타낸 것인 바, 이중 diacyl peroxide類 例컨대 Benzoyl peroxide와 2,4 dichlorobenzoyl peroxide는 실리콘고무와 같은 無機고무類의 加黃劑에 主로 使用함에 反해 나머지 4가지는 無機고무 뿐만아니라 有機고무에도 使用할 수 있다.

한편 half-life란 것은 一般的으로 有機過酸化物이熱에 의해 分解되는 速度를 가르키는 것으로 이의 定義는 다음과 같다. 다시 말하면 벤젠과 같은 주어진 medium에서 주어진 溫度에 따른 有機過酸化物의 熱分解의 1/2時間으로 表示하는 바 이의 意味는 half-life가 一定한 溫度에서 짧다는 것은 긴것보다 反應性이 빨라

化學名	化學構造	half life(min)
Benzoyl peroxide (Luperco AST)		116°C 150°C <5 —
2,4-dichlorobenzoyl peroxide (Luperco CST)		<5 —
1,1-bis (t-butylperoxy)- 3,3,5-trimethylcyclohexane (Luperco 231-XL)		45 2
Dicumyl peroxide (Luperco 500-40C/40KE)		550 14
2,5-dimethyl-2,5-bis (t-butylperoxy hexane (Luperco 101-XL)		1000 18
2,5-dimethyl-2,5-bis (t-butylperoxy) hexyne-3 (Luperco 130-XL)		>1500 60

그림 1. 代表的인 有機過酸化物의 half-life 다만 ()는 商品名임

加黃도 빠르다는 것을 나타낸다. 이와 反對로 half-life가 긴 것은 짧은 것 보다 配合時 安定性이 높다고 하겠다. 따라서 half-life를 가지고 應用할 수 있는 一次的 事項은 要求되는 配合上의 安定性과 加黃時間을 選擇할 수 있다.

half-life는 이 외에도 表 2와 같이 1~10까지 數字로 表示하기도 하는데 이것은 有機過酸化물이 몇 %까지 分解되었는가를 나타낸다. 例컨대 half-life가 1이라면 有機過酸化물의 分解는 50%이며 10을 나타낼 때에는 分解가 거의 完全히 되어 99.9%로 나타낸다.

다음 그림 2는 177°C에서 폴리에틸렌 成型時 half-life數와 torque와의 關係에 對하여 나타낸 것인바 이

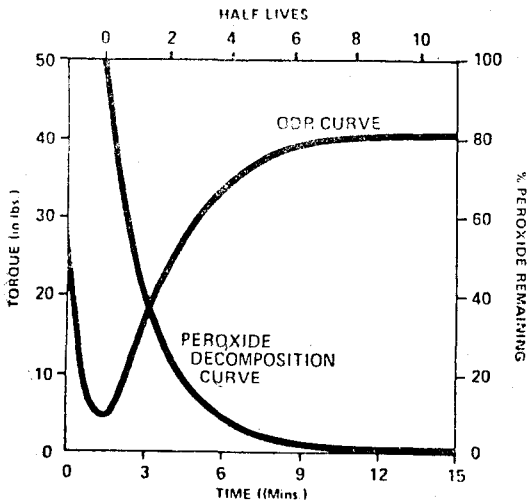


그림 2 폴리에틸렌의 溶融時 half-life와 Torque關係 (177°C)

表 2 有機過酸化물의 分解時의 比率과 half-life

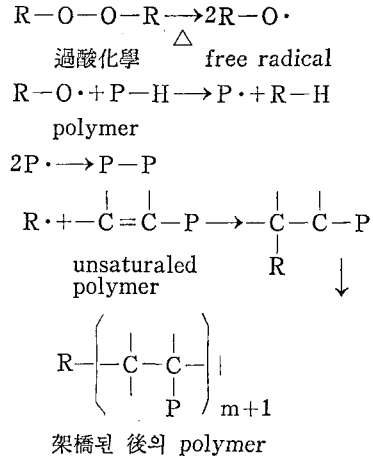
half-life數	過酸化물의 分解(%)
1	50
2	75
3	87.5
4	93.8
5	96.9
6	98.4
7	99.2
8	99.6
9	99.8
10	99.9

그림으로 부터 알 수 있는 것은 half-life의 數가 6~7일 때 고무의 t90, 即 適正加黃임을 알 수 있다.

따라서 torque는 有機過酸化물의 效果 뿐만 아니라

架橋度를 測定할 수 있기 때문에 Rheometer에 의한 加黃曲線과도 比較할 수 있다.

한편 有機過酸化물에 의한 加黃反應에카니즘은 다음과 같다.



上記와 같이 有機過酸化물에 의한 架橋反應은 고무와 고무間, 即 고무의 炭素와 炭素가 直接 架橋를 하는 이른바 free radical 반응메카니즘이다. 좀 더 仔細한 內容을 알려면 文獻紹介중의 2)를 参照하기 바란다.

한편 黃加黃時 이의 架橋反應은 不安定하여 熱을 더 많이 加해주면 架橋도 더 많이 일어남에 反해 有機過酸化물의 경우 安定한 炭素-炭素의 構造로 架橋反應을 한다.

即 黃加黃의 경우 架橋는 $\sim C\sim$ 에 반해



有機過酸化물로 加黃할 경우에는

$\sim C\sim$ 로 直接 反應함.



이같은 炭素와 炭素와의 直接的인 結合때문에 이의 物理的 特性도 黃加黃과는 다른 性質을 나타내는데 이의 代表的인 例는 다음과 같다.

- ① 壓縮줄음을(Compression set)이 優秀하며
- ② 耐熱性이 좋고
- ③ 電氣的인 特性이 좋다
- ④ 고무의 色相을 좋게 하며
- ⑤ 金屬에 汚染성을 주지 않고
- ⑥ 대개 non-blooming
- ⑦ 各種 고무의 blend에 있어서도 共加黃할 수 있고
- ⑧ 嚴格한 環境汚染에 對한 規制 即 FDA의 基準에 一致할 수 있으며
- ⑨ 安定한 平坦加黃을 할 수 있다.

다음 表 3은 黃加黃物과 有機過酸化물에 의한 物理

表 3. 黃과 有機過酸化物的 加黃特性

主配合劑 : EPDM 100, HAF Black 60, 파라핀 Oil 10, 酸化亞鉛 5, Pennox HR 0.5			
스테인아르酸 1.0		스테인아르酸 1.0	
Pennac MBT 1.0		TMTM 3.0	
TMTM 4.0		Methyl Ziram 3.0	
黃 0.5		Butyl Ziram 3.0	
Sulfasan R 2.0		黃 0.5	
Luperco 500-40C 7.5			
스코오치時 (分 132°C)	9	10	8
200% 모듈러스	77	93	91
引張強度(kg/cm ²)	175	172	151
伸張率(%)	390	320	260
老化試驗(150°C, 7日)			
引張強度(kg/cm ²)	118(67%)	98(57%)	141(93%)
伸張率(%)	120(31%)	70(22%)	230(88%)
Compression set(%)	36	27	11
(100°C, 70時間)			
블르음	甚	普通	없음

的 性質의 差異에 對하여 나타낸 것인 바 이에 의하면 後者의 경우 老化前의 引張強度, 伸張率은 前者에 비해 低下된 값이나 老化後는 絶對的으로 優秀한 수치를 나타내며

加黃條件 : 160°C에서 45分 블르음도 發生치 않는다

4. 고무의 選擇

有機過酸化물은 黃加黃과는 달리 不飽和 고무 또는 飽和고무에 廣範圍하게 架橋시킬 수 있는 바 예컨대 실리코네고무를 비롯한 EPR, EPDM, 天然고무, SBR, NBR, BR, polychloroprene 고무, 鹽素化 폴리에틸렌, 폴리우레탄 및 폴리에틸렌 등에 使用할 수 있다. 黃은 黃加黃時 選擇의인 反應을 하기 때문에 各種고무가 混合되어 있는 配合物의 加黃에는 거의 不可能한데 이같은 理由는 고무에 따라 고무分子內의 不飽和度가 서로 다르기 때문이다. 그러나 有機過酸化물은 黃과는 달리 2種 또는 그 以上の 고무가 混合되어 있어도 效果의인 加黃을 할 수 있다.

한편 有機過酸化물을 利用한 各種配合例는 여기서 나타내지 않았으나 이는 여러 專門雜誌에서 다루어져 있다. 그러나 加工工程이 容易한 低粘度型 고무에 關하여서는 끝 部分에서 말하고자 한다.

5. 加黃方法 및 加黃劑의 選擇

有機過酸化물에 의한 加黃物은 지금까지 使用하여온 壓縮, Transfer 및 injection 등의 加黃方法으로 加黃할 수 있다. 그러나 熱氣에 의한 hot air cure 方法은 경우에 따라 所望스러운 結果를 얻지 못하는 바 이와같은 理由는 어떤 고무는(Neoprene 고무는 例外)酸素의 存在下에서는 劣化 및 고무表面에 粘着性을 나타내기 때문이다.

그러나 注意하여야 할 事項은 部分的인 加熱, 例컨대 壓出機의 head 部分 등의 部分的인 지나친 加熱은 避하여야 한다.

한편 一定한 用途에 一致한 有機過酸化물의 選擇에 있어서 가장 重要한 因子는 配合上의 安定性, 加黃時間과 加黃溫度를 들 수 있다. 그러나 大部分의 有機過酸化물은 一般的인 加黃溫度 다시 말하면 138°C에서 260°C까지 廣範圍한 加黃溫度에서 加黃이 可能하다.

例컨대 그림 3에서와 같이 各種 過酸化물은 廣範圍한 溫度에서 加黃할 수 있음을 나타내고 있다. 그러나 그림 4에서와 같이 그림 3 以下의 加黃溫度에서는 加黃時間이 너무 길기 때문에 實用的이 못됨에 反해 이 以上の 溫度에서는 加黃速度가 너무나 빠르기 때문에 들의 흐름에 障礙를 준다던지 成型이 잘 안되며 또 가-

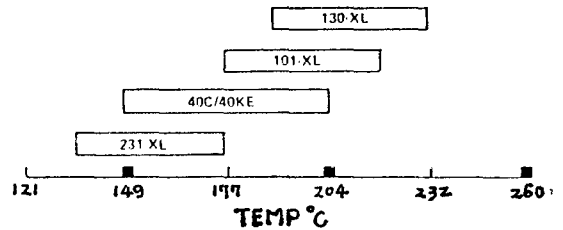


그림 3 有機過酸化물別 加黃溫度 範圍

스의 噴出에 따른 고무表面의 스폰지화 傾向 등을 惹起시킨다.

以上과 같이 有機過酸化물은 種類에 따라 이들의 性質도 各기 다르기 때문에 配合者는 要求되는 加黃溫度와 加黃時間 뿐만아니라 加工上의 安定性을 考慮하여 有機過酸化물을 選擇할 수 있다.

6. 有機過酸化물의 適正 使用量

고무의 物理的 特性을 最大限度로 維持하기 위하여서는 고무에 따라 有機過酸化물의 量도 다르다. 例컨대 天然고무와 SBR에 있어서 有機過酸化물의 最適量:

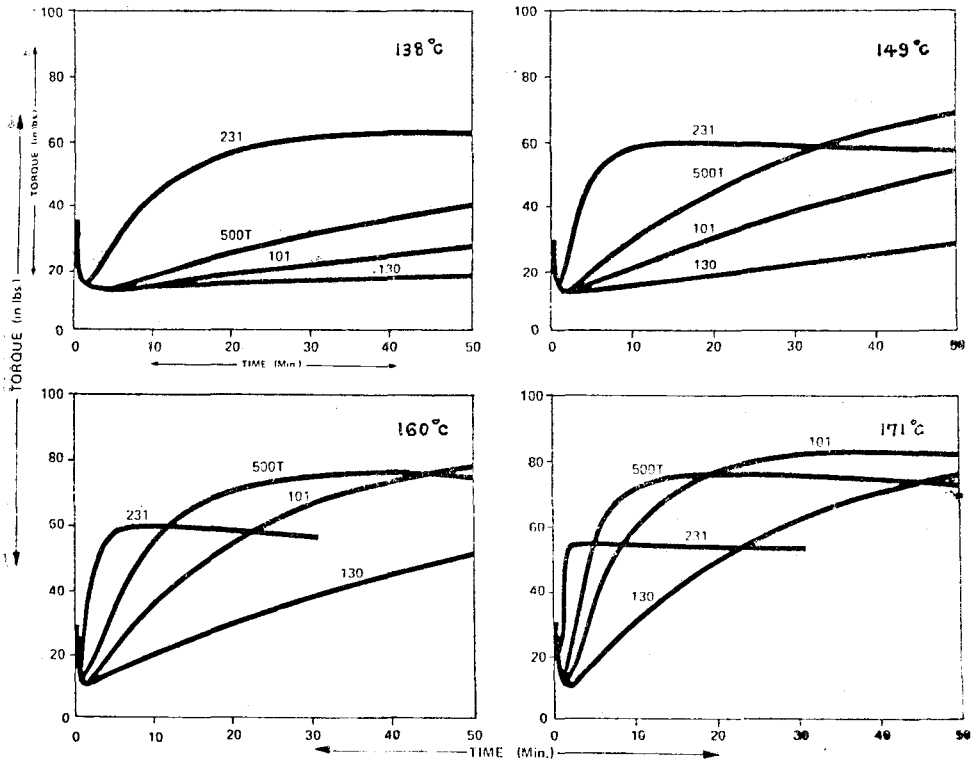


그림 4. EPDM配合物에 3.0phr의 有機過酸化물을 加하였을 때의 加黃時間

表 4 有機過酸化물의 使用量에 따른 物理的 性質

SBR 配合物				
Luperox 500T (DCP), phr	0.5	1.0	1.5	2.5
200% 모듈러스(kg/cm ²)	18	53	99	—
引張強度(kg/cm ²)	124	168	148	109
伸張率(%)	680	420	280	130
硬度(도)	55	62	66	72

加黃條件 : 168°C에서 15分

은 1.0phr이 一般의이나 EPDM은 이 보다 많은 3phr이다. 한편 表4와 表5는 SBR과 EPDM配合에 있어서 有機過酸化물의 量 變化에 따른 物理的 特性을 나타낸 것인 바 만약 有機過酸化물의 量이 最適量보다 적을 경우에는 引張強度, 伸張率, 硬度的 값이 理想的인 것이 아니며 또 이의 量이 過多이면은 有機過酸化물이 고무중에서 未反應態로 남게 되어 老化나 Compression Set에 逆效果를 招來한다.

그러므로 加黃體의 物理的 特性을 向上시키기 위하여서는 各 配合에 따른 有機過酸化물의 最適量을 加해 주어야 한다.

表 5. 有機過酸化물의 使用量에 따른 物理的 性質

EPDM配合物			
Lupersol 101 phr	2.0	3.0	4.0
200% 모듈러스(kg/cm ²)	71	122	—
引張強度(kg/cm ²)	173	174	92
伸張率(%)	340	240	180
硬度(도)	63	68	71
Compression set(%) (100°C, 70時間)	18	9	6

加黃條件 : 171°C, 20分

7. 充填劑와 可塑劑

有機過酸化물에 의한 配合物의 경우 이에 사용되는 充填劑의 種類는 他配合物과 같이 카아본 블랙 또는 鑛物性 無機充填劑를 例를 들 수 있다. 그러나 Channel型 블랙 即 酸性 充填劑를 加할 경우에는 有機過酸化물 效果低下를 가져오므로 可能的 限 이를 避함이 宜다.

한편 可塑劑를 添加할 경우 注意하여야 할 點은 有

機過酸化물이 架橋結合時 水素를 拔取하는 등 炭化水素단 있으면 고무이던 可塑劑이던 間에 區別없이 水素를 拔取하려고 한다. 그러므로 可塑劑는 一般의 可塑劑로 보면 有機過酸化물의 効能을 低下시키는 消費材 役割을 한다고 볼 수 있다.

이의 効能 低下 如何는 그림 5와 같이 可塑劑의 種類에 따라 多少 差異가 있는데 파라핀系의 可塑劑가 가장 낮은 効能 低下를 시키며 비해 Naphthenic系의 可塑劑가 中間의 性質, 芳香族系의 可塑劑가 가장 惡

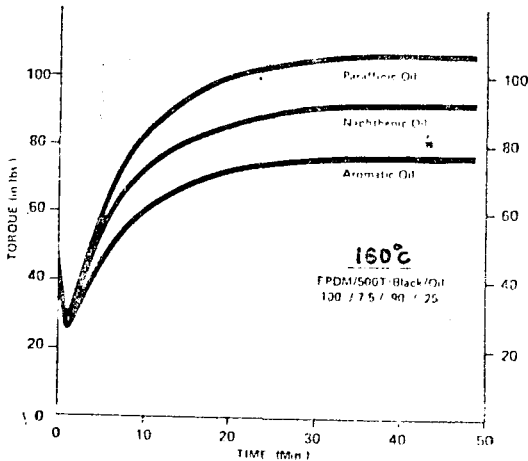


그림 5. 可塑劑의 影響

影響을 미친다. 따라서 可塑劑를 使用할 경우에는 파라핀系의 可塑劑가 다른 2가지 보다 가장 理想的이라 하겠다. 그러나 이것도 過量은 絶對禁物이다.

8. 老化防止劑 및 耐오존防止劑

有機過酸化물로 配合된 加黃物의 物理的 特性을 向上시키기 위하여서는 適當한 老化防止劑의 添加가 要하므로 다음 表 6은 이에 關해 나타낸 것이다.

고무에 應用되는 老化防止劑의 種類는 quinoline型이 가장 效果가 크며 amine型도 效果가 있다. 老化防止劑의 添加量은 一般의 0.5에서 1.0phr이며 이보다 過量인 경우에는 加黃作用을 지연시키며 또 有機過酸化물의 效果를 阻害시킨다.

한편 一般의 耐오존防止劑 即 置換性 p-phenylenediamine型은 有機過酸化물의 고무配合에 耐오존防止效果를 주지 못한다. 이러한 類의 耐오존防止劑는 可塑劑의 경우와 같이 free radical을 吸收 即 過酸化물의 라디칼을 消費하기 때문이다. 따라서 이같은 耐오존防止劑의 存在下에서 有機過酸化물의 加黃은 그림과 같이 實用的이 못되며 왁스類도 이와 同一한 性質을 나타내지만 前者보다는 낮은 影響을 미친다.

綜合的으로 말하자면 在來의 耐오존防止劑는 有機過

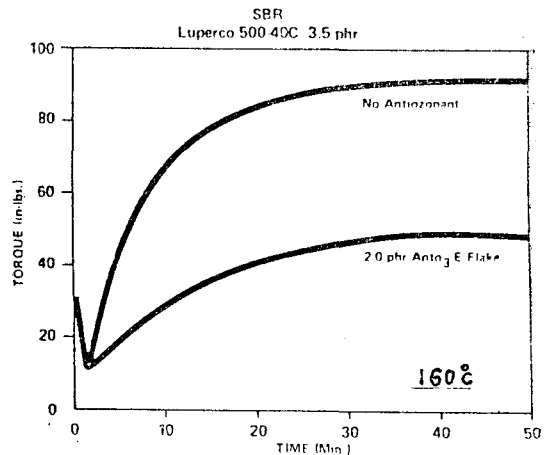


그림 6. 耐오존防止劑의 影響

表 6. 老化防止劑의 影響

EPDM			
Lupersol 101 3.0phr			
PennoxHR		pennoxA	
0.5phr		0.5phr	
no antioxidants (quinoline型)		(amine型)	
200% 모듈러스(kg/cm ²)	145	109	94
引張強度(kg/cm ²)	182	179	162
伸張率(%)	220	260	250
硬 度(도)	68	67	67
老化試驗(121°C, 7日)			
引張強度(kg/cm ²)	113	173	176
伸張率(%)	190	260	300
Compression set(%) (100°C, 7時間)			
	8	9	13

加黃條件: 171°C에서 20分

酸化물을 加黃劑로 한 加黃點의 耐오존性 向上에 適合하지 않다. 그러나 한 實驗에 의하면 EPDM과 불포화고무를 混合한 경우 有機過酸化물 單獨만으로도 耐오존性이 좋다고 하는 바 예컨대 70對 30의 SBR과 EPDM의 混合物에 있어서 耐오존防止劑 없이 有機過酸化물 單獨만으로도 耐오존성이 優秀하였다.

9. 遲延劑와 活性劑

最近 各種 有機過酸化물이 出現하였으나 適當한 遲延劑의 使用은 配合上의 安全, 加黃作業의 바란스를 유지하여 준다.

有機過酸化물에서 生成된 free radical은 反應性이 強하기 때문에 이의 遲延作用을 하는 物質은 거의 없다. 그러나 最近 遲延效果를 나타내는 2가지의 遲延劑

表 7. 有機過酸化물에 對한 遲延劑

Clay로 充填된 EPDM Luperco 500-40KE 7.5phr		
酸化亞鉛	5	—
pennzone E(DETU)	—	0.25
스코오치時間		
(分, 121°C)	12	20
t90(分)	22/160°C	22/160°C
200% 모듈러스(kg/cm ²)	94	97
引張強度(kg/cm ²)	122	122
伸張率(%)	320	310
硬 度(도)	79	79
老化試驗 121°C, 7日		
引張強度(kg/cm ²)	141(115%)	129(106%)
伸張率(%)	270(85%)	260(84%)
Compressim set(%)	9	9
(100°C, 70時間)		

表 8. 有機過酸化물에 對한 遲延劑

카아본 블랙으로 充填된 EDPM Luperco 500-40C, 7.5phr N-Nitrosodiphenylamine 0.25phr		
스코오치時間(132°C)	7	15
200% 모듈러스(kg/cm ²)	91	88
引張強度(kg/cm ²)	151	169
伸 張 率(%)	260	280
硬 度(도)	67	69
老化試驗(150°C, 7日)		
引張強度(kg/cm ²)	141(93%)	127(75%)
伸張率(%)	230(88%)	250(89%)
Copression set (%)	11	12
(100°C, 70時間)		

加黃條件 : 132°C에서 45分

가 開發되었다.

첫째, 商品名으로 Pennzone E. 即 diethyl thioura 라는 遲延劑인 바 이것은 Clay 配合物에만 效果가 있으며 使用量은 表 7과 같이 0.25phr이다. 이의 使用限界量은 0.25~0.5phr이며 이 以上일 경우에는 過酸化物的 加黃效果를 低下시킨다.

다른 遲延劑로서는 nitrosodiphenyl amine型의 遲延劑⁹⁾로서 Clay 또는 카아본 블랙配合物에 相當한 遲延效果를 준다.

한편 活性劑는 配合의 安定, 加黃作用, 價格등의 바란스를 유지하여 준다.

이것도 遲延劑와 마찬가지로 몇 年前만 하더라도 過酸化물에 對한 適當한 活性劑가 없었다.

그림 7은 N,N'-phenylene diamine(商品名 HVA-2 이 過酸化物的 加黃體에 對한 活性劑 役割을 나타낸 것이다. 이 그림에 의하면 HVA-2과 含有된 配合物은 活性劑를 加하지 않은 配合物보다 加黃時間이 짧다.

이 외에도 活性劑를 加하므로써 加黃溫度를 낮출 수 있는 바 예컨대 Luperco 101-XL의 加黃溫度는 約 170°C 이지만 活性劑 HVA-2를 加하면 이 보다 10°C 가 낮은 160°C에서 加黃할 수 있다. 그리고 活性劑量은 0.5~1.0phr 程度이다.

10. 共 加黃劑

有機過酸化물을 加黃劑로 사용할 경우 加黃物의 物理的 特性을 向上시키기 위하여서는 黃을 비롯한 methacrylate monomer, triallyl cyanate, 1,2-poly-

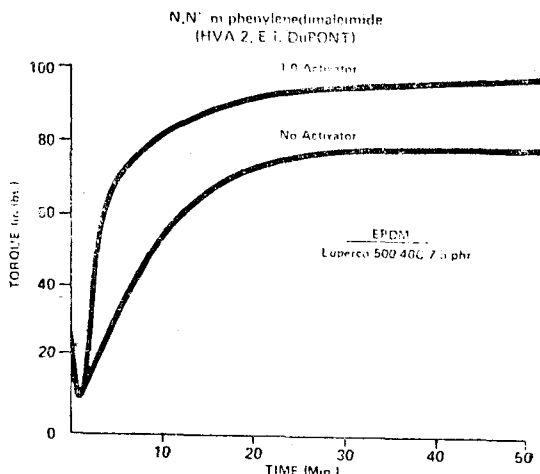


그림 7. 有機過酸化물 加黃體에 있어서 活性劑의 影響

butadiene, divinyl benzene 등을 加한다. 代表的인 例로서 골프 공의 製造時 methacrylate 單量體를 他 配合劑에 加하면 加黃前은 配合作業이 向上되며 加黃後에는 硬도가 높아지는 特性을 가지고 있다.

上記 各種 共加黃劑는 使用되는 고무의 種類 뿐만 아니라 個個의 共加黃劑의 種類에 따라 다르므로 配合物의 用途에 알맞는 共加黃劑의 選擇이 重要하다.

11. 고무混合物的 加黃

商業的 또는 한가지 고무만으로서는 期待되는 效果를 얻을 수 없을때에 2가지 以上의 고무를 混合하여 加黃하는 경우가 많다.

2가지 以上의 混合配合物을 加黃할 때에 黃으로 加黃하면 混合고무間의 分子內의 不飽和度 때문에 만족

	SBR 100%		SBR/EPDM (70/30)	
	黃	有機過酸物	黃	有機過酸物
t90	6.5 "/160°C	19"/160°C	6.5 "/160°C	19"/16°C
引張強度(kg/cm ²)	179(73%)	158(100%)	138(77%)	159(92%)
伸張率(%)	300(43%)	220(100%)	210(48%)	240(92%)
硬度(쇼아 A) (도)	62(+11)	61(+6)	68(+10)	65(+6)
100°C에서의 Hysterisis ΔT	-12.2°C	-11.1°C	-7.8°C	-5.6°C
Set	9%	5%	16%	12%
오존試驗	失敗	失敗	通過	通過
(50pphm 38°C 72時間)				

할만한 결과를 얻을 수 없다. 그러나 有機過酸物은 表 8과 같이 理想的인 결과를 얻을 수 있다.

예컨대 有機過酸物이 加黃劑로 使用될때는 天然고무 또는 SBR, EPDM등과 混合使用할 수 있을 뿐만

表 8. SBR과 EPDM 混合物

Base recipe: Polymer 100, ZnO 5, Carbon Black 50 Paraffin oil 10 加黃系: CBS 1, TMTD 0.5, 스테아르酸 2 黃 2 또는 Luperox 500T 1.4
(): 100°C에서 7日동안 老化試驗後의 保持率 또는 硬度的 變化임

아니라 製品에 對한 非汚染性, 非着色性, 彈性, 耐熱性, 耐候性, 耐오존性 등이 優秀함에 反해 黃加黃物은 좋은 결과를 얻지 못한다.

그러므로 有機過酸物은 서로 다른 고무가 混合된 配合物을 위한 가장 效果的인 加黃劑과 하겠다.

12. Polychloroprene 고무의 加黃

Neoprene 고무의 代表的인 標準 加黃促進劑는 歷史의 由로 보아 thiourea의 置換體이며 지금까지도 널리 使用되고 있다. 그러나 最近의 傾向은 多少變化를 가져와 非 thiourea系의 加黃促進劑가 各種 用途에 利用된다.

Neoprene W와 TW에 있어서 有機過酸物의 加黃劑를 使用하면 興味로운 結果가 얻어지는데 例컨대 다음 表 10과 11에 의하면 thiourea 量보다 적은 有機過酸物을 加黃劑로 한 配合物은 thiourea 加黃體와 서로 비슷하지만 어떤 경우에는 thiourea 加黃體보다 物理的 特性이 더 優秀할 때가 있다.

即 代表的인 有機過酸物加黃體의 特徵은 安全한 配合를 할 수 있음은 勿論 Compression set이 thiourea

表 9. 基本配合

Neoprene W/TW	100
酸化마그네슘	4
酸化亞鉛	5
스테아르酸	0.5
SRF Black	30
Paraffin Wax	4
A-C Poly ethylene 617	5
Pennox ODP	1
	149.5

表 10. Neoprene

	NA-22 1.0	Luperco 500-40C 2.0
121°C에서의 스크오	10분	21분
치時間		
t90	19"/160°C	26"/160°C
引張強度(kg/cm ²)	170(111%)	176(88%)
伸張率(%)	310(103%)	360(58%)
硬度(쇼아 A) (도)	65(+5)	63(+13)
壓縮永久줄음율(%) 100°C		
에서 22時間	8	7
100°C에서 70時間	15	15
() 100°C에서 7日동안 老化試驗後의 保持率 또는 硬度的 變化임		

表 11. Neoprene TW

	NA-101 1.00	TA-11 2.00	Luperco Pennac CBS 0.75 101-XL 1.0
121°C에서의 스크오			
치時間	6"	18"	
t90	18"/160°C	18"/160°C	
引張強度(kg/cm ²)	215(93%)	183(81%)	
伸張率(%)	500(68%)	350(49%)	

硬度(쇼아 A) (도)	61(+11)	65(+14)
壓縮永久줄음율(%)		
100°C에서 22時間	23	11
100°C에서 70時間	39	18
() : 100°C에서 7日동안 老化試驗後의 保持率 또는 硬度的 變化인		

必要하다. 老化防止劑는 有機過酸化물을 加黃劑로 한 Neoprene 고무에 꼭 있어야 되는데 만약 老化防止劑가 없으면 耐熱性이 不良하여 진다. 그러나 大部分의 老化防止劑는 短時日內에 效果가 있으나 時間이 길면 이의 效力이 低下되는 바 長期間의 耐老화를 維持하기 위하여서는 Pennox ODP 4phr과 Aranox 1phr를

表 12. 有機過酸化물로 加黃된 Neoprene W의 老化防止劑別 效果

	Luperco 500-40C 2.0phr				
	老化防止劑의 無添加	PennoxHR 1.0	Pennox ODP 1.0	Anti. 2246 1.0	Pennox ODP 4.0 Aranox 1.0
121°C에서의 스크오치 時間(分)	9	12	21	33	27
t90(分)	20/160°C	20/160°C	26/160°C	23/160°C	28/160°C
引張強度(kg/cm ²)	123	169	176	168	210
伸張率(%)	160	290	360	310	620
硬度(쇼아 A) (도)	67	66	63	64	54
老化試驗					
老化條件: 100°C, 7日					
引張強度(kg/cm ²)	170	154	155	131	184
伸張率(%)	90	140	210	150	510
硬度(쇼아 A) (도)	88	82	76	78	64
老化試驗					
老化條件:					
引張強度(kg/cm ²)	162	96	169	182	169
伸張率(%)	20	50	50	60	290
硬度(쇼아 A) (도)	95	95	91	90	75
壓縮永久줄음율(%)					
100°C에서 22時間	7	7	7	7	8

加黃體와 同等하거나 보다 優秀하다.

耐熱性은 thiourea 加黃體보다 劣勢이다. 그러나 表 12와 같이 有機過酸化물에 의한 Neoprene加黃體는 使用된 老化防止劑의 種類, 型에 따라 調整할 수 있는바 理想的인 老化防止劑는 Pennox ODP와 Aranox를 4 : 1 phr씩 混合된 것이다. 이 2가지 老化防止劑를 加한 配合物 引張強度, 伸張率, 老化後의 引張強度, 低下率, 伸張率의 低下率, Compression set 뿐만 아니라 配合作業도 좋았다.

Neoprene 고무에 있어서 有機過酸化물의 使用量은 1~2 phr이 適當하며 또 引張強度, 伸張率, Compression set이 가장 좋은 狀態이다. 다른 고무에 있어서는 有機過酸化물의 量이 增加할 수록 Compression set이 좋아짐에 反해 Neoprene 고무에 있어서는 매우 적은 量일때가 오히려 優秀하다.

한편 酸化亞鉛과 酸化마그네슘의 使用은 고무의 物理的 特性을 向上시키기 위하여 從來와 同一한 量이

混合하여 使用함이 좋다. 이 외에도 Pennox HR과 같은 quinoline型的 老化防止劑는 Neoprene 고무에 使用함이 不適合하지만 他고무에 使用하면 相當한 效果를 얻을 수 있다.

Neoprene고무는 耐化學藥品性, 耐油性, 耐溶劑等的 固有한 特性때문에 廣範圍하게 利用되는 고무이다. 이의 短點으로서는 芳香族 기름, 極性 溶劑에 對한 抵抗性이 나쁘다. 그러나 이 고무에 有機過酸化물을 加黃劑로 使用하면 이의 缺點을 改善시킬 수 있는 바 例컨대 表 13과 같이 有機過酸化물의 量을 增加시키면 體積變化率이 顯著히 減少된다.

다시 말하면 同一한 配合條件에서 TMTM과 黃에 의한 것의 體積變化率은 132%이나 有機過酸化물이 0.5phr 일때는 99% 5.0phr일때는 59%까지 減少시킬 수 있다.

表 13. Neoprene W

加 黃 系	耐油試驗：體積變化率(%) ASTM #3 Oil 100°C, 70時間
TMTM/黃	132
peroxide 0.5	99
1.0	90
2.0	72
3.0	66
4.0	62
5.0	59

13. 加黃方法

有機過酸化물을 加黃劑로 한 配合物은 一般的으로 在 來方法과 同一한 方式으로 加黃은 例外이다. 그러나 最近의 文獻을 보면 Neoprene 고무를 有機過酸化물을 加黃할 때에는 hot air 加黃이 可能하다고 한다. 예컨대 典型的인 Neoprene W 고무에 Luperco 500-40C를 添加한 配合物의 hot air 加黃體는 고무表面에 粘着性을 띠지 않고 優秀한 物理的 特性을 나타낸다. 그러므로 Neoprene 고무를 有機過酸化물 加黃하는 것이 妥當하고 實際的이다.

한편 thiourea系를 加黃劑로 使用하였을 때보다 有機過酸化물의 加黃體는 FDA의 規制에 違背되지 않는 利點도 있다.

附 錄

- Sulfasan R: monsanto
- HVA-2: du Pont
- NA-22: du Pont
- Neoprene W와 TW: du Pont
- TA-11: du Pont
- antioxidant 2264: American Cyanamid
- Aranox: Uniroyal
- A-C-Polyethylene 617: allied chemical
- Pennac, Pennox, Pennzone, Lupersol,
- Luperox 및 Luperco: Pennwatt

參考文獻

- (1) Thomas L. Purakel and Robert L. Purper, *Elastomerics*, 109, #7, 19(1977)
- (2) Pennwatt Chemical curing of elastomers and cross-linking of thermoplastics
- (3) Cowperthwaite, G.F., Cornell, J.A., Lohr, J. E. Jr., U.S. patent 3,751,378, August 7, 1973

<토막 소식>

日本の 信越化學. 실리콘엘라스토머의 輸出을 擴大할 計劃

信越化學工業이 2月 22日 밝힌 바에 의하면 當社의 脆弱地域인 東南亞細亞에 실리콘엘라스토머를 本格的으로 輸出할 方針이라고 함.

이같은 理由는 同市場의 將來性은 勿論 輸出擴大에 따른 실리콘事業의 擴張計劃에 基因한 것임.

現在, 信越化學이 東南亞細亞에 차지하는 輸出占有 率은 2~3%에 不過하지만 5年後에는 10%線까지 擴大할 方針이라 함.

이와 併行하여 同社는 資金 約 6억圓을 投入하여 三月末 完成計劃인 「실리콘電子材料技術研究所」를 大幅 擴充하고 新 開發體制를 整備할 것이라 함.

日本工業新聞, 2月 23日字

韓國合成고무(株) 日本의 JSR로 부터 부타디엔抽出을 위한 技術導入

麗川地域의 BR生産計劃과 때를 같이하여 韓國合成 고무는 日本의 JSR로 부터 부타디엔抽出을 위한 技術

導入을 하였음.

現在 韓國合成고무(株)는 JSR과 合資會社로서 JSR 이 37.5%, 三井가 12.5%씩 投資比率을 차지하고 있음.

Japan plastics 11. 5&6 (1977)

새로운 實驗室用 密閉式 混合機

Nerpcoc Inc., Bethany, Conn에 의하면 2가지 형의 實驗室用 密閉式 混合機와 實驗室用 2本 로울러가 公市販되리라 함.

密閉式 混合機는 型別로 NM-400, NM-100의 2가지가 있는데 前者는 벤티사이즈가 11파운드(비중을 1로 基準). HP가 75, 로오터의 速度가 0~140이며 價格이 57천 달러이라고 함. NM-100의 벤티 사이즈는 30파운드, HP가 200, 로오터의 速度가 0~120이며 價格은 87천 달러이라고 함.

한편 2本 로울러의 크기는 6×13"와 8×16"의 2가지이라고 함.

Elastomerics 109, 11(1977)