

Epichlorohydrin 고무의 配合技術

金 駿 洙*

I. 序 言

Epichlorohydrin 고무는 1965年 發表되어 오늘까지 십수년이 흘렀고 耐熱性, 耐寒性, 耐오존性, 耐候性 및 耐油性을 兼備한 特殊고무로서 고무工業界에 至大한 關心을 불러 일으켰으나 비약적인 需要의 擴大는 이룩하지 못하였다.

그러나 최근 自動車の 排氣가스 規制對策이 進展되어 epichlorohydrin 고무는 自動車部品 材料로서 急激한 用途의 擴大가 窺보이게 되었다. 自動車에서 나오는 排氣가스의 淨化方法은 各 自動車會社에 따라서 淨化技術을 달리하고 있으나 從前에 比하여 排氣管系와 그 周邊의 溫度가 大幅으로 上昇되어 各 고무部品에 미치는 溫度영향은 무시할 수 없을 정도로 크다. 이 때문에 從來에 耐熱性 고무로 使用되어 오던 nitrile 고무나 chloroprene 고무는 部品에 따라서는 耐熱性에 限界性이 있기 때문에 acryl고무, silicone고무, 弗素고무등과 더불어 epichlorohydrin 고무가 새로이 應用

되고 있는 실정이다.

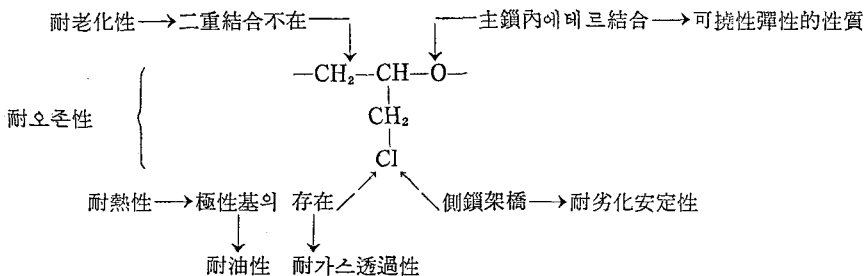
그러나 epichlorohydrin 고무 素材의 部品用途가 擴大됨에 따라서 劣化에 關하여 새로이 對策을 要하는 現象이 몇가지 指摘되고 있다. epichlorohydrin 고무는 nitrile 고무나 chloroprene 고무에 比하면 配合의 自由度가 적고 諸特性的 配合依存性도 적은 편이다. 따라서 폴리머의 化學組成에 따라서 諸特性이 거의 決定되고 劣化에 關한 現象은 폴리머의 化學反應에 起因하는 일이 많다고 여겨지고 있다.

이와 같은 觀點에서 epichlorohydrin 고무의 配合技術에 對하여 最近의 研究動向을 소개하고자 한다.

II. Epichlorohydrin 고무의 老 化 性 과 그 現 象

1. 老 化 現 象 과 因 子

일본 zeon社에서 epichlorohydrin 고무의 開發을 시작할 당초에는 다음에서 보는 보와 같이 polymer



* 洪陵機械工業會社

表 1. Epichlorohydrin 고무의 構造 및 性質과 商品名

		CHR (CO)	CHC (ECO)
構	造	$-(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{O}-)_n-$	$-(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n-$
epichlorohydrin (%)		100	68
鹽	素 (%)	38	26
酸	素 (%)	17	23
比	重	1.36	1.27
溶	劑	toluene, MEK, benzene, THF, 鹽化메틸렌 · Cyclohexanone	
SP	值	9.35	9.05

製	造	業	體	商	品	名	商	品	名
Hercules Inc.	(Mooney 粘度 100°C ML)			Herclor H	45~55		Herclor C	50~60	
Goodrich Chem.	(Mooney 粘度 100°C ML)			Hydrin 100	55~75		Hydrin 200	90~110	
日本 Zeon	(Mooney 粘度 100°C ML)			Gechron 1100*	45~60				

* 特殊 grade, CHR의 變性 type: epichlorohydrin과 arylglycizyl ether와의 共重合體

unit와 諸特性的 關係를 定性的으로 考察하였으나 開發經過에 따라 여러가지 特性變化를 찾아 보게 되었다. 例를 들면 加黃고무의 狀態에서

- ★ 強制的(高濃度, 高伸張)인 耐久존性試驗에서는 龜裂이 발생하였다.
- ★ 熱空氣의 分위기속에 長時間 放置하므로써 硬度가 急激히 低下한다. 即 軟化劣化가 확인되었다.
- ★ 어떤 種類의 潤滑油, 가솔린에 軟化, 溶解되는 現象이 확인되었다.

라는 老化現象이다. Epichlorohydrin 고무는 表 1에서 보는 바와 같이 homopolymer(以下 CO로 略稱함)와 ethyleneoxide와의 等 mol 共重合體(以下 ECO로 略稱함)가 있다. Harold A. Tucker는 ethyleneoxide의 共重合比에 따라 耐熱老化性이 直線的으로 低下한다고 報告한 바 있으나 위에서 記述한 바 있는 老化現象은 CO 보다도 ECO쪽에 현저하게 發生한다. 따라서 여기에서는 가능한 ECO에 관한 data를 記述하도록 노력하였다.

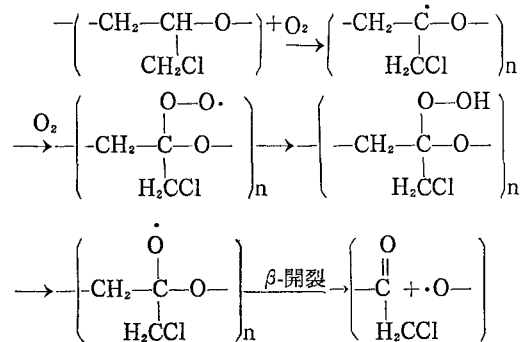
前述한 老化現象에 對하여 考慮할 수 있는 劣化因子를 列舉하여 보면 다음과 같다.

- ① 酸化, 오존劣化
- ② 고무組成物(混練生地)에 含有되어 있는 老化性物質에 依한 劣化
- ③ 浸漬媒體에 含有되어 있는 極性, 酸化性物質에 依한 劣化.

2. 酸素와 오존에 依한 劣化

酸化劣化에 대하여 Adank, G. 등은 다음과 같은 自

動酸化 mechanism을 발표한 바 있다.



그리고 中村 等은 CO에 有機過酸化물을 練込하고 加熱後의 分子切斷數를 求한 結果 短時間에 分子가 切斷되는 것을 확인한 바 있다. 이와 같은 結果에서 熱空氣 分위기에서 加黃物의 硬度가 급속히 低下하는 現象(軟化劣化)이나 強制的인 오존劣化 促進試驗에서의 龜裂 發生現象은 主鎖의 ether結合 壞裂을 수반하는 酸化反應으로 여겨도 된다고 생각된다.

3. 고무組成物에 含有된 老化性 物質에 依한 劣化

고무에 充填되는 各種 配合劑의 不純物 특히 어떤 種類의 金屬酸化물은 劣化를 현저하게 촉진한다. Epichlorohydrin 고무의 架橋反應은 G. Alliger의 모델과 같이 側鎖의 chloromethylene基의 鹽素引拔反應으로 여겨지며 架橋反應을 빨리하기 위하여 酸受容體의 併用이 必要條件이 된다. 酸受容體로서 金屬酸化물을 사용하게 되는데 金屬酸化물의 종류에 따라서는 劣

化促進이 현저하게 나타난다. 中村 等은 CO에 대하여 各種 金屬酸化物的 分子切斷效果를 調査한 바 있는데 金屬酸化物的 分子切斷效果는 일반적으로 鹽化物>金屬~酸化物>黃化物>스테아레이트의 순으로 커서 특히 鹽化物에 대하여 현저하며 또 이 효과는 Zn, Fe, Sn, Cu 化合物에 대하여 특히 현저하고 Cr, Al, Pb 化合物은 分子切斷에 미치는 효과가 거의 없다고 報告되어 있다. 따라서 酸受容體로서는 劣化促進 효과가 적은 Pb 化合物을 實用上 應用하고 있으나 其他 金屬 Zn, Sn, Fe 등의 不純物 混入은 絶對로 피하여야 하며 配合劑의 成分에 對하여 항상 注意를 하지 않으면 안된다. 또 金屬酸化物的 劣化 mechanism에 대하여도 報告되어 있으나 終局的으로는 主鎖 ether 結合의 壞裂을 수반하기 때문에 熱空氣 분위기에서는 軟化劣化를 促進하게 된다. 억지 이야기 이기는 하지만 epichlorohydrin 고무의 金屬腐蝕性에 대하여 缺陷이 지적되고 있으나 이 現象은 接觸하는 金屬에 의하여 오히려 epichlorohydrin 고무의 劣化가 促進되게 되는 結果로서 겉보기에 金屬이 腐蝕되는 것처럼 보이는 것 뿐이다. 前記한 바와 같이 分子切斷의 효과가 적은 Cr을 도금한 金屬에서는 腐蝕에 관한 문제가 생기지 않는다.

4. 浸漬媒體에 함유된 極性, 酸化物 質에 의한 劣化

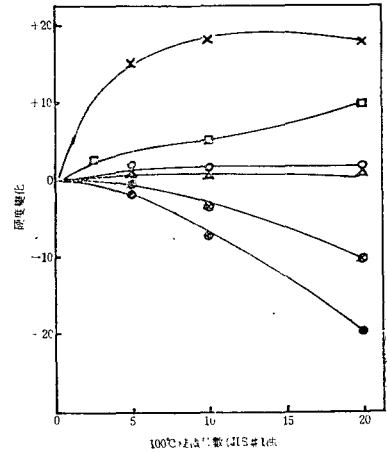
고무를 素材로 한 部品은 潤滑油의 seal이나 신축성을 要하는 傳搬機用 호오스등에 使用되는데 고무部품을 둘러싼 雰圍氣媒體 특히 潤滑油에는 機能維持를 위하여 여러가지 添加劑가 含有되어 있다. 이들 添加劑는 極性化合物이 많은데 H.H. Bertram 等은 NBR, CR, ACM, VSi에 대한 영향을 자세히 報告한 바 있으며 어떤 種類의 添加劑에서는 耐油性이 현저하게 阻害된다고 하였다.

稻上 等은 添加劑로 使用되고 있는 極性化合物의 몇 가지에 대하여 epichlorohydrin 고무에 대한 영향을 검토한 결과 할로겐화炭化水素나 有機亞鉛化合物이 현저하게 油中軟化를 促進한다고 하였다.

潤滑油에 含有되어 있는 油性劑, 耐摩耗劑, 極壓劑, 방청劑로서의 化合物을 모델로 선택하여 JIS#1 오일에 添加 溶解시켜 ECO 加黃物을 浸漬시켜 加熱後의 硬度變化를 追跡한 것을 보면 그림 1과 같으며 이의 配合는 다음과 같다.

〔配合〕

Hydrin 200 : 100
스테아르산 : 2



—○— : blank
—●— : 鹽化파라핀
—⊗— : 스테아르산 亞鉛
—△— : Trioctylphosphate
—□— : Laurylamine
—×— : Tetramethylthiuram disulfide
浸漬媒體 : JIS#1油에 모질化合物 10重量部 溶解

그림 1. 모질化合物에 의한 ECO의 耐熱油軟化性

FEF black	: 40
老防劑 TMDQ	: 1.0
老防劑 NiDBC	: 0.5
鉛丹	: 7
加黃促進劑 EU	: 12
加黃物 155°C×45min	

이와 같은 強制的 浸漬試驗을 장기간에 걸쳐 계속하면 加黃物의 表面에 龜裂이 발생하여 崩壞하는 것이 관찰되는데 劣化 mechanism은 일정하지 않으나 결과적으로는 epichlorohydrin 고무의 主鎖 ether 結合이 壞裂된다고 여겨진다.

또 최근에는 가솔린에 의해서도 epichlorohydrin 고무 加黃物이 軟化, 崩壞한다는 缺陷이 指摘되고 있다. 이 現象은 가솔린에 含有되어 있는 添加劑의 영향에 의한 것이 아니고 強制的으로 酸敗시킨 가솔린속에 발생하는 過酸化物에 의한 것이라고 여겨지는 酸化劣化의 一例일 것이다. Hercules社는 가솔린에 紫外線을 照射하여 強制的으로 酸敗시키는 General Motors社의 試驗法에 기준하여 epichlorohydrin 고무의 老 化性과 改良方法을 發表한 바 있다. 稻上 等은 半減期가 比較的 長고 溶解度가 큰 lauroyl peroxide를 가솔린에 添加溶解하여 모질酸敗가솔린으로 하여 epichlorohydrin 고무의 加黃物을 浸漬시킨 결과 紫外線照射 가솔린에서 觀察되는 現象과 마찬가지로 加黃物이 崩壞 溶解되는 것을 확인한 바 있다.

이상 epichlorohydrin 고무의 劣化因子를 整理하고 그에 수반되는 老化現象의 概況을 記述하였으며 이들 現象은 近年 精力의인 改良研究에 依해서 對策이 강구되어 epichlorohydrin 고무를 素材로 하는 고무部品으로 사용하는데 신뢰성을 높여주게 되었다.

Ⅲ. 配合劑에 의한 改質效果

1. 加黃劑의 選擇

(1) 加黃劑開發의 變遷과 最適加黃劑

Epichlorohydrin 고무의 加黃劑는 최초로 Hercules社에서 발표된 polyamine에 의한 것이었다. 그후 一般式 $R[(OA)_xNH_2]_y$ 로 표시되는 化合物에 의한 加黃이나 imidazole에 의한 加黃이 발표되었다. 그러나 이들 化合物에 의한 加黃은 스크오치가 빠르며 적당한 加黃速度의 것을 얻기 어려운 難點이 있으며 또 耐熱老化性이 현저하게 낮아서 實用的으로 사용되지 않고 있다. 다음에 開發된 것은 amine/黃 및 黃化合物 併用 加黃系이다. 이 加黃系는 活性劑의 選擇에 의하여 쉽게 加黃速度를 調節할 수 있으며 引張強度가 큰 加黃物을 얻을 수 있으나 polyamine과 마찬가지로 耐熱老化性은 떨어진다. 이들 加黃劑의 開發에 이어서 thiourea類에 의한 加黃系가 發表되었다. Thiourea類 가운데 dialkylthiourea로 加黃한 것은 耐熱老化性이

매우 떨어지나 ethylenethiourea (2-mercaptoimidazole: 以下 加黃促進劑 EU라 칭함)와 酸受容體로서 鉛化合物을 併用하여 加黃한 것은 우수한 耐熱老化性을 발휘한다. Epichlorohydrin 고무는 이 加黃系가 開發되지 않았더라면 「耐熱性 고무로서는 빛을 보지 못했다」고 까지 하고 있다. 그後 各社에서 막대한 加黃系 特許가 出願되고 오늘날 까지 계속되고 있으나 加黃促進劑 EU와 代替할 수 있는 加黃劑는 나타나지 않고 있다.

이 때문에 epichlorohydrin 고무의 加黃은 加黃促進劑 EU/鉛化合物의 加黃系가 全體라고 할 만큼 實用的으로 採用되고 있다. 역시 이 加黃系에 thiuram sulfidé 또는 sulfenamide를 併用하면 diene系 고무의 黃加黃과 같이 加黃에 誘導期間이 있어 加黃速度는 增大하고 平坦加黃을 나타낸다. 이와 같이 耐熱老化性이나 加工安定性 面에서 實用上 有効한 加黃系이다. 各種 加黃劑의 特性和 加黃促進劑 EU의 添加部數에 依한 效果를 보면 다음 表 2 및 表 3과 같다.

[表2의 配合]

Hydrin 200	: 100
스테아르酸마그네슘	: 1
鉛 丹	: 5
dibutyl dithiocarbamine酸니켈	: 0.8
dimethyl dithiocarbamine酸니켈	: 1.5
SRF black	: 95

表 2. ECO에 對한 各種加黃劑의 物性比較

加黃劑 種類		NA-22*1 (1.0phr)	NA-22(1.0 phr) Sulfasan R*2(0.5phr)	Thiate E*3 (1.5phr)	Diak #3*4 (2.5phr)
Mooney scorch試驗 (ML 121°C)	最低 粘 度	63	58	59	63
	t_5 (min)	8	12	15	28
物 性 (160°C×45min加黃物)	引張強度(kg/cm ²)	122	119	93	104
	伸 張 率 (%)	270	280	400	280
	硬 度	69	71	63	71
壓縮 永 久 줄 음 率 (100°C×22hr) (%)		17	19	38	33
試驗管加熱老化試驗 (150°C×70hr)	引張強度變化率 (%)	-15	-22	0	-33
	伸張率의 變化率 (%)	-39	-46	-55	-46
	硬 度 變 化	+8	+4	+9	+8
試驗管加熱老化試驗 (150°C×168hr)	引張強度變化率 (%)	-56	-76	-68	-90
	伸張率의 變化率 (%)	-26	-21	-42	-75
	硬 度 變 化	+5	+5	-1	-1

*1: 2-mercaptoimidazole

*2: morphorine disulfide

*3: trimethyl thiourea

*4: N, N'-cinnamylidene-1, 6-hexandiamine

表 3. ECO에 對한 加黃促進劑 EU의 添加部數와 特性

物 性		添 加 部 數 (phr)	0.5	1.0	1.5
Mooney scorch試驗 (ML 121°C)	最 低 粘 度		64	64	66
	t ₅ (min)		15.5	10.5	9.0
Monsanto rheometer (175°C)	T ₂ (min)		3.5	2.3	2.3
	T ₉₅ (min)		22.5	17.0	17.5
	torque max		66	88	102
物 性 (175°C×30min 加黃物)	引張強度(kg/cm ²)		170	175	161
	伸 張 率(%)		680	420	310
	100%引張應力(kg/cm ²)		18	28	40
	300%引張應力(kg/cm ²)		80	127	152
	硬 度		55	59	62
壓縮永久늘음率 (175°C×40min加黃物)	100°C×22hr (%)		12	8	7
	150°C×22hr (%)		49	42	43
試驗管加熱老化試驗 (150°C×168hr)	引張強度變化率(%)		-76	-52	-52
	伸張率의 變化率(%)		-56	-38	-22
	硬 度 變 化		-7	-4	-10

表 4. ECO에 對한 2,4,6-trimercapto-S-triazine (TTCA) 加黃系の 特性

物 性		加 黃 系	加黃促進劑EU /Pb ₃ O ₄ * ¹	TTCA/MgO /CaCO ₃ * ²
Oscillating disk rheometer (160°C)	T ₅ (min)		1.8	3.3
	T ₉₅ (min)		30.5	35.4
	V _{max} (kg-cm)		35	35
金 型 汚 染 評 價 點 * ³			2	0
物性(成形條件 1次 160°C×30min 2次 150°C×4hr)	引 張 強 度(kg/cm ²)		202	132
	伸 張 率(%)		250	350
	硬 度		74	70
壓縮永久늘음率 (%) 135°C×70hr			38	26
空 氣 加 熱 老 化 試 驗	135°C×6 ^d	引張強度變化率(%)	-16	-6
		伸張率의 變化率(%)	-16	-37
		硬 度 變 化	-1	+2
	150°C×6 ^d	引張強度變化率(%)	-93	-37
		伸張率의 變化率(%)	-44	-51
		硬 度 變 化	-19	0
耐油試驗 JIS#3油 150°C×30 ^d	引 張 強 度 變 化 率(%)		-29	-10
	伸 張 率 의 變 化 率(%)		-20	-17
	硬 度 變 化		-10	-7
	容 積 變 化(%)		+16	+15

高分子폴리에스터可塑劑 : 7
dioctyl phthalate : 8
加黃劑 : 表와 같음
〔表3의 配合〕

Hydrin 200 : 100
스메아르酸亞鉛 : 1
鉛 丹 : 5
dibutyl dithio carbamate酸니켈 : 1

FEF black : 30

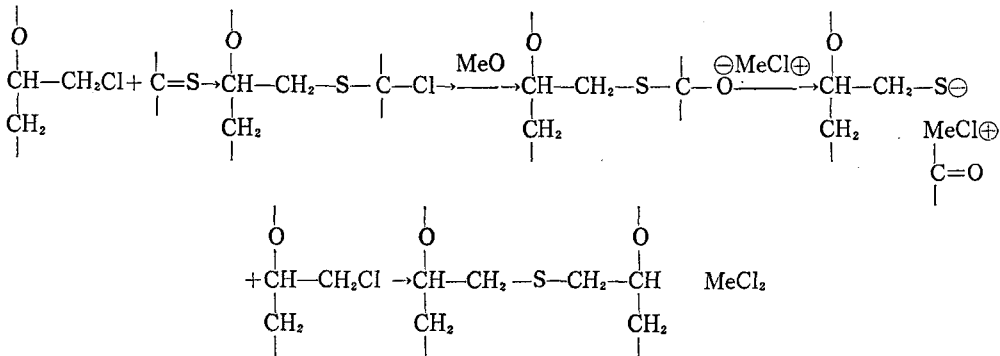
加黃劑 : 表와 같음

諸特性을 종합하여 고찰할 때 加黃促進劑 EU의 最適 添加部數는 1.0~1.2phr 정도가 적당하다고 할 수 있을 것이다.

(2) 加黃促進劑EU代替, 耐熱老化性이 優秀한 加黃系의 可能性

이와 같이 加黃促進劑 EU는 가장 우수한 加工性과 加黃物特性을 부여하는 加黃劑로서 사용되고 있으나 近年 ethylene thiourea 및 鉛系 配合劑의 毒性이 問題視되게 되어 代替加黃系의 開發이 眞實히 要求되게 되었다. 이미 市場開發이 進行되고 있는 加黃劑도 있으나 組成은 밝혀지지 않고 있으며 稻上 等이 最近에 연구한 몇가지를 소개한다.

2-R-4,6-dimercapto-S-triazine은 epichlorohydrin



고무의 加黃劑로서 알려져 있으며 研究論文도 몇가지 있다. 이들은 工業的 應用例가 있고 供給安定性도 있는 2,4,6-trimercapto-S-triazine을 들어 개발을 계속한 결과 酸受容體로서 마그네슘과 炭酸칼슘을 併用하므로써 加黃促進劑EU/鉛化合物에 匹敵하는 性能을 發揮하는 것을 발견하였다. 加黃促進劑 EU와의 性能을 比較하여 보면 表 4와 같다.

[表 4의 基本配合]

Herclor C-110	: 100
스테아르酸	: 1
FEF black	: 40
dibutyl dithio carbamine酸니켈	: 1
*1: 基本配合+加黃促進劑EU	: 1.2
鉛 丹	: 7
*2: 基本配合+TTCA	: 1.2
MgO	: 3
CaCO ₃	: 5
N-(cyclohexyl thio) phthal imide	: 1.0

*3: SUS材質의 金型으로 160°C×20min의 加黃을 10回 반복하였다. 그때마다 새로운 未加黃生地를 사용하였다.

評價點 0: 汚染無

評價點 2: 약간 汚染, 試料의 윤곽이 部分的으로 어둡게 생김

2,4,6-trimercapto-S-triazine/MgO/CaCO₃ 加黃系는 뚜렷하게 軟化劣化를 抑制하고 epichlorohydrin 고무의 커다란 問題點으로 지적되고 있는 金型 汚染의 抵抗性도 改良되고 低壓縮變化率의 加黃物을 얻을 수 있는 새로운 加黃劑로서 앞으로 期待되는 것이라 하겠다.

2. 酸受容體의 選擇

加黃促進劑 EU에 의한 加黃反應機構는 다음과 같은 모델로 생각할 수 있다.

加黃反應은 酸受容體를 併用하지 않으면 매우 緩慢하다. 酸受容體로서는 週期律 II, IV族 金屬의 酸化物, 炭酸鹽, 芳香族, 脂肪族카아본酸鹽, 인산鹽등을 들 수 있으나 加黃速度, 耐熱老化性, 壓縮永久줄음率等의 諸特性과의 均衡을 생각하면 鉛化合物이 가장 적합한 酸受容體이다. 鉛化合物 가운데 二鹽基性프탈酸鉛과 二鹽基性亞磷酸鉛의 併用은 고무에 分散性이 좋고 良好한 耐熱老化性을 발휘하지만 壓縮永久줄음率은 高濕霧圍氣에서 크기 때문에 鉛丹을 사용하는 경우가 많다. 鉛丹을 多量으로 添加하여 軟化劣化를 억제하는 방법도 있으나 實用的으로는 5~10phr의 部數로 충분하다. 또 鉛丹과 마그네시아를 併用하므로써 金型汚染을 현저하게 改良할 수 있다는 것도 알려져 있다. 그러나 耐熱老化性의 改良效果는 확인하기 어렵다. 各種 酸受容體의 特性을 比較하면 表 5와 같다.

[表 5의 配合]

Hydrin 200	: 100
스테아르酸마그네슘	: 1

Epichlorohydrin 고무의 配合技術

FEF black : 30 加黃促進劑 EU : 1.5
 dibutyl dithio carbamine酸니켈 : 1 酸受容體 : 表와 같음

表 5. ECO에 對한 各種 酸受容體의 特性比較

物 性		種 類	ZnO	MgO	CaO	Pb ₃ O ₄	二鹽基性亞磷酸鉛(5phr)/프탈酸鉛(7phr)
			(3phr)	(3phr)	(3phr)	(5phr)	
物 性 175°C×30min 加 黃 物	引張強度(kg/cm ²)		97	127	115	132	126
	伸張率(%)		270	300	230	280	280
	100%引張應力(kg/cm ²)		36	33	47	42	40
	硬 度		62	64	63	62	63
壓縮永久율 음率(%) 150°C×70hr			10	45	34	9	15
試驗管加熱 老化試驗	150°C×70hr	引張強度變化率(%)	軟化劣化	-40	-20	-10	-3
		伸張率의 變化率(%)	測定不能	-23	-13	-4	-25
		硬 度 變 化		-8	-4	-5	+3
	150°C×168hr	引張強度變化率(%)	軟化劣化	-70	-62	-65	-38
		伸張率의 變化率(%)	軟化劣化	-5	-4	+11	-43
		硬 度 變 化	測定不能	-22	-14	-24	0

表 6. 老化防止劑의 軟化劣化 抑制效果

Hydrin 200 (CHC)		100	100	100	100	100	100	100	100	100
스 티 아 르 FEF black	酸 錫	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	鉛 丹	40	40	40	40	40	40	40	40	40
鉛 加 老 黃 促 進 劑 化 防 止 劑	EU	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	TMDQ	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	"		2	-	-	-	1	1	1	1
	"			2	-	-	1	-	-	-
	"				-	2	-	-	1	1
	"				2	-	-	-	1	1
加黃物의 一般物性 (150°C×30min 프레스加黃)	引張強度(kg/cm ²)	131	124	126	121	125	125	119	127	124
	伸張率(%)	500	540	530	440	450	520	520	480	520
	100%引張應力(kg/cm ²)	29	24	25	30	27	27	26	26	27
	200% "	66	56	59	66	65	60	58	66	60
	300% "	97	84	87	96	97	89	85	95	86
	硬 度	65~62	63~60	66~63	67~64	65~62	65~63	68~64	67~64	65~62
空氣加熱老化試驗 (140°C×8日間)	引張強度(kg/cm ²)	24	79	83	89	108	74	101	102	115
	同變化率(%)	-81	-36	-34	-26	-13	-40	-15	-19	-7
	伸張率(%)	320	220	340	100	290	260	140	260	160
	同變化率(%)	-36	-59	-35	-77	-35	-50	-73	-45	-69
	100%引張應力(kg/cm ²)	8	31	18	89	32	27	62	33	64
	同變化率(%)	-72	+29	-28	+196	+18	±0	+138	+26	+137
	200%引張應力(kg/cm ²)	16	72	42	-	76	59	-	78	-
	同變化率(%)	-75	+28	-28	-	+16	-1	-	+18	-
	300%引張應力(kg/cm ²)	24	-	72	-	-	-	-	-	-
	同變化率(%)	-75	-	-17	-	-	-	-	-	-
	硬 度	45~39	65~61	59~53	80~77	64~60	61~57	76~73	69~65	74~71
	同變化率(%)	-20~ -23	+2~ +1	-7~ -10	+13~ +13	-1~ -2	-4~ -6	+8~ +9	+2~ +1	+9~ +9

表 7. 各種老化防止劑의 오존老化에의 영향

오존試驗條件	種 類	blank	PBN*1	810NA*2	NDBC*3	AW*4	MBI*5	파라핀스
耐오존試驗 80pphm 40°C	20%伸張×120hr	NC	C-1	C-3	NC	C-2	NC	NC
	40%伸張×120hr	NC	C-2	C-3	NC	C-3	NC	NC
	60%伸張×120hr	A-1	C-2	C-3	NC	C-3	NC	A-1

- *1. phenyl-β-naphthylamine
- *2. N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine
- *3. dibutyl dithiocarbamine 酸니켈
- *4. 6-ethoxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline
- *5. 2-mercaptobenzimidazole

3. 老化防止劑의 選擇

各種 老化防止劑의 軟化劣化에 대한 억제효과를 들면 表 6과 같다. 2-mercaptobenzimidazole(以下 MBI라 칭함) 및 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline 重合物(以下 TMDQ로 표시함)에서 뚜렷한 효과를 볼 수 있다. 특히 MBI는 必須添加 老化防止劑로 생각되지만 老化後의 伸長率의 殘留率이 매우 적은 경향이 있으므로 添加量을 매우 적게하는 것이 바람직하다.

耐오존性試驗에 의한 老化防止劑의 效果는 表 7과 같다. 그 결과 NBR에는 효과 있는 耐오존性老化防止劑가 epichlorohydrin 고무의 오존劣化를 促進하는 것을 알 수 있다. 또 高오존濃度와 高伸張의 시험조건에서는 epichlorohydrin 고무의 加黃物에 오존 龜裂이 발생하는 것을 알 수 있으며 dibutyl dithiocarbamine 酸니켈(以下 NiDBC로 표시한다)이나 MBI는 耐오존性老化防止劑로서 效果를 발휘하는 것도 알 수 있다. 다만 NiDBC는 blooming하는 경향이 강하므로 1.0phr 以下の 添加가 바람직하다. 따라서 軟化劣化나 오존劣化의 對策으로서는 NiDBC와 MBI를 少量씩 併用하고 아울러서 TMDQ를 첨가하는 方法이 적합하다.

[表 7의 配合]

Hydrin 200	: 70
Gechron 1100	: 30
스테아르酸	: 1
FEF black	: 40
鉛 丹	: 8
加黃促進劑EU	: 1.2
老化防止劑	: 2
加黃條件	: 1次 155°C×30min 2次 150°C×4hr

龜裂狀態는 JIS K 6301에 따른 것이며 NC는 龜裂이 지 않은 것임

4. 安定劑의 選擇

Robert W. Turner는 epichlorohydrin 고무에 少量의 dimethyldithiocarbamine 酸銅과 二鹽基性酸과 의 添加로 현저하게 耐熱老化性을 改善할 수 있다고 하였다. 이의 軟化劣化 效果를 보면 그림 2와 같으며 老化後의 伸長率의 殘留率도 높고 效果가 매우 크다. 그러나 壓縮永久율율이 커지거나 金型을 오염시키는 나쁜 點도 가지고 있으므로 使用하는데 주의하여야 한다. 其他 azelain酸과 老化防止劑 MBI의 併用에 의한 方法이나 이소프로필시트레이트와 같은 金屬封鎖劑의 效果에 관한 報文과 많은 安定化特許가 출원되어 있으나 實用化되고 있는 것은 별로 없다. 또 鹽化비닐用 安定劑는 效果가 없다.

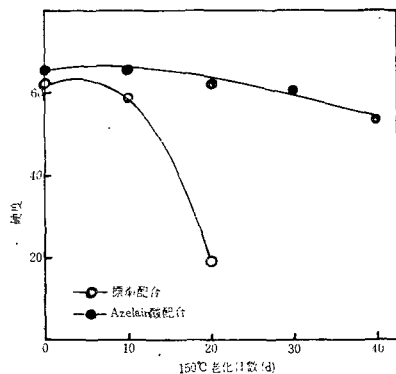


그림 2. Dimethyldithiocarbamine酸銅/azelain酸의 安定化 效果

[그림 2의 配合]

	標準配合	azelain酸配合
Herclor C	100	100
스판 60	60	60

老化防止劑 NiDBC	1	1
加黃促進劑 EU	1.5	1.5
鉛 丹	5.0	7.5
FEF black	40	40
dimethyldithiocarbamine酸銅	—	0.125
azelain酸	—	4.0
phenothiazine	—	1.0
加黃物 : 172°C×45min		

5. 充填劑의 選擇

耐熱老化性이 좋은 것을 얻기 위하여는 카아본블랙을 充填하는 것이 좋고 셀리카나 탈크를 併用하여 充填한 製品에 비하여 월등하게 우수하다. 카아본블랙의 粒子徑이나 充填量은 耐熱老化性에 영향을 미치지 않는다. 한편 카아본블랙에 少量의 셀리카나 炭酸칼슘을 併用하므로써 軟化劣화를 억제하는 것을 알 수 있으며 또 셀리카를 併用하였을 때에는 金型의 汚染도 매우 적어지므로 實用的으로는 利點이 있는 充填系라고 여겨진다. 充填劑를 併用하였을 때의 效果를 보면 그림 3 과 같다.

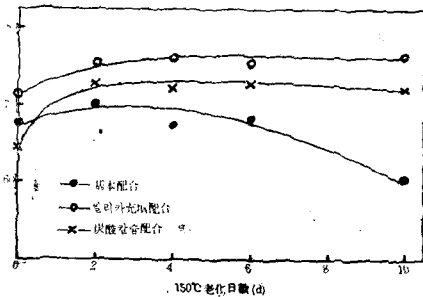


그림 3. 充填劑 併用系에 依한 軟化改良效果

[그림 3의 配合]

	基本配合	실리카配合	炭酸칼슘配合
Hydrin 200	100	100	100
스테아르산錫	1	1	1
FEF black	40	30	30
老化防止劑 TMDQ	1	1	1
鉛 丹	7	7	7
加黃促進劑 EU	1.2	1.2	1.2
실리카充填劑	—	15	—
炭酸칼슘	—	—	50
加黃 : 155°C×30min			

6. 加工助劑의 選擇

Polyoxyhydroxy 化合物의 脂肪酸 ester類, amine

化合物 및 錫化合物등이 滑劑로서 알려져 있으나 스테아르산을 사용하는 것이 가장 무난하다. 市販되고 있는 滑劑에는 여러가지 不純物이 含有되어 있으며 酸化亞鉛의 混入이 확인되는 것이 있고 前記한 바와 같이 亞鉛化合物은 耐熱老化性을 매우 나쁘게 하므로 특히 주의하여야 한다. 混練組成物의 加工性改良을 目的으로 添加되는 可塑劑는 NBR과 같은 一般的인 것이 사용되므로 耐熱老化性에 영향을 미치는 것은 없으나 揮散性이 강한 低分子量 可塑劑는 老化後의 特性變化를 크게 하므로 多量으로 添加하는 것은 피하는 것이 좋다. 또 epoxy 誘導體系의 可塑劑는 加黃度를 현저하게 低下시키므로 使用할 수 없다.

以上 熱空氣 霧圈氣에서의 軟化劣화나 強制的 試驗條件下에서의 오존龜裂 發生등에 對하여 配合劑로서의 改質效果를 記述하였다. 加黃劑, 酸受容體, 老化防止劑등을 가장 適合하게 選擇하므로써 이들 現象은 어느 程度까지 改善할 수 있다. 그러나 고무素材部品이 使用되고 있는 곳은 가솔린이나 潤滑油 분위기가 많다. 이들 媒體와 직접 接觸되는 用途에서는 老化防止劑나 安定劑가 쉽게 抽出되므로 長期間에 걸쳐 效果를 持續하는 것은 어렵다.

따라서 epichlorohydrin고무 自身을 改良하거나 다른 고무와의 blend에 依해서 改良하거나 하는 方法이 마땅히 생각된다. 다음에는 媒體中에서의 軟化現象 對策을 中心으로 하여 polymer blend에 依한 改質效果를 記述하고자 한다.

IV. Polymer blend에 의한 改質效果

1. Diene系 고무와의 blend

Epichlorohydrin 고무와의 polymer blend에 의한 改質로서는 EPDM과의 blend, polysulfides와의 blend 및 halogenated butyl과의 blend 등의 특화가 출현되어 있으나 이들 고무와의 blend로는 耐熱老化性이 改良, 向上되지 않는다. 한편 NBR과의 blend에 對하여도 檢討가 加하여져 epichlorohydrin 고무와의 共加黃에 關한 方法이 몇가지 발표되어 있다. 兩고무의 加黃機構가 다르므로 blend相의 加黃度 調整이 어려운일 및 非相溶系인 것도 아울러 blend 加黃物의 強度特性의 低下나 老化後의 伸張率이 현저하게 低下하는 것이 확인되어 本質적으로 耐熱老化性을 改良하는 手法은 되지 못한다. 그러나 NBR相을 非加黃으로 하여 有機 充填劑로 한 blend 法은 epichlorohydrin 고무의 軟

化劣化 對策으로서는 效果가 있다. 例컨대 epichlorohydrin 고무에 粉末狀 NBR을 1~5phr 程度 添加하고 epichlorohydrin 고무를 加黃劑로 調整한 加黃物은 熱空氣霧圍氣에서의 軟化劣化的 改良이 현저하게 일어난다. 이 方法은 實用化되고 있으나 NBR의 均一分散性을 고려하면 製品的 品質이 흐트러지기 쉬운 위험성을 가지고 있다. 이 方法과 같은 생각에 기초하여 變性 NBR을 blend하는 특허가 출원되어 있으며 흥미있는 效果가 발휘되고 있으나 앞으로의 展開, 開發에 기대하고자 한다.

2. Acryl 고무와의 blend

Acryl 고무와 epichlorohydrin 고무와의 blend 方法은 耐熱老化性의 改良이나 潤滑油에서의 軟化性改良에는 현저한 效果를 발휘하여 實用的으로 有効하다고 생각된다. 그러나 acryl 고무는 本質的으로 耐가솔린 性이 떨어지므로 blend 組成物은 acryl 고무의 blend 比에 따라 가솔린 膨潤은 커진다. 따라서 加솔린 霧圍 氣에서의 部品에의 應用에는 주의를 要한다. 또 acryl 고무는 종류에 따라 架橋點官能基가 달라 사용되는 加黃劑도 그에 적합한 것을 선택하지 않으면 안된다. 이 때문에 epichlorohydrin 고무와 acryl 고무의 blend 에서는 兩相의 加黃度 調整은 매우 어려우며 blend 組

成物은 一般적으로 壓縮永久줄음率性이 떨어지는 缺陷을 가지고 있다. 實用的인 配合에서의 ECO와 ECO/acryl 고무 blend 組成物의 特性을 比較하면 다음 表 8과 같다.

[表 8의 配合]

* 1. Hydrin 200	: 50
Nipol AR-32	: 50
스테아르산	: 1
FEF black	: 80
TP-95 (可塑劑)	: 10
MgO	: 0.6
加黃促進劑 EU	: 0.5
加黃促進劑 DPTT	: 0.5
加黃促進劑 CBS	: 1.0
老化防止劑 PBN	: 1.0
加黃條件	: 1次 155°C×30min 2次 150°C×8hr
* 2. Hydrin 200	: 100
스테아르산	: 1.0
FEF black	: 53
SRF black	: 25
TP-95(可塑劑)	: 10
老化防止劑 NiDBC	: 1.0
老化防止劑 MBI	: 0.5

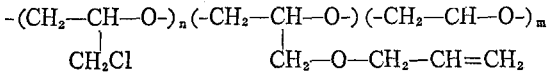
表 8. ECO/acryl 고무 blend 組成物의 特性

特 性	種 類	ECO/acryl 고무 *1	ECO*2	
物 性	引 張 强 度(kg/cm ²)	121	169	
	伸 張 率(%)	200	240	
	硬 度	76	76	
	引 裂 强 度(kg/cm)	30	37	
壓 縮 永 久	줄 음 率(%) 100°C×72hr	48	19	
燃 料 油 B 浸 漬 試 驗 (40°C×48hr)	容 積 變 化 率(%)	+24.1	+12.5	
	引 張 强 度 變 化 率(%)	-49	-20	
	伸 張 率 의 變 化 率(%)	-30	-25	
	硬 度 變 化	-20	-7	
衝 擊 脆 化 溫 度 (°C)		-45	-47	
空 氣 加 熱 老 化 試 驗	150°C×6d	引 張 强 度 變 化 率(%)	-33	-47
		伸 張 率 의 變 化 率(%)	-5	-58
		硬 度 變 化	+1	+6
	150°C×10d	引 張 强 度 變 化 率(%)	-39	-88
		伸 張 率 의 變 化 率(%)	-30	-75
		硬 度 變 化	+1	+3
JIS#3油 浸 漬 試 驗 (150°C×70hr)	容 積 變 化 率 (%)	+6.3	+8.2	

老化防止劑 TMDQ : 0.5
 鉛 丹 : 7
 加黃促進劑 EU : 1.2
 加黃條件 : 1次 160°C×20min.
 2次 170°C×2hr

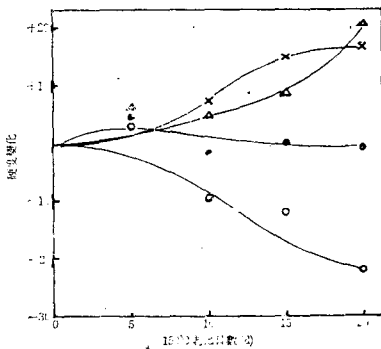
3. 不飽和 Epoxy와 共重合 epichlorohydrin 고무의 blend

特殊 grade epichlorohydrin 고무의 分子構造는 다음과 같이 된다.



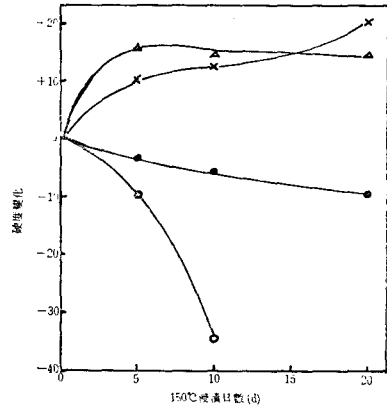
Allylglycidyl ether와 epichlorohydrin의 共重合體 (以下 ACO로 表記한다)이고 不飽和結合을 가진 allyl基가 側鎖로서 pendant狀으로 매달린다. 稻上等은 이 不飽和基에 착안하여 黃에 의한 加黃의 開發을 進行하였으나 너무나 耐熱老化性이 떨어져 단념하였다. 그러나 前記한 바와 같이 epichlorohydrin 고무의 軟化劣化 억제에는 diene系 고무의 blend가 效果가 있음을 알게 되어 ACO를 blend하는 것이 보다 效果가 있지 않을까 하는 힌트를 얻게 되었다. Epichlorohydrin 고무와 NBR, acryl 고무와의 blending에서는 熱空氣 霧圍氣에서의 硬度變化가 현저하게 크고 (硬化速度大), 非相溶系일지라도 强度特性이 희생된다.

따라서 完全 相溶系에서 側鎖에 不飽和結合을 가진 ACO는 바람직한 blending 材料이고 다른 고무와의 blend 보다 效果는 크다. ECO/ACO blending의 熱空氣中 軟化劣化 抑制效果를 보면 그림 4와 같고 潤滑



—○—ECO: 100
 —●—ECO/ACO: 40/60
 —△—ECO/NBR: 95/5
 —×—ECO/AR: 80/20

그림 4. Polymer blend에 의한 軟化劣化 改良效果



—○—ECO: 100
 —●—ECO/ACO: 70/30
 —△—ECO/NBR: 95/5
 —×—ECO/AR: 80/20
 浸漬媒體: 日石蠟브 EHD90

그림 5. Polymer blend에 의한 耐熱油軟化性의 改良

油中에서의 軟化抑制 效果를 보면 그림 5와 같다.

[그림 4의 配合]

polymer : 100
 스테아르酸 : 1.5
 FEF black : 40
 老化防止劑 TMDQ : 1.0
 老化防止劑 NiDBC : 1.0
 鉛 丹 : 7
 加黃促進劑 EU : 1.2
 加 黃 : 1次 155°C×30min.
 2次 150°C×4hr

[그림 5의 配合]

polymer : 100
 스테아르酸錫 : 2
 FEF black : 40
 老化防止劑 NiDBC : 1.5
 老化防止劑 TMDQ : 0.5
 鉛 丹 : 7
 加黃促進劑 EU : 1.2
 加 黃 : 1次 155°C×30min
 2次 150°C×4hr

ECO와 NBR, acryl 고무와의 blending에 비하여 ACO blending은 熱空氣나 加熱潤滑油에서 適當한 硬度를 유지하는 效果 있는 방법임을 잘 알 수 있다. CO와 ACO의 오존劣化 抵抗性을 비교하면 表 9와 같다.

[表 9의 配合]

Herclor H : 100 —
 Gechron 1100 : — 100

表 9. CO, ACO 오존老化 抵抗性 比較

오존試驗條件	種 類		CO*1	ACO*2
	伸 張	老 化 日 數		
오존老化試驗	20%	10	NC	NC
		30	A-1	NC
80pphm 40°C	40%	10	B-2	NC
		30	B-3	NC
	60%	10	C-3	NC
		30	C-3	NC

表 10. ECO/ACO blend 組成物의 特性

特 性	blend	ECO/ACO	ECO/ACO
		100/0	60/40
物 性	引 張 强 度(kg/cm ²)	172	174
	伸 張 率(%)	320	310
	硬 度	70	71
壓 縮 , 永 久 變 形 率 (%) 150°C×70hr		43	39
Gehman torsion 試 驗	T-10°C	-35	-31
	T-100°C	-40	-36
空氣加熱老化試驗	150°C×6d	引張强度變化率(%)	-42
		伸張率의 變化率(%)	-56
		硬 度 變 化	+4
	150°C×9d	引張强度變化率(%)	-93
		伸張率의 變化率(%)	-47
		硬 度 變 化	-10
燃料油 C 浸漬試驗(40°C×48hr)	容 積 變 化 率(%)	+43	+44
	引 張 强 度 變 化 率(%)	-53	-52
	伸 張 率 의 變 化 率(%)	-44	-43
過酸化물添加燃料油浸漬試驗 *1 (60°C×120hr) 加黃物의 表面觀察		軟 化	正 常

* 1. 燃料油 B에 Lauroil peroxide 1.0 重量 % 溶解

스테아르산 : 1 7
 FEFblack : 40 40
 鉛 丹 : 8 8
 加黃促進劑 EU : 1.5 1.2
 老化防止劑 TMDQ : 1 -
 加 黃 : 1次 155°C×30min
 2次 150°C×4hr

Homopolymer에 비하여 ACO가 오존劣化抵抗性이 크다. 이 원인은 일정하지는 않으나 側鎖 allyl基의 不飽和結合이 關여하는 反應일 것으로 생각된다. ACO를 blending 하므로서 耐寒性, 耐오존性 및 强度特性을 거의 희생시키는 일 없이 장기간에 걸쳐 軟化劣化를 억제할 수 있음을 알 수 있다.

또 酸敗 가솔린에 대한 抵抗性能을 定性的으로 表現하면 表 10과 같다.

[表 10의 配合]

Polymer : 100
 스테아르산 : 2
 FEF black : 40
 老化防止劑 MBI : 0.5
 老化防止劑 TMDQ : 1.5
 老化防止劑 PBN : 1.0
 鉛 丹 : 7
 加黃促進劑 EU : 1.2
 ECO : Herclor C-110
 ACO : Gechron 1100

表 11. Epichlorohydrin-ethylene oxide-allylglycidylether 三元共重合體의 特性

特 性	種 類	ECO	ECO/ACO 60/40	三元共重合體*1
		引張強度(kg/cm ²)	101	111
伸張率(%)		260	200	200
硬 度		76	78	74
壓縮永久 줄음 率(%) 120°C×72hr		32	31	29
衝 擊 脆 化 溫 度(°C)		-43	-40	-42
空氣加熱老化試驗 (150°C×3d)	引張強度變化率(%)	-10	-6	-10
	伸張率의 變化率(%)	-58	-60	-65
	硬 度 變 化	+7	+7	+10
動的오손試驗 *2 50pphm, 40°C 30%伸張	48hr 後	NC	NC	NC
	72hr 後	A-1	NC	NC
	96hr 後	B-2	NC	NC
	192hr 後	Cut	A-1	NC
모델酸敗浸漬試驗*3 (40°C×168hr) 마이크로 硬度計로 測定한 硬度變化		-24	-15	-11

- * 1. epichlorohydrin-ethylene oxide-Allylglycidylether 共重合 mol比 65 : 30 : 5
- * 2. Fuel-C에 40°C×48hr 浸漬後 8hr 眞空乾燥한 加黃物을 使用한 것.
- * 3. Fuel-B에 lauroilperoilperoxide 1.0 重量 % 溶解시켜 만든 것.

加 黃 : 1次 160°C×30min
2次 150°C×4hr

위에서 記述한 바와 같이 稻上等이 酸敗 가솔린의 모델試料로서 有機過酸化物을 가솔린이나 試驗熱料에 用해하여 簡便한 試驗法을 개발한 바 있다. General Motors社의 紫外線 照射法에 비하여 短時間에 용이하게 類似한 현상을 再現시킨다. Hercules社는 epichlorohydrin 고무의 酸敗가솔린 抵抗性을 改善하기 위하여 phenothiazine이나 老化防止劑 N, N'-diphenyl-p-phenylene diamine의 配合方法을 發表한 바 있으나 가솔린 속에서는 용이하게 抽出되어 效果의 持續性이 모자라는 것으로 생각되기 때문에 ACO를 blending 하는 것이 보다 우수한 방법으로 여겨진다.

以上 ACO와 ECO blend에 의한 改善效果를 기술하였으나 고무-고무의 blending 방법은 實加工에 있어서 品質管理面에서 敬遠되는 경향이다. 이와같은 것을 고려하여 최근 epichlorohydrin, ethylene oxide, allylglycidyl ether의 三元共重合體를 試作하여 ECO/ACO blend系와의 比較實驗 結果를 보면 表 11과 같다. 얻어진 三元共重合體의 성능은 ECO/ACO blend系와 같은 效果를 발휘하는 것이며 앞으로의 展開에 흥미를 가진 polymer이다.

[表 11의 配合]

polymer : 100
스판#60 : 3

MgO : 3
CaCO₃ : 5
스테아르酸 : 2
FEF black : 30
SRF black : 40
可塑劑 TP-95 : 15
2, 4, 6-trimercapto-S-triazine : 1.2
老化防止劑 NiDBC : 1.0
老化防止劑 TMDQ : 0.5
老化防止劑 MBI : 0.5
산토가드 PVI : 1.0
ECO : Heclor C-110
ACO : Gechron 1100
加 黃 : 1次 155°C×30min
2次 150°C×4hr

V. 結 言

Epichlorohydrin 고무의 老化現象 對策을 中心으로 한 配合技術의 研究動向에 對하여 소개하였다. Epichlorohydrin 고무의 老化現象의 대부분은 熱空氣나 浸漬 媒體에 의한 軟化劣化를 들 수 있으며 이의 改善方法으로서 몇가지의 研究結果를 소개하였다. 최근에는 epichlorohydrin 고무의 性能이 評價를 받게 되고 있으며 本稿가 독자에게 다소나마 참고가 되기를 기대하

는 바이다.

參 考 文 獻

1) 稻上昌秋等 : 日ゴム協會誌, 51, 280 (1978)
 2) 都築安彦等 : 日ゴム協會誌, 48, 468 (1976)
 3) G. Walter: Rubber Chem. & Tech., 49, 778 (1976)

4) 中村儀郎等 : 日ゴム協會誌, 46, 507 (1973)
 5) H.H. Bertram et al: Rubber Chem. & Tech., 45, 1224 (1972)
 6) 中村儀郎等 : 日ゴム協會誌, 46, 779 (1973)
 7) 長富力雄 : 特殊合成ゴム 10講, p.362 (1970) 日ゴム協會編
 8) 中村儀郎等 : 日ゴム協會誌, 46, 514 (1973)
 9) 中田哲也等 : 日ゴム協會誌, 49, 499 (1976)

== 토 막 소 식 ==

숄론화 EPDM과 結晶性 PP의 混合物

一般 EPDM과 結晶性 폴리프로필렌(PP)의 混合物 및 上記 混合物에 關하여 性質과 形態를 比較하였음. 試料는 壓縮과 射出成形된 것을 使用, 物性은 ASTM 法, 形態分析은 고무相을 抽出하고 液體窒素의 溫度에서 破壞後 電子顯微鏡으로 行하였음.

숄론화 EPDM(S-EPDM)의 混合物에는 스테아르酸 亞鉛을 9.5phr 混合하였는데 EPDM 混合物 보다 低 剪斷速度에서는 粘度가 높으나 高 剪斷速度에서는 그렇지 않다. 또 高 引張性, 특히 壓縮品이 射出成形品보다 높으며, PP濃度가 20~75 무게 %의 경우 2가지 混合物은 同一構造를 나타냄.

Tech. Conf. Soc. Plast. Eng. (美國) 37, 628

N-니트로소아민類 檢出

美國의 4個 고무製造工場중 2個 工場에서는 N-니트로소모르포린이 檢出되고 나머지 2個 工場에서는 N-니트로소디메틸아민이 檢出되었음. N-니트로소모르포린의 濃度가 매우 높은 고무製造工場에서는 危險성이 높은 事實과 이의 檢出結果와는 危險하다고 警告.

Science, 205(4412), 1262('79)

熱硬化性 樹脂의 再活用

페놀樹脂의 스크랩을 粉碎하고 再活用化 裝置에 關하여 記述. 粉碎品의 混入率은 10~15%범위인데 이 程度에서는 物性に 影響이 가장 적고 外觀도 良好하며, 本 裝置의 利用에 따라 코스트低減과 함께 環境問題, 에너지節約化를 解決할 수 있다고 함.

Tech. Cong. Soc. Plast. Eng. (美國) 37, 459

GRTP 複合材料의 航空宇宙分野에 應用

68年度 보잉社가 構造材로서 開發한 GRTP(graphite reinforced thermoplastic)는 그 後 各社가 研究를 活潑히 進行하여 왔는데, GRTP는 現在까지의 graphite /에폭시(Gr/Ep)系 樹脂와 비교하여 製作加工성이 優秀함은 물론, 衝擊抵抗이 높고 濕氣에서도 強度가 높으

며, 再生可能하며, 價格이 低廉한 長點을 가지고 있는데, 航空機, 미사일, 宇宙機器시스템, 海洋機器 등의 分野의 適用에 關하여 概說.

Conf. Adv. Compos. Technol., (미국) 216~222

고무絶緣 와이어·케이블의 컴퓨터를 이용한 連續 加黃프로세스의 設計

컴퓨터는 와이어·케이블의 連續加黃(CV)라인의 最適 프로세스速度의 迅速한 決定과 高 精度化에 效果를 發揮하여 現在 여러 裝置, 樹脂, 過酸化물 등의 메이커에서 活用하고 있음. 그러나 퍼옥사이드 架橋劑에 從來의 경우 適用이 制限되었는데 이번 ITT Royal社의 研究結果에 따라 黃/促進劑의 加黃시스템에도 컴퓨터에 의한 모델링適用이 有效하다는 結論을 얻었음. 本文은 加黃方程式에서부터 出發하여 反應速度計數를 구하고 加黃중에 生成되는 交差結合數와 相關이 있는 Monsanto振動電流計(ODR)를 說明後, 컴퓨터 프로그램, 加黃, Slab 加黃과 이의 應用을 考察.

Wire J., (美國), 12(7), 78('79)

非毒性 카드뮴 顔料着色劑

카드뮴系 顔料는 最近 毒性問題 때문에 敬遠되고 있으나, 問題는 카드뮴金屬이온의 溶出에 起因한다. 非溶出性의 카드뮴顔料는 安全하므로 食品包裝機, 장난감 등의 適用과 毒性(溶出) 試驗을 行하고 이의 無毒性을 強調.

Tech. Conf. Soc. Plast. Eng. (美國) 37, 300

熱可塑性 우레탄用 PAMS

熱可塑性 우레탄(TPU)의 코스트, 比重, 擴張力에 따른 폴리 α-메틸스티렌(PAMS)의 影響에 關하여 檢討하였는데 PAMS로는 3가지 分子量의 固形, 結晶性 重合體의 것을 採擇하고 TPU와 密閉式 混合機에서 混合한 後 造粒化하고 射出成形하였음. TPU配合系의 比重은 PAMS의 低比重(1,075g/cc)에 의하여 低下되고 이에 따라 重量의 低減化가 이루어져서 最終製品의 코스트低下에 큰 影響을 미친다. TPU에 PAMS를 配合하면 原材料의 코스트를 현저히 低減시킴과 同時에 射出成形工程에서 作業性を 向上시킴.

Tech. Conf. Soc. Plast. Eng. (美國) 37, 503