

고무 연구의 傾向

李 東 宙*

1. 序 言

고무工業은 그 歷史가 140 餘年이라는 比較的 짧은 青年期의 年輪에 있지만 至今까지의 發展은 놀라운 바 있어 오늘날의 소위 高分子時代에 한 重要한 部分을 차지하고 있을뿐만 아니라 産業部面에서는 勿論이러니와 雜多한 日用品에 이르기까지 人類生活에 주는 貢獻은 至大한 것이라 하겠다.

특히 우리나라의 境遇에 있어서는 아직 先進國家들에 比하여 이 工業이 현저히 뒤떨어져 있지만 남못지 않게 發展할 수 있는 許多한 여건이 주어져 있는 우리들로서는 이 工業이 發展할 수 있는 터전을 굳히면서 現在 고무工業이 指向하는 世界的 추세를 살피 뒤짐이 없어야 되겠다. 이런 意味에서 現在 고무業界에서 願하는 여러가지 工業的인 要素들을 概觀하고 또 先進 여러나라에서는 어떠한 部分에 重點的인 研究들을 行하는가를 살피 봄으로서 우리들의 앞으로의 姿勢를 決定 짓는데 도움을 주고자 하는 것이다.

2. 앞으로의 合成고무類가 갖추어야 할점

性質 및 用途面에서 볼때 앞으로의 合成고무類에 要求되는 要素들이란 大略 다음과 같은 것으로 생각된다

于先 主로 타이어類에 利用이 되면서 적절한 物理的 性質과 보다 큰 利用力이 있고 값이 싸다는 등의 要素들이 잘 均衡을 이루고 있는 한 種類의 多目的인 고무의 開發이다. 現在로서는 이러한 要素를 그나마 SBR가 充足시켜 주고 있지만 앞으로는 合成天然고무, Cis-polybutadiene, 改良 Butyl 고무 및 Ethylene-propylene 共重合體 등이 이런 多目的의 고무로서 可能性이 있다.

둘째로는 乘用車用이나 추력용 타이어로 利用될 고무로서 安定성이 크며 壽命이 긴 고무의 出現이 要求되고 있다. 이 目的에 알맞는 것으로는 價格이 비싸긴 하지만 Polyurethane 系統의 重合體들로부터 開發될 可能性이 크다. 價格이 낮은 쪽으로는 Olefin 系統의 重合體 卽 特殊한 構造를 가진 Ethylene-propylene 共重

※ 國立工業研究所

合體로서 알맞게 Blending 한 고무가 出現할 可能性도 크다.

셋째로는 膨潤現象에 對하여 抵抗力이 큰 고무의 出現이 要求되고 있다. 이와 같은 性質을 갖기 위하여는 一般的으로 Cohesive energy density가 크고 連鎖가 flexible 하며 그러면서도 글라스轉移點이 낮아야 한다는 條件이 要求되는데 여기에 알맞을 可能性이 있는 重合體 들로서는 NBR 이나 Neoprene, Polysulfide 및 Vyran(acryl 고무) 등이 있다.

넷째, 低溫用 고무는 高溫用 고무와 함께 고무工業에 있어서 比較的 開發되어야 할 큰 比重을 갖는 것으로 생각할 수 있다. 現在 低溫에서 널리 쓰일 수 있는 고무로서 그 可能性을 찾을 수 있는 것은 글라스轉移點을 매우 낮게 한 Polybutadiene系 合成고무이고 特殊한 目的에는 亦是 Silicon系 고무가 主로 使用되고 그 以外에는 別로 特徵的인 것을 찾아볼 수 없다.

다섯째, 高溫用 고무로서는 現在 Viton A, Kel-F, Silicon系 고무 등이 계속 漸進的인 發展을 보이고 있으며 高溫에서 持續的인 用途에 좋다는 것으로는 Adduct rubber, Vyran, Polyester rubber, Polyethyl acrylate rubber 와 같은 Saturated rubber 들이다. 한편 弗素를 포함하는 重合體를 利用하면 現在보다 좀더 높은 溫度 범위에서도 使用될 수 있는 可能性이 있으나 現단계로서는 이런類의 고무가 常溫에서는 고무의인 性質을 傷失하게 된다는 難點이 있다.

또한가지 合成고무類에서 解決되어야 할 點은 Solid propellant 나 Sealant 등에 必要한 Castable rubber의 研究가 있어야 되겠다.

3. 고무의 Amorphous 한 特性과 結晶性的인 特性에 關하여,

物理的性質 面에서 고무를 分類한다면 다음과 같다. 첫째는 어떤 條件下에서도 (伸張 시켰을 때에도) 全體的으로 無定形의 狀態로 存在하는 部類와

둘째로는 伸張시키지 않은 狀態에서는 어떠한 條件下에서도 無定形으로 存在하다가 伸張하므로써 結晶化

하는 部類와

셋째로는 伸張시키지는 않았지만 그것이 사용되는 온도범위 내에서 多少의 結晶性을 지니는 部類로 나눌수 있다.

첫째 部類에 屬할수 있는 고무라 하면 SBR, NBR, Emulsion polybutadiene, Butyl 고무 등이고 둘째 部類에 屬할 수 있는 것으로는 天然고무, 合成 Cis-polyisoprene, Cis-polybutadiene, Neoprene, Vulcollan 등이고 셋째 部類에 屬할수 있는 것으로는 plasticized PVC, Partially N-Methyl substituted Polyamide, lightly chlorosulfonated polyethylene 과 같은 Rubbery plastics 들을 들수 있겠다.

만약 앞으로 Tensile strength 나 Elongation, Tear strength 또는 Abrasion resistance 등을 最大限으로 增進시킬수 있게 된다면 둘째나 셋째 部類에 屬할수 있는 그런 種類의 重合體 數치가 增加될것을 기대할수 있다. 例를들면 한쪽 Block 은 線狀 Polyethylene 이나 Isolactic polypropylene 으로 構成되고 다른 쪽 block 은 Ethylene 과 Propylene 의 共重合體로 構成되어 있는 그런 새로운 共重合體가 合成 될지도 모른다. 이런 重合體가 만약 合成될수 있다면 이것은 위에서 分類한 것 중 둘째나 또는 셋째 部類에 屬할수 있게 될 것이고 높은 영역의 結晶 融點을 갖게 될 것이며 또 Tg 가 낮은 無定形 영역도 所有하게 될 것이다. Ethylene-Propylene 의 共重合體들을 變化있게 blending 하는 것도 흥미스러운 結果를 낳게 할 것이다.

첫째 部類에 屬하는 重合體들 卽 전혀 無定形인 重合體들을 가지고 耐老化性的 增進 및 高溫에서 優秀한 性質을 갖도록 集中的이면서도 廣範圍한 研究가 앞으로는 進行될 것으로 豫測하고 있다. 특히 이런 重合體들에 對한 Filler 와 고무間的 結合력을 增進시키기 위한 研究는 많이 行해져야 할 것이다. 物理的인 여러 性質들이 이 結合력에 依存되어 있기 때문인 것이다.

4. Strength properties 에 關하여

伸張했을때 結晶化하는 天然고무, Neoprene, Cis-polybutadiene 및 Polyurethane 과 같은 重合體들은 Gum tensile 이나 Tear strength 가 좋다. 그러나 伸張했을때도 結晶化 하지않는 無定形인 Rubbery polymer 의 Gum strength 는 極히 薄弱하다. 그러므로 전혀 無定形인 重合體들에 對하여는 補強 Filler 의 使用이 強度增進을 위하여 絶對적으로 必要하다.

고무와 Filler 의 結合增大가 성취되면 合成고무類의 用途가 확대될 것임은 틀림없는 事實이다. Butyl 고무의 最近發展을 보더라도 이런 可能性은 大端히 큰 것이다. 비록 이 Butyl 고무뿐 아니라 現在 強度의 빈곤

때문에 利用이 주저되는 모든 種類의 合成고무들도 이러한 性質이 改良 될 可能性이 커가고 있고 고무의 Resilience(永久變形이 일어나기 以前까지에 있어서의 energy 를 吸收할 수 있는 能力) property 도 이 重合體 filler 間的 結合력이 增大 됨으로서 改善될 여지가 큰 것이다.

Polyurethane 의 Abrasion resistance 가 天然 고무에 比하여 굉장히 큰 것은 그것의 結晶融點이 높은데 基因되는 것이 아닌가 생각된다.

如何든 Polymer-filler bond 의 強度가 溫度에 對하여 函數的 關係가 있는가를 전혀 無定形인 고무들의 Abrasion resistance 와 연관시켜 검토해볼 必要가 있다고 생각된다.

5. Tg 에 영향을 미치는 要素에 關하여.

높은 Cohesive energy density 를 갖는 重合體가 높은 Tg 의 値를 갖는다는 것은 잘 알려져 있지만 連鎖의 Flexibility 가 이 Tg 에 重要한 영향을 미친다는 事實은 別로 알려져 있지 않는것 같다. 連鎖의 Flexibility 가 크면 클수록 Tg 는 낮아진다. 無定形 硫黃의 Tg 가 -21°C 라는 것이 Tobolsky 에 依하여 測定된바 있는데 이 値가 比較的 낮은 理由는 Cohesive energy density 가 크에도 不拘하고 連鎖의 Flexibility 가 있기 때문인 것이다. 다음에 言及할 弗素를 含有하는 重合體들에서도 이런點은 볼수 있다. 그러므로 어떤 重合體의 Tg 에 關한 分子的인 Parameter 를 論할때 이 Chain flexibility 는 恒常 重要한 位置를 갖게 되는 것이다.

6. 弗素 重合體들의 Tg 에 關하여

Vinylidene fluoride 69%(by Wt. percent)와 Perfluoropropylene 31% 로 構成된 無定形 重合體의 Tg 는 -25°C 이고 Polyvinylidene fluoride 의 Tg 는 -39°C⁽¹⁾ 로 알려져 있다. 때문에 Fox 의 式⁽²⁾을 利用하면 Polyperfluoro-propylene 의 Tg 를 計算할 수 있다.

卽

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \dots \dots \dots (1)$$

※ W₁, W₂ 는 共重合體 組成의 Weight fraction 이고 T_{g1}, T_{g2} 는 無定形 狀態에서의 純粹한 Homopolymer 의 Glass 轉移를 意味한다.

式 (1)을 利用하면 Polyperfluoropropylene 의 Tg 가 約 11°C 로 計算된다. 이 事實은 前述한 卽 Chain 의 Flexibility 가 Tg 에 重要한 영향을 미친다는 事實을 증명하게 되는데 一般의으로 Perfluoro 化한 重合體들은 Cohesive energy density 가 적지만 連鎖가 stiff 하기 때문에 Tg 가 높아가지게 되는 것이다. 이와같은 事實은

Polytetrafluoroethylene의 Tg에關係되는 매우 重要하면서도 흥미있는 의문을 일으키게 한다. 卽 學者들 報告에 依하면 Polytetrafluoroethylene의 Tg가 -112°C 라고 報告⁽³⁾ 했으나 Tobolsky는 이것에 對하여 상당한 의심을 품고 있다. 왜냐하면 前述한바와 같이 Perfluoro化한 物質은 그 Chain이 Stiff하여 Tg가 낮아지기 힘든 때문이다. 그러나 高度의 結晶性을 갖는 重合體의 Tg는 機構의 性質을 利用한 方法으로(Vibration damping이나 Modulus-Temperature)나 또는 Volume-Temperature measurement로서 實際 正確하게 測定될수가 있는 것이다. 그래서 이 Teflon이 왜 그렇게 Polyperfluoropropylene보다 Tg가 낮은가를 아직은 理解할 수 없다는 것이다. 만약 Teflon의 Tg가 정말로 -112°C 라면 Tetrafluoroethylene과 Perfluoroethylene을 重合시키거나 또는 이와 類似한 Monomer를 重合시켜 아주 낮은 溫度에서도 유연한 無定形 重合體를 얻을수 있을 것 같다. 그러나 이것이 어느정도 實現性있는 것인지는 두고 보아야 할 것이다. 如何튼 弗素를 포함하는 彈性體가 아주 낮은 溫度에서도 優秀한 性質을 갖도록하려면 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_3)$ 및 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_3)$ 나 이와 類似한 Monomer들에서 얻을수 있는 Flexibility 卽 彈性體의 Chain backbone에 Flexibility가 있어야 될 것이다.

7. 高温에서의 Network 切斷에 關하여.

架橋된 많은 數의 Hydrocarbon系 고무들이 劣化現象을 일으킨다는것은 이미 알려져있는 事實이다. 天然 고무, Neoprene, Butyl, Styrene-Butadiene 共重合體 Styrene-Acrylonitril 共重合體 등이 이에 포함될수 있는 것인데, 이들은 100°C 나 150°C 의 溫度에서 一定한 Load를 주었을때 比較의 빠른 速度로 Zero stress로 떨어지게 된다. 이런 現象은 Network의 化學的인 切斷에 基因되며 化學的인 切斷의 原因은 分子狀酸素

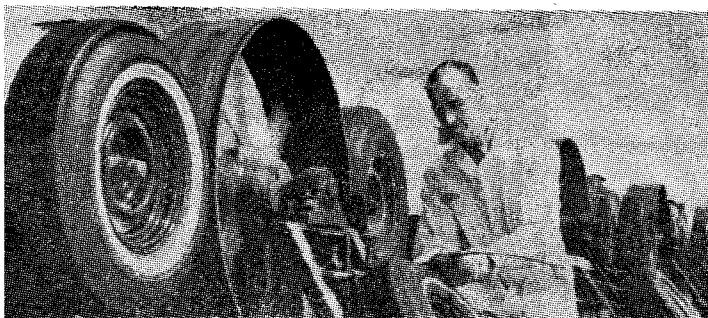
의 영향 때문이다. 勿論 이 過程이 酸素의 濃도에 크게 영향을 받는것은 아니지만 酸素의 壓力이 10^{-4}atm . 이하로 내려가면 Relaxation rate가 훨씬 줄어들지만 大氣中の 酸度로서는 rate에 영향을 미치지 않는다^(5,6,7) 吸收된 分子狀酸素는 Peroxide를 形成하고 이 Peroxide가 分解하면서 Radical을 生成하며 이 Radical에 依하여 結局 連鎖가 切斷되게 된다. 이 切斷되는 連鎖의 數는 Chemical stress relaxation 方法에 依하여 일일이 測定할수 있으며 單位容積當(Chain/CC) 切斷된 連鎖의 數가 決定되고 따라서 老化機構의 규명이 可能하게 되는 것이다. 이러한 方法으로 많은 고무들이 實驗되어 왔으며 筆者의 研究室에서도 이 方法으로 重合體의 老化防止에 關한 實驗이 進行되고 있다.

이러한 世界的인 추세에서 볼때 우리나라도 하루 속히 이 部分에 對한 研究가 進行되어 좀더 뚜렷하게 老化 機構를 규명하고 새로운 老化防止劑 등을 合成開發함으로서 實際 工業部分에 응용할 수 있게 되어야 할 것이다.

參 考 文 獻

1. L. Mandélkern, G. M. Martin & F. A. Quinn, Jr, T. Res. Nat'l Bureau of Standards. 58 137 (1957)
2. T. G. Fox., Am. Phys. Soc. 1 No. 3 123 (1956)
3. M. Baccaredda & E. Butto, J. Poly. Sci. 31 189 (1958)
4. R. G. Beaman, J. Poly. Sci. 9 470 (1952)
5. V. C. Schneider, Ph. D. Thesis, Princeton Uni. (1949)
6. M. D. Stern, Ph. D. Thesis, Princeton Uni. (1949)
7. J. P. Berry & W. F. Watson, J. Poly. Sci. 18 201 (1955)

〈海外短信〉



타이어의 屋上 走行試驗

美 오하이오州 아크론市所在 군의어 (Goodyear)社 屋上에 設置된 耐候走行試驗機는 타이어에 對한 大氣影響을 測定하는데 效果를 거두고 있다. 本試驗機는 비가오나 해가 쬐이나 눈이 오나 간에 每日 24時間 타이어를 走行시키는 까닭으로 現在까지의 屋內走行試驗에 비해 顯著한 效果가 있다.

(Rud. Dev. 1967 PP104 20(4))