

고무彈性體에 對한 最近의 動向

白 南 哲*

1. 고무彈性體에 對한 最近의 動向

西紀 1900年初의 栽培 天然고무의 生産量이 約 5ton으로 기록되어 있다.

70年이란 세월이 흐르는 동안 栽培 天然고무의 生産量은 約 300萬ton(MT)에 肉迫하고 있고 人類生活에 있어서 必需不可缺한 物質이 되었다. 또한 1945年을 基點으로 하여 合成고무의 生産이 本格化하여 不過 25年 間에 年間 約 450萬MT (1969)이라는 엄청난 量을 生産하기에 이르렀고 이 數字는 實로 總 新고무生産量의 61%에 해당하는 것이 된다. 1955年부터는 天然고무의 主成分인 cis-1, 4-polyisoprene을 生産하기에 이르렀고 그 性質에 있어서도 若干의 差異는 있다고 하나 完全히 同一한 것으로 볼 수가 있는 劃期的인 技術의 發展을 보게끔 되었다. 이와 때를 같이하여 cis-1, 4-

polybutadiene의 生産이 開始되었고 自動車 타이어用의 一般用 고무로서 그 需要가 急增하여 現在에는 生産量 및 消費量面에서 SBR에 다음가는 높은 位置를 占有하기에 이르렀다.

1960年代에 들어서면서 ethylene-propylene 共重合體인 EPM 및 terpolymer인 EPDM의 生産도 開始되어 用途面의 開拓이 進展됨에 따라 需要도 急速히 增大되었다.

다음의 表 3은 美國에 있어서의 1960年 對比 1969年의 消費量面에서의 合成고무의 種類別 組成을 나타낸 것으로서 stereo고무 (BR, IR 및 EPDM)의 進出을 뚜렷하게 볼 수가 있다. 또한 10年 間의 合成고무의 消費量이 約 100萬 LT, 卽 約 倍로 增大되었음을 말해주고 있다.

表 1. 世界의 新고무 生産統計表 單位: 噸

年 月 別	天 然 高 膠							
	마 레 지 아				인도네시아	타 이	실 론	天 然 計
	마 라 야	사라와크	자 바	計				
1962	761, 472	34, 163	22, 710	818, 345	681, 240	195, 363	104, 046	2, 152, 500
1963	799, 298	44, 257	21, 560	865, 115	581, 960	189, 792	104, 751	2, 100, 000
1964	837, 360	43, 628	23, 170	904, 158	648, 365	221, 585	111, 562	2, 270, 000
1965	884, 338	40, 674	24, 231	949, 243	716, 642	216, 405	118, 311	2, 380, 000
1966	940, 170	34, 030	24, 082	998, 282	715, 694	207, 095	131, 015	2, 437, 500
1967	945, 765	28, 218	24, 071	998, 054	762, 000	214, 176	143, 204	2, 490, 000
1968	1, 051, 311	24, 080	24, 893	1100, 284	752, 000	258, 792	148, 719	2, 635, 000
1969	1, 209, 194	39, 500	29, 500	1278, 000	762, 000	282, 843	150, 834	2, 872, 500
1969 1	113, 888	3, 166	2, 489	119, 543	61, 000	25, 687	15, 915	257, 500
2	91, 177	3, 970	2, 184	97, 331	61, 000	31, 714	15, 822	230, 00
3	79, 048	3, 561	2, 362	84, 971	61, 000	27, 242	6, 842	205, 000
4	71, 851	2, 580	1, 742	76, 173	61, 000	17, 142	11, 987	192, 500
5	77, 767	3, 447	1, 695	82, 909	61, 000	11, 882	7, 755	197, 500
6	99, 200	4, 109	2, 225	105, 534	61, 000	31, 996	8, 599	237, 500
7	116, 293	3, 164	2, 601	122, 058	66, 000	25, 682	18, 350	262, 500
8	112, 749	3, 790	2, 204	118, 743	66, 000	25, 743	13, 244	255, 000

* 慶熙大 · 工大 · 化工科

9	113,246	2,696	3,020	118,962	66,000	5,787	11,834	237,500
10	109,766	—	3,145	116,000	66,000	26,226	18,197	262,500
11	108,687	—	—	114,000	66,000	15,564	8,791	242,500
12	115,522	—	—	122,000	66,000	38,178	13,498	282,500
1970 1	122,922	—	—	—	—	29,533	14,410	—

單位：%

미 국	合 成 高 木							生産合計	年月別
	카나다	영 국	서 독	불란서	이태리	日 本	合 成 計		
1,599,729	171,044	118,782	89,578	63,908	87,000	69,913	2,275,000	4,427,500	1962
1,634,264	181,569	127,329	108,180	98,500	96,000	102,574	2,487,500	4,587,500	1963
1,793,263	200,654	155,562	137,836	130,404	112,000	121,960	2,845,000	5,115,000	1964
-1,842,329	206,239	174,501	163,963	148,289	120,000	161,320	3,057,500	-5,437,500	1965
2,001,585	202,854	194,049	195,797	163,575	122,000	232,695	3,392,500	5,830,000	1966
1,942,553	200,244	203,663	190,179	189,257	118,000	280,590	3,475,000	5,965,000	1967
2,165,303	196,809	236,606	238,421	223,041	125,000	380,249	4,012,500	6,647,500	1968
2,286,573	—	—	291,676	274,965	526,480	—	4,509,000	7,381,500	1969
184,549	18,227	20,983	22,855	24,002	11,250	40,960	362,500	620,000	1969 1
177,781	15,795	20,825	22,281	22,596	11,250	38,340	350,000	580,000	2
196,235	17,595	23,155	24,987	26,952	11,250	41,480	377,500	582,500	3
189,192	15,627	21,616	23,817	21,746	11,250	42,760	367,500	560,000	4
194,491	17,593	24,169	23,248	22,320	11,250	45,580	382,500	580,000	5
186,733	17,430	21,833	23,638	23,680	11,250	46,120	377,500	615,000	6
182,216	16,290	22,719	24,170	17,496	11,250	45,320	365,000	627,500	7
185,012	14,763	22,475	23,410	15,285	11,250	27,690	347,500	602,500	8
193,305	15,788	25,471	25,282	21,696	11,250	44,010	377,500	615,000	9
204,150	14,760	23,085	28,351	29,152	11,250	49,820	407,500	670,000	10
190,856	16,923	22,555	23,948	24,035	11,250	44,430	382,500	625,000	11
202,053	—	—	25,689	26,005	11,250	59,970	402,500	685,500	12
—	—	—	—	—	—	—	—	—	1970 1

表 2

世界의 新고무 消費統計表

單位：%

年月別	미 국		영 국		서 독		天 然		合 成	
	天 然	合 成	天 然	合 成	天 然	合 成	天 然	合 成	計	
1962	470,185	1276,090	1746,275	166,800	134,900	301,700	148,252	131,404	279,656	
1963	464,565	1327,756	1,792,321	171,400	145,800	317,200	152,262	145,172	297,434	
1964	489,227	1,474,806	1,964,033	183,800	168,400	352,200	155,152	177,096	332,248	
1965	522,966	1564,828	2,087,794	816,700	182,700	369,400	157,861	208,523	666,384	
1966	554,435	1692,792	2,247,227	183,900	199,000	382,900	157,604	212,185	369,789	
1967	496,693	1654,387	2,151,080	178,500	205,500	384,000	141,338	200,600	341,938	
1968	591,201	1924,777	2,515,978	194,100	234,000	428,100	170,000	253,000	423,000	
1969	597,977	2035,865	2,633,842	—	—	—	—	—	—	
1969 1	51,223	172,283	223,506	16,800	21,200	38,000	16,750	24,500	41,250	
2	47,147	166,094	213,241	16,000	20,900	15,500	38,000	22,500	38,000	
3	50,813	176,864	227,677	16,000	21,800	38,400	16,519	24,046	40,565	

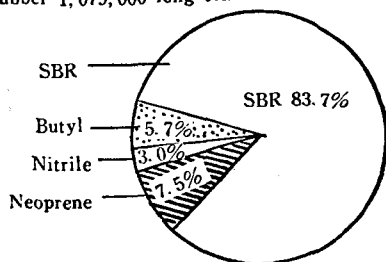
4	50,083	165,959	216,042	16,200	21,300	37,500	15,000	23,500	38,500
5	51,352	168,608	219,960	16,900	23,000	39,900	15,000	23,500	38,500
6	50,337	171,161	221,498	15,800	20,900	36,600	14,860	23,386	38,246
7	44,591	150,255	194,846	15,000	19,900	34,900	15,500	23,250	38,750
8	47,030	159,974	207,004	12,900	17,000	29,900	15,500	23,250	38,750
9	52,560	179,147	231,707	15,700	21,200	36,900	16,682	24,900	41,582
10	55,675	190,892	246,567	17,800	23,900	41,700	15,500	23,500	39,000
11	48,402	164,979	213,381	16,300	21,700	38,000	15,250	23,000	38,250
12	48,764	169,649	218,413	—	—	—	—	—	—
1970 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—

單位：%

발란서			日本			消費合計			年月別
天然	合成	計	天然	合成	計	天然	合成	計	
127,096	110,055	237,151	193,000	106,000	299,000	2255,000	2207,500	4,462,500	1962
127,380	126,332	253,712	195,500	127,500	323,000	2267,500	2402,500	4,670,000	1963
127,111	147,410	274,521	206,000	162,000	368,000	2292,500	2787,500	5,080,000	1964
122,515	154,448	276,963	201,500	175,500	377,000	2420,000	3035,000	5,455,000	1965
125,987	175,098	301,085	216,000	222,000	438,000	2590,000	3325,000	5,915,000	1966
127,821	188,300	316,121	243,000	273,000	516,000	2505,000	3407,500	5,912,500	1967
128,810	196,004	324,814	255,000	348,000	603,000	2842,500	3960,000	6,802,500	1968
—	—	—	268,000	426,000	694,000	2920,000	4350,000	7,270,000	1969
13,640	20,112	33,752	20,500	30,500	51,000	235,000	360,000	595,000	1969 1
13,089	19,816	32,905	22,000	32,500	54,500	250,000	355,000	605,000	2
13,088	16,671	32,759	23,100	34,800	57,900	252,500	372,500	625,000	3
13,231	20,151	33,382	22,600	34,600	57,200	247,500	360,000	607,500	4
12,938	19,191	32,129	22,200	34,200	56,400	245,000	362,500	607,500	5
13,340	20,573	33,913	22,300	34,900	57,200	247,500	367,500	615,000	6
11,561	18,306	29,867	22,300	36,500	58,800	235,000	340,000	575,000	7
2,875	4,300	7,175	20,100	32,900	53,000	222,500	327,500	550,000	8
13,979	21,165	35,144	23,300	38,400	61,700	250,000	380,000	630,000	9
14,366	22,111	36,477	23,800	40,200	64,000	252,500	397,500	650,000	10
—	—	—	22,700	38,000	60,700	240,000	367,500	607,500	11
—	—	—	23,100	38,500	61,600	242,500	360,000	602,500	12
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

表 3 Stereo elastomers expand share of synthetic rubber consumption

1960 total consumption of synthetic rubber 1,079,000 long tons



1969 total consumption of synthetic rubber 2,001,000 long tons

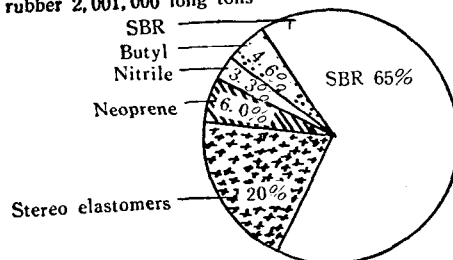


表 4 에 있어서 1968, 1969 및 1970년의 stereo고무의 消費伸長을 볼 수가 있고 1975年代의 것을 豫測할 수가 있다.

〈表 4〉

U. S. rubber consumption: biggest growth for the stereo consumption, thousands of long tons

Type of Rubber	1968	1969	1970	1975
SBR	1282	1300	1320	1480
Natural rubber	582	588	590	685
Polybutadiene	218	271	350	465
Neoprene	115	120	130	160
Butyl	90	92	95	133
Polyisoprene	54	85	110	200
Nitrile	60	65	68	84
EPDM	42	44	75	225
Other Synthetics	34	26	37	42
TOTAL NEW RUBBER	2477	2589	2775	3374
Total Syththetic rubber	1885	2001	2185	2689
Total stereo rubber	314	400	535	890
C&EN estimates				
Source Rubber Manufacturers Association				

2. 고무에 관한 研究 傾向

1970年 5月 5日부터 8日까지의 4日間 美國化學會(AOS) 고무化學會부의 제97次 會合이 Washington, D. C. 의 Hilton Hotel 에서 있었고 이 자리에서 50편의 文獻이 紹介되었으며 그 中 14편은 Computer 의 利用에 關한 것이었다.

또한 同年 6月 1日부터 5日까지의 5日間에는 佛蘭西 化學工業學會(Societe De Chimie Industrielle) 主管下에 第3次 國際 고무協會가 열렸었고 여기서도約 50편의 새로운 研究論文에 對한 發表가 있었다. 이 會議에서는 10個 分野別 主題下에서 各各 發表되었고 첫째 主題가 “彈性能 分野에서의 Computer의 利用”으로 되어 있다.

이 두 모임에서 發表된 內容을 간단하게 紹介하고자 한다.

고무 化學者들의 모임인 ACS會合에서 論議된 topics는 보다 빠른 架橋系, 重合觸媒, 補強充填劑로서의 carbon black, 粘彈性 및 rheological behavior 및 고무 研究에서의 computer의 利用등에 關한 研究들이다. 勿論 이와 같은 研究는 고무製品의 生産原價引下, 材料費의 切下, 生産效率의 增大등에 目的을 두고 있는 것은 明白한 일이다.

I. General Papers-Specialty Polymers

1) The Maleimide Cure System: A New Route to high Performance Vulcanizates of Chlorosulfonated Polyethylene, Zames R. Wolfe, Jr., and Irving C. Kogon (E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del)

Maleimide 架橋系는 carbon black 補強-Hypalon을 架橋結合 시키는 데 있어서 唯一한 테크닉이다. 이렇게 하여 만들어진 加黃體는 그 性質이 改善되며 特別永久 壓縮抵抗性이 좋아지고 耐熱老化性이 좋으며 stress-strain 特性이 우수하다.

이 maleimide 架橋系는 3成分으로 되어있다. 卽 amine 開始劑, bis-maleimide coupling agent 및 金屬 酸化物 酸 및 SO₂ acceptor이다.

2) Properties of A 1,5-Trans-Polypen tereamer produced by Polymerization through Ring Cleavage of Cyclopentene. Dr. Friedrich Haas (Farben-fabriken Bayer Ag, Leverkusen-Bayerwerk, W. Germany.)

Cyclopentene 의 重合은 週期律表의 제 5 및 6 族의 轉移金屬의 有機金屬化合物을 촉매로 하여 이루어지며 特別 WC16 이 함유된 촉매가 1,5-trans-polyphen tereamer의 重合에 興味가 있다고 하였다. 이 重合體의 物理的 性質을 究明하였으며 轉移溫度 範圍內에서의 性質의 變化, 異性化 및 架橋結合에 關하여 記述되었다. 또한 天然고무와 比較가 되며, 加工容易性, 良好한 粘着性, 無機充填劑의 多量配合으로 因한 單價引下, 少量의 架橋劑 使用으로 反擦彈性이 좋고 耐老化性이 좋은 加黃體를 얻을 수가 있다는 등의 利點이 있다.

3) Isocyanate with Difunctional polyisobutylenes. R. L. Zapp, G. E. Serniuk and L. S. Minckler (Enjay Polymer Labs, Linden, N. J.)

Carboxy terminated polyisobutylene (CTPIB) 및 Hydroxy Terminated Polyisobutylene (HTPIB)과 Isocyanate와의 反應을 詳細하게 研究하였다. HTPIB 는 carboxy 誘導體를 propylene oxide와 反應시켜 만들었다. 鹽素酸置換基를 함유하는 aromatic는 diisocyanates는 sulfonyl isocyanates 일때와 마찬가지로 CTP IB와 特別 反應성이 크다. Isocyanate를 붙인 prepolymer 에다가 diamines 및 diols 을 架橋結合시키면 彈성을 가진 것으로부터 樹脂狀의 領域까지의 網狀構造를 縮合重合體를 만들 수가 있다. 透明하고 질기며,

彈性和 可撓性이 좋은 網狀構造의 架橋結合體는 特別 興味가 있다.

4) A unique Urethane Elastomer Spray System.
Roymond A. Dunleavy and Donald W. Simroth
(Union Carbide Corp, S. Charleston, W. Va.)

2 成分, 非溶媒性인 urethane elastomer spary system을 開發하였다. 常溫에서 液體인 urethane elastomer는 이것을 噴霧器로 뽑으면 1分內로 硬化되어 질기고 높은 強度의 polymer를 만든다. 硬化시키기 위하여 oven 등에서 加熱함은 不必要하다. 그 成分은 各々 따로 保管하였다가 噴霧時에 이들이 混合되면 直時 反應이 일어나 硬化되는 것이다.

5) Ultrafast curing EPDM for Sporfie Production.
D. R. Filburn and L. Spenadel(Enjay Polymer Labs,
Linden, N. J.)

超速加黃型의 ethylene propylene terpolymers (EPDM)의 用途가 늘어나고 있어 프레스용 또는 押出用 스폰지 化合物들이 興味를 모으고 있다. 이 製品들을 耐오존性, 耐候性, 耐熱性, 低溫可撓性등이 特別 좋다. 이 polymer는 高溫에서 急速히 加黃된다는 것이 特性이며 cellular extrusion인 경우 400°F에서 3분이면 된다. 또한 이 超速加黃型의 EPDM은 25~30部만큼은 SBR, IR 및 Neoprene 등과 blending하여도 좋은 加黃體가 된다.

6) Chlorinated Poethylene Elastomers.

A. R. Guy and L. E. Sollberger (Dow Chemical Co. Plagumine. La)

이 鹽素化 polyethylene 은 一般 고무彈性體로서 廣範圍한 用途를 보이고 있다. 卽 重合體 分子量의 差異 및 鹽素含有量 (36~48%)의 差異에 따라서 各々 다른 性質의 것을 만들 수가 있고 따라서 그의 用途도 多樣하다. 使用目的에 따라서 耐油性인 것, 耐炎性, 耐熱性 耐候性 및 物理的인 強度가 알맞는 것들을 選擇할 수가 있다. 有機過酸化物, 黃 및 其他加黃系로도 架橋結合이 可能하다.

7) Refractive Index-Molecular Weight Relationships for Telomers and Polymers. R. A. Rhein and Daniel D. Lawson (Jet Propulsion Lab, Pasadena, Calif.)

이 文獻에서는 屈折率의 測定으로 比較의 쉽게 pol-

isobutylene 및 polyethylene oxide의 分子量을 求하였다. Polymer의 數平均分子量을 보통 粘度法, 滲透壓法, 光散亂法등으로 測定하였는데 여기서는 分子量의 逆數 및 屈折率間에 直線的인 關係가 存在한다는 것을 알았다. Isobutylene이나 ethylene oxide의 重合體 또는 telomers 들뿐만이 아니라 飽和炭化水素系列 또는 非共軛의 測定은 不必要하며 屈折率이 分子量의 逆數와 關係가 있는 것이다. 다음 例에서 이 事實을 볼 수가 있다.

Polyisobutylenes (dimer에서 分子量 1500까지)인 경우 :

$$N_D^{20} = 1.5034 - \frac{11.391}{M}$$

Polyethylene oxide인 경우(分子量 303에서 9523까지) :

$$N_D^{20} = 1.4538 - \frac{2.4094}{M}$$

飽和炭化水素인 경우(C₆에서 C₂₈까지) :

$$N_D^{20} = 1.4767 - \frac{9.4539}{M}$$

非共軛 dienes인 경우(C₆에서 C₁₃까지) :

$$N_D^{20} = 1.5122 - \frac{8.9033}{M}$$

8) Hydroxylation of Polydienes for Membrane Purposes.

Bernard Meyer and D. Molntyre, (Institute of Polymer Science, Univ. of Akron, Ohio.)

親水性인 重合體 film은 可逆滲透에 使用할 수가 있다는 것이다. 이를 利用하여 陰이온重合으로 一定한 micro structure 또는 chain의 距離를 調節할 수가 있다. 따라서 membrane processes로 分子構造의 役割을 손쉽게 究明할 수가 있게 된다. triblock polymer로 된 膜(membrane)의 形態를 손쉽게 變化시킬 수가 있다고 한다. 市販되는 triblock polymer인 Kraton 101 및 107 또는 기타의 homopolymer의 polydiene 部分을 親水領域으로 만들면 triblocks semipermeable이 된다.

9) The Degradation of Polyisobutylene: A Literature Review. R. A. Rhein (Jet Propulsion Lab, Pasadena, Calif.)

Polyisobutylene의 解重合은 isobutylene 重合體 및 telomer의 性質이 變化한다는 것 뿐만이 아니라 解重合을 調節함으로써 여러 種類의 生成物을 얻을 수 있

게 된다.

이 文獻에서의 解重合方法은 物理的인 工程으로는 熱分解, 放射線分解, 音響分解(Sonolysis)이며 化學的으로는 酸素, 오존, 過酸化물 및 기타 라디칼, HNO₃, 鹽素 및 O₂-PCl₃ 混合物등과의 反應으로 解重合을 하였다.

10) The Molecular Sieve Catalyzed Polymerization of Isobutylene. R. A. Rhein (Jet Propulsion Lab, Pasadena, Calif.)

흔히 乾燥劑로 使用되는 molecular sieve는 olefins를 重合시키는데 촉매로 사용하여 低沸點 telomer를 만든다는 것은 알려진 일이다. 여기서는 molecular sieve로 isobutylene을 重合시키면 dimers, trimers, tetra-

mers 및 polymers의 混合物이 生成됨을 알게 되었고 이때의 重合物은 數平均分子量이 1000未滿이며 粘性인 液體로 되어 있다. 그러나 어떠한 경우에는 高分子量의 것도 生成되는 것을 보았다.

生成된 各々の polymer에 對하여 數平均, 重量平均分子量, Peak 分子量을 測定하였고 赤外線 Spectra로도 究明하였다.

11) A Non-Black Heat Shrinkable Rubber. Edmond R. Ayella (Penntube Plastics Co., Califton Heights, Penna.)

이외에도 많이 있지만 여기서는 省略키로 한다. (Rubber Age, Vol. 102 p70 參照)

<Topics>

물을 充填한 Polyester Foam

美國의 主要 化學會社 2社가 물을 充填한 polyester foam 材料를 市販하고 있다. Reichold Chemical社는 water filled polyester (WFP)라 불리우는 商品名 Polylite, Ashland社는 water-extended polyester(WEP)라하여 商品名을 Aropol이라고 하고 있다. 製法은 조금 다르지만 製品의 機械的 性質이나 用途는 마찬가지이다.

Polylite의 경우 polyester 樹脂를 容器에 注入하고 40~80%의 물을 激烈하게 교반하면서 加하여 물이 잘 分散된 뒤 少量의 methyl ethyl keton, 過酸化물을 加하여 batch式으로 混合하여 이를 mold에 넣어 硬化시킨다. 樹脂-물-MEK 過酸化物의 比에 따라서 硬化物의 性質이 變化한다.

Aropol의 製法은, 60% 充填 foam을 만드는데는 polyester樹脂(400g), DMA(2.0g), 물(600g), 觸媒 blend(1.0~2.0g)를 batch式이나 連續式으로 混合하여 이를 mold에 注入한다. 물의 含量이 늘어나면 機械的性質은 低下한다. glass fiber를 直接 emulsion에 넣어 強化시킬수 있다.

물로 plastic을 增量하는 主理由는 cost低下 때문이다. 물은 또 樹脂의 硬化時의 熱吸收劑로서 效率이 좋다. Urethane foam과 달라서 이 polyester foam은 高密度라도 값이 싸다, 말하자면 10pcf의 urethane foam의 cost는 約 4dollar(20 pcf이면 8dollar)이지만 50% WFP는 63pcf의 密度에서 7.27dollar이다. 萬一 機械的性質이 낮어져도 좋다면 물을 더 넣어서 cost를 벌여트릴 수 있다. 이때 密度는 거의 變化하지 않는다. 그것은 물과 polyester의 密度가 거의 같기 때문이다.

Gas 發生이 없으므로 加工은 urethane foam보다 容易하다. foam은 約 77~82°C의 發熱을 隨伴하여 常溫에서 硬化한다. 常溫에서 60分 以內에 最大強度의 75~90%에 達한다.

그 重量感과 注型性 때문에 처음에는 lamp나 table base나 彫像等에 應用되었다. 또 家具部品에도 展望이 보이지만 아직 開發段階이다. 한편 많은 材料技術者나 設計家가 이 材料를 取扱해 보기까지는 이의 工業製品에 對한 將來性은 言明할 수 없다.

(日本コム協會誌 7. 1970에서)