

16. Haag. E.C.,
 17. Gianatasio, P.A. Rubber Age, 98 (16) 84 '66

18. Singh, A., Rubber. Age 98 (12) 77 '66

Polyurethane 彈性體에 대하여

李 賢 五*

1. 緒 言

Urethane 이라는 것은 Urethane 結合 (-NHCOO-) 을 가지는 一群의 高分子物質을 總稱하며 고무彈性體, Foam rubber, 塗料, 接着劑 及 纖維 따위의 넓은 分野에 걸쳐 使用되고 있다.

1942 년 Pinten 氏는 引張強度가 크며 引裂強度가 弱한 高彈性的의 rubber 를 얻었다.

그리고 Bayer 氏들은 Polyethylene diadipate 와 1.5 Naphthalene diisocyanate 로부터 Urethane rubber 를 合成하고 Diamine 이나 Glycol 따위로 架橋시켜 얻었다.

이 뒤 歐美에 있어서 研究가 進行되었으나 戰後 石油化學의 進歩에 따라 Foam rubber 를 中心으로 急速한 發展을 이루어 各方面에서 注目하게 되어있다.

Urethane rubber 는 液狀고무를 注入成形에 의한 加工이 可能하다는 點이 큰 特徵이나 또한 從來의 고무와 같이 Roll 조작에 의한 加工도 할 수 있으며 다시 最近에는 熱可塑性的의 材料도 開發되어 있다.

이러한 것들도 從來의 天然고무 또는 合成고무와 比較하여 耐摩耗性, 機械的強度가 特히 優秀하고 또한 耐油性도 良好하기때문에 主로 工業用部分品이나 구두창, 工業用타이어, 接着劑以外로 塗料, 合成皮革 纖維 등에 使用된다.

그리고 美國에 있어서 1969 년의 消費量은 표 1 과 같다.

또한 표 2 에 Maker 와 商品名을 나타낸다.

표 1. Urethane 고무의 用途 (單位 : 1.000LT)

用 途	使 用 量
織 維	120
合 成 皮 革	6
工 業 用 타 이 어	5
Roll	5
被 覆 用	2.5
其 他	7.5
合 計	54.0

표 2. Urethane rubber 의 Maker 와 商品名

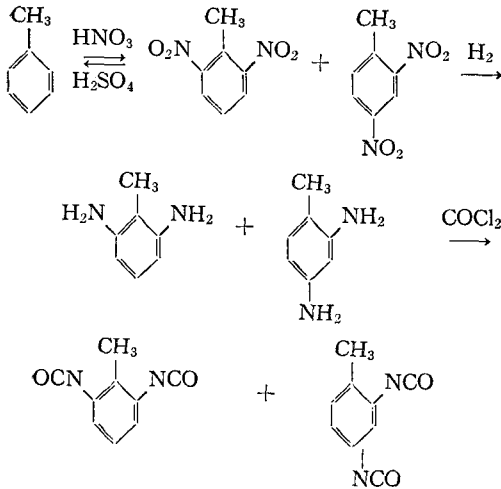
製 造 會 社	商 品 名
Farbenfabriken Bayer A. G.	Vulkollan, Urepon
E.I du Pont de Nemours & Co.	Adiprene
Mobil Chemical Co.	Multrathane
Uniroyal Chemical Devision of Uniroyal Inc.	Texin
American Cyanamid Co.	Vibrathane
Goodyear Tire & Rubber Co.	Cyanaprene
General Tire & Rubber Co.	Neothane
B.F. Ghodrich Chemical Co.	Genthane
Imperial Chemical Industries Ltd.	Estane
	Vulcaprene
Thiokol Chemical Corp.	Solithane

2. Urethane rubber 의 製造

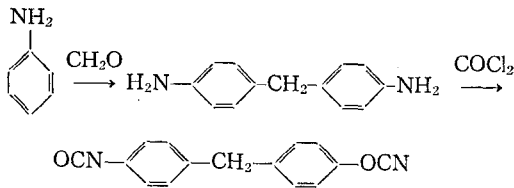
Urethane rubber 의 原料인 Isocyanate 로서는 Toluene diisocyanate(TDI), 4,4'-Diphenyl methane diisocyanate (MDI) 따위가 있다.

TDI 에는 2.4 와 2.6 의 異性體가 있고 Toluene 을 Nitration 하여 얻는다.

* 仁荷大學校 工料大學

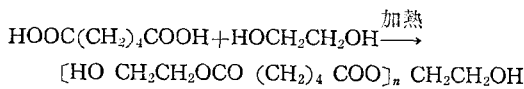


그리고 MDI는 다음과 같이 하여 얻어지는 것이다.



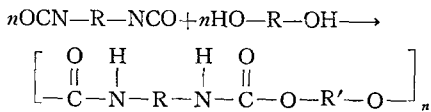
Polyester는 Adipinic Acid와 Ethylene, Propylene, Butylene 따위의 Diglycol과의 반응에서 얻어진다.

그리고 普通分子量 1,000~2,000의 것이 사용된다.



Polyether는 Ethylene oxide나 Propylene oxide로부터 얻어진다 Tetrahydrofuran의 Cation 중합으로서 얻어진다.

Isocyanate와 Alcohol이 반응하면 결합되어 Urethane 결합을 생성하므로 兩者가 一分子中에 2個以上存在하는 高重合體가 生成된다.



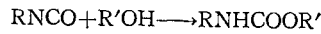
Isocyanat基는 물과 有機酸과 쉽게 反應됨으로 이러한 것은 戒할 必要가 있다.

反應을 促進시키기위하여는 Triethylamine 따위의 第

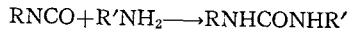
3級 Amine을 使用하고 있다.

彈性體의 製造할 때에는 普通의 Isocyanate의 反應이 쓰여지며 아래와 같다.

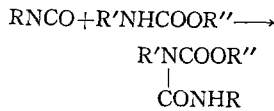
i) Urethane 反應



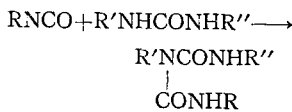
ii) Urea 反應



iii) Allophanic acid ester 反應



iv) Biuret 反應



그리고 製造 Process는 Diol과 Isocyanate의 反應에 의한 Prepolymer의 合成과 그의 架橋로부터된다.

Urethane rubber는 Prepolymer는 Diol과 Isocyanate와의 反應으로서 얻고 이 兩者의 比에 의하여 架橋劑가 다르고 加工方法도 다른 것이다.

Isocyanate 過剩의 경우에는 末端은 Isocyanate基에서 Glycol, Diamine 따위로 架橋되고 一般으로 粘稠한 液體임으로 注入型加工法으로 加工되고 Diol이 過剩인 경우에는 末端은 水酸基로서 Diisocyanate나 過酸化物로서 架橋시키는 것이다.

3. Urethane rubber의 種類

現在市販되고 있는 Urethane rubber는 製造原料나 加工操作의 差異로 一般으로 표3과 같이 分類된다.

各各의 Type에 대하여는 現在까지 工業用 或은 試作品으로서 發表된 製品이다.

여기에 注入成形型 Urethane 고무라는 것은 金屬의 鑄造法과 비슷한加工法에 의하여 黃化成形할 수 있는 液狀고무이다.

Roll 석내림型이라 것은 一般의 고무와같이 Roll 操作에 의하여 加工할 수 있는 고무이다 또한 熱可塑性型은 Polyethylene 이나 Poyvinyl chloride와 같은 方法

표 3. 現在까지 發表된 Urethane rubber의 種類

Type		商 品 名	末 端 基	架 橋	摘 要
加工法에 의한分類	原料組成에 의한分類				
注 入 成	Ether 系	Adiprene	-NCO	Amine, Polyol 또는 물 Amine, Polyol, 물 Diisocyanate	硬度로부터 100, 167, 213 315 의 4 種이었다
	Ester 系	Vulkollan	-NCO		
		Desmophen	-OH		

形 型	Ester, Amide 系	Multrathane	-NCO	Amine, Polyol, 물	舊 Chemigum SL
		Solithane	不 明	不 明	
		Neothane	不 明	不 明	
		Vulcap.tene	不 明	不 明	
Roll 석 내 림 型	Ether 系	Adiprene B	-OH	Diisocyanate	製造中止
		Adiprenec	-OH	黃, 有機過酸化物	
	Ester 系	Desmophen	-OH	Diisocyanate	
		Urepan	-OH	有機過酸化物	
		Genthane	-OH	Diisocyanate	
	Ester, Amid 系	Elastothane	不 明	黃 有機過酸化物	
		Vibrathane	不 明	有機過酸化物	
Vulcaprene A		不 明	Amine Formaldehyde 綜 合 物		
熱 塑 可 型	Ester 系	Estane	不明(安定化)	없 다	熱 可 塑 性
		Texin	不明(安定化)	없 다	熱 可 塑 性

에 의하여 加工할 수 있는 것으로 分類할 수 있다.

4. Urethane rubber의 加工法

Urethane rubber는 Diisocyanate (OCN-R-NCO)와 多價 Alcohol (HO·R·OH 등) 이나 Diamine (N₂N-R-NH₂) 따위의 活性水素를 2 個以上 가지는 配合物과의 反應에 의하여 얻어지고 그의 合成過程은 普通 다음 3 段階로 大別할 수 있다.

- i) Polyester, Polyether 或은 Polyester, Amide를 基體로하는 比較的高分子량의 鎖狀多價 Alcohol(Base Polymer)의 合成
- ii) Diisocyanate와 上記 Base polymer와의 反應에 의한 生고무의 合成
- iii) 硬化劑 或은 黃化劑의 添加에 의한 三次元網狀化 第1段階의 Base polymer에 있어서는 現在 市販되는 것으로는 표 3과 같이 Ester系가 壓到的으로 많고 第2段階에서 Diisocyanate와 Base polymer와의 配合比에 의하여 末端基가 決定되는 것이다.

萬一 Base polymer (多價 Alcohol)가 過剩의 경우에는 Hydroxyl prepolymer가 되고 또한 Diisocyanate가 過剩의 경우는 Isocyanate prepolymer가 얻어진다. 第3段階에 있어서는 硬化劑로서는 Hydroxyl prepolymer에 대하여 Diisocyanate 또는 Isocyanate prepolymer에 대하여 물 Diamine 或은 多價 alcohol가 使用된다.

Diisocyanate는 濕氣를 極端으로 싫어하여 貯藏이나 加工操作上에 特別한 配慮가 必要한 것이다.

따라서 最近에는 이러한 것들의 架橋法 以外에 Genthane S 나 Urepan E 따위의 Roll 석내림型的 Prepolymer에 있어서는 有機過酸化물에 의한 架橋法이 널리 使用된다.

4.1. 注入成型型 Urethane rubber

注入成型型的 Urethane rubber는 原料가 液狀이라는 點으로 큰 特色을 가진과 함께 加工面에 있어서도 從來의 고무와는 全然 다른 것이다.

즉 加工者는 從來의 고무에서는 高分子로 重合시킨 生고무로부터 出發하는데 대하여 Urethane rubber에서는 原料素材로부터 取扱할 수 있으며 原料로부터 最終製品까지의 合成過程을 自由로 調節할 수 있음으로 因하여 여러가지性能을 幅넓은 고무를 製造할 수 있는 同時에 全工程을 自由自在로 自動化시킨 하나의 흐름 속에 모아 놓을 수 있는 可能性을 가지고 있다.

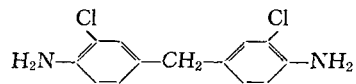
여기에 du pont社의 Adiprene L-100을 中心으로 製品化的 加工性을 略述하여 보기로 하자.

Adiprene L-100은 물엿색의 液體이며 표 4와 같은 것이다.

이 生고무는 Isocyanate prepolymer이기 때문에 架橋劑로서는 Diamine 或은 多價 alcohol을 使用한다.

硬質고무용에는 4,4'-Methylehe bis (-orthochloroaniline) (商品명 MOCA) 또는 軟質고무용에는 1,4-Butanediol와 Trimethylolpropane의 組合이 一般的으로 使用되고 있다.

그리고 架橋劑의 構造는 아래와 같다.



MOCA (mp100~104°C)

HO-(CH₂)₄-OH CH₃·CH₂·C(CH₂OH)₃

1,4-Butanediol Trimethylol propane

(bp, 230°C) (mp, 57~59°C)

다음에 加工工程의 原理를 그림에 나타낸다 Prepoly-

mer 及 架橋劑는 混合溫度를 一定히 하기 위하여 加熱한다.

또한 混合溫度는 얻어지는 製品의 性能으로부터 100°C 程度가 適當한 것이다.

Adiprene L 따위의 注入成型 Urethane rubber 의 加工에 있어서 重要한 것은 反應混合物의 脫氣이다.

萬一 脫氣가 不充分할 경우에는 製品中에 氣泡를 生成하는 原因이 된다.

또한 金型의 形狀도 重要한 點이다.

例로서 大形의 Sheet 製品을 얻을 경우는 遠心力을 利用한 回轉 Drum 따위의 特殊한 方法을 使用할 必要가 있다.

이와같이 注入型의 고무에는 從來의 고무加工法과는 다른 根本的인 問題가 몇개 存在한다.

따라서 加工法의 面으로부터 其의 適用分野를 檢討한 경우 從來의 고무分野에 모두 適用된다는 것보다 오히려 從來의 고무加工法에서 不利 或은 不可能한 分野가 妥當하다고 생각된다.

또한 液狀고무의 成形法에는 常壓下에서 注入成形하는 方法 以外에 加壓成形法이나 遠心成形法 따위도 있다.

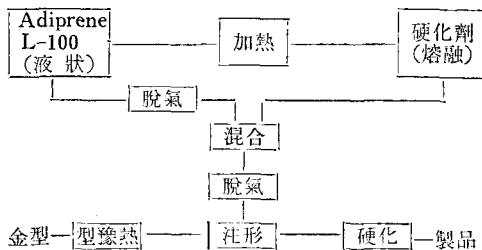
4.2 Roll 석내림型 Urethane rubber

Roll 석내림型 Urethane rubber 는 一般的인 合成고무와 같이 生 고무狀態로 入手하여 從來의 고무加工裝

표 4. Adiprene L-100 의 組成과 物理的性質

組 成	1. 4-Butanediol 와 2. 4 Toluenediisocyanate 을 原料로 하는 Isocyanate 末端의 Polymer.
Isocyanate 含有量	4.0~4.3%
平均分子量	約 2,000
粘 度 (@ 30°C)	16,000~19,000 CPS
粘 度 (@ 100°C)	600~800 CPS
比 重	1.67
貯 藏 安 定 性	溫氣가 없으면 安定
揮 發 性 物 質	없 음
溶 解 性	Ketone Ester 芳香族炭化水素에 可溶

그림 1. Adiprene L-100 의 加工工程의 原理



置를 使用하여 加工할 수 있다 이 生 고무는 注入成形成의 Prepolymer 에 相當되나 이대로서는 強度가 적고 實用에 견디지 못하므로 補強劑 或은 黃化劑를 Open Roll 나 Bambury mixer 에서 配合하고 黃化에 의하여 最終製品을 얻는다.

充填劑로서는 一般의 合成고무와 똑 같이 Carbon Black 其他無機充填劑 或은 樹脂類도 配合할 수 있으며 다시 이러한 充填劑를 適當히 組合시키므로써 硬도가 낮은 것으로부터 높은 것 까지 用途에 應하여 製品을 만들 수 있다.

4.3. 熱可塑性 Urethane rubber

現在 市販되고 있는 것으로는 Estene 과 Texin 의 2 種이 있다.

이느 것이나 熱可塑性이라는 點에서 大端히 特異한 材料이다.

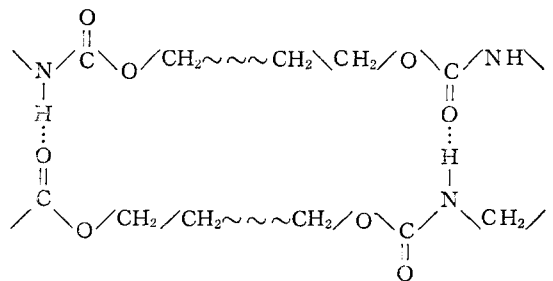
이러한 材料는 다음과 같이 Urethane 結合間의 水素結合에 의한 配合構造를 잘 調合시키고 있으므로써 事實上 黃化가 完了된 것과 같은 直鎖狀의 Polyurethane 重合體라고 말하고 있다.

따라서 이狀態에서는 우수한 機械的強度를 가지고 있고 plastic 彈性體라고 말 할 수 있는 舉動을 나타낸다.

표 5. Esten 5740×1 의 射出成形條件

材 料	溫 度	
Barrel	後 部 溫 度	177
	前 部 溫 度	121
Noggle	溫 度	177
Ram 壓	(kg/cm ²)	1,400
Cycle	(Sec)	30~90
型 溫 度		38
型 收 縮		0.009

이 Type 의 고무는 Polyethylene 따위의 一般의 Plastic 加工裝置를 使用하더 全然같은 操作에 의한 加工이 될 수 있는 것이 最大의 特徵이다.



즉 射出成形, 壓縮成形 및 押出成形이 可能한 것이다. 특히 射出成形에서 連續的인 量産을 可能케 하는 것으로는 從來의 고무에서 얻어지지 못하는 有利한 面을 가지고있다. 圖 5는 Esten의 加工條件의 一例이다. Esten은 또한 Roll 操作에 의하여 補強劑나 着色劑를 配合할 수도 있다.

單只 이러한 고무는 어느 것이나 Prepolymer 自身の 硬度가 높기 때문에 얻어지는 製品의 幅도 限定되는 것이다.

5. Urethane rubber의 性質

5.1 一般의 機械特性

Urethane rubber는 一般의 機械特性은 從來의 고무

와 比較하면 越等히 優秀한 것이다. 圖 6에 各種 urethane rubber에 대하여 機械特性의 測定結果를 나타낸다. 比較하기 위하여 NBR을 併記한다.

Adiprene는 polyol 架橋의 경우 一般의 硬度가 낮은 것을 얻고 있으나 이것은 強度가 적은 것이다.

그러나 그 以外의 것으로는 어느 것이나 大端히 優秀한 機械的強度를 가지고 있다.

引張強度는 NBR 등의 從來의 고무가 약 2kg/mm²程度인데 대하여 Urethane rubber는 2~4kg/mm²를 나타내며 또한 伸張率도 350% 以上되어 더 할 바가 아니다.

Adiprene의 Amine 架橋物及 Esten은 特別히 優秀하며 從來의 고무中에서는 耐摩耗性이 크다고 말하며 NBR의 3~5倍이다. Genthane S나 Urethane E에

圖 6. Urethane rubber의 機械的特性

商 品 名 配 合 種	Adiprene		Genthane S		Urepan E		Esten		NBR
	Amine 架橋	Polyol 架橋	No. 1	No. 2	No. 1	No. 2	5740×1	5740×7	
特 性									Packing 配合
硬 度 (JIS)	96	50	96	61	92	61	87	93	76
引 張 強 度 (kg/mm ²)	3.38	0.81	3.05	4.06	2.32	3.21	3.74	4.12	1.89
200% Modulus (kg/mm ²)	1.18	0.13	1.65	0.79	1.47	0.76	0.87	1.56	1.80
伸 長 率 (%)	440	785	360	520	367	489	602	538	228
引 裂 強 度 (JIS B法) kg/mm	9.81	1.83	7.48	8.38	6.33	4.73	5.85	6.73	3.86
壓縮歪(ASTM B法) 70°C×22 hrs 處理	26.6	25.4	10.9	7.0	13.8	7.8	—	—	20.5
*耐 摩 耗 性 cm ³ (體積摩耗量)	0.03	0.80	0.08	0.10	0.09	0.12	0.06	0.04	0.16
反 撥 彈 性 率 (Shore 式)	42.5	42.3	35.5	49.3	36.6	46.5	43.2	49.4	17.2

※ Williamson 式 摩耗試驗機 720 回轉

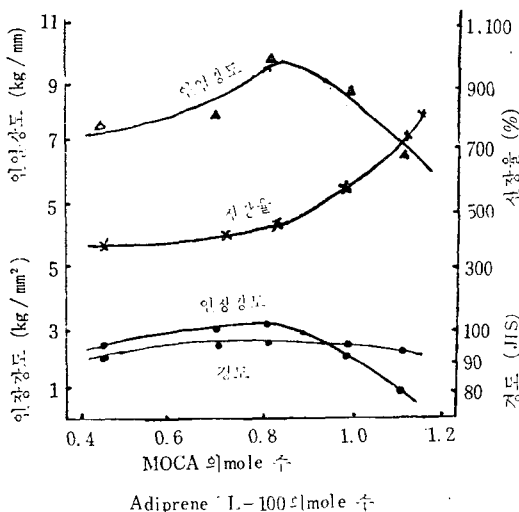


圖 2. Adiprene L-100에 있어서 MOCA의 配合量과 特性

에서도 NBR 보다도 높은 耐摩耗性을 가지고 있다. 또한 硬質고무에서도 彈性이 豊富하며 Shore 彈性은 大端히 높은 값을 나타내며 單只 Esten은 熱可塑性이기 때문에 一般의 Plastic과 같이 熱에 의한 收縮이 크고 熱變形에 대하여는 回復力이 적으므로 實用上 留意할 必要가 있다.

그러나 Roll 석내림型的 Genthane S와 Urepan E는 어느 것이나 고무特有的 優秀한 回復力을 가지고 있다.

Adiprene L 따위의 液狀 Urethane rubber에서는 成形過程이 合成反應이기 때문에 一般의 고무와 같이 充填劑에 의한 補強效果는 期待치 못하고 製品의 幅은 反應條件이나 硬化劑에 따라 限定되는 것이다.

圖 2는 Adiprene L-100에 있어서 硬化劑(MOCA)의 配合量과 機械特性의 變化를 나타낸다.

MOCA의 量은 Prepolymer에 대하여 mol비가 약 80% 일적에 第一 良好한 結果를 나타낸다.

이것은 機械特性이 架橋點의 數와 Polymer의 鎖狀部分의 長이에 영향을 미치기 때문이라고 생각된다.

이것은 Adiprene L의 Amine 架橋에서 架橋가 Biuret

結合에 의하여 일어나기 때문에 Amino 基에 대하여 Isocyanate 基가 過剩으로 必要하나 너무 지나치게 많아 저도 鎖延長反應이 充分히 되지않기 때문이라고 생각 된다.

Roll 석내립型에 있어서 充填劑를 適當히 配合함으로써 補強效를 얻는 同時에 用途에 따르는 特性을 가지는 고무를 얻을 수 있다 Urepan E 나 Genthane S 는 純고무配合에서 強度는 大端히 적고 實用에는 견디지 못하나 Carbon Black 따위의 補強劑를 20~30 PHR (生고무 100 重量에 對한 重量部)를 配合하므로써 最高의 強度를 가지게 되는 것이다 그림 3은 Urepan E 에 있어서 Carbon Black 配合量과 機械強度를 나타낸 것이다 여기에 20 PHR 以上 配合하는데 檢討한 結果 이나 Carbon Black 含量을 調節하면 Modulus 或은 硬도가 다른 幅이 넓은 고무를 쉽게 얻을 수 있는 것이다.

그림 4는 Genthane S에 있어 硬質고무用 充填劑의 配合에 의한 特性의 變化를 나타내고 있으나 引張強度나 引裂強度 따위를 희생시키지 않고 大端히 硬質의 高무를 얻을 수가 있다.

5.2 耐熱性

100°C 및 120°C에 있어서 熱空氣老化에 의한 特性의 變化를 그림 5와 그림 6으로 나타낸다.

100°C에 있어서 Adiprene의 Polyol 架橋物은 다른 Urethane rubber에 比하여 劣化가 甚 큰 것이다 Adiprene의 Amine 架橋物及 Urepan E는 引張強度에 있어서 작은 劣化의 傾向을 나타낸다.

그러나 20日間老化시켜도 2.5kg/mm² 程度로 維持되고 있다.

Genthane S는 조금 軟化될 程度이며 強度는 100°C에 있어서는 問題는 되지않고 Esten에서는 거의 變化가 보이지 않는다.

또한 NBR은 結晶性이기때문에 老化에 의한 硬質化에 對하여 Urethane rubber는 一般的으로 軟化現象을 일으키고 伸張이 增大되는 傾向이 있다.

120°C에 있어서는 Urethane은 劣化가 甚 甚 甚 特히 Adiprene及 Urepan E (老防劑 없이)는 劣化가 크고 實用에 견디지 못한다 4 商品中에서는 第一緩慢한 劣化를 나타내는 것이나 實用에는 無理가 아닐까한다 또한 Urethane rubber에는 普通使用되고 있는 고무用 老化防止劑로서는 效果가 없으나 適當한 過熱老化防止劑를 配合한 것에 對하여 熱老化性을 檢討하였다.

그림 中の 老防을 넣은 Urepan E는 4 PHR 配合한 것으로 老化防止劑效果는 甚 認定되나 耐熱性의 向上에 有效한 事實은 보이고있다 또한 4 PHR 以上 添加

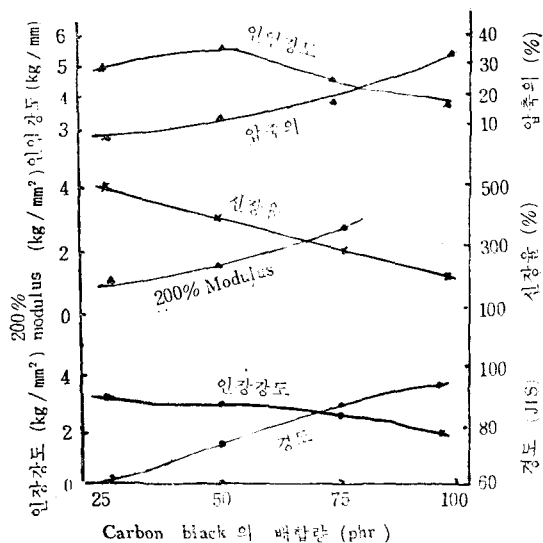


그림 3. Urepan E에 있어서 Carbon Black의 配合量과 特性과의 關係

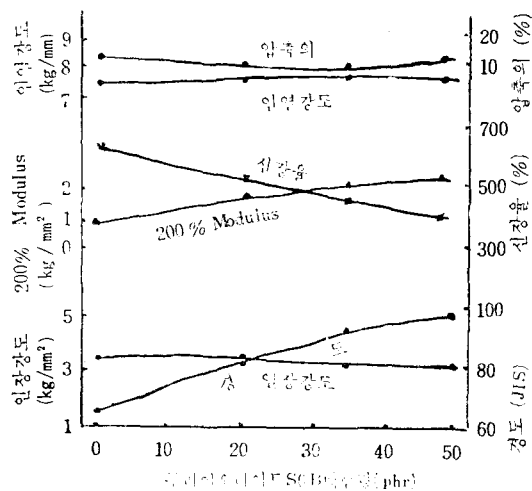
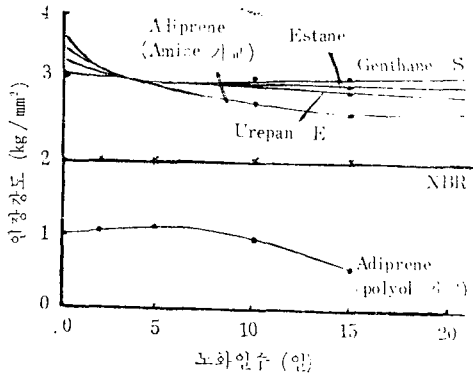
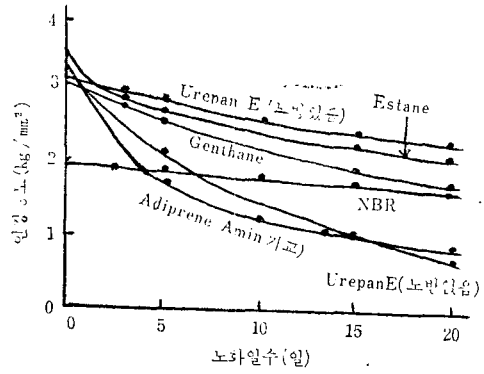


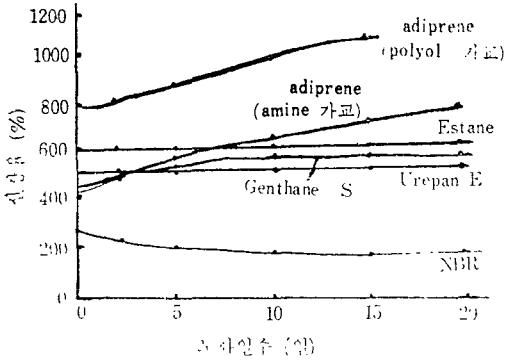
그림 4. Genthane S에 있어서 High styren Resin (푸라이오라이트 S6B)의 配合量과 特性과의 關係



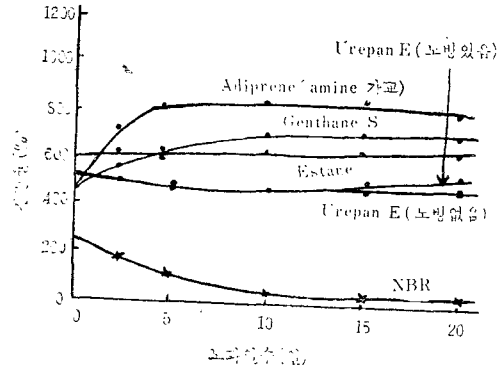
(a) 인장강도



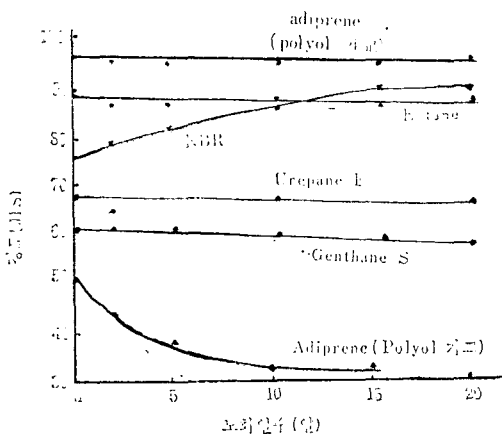
(a) 인장강도



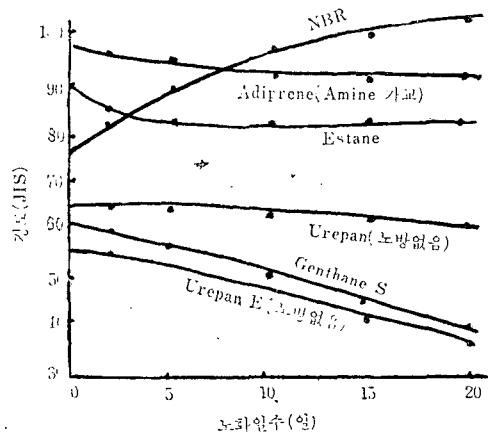
(b) 신장율



(b) 신장율



(c) 경도



(c) 경도

그림 5. 100°C 熱空氣 老化에 依한 特性의 變化

그림 6. 120°C 熱空氣 老化에 依한 特性의 變化

한다고 해서 그 이상의 효과는 기대할 수 없는 것이다.
다음으로 高温에 있어서 機械的強度의 測定結果를 그림 7에 나타낸다.

Urethane rubber는 常溫附近에 있어서 機械的強度는 格別이 優秀하나 80°C 程度以上の 高温에 있어서는 NBR과 同等 또는 그以下가 된다.

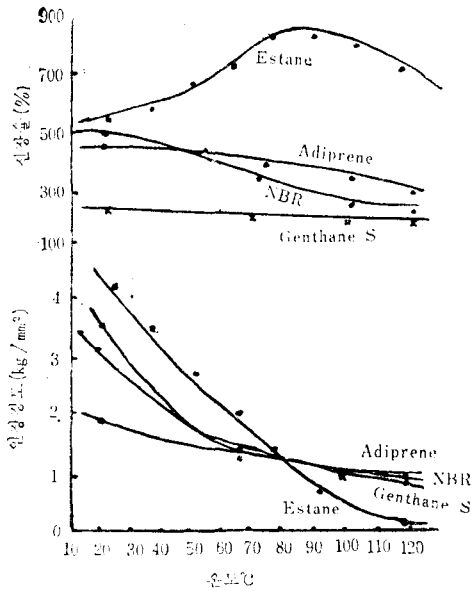
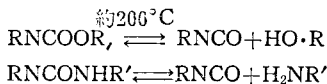


그림 7. Urethane rubber의 高温에 있어서의 特性

以上과 같이 Urethane rubber의 耐熱性은 그다지 좋은 것은 아니다.

Adiprene에서는 100°C 以下 70~80°C 程度가 適當한 것이다.

Genthane S, Esten 及 老化防止劑配合의 Urepan E에서는 大體的으로 100°C 程度라고 생각된다 Urethane rubber와 같이 낮은 耐熱性은 Polymer의 基本으로 하는 것임으로 Urethane 結合이 다음과 같은 熱解離에 起因하는 本質的인 것을 생각하고 Urethane 고유의 最大의 缺點의 하나이다.



5.3 耐水性

Ester type의 urethane rubber에서 polymer 中の ester 結合의 加水分解性에 의하여 耐水性이 적고 특히 濕熱의 霧圈氣中에서는 劣化가 큰 것이다.

Urepan E 及 Genthane S'에 對하여 熱水試 及 濕熱浸漬의 效果를 檢討한 結果를 그림 8에 나타낸다.

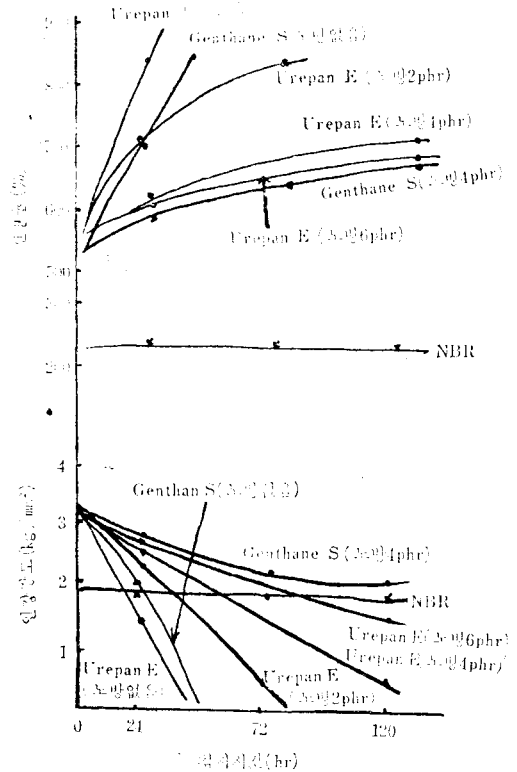


그림 8. 95°C 熱水試驗에 의한 特性의 變化

NBR에서는 熱水浸漬에 의한 劣化의 傾向은 보이지 않는데 對하여 濕熱劣化防止劑를 添加치 않은 Urethane rubber에서는 어느 것이나 48 時間以內에서 熱水에 의하여 分解를 일으켜 測定不能이다.

그러나 그림에서 明白한 바와 같이 劣化防止劑의 配合量을 增加시키므로 劣化가 平坦하여진다.

Gaenthane S'에서는 4 PHR의 配合에 의하여 120 時間 浸漬하여도 또한 2 kg/mm² 程度의 引張強度를 維持하는 것이다.

實用에 있어서 95°C의 熱水中에 浸漬하는 것은 거의 없는 것으로 생각되므로 많은 用途에 대하여 어느 程度의 抵抗을 가지고 있으면 別支障이 없는 것으로 생각된다.

이와같이 濕熱에 의한 劣化現象은 Urethane系 rubber에서는 피할 수 없는 문제이나 適當한 劣化防止劑의

添加에 의하여 改良할 수 있는 것이다.

5.4 液體抵抗性

Adiprene 及 Genthane S의 室溫 (20°C)에 있어서 膨潤性에 대하여 NBR 과 比較檢討한 結果를 표 7에 나타낸다.

는 어느 것이나 低下가 大端히 적으나 70°C 油中 一週間の 浸漬을 시켜도 引張強度에 있어서는 거의 90%를 維持하고 있다.

또한 溶劑類에 대하여는 Urethane rubber는 거의 모든 고무와 같이 Chloroform와 같은 極性溶劑 或은 芳香族系의 溶劑에 대하여 膨潤이 激烈한 것이다.

표 7. 室溫에 있어서 各種液體浸漬結果 (15日間 浸漬)

種類	項目		重量增加 (%)		
	試料고무	浸漬液	Adiprene (Amine 架橋)	Genthane S	NBR
油		ASTM No. 油	1.9	0.1	0
		ASTM No. 3油	5.8	1.8	0.1
		OF 油	4.9	1.9	0.5
		Machine 油	5.3	1.9	0.5
		Trans 油	6.2	0.7	0.3
溶		n-Hexane	8.3	3.0	1.3
		Ethyl alcohol	0.3	9.6	1.1
		Acetone	39.9	97.6	62.5
		Methyl Ethyl Ketone	58.2	104.4	74.9
		四 鹽 化 炭 素	117.4	63.7	42.5
		Chloroform	371.7	498.8	232.4
		Monochloro benzene	108.8	147.7	105.1
		Benzene	63.6	109.3	62.6
	Ethyl acetate	46.2	104.5	51.8	
酸, 아루카리	2N- 鹽 酸	1.2	-0.2	0.7	
	2N- 黃 酸	1.3	-0.3	13.9	
	20% 苛 性 加 里	0.8	-2.7	0.3	
	20% Ammonia	1.5	16.2	4.2	

또한 各種 Urethane rubber에 대하여 70°C 油中에 浸漬한 경우의 機械의 強度의 變化를 그림 9에 나타냈다.

Genthane S'는 油에 대하여 膨潤率이 極히 적고 第一 耐油性의 고무로서 알려지고 있는 NBR에는 거의 匹敵되고 있는 抵抗性을 가지고 있다.

Adiprene은 Genthane S'보다 膨潤이 큰 것이며 耐油性은 若干떨러지나 고무로서는 優秀한 것이다.

機械的인 強度에 變化에 대하여는 Urethane rubber

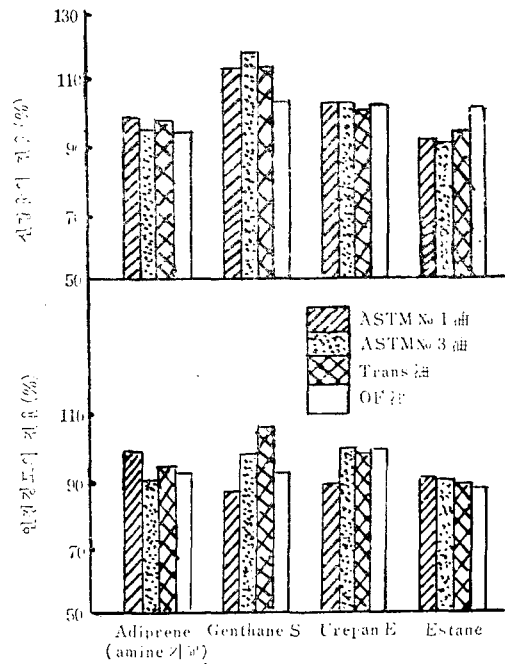


그림 9. 70°C에 있어서 各種油中浸漬에 의한 特性의 變化

酸, Alkali에 있어서도 Ester type의 Genthane S는 加水分解에 의하여 重量減少의 傾向을 나타낸다.

이와 같이 Urethane rubber는 耐油性이 우수한 것도 하나의 特徵이라고 할 수 있다.

5.5 耐 Ozone 性 電氣特性及 金屬과의 接着性

Urethane rubber는 Type 如何를 不問하고 分子中에 二重結合을 가지지 않으므로 Ozone O₂에 대하여 強하다.

Adiprene은 20°C에 있어서 0.010~0.015%의 濃度の Ozone 中에 25% 伸長을 주고 30時間 放置하여도 거의 龜裂을 發生치 않는다.

Butyl rubber에서 約 10時間 天然고무에 있어서는 納 1時間 以內에 龜裂을 生成하는 것이다.

Urethane rubber의 電氣的性質은 그다지 좋은 것이 아니다 Adiprene에서는 室溫에 있어서 體積抵抗率 誘電正接 誘電率이 各各 1.85×10¹⁰Ωcm, 0.063, 6.44 (60C/S) 이다.

또한 Gerthane S의 絶緣配合에 있어서도 體積抵抗率

은 $10^{10} \Omega\text{-cm}$ 程度이다.

이와같이 Urethane rubber의 電氣絕緣性은 NBR 보다 劣等하고 絶緣 고무로서도 不適當한 것이다.

또한 一般的으로 고무는 工業用部分品으로 使用되는 경우 金屬과의 接着性的 問題가 있다 Urethane rubber 에서는 注入成形型에 있어서 接着性이 大端히 優秀하나 Roll 석내림型 따위에 있어서 從來接着이 不充分하였다 그러나 Roll 석내림型에 있어서도 Isocyanate 系 接着劑를 使用하므로써 70 kg/cm^2 以上の 引張接着強度를 얻을 수 있으며 實用上의 問題를 解決할 수 있다.

6. Urethane rubber의 用途

現在까지 開發되어 實用化된 것은 표 8 과 같다.

표 8. Urethane rubber의 應用製品例

製品名	材料名	製品名	材料名
Treadroll	Adiprene L	Rubber valve	Adiprene L
Capillar用 고무	Genthane S	Packing	Adiprene L
Packing	Genthane S	Packing	Urepan E

또한 Urethane의 加工及 性能上의 特徵을 考慮에 념고 有望하다고 생각되는 應用分野를 列舉하면 다음과 같다.

i) 工業用機械部分品

Diaphragm, gasket, O-Ring, Packing Roll 類, 緩衝材 Belt 類, Bearing Geer 類, Magnet valve,

ii) 土木 鑛業關係

Pumpling 及 Impeller, Conveyer belt, guide roller, 착암기용 Greep 撈筈이음쇠

iii) 自動車 及 車輛用部品

Coupling, 燃料 Hose, Diaphragm, solid Tyre, Castor

iv) 電氣音響關係

平 Belt, pinch Roll Timing Belt,

v) 事務機器關係

Belt 類, Geer 類, Friction Roll,

vi) 電線 Cable 關係

端末處理劑 Cable

vii) Coating 關係

Leather의 마칠 나무의 塗裝

viii) 其 他

搗精 Roll, Hammer, 紡績用 Roll, 구두창, 電氣機器의 補強制

7. 結 論

以上 Urethane의 歷史, 製造法, 種類, 加工法 性能 및 用途에 대하여 말하였으나 要約하면 다음과 같다.

i) Urethane rubber에는 注入成形型, Rolly 석내림型, 熱可塑性型이 있다. 注入成形型은 從來의 고무工業에서는 보지못하는 特異한 加工法이며 原料로부터 最終製品까지를 自動化된 하나의 工程中에 收容할 수 있는 可能性이 있다.

또한 熱可塑性型은 加工이 比較的 簡單하며 Plastic 과 똑같은 方法으로 大量生産이 可能한 것이다. Roll 석내림型은 從來고무加工 工程과 設備을 그대로 利用할 수 있다.

ii) 單只 이러한 것들의 加工法에는 一長一短이 있고 實用에 있어서 各各의 特徵을 充分히 살리는 用途에 대하여 使用하는 것이 必要하다.

iii) Urethane rubber는 機械的인 強度가 大端히 優秀하고 特히 耐摩耗性이 큼으로 또한 그 위에 硬質고무에서도 彈性이 豊富하기 때문에 工業用部分品으로서 適當하다.

iv) Urethane rubber는 耐油性도 優秀하다 그중에서도 Genthane S는 NBR에 匹敵된다 其他도 이에 다음으로 優秀하다 또한 溶劑에 對한 抵抗性도 NBR과 同等以上임으로 Lining用으로서 優秀한 材料이다.

v) 그러나 耐熱性이 나쁜 것이 最大缺點이다 供試品中 比較的 良好한 것이 Esten 及 Genthane S 이라도 使用限界溫度 100°C 程度이며 Adiprene L 나 Urepan E (老化防止劑있음) 에서는 $70\sim 80^{\circ}\text{C}$ 程度라고 생각된다 또한 老化防止劑의 添加에 의하여도 耐熱性은 大體의으로 100°C 程度밖에 되지 않는다. 따라서 實用化에 있어서 이러한 것들의 耐熱性을 充分히 認識할 必要가 있다.

vi) Ester 系의 Urethane rubber에서 溫熱에 의한 劣化가 相當히 顯著한 缺點이므로 適當한 劣化防止劑를 添加하므로써 相當히 改良되는 것이다.

vii) Urethane rubber의 電氣的性質은 良好치않으므로 電氣絕緣材料로서는 不適當하며 오히려 機械的 強度를 利用한 絶緣物의 保護材料로서 適當하다 또한 金屬과의 接着은 實用上의 問題가 되지 않는다.

또한 Urethane rubber는 現在 生고무가 高價(日本圓貨로서 $800\sim 2,500$ 圓/kg 程度) 인點이 實用化에 있어서 障壁이 되고 있으나 將來 原料 (polyester polyether 及 Isocyanate 등)의 Cost의 低下가 豫